

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ POLİAKRİLİK ASİT ESASLI SÜPERABSORBENT POLİMER SENTEZİ VE
ANALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre ÇELİK

HAZİRAN 2011

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ POLİAKRİLİK ASİT ESASLI SÜPERABSORBENT POLİMER SENTEZİ VE
ANALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimyager Emre ÇELİK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2011
Tezin Savunma Tarihi : 21.06.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

Trabzon 2011

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Emre ÇELİK tarafından hazırlanan

**YENİ POLİAKRİLİK ASİT ESASLI SÜPERABSORBENT POLİMER SENTEZİ VE
ANALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 31 / 05 / 2011 gün ve 1407 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21 / 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

Üye : Prof. Dr. Rıza ABBASOĞLU

Üye : Prof. Dr. Şule BAHÇECİ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Yeni Poliakrilik Asit Esaslı Süperabsorbent Polimer Sentezi ve Analitik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu yüksek lisans tezin deneysel çalışmalarının büyük bir kısmı K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Yüksek Lisans Araştırma Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir.

Süperabsorbent Polimer konusunda çalışmamı sağlayan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen başta tez danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’a, AAS ölçümlerinin alınması konusunda yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Celal DURAN ve Doktora Öğrencisi Duygu ÖZDEŞ’e, bazı deneylerin yapılmasında laboratuvar imkanlarından yararlanmama izin veren Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN’e, her an yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Rıza BAYRAK’a ve bölümdeki diğer öğretim elemanlarına ve çalışanlarına yardımlarından ötürü ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında malzeme desteği sağlayarak NMR, FT-IR, AAS ve TG / DTG cihazlarını kullanmama izin veren Kimya Bölüm Başkanlığı’na ve çalışmamı destekleyen K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı’na teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, babama ve ablama teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Emre ÇELİK
Trabzon 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yeni Poliakrilik Asit Esaslı Süperabsorbent Polimer Sentezi ve Analitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.20/05/2011

Emre ÇELİK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	2
1.2.1. Homopolimerler ve Kopolimerler	3
1.2.1.1. Homopolimerler.....	3
1.2.1.2. Kopolimerler.....	3
1.2.1.2.1. Gelişigüzel (Rastgele) Kopolimerler	3
1.2.1.2.2. Art Arda (Alternatif) Kopolimerler	3
1.2.1.2.3. Graft (Aşı) Kopolimerler	4
1.2.1.2.4. Blok Kopolimerler	4
1.3. Çapraz Bağlı Polimerler	4
1.4. Çapraz Bağlı Polimerlerde Şişme	10
1.5. Süperabsorbent Polimerler	11
1.5.1. Süperabsorbent Polimerlerin Kullanım Alanları	12
1.5.2. Süperabsorbent Polimerlerin Kimyası	13
1.6. Taç Eterler	13
1.7. Yeni Bir Superabsorbent Polimer Sentezi ve Amacı.....	17
1.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	18
1.8.1. Atomik Spektrum.....	20
1.8.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	20
1.8.2.1. Işık Kaynakları.....	23
1.8.2.2. Atomlaştırıcılar	23
1.8.2.3. Monokromatörler	25

1.8.2.4.	Dedektörler	25
1.8.3.	AAS ile Eser Element Analizi	26
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	27
2.1.	Kullanılan Kimyasallar	27
2.2.	Kullanılan Cihazlar	28
2.2.1.	Rotary Evaporatör	28
2.2.2.	Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	28
2.2.3.	Vakumlu Etüv	28
2.2.4.	FT-IR Spektrofotometre.....	28
2.2.5.	NMR Spektrofotometre.....	29
2.2.6.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)	29
2.2.7.	Çalkalayıcı	29
2.2.8.	Termogravimetri (TGA)	29
2.2.9.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	29
2.2.10.	pH Metre	30
2.3.	Poliakrilik Asit Esaslı Süperabsorbentin Sentezi	30
2.3.1.	Kriptofiks-23-Dimetilakrilat' ın Sentezi (Kry-23-DM).....	30
2.3.2.	Poli (Akriklik Asit Kriptofiks-23-Dimetilakrilat Kopolimeri)' nin Sentezi [Poli (AA-co-Kry-23-DM)]	34
2.4.	Poli (AA-co-Kry-23-DM) Süperabsorbent Polimeri Üzerine Yapılan Çalışmalar	38
2.4.1.	Adsorpsiyon Hızı	38
2.4.2.	Adsorpsiyon Kapasitesi	43
2.4.3.	pH Etkisi	49
2.4.4.	Dağılma Katsayısı.....	54
2.4.5.	Yarışan Adsorpsiyon	59
2.4.6.	Şişme Deneyleri.....	63
2.4.7.	Desorpsiyon Oranı	63
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.	ÖNERİLER.....	70
5.	KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

YENİ POLİAKRİLİK ASİT ESASLI SÜPERABSORBENT POLİMER SENTEZİ VE ANALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emre ÇELİK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ
2011, 76 Sayfa,

Süperabsorbent kopolimerler, kısa zamanda çok miktarda suyu adsorplayabilen çapraz bağlı yapılardır. Süperabsorbentler, bazı hijyen malzemelerinde, ziraat ve tarımcılıkta, inşaat endüstrisinde, yangın söndürmede ve ilaç taşıyıcılarda yaygın olarak kullanılır.

Bu çalışmada, yeni çapraz bağlı Poli(Akrilik asit-kopolimer-Kriptofiks-23-Dimetilakrilat) süperabsorbent kopolimer, Poli(AA-co-Kry-23-DM), 1,4,7,13,16-pentaoksa-10,19-diazasiklohenikosan dimetakrilat (Kry23-DM) ve akrilik asit (AA) polimerizasyon reaksiyonuyla sentezlendi. Polimerlerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, SEM, TGA teknikleri ile başarılıdır. Çapraz bağlı Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent kopolimerinin adsorpsiyon kapasitesi, farklı pH değerlerinde Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co³⁺ ve Fe³⁺ ağır metal iyonları için incelendi. Çapraz bağlı poli(AA-co-Kry 23 -DM) süperabsorbent kopolimerinin şişme oranı; q_v, dağılım oranı; log D değerleri farklı pH' larda hesaplandı. Çapraz bağlı Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent kopolimerinin şişmesi değişik pH değerlerinde tayin edildi. q_v değerleri pH 1, 3, 5, 7 ve 9' da sırasıyla 4.74, 5.10, 6.16, 7.00 ve 38.98 olarak hesaplandı. Adsorpsiyon hızları, Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co³⁺ ve Fe³⁺ ağır metal iyonları için sırasıyla 107, 67, 66, 70, 72, 68, 73, 71 ve 69 dakika olarak hesaplandı. 30 ppm' lik metal iyon çözeltilerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarları: tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonu miktarları: Fe³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ için sırasıyla 2.9531, 2.9487, 2.9345, 2.9332, 2.9246, 2.9190, 2.8863, 1.4037 ve 0.9071 olarak adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Akrilik asit, Süperabsorbent, Adsorpsiyon, Çapraz bağlı kopolimer.

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF A NOVEL SUPERABSORBENT POLYMER BASED ON POLYACRYLYC ACID AND INVESTIGATION OF ITS ANALYTICAL PROPERTIES

Emre ÇELİK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ
2011, 76 Pages,

Superabsorbent copolymers are crosslinked network which can adsorb a large amount of water in short time. Superabsorbents are used widely in some sanitary goods, also in agriculture and horticulture, in the construction industry, fighting fire and drug delivery.

In this study, a novel crosslinked Poly (Acrylic acid-copolymer-Kriptofix-23-dimethylacrylate) superabsorbent copolymer, Poly(AA-co-Kry 23-DM), was synthesized by the reaction of 1,4,7,13,16-pentaoxa-10,19-diazacyclohenicosane dimethylacrylate (Kry23-DM) and acrylic acid (AA). Characterization of the polymers was achieved by FT-IR, ¹H-NMR, SEM and TGA techniques. Sorption capacity of the crosslinked Poly(AA-co-Kry-23-DM) superabsorbent copolymer was investigated for Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co³⁺ and Fe³⁺ heavy metal ions at different pH values. Swelling ratio; q_v, and distribution ratio; log D, values of the crosslinked Poly(AA-co-Kry-23-DM) superabsorbent copolymer were calculated at various pH values. Swelling of crosslinked Poly(AA-co-Kry-23-DM) superabsorbent copolymer in water determined under various pH values. q_v values were calculated as 4.74, 5.10, 6.16, 7.00 and 38.98 at pH 1, 3, 5, 7 and 9 respectively. The adsorption rates were 107, 67, 66, 70, 72, 68, 73, 71 and 69 minutes for Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co³⁺ and Fe³⁺ heavy metal ions respectively. The amount of metal ions adsorbed at 30 ppm metal ion solution were 2.9531, 2.9487, 2.9345, 2.9332, 2.9246, 2.9190, 2.8863, 1.4037 and 0.9071 mg adsorbed metal ions/g the superabsorbent for Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co³⁺ and Fe³⁺ respectively.

Key Words: Acrylic acid, Superabsorbent, Adsorption, Crosslinked copolymer.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Çapraz bağlı polimer oluşumu.....	5
Şekil 2. Çapraz bağlı polimerlerin çözücü etkisi ile şişmesi	5
Şekil 3. Taç eter bileşiklerine ait örnekler	14
Şekil 4. AAS cihazının şematik gösterimi	21
Şekil 5. Tek ışın yollu AAS cihazının şematik gösterimi.....	21
Şekil 6. Çift ışın yollu AAS cihazının şematik gösterimi.....	22
Şekil 7. Fotoçoğaltıcı tüpün şematik gösterimi.....	26
Şekil 8. Kriptofiks-23-Dimetilakrilat' ın elde ediliş reaksiyonu	31
Şekil 9. Kry-23-DM taç eter molekülünün; (a) MM2 yöntemine ve (b) DFT 6-31G(d,p) yöntemine göre optimize edilmiş geometrisi	31
Şekil 10. Kry-23-DM' a ait FT-IR spektrumu.....	32
Şekil 11. Kry-23-DM' a ait ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 12. Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimerinin elde edilmesine ait polimerizasyon reaksiyonu	35
Şekil 13. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin MM2 yöntemine göre optimize edilmiş geometrisi.....	35
Şekil 14. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin FT-IR spektrumu	36
Şekil 15. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin TGA termogramı	37
Şekil 16. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin SEM görüntüsü.....	37
Şekil 17. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Mn ²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	39
Şekil 18. 25°C' de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Ni ²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	39
Şekil 19. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cu ²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	40
Şekil 20. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Zn ²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	40
Şekil 21. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Pb ²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	41
Şekil 22. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cd ²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	41
Şekil 23. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cr ³⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	42

Şekil 24.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Co^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	42
Şekil 25.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Fe^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı	43
Şekil 26.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Mn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	44
Şekil 27.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Ni^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	45
Şekil 28.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	45
Şekil 29.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Zn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	46
Şekil 30.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Pb^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	46
Şekil 31.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cd^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	47
Şekil 32.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cr^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	47
Şekil 33.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Co^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	48
Şekil 34.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Fe^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi.....	48
Şekil 35.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Mn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	50
Şekil 36.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Ni^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	50
Şekil 37.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	51
Şekil 38.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Zn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	51
Şekil 39.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Pb^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	52
Şekil 40.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cd^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	52
Şekil 41.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cr^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	53
Şekil 42.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Co^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	53
Şekil 43.	25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Fe^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi	54
Şekil 44.	pH değişimine karşı Mn^{2+} iyonunun log D oranı	55

Şekil 45.	pH değişimine karşı Ni^{2+} iyonunun log D oranı	55
Şekil 46.	pH değişimine karşı Cu^{2+} iyonunun log D oranı	56
Şekil 47.	pH değişimine karşı Zn^{2+} iyonunun log D oranı	56
Şekil 48.	pH değişimine karşı Pb^{2+} iyonunun log D oranı.....	57
Şekil 49.	pH değişimine karşı Cd^{2+} iyonunun log D oranı	57
Şekil 50.	pH değişimine karşı Cr^{3+} iyonunun log D oranı	58
Şekil 51.	pH değişimine karşı Co^{3+} iyonunun log D oranı	58
Şekil 52.	pH değişimine karşı Fe_{3+} iyonunun log D oranı.....	59
Şekil 53.	pH değişimine karşı Cu^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu.....	60
Şekil 54.	pH değişimine karşı Zn^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu.....	61
Şekil 55.	pH değişimine karşı Pb^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu.....	61
Şekil 56.	pH değişimine karşı Cd^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu.....	62
Şekil 57.	pH değişimine karşı Fe^{3+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu.....	62

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Polimerlerin sınıflandırılması	2
Tablo 2. Zamana karşı adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarları (mg/1 g polimer).....	38
Tablo 3. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbentin belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlardaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/1 g polimer).....	44
Tablo 4. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbentin pH değişimine karşı ağır metal iyonlardaki adsorpsiyonu (mg/1 g polimer).....	49
Tablo 5. pH değişimine karşı log D değerleri	54
Tablo 6. pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu (mg/1 g polimer).....	60
Tablo 7. Değişik pH'larda Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimerinin su içerisindeki şişme (q_v) değerleri	63
Tablo 8. Bazı ağır-metal iyonlarının Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içindeki desorpsiyon oranları (pH=1'de 4 saat süre ile).....	64
Tablo 9. Ağır-metal iyonlarının Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içindeki δ log D/pH oranları (pH>3 değerlerde)	64

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
AA	: Akrilik asit
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
cm	: Santimetre
co	: Kopolimer
d	: Yoğunluk
D	: Dağılma katsayısı
dak.	: Dakika
DM	: Dimetil akrilat
DTA	: Diferansiyel termal analiz
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
g	: Gram
HCl	: Hidroklorik asit
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HNO₃	: Nitrik asit
Hz	: Hertz
KBr	: Potasyum bromür
Kry-23	: Kriptofiks-23
Kry-23-DM	: Kriptofiks-23-dimetilakrilat
Poli (AA-co-Kry-23-DM)	: Poli(Akrilikasit Kriptofiks-23-Dimetilakrilat)
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MMA	: Metil metakrilat
mmol	: Milimol
NH₃	: Amonyak
NH₄CH₃COO/NH₃	: Amonyumasetat-amonyak tamponu
nm	: Nanometre

ppb	: Milyarda kısım ($\mu\text{g/L}$)
ppm	: Milyonda kısım (mg/L)
q_v	: Şişme oranı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
T	: Geçirgenlik
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_k	: Kristallenme sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
TG	: Termogravimetri
μg	: Mikrogram
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
δ	: Kimyasal kayma değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve aynı zamanda yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1].

Polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" denilen basit birimlerden oluşur. "Poli" sözcüğü Latince bir sözcük olup "çok sayıda" anlamına gelir ki "mer" sözcüğü ile birleştirilerek, yüksek molekül kütleli moleküllerin adlandırılmasında kullanılır [2]. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara *polimerizasyon reaksiyonları* adı verilir. Polimer içindeki tekrarlayan birim sayısına *polimerizasyon derecesi* adı verilir. Polimerin molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi ile tekrarlayan birimin molekül ağırlığının çarpımı ile bulunur [2].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri genellikle yeterli, rahatça şekillendirelebilen, farklı amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, korozyona uğramayan ve kimyasal açıdan inert malzemelerdir. Endüstriyel malzemeler genellikle metal, seramik ya da polimerlerden yapılırlar. Bir polimerik malzemenin, günlük hayatta herhangi bir yerde kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken, öncelikle malzemenin mekanik ve ısısal özelliklerinin kullanım yerine uygun olup olmadığı araştırılır. Bundan dolayı, polimerlerin mekanik özelliklerinin önceden bilinmesi çok önemlidir. Naylon, plastik, poliester gibi isimlerle kullanılan polimerler son yarım yüzyıldan beri günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmuştur. Ayrıca elektrik, optik ve biyokimyasal olaylarda da polimerlerin kullanıldığı alanların başlıcalarıdır.

Süperabsorbent polimerler ise çapraz bağlı iyonik karakter taşıyan polimerlerdir. Bu maddeler hiçbir çözücüde çözünmezler, ısıya karşı oldukça dayanıklıdırlar ve çözünmeksizin bol miktarda su ve çözücü adsorplayabilirler [3].

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısıl davranışlarına, polimer zincirinin yapısına, uzaydaki yapılarına ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılabilirler [4]. Polimerlerin sınıflandırılması Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Polimerlerin sınıflandırılması

POLİMERLER			
Sentez Yöntemine Göre	Kondensasyon polimerleri	Katılma polimerleri	
Yapılarına Göre	Organik polimerler	İnorganik polimerler	
Zincirin Şekline Göre	Düz zincirli (Linear) polimerler $\text{---A---A---A---A---A---}$	Ağ yapıli polimerler $\text{---A---A---A---A---A---}$ $\text{---A---A---A---A---A---}$	Dallanmış polimerler $\text{---A---A---A---A---A---}$ $\text{---A---A---A---A---A---}$
Monomer Çeşitlerine Göre	Homopolimerler $\text{---A---A---A---A---A---}$ $\text{---A---A---A---A---A---}$	Kopolimerler	
		Blok kopolimer birimi $\text{---B---B---B---A---A---A---}$	
		Gelişigüzel kopolimer birimi $\text{---B---B---A---B---A---A---}$	
		Ard arda kopolimer birimi $\text{---A---B---A---B---A---B---}$	
		Graft(Aşı) kopolimer birimi $\text{---A---A---A---A---A---}$ $\text{---B---B---B---B---B---}$	
Kaynağına Göre	Doğal polimerler	Sentetik polimerler	
Isıl Davranışlarına Göre	Termoplastik polimerler	Termoset polimerler	
Uzaydaki Yapılarına Göre	İzotaktik polimerler	Sindiyotaktik polimerler	Ataktik polimerler

1.2.1. Homopolimerler ve Kopolimerler

1.2.1.1. Homopolimerler

Homopolimerler, tek cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler [5].

1.2.1.2. Kopolimerler

İki ya da daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler genel olarak (A-co-B) şeklinde gösterilir, burada A ve B kopolimeri oluşturan monomer birimlerini ifade etmektedir. Kopolimerlerin sınıflandırılması, zincir boyuna ve tekrarlayan birimlerin dağılımına göre yapılır. Buna göre kopolimerler; gelişigüzel, art arda, graft ve blok kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılırlar [6, 7].

1.2.1.2.1. Gelişigüzel (Rastgele) Kopolimerler

Monomerler, zincir boyunca düzensiz olarak dağılmışlardır. A ve B kopolimeri oluşturan monomer birimlerini göstermek üzere gelişigüzel kopolimerler genel olarak;



şeklinde gösterilebilirler.

1.2.1.2.2. Art Arda (Alternatif) Kopolimerler

Art arda kopolimerlerde, eşdeğer miktardaki iki monomer art arda dizilmişlerdir. Art arda kopolimerler için genel bir gösterim;

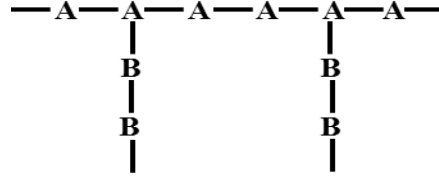


şeklinde yapılabilir.

1.2.1.2.3. Graft (Aşı) Kopolimerler

Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar. Graft kopolimerlerde dallanma yapan monomer, farklı cins olmak zorundadır.

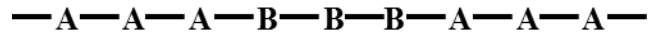
Graft kopolimerin gösterimi aşağıdaki gibi yapılabilir.



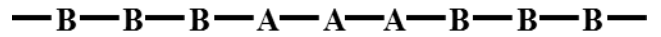
1.2.1.2.4. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler, farklı cins monomer blokların birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşmuşlardır. Blok kopolimerler, monomer bloklarının diziliş sırasına göre dört grupta incelenirler. Bunlar aşağıdaki gibidir;

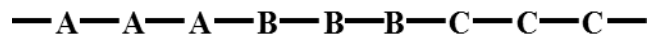
ABA tipi blok kopolimerler;



BAB tipi blok kopolimerler;



ABC tipi blok kopolimerler;



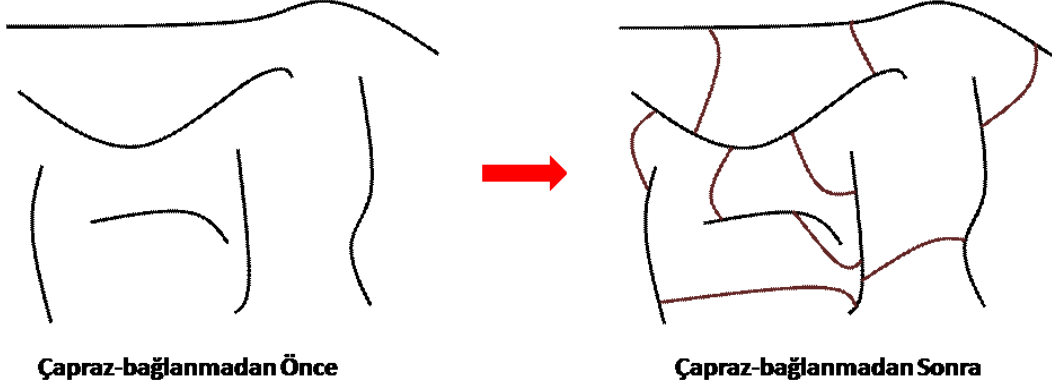
(AB)_n tipi blok kopolimerler;



1.3. Çapraz Bağlı Polimerler

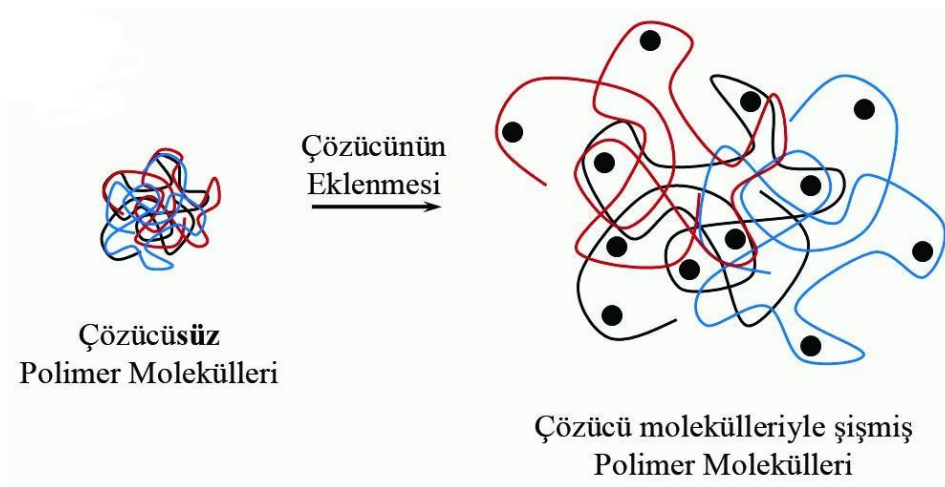
Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır ve buna *çapraz bağlı polimer* adı verilir (Şekil 1). Çapraz bağlanmaya uğrayan polifonksiyonlu sistemlerin yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılması, lineer

polimerizasyona eğilim gösteren bifonksiyonlu sistemlerinkine oranla çok daha zor olmuştur.



Şekil 1. Çapraz bağlı polimer oluşumu

Çapraz bağlı polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler, çünkü zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmışlardır [8, 9]. Ancak uygun çözücülerde belli oranlarda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Eğer çözücü içinde bir çözünme görülüyorsa polimer henüz çapraz bağlanmamış, dallanmış demektir. Çapraz bağlı polimerlerde, çözücü içinde sadece şişme olayı gözlenir (Şekil 2) [10].



Şekil 2. Çapraz bağlı polimerlerin çözücü etkisi ile şişmesi

Çapraz bağlanma *jellenme* demektir. Jellenmenin başladığı noktaya *jellenme noktası* adı verilir. Jel, içinde çapraz bağlı sonsuz bir ağ şebekesi bulunan polimere karşılıktır. Jel, aslında tek molekül olarak düşünülebilir [11]. Jel yapıları kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal çapraz bağlı jellerde, zincirler arasında kovalent bağlar bulunmaktadır. Kovalent bağlar olmadığında moleküller kolayca kırılabilirler. Bu tip jeller su içinde ya da diğer organik çözücülerde çözünmezler. Fiziksel çapraz bağlı jeller, moleküller arasında ikincil bağ kuvvetleri (Van der Waals kuvvetleri) ile oluşan, yüksek oranda yönlendirilmiş zincir kısımları içeren hidrofilik yapılardır. Kimyasal çapraz bağlı jellere benzemeyen bu jeller, ikincil bağ kuvvetlerinin yenilmesiyle suda ya da diğer çözücülerde çözünürler ve ısı etkisiyle eriyebilirler. Fiziksel bağlanmaya sebep olan bazı moleküller arası kuvvetler London (dispersiyon) kuvvetleri, kalıcı dipoller, hidrojen bağları ve iyonik etkileşimlerdir. Bu kuvvetler yapıda birikmiş haldedir ve fiziksel bağlarla yapının yönlendirilmesine büyük ölçüde katkıda bulunurlar. Bu sözde bağlar, bu tür jellerde kristalin halde bulunan polimer kısımlarını tutarlar [12, 13].

Çapraz bağlanma reaksiyonu ticari açıdan son derece önemlidir. Çünkü çapraz bağlı plastiklerin mühendislikte materyal olarak kullanılma oranları gün geçtikçe artmaktadır. Bunun ana nedeni, fiziksel etkilere ve değişen sıcaklık şartlarına karşı göstermiş oldukları üstün kararlılıktır. Çapraz bağlı polimerler ısıtıldıklarında yumuşamayan, daha da ısıtıldıklarında yanan polimer karakterindedirler. Zincirleri arasında çapraz bağ oranı yüksek olan ve ısı ile eritemeyen polimerlere *termoset polimer* ya da *termosetler* adı verilir, çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler ve çözücülerde çözünmezler. Isıtıldıklarında yumuşamayan; yani, çapraz bağlı olmayan polimerlere ise *termoplastikler* adı verilir.

Çapraz bağlanma değişik yollarla gerçekleştirilebilir;

- a) Kopolimerizasyon ile çapraz bağlanma,
- b) Radikal birleşme ile çapraz bağlanma,
- c) Fonksiyonlu gruplarla çapraz bağlanma,

a) Kopolimerizasyon ile çapraz bağlanma: Kopolimerizasyon, birden fazla çift bağ içeren bileşikler sistemine uygunlandığında çapraz bağlanma meydana gelir. Birden çok çift bağ içeren önemli bazı divinil monomerler şu şekilde sıralanabilir; divinil benzen, divinil ester, allil ester, triallil siyanürat ve diallil fümerat.

Stirenin polimerizasyonunda ortama ağırlıkça % 0.01 divinil benzen ilave edilirse benzen ve toluende şişen çapraz bağlı polimerler elde edilmiş olur. Burada divinil benzen

çapraz bağlanma vasıtası olarak kullanılmıştır. Divinil benzen miktarının değiştirilmesiyle arzu edilen çapraz bağlanma derecesine ulaşılır.

