

ÖNSÖZ

Öncellikle bu çalışmada bana kendisiyle çalışma fırsatı vermiş olan ve gerek çalışma gerek yazım aşamasında bana hiçbir yardımı esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Bahire Filiz Şenkal' a, ayrıca çalışmamın her aşamasında bana destek veren Fiziksel Kimya Ana Bilim Dalı araştırma görevlisi Erdem Yavuz' a, tezimin yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Dürdane Erkal ' a ve Kerim Çoban' a, öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve yaşamımın her anında benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2006

Fatih BİLDİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1 Çözelti Fazında Ayırma ve Saflaştırma	3
2.1.1 Ayrımsal damıtma	3
2.1.2 Çöktürme ve kristallendirerek ayırma	3
2.1.3 Ekstraksiyon	3
2.1.4 Yakalama reaktifi kullanma	4
2.2 Fonksiyonlu Polimerlerin Özellikleri	4
2.2.1 Çapraz bağlanma oranının değiştirilmesi	5
2.2.1.1 Mikroporoz reçineler	6
2.2.1.2 Makroporoz reçineler	6
2.2.1.3 Makroretiküler reçineler	6
2.2.1. Farklı çözücü kullanmak	6
2.2.2 Uzun yan zincir kullanmak	7
2.2.3. Faz transfer katalizörü kullanmak	7
2.3 . Jeller	7
2.4. Tekstil Atık Sularında Boya giderilmesi	9
2.4.1. Polimer – Boya etkileşimi	11
2.5 Boya Giderilmesinde Polimerik Sorbentlerin Kullanımı	12
3. DENEYSEL KISIM	13
3.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler	13
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	13
3.1.2 Kullanılan malzemeler	13
3.2 Polistiren Kürelerin Hazırlanması	13
3.2.1 Polistiren kürelerin klorosülfonlandırılması	14
3.2.1.1 Klorosülfolanmış poli (stiren) kürelerin klor içeriğinin Saptanması	14
3.2.1.2 Civa (II) rodanür metodu	14
3.2.1.3. Reaktiflerin hazırlanması ve CI iyonunun spektrofotometrik olarak Belirlenmesi	15
3.3. Reçinenin Sülfamidasyonu	15
3.4 Poli(Glisidil Metakrilat)ın Aşılama (Graft) Reaksiyonu	15

3.4.1. Epoksit içeriğinin belirlenmesi	16
3.5. Dietilamin ile Epoksit İçeren Reçinenin Modifikasyonu	16
3.6. Amin İçeriğinin Belirlenmesi	16
3.7. Tetraallil Amonyum Bromürün Hazırlanması	17
3.8. N-vinil imidazol Tetra Allil Bromür Jelinin Hazırlanması	17
3.8.1. Polivinil İmidazol jelinin şişme denemesi	17
3.9. Polimerlerin Maksimum Boya Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi	17
.9.1. Eser Miktarda Boyanın giderilmesi kinetik olarak incelenmesi	17
3.10 . Jelin Rejenerasyonu	18
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	19
4.1.Klorosülfonlanmış Polistiren Reçinenin Hazırlanması	19
4.1.1. Reçinenin Sülfonamidlendirilmesi	19
4.1.2. Reçinenin ATRP polimerizasyonu ile GMA'nın reçineye aşılması	20
4.1.3. Reçineye Ter- Amin Gruplarını Bağlanması	21
4.2.Tetra Allil Amonyum Bromürün Hazırlanması	21
4.2.1. Poli(N- vinil) imidazol hidrojelinin hazırlanması	22
4.2.2.Polivinil İmidazol hidrojelinin şişme denemesi	22
4.3. Polimerlerin Maksimum Boya tutma Kapasitesinin Belirlenmesi	24
4.4. Eser Miktarda Boyanın Giderilmesi (Kinetik Denemesi)	25
4.5.Sonuçlar	28
5.KAYNAKLAR	29
6.ÖZGEÇMİŞ	33

KISALTMALAR

P	: Çapraz Bağlı Reçine
DVB	: Divinil benzen
FT- IR	: Fourier Transform İnfared
UV- VIS	: Mor Ötesi Görünür
CB	: Kongo Kırmızısı
CR	: Metil Oranj
NMP	: 2-metil-1-pirolidon
TAB	: Tetraallil Amonyum Bromür
GMA	: Glisidil Metakrilat

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.4. Boya Giderme için Kullanılan Günümüz Teknolojileri (Fiziksel ve/ veya Kimyasal Prosesler Dahil)	10
Tablo 4.1. Hidrojel ve reçinenin maksimum boya tutma kapasiteleri	24
Tablo 4.2. pH 'a bağlı jel ve reçinenin maksimum boya tutma Kapasiteleri	25

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1: Hidrojelin şişme kinetiği	23
Şekil 4.2: Hidrojelin boya ile etkileşimi	25
Şekil 4.3: Reçinenin boya ile etkileşimi	26
Şekil 4.4: Polimerik sülfonamidin FT-IR spektrumu	26
Şekil 4.5: Poli (GMA) aşılınmış reçine	27
Şekil 4.6: Tersiyer amin modifiye reçine	27

POLİ(N-VİNİL) İMİDAZOL JELİNİN VE SULFONAMİD ESASLI TERSİYER AMİN İÇREN REÇİNESİNİN SENTEZİ İLE BOYALARIN GİDERİLMESİNDE KULLANIMI

ÖZET

Tekstil endüstrisinin en büyük sorunlarından biri boya atıklarının uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla çeşitli sorbentler aktif karbon, modifiye çitosan ve bazı yüzey modifiye zeolitler boya artıklarının uzaklaştırılmasında kullanılmışlardır. Her ne kadar aktif karbon organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılsa da düşük adsorpsiyon kapasitesi olması, rejenerasyonunun uygun ve düşük maliyetle olması gerekmektedir.