Çapraz bağlı yapı elde etmek için, dien monomerleri kopolimerizasyonlarda sıkça kullanılmaktadır. Bu kopolimerizasyonda çapraz bağlanma, ya reaksiyon boyunca ya da dienin çift bağının rölatif reaktivitesine göre sonlarda da meydana gelebilir. Çapraz bağlanmanın boyutu, dienin monomere göre göreceli oranına ve çift bağın göreceli reaktifliğine bağlıdır. Çift bağın reaktifliğine göre reaksiyonların kritik büyümesi, farklı şekillerde ifade edilmektedir [14].

1. A monomerinin ve BB dienin her ikisinde çift bağların aynı reaktiviteye sahip olması durumunda (MMA (metilmetakrilat)-etilenglikol dimetakrilat, vinilasetat-diviniladipat, stiren-divinilbenzen) reaksiyonun kritik büyümesi şu şekilde verilir;

$$P_c = \frac{[A]+[B]}{[B] \bar{X}_w}$$

[A] ve [B] çift bağların konsantrasyonlarını (monomerlerin konsantrasyonlarını değil), \bar{X}_w lineer polimer zincirlerinin ağırlık-ortalama derecelerini göstermektedir. \bar{X}_w çoğunlukla A monomerinin BB dieni yokluğundaki polimerizasyonunda gözlenen polimerizasyon ağırlık-ortalama derecesi olarak kabul edilir.

Dien konsantrasyonu arttırıldıkça hesaplanan ve gözlenen değerler arasındaki fark artmaktadır. Bu durum, dien monomerinin molekül içi reaksiyonlarla olan kaybına bağlanmaktadır.

2. A monomerinin ve BB dienin iki grubun reaktivitelerinin eşdeğer olmadığı durumlar için jellenme reaksiyonun kritik büyümesi;

$$P_c = \frac{r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2}{\bar{X}_w[B] [A]+[B] r_2[B]+[A]^2}$$

bağıntısı ile verilir. Eğer $[A] \gg [B]$ ise, yukarıdaki denklem;

$$P_c = \frac{[A]r_1^2}{[B] \bar{X}_w}$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer, dienin çift bağı monomerine oranla çok daha reaktifse ($r_2 > r_1$); çapraz bağlanma, reaksiyonun ilk aşamalarında meydana gelir. Eğer ($r_1 > r_2$) ise, çapraz bağlanma son aşamaya kadar geciktirilir. $r_1 > r_2$ ve $r > 1$ durumundaki çapraz bağlanma $r_1 = r_2$ (1. durum) durumundaki kadar yoğun değildir.

3. A monomeri ile BC dieni varlığında A ve B eşdeğer reaktiviteye; fakat C ise daha düşük reaktiviteye sahip olduğu durumdur ki, MMA ile allil metakrilat kopolimerizasyonu bu duruma örnek olarak verilebilir. Burada A ve B iki metakrilat grubu, C ise allil grubudur. r , C ve B grupları arasındaki reaktiflik oranı ise;

$$r = \frac{k_{AC}}{k_{AA}} = \frac{k_{AC}}{k_{AB}} = \frac{k_{BC}}{k_{BA}} = \frac{k_{BC}}{k_{BB}}$$

eşitliği ile verilir.

Bu kopolimerizasyonda jellenme kritik büyümesi;

$$P_c = 1 - \exp\left(\frac{-1}{2q\bar{X}_{wr}}\right)$$

bağıntısı ile verilir ki, burada q ; dienin mol fonksiyonunu göstermektedir.

Çapraz bağlanma yoğunluğu, iyonik olmayan jellerin mekanik özelliklerini ve hacim faz geçiş davranışlarını kontrol eden bir parametredir [15, 16] ve zincir transferinin önlenmesi, dien miktarının artırılması ve dienin çift bağına benzer reaktiviteye sahip monomerlerin kullanılmasıyla artırılabilir. Çapraz bağlanma, dienin homopolimerizasyonu ile de gerçekleştirilebilmektedir [6].

Makromonomerik başlatıcılar da polimerizasyonda çapraz bağlanmaya sebep olduğundan bu çalışmada makromonomerik başlatıcılar ve jellenme davranışları ayrıntılı olarak incelenmektedir. Makroazoinimerlerin termal olarak, gerek tek başlarına homopolimerleşmeleri, gerekse bir vinil monomeri ile kopolimerleşmeleri durumunda çapraz bağlı polimerler oluşmaktadır. Polimerdeki çapraz bağlanma oranını; makroazoinimerin başlangıç konsantrasyonu ve molekül ağırlığı ile polimerizasyon süresi etkilemektedir. Çapraz bağlanma arttıkça da şişme oranı azalmaktadır.

b) Radikal birleşme ile çapraz bağlanma: Radikal birleşme ile çapraz bağlanma, düz zincirli polimerler X-ışınlarına maruz bırakılmak suretiyle çapraz bağlanma gerçekleştirilir.

c) Fonksiyonlu gruplarla çapraz bağlanma: Bu tip çapraz bağlanma, reaktif gruplar varlığında polimer zincirinde meydana gelir. Fonksiyonlu gruplarla çapraz bağlanmada, ilk önce istenen grupları içeren monomerlerin kopolimerizasyonu gerçekleştirilir. Daha sonra oluşan polimerler; diizosiyanatlar, glikoller, biepoksitler, diaminler ve dikarboksilik asitler gibi çok fonksiyonlu bileşiklerle reaksiyona sokularak çapraz bağlanma sağlanır. Bu tür reaksiyonlar termal olarak gerçekleştirilirse, polimer çözünmez bir hal alır.

Polikondenzasyon reaksiyonuna uğrayan monomer moleküllerinde, fonksiyonlu gruplar sayısı molekül başına ikiden fazla ise; üç boyutlu bir polimerik yapı elde edilir. Polimerizasyon ortamında bulunan monomerlerden en az biri üç fonksiyonlu ise, önce bir dallanma görülecektir. Bazen bir polimer molekülündeki bir veya birkaç dal, öteki polimer moleküllerine çapraz bağlarla bağlanır ve bir ağ yapısı meydana gelir. Üç boyutlu polimerizasyon, bir jel oluşması ile sonuçlanabilir. Jelin meydana gelmesi ile birlikte karışımda birbiri içinde iki farklı kısım belirir: (a) hiçbir çözücüde çözünmeyen jel, (b) çözünür nitelikteki bir sol. Sol, ekstraksiyonla jelden ayrılabilir [17].

Polikondenzasyon reaksiyonunda jel noktasının belirlenmesi için α ile gösterilen bir dallanma katsayısı tanımlanmaktadır. α , bir dallanma birimi (fonksiyonlu grup sayısı ikiden büyük olan monomer) üzerindeki bir fonksiyonlu grubun bir başka dallanma birimi ile reaksiyon verme olasılığını gösterir.

$\alpha < \frac{1}{2}$ ise, herhangi bir zincirin dallanma birimine bağlanma şansı birden az, reaksiyon vermemiş iki fonksiyonlu bir grupta sonlanmış olma şansı ise, birden fazladır. Bu durumda şebeke sonsuz büyüyemez, molekül yapısının büyüklüğü sınırlı kalır.

$\alpha > \frac{1}{2}$ ise, her bir zincirin üretim şansı birden fazla olup sonsuz büyük şebekelerin oluşması imkanı sağlanır.

$\alpha = \frac{1}{2}$ ise, üç fonksiyonlu dallanma birimleri için sonsuz şebekeli bir ağ yapısının oluşumu için kritik bir değer söz konusudur.

Deneysel ölçümler yapılmaksızın α hesaplanmak istenirse, reaksiyon ilerleme değeri (p) ile ilişki kurulmak zorundadır. Reaksiyon karışımında iki tane üç fonksiyonlu monomer varsa, bu sistemde bir monomer üzerindeki fonksiyonlu gruplardan birinin bir başka monomere bağlanma olasılığı, fonksiyonlu grubun reaksiyon verme olasılığına eşittir

$\alpha = p$. Reaksiyon karışımında bir üç fonksiyonlu (A grubu) ve birde iki fonksiyonlu (B grubu) monomer bulunması durumudur. Başlangıçta üç fonksiyonlu monomerin fonksiyonlu gruplarının sayısı, diğer monomerin fonksiyonlu grup sayısına eşit olsun. Dallanma için, önce bir A grubunun B ile reaksiyon vermesi (olasılık p); daha sonra B-B biriminin diğer ucundaki B grubunun bir başka moleküldeki A grubu ile reaksiyon vermesi (olasılık p) gereklidir. Dallanma katsayısı bu iki olasılığın çarpımına eşit olur $\alpha = p^2$.

Genel olarak α_c için gözlenen değerlerin, hesaplanan değerlerden daima biraz daha büyük olduğu görülmüştür. Aradaki fark, bazı fonksiyonlu grupların ağ yapısına katkıda

bulunmaksızın molekül içi bağlarla harcanmış olmalarına bağlanmaktadır. Bu nedenle jel elde edilirken reaksiyonun kritik noktasının biraz ötesine geçilmesi gereklidir [2].

1.4. Çapraz Bağlı Polimerlerde Şişme

Çapraz bağlı polimerlerin absorplama özelliği şişme olarak tanımlanmaktadır. Şişme, şişen malzemenin moleküllerinin temasta olduğu sıvının moleküllerine ilgisi sebebiyle oluşan bir difüzyon olayıdır. Çapraz bağlı polimerlerde şişme, polimerin birim hacimdeki etkin çapraz bağ sayısını tespit etmek için yapılmaktadır. Şişme deneylerindeki amaç; polimerin çözücüye karşı direncini ve polimerin çapraz bağlanma sıklığını tayin etmektir. Çapraz bağlı polimerlerde şişme derecesi polimer-çözücü etkileşmesi ve polimerin molekül ağırlığı ile değişir. Şişme deneyleri gravimetrik ve volumetrik yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir, ancak gravimetrik yöntemin kullanılması tavsiye edilmektedir.

Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki polimerin çözücü olarak kütledeki ya da hacmindeki artışlar zamanla izlenerek oluşturulur.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra çözücünün yapıya girmesiyle şişme başlar. Belli bir süre sonra çözücünün polimere girme hızı ile polimerden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur [18].

Şişme deneylerinde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, tartımların hızlı bir şekilde yapılmasıdır. Aksi takdirde, buharlaşma ve sönme ile çözücü kaybı olacak ve dolayısıyla hatalı sonuçlar elde edilecektir [6, 11].

Polimerlerin şişme oranları aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır;

$$q_v = \frac{V_{\text{kuru polimer}} + V_{\text{çözücü}}}{V_{\text{kuru polimer}}} = \frac{V_{\text{şişmiş polimer}}}{V_{\text{kuru polimer}}} \quad (1)$$

$$V_{\text{kuru polimer}} = \text{Kuru polimerin hacmi}$$

$$V_{\text{çözücü}} = \text{Çözücünün hacmi}$$

1.5. Süperabsorbent Polimerler

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler. En sık kullanıldıkları alan çevre kirliliği kontrolüdür [19].

Süperabsorbent polimerler, kendi kütesine oranla çok fazla su absorplayabilirler hidrojelldir [20, 21]. Süperabsorbentler, iyonik karakterde çapraz bağı polimerler sınıfına girmektedirler. İyonik yapıları ve karşılıklı bağlanan yapılardan dolayı fazlaca su tutabilir ve çözünmeksizin sıvı çözeltileri absorbe edebilirler. Bu onları vücut sıvılarını absorbe etmek için ideal kılar [22].

Ticari önemi olan süperabsorbent polimerler, çapraz bağı akrilik asidin sodyum tuzlarıdır. Çapraz bağı poliakrilik asidin (PAA) sıkı kopolimerlerinin tuzları katıdır. Çapraz bağı ve şişebilen poliakrilik asit, W. Kern tarafından 1938 yılında bulunmuştur [23]. W. Kern, bu işlemi difenil benzen ve akrilik asidin çözeltisini sıcaklığa bağı olarak polimerize ederek gerçekleştirmiştir. Çapraz bağı poliakrilik asidin fizikokimyasal özellikleri ve yapısı, Kuhn, Katchalsky ve çalışma arkadaşları tarafından 1950'lerde benzer maddeler üzerinde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [24, 25]. Çapraz bağı K-akrilat ilk olarak yangın söndürücülerde su tutucu olarak kullanılmıştır. Bashaw ve Harper'ın patentli buluşu olarak 1966 yılında piyasaya sürülmüştür [26].

1968 yılında Harper ve çalışma grubu, çapraz bağı poliakrilatların çocuk bezlerinde daha faydalı bir şekilde kullanılabilirliklerini iddia ettiler [27]. Talep üzerine Harper ve çalışma grubu [28] ve Harmon [29] absorbantın benzeri maddelerini ürettiler. Üretilen bu yeni maddeler, ABD'de; tıpta ve kişisel kullanım için piyasaya sürülmüştür. Ancak bu maddeleri kullananların sayısı 1980' lere kadar düşük kalmıştır. 1980' ler de Japonya' da süperabsorbent polimer içeren çocuk bezi, ticari olarak piyasaya verilmiştir ve bu ürünler büyük başarı sağlamıştır [30]. Avrupa da ise 1980 sonlarında bu malzemeler yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır ve yılda 414.000 tona varan süperabsorbent polimer mamullerinin üretimi gerçekleştirilmiştir [31]. 1990' ların sonlarına doğru dünya genelinde süperabsorbent polimer üretimi bir milyon tonu aşmıştır. En büyük süperabsorbent polimer üretici şirketleri; Amcol (Chemdal), Stockhausen, Hoechst, Sumitomo, Sanyo, Colon, Nalco, and SNF Floerger'dir [32]. EDANA 2005 yılı verilerine göre süperabsorbent

polimer üretimi Asya’ da 623.000 ton, Kuzey Amerika’ da 490.000 ton, Avrupa’ da 370.000 ton olmak üzere dünya genelinde toplam üretim 1.483.000 ton’ a ulaşmıştır [33].

1.5.1. Süperabsorbent Polimerlerin Kullanım Alanları

Bebek bezinde kullanılan absorbent maddeler, ağırlıklarının 20-30 katı kadar idrar tutabilir ve bebek cildine geri geçişi önler. Bezde, polimer madde pamuk lifleriyle 1-10 kat karıştırılarak göbek (iç) oluşturulmaktadır. Süperabsorbent polimerlerden önce, absorbe göbeklerindeki sıvı, selüloz lifleri arasındaki açık boşlukta tutulmaktadır [30]. Daha fazla sıvı tutmak için göbeğin daha büyük boşluğa sahip olması bu yüzden de daha kalın bez kullanımı gerekmektedir. Süperabsorbent polimerlerin sayesinde, daha ince bezler daha çok sıvıyı tutar hale geldi. Kadınlarda ve idrar kaçıran hastalarda aynı malzemeler kullanılmaya başlandı.

Sanayide ve tarım gibi birçok alanda kullanım alanı mevcuttur. Sıvı kaçağı sıkça karşılaşılan bir problemdir. Toz halindeki süperabsorbent maddelerin sürfaktant benzeri maddelerin yardımıyla birbirlerine karıştırılmasıyla yeni bir ürün elde edilmiştir [34]. Bu ürün İngiltere ile Fransa arasında yapılan tünelin yapımında kullanılmıştır [35]. Su kaçağı fiber optik kabloların verimini etkiler [36]. Suyu bloke edebilen bükülebilir bantlar kullanılarak bu sorun önlenmiştir [37]. Bu uygulama için karboksilli asit gruplarından ziyade, fonksiyonel sülfonat grupları içeren süperabsorbentler kullanılmıştır [38]. Tarımda ise topraktaki nemi tutmada süperabsorbent polimerler kullanılmaktadır. Nemin yanında toprağın havalandırılması ve toprak erozyonunun azaltılması sağlanmaktadır [39]. Bunun yanında, süperabsorbentler nemi kontrol etmek için havadaki suyu emmek amacıyla kullanılmıştır. Tüm bunların ilavesiyle, petrol sondajında da kullanılmaktadır. Silika jelden daha etkilidirler. Süperabsorbentleri toz haline getirmek zor olduğundan yaprak şeklinde olanlar yapılmıştır. Yaprak halindeki polimerler, küçük paket yastıklar halinde et ve kümes hayvanları ambalajlarında nem çekici olarak bazı firmalarca kullanılmaktadırlar [40]. Sanayide, pamuksuz olarak derin dondurucularda kullanılmaktadırlar [41].

1.5.2. Süperabsorbent Polimerlerin Kimyası

Laboratuvar ortamında genellikle metakrilik asit, metakrilamit, akrilonitril, 2-hidroksietilmetakrilat, 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit, N-vinil pirolidon, vinil sülfonik asit ve vinil asetat gibi monomerler kullanılır [20].

Süperabsorbent polimerin üretimi; kısmen nötralize edilmiş akrilik asit ile çapraz bağlayıcı madde, sulu ortamdaki çözeltide oluşturulan serbest radikaller yardımı ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Başlangıç radikalleri, yaygın olarak persülfat iyonlarının termal hemolizi yoluyla ya da sodyum tiyosülfat gibi indirgeyici bir ayıraç ile persülfatın reaksiyonu sonucu oluşur [42].

Başlangıç radikallerinin yardımı sonucu oluşan polimer, küçük parçalar halinde kesilerek geniş etüvlerde kurutulur. Oluşan kuru polimer dilimleri düzensiz büyüklükte olduğundan, yaklaşık 300-500 mikron çapında olacak şekilde değirmenlerde öğütülerek granül haline dönüştürülür. Ticari olarak kullanılacak süperabsorbent, istenilen uygulama biçimine göre uygun şekilde ayarlamaya tabi tutulur [43].

1.6. Taç Eterler

Makrosiklik polieterlerin bir sınıfı olan taç eterler, 1967 yılında Pedersen tarafından keşfedilmiştir [44, 45]. İlk kimya literatürlerinde makrosiklik adı geçmemesine rağmen birçok örneğe rastlamak mümkündür. Porfirin ve korrin halkası içeren doğal makrosiklik yapıların metal kompleksleri önceleri bilinmesine rağmen, sentetik makrosiklik bileşiklerin incelenmesi son çeyrek yüzyıl içerisinde önem kazanmıştır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3' ü donör karakterli olan halkalı sistemlere *makrosiklik bileşikler* denir. 1967' den önce makrosiklik polieterlerin kompleks yapma özelliği aydınlatılmamıştır. Pedersen tarafından [46], alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kristal kompleksler veren *siklik eter veya taç eter* bileşiğinin sentezlenmesinden sonra bu alana olan ilgi giderek artmıştır. İsteğe bağlı özelliklerde, bileşiklerin dizaynı için çok değişik teori ve deney imkanları ortaya çıkmıştır. Bu sayede, organik ve inorganik kimyacılar seçimli kimyasal davranış gösteren yeni bileşikler sentezlenmiştir. Bu çalışmalar; kimyasal kataliz, enzim davranışları, membran sistemlerinde iyon ve moleküllerin seçici taşınmaları, kimyasal ayrımlar seçiciliğinin öncelikle düşünüldüğü alanda büyük ilgi çekmiştir [47].

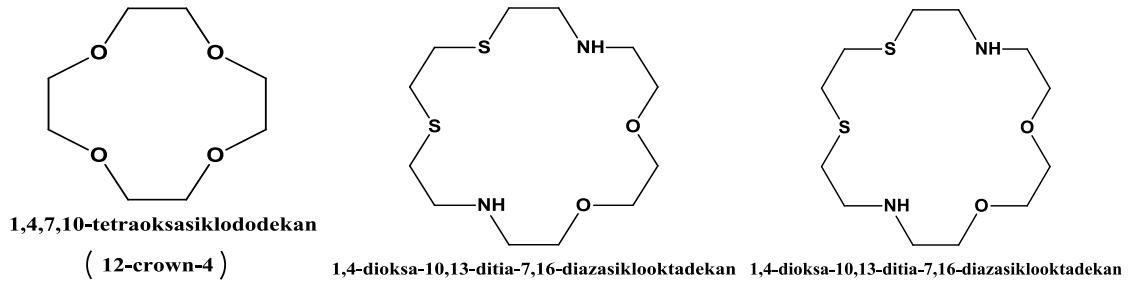
Son yılların popüler araştırma konularından biri de “konak-konuk” bileşikler kimyasıdır. Konak-konuk kimyası, organik konak molekülleri ile organik veya inorganik konuklar arasındaki etkileşimleri inceleyen “Inclusion” bileşikler olarak da isimlendirilen bu grup bileşiklerde uygun kaviteye sahip konak molekül ve konuk arasında Van-der Walls, π -asit, π -baz ve H-Bağları gibi değişik tipte etkileşimler meydana gelir [48].

Alkali metallerle verdikleri kompleksler, biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınımı ve seçici membranlarda model bileşikler oluşturdukları için, taç eterler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Taç eterler için Pedersen’ in önerdiği adlandırma şu esaslara dayanır [44];

- 1- Bağlı hidrokarbon halkası varsa sayısı ve türü,
- 2- Polieter halkasındaki atomların sayısı,
- 3- Taç adı,
- 4- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı.

Bu esaslara uyularak üç taç eter bileşiği Şekil 3’te gösterilmektedir.



Şekil 3. Taç eter bileşiklerine ait örnekler

Makrosiklik polieterler, poliaminler, politioeterler ve benzeri moleküller çok ilginç ve alışılmadık iyon bağlama özellikleri göstermektedirler. Bu yeni makrosiklik yapılar, elektronegatif ve elektropozitif gruplarla bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofil bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [49].

Taç eterlerin çok değişik anyon ve katyon ile bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri vardır. Bağ yaparken birçok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çerçeveleri sayesinde pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamında çözülmüş halde tutabilirler. Bu durum, bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca çözücü ekstraksiyon çalışmaları hız kazanmıştır.

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik-diol bileşikleri ile yine aromatik veya alifatik dihalojenlerden Williamson eter sentezine benzer tarzda elde edilmektedir. Dihalojenler yerine ditoksilat bileşikleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların, reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin ortamda bulunan katyon ile kompleks oluşturarak, reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasını sağlayan bu olaya “template etki” denilmektedir [50].

Makrosiklik bileşikler olarak, değişik sayılarda N ve S içeren yapılar da sentezlenmektedir. N atomu aynı anda 3 karbon atomuna birden bağlanabileceğinden iki veya daha fazla halkalı bileşiklerin (kriptantlar) elde edilmesini de sağlamaktadır [51].

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip polidantat ligandlar olduklarından, metal-ligand etkileşimleri de genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir. Taç eterler, çeşitli metal iyonları ile 1:1 oranında kompleks oluşturmaktadırlar. Makro halkanın metal iyonunun çapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur. 1:1 oranındaki metal-taçeter komplekslerinde, metal iyonu polieter halkasındaki oyuğa yerleşmiş durumdadır. Bu yapı X-ışını kristalografi çalışmaları ile ispatlanmıştır. İyon çapının makro halkadaki oyuk çapından büyük olması durumunda, iki makro halka arasında bir iyon taşıyan sandviç tipi 1:2 oranında kompleks oluşmaktadır [52].

Makrosiklik bileşikler, amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedir. Bu iyon makrosiklik komplekslerin oluşumu kararlılıklarını etkileyen faktörler şunlardır [53]:

- 1- Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
- 2- Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3- Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- 4- İyonun ve makrosiklik bileşikteki oyuğun bağlı büyüklükleri,
- 5- Halkadaki sterik engeller,
- 6- Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
- 7- İyonların elektriksel yükü.

Katyon mevcudiyetinde, polieter halkasındaki oksijen atomları üzerindeki elektronlar, koordine bağlar oluşturan katyonu polarizler.

Polieter kompleksleri, daha bazik olan oksijen bileşikleri gibi kararlı olur. Bu kararlılık ilk defa Pedersen tarafından ifade edilmiştir [44]. Pedersen, aromatik karbon atomuna daha zayıf bazik oksijen atomlarının komşuluğu, katyon ligandlarını

fakirleştirdiğini belirlemiştir. Elektronca eksik oksijen atomlarına iyon bağlanma incelemeleri birçok bilim adamı tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmacılar, etkin ligandlarla zayıf bazik oksijen atomunun durumunu teyit ettiler. Daha sonra oksijenden başka hetero atomlar kullanmaya başladıkları zaman; daha fazla, daha kolay polarizlenebilen kükürt gibi atomları buldular. Kükürt, alkali ve toprak alkali metal katyonları için daha zayıf ligandır. Değerliliği daha yüksek bir katyon, elektron çiftleriyle daha fazla koordine bağlanma yaparak oksijen atomlarını daha kolaylıkla polarizler.

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterde ki oksijen yerine S ve N atomlarının girmesiyle büyük ölçüde azalır. Bu komplekslerin kararlılıkları $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır ki, bu donör atomların elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşme azalır [54].

Potasyum ve baryum iyonları yaklaşık aynı büyüklüktedir. 18-Crown-6 baryum kompleksi, potasyum komplekslerinden daha büyük sabit bir kararlılığa sahiptir. Daha yüksek sabit bir kararlılık, iki değerlikli baryum katyonları ile polieterdeki oksijen atomlarının daha fazla polarizlenmesine katkıda bulunur. Dolayısıyla tek, çift ve üç değerlikli katyonların kararlılık sabitlerinin artışının sonucu olarak oksijen atomlarıyla daha fazla solvate olması sonucu verir. Bununla birlikte, katyon yükünün artışı çözültide katyonun daha fazla solvate olması sonucunu verir. Daha polar çözücülerde (örneğin; su gibi), katyonik yükteki artışla katyon solvasyon enerjisindeki bu artış daha fazla küresel sarılmaya yol açar. Bu durum, çözücü (polar) ve iyonofor arasında daha yüksek değerlikli katyonlar için kararlı kompleks oluşturma işlemlerinde önemli bir faktör oluşturur. Çünkü; iyonofor, kompleks oluşmadan önce katyonun solvasyon küresi içerisinde ilk olarak yer almalıdır. Böylece daha yüksek katyon yükü ile oksijen atomlarının polarizlenmesindeki artış, katyon solvasyon enerjisindeki karşı gelen artışla dengelenir. Kararlılık sabitlerinde net bir değişim olmaz. Sonuç olarak katyon üzerindeki yük artışı, zayıf polar veya apolar çözücülerde sadece daha yüksek kararlılık sabitlerini verir [55, 56].

Polieter oksijen atomlarını polarizlemek için bir katyon yeterlidir. Bu, aynı zamanda katyon büyüklüğünün bir fonksiyonudur. Daha büyük katyonlar, daha az yük yoğunluğuna sahiptirler ve daha yüksek yük yoğunluklu katyonlar kadar atomları polarizlemezler. İyon, polieter halkasının boşluğuna uymak için çok büyük ise, kararlı bir kompleks oluşmaz. Polieter halkasının boşluğu, halkadaki oksijen atomlarının koplanör (ortak düzlemsel)

sistemiyle tayin edilir. Eğer, oksijen atomu halkadaki diğer oksijen atomları ile aynı düzlemde ise koplanör olarak dikkate alınmalıdır.

Hetero atom içeren makrosiklik bileşiklere donör gruplar içeren sübstitüentlerin takılması ile, hem alkali metal iyonları ile hem de geçiş metalleri ile kompleks yapabilen ligandların sentezleri yapılmış ve kompleksleri izole edilmiştir. Bu alandaki çalışmalarda, makrosiklik bileşiklerin kendi halkaları veya bağlı oldukları aromatik halka üzerinde donör gruplar bulunduran bileşikler mevcuttur [47].

Taç eterler, iyonofor bileşikler özelliği gösterirler. İyonoforlar ile suni ve biyolojik membranlar üzerinde yapılan çalışmalarda, belli bir iyonun zar geçirgenliğini önemli derecede arttırdığını göstermiştir [57]. Bu iyonoforlar, yapı bakımından lineer ve siklik moleküllere ayrılabilir ki, siklik iyonoforların tipik bir örneği *valinomsin*' dir. Lineer iyonoforlar iskelet içerisinde bir tane polieter oksijeni ile birlikte w-hidroksi karboksilik asitlerini oluştururlar. Bunlar, polieter antibiyotikleri ya da karboksilik asit iyonoforları olarak isimlendirilirler. Bu çalışmalar, NMR spektroskopisi ve X-ray kristalografisi ile belirlenmiştir [57].

Böylece asidik proton, lineer iyonoforun bir tuz formunu oluşturabilmesi için bir katyon ile yer değiştirir. Çünkü, tuz formundaki kompleks içinde bulunan asidik iyonofor karboksilat grubu sayesinde negatif bir yüke sahip olmakta ve dışarıdan bu anyonu kompleks içerisine almaktadır. Buna aktif iyon geçişi adı verilmiştir [58]. Tüm bunların yanında iyon seçiciliğinde hidrojen bağının varlığı da önemli derecede etkilidir.

Alkali metal iyonlarının aktif olarak taşınımı 1,2-dikloreten sıvı membran ile 35 °C' de beş günde gerçekleştirilebilir. Taç eterlerin alkali metal iyonlarına karşı seçicilikleri; $K^+ \geq Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ sırasıyla'dır [47].

1.7. Yeni Bir Superabsorbent Polimer Sentezi ve Amacı

Sentezlemiş olduğumuz polimer çocuk, kadın hijyen ve yetişkin bezlerinde kullanılan bir süperabsorbentlere benzemektedir. Bu amaçla kullanılan süperabsorbent polimerler çapraz bağlı ve dallanmış yapıdadır. Bu yapıdaki polimerler çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak gözenekli bir yapıya sahiptir. İşte bu gözenekler sayesinde çapraz bağlı polimerler şişme yani su tutma özelliğine sahip olmaktadır. Adsorpsiyonda adsorban maddenin gözenek özelliği yanında fonksiyonelliği de önemlidir. Daha etkin bir giderim sağlamak için bu çalışmada kullanılan kopolimer taneciklere fonksiyonel gruplar takılması hedeflenmiştir.

Sentezlemiş olduğumuz polimerde, çapraz bağlayıcı olarak kendi yapısında da gözenek bulunan ve bu gözenek sayesinde ayrıca kendisi de su tutabilen halkalı yapıdaki taç eterli bir bileşik kullanarak çapraz bağlı bir süperabsorbent polimer elde etmeyi amaçladık. Sentezleyecek olduğumuz çapraz bağlı süperabsorbent polimer ile daha yüksek miktarlarda su adsorplama kapasitesine ulaşmak ve aynı zamanda iyon tutma eğilimlerini de incelemek için bu çalışmayı seçtik. Bu sayede, sulu çözeltilerde kirlilik oluşturan ağır metal iyonlarını uzaklaştırarak çevre kirliliğine olumlu katkıda bulunmak ve ağır metal iyonlarını tekrar kullanımı için geri kazanım yolu ile elde edilmelerini sağlamayı amaçladık. Çalışmamız, ağır metal iyonlarının giderimi ile çevre kirliliğine ve insan sağlığına olan zararının önlenmesinde belki de önemli katkı sağlayacaktır.

Sentezlemeyi düşündüğümüz polimer, şu ana kadar üretilmemiş yeni bir ürün niteliğinde ve çapraz bağlayıcı olarak kullanacağımız taç eterli bileşiğimizin de üretimi yapılmamış bir madde olduğundan, bu çalışmada iki yeni sentez işlemini gerçekleştirmeyi düşündük. Bu iki sentez sonucunda elde edeceğimiz süperabsorbent polimer ile daha çok ağır metal iyonlarının değişik koşullarda (pH etkisi, zaman, sıcaklık v.s.) adsorplanması ve desorpsiyonu üzerine çalışmalar tasarladık. Bunlara ilaveten, su tutma kapasitesi ve bilinen çözücülere karşı olan ilgisini araştırmayı hedefledik.

1.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) genellikle elementlerin kantitatif analizleri için kullanılan, elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir metottur [59].

Işığın absorpsiyonu olayı ile ilgili çalışmalar onsekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılarda ve kristaller üzerinde yapılmıştır. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamın uniform kalınlıktaki bir tabakasından geçen ışık miktarının, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı d ' ye bağlı ve I geçen ışık şiddetinin gelen ışık I_0 ' a oranının ışığın şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır.

$$I = I_0 \cdot e^{-x d}$$

x : absorpsiyon faktörüdür. Absorpsiyon faktörü konsantrasyon c ile orantılıdır.

$$x = k \cdot c$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülerek aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k.c.d$$

Burada,

A= Absorbans,

I_0 = Gelen ışığın şiddeti,

I= Çıkan ışığın şiddeti,

k= Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan maddenin türüne ve ışık yoluna bağlı bir sabit),

d= Absorpsiyon tabakasının kalınlığı,

c= Absorplanan maddenin konsantrasyonunu gösterir.

Absorpsiyon spektroskopisinin tarihi, güneş ışınının gözlenmesiyle yakından ilgilidir. 1802 yılında Fraunhofer' in güneş spektrumunda siyah çizgiler bulmasıyla atomik absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Fraunhofer' e göre, bu siyah çizgilerin oluşumu güneş atmosferinde absorplama olayından kaynaklanmaktadır. Daha sonra Kirchhoff ve Bunsen absorplama prensiplerini açıklamışlardır. Geniş ve sistematik çalışmalar yapan bu iki bilim adamı bu siyah çizgilerin alkali ve toprak alkali metallerine ait olduğunu belirlemişler ve deneysel çalışmalar sonucu alevde sodyum tuzları tarafından yayılan sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak göstermişlerdir.

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasında bir ilişki olduğunu Kirchhoff tespit etmiştir. Buna göre, belirli bir dalga boyunda emisyon ışını yapan maddeler, aynı dalga boyundaki ışını absorbe edebilirler.

1900 yılında Planck da şu kanunu çıkarmıştır; bir atom sadece belirli bir dalga boyundaki ışını absorbe eder.

Görüldüğü gibi Kirchhoff' un 1860' da verilen prensibi zamanla gelişmiş fakat pratikte çok uzun süre sonra uygulanmaya başlamıştır. Aslında Kirchhoff' un çalışmalarından sonra absorpsiyon metodu sadece astronomide, yıldızların atmosferinde metallerin tespiti için kullanılırdı.

Kuramsal temelleri 19. yüzyıldan beri bilinmesine rağmen AAS' nin doğuş yılı 1955' dir. Bu yılda Milatz, Alkenade [60, 61] ve Walsh [62] birbirinden bağımsız olarak atomik absorpsiyon spektrometreyi analizler için uygulanabilecek bir yöntem olarak önermişlerdir.

Bunu takip eden yıllarda Walsh ve arkadaşları atomik absorpsiyonu yüksek duyarlıklı ve seçici bir kantitatif analitik teknik olarak geliştirmişlerdir.

1.8.1. Atomik Spektrum

Bir atom tarafından ışın enerjisinin sadece belirli bir kısımları absorplanabilir ve sonra yayılabilir. Bir atom enerjisinin bir kısmını absorpladıktan sonra yüksek enerjili ya da uyarılmış hale gelir. Daha düşük enerji seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi genellikle salıverir.

Eğer atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarılırsa daha sonra absorplanan enerji bir emisyon spektrumu olarak salıverilir. Eğer atomlar ışın tarafından uyarılırsa sadece belli enerjideki ışınlar yani belli dalga boyundaki ışınlar absorplanır. Bu şekilde absorplanmış enerji floresans spektrumu şeklinde salıverilir.

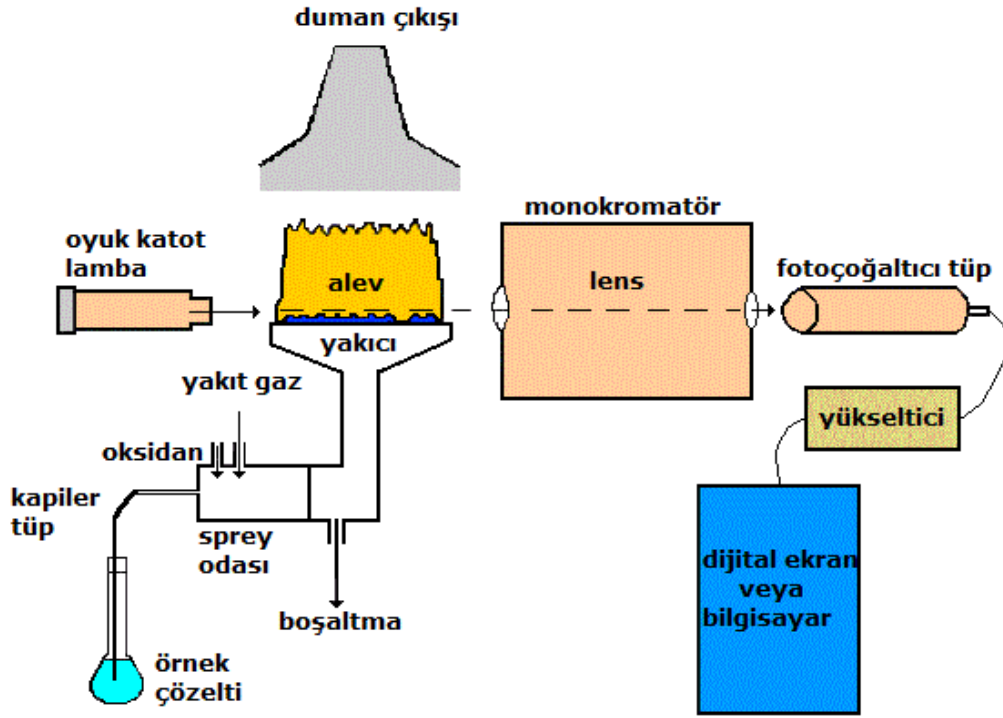
Eğer bir atom sadece tek bir uyarılmış durumda var olabilirse o zaman sadece tek bir emisyon, absorpsiyon ya da floresans hattı görülebilir. Ancak deneysel olarak spektrumlarda birden fazla hat gözlenir [63].

1.8.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Prensipinde, tüm elementler atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilebilir, çünkü her atom uyarılmış hale getirilebilir.

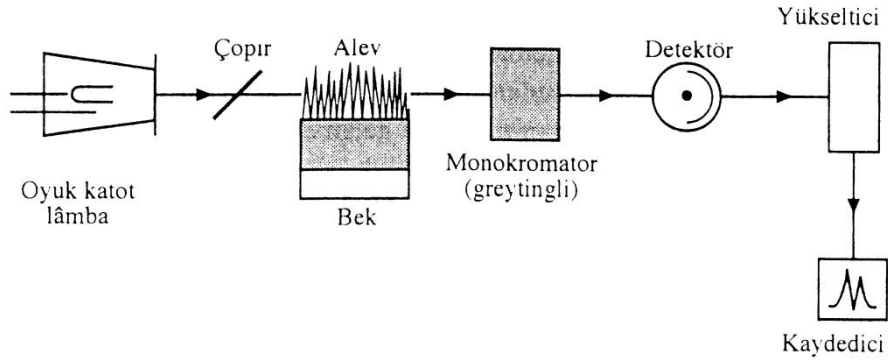
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri şunlardır: (Şekil 4)

- 1- Analiz elementinin absorplayacağı ışınları yayan ışık kaynağı,
- 2- Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı,
- 3- Çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör,
- 4- Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektör,
- 5- Absorpsiyon sonuçlarını veren çıktı' dır.

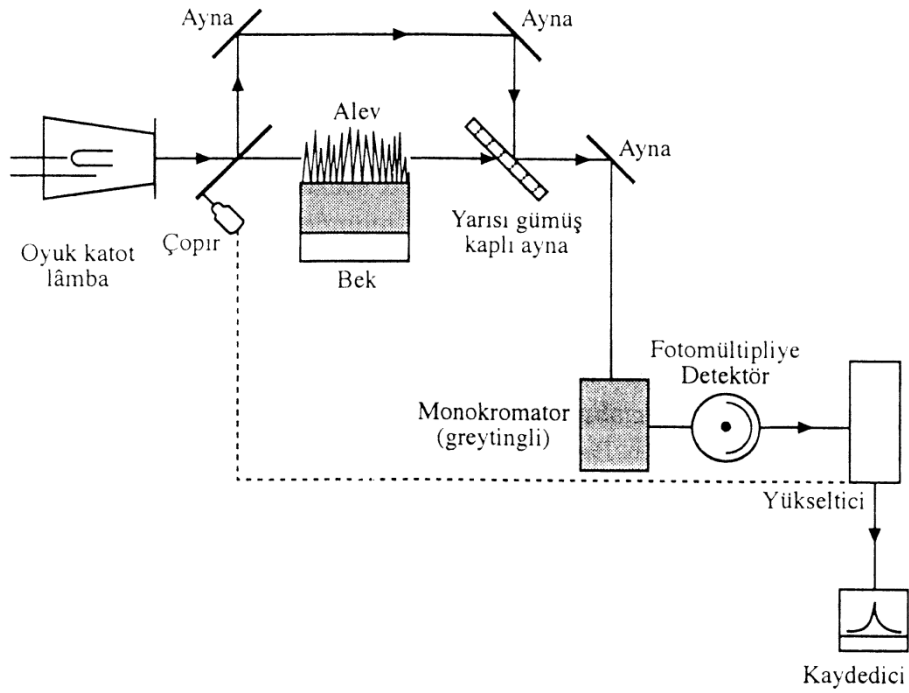


Şekil 4. AAS cihazının şematik gösterimi

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan tek ışık yollu ve çift ışık yollu spektrofotometre aşağıdaki şekillerde görülmektedir (Şekil 5, Şekil 6).



Şekil 5. Tek ışın yollu AAS cihazının şematik gösterimi



Şekil 6. Çift ışın yollu AAS cihazının şematik gösterimi

a-) Tek ışık yollu doğru akım (d.c.) spektrofotometresi: Işık kaynağından ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksizdir ve dedektörde bir doğru akım oluşturur. Tek ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha basit ve anlaşılması daha kolay olan cihazlardır; fakat bu sistemle yapılan çalışmalarda, alevin kendi emisyonunun girişimlere neden olduğu ortaya çıkmıştır.

b-) Tek ışık yollu alternatif akım (a.c.) spektrofotometresi: Işık kaynağından çıkan ışık kesikli, atomlaştırıcıdan gelen ışık ise kesiksiz olarak dedektöre ulaşır. Kesikli ışık dedektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışınlı alternatif akımlı (a.c.) spektrofotometre denir. Işığın kesikli olarak verilmesi ya ışık bölücü çopır (chopper) adı verilen dönen bir diskle ya da lambaya kesikli olarak verilen elektrik akımıyla sağlanır. Bu spektrofotometreler spektral girişimleri önlemek amacıyla kullanılır.

c-) Çift ışın yollu spektrofotometre: Çift ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları güvenilir ve en çok tercih edilen cihazlardır. Bu cihazda oyuk katot lambadan çıkan ışın demeti, aynalı bir kesici (çopır) ile, iki eşit kısma ayrılır: bir tanesi alev ortamından diğeri ise alev ortamına girmeden farklı bir yoldan geçerek çıkan ışık demetleri yarı kaplanmış bir ayna disk ile birleştirilir. Birleştirilen bu ışın demeti monokromatöre ve buradan da fotoçoğaltıcı tüpe gönderilir. Dedektör gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki oranı ölçer ve veri kaydediciye aktarılır.

1.8.2.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır. Bu nedenle, sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmaya çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlar [63].

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynakları;

- 1- Oyuk katot lambaları,
- 2- Elektrotsuz boşalım lambaları,
- 3- Sürekli ışık kaynakları,
- 4- Buhar boşalım lambaları,
- 5- Yüksek ışımalı lambalar,

olarak sınıflandırılabilir.

1.8.2.2. Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan tayin edilecek elementin emisyon spektrumu bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışma nedeniyle oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyonlardan ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını üretmektir. Bu durum bütün atomik absorpsiyon işlemleri için önemlidir. Bir analizde başarı ya da başarısızlık, atomlaşmanın etkinliğine ve örnek içindeki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine direkt olarak bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan atomlaştırma teknikleri;

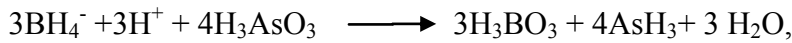
a- Alev tekniği: Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve nebulizer (sisleştirici) vasıtasıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde ilkin damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşması gerçekleşir. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar erir, buharlaşır ve atomlaşır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazlarıyla tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analizde analiz

elementlerinin atomlarından başka; CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, NO ve N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde alevin oluşturduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleri ile temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın (bek) hemen çıkışında karışırlar. Örnek çözeltisi dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sisleştirilerek verilir. Ön-karıştırmalı tür yakıcılarda ise, örnek çözeltisi ilk olarak nebulizerde yakıcı gaz yardımı ile taşınarak bir boşlukta yanıcı gazlarla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol nebulizerde bulunan kuartz çubuk ve levhalara çarparak, çeşitli büyüklükteki (5-25 µm) damlacıklara dönüşür. Bu damlacıkların uygun büyüklükte olanları aleve taşınırken büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.

b- Grafit fırın tekniği: Elektrotermal atomlaştırıcı olarak bilinen grafit fırınlar, ilk kez 1970 yılında piyasaya çıkmıştır. Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır. Sıcaklığın basamak basamak arttırılmasıyla kurutma, matriksin uzaklaştırılması ve analiz elementinin atomlaştırılması ayrı ayrı gerçekleştirilmektedir [63]. İner gaz geçirilerek grafit tüpün oksitlenmesi engellenirken atomlaşma gecikmektedir. Grafit fırın çok düşük miktarlarda, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların ölçülebilmesi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen, her zaman alev tekniğinin yerini alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise alev tekniğiyle tayin yapmak daha doğrudur.

c- Hidrür tekniği: As, Sb, Sn, Se, Bi ve Pb gibi elementlerin hidrürlerini oluşturarak analiz etmek gözlenebilme sınırını 10 kattan daha çok azaltır. Bu element çözeltilerine asidik ortamda NaBH₄ ilavesiyle uçucu hidrürlerine dönüştürülür. Ve bu şekilde atomlaştırıcıya gönderilir.



d- Soğuk buhar tekniği: Civa oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle civa analizi için soğuk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Civa analizi yapılacak çözeltiye Sn²⁺ eklenerek metalik hale indirgenir. Civa gaz akımıyla absorpsiyon hücresine gönderilir.

1.8.2.3. Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağımdan gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıktan enerjisinin sadece bir kısmını absorplaması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, AAS’ de bu o kadar önemli değildir. AAS’ de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve normal bir monokromatörün ayırma gücünün altında değerlerdir. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir [63].

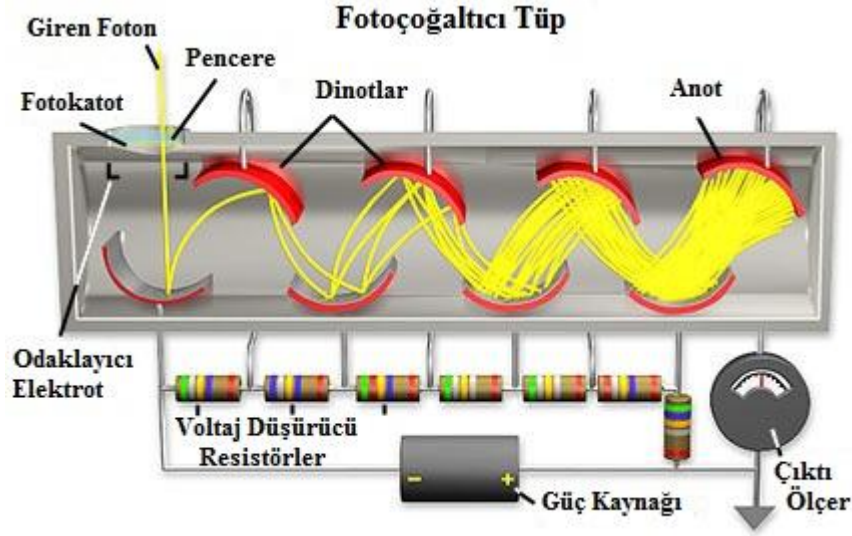
1.8.2.4. Dedektörler

Işığı elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar.

Bir dedektörün,

- 1- Işığa karşı duyarlı olması,
- 2- Işık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi,
- 3- Üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması,
- 4- Kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir.

AAS’ de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bu dedektörlerde, fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar “dinot” denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (Şekil 7) [63].



Şekil 7. Fotoçoğaltıcı tüpün şematik gösterimi

1.8.3. AAS ile Eser Element Analizi

AAS ile eser element analizi, kalibrasyon eğrileri metodu ve standart ilave metodu olmak üzere iki yöntemle yapılır.

Kalibrasyon eğrisi metodu: Atomik absorpsiyon teorik olarak Beer kanununa uyar. Yani ölçülen absorpsiyon doğrudan konsantrasyonla orantılıdır. Ancak çoğu zaman bu durumdan sapmalar gözlenir. Bu nedenle, tayinler için doğrusal aralıkta olacak şekilde bir kalibrasyon grafiği çizilir aksi halde hatalara neden olur. Tayin esnasında örnek konsantrasyonunun altında ve üstünde olan iki standardın absorpsiyonu ölçülür ve bulunan değerlerin kalibrasyon eğrisindeki yerine oturup oturmadığı kontrol edilir. Eğer standarttan bulunan bu değerlerin eğrideki yerine oturmaması ile karşılaşırsa bu fark tespit edilir ve bilinmeyen numuneye uygulanarak düzeltme yapılır.

Standart ilave metodu: Standart ilave metodu atomik absorpsiyon spektrometresinde en fazla başvurulan yoldur. Kalibrasyon grafiği çizmekten daha etkili ve kısadır. Kalibrasyon standartlarının primer standart kalitede olmaları gerekir. Analizlenecek numuneden belirli bir hacimde, en az üç eşit hacimde örnekler alınır. İlk örnek absorpsiyon değeri analitik bölge içerisinde kalacak şekilde belirli bir hacme seyreltilir. İkinci ve üçüncü örnekler belirli miktarlarda standart çözeltiden katılarak son hacimleri ilk örneğin hacmine eşit olacak şekilde seyreltilir. Her bir çözeltinin absorpsiyon değeri okunarak grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru uzatılarak x-eksenini kestiği noktadan analizlenecek numunenin konsantrasyonuna geçilir [64].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Kimyasallar

1. Kriptofiks-23 (1,4,7,13,16-pentaoksa-10,19-diazasiklohenikosan): Merck A. G. ürünü olup herhangi bir işlemden geçirilmeden kullanıldı.
2. Metakriloil klorür: Sigma-Aldrich A. G. ürünü olup herhangi bir işlemden geçirilmeden kullanıldı.
3. Trietil amin: Merck A.G. ürünü olup herhangi bir işlemden geçirilmeden kullanıldı.
4. Akrilik asit: Merck A.G. ürünü olup herhangi bir işlemden geçirilmeden kullanıldı.
5. Hidrokinon: Sigma-Aldrich A. G. ürünü olup herhangi bir işlemden geçirilmeden kullanıldı.
6. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
7. Kloroform, Birpa Ltd. Şti. ürünü olup, CaH_2 ile destillenerek kullanıldı.
8. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş. 'den alındı.
9. Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
10. Sodyum persülfat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
11. Sodyum tiyosülfat pentahidrat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
12. Tersiyer bütil hidroperoksit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
13. Dikloro metan: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
14. Hidroklorik asit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.
15. Nitrik asit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.
16. Asetik asit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.

17. Amonyak: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.

18. Amonyum asetat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.

19. Stok çözeltiler (1000 mg/L): Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} . Merck A. G. ürünü olup deneyler sırasında seyreltilerek kullanıldılar. Stok çözeltiler polietilen kaplarda saklanıldılar.

2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Rotary Evaporatör

Buchi marka R-210 model olup, çözücüyü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

Junke & Kunkel IKA-MAG model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

2.2.3. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundur. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg' ya düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

2.2.4. FT-IR Spektrofotometre

Perkin- Elmer Spektrum One model olup sentezlenen maddenin yapısının aydınlatılması için kullanıldı.

2.2.5. NMR Spektrofotometre

Varian AC 200 R- 200 MHz model ^1H - NMR spektrofotometre sentez aşamasında yapı aydınlatılması amacıyla kullanıldı.

2.2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Sentezlenen polimer üzerinde yapılan değişik pH' lardaki metal iyonlarının adsorplanması, zamana karşı doygunluk ve desorpsiyon işlemlerinin analizlerinde SHIMADZU AA-660 IF model AAS cihazı kullanıldı.

2.2.7. Çalkalayıcı

Grant Instrument (Cambridge) Limited ürünü, SS30 Model. Değişik pH' lardaki metal iyonlarının adsorplanması, zamana karşı doygunluk ve desorpsiyon işlemlerinde kullanıldı.

2.2.8. Termogravimetri (TGA)

Sentezlenen polimerin termal analizleri Seiko marka, TG / DTG model cihaz kullanılarak yapıldı. Polimer örnekleri azot atmosferinde 10°C / dakika hız ile 30°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa ısıtılıp hızlıca soğutuldu. Böylece polimerin termal bozunma eğrilerinden sıcaklık artışı ile ne kadar % kütle kaybı olduğu gözlemlendi.

2.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kullanılan elektron mikroskobu Carl Zeiss marka Evo MA/LS model olup sentezlenen kopolimerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler, SC 7620 Mini Sputter Coater kaplayıcı ile 20 mA ' da 100°A kalınlığında altın ile kaplandı. Elektron görüntüleri monitöre aktarılarak dijital ortamda kaydedildi.

2.2.10. pH Metre

Adsorpsiyon çalışmaları için hazırlanan metal çözeltilerinin pH' larını ayarlamak için kullanılan pH metre, Hanna Instruments marka pH 211 model olup, HI 1131B elektrodu kullanıldı.

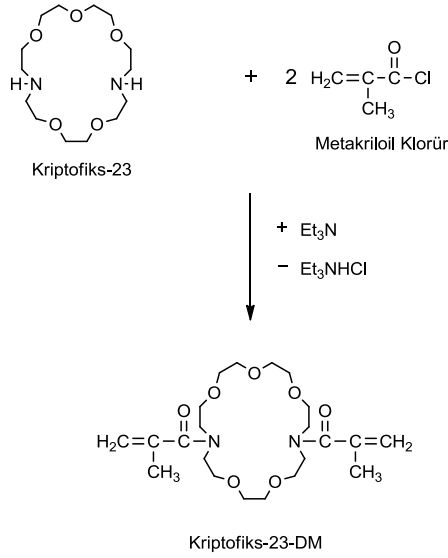
2.3. Poliakrilik Asit Esaslı Süperabsorbentin Sentezi

2.3.1. Kriptofiks-23-Dimetilakrilat' ın Sentezi (Kry-23-DM)

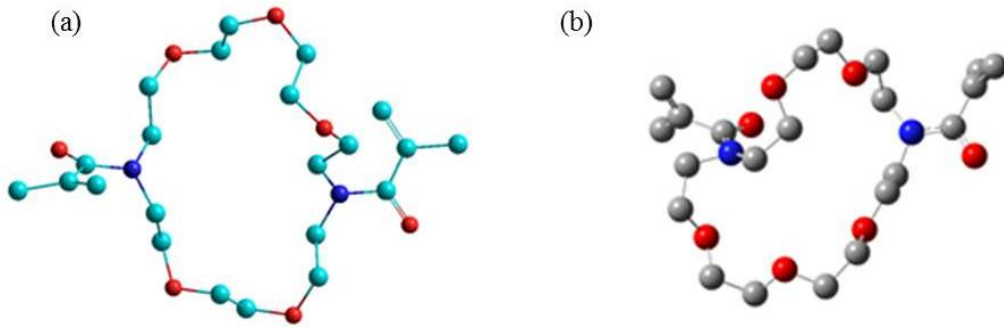
100 mL iki boyunlu bir balona, 1 g (~ 3 mmol) Kriptofiks-23 ve 10 mL dikloro metan eklenerek çözüldü. Elde edilen çözeltiliye 0,2 g hidrokinon ve 0,85 mL trietil amin ilave edilerek oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık olarak 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 2 mL dikloro metan içerisine 0,75 mL (8 mmol) metakriloil klorür eklenerek ayrı bir karışım hazırlandı.