Boya giderilmesinde bir çok sorbent denenmiştir. Ancak bu maddelerden birçoğu rejenere edilmedikleri için okalıptüs kabuğu gibi bir kere kullanılıp atılmaktadır. Reaktif boyaların selüloz, pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu gibi kuaternize organik maddelerle adsorpsiyon kapasitesi 60-420 mg arasında değişmekte olup rejenerasyonları ile ilgili başarılı sonuç alınamamıştır.

Polimer ve boyanın etkileşimiyle polimer-boya kompleks oluşumunun pek çok ilginç ve önemli özelliği vardır. Kulombik, hidrofobik ve sterik etkileşimler, kompleks oluşumunu sağlayan termodinamik ve dinamik etkilerdir. Hidrojellerin boyayla etkileşimleri ise en önemli unsurdur.

Bu çalışmamız için iki farklı çapraz bağlı polimerik sorbent sentezlenerek bu polimerlerin boyaların giderilmesinde kullanımı incelenmiştir.

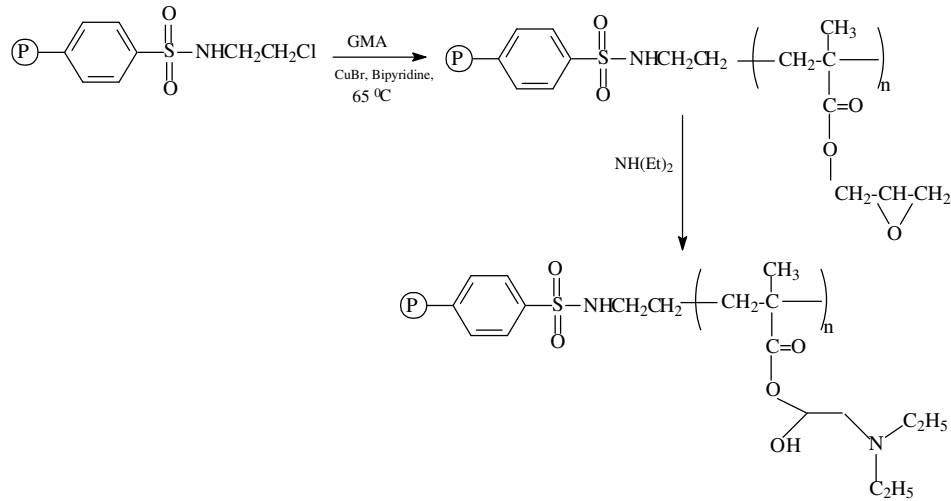
1) Tersiyer amin içeren reçine esaslı sülfonamid hazırlanması

Çapraz bağlı polimerik reçinelerin üzerine aşılınmış lineer polimerler, reçinenin çözücü ile etkileşmesini ve fonksiyonel grup taşıyan yan zincirlerin esnekliğinin birleşmesinden dolayı sayısız uygulama alanına sahip olur.

Son yıllarda yüzey reçine ATRP (atom transfer radikal polimerizasyon) tekniği ile polimer yüzeyine aşılama yapılabilmektedir.

Bu çalışmada ATRP metodu kullanarak 2-kloroetil sülfonamid grupları üzerinden poliglisidil metakrilat reçine üzerine aşılınmıştır.

Reaksiyon dietil aminin aşırısıyla muamele edildiğinde 2.5 mmol.g^{-1} tersiyer amin içeren amin fonksiyonu elde edilmiştir.

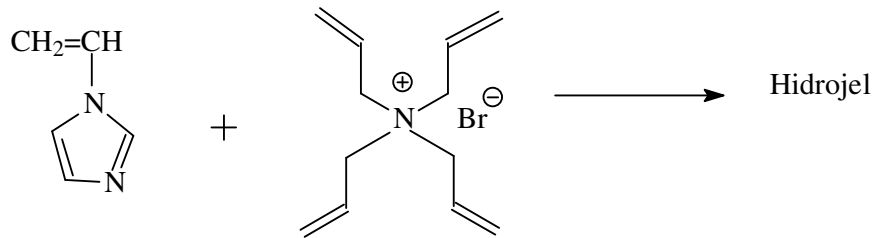


Şekil 1

Sonuçta yapısında tersiyer amin grubunu içeren reçine sulu ortamlardan boyanın giderilmesi için uygun bir malzemedir.Çünkü tersiyer amin grupları boya moleküllerine karşı yüksek reaktiviteye sahiptir.

2) Poly (N-vinil) imidazol