Bir saat oda sıcaklığında karıştırılan Kriptofiks-23' lü karışım bir tuz-buz banyosuna alınarak magnetli bir karıştırıcıya yerleştirildi. İkinci olarak hazırlanan metakriloil klorürlü çözeltili damlatma hunisi yardımıyla balona 1 saatte damla damla ilave edildi ve 8 saat süreyle tuz-buz banyosunda karıştırma işlemi sürdürüldü.

Reaksiyon sonunda elde edilen ürüne, petrol eteri ilavesi ile trietil amin tuzları çöktürüldü ve süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Daha sonra, distilleme işlemi yapıldı. Metanol ve kloroform çözücülerini kullanılarak kromatografik yöntemle madde saflaştırıldı. Destilasyon sonucunda elde edilen ürün viskoz olup kırmızı-kahverengi bir renge sahiptir. Reaksiyon basamağı Şekil 8' de gösterilmiştir. Şekil 9' da Kry-23-DM' in Hyperchem 7.5 ve Gaussian 03W paket programları ile yapılmış optimize geometrileri yer almaktadır. Kry-23-DM' nin elde edilmesine ait kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir:

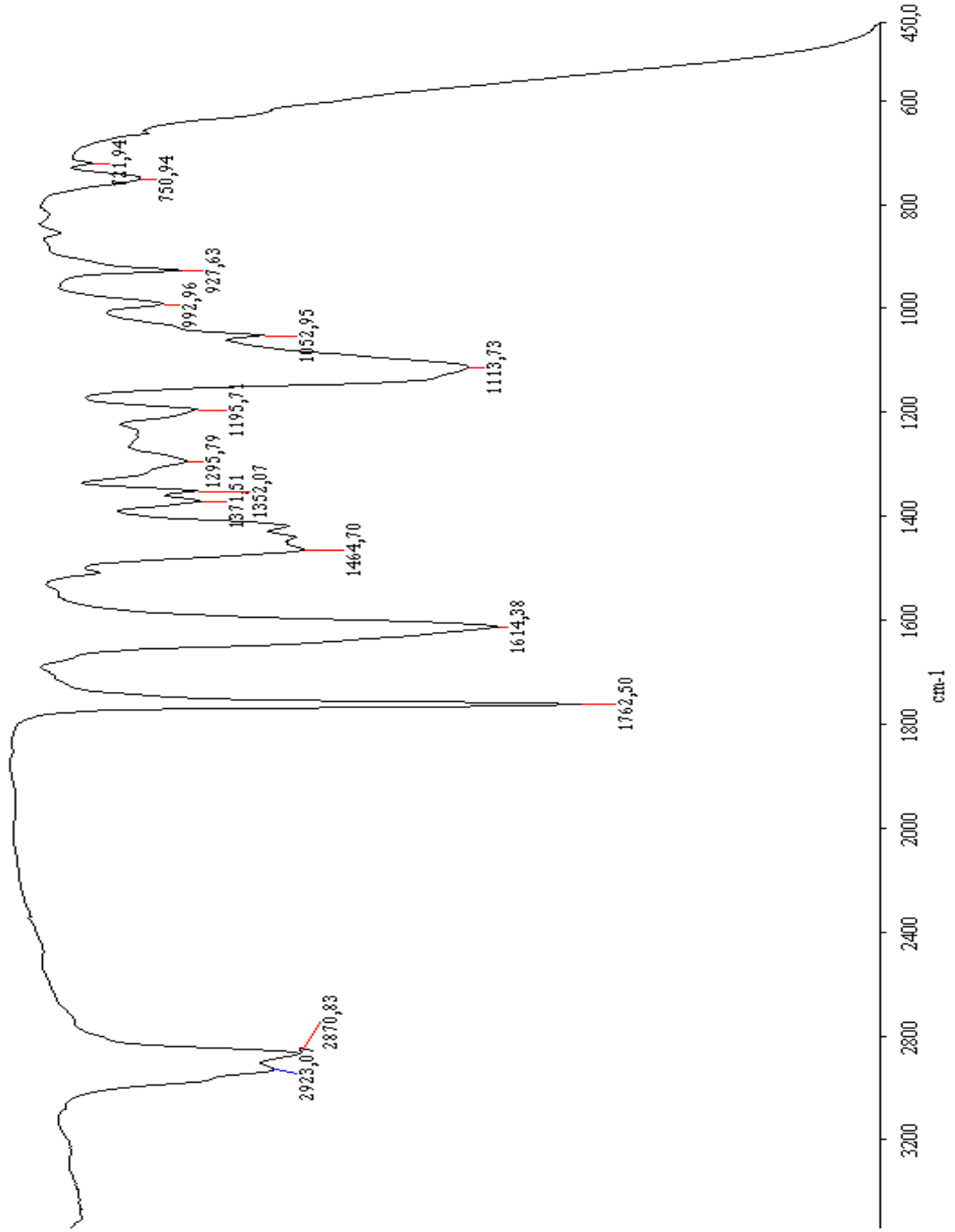


Şekil 8. Kriptofiks-23-Dimetilakrilat' ın elde ediliş reaksiyonu

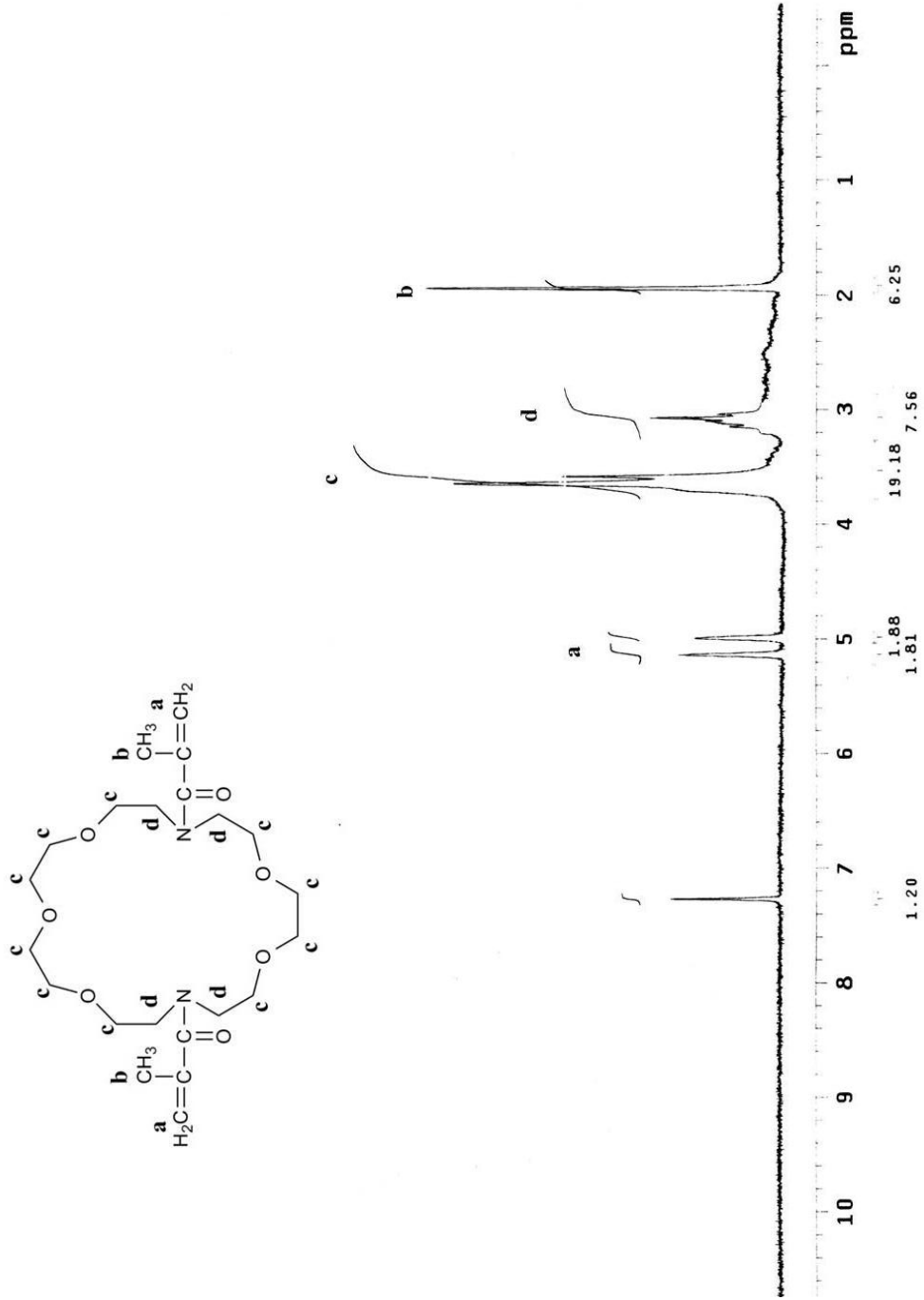


Şekil 9. Kry-23-DM taç eter molekülünün; (a) MM2 yöntemine ve (b) DFT 6-31G(d,p) yöntemine göre optimize edilmiş geometrisi

Kriptofiks-23 DM molekülünün geometrik optimizasyonu için Hyperchem 7.5 paket programı ve Gaussian 03W paket programı kullanıldı. Geometrik optimizasyon işlemi Hyperchem 7.5 paket programı ile MM2 yöntemine, Gaussian 03W paket programı ile DFT (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi) kullanılarak 6-31G(d,p) baz setinde gerçekleştirildi. Molekülün optimize geometrik yapısında kavite çapı 7,4007Å (Angström) olarak hesaplanmıştır [65, 66]. Şekil 10 ve Şekil 11' de Kry-23-DM' ye ait FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları verilmiştir.



Şekil 10. Kry-23-DM' a ait FT-IR spektrumu



Şekil 11. Kry-23-DM' a ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

2.3.2. Poli (Akrilik Asit Kriptofiks-23-Dimetilakrilat Kopolimeri)'nin Sentezi [Poli (AA-co-Kry-23-DM)]

100 g akrilik asit (AA), 500 g deiyonize su, 0,1 g etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ve 1 g kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM) iki boyunlu balona ilave edildi ve karıştırıldı. Karıştırma olayı sürerken çözelti içerisinde N_2 gazı geçirildi. Oksijenin ortamdan tamamen uzaklaştırılması için 30 dakika boyunca 400 mL/dak. N_2 gazı geçirildi.

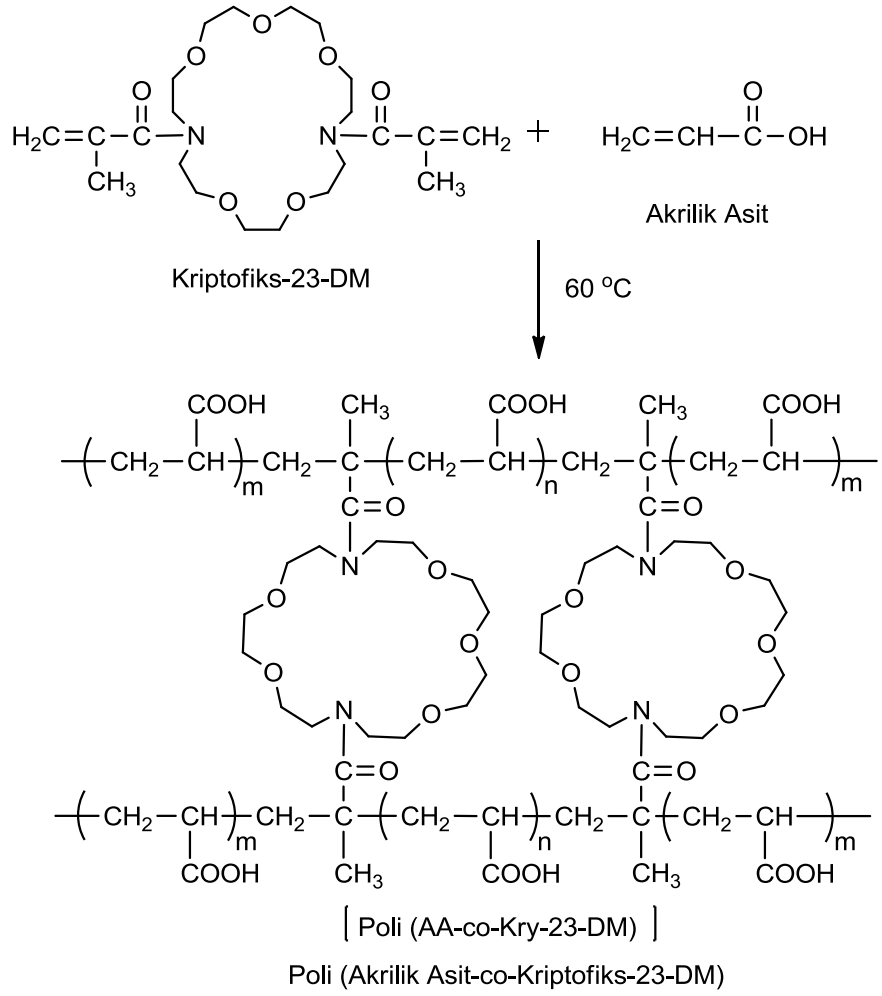
Bu işlem sürerken olayın devamı için gerekli olan; 0,33 g sodyum persülfatın 3 mL deiyonize su içindeki çözeltisi, 0,44 g sodyum tiyosülfat pentahidratın 4 mL deiyonize su içindeki çözeltisi ve 15 mg tersiyer bütül hidroperoksitin 1,5 mL deiyonize su içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Ortamı oksijenden kurtarmak için gerekli zaman tamamlandığında, balondaki karışıma aşağıdaki miktarlarda ve sırada çözeltiler ilave edildi.

1. 3 mL sodyum persülfat çözeltisi eklendi,
2. 1,5 mL tersiyer bütül hidroperoksit çözeltisi ilave edildi,
3. 4 mL sodyum tiyosülfat pentahidrat çözeltisi ilave edildi.

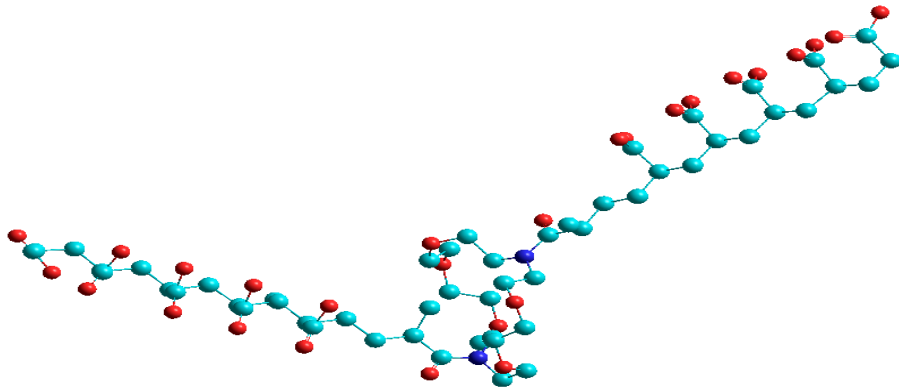
Bu ilaveler sırasında da N_2 gazı geçirilmeye devam edildi. Karışımın sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ olacak şekilde ısıtma işlemi sürdürüldü. Reaksiyonun oluşumu karışımın jelleşmesinden fark edildi. Magnetik karıştırıcının döndürme gücü artık oluşan jelimsi maddeyi döndürmeye yetmedi. Bundan sonra reaksiyon karışımı soğutuldu ve buzlu su banyosuna daldırıldı. Jelimsi topak, ıslak bir spatülle bir araya toplanarak sıkıştırıldı (bu işlem için laboratuvar eldiveni kullanıldı).

Elde ettiğimiz süperabsorbent polimer [Poli(AA-co-Kry-23-DM)] nötralleştirilmeksizin etüve alındı ve kurutulduktan sonra bir havanda ezilerek granül halindeki parçacıklara dönüştürüldü.

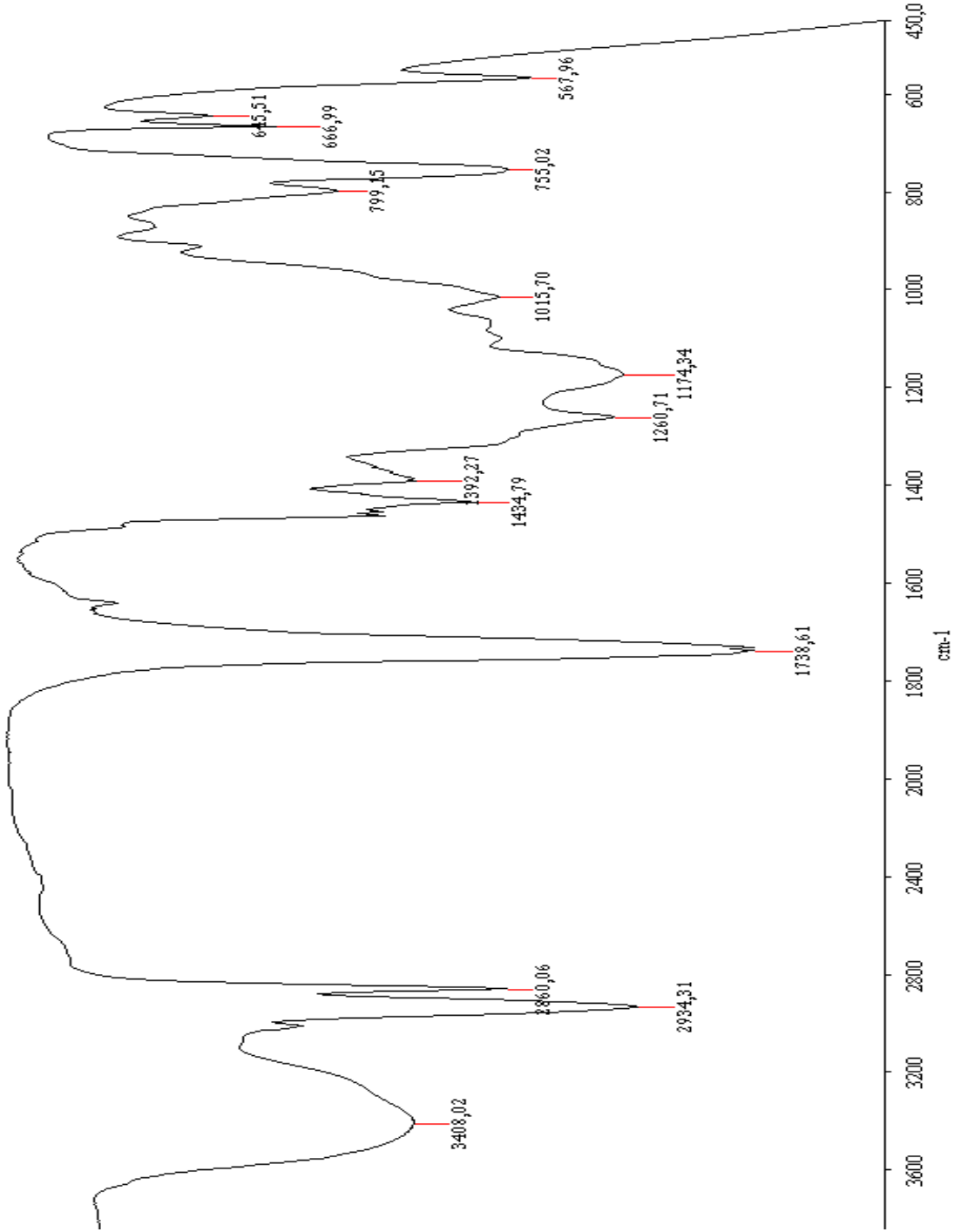
Oluşan polimer nötralleştirilmek istenirse, hazırlanacak yeterli miktardaki sodyum karbonatla muamele edilir. Nötralleşme olayı çıkan CO_2 gazı kabarcıklarından izlenebilir. Nötralleşme olayı tamamlandıktan sonra etüvde $110\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutulur ve havanda ezilir. Ancak, nötralleşme sırasında yapıdaki taç eter halkasına Na girebileceğinden sentezlenen yeni polimer üzerinde bu nötralleştirme işlemi yapılmadı. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin elde edilme reaksiyonu ve MM2 yöntemine göre optimize edilmiş geometrisi Şekil 12 ve Şekil 13' te verilmiştir. Şekil 14' te Poli(AA-co-Kry-23-DM)' in FT-IR spektrumu görülmektedir. Şekil 15 ve Şekil 16' da Poli(AA-co-Kry-23-DM)' in TGA termogramı ve SEM görüntüleri yer almaktadır.



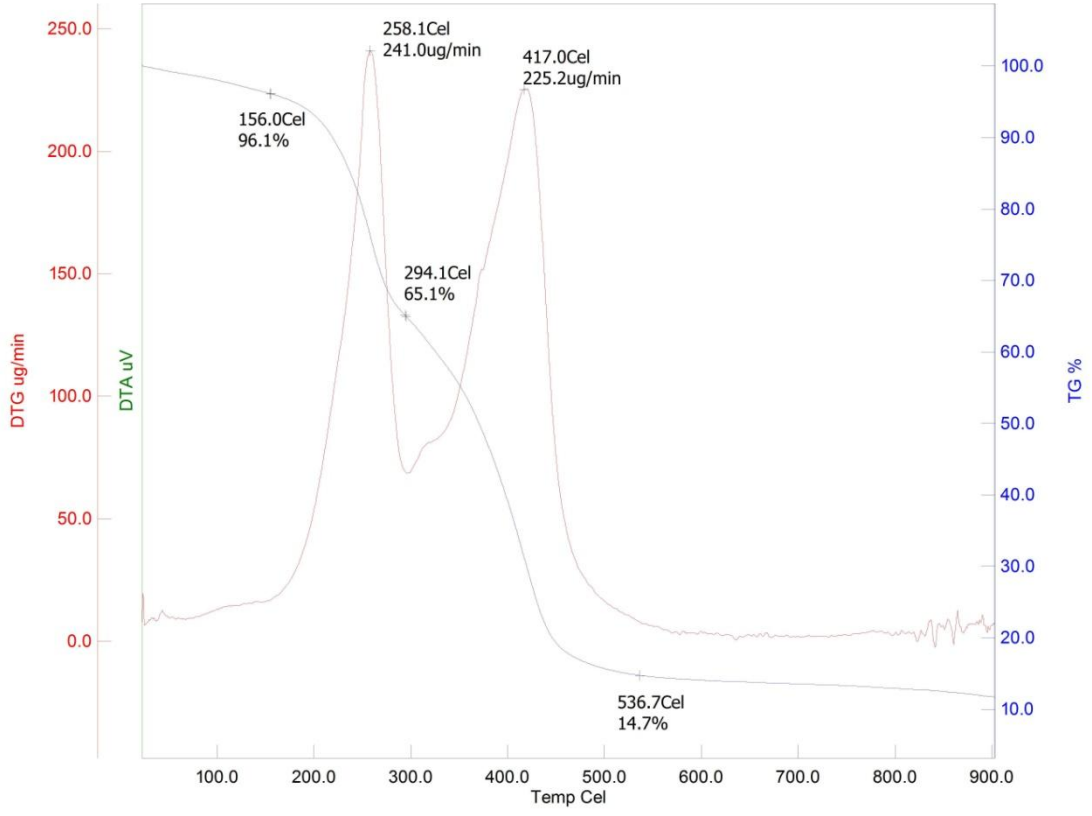
Şekil 12. Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimerinin elde edilmesine ait polimerizasyon reaksiyonu



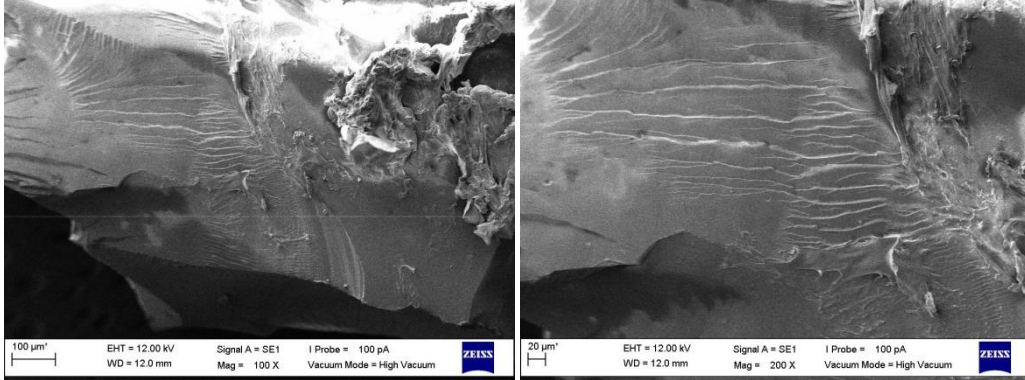
Şekil 13. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin MM2 yöntemine göre optimize edilmiş geometrisi



Şekil 14. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin FT-IR spektrumu



Şekil 15. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin TGA termogramı



Şekil 16. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent polimerin SEM görüntüsü

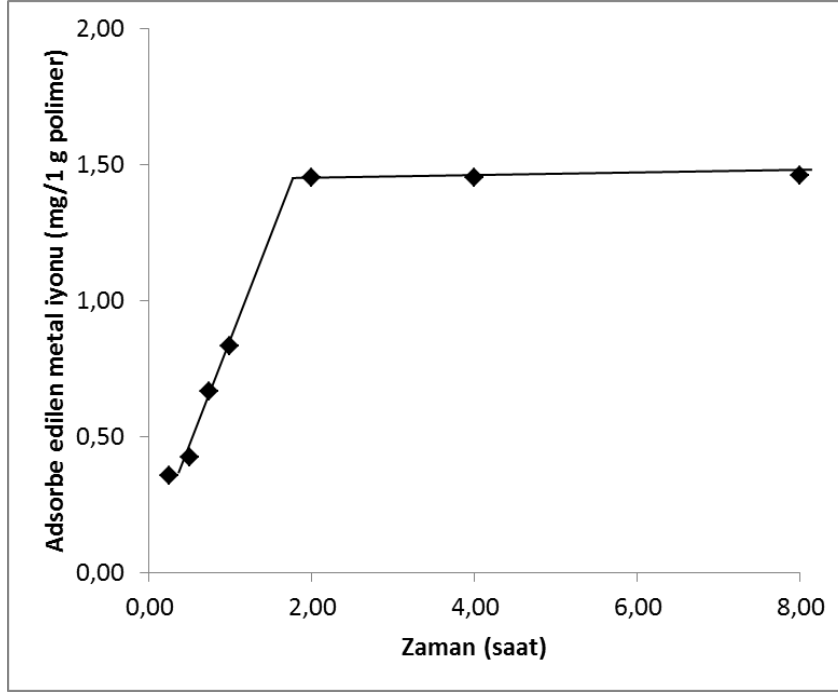
2.4. Poli (AA-co-Kry-23-DM) Süperabsorbent Polimeri Üzerine Yapılan Çalışmalar

2.4.1. Adsorpsiyon Hızı

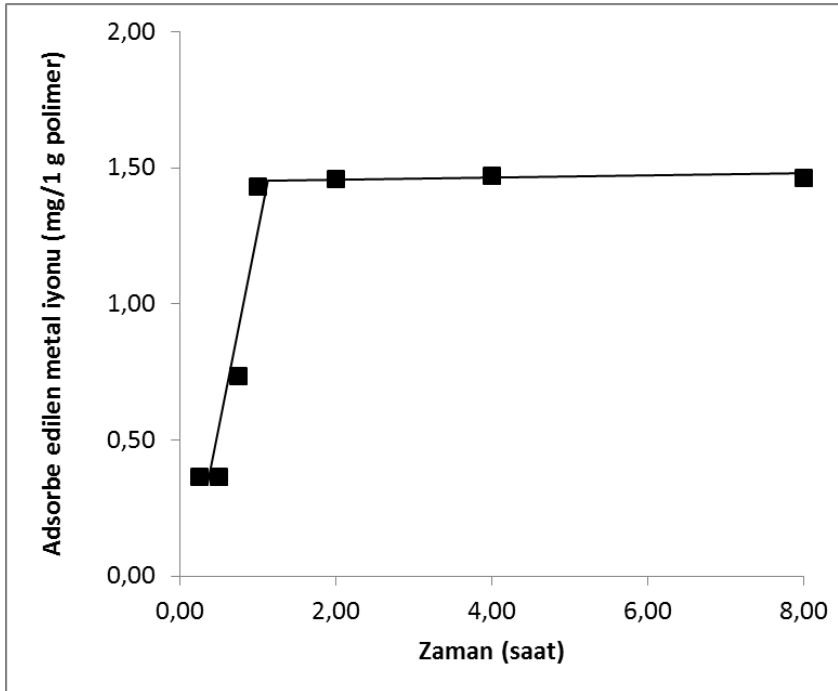
Stok çözeltilerden, 15'er ppm' lik 10' ar mL ağır metal iyonu (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}) taşıyan çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH' ları 7 olacak şekilde NH_4CH_3COO/NH_3 tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra, 25 °C' de 100 mg polimer [Poli (AA-co-Kry-23-DM)] maddesi her bir çözeltiliye ayrı ayrı katıldı, karışımlar çalkalayıcıya yerleştirildi ve zamana karşı adsorplama miktarları tespit edildi. Her ölçüm zaman aralığında bu işlemler ayrı ayrı tekrarlandı. Ölçümler, atomik absorpsiyon spektrometresinde süzüntü kısmından alınan örnekler üzerinde gerçekleştirildi. Gerekli dönüşümler yapılarak sonuçlar Tablo 2' de her bir iyon için 1 g polimer maddeye karşı tutulan iyon miktarı mg cinsinden verildi. Tablo 2' de verilen sonuçlar Şekil 17 – 25' te grafik olarak gösterildi.

Tablo 2. Zamana karşı adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarları (mg/g polimer)

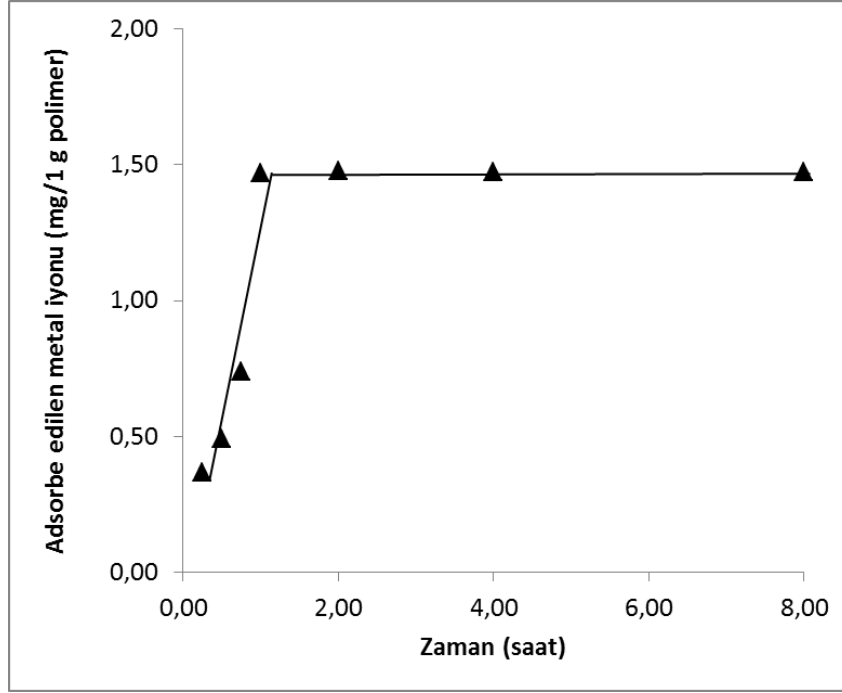
Zaman (dak.)	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Co^{3+}	Fe^{3+}
15	0,3598	0,3664	0,3684	0,1109	0,3674	0,1587	0,3592	0,3673	0,3668
30	0,4243	0,3663	0,4918	0,2593	0,4922	0,2385	0,4892	0,4932	0,4857
45	0,6673	0,7367	0,7395	0,3877	0,7423	0,3556	0,6990	0,7365	0,6945
60	0,8340	1,4297	1,4705	0,7870	1,4635	0,7692	1,3094	1,4645	1,4621
120	1,4545	1,4602	1,4772	0,7792	1,4737	0,7938	1,4629	1,4647	1,4539
240	1,4516	1,4700	1,4720	0,8156	1,4882	0,8063	1,4415	1,4817	1,4598
480	1,4614	1,4641	1,4730	0,8063	1,4807	0,7818	1,4472	1,4746	1,4640



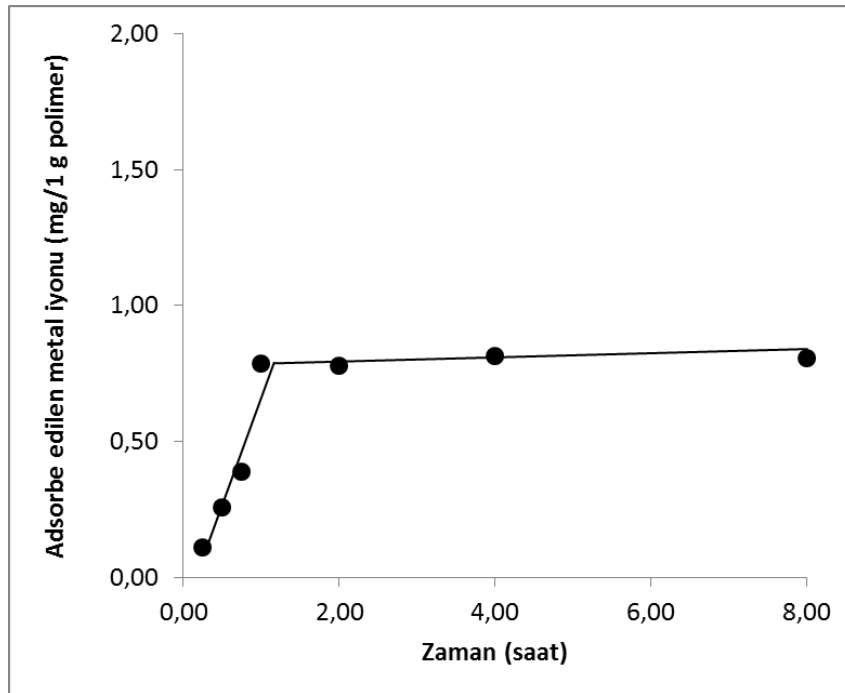
Şekil 17. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Mn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



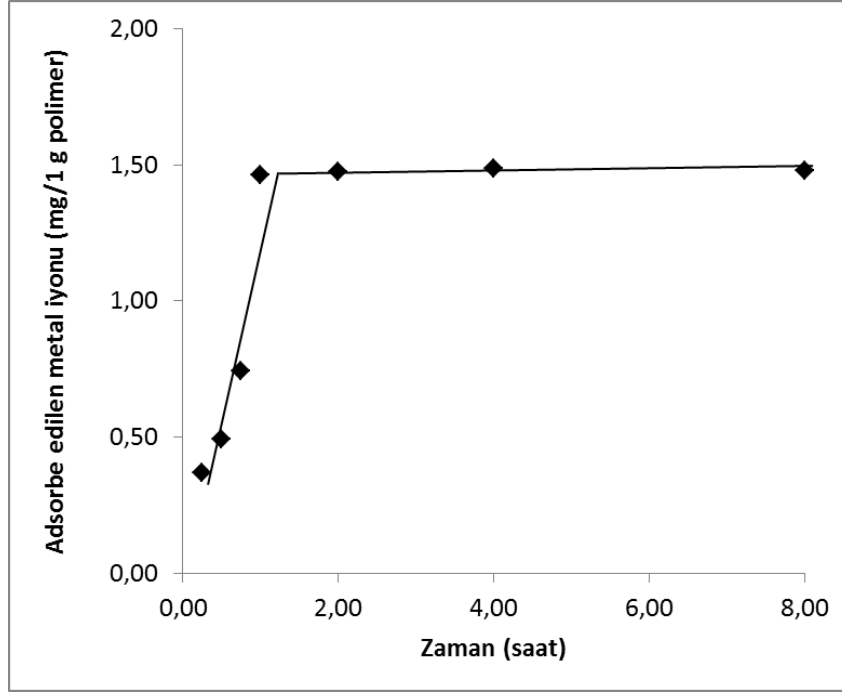
Şekil 18. 25°C’ de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Ni^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



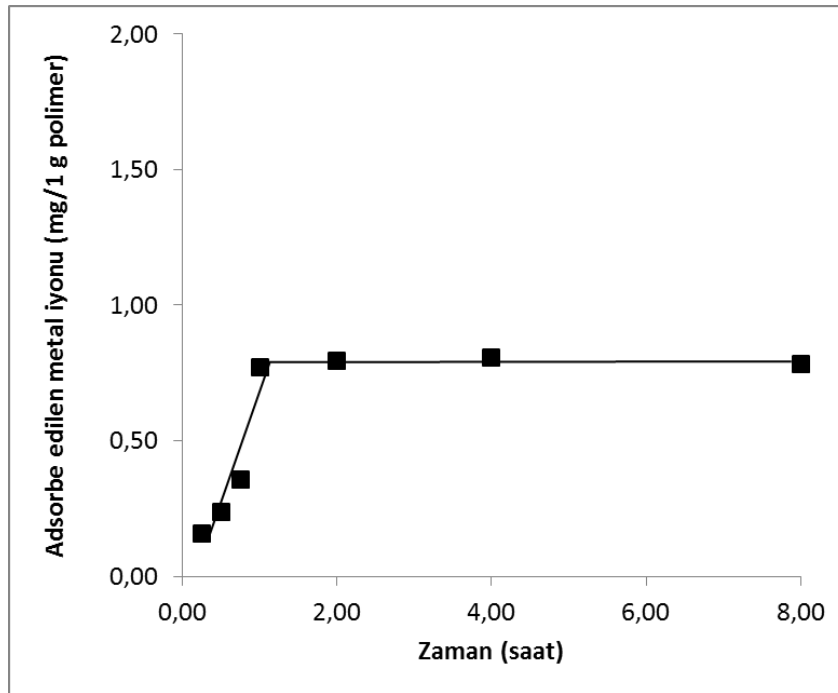
Şekil 19. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



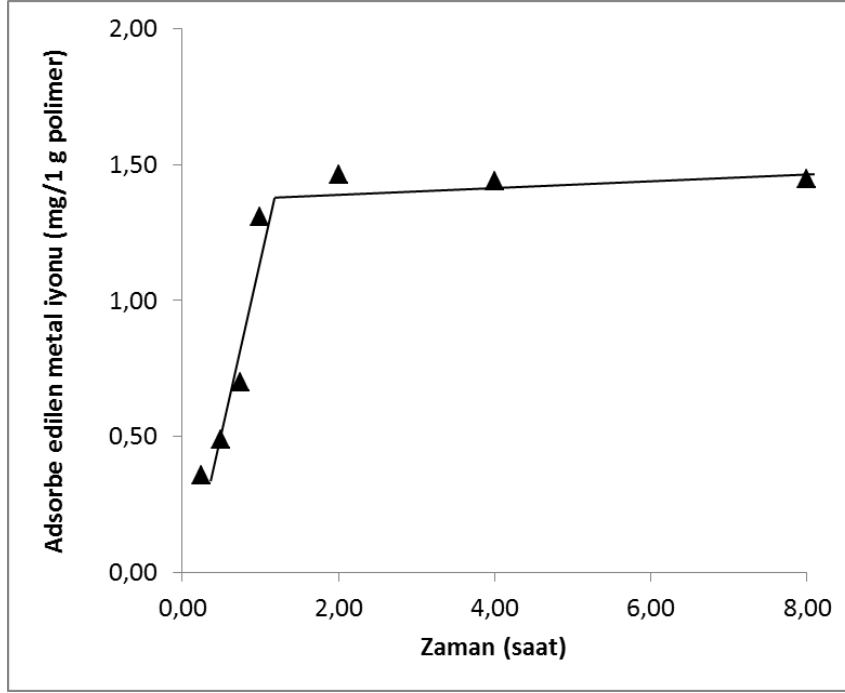
Şekil 20. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Zn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



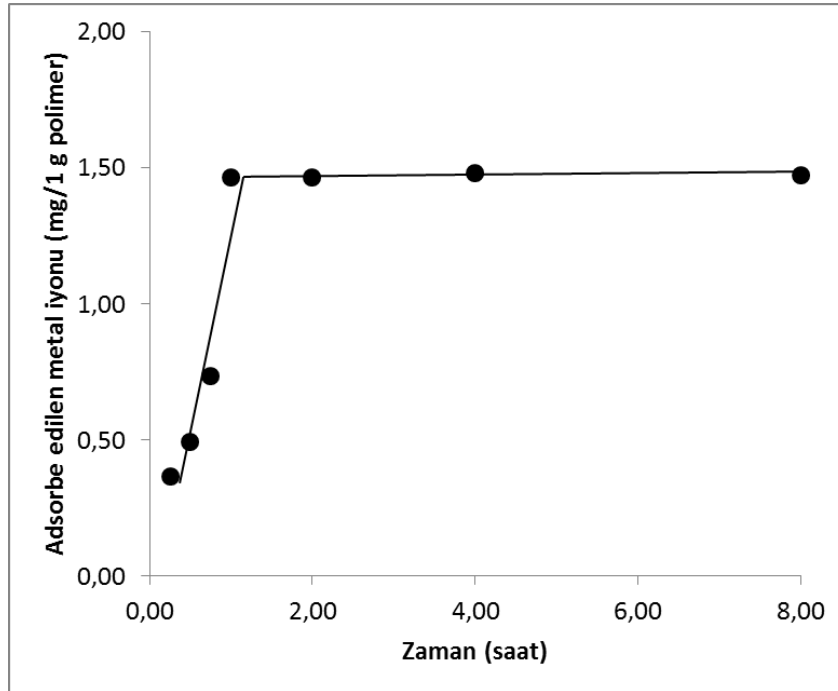
Şekil 21. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Pb^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



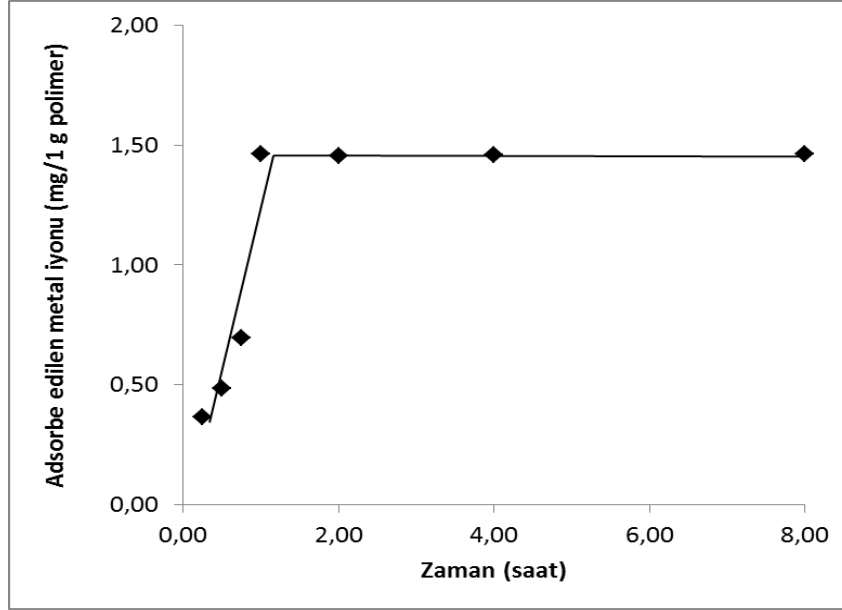
Şekil 22. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cd^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



Şekil 23. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cr^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



Şekil 24. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Co^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı



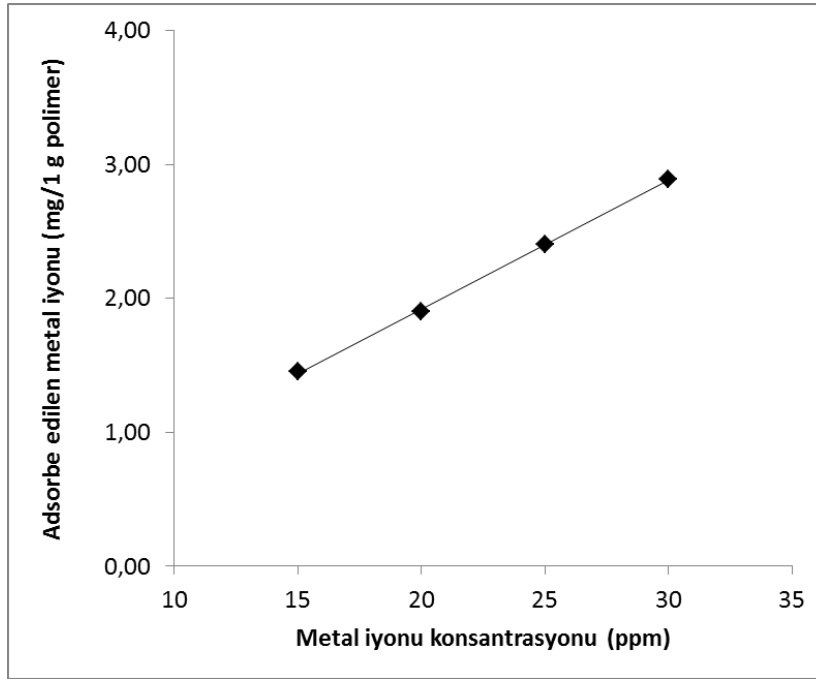
Şekil 25. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Fe³⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı

2.4.2. Adsorpsiyon Kapasitesi

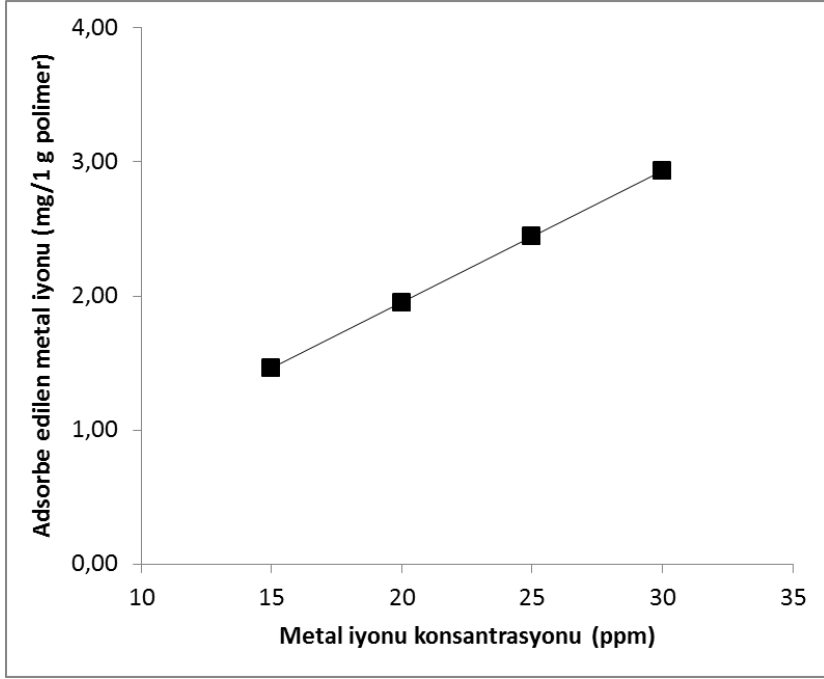
10 mL’ lik değişik derişimlerde (15 ppm, 20 ppm, 25 ppm ve 30 ppm olmak üzere) ağır metal iyonu (Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co³⁺, Fe³⁺) taşıyan çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH’ ları 7 olacak şekilde NH₄CH₃COO/NH₃ tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra her bir çözeltiliye ayrı ayrı 100’ er mg polimer madde [Poli (AA-co-Kry-23-DM)], eklenerek 8 saat süreyle 25 °C’ de çalkalamaya bırakıldı. Süzüntüden alınan örnekler atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü. Gerekli dönüşümler yapılarak sonuçlar, Tablo 3’ te adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer madde üzerinden verildi. Tablo 3’ teki sonuçlar Şekil 26 – 34’ te grafik olarak gösterildi.

Tablo 3. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbentın belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlardaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g polimer)

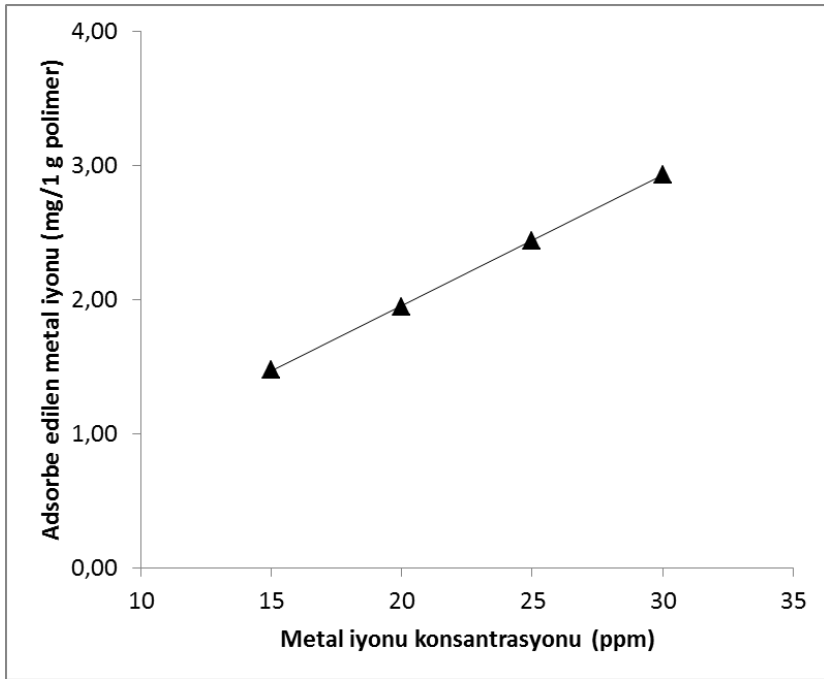
Derişim (ppm)	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺
15	1,4537	1,4623	1,4791	0,8318	1,4972	0,7928	1,4293	1,4856	1,4585
20	1,9031	1,9467	1,9502	0,9675	1,9549	0,8055	1,9269	1,9637	1,9327
25	2,4053	2,4415	2,4418	1,1907	2,4939	0,8250	2,1855	2,4606	2,4130
30	2,8863	2,9345	2,9332	1,4037	2,9487	0,9071	2,9190	2,9246	2,9531



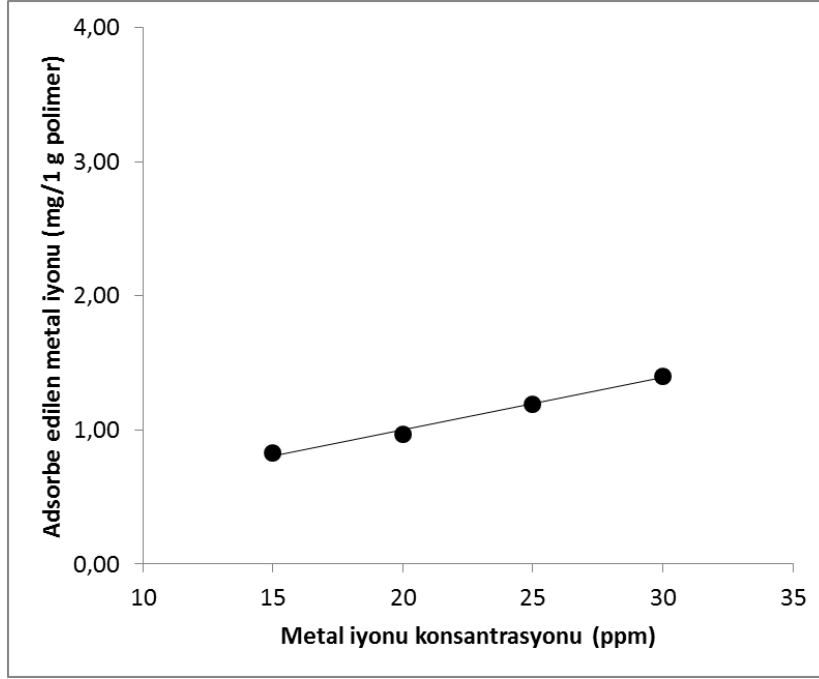
Şekil 26. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Mn²⁺ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



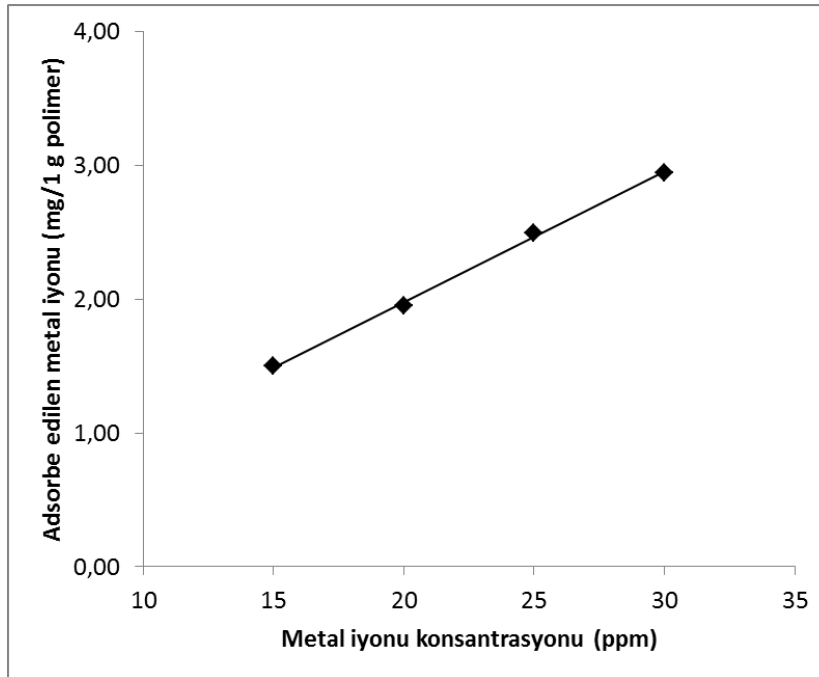
Şekil 27. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Ni^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



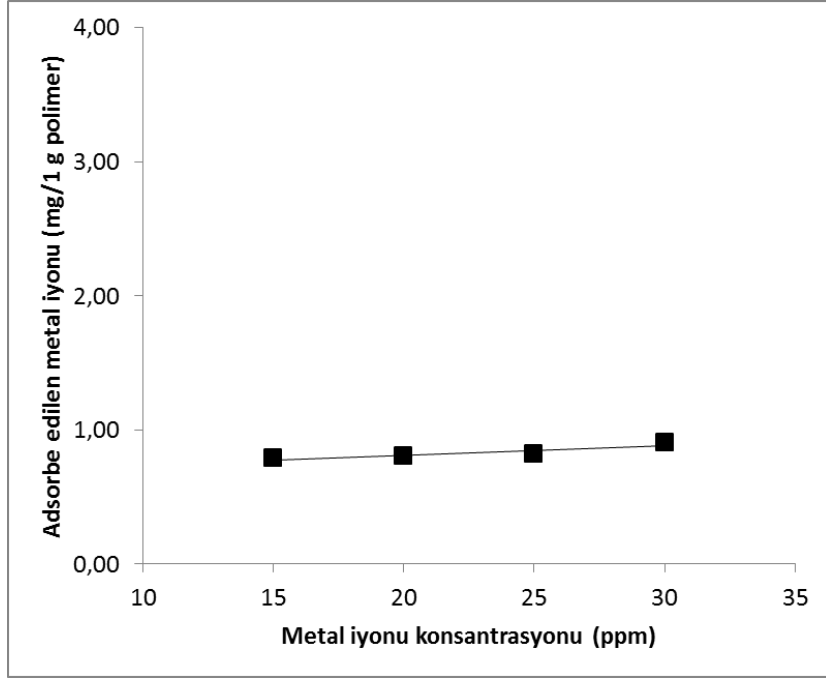
Şekil 28. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



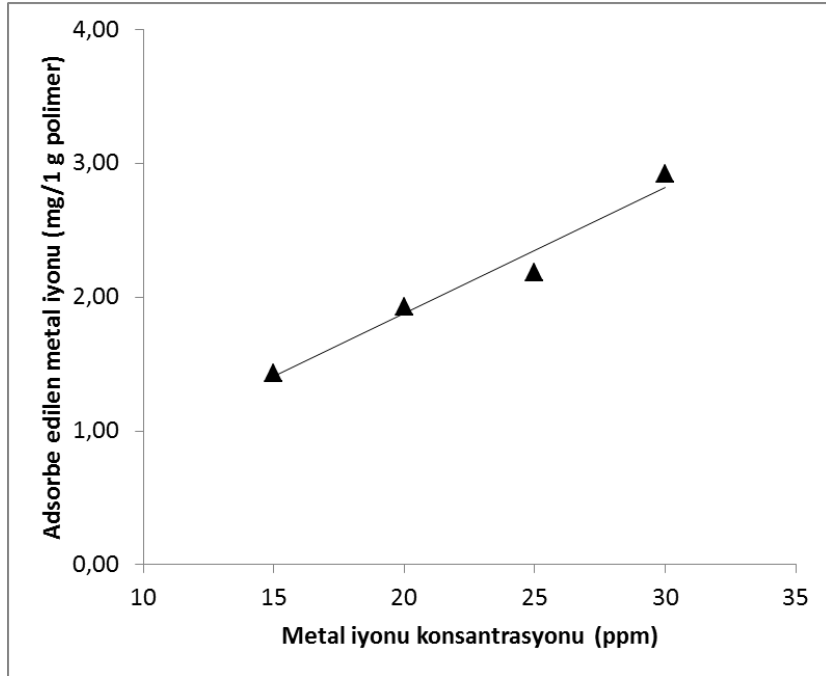
Şekil 29. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Zn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



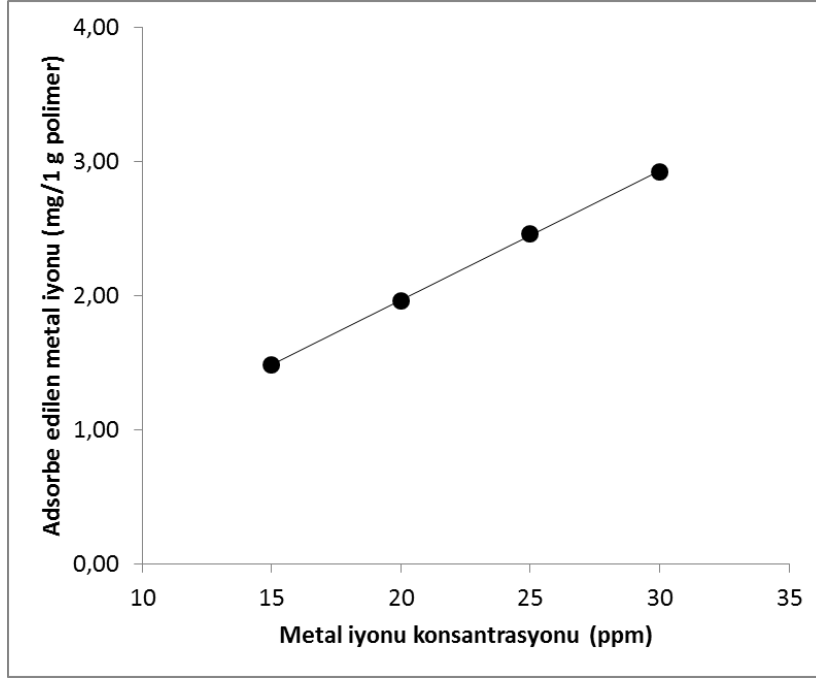
Şekil 30. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Pb^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



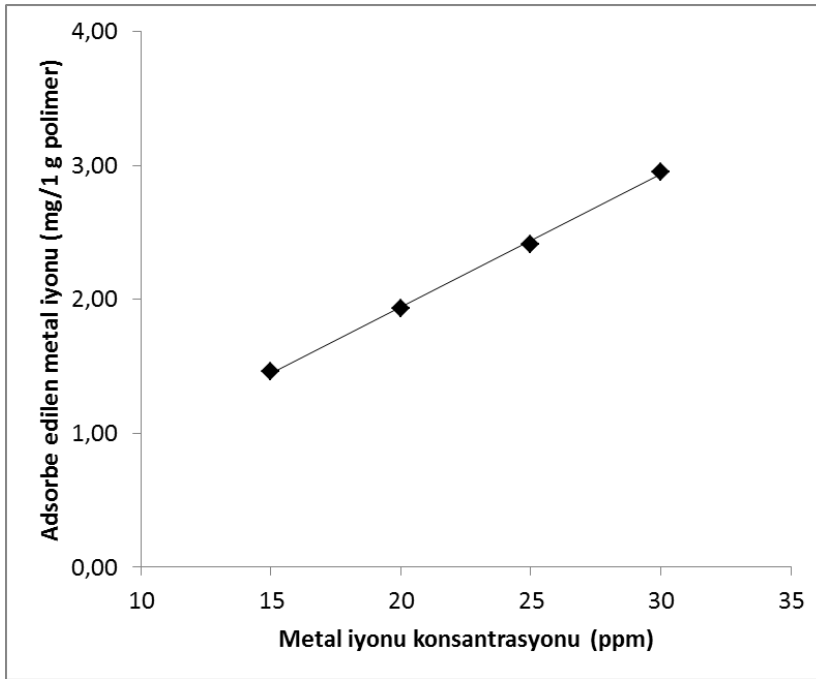
Şekil 31. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cd^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 32. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cr^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 33. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Co^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



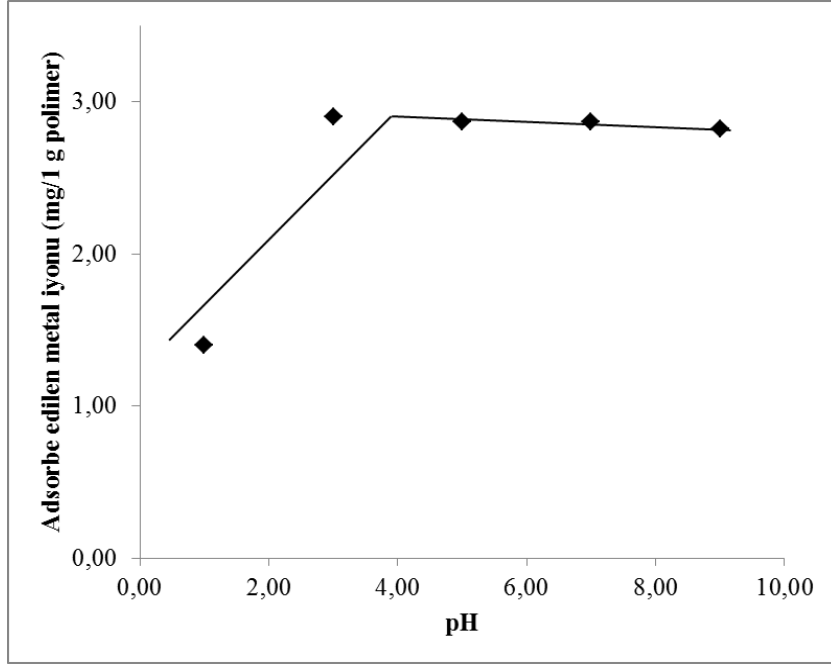
Şekil 34. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Fe^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

2.4.3. pH Etkisi

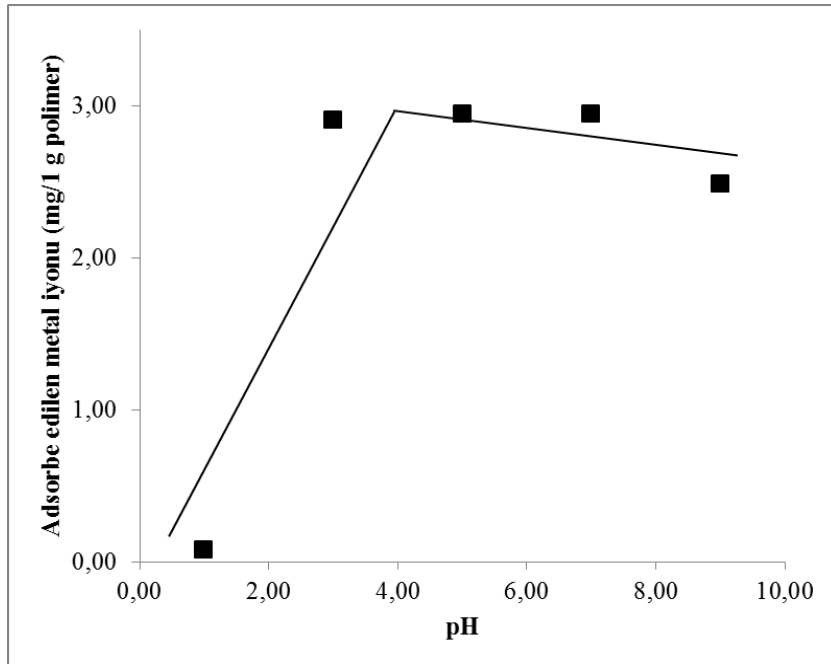
30' ar ppm' lik 10' ar mL ağır metal iyonu (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}) taşıyan çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. Çözeltiler, pH= 1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH' larda (NH_4CH_3COO/NH_3 tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri NH_3 çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra pH' ları hazırlanan her bir çözeltiliye 100 mg polimerik madde [Poli (AA-co-Kry-23-DM)] ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C' de çalkalamaya bırakıldı. Süzüntüden alınan örnekler atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü. Gerekli dönüşümler yapılarak sonuçlar, Tablo 3' te adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer madde üzerinden verildi. Tablo 4' -teki sonuçlar Şekil 35 – 43' te grafik olarak gösterildi.

Tablo 4. Poli (AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbentin pH değişimine karşı ağır metal iyonlardaki adsorpsiyonu (mg/g polimer)

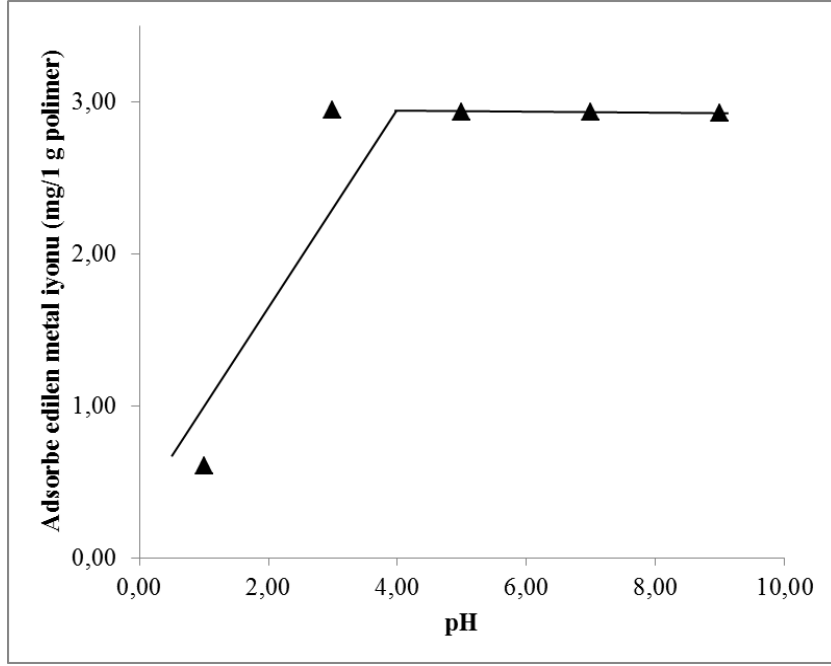
pH	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Co^{3+}	Fe^{3+}
1	1,4005	0,0823	0,6057	0,3518	2,8651	0,6805	1,1067	0,6669	2,5167
3	2,9035	2,9029	2,9421	0,9627	2,9676	0,9268	2,8612	2,9476	2,9225
5	2,8643	2,9451	2,9342	0,9746	2,9406	1,0188	2,6955	2,9482	2,8647
7	2,8683	2,9454	2,9296	1,4291	2,9473	0,9390	2,9220	2,9267	2,9693
9	2,8236	2,4858	2,9246	1,5315	2,7092	0,9892	2,6105	2,8848	2,9339



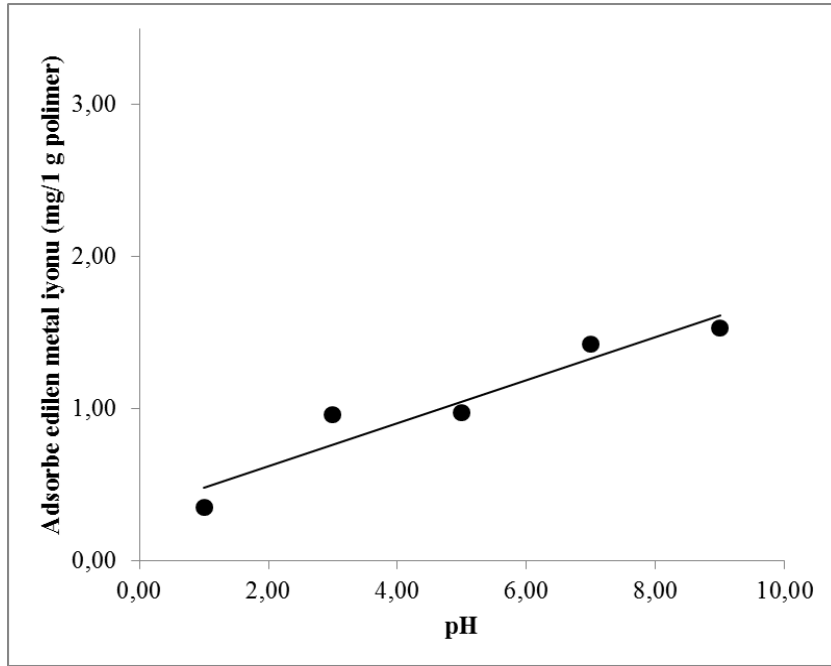
Şekil 35. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Mn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



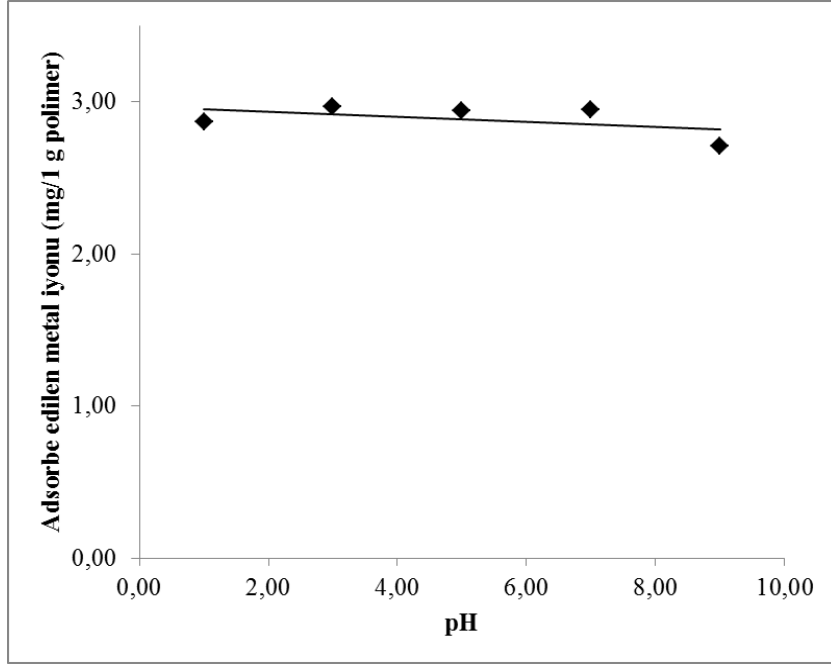
Şekil 36. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Ni^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



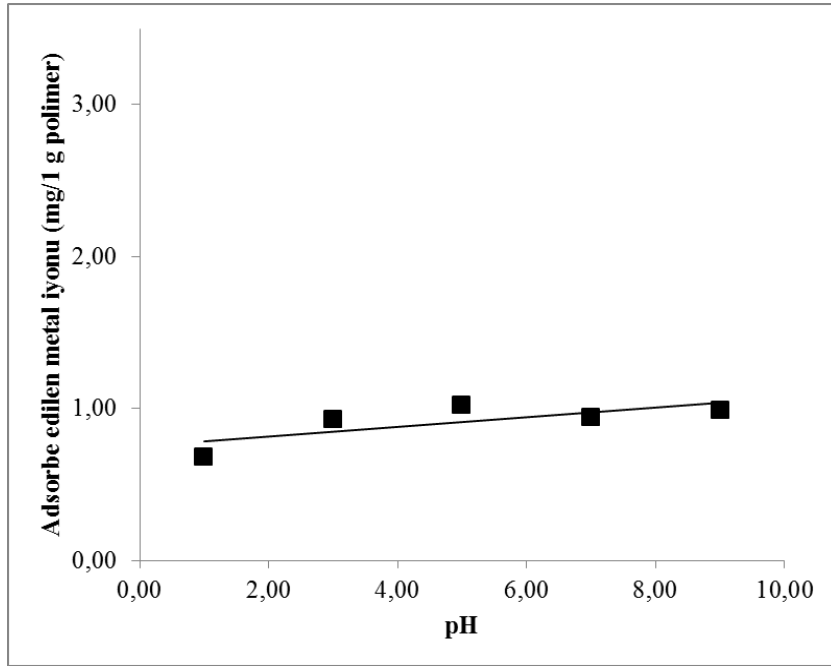
Şekil 37. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



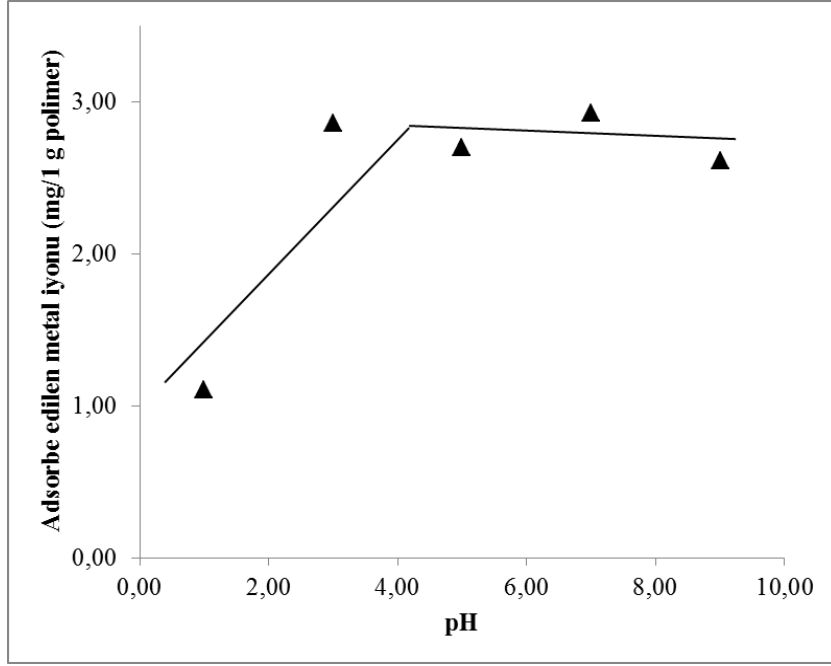
Şekil 38. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Zn^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



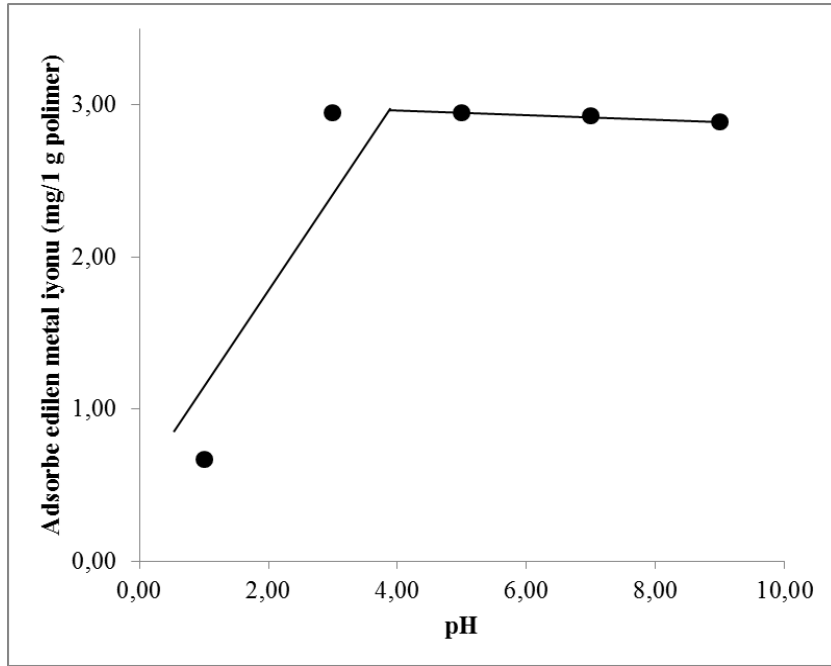
Şekil 39. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Pb^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



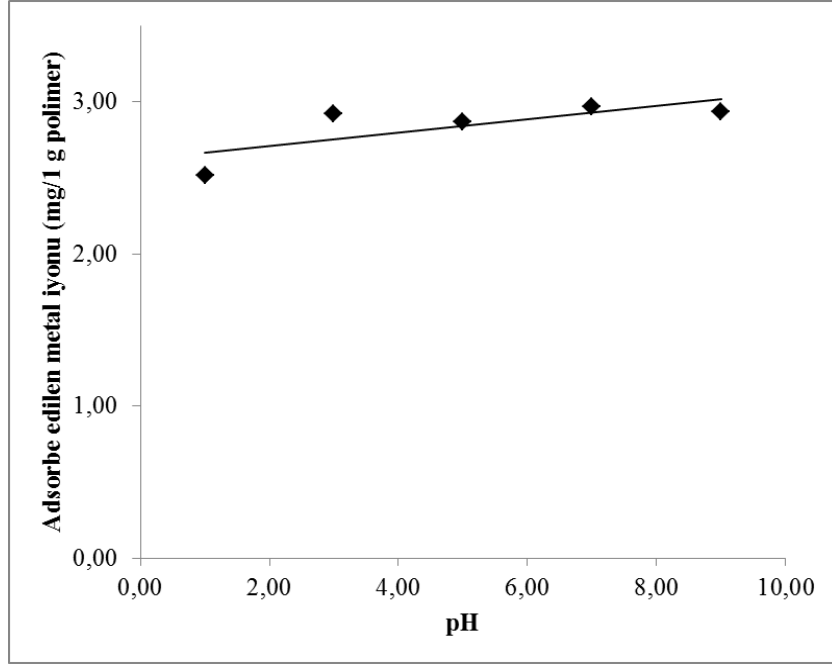
Şekil 40. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cd^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 41. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Cr^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 42. 25°C’de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Co^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 43. 25°C'de Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri üzerinde Fe^{3+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

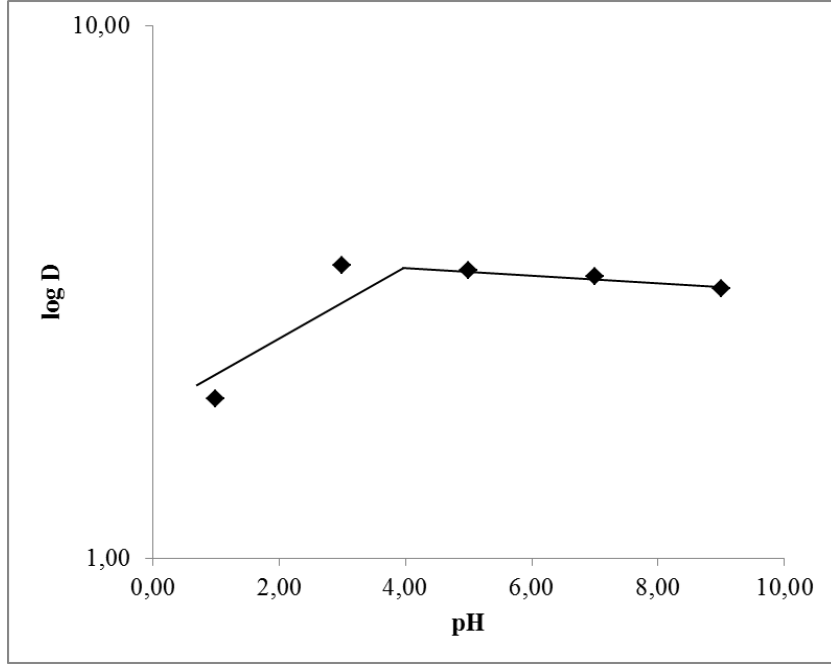
2.4.4. Dağılım Katsayısı

$$D = \frac{\text{Maddenin adsorbe ettiği metal iyonu miktarı (mmol/g)}}{\text{Sulu fazdaki metal iyonu miktarı (mmol/mL)}}$$

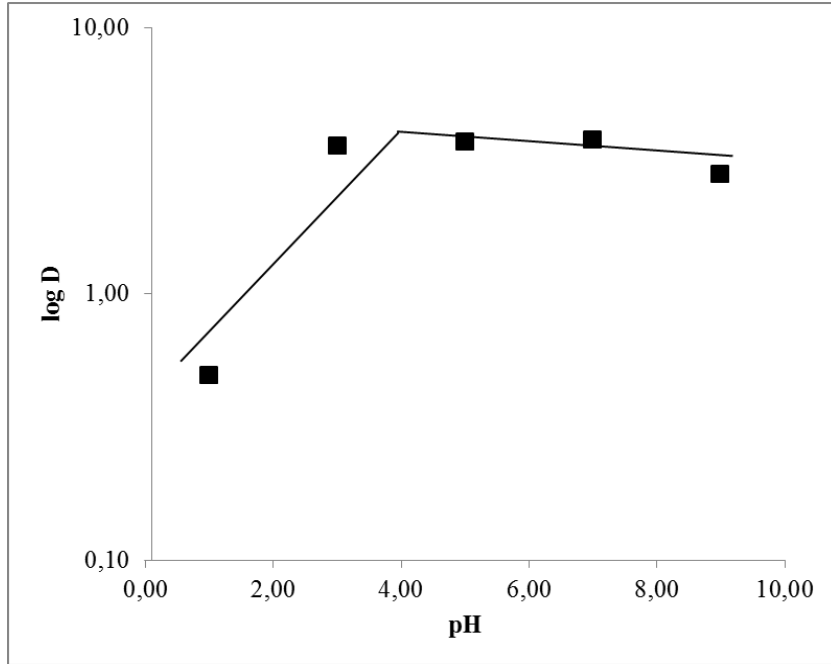
Tablo 5' te, Tablo 4' teki değerler Denklem 2' ye göre dağılım katsayıları hesaplanarak log D değerleri verildi. Tablo 5' te verilen değerler Şekil 44 – 52' de grafik olarak gösterildi.

Tablo 5. pH değişimine karşı log D değerleri

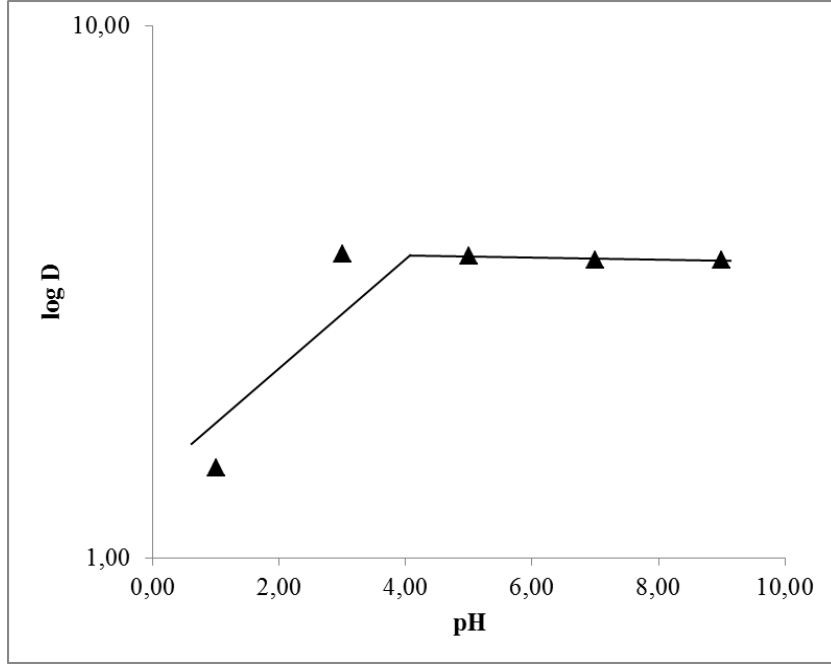
pH	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺
1	1,9876	0,4915	1,4786	1,1802	3,3801	1,5166	1,8042	1,6436	2,7773
3	3,5392	3,6025	3,7228	1,8388	3,9824	1,6797	3,3517	3,7714	3,5849
5	3,4707	3,7295	3,6864	1,7468	3,7917	1,8080	3,0226	3,8087	3,4562
7	3,3756	3,7926	3,6236	2,0892	3,7893	1,6960	3,6030	3,6305	4,0027
9	3,2043	2,8147	3,6260	2,0864	3,0832	1,7333	2,8637	3,3987	3,6681



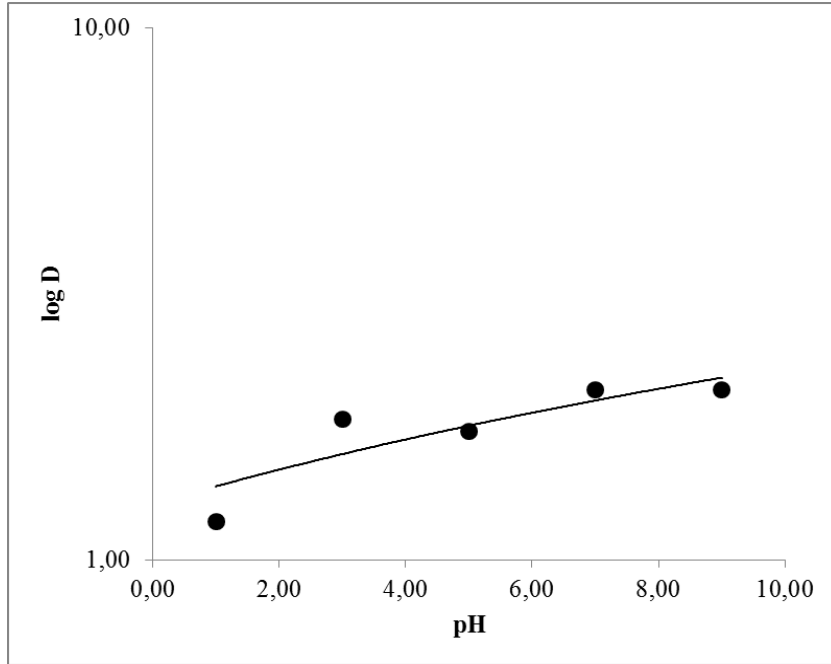
Şekil 44. pH değişimine karşı Mn²⁺ iyonunun log D oranı



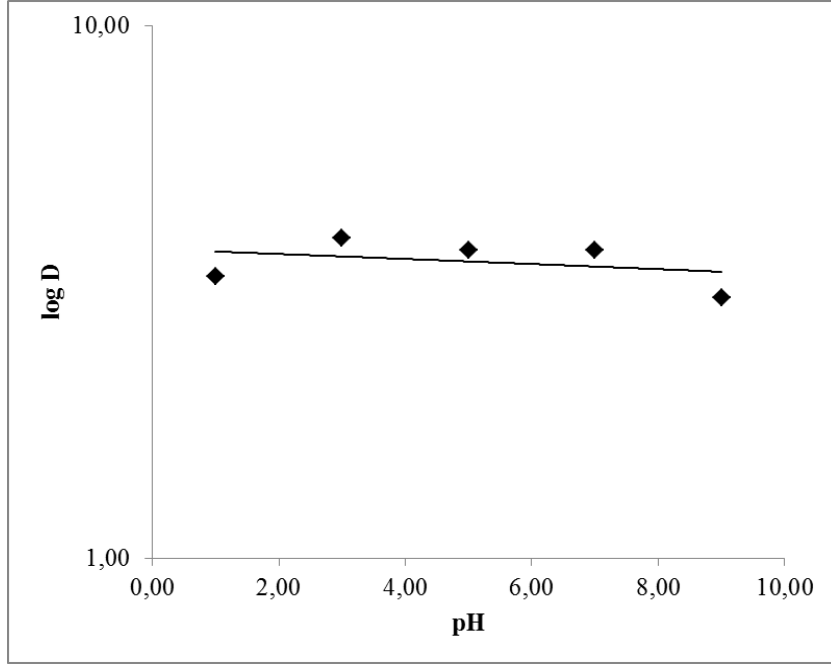
Şekil 45. pH değişimine karşı Ni²⁺ iyonunun log D oranı



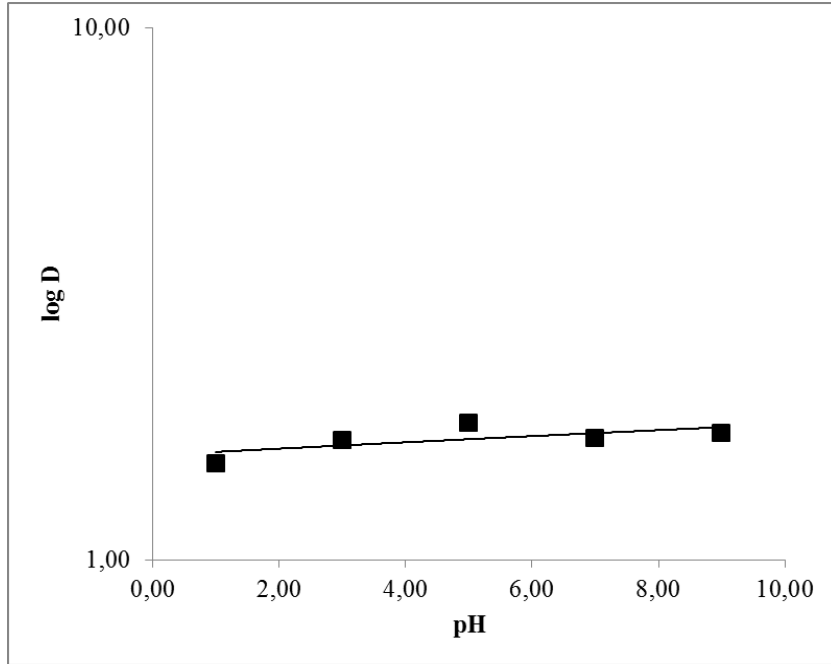
Şekil 46. pH değişimine karşı Cu^{2+} iyonunun log D oranı



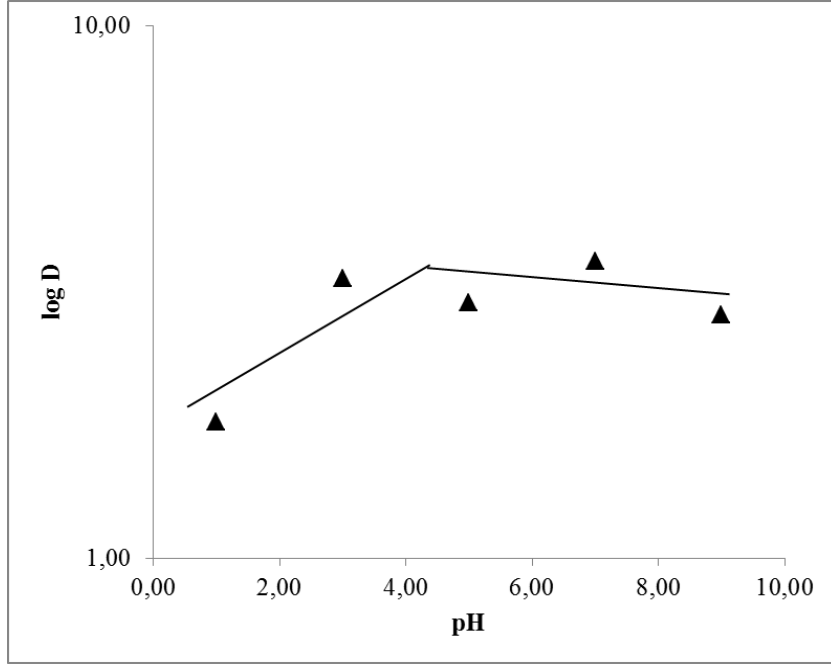
Şekil 47. pH değişimine karşı Zn^{2+} iyonunun log D oranı



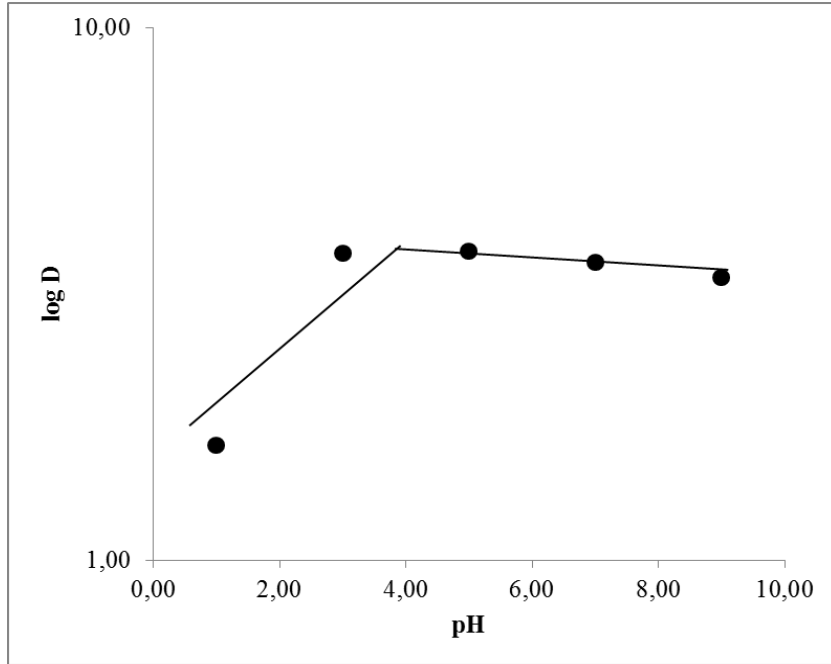
Şekil 48. pH değişimine karşı Pb²⁺ iyonunun log D oranı



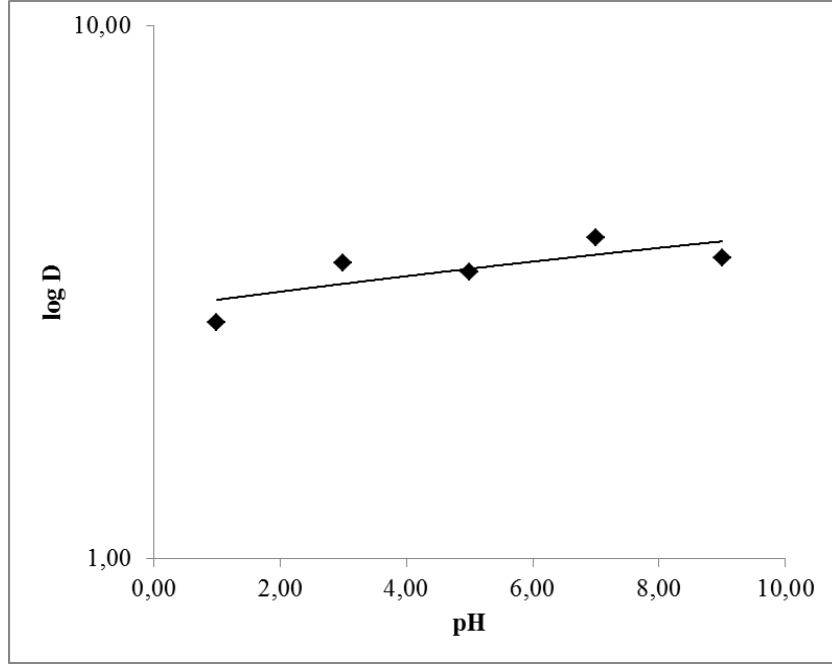
Şekil 49. pH değişimine karşı Cd²⁺ iyonunun log D oranı



Şekil 50. pH değişimine karşı Cr³⁺ iyonunun log D oranı



Şekil 51. pH değişimine karşı Co³⁺ iyonunun log D oranı



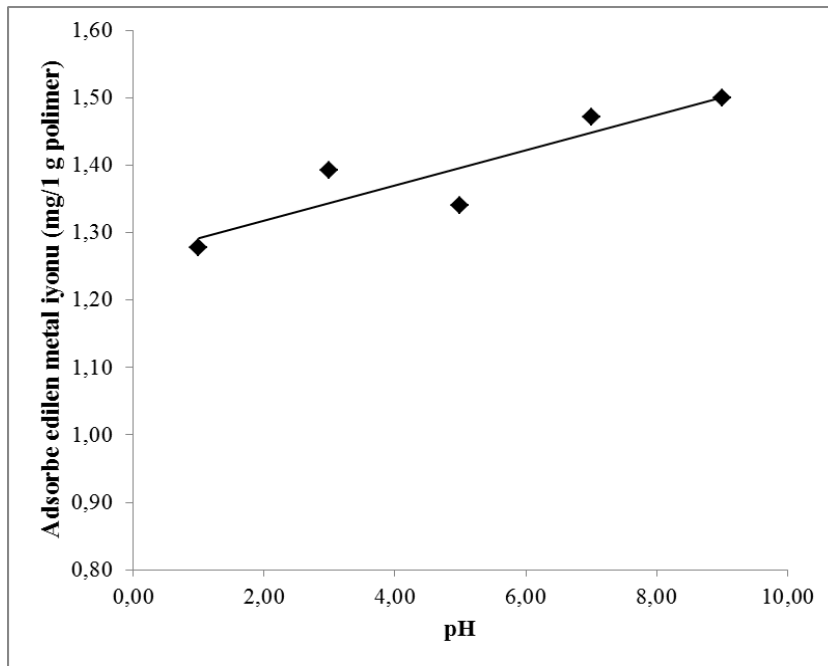
Şekil 52. pH değişimine karşı Fe^{3+} iyonunun log D oranı

2.4.5. Yarışan Adsorpsiyon

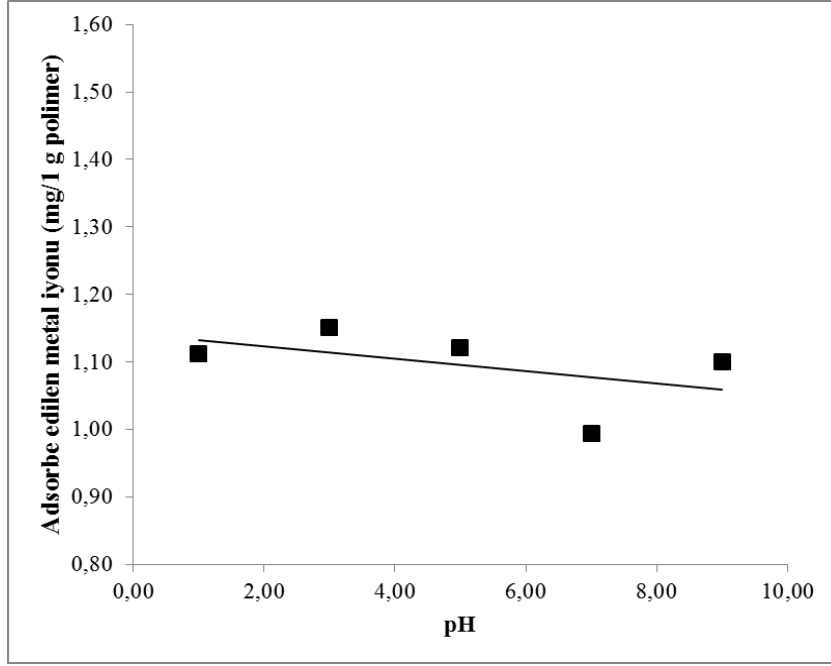
15 ppm' lik Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{3+} ağır metal iyonlarını içeren 10 mL' lik bir karışım hazırlandı. Bu karışım içerisine 100 mg polimer madde [Poli (AA-co-Kry-23-DM)] ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C' de çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler pH=3, 7 ve 9 olarak farklı pH' larda (NH_4CH_3COO/NH_3 tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri NH_3 çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Süzütüden alınan örnekler, atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü. Gerekli dönüşümler yapılarak sonuçlar, Tablo 6' da adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer madde şeklinde verildi. Tablo 6' da verilen değerler Şekil 53 – 57' de grafik olarak gösterildi.

Tablo 6. pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu (mg/g polimer)

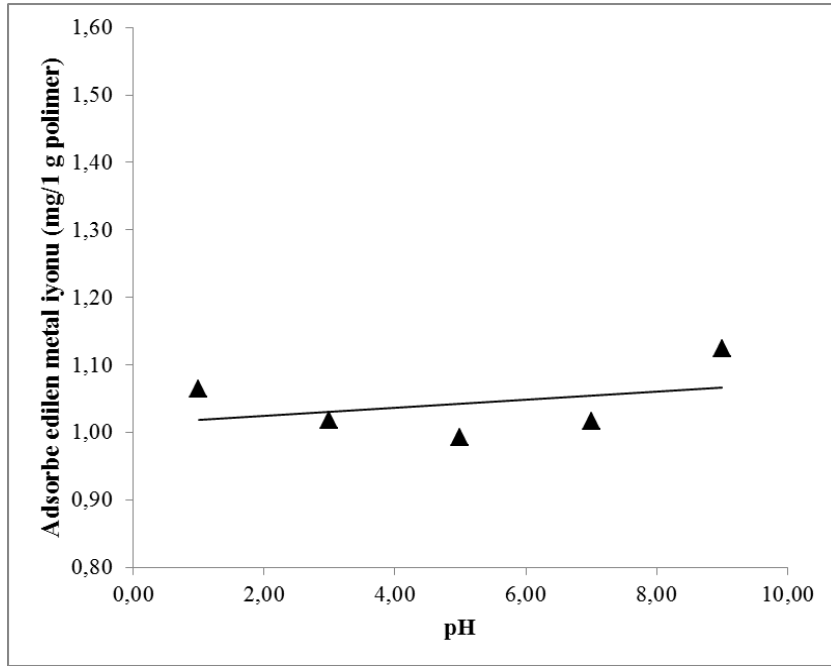
pH	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺
1	1,0523	0,8874	0,8394	0,8577	0,8330
3	1,4679	1,1680	1,0931	1,1260	0,9881
5	1,4606	1,1771	0,9930	1,0840	1,0345
7	1,4745	1,2190	1,1875	1,1897	1,2479
9	1,5000	1,2507	1,1802	1,2149	1,3070



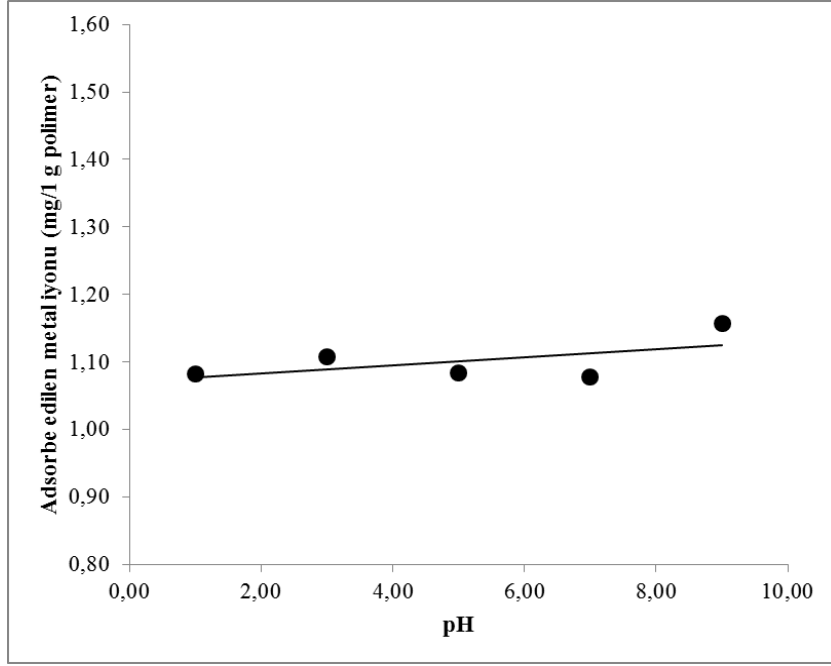
Şekil 53. pH değişimine karşı Cu²⁺ iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu



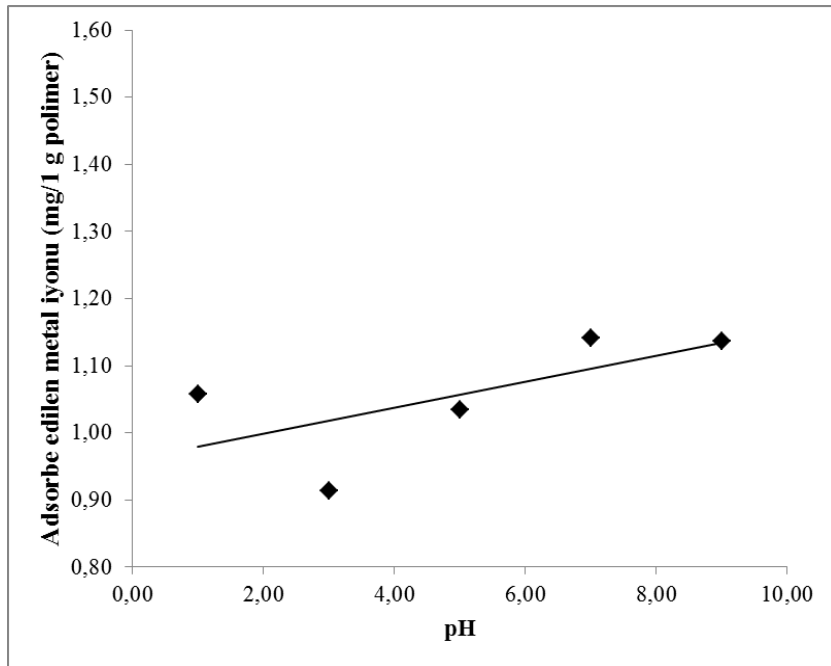
Şekil 54. pH değişimine karşı Zn^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu



Şekil 55. pH değişimine karşı Pb^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu



Şekil 56. pH değişimine karşı Cd^{2+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu



Şekil 57. pH değişimine karşı Fe^{3+} iyonunun Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içerisindeki yarışan adsorpsiyonu

2.4.6. Şişme Deneyleri

Şişme sonuçları q_v değerleri ile verilmektedir. q_v hesaplaması Denklem 1' de verilmiştir.

100 mg polimer madde [Poli (AA-co-Kry-23-DM)] 50 mL deiyonize su içerisine eklenerek 1 gün boyunca 25 °C'de çalkalamaya bırakıldı. Daha sonra şişen polimerik madde adi süzgeç kağıdı üzerinden süzülerek alındı ve hemen tartıldı. Bu denemeler pH=1, 3, 5, 7 ve 9 için ayrı ayrı tekrarlandı (pH ayarlamaları $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$ tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri NH_3 çözeltisi ile sağlandı).

$$d_{\text{polimer}} = 1,2442 \text{ g/mL}$$

$$d_{\text{su}} = 0,9958 \text{ g/mL olarak alınmıştır.}$$

Toluen, kloroform, benzen, T.F.A. ve mutlak alkol içerisinde yapılan şişme deneylerinde herhangi bir şişme olayı gözlenmedi (Tablo 7).

Tablo 7. Değişik pH'larda Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimerinin su içerisindeki şişme (q_v) değerleri

pH	Şişen polimerin toplam ağırlığı (g)	q_v
1	0,4165	4,74
3	0,4472	5,10
5	0,5373	6,16
7	0,6084	7,00
9	0,7891	38,98

2.4.7. Desorpsiyon Oranı

25 °C' de 30' ar ppm' lik 10' ar mL ağır metal iyonu (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}) içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. Her bir çözeltinin pH' ları, pH=7 olacak şekilde $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$ tamponu ile ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Hazırlanan çözeltilerin her birine 100' er mg polimer madde [Poli (AA-co-Kry-23-DM)] ilave edilerek 4 saat süreyle çalkalanması sağlandı. Bu işlem bittikten sonra, adi süzgeç kağıdı üzerinden karışımlar süzülerek iyon adsorbe eden polimerik madde tutuldu ve kurumaya bırakıldı. Süzüntülerin konsantrasyonları ölçülerek polimerik maddenin tuttuğu metal iyonu miktarları tespit edildi. Daha sonra, kurutulan iyon adsorbe etmiş olan polimerik maddeler ayrı ayrı 10 mL 0,1 M HNO_3 çözeltileri (pH=1) içerisine alınarak 25 °C' de 4 saat

çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler sonunda desorpsiyona uğrayan ağır metal iyonları konsantrasyonlarının ölçümleri, atomik absorpsiyon spektrometresinde yapıldı.

$$\text{Desorpsiyon oranı} = \frac{\text{Çözültideki desorbe edilen metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Polimerdeki adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (3)$$

ifadesi ile verilir. Tablo 8' de, desorpsiyon oranı değerleri verilmektedir. Tablo 9' da ağır-metal iyonlarının Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içindeki $\partial \log D/pH$ oranları ($pH > 3$ değerlerde) verilmiştir.

Tablo 8. Bazı ağır-metal iyonlarının Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içindeki desorpsiyon oranları ($pH=1$ 'de 4 saat süre ile)

Metal İyonu	Desorbe miktarı (mg)	Adsorbe miktarı (mg)	Desorpsiyon oranı (%)
Mn ²⁺	0,1125	0,1524	73,8
Ni ²⁺	0,1107	0,1687	65,6
Cu ²⁺	0,0849	0,1144	74,2
Zn ²⁺	0,0536	0,0738	72,7
Pb ²⁺	0,0912	0,1066	85,6
Cd ²⁺	0,1047	0,1325	79,0
Cr ³⁺	0,0880	0,1261	69,8
Co ³⁺	0,0748	0,1085	68,9
Fe ³⁺	0,0341	0,1436	23,7

Tablo 9. Ağır-metal iyonlarının Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri içindeki $\partial \log D/pH$ oranları ($pH > 3$ değerlerde)

Metal İyonu	$\partial \log D/pH$
Mn ²⁺	0,57
Ni ²⁺	0,48
Cu ²⁺	0,30
Zn ²⁺	0,54
Pb ²⁺	0,52
Cd ²⁺	0,24
Cr ³⁺	0,51
Co ³⁺	0,54
Fe ³⁺	0,52

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Kry-23' den vinilleme reaksiyonu sonucu oluşan Kry-23-DM ile akrilik asidin kopolimerizasyonu sonucu çapraz bağlı Poli(AA-co-Kry-23-DM) kopolimeri hazırlandı. Kry-23-DM' in elde edilmesine ait yöntem Bölüm 2.3' te yer almaktadır. Şekil 10 ve Şekil 11' de Kry-23-DM' in FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları görülmektedir.

Şekil 10' daki Kry-23-DM' in FT-IR spektrumuna göre;

1113 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (C-C) gruplarının piklerini,
1614 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in ve akrilik asidin (C=C) gruplarının piklerini,
1762 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (C=O) gruplarının piklerini,
2870-2923 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (-CH ₂ , -CH ₃) gruplarının pikleri göstermektedir.

Şekil 11' deki Kry-23-DM' in ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ : 1.98 ppm	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (s, 6H, -CH ₃) gruplarının piklerini,
δ : 3.02-3.18 ppm	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (m, 8H, N-CH ₂) gruplarının piklerini,
δ : 3.51-3.78 ppm	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (m, 20H, O-CH ₂) gruplarının piklerini,
δ : 4.98-5.17 ppm	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (d, 4H, =CH ₂) gruplarının piklerini göstermektedir.

Kry-23-DM ile akrilik asidin kopolimerizasyonu ile çapraz bağlı Poli(AA-co-Kry-23-DM) kopolimeri hazırlandı. Hazırlanan süperabsorbentin karakterizasyonu FT-IR spektrometresi ile yapıldı. Şekil 14' te süperabsorbent polimer olan Poli(AA-co-Kry-23-DM)' in FT-IR spektrumu yer almaktadır.

Şekil 14' teki Poli(AA-co-Kry-23-DM) kopolimerinin FT-IR spektrumuna göre;

1174 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in (C-O) gruplarının piklerini,
1738 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in ve akrilik asidin (C=O) gruplarının piklerini,
2860-2934 cm ⁻¹ de	:kriptofiks-23-dimetilakrilat (Kry-23-DM)' in ve akrilik asidin (-CH, -CH ₂ , -CH ₃) gruplarının piklerini,
3408 cm ⁻¹ de	:akrilik asidin (-OH) gruplarının piklerini göstermektedir.

Şekil 15' teki Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbentinin TGA termogramından görüldüğü gibi 156 ve 258 °C' de poliakrilik asit polimerinden su ve karbon dioksit ayrışmasına karşılık gelen iki sıcaklık görülmektedir. 417 °C' de süperabsorbent polimer zinciri bozunmaya başlamıştır. 536 °C' nin üzerinde polimerik kısmın % 14.7' si kalmıştır.

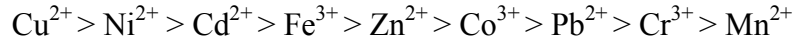
Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbentinin SEM mikrofilmleri Şekil 16' da verilmiştir. SEM görüntülerinden süperabsorbent gözenekli, dallanmış ve pürüzlü yüzeyi görülmektedir. Çapraz bağlı yapıda, polimer zincirleri arasında Kry-23-DM köprü vazifesi görmüş ve poliakrilik asit zincirlerini birbirine bağlayarak mikro gözenekli bir yapı oluşturmuştur.

Poli(AA-co-Kry-23-DM) kopolimerinin sudaki şişme oranları (q_v); pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9' da deneyler yapılarak bulundu. Deneysel sonuçlar, Denklem (1) de yerine konularak q_v değerleri hesaplandı. Poli(AA-co-Kry-23-DM)' in şişme oranları pH 1, 3, 5, 7 ve 9' da sırasıyla 4.74, 5.10, 6.16, 7.00 ve 38.98 olarak bulundu. Poli(AA-co-Kry-23-DM)' in q_v değerleri, pH artışı ile artmaktadır. Süperabsorbent pH artışı ile şişmesi sonucu olarak, adsorbe edilen metal iyonu miktarı da artmaktadır. Bazik ortam pH' larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının Poli(AA-co-Kry-23-DM) ile etkileşimini arttırmaktadır.

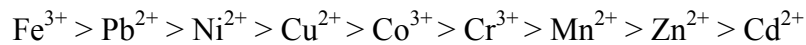
Poli(AA-co-Kry-23-DM)' in metal iyonları ile zamanın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon hızları incelendi. Metal iyonlarının sulu fazdaki başlangıç derişimleri 15 ppm olarak alındı. Ortamın pH' 1, pH=7 olacak şekilde ayarlandı. Değişik zamanlarda sulu çözeltiden alınan örnekler içindeki metal iyonları derişimleri, atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü. Zaman karşı, 1g Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorbe edilen metal iyonu mg miktarları grafiğe geçirilerek adsorpsiyon hızları belirlendi. Şekil 17 – 25' teki grafiklerde ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızları görülmektedir.

Bu şekillerden gözleendiği gibi başlangıçtaki adsorpsiyon hızı yüksek olmakta, belirli bir süre sonra düz bir doğruya ulaşılmaktadır. Bu düz doğru adsorpsiyon dengesine ulaşıldığını göstermektedir. Çalışılan metal iyonları için bu denge zamanı 66'-107' aralığında değişmektedir. Metal iyonlarının adsorpsiyonu, özellikle metal iyonu derişimi yüksek olduğu zaman oldukça hızlıdır. Bu durum sulu-faz ve katı-faz (yani süperabsorbent tanecikleri) arasında yüksek metal iyonu derişimlerinde fazlaca olan itici güce bağlıdır. Metal iyonlarının adsorpsiyon hızları Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} ve Fe^{3+} için sırasıyla 107, 67, 66, 70, 72, 68, 73, 71 ve 69 dakika olarak bulundu.

Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent tanecikleri tarafından metal iyonlarının adsorplanma hızları birbirlerine çok yakın olmalarına rağmen, Cu^{2+} iyonlarına karşı daha fazla ilgi göstermektedir ve diğer iyonlara göre daha hızlı adsorbe edilmektedir. Metal iyonlarının Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorplanma hızı sırası şu şekildedir:



Poli(AA-co-Kry-23-DM) kopolimer taneciklerinin ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi sulu fazdaki metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin bir fonksiyonu olarak ifade edildi. Şekil 26 – 34' teki grafiklerde sulu fazdaki metal iyonları derişimlerine karşı, 1 g Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorbe edilen metal iyonu mg olarak adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Sulu fazdaki metal iyonları derişimleri 15 ppm ile 30 pm arasında değişmektedir. Metal iyonlarının adsorpsiyon miktarları, konsantrasyonlarına göre farklılık oluşturmaktadır. 25-30 ppm arasındaki konsantrasyon aralığında metal iyonlarının adsorpsiyon sırası:



Bu şekillerden Fe^{3+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin diğer iyonlara göre daha yüksek olduğu gözleendi. 30 ppm' lik metal iyonu içeren çözeltilerde Poli(AA-co-Kry-23-DM) tanecikleri tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonu miktarları: Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla 2.9531, 2.9487, 2.9345, 2.9332, 2.9246, 2.9190, 2.8863, 1.4037 ve 0.9071 olarak adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer olarak görülmektedir.

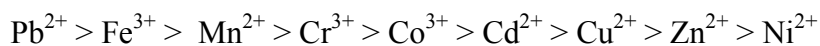
Spesifik çözücüler tarafından metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH' a bağlı olduğu bilinmektedir [67, 68, 69, 70]. Kompleksleştirici reaktifin olması, hidroliz ve metal iyonlarının çökmesi gibi nedenler adsorbe edilen metal iyonlarının derişimlerini etkiler. Bu durum Boomhover [71], Reed [68] ve Matsumoto [67] tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Metal iyonlarının hidrolizi Cr^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} için sırasıyla pH= 4.6;

2.6; 2.9 ve 6.8' de başladığı tespit edilmiştir. Teorik ve deneysel çökme eğrileri, ortamdaki metal iyonlarının derişimine bağı olduğu ve bu pH' ların üstünde çökme başladığını göstermektedir. Bu nedenle, çalışmamızda Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent tanecikleri üzerinden metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek için, farklı pH' lar (1-9 arasını) seçtik. Bu grup deneylerde; ağır metal iyonlarının sulu çözeltideki derişimleri olarak 30 ppm alındı. Şekil 35 – 43' teki grafiklerde değışik pH' larda sulu fazdaki metal iyonları derişimlerine karşı 1 g Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorbe edilen metal iyonu mg olarak pH etkisi görülmektedir. Cd^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri; pH<3 olan ortamlarda, diğere pH' lardaki ortamlarda adsorbe edildiklerinden daha düşük bulundu. Şekillerden de görüleceğı gibi, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonları pH' daki artışla artmakta ve daha sonra düz bir doğru (plato) olmaktadır. Bu plato denge halini ifade etmektedir.

Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından pH<3 ortamlarda pH' a bağı metal iyonlarına karşı ilgi sırası; $Pb^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Co^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ şeklindedir. Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için pH=9' da 1 g Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorbe edilen metal iyonu mg olarak miktarları sırasıyla 2.8236; 2.4858; 2.9246; 1.5315; 2.7092; 0.9892; 2.6105; 2.8848 ve 2.9339 olarak bulundu.

Farklı pH' larda metal iyonlarının sulu faz ve katı faz Poli(AA-co-Kry-23-DM) dağılımını veren dağılıma katsayısı (log D) sonuçları Tablo 4' te yer almaktadır. pH' a karşı log D değıerlerinin hesaplanmasında, Denklem (2) kullanılarak Tablo 3' teki değıerlerden yararlanıldı. Şekil 44 – 52' de grafiklerde log D ve pH arasındaki ilişki görülmektedir. pH=1' in altında Ni^{2+} iyonunun logaritmasının eğrisi negatif bölgeye düşmekte. Metal iyonlarının ($\partial \log D/pH$) değıerleri pH>3 için 0.24 – 0.57 arasında değıişmektedir. Tablo 8' de bu değıişim görülmektedir. Bu durum Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından metal iyonlarının adsorbe edildiğini göstermektedir.

Şekil 44 – 52'deki grafiklerden pH<3 için Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından metal iyonlarının adsorbe edilmesi seçimliliğı aşağıdaki gibi görülür:



pH= 1, 3, 5, 7 ve 9' da Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerde yarışan adsorpsiyon sonuçları Tablo 5' te yer almaktadır. Bu iyonların yarışan adsorpsiyon miktarları, tek metal iyonu durumundaki adsorpsiyonundan farklıdır. pH=7' de Fe^{3+} için tek başına 1.4585 mg/g polimer olduğu halde, yarışan adsorpsiyon durumunda bu miktar

1.4707 mg/g polimer olarak görülmektedir. pH=7' de Cd^{2+} için tek başına adsorpsiyon miktarı 0.7928 mg/g polimer iken, yarışan adsorpsiyon durumunda bu miktar 0.9940 mg/g polimer olarak bulunmuştur. pH=7' de Cu^{2+} için tek başına adsorpsiyon miktarı 1.4791 mg/g polimer olmasına rağmen, yarışan adsorpsiyon durumunda 1.0780 mg/g polimer olarak bulundu. pH=7' de Pb^{2+} için tek başına adsorpsiyon miktarı 1.4972 mg/g polimer iken, yarışan adsorpsiyon durumunda bu miktar 1.1418 mg/g polimer olarak bulundu. pH=7' de Zn^{2+} iyonu için tek başına adsorpsiyon miktarı 0.8318 mg/g polimer olmasına rağmen, yarışan adsorpsiyon durumunda ise bu miktar 1.0164 mg/g polimer olarak bulunmuştur. Fe^{3+} iyonu için her iki durum için fazla bir fark görülmemesine rağmen, diğer iyonlar için söz konusu değildir. Bu durum, yüklü iyon gruplarının birbiri ile etkileşmesine bağlanabilir. İyonlar yarışa girdiğinde, adsorpsiyon sırasını genelleştirmek ve adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını tahmin etmek genellikle mümkün değildir.

Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorbe edilen metal iyonlarının desorpsiyonu için, pH=7' de 30 ppm' lik metal iyonu içeren çözeltilerden elde edilen adsorplanmış miktarların asitli ortamda (pH=1) geri kazanılması incelendi. Sonuçlar, Tablo 7' de görüldüğü gibi Fe^{3+} dışında kalan iyonlar desorpsiyon oranı % 65.6-85.6 arasında değişmektedir. İyon çapları Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla 2.42 Å, 1.34 Å, 1.44 Å, 1.26 Å, 1.60 Å, 1.40 Å ve 1.82 Å (Angström)' dir [72, 73, 74]. Fe^{3+} iyonu için desorpsiyon oranındaki düşüş kompleksleşme eğiliminden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca iyon çaplarının farklılığından da söz edilebilir. Elde edilen desorpsiyon sonuçlarına göre, iyon çapı arttıkça desorpsiyonun arttığı gözlenmektedir.

4. ÖNERİLER

Son yıllarda polimerik adsorbanlar yüksek su tutma kapasiteleri ve tekrar kullanımları dolayısıyla su arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer esaslı adsorban maddelerde gözenekli yapıların oluşturulabilmesi ve bu gözenekli yapıların istenilen büyüklükte ayarlanabilip kontrolünün sağlanması nedeniyle amaca uygun nitelikte adsorbanların üretilmesi süperabsorbent polimerlere olan ilginin artmasını sağlamaktadır.

Poli (AA-co-Kry-23-DM) polimeri, ağır metal iyonlarını adsorbe edebilmesi ve asitli ortamda ağır metal iyonlarını desorbe edebilmesi ayrıca çözücülere karşı dirençli olmasından dolayı analitik olarak tekrar kullanılabilir özelliğine sahip olan bir süperabsorbenttir. Çözeltideki ağır metal iyonu derişimi arttırıldıkça, birim miktarda ki polimer içinde adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarda belirli bir oranda artmaktadır. Desorpsiyon oranını arttırmak için HNO_3 derişiminin arttırılması yolu izlenerek ortamın pH' ı ($pH < 1$ olacak şekilde) düşürülebilir.

Polimer; tolüen, kloroform, benzen, TFA, aseton ve karbontetraklorür gibi çözücülerde çözünmediği gözleendiği için çözücüler içerisinde havanın neminden dolayı oluşan suyun uzaklaştırılması amacı ile de kullanım alanı bulabilir. Ayrıca; çocuk, hijyen ve yetişkin bezlerinde yüksek su tutma özelliğine sahip olması bakımından da kullanım alanı bulması mümkündür.

5. KAYNAKLAR

1. Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, İnkılap Kitapevi, Ankara, 1987, 1-199.
2. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2004.
3. Francis, S., Kumar, M., and Varshney, L., Radiation Synthesis of Superabsorbent Poly(acrylic acid)–Carrageenan Hydrogels, Radiation Physics and Chemistry, 69 (2004) 481.
4. Öztürk, T., Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
5. Baysal, B., Polimer Kimyası ,İTÜ Yayınları, 1981.
6. Yıldız, U., Makromonomerik Azo Başlatıcıların (makroazoinimerler) Kütle ve Emülsiyon Polimerizasyonu., Doktora Tezi , K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1998.
7. Savaşkan, S., Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 1994.
8. Martens, P. and Anseth, S., Characterization of Hydrogels Formed From Acrylate Modified Poly(vinyl alcohol) Macromers, Polymer, 41 (2000) 7713.
9. Bajpai, A.K. and Shrivastava, M., Crosslinking Polymer Gels, Journal of Science Education and Technology, 60 (2001) 131.
10. Kunzler, J., F., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2, 1992, 691.
11. Hazer, B. and Savaskan, S., Cross-linked Multicomponent Copolymers with Macromonomer Peroxyinitiators (MMPI), Eur. Polymer J., 34, 5-6 (1998) 863-870.
12. Devine, M.D. and Higginbotham, C.L., The Synthesis of A Physically Crosslinked NVP Based Hydrogel, Polymer, 44 (2003) 7851-7860.
13. Devine, M.D., and Higginbotham, C.L., Synthesis and Characterisation of Chemically Crosslinked NVP Based Hydrogel, European Polymer Journal 41 (2005) 1272-1279.
14. Yılmaz, S.S., Kul, D., Erdöl, M., Özdemir, M. and Abbasoğlu, R., Synthesis of A Novel Crosslinked Superabsorbent Copolymer with Diazacyclooctadecane Crown Ether and Its Sorption Capability, European Polymer Journal, 43 (2007) 1923-1932.

15. Karadağ, E. and Saraydın, D., Swelling Studies of Water Retainer Acrylamide/crotonic Acid Hydrogels Crosslinked by Trimethylpropane Triacrylate and 1,4-butanediol Dimethacrylate, Polymer Bulletin, 48 (2002) 299-307.
16. Wu, S., Li, H., Chen J., P. and Lam, K., Y., Modeling Investigation of Hydrogel Volume Transition, Macromolecular Theory and Simulations, 13 (2004) 13-29.
17. Erdöl, M., Crown Eterli Çapraz Bağlı Süperabsorplayıcı Bir Polimerin Eldesi ve Analitik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1999.
18. Dorkoosh, F.A., Brussee, J., Verhoeff, J.C., Borchard, G., Rafiee-Tehrani, M. and Junginger, H.E., Preperation and NMR Characterization of Superporous Hydrogels (SPH) and SPH Composites, Polymer, 41 (2000) 8213-8220.
19. Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F. and Pis, J.J., Removal of Naphthalene from Aqueous Solution on Chemically Modified Activated Carbons, Wat. Res., 41 (2007) 333-340.
20. Buchholz, F.L. and Graham, A.T., Modern Superabsorbent Polymer Technology, Wiley-VCH, New York, (1998) 97-217.
21. Brannon-Peppas, L. and Harland, R.S., Absorbent Polymer Technology, Elsevier, Amsterdam, 1990, 9-99.
22. Bulut, Y., Akçay, G., Elma, D. and Serhatlı, İ.E., Synthesis of Clay-based Superabsorbent Composite and Its Sorption Capability, Journal of Hazardous Materials, 171 (2009) 717.
23. Kern, W., Kunststoffe, 28, 1938, 257-259.
24. Katchalsky, A., Lifson, S. and Eisenberg, H., Equation of Swelling for Polyelectrolyte Gels, J. Poly. Sci., 7 (1952) 571.
25. Kuhn, W., Hargitay, B., Katchalsky, A. and Eisenberg, H., Reversible Dilation and Contraction by Changing The State of Ionization of High-polymer Acid Networks, Nature, 165 (1950) 514.
26. Bashaw, R. N. and Harper, B. G., US Patent, 3 (1966) 299,769.
27. Harper, B. G., Bashaw, R. N. and Aktins, B. L., French Patent, 1 (1968) 534,771.
28. Harper, B. G., Bashaw, R. N. and Aktins, B. L., US Patent, 3 (1972) 103,699.
29. Harmon, C., US Patent, 3 (1972) 670,731.
30. Nishizawa, K., Shirase, T. and Mizutani, H., US Patent, 4 (1981) 306,559.

31. Obenski, B., *Nonwovens Industry*, 25 (II), 1994, 44-45.
32. Zohuriaan-Mehr, M.J., *Super-Absorbents (in Persian)*, Iran Polymer Society, 2006.
33. Zohuriaan-Mehr, M.J. and Kabiri, K., *Superabsorbent Polymer Materials: A Review*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2008.
34. Tsubakimoto, T., Shimomura, T. and Kobayashi, H., Japanese Patent, JP 62149335, 1987.
35. Shimomura, T. and Namba, T., In *Superabsorbent Polymers: Science and Technology*, ACS Symposium Series # 573, Buchholz, F. L. and Peppas, N. A., Eds. The American Societi: Washington, DC., 1994.
36. Polle, H., European Patent, EP 375685, 1990.
37. Kobayashi, H., Okamura, K., Sano, Y. and Shimomura, T., World Patent, WO 8810001, 1988.
38. Sheu, J. J., US Patent, 5 (1992) 115-163.
39. Dhodapkar, R., Rao, N.N., Pande, S.P., Nandy, T., and Devotta, S., Adsorption of Cationic Dyes on Jalshakti[®], Super Absorbent Polymer and Photocatalytic Regeneration of The Adsorbent, *Reactive & Functional Polymers* 67 (2007) 540–548.
40. Degauw, A. M., Prins, J. and Dingerms, J., European Patent, Application, EP 68530, 1983.
41. Ericksen, P. H., Nguyen, H. V., Oczkowski, B. and Olejnic, T. A., European Patent, EP 40087, 1981.
42. Mathur, A.M., Moorjani, S.K. and Scranton, A.B., Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review, *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys*, C36 (1996) 405-430.
43. Kauffman, G. B., Products of Chemistry, California State University, Fresno, CA 93740, *Journal of Chemical Education*, 73 (1996) 512-515.
44. Pedersen, C. J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7017.
45. Pedersen, C. J., and Frensdorff, H. K., *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 1972, 11-16.
46. Pedersen, C. J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2495–2496.

47. Kantekin, H., Yeni (E,E)-Dioksimlerin Mono ve Hetero-trinükleer Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1998.
48. Lindy, L.F., The Chemistry of Macrocyclic Complexes, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
49. Christensen, J.J., Eatough, D.J. and Izatt, R.M., The Synthesis and Iyon Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compound, Chem. Revs., 74 (1974) 351-384.
50. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smith, C.J. and Veenstra, M.I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
51. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulphides, J. Org. Chem., 36 (1971) 254-257.
52. Beer, P.D., The Synthesis of a Novel Schiff Base (Crown Ether) Ligand Containing Recognition Sites for Alcaly and Transition Metal Guest Cation, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1678-1680.
53. Schrauzer, G.N. and Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
54. Frensdorff, H.K., Stability Constant of Cyclic Polyether Compleyes with Univalent Cations, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 600-606.
55. Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J. and Eatough, D.J., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Melson, G.A., Ed., Chap. 3, Plenum Press, New York, 1977.
56. Christensen, J.J., Eatough, D.J. and Izatt, R.M., Chem. Rev., 1974, 74-351.
57. Yamaguchi, K. and Kubiniwa, H., Studies of Snythetic Ionophores, Bull. Chem. Soc., Jpn., 68 (1995) 315-321.
58. Wada, F., Hiramoya, H. and Nmiki, H., New Aplications of Crown Ethers, II-Synthesis of 4'-Formyl-Benzocrown Ethers, Bull. Chem. Soc., Jpn., 53 (1980) 1473-1474.
59. Yıldız, A., ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1993.
60. Alkemade, C.Th.J., Fundamental Aspects of Decomposition, Atomization and Excitation of The Sample in The Flame, In: Dean, J.A. and Rains T.C., Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, I. Theory, Marcel Dekker, New York, 1969.

61. Alkemade C.Th.J., Proceedings of Tenth Colloquium, Spectroscopicum Internationale, Spartan Books: Washington, D.C., 1963.
62. Walsh, A., Atomic Absorption Spectroscopy, 1969.
63. Welz., B., Atomik Absorption Spectrometry, Second Ed., VCH Verlagsgessellschaft, Weinheim, 1935, 19-349.
64. Gündüz, T., İnrümentel Analiz, Gazi Kitapevi, Ankara, 2004.
65. Allinger, N., Kollman, P., Jorgensen, W., Karplus, M., Poljack, J.R. and Huber, R., et al., Hyperchem, Version 6.0, USA: Hypercube, 2000.
66. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, T. Jr., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Startmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanow, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., Gaussian Inc Wallingford, CT, 2004.
67. Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using The Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions, Sep. Sci. Technol., 28 (1993) 2179.
68. Konishi, Y., Asai, S.S., Midoh, Y. and Oku, M., Recovery of Zinc, Cadmium, and Lanthanum by Biopolymer Gel Particles of Alginic Acid, Sep. Sci. Technol., 28 (1993) 1691.
69. Reed, B.E. and Nonavinakere, S.K., Metal Adsorption by Activated Carbon: Effect of Complexing Ligands, Competing Adsorbates, Ionic Strength and Background Electrolyte, Sep. Sci. Technol., 27 (1992) 1985.
70. Çorapçioğlu, M.O. and Huang, C.P., The Surface Acidity and Characterization of Some Commercial Activated Carbons, Carbon, 25 (1987) 569.
71. Boomhower, A.E., M.Sc. Thesis, University of Delaware, 1982.
72. Cotton, F.A. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, London, Interscience Publishers, 1962.

73. Marcus, Y., Ionic Radii in Aqueous Solutions, Chem. Rev., 88 (1988) 98-1475.
74. Yang, J. and Volesky, B., Biosorption of Uranium on Sargassum Biomass, Water Res., 33 (1999) 3357-3363.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Çanakkale’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çanakkale’de tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisansa kabul edildi. Orta derece İngilizce bilmektedir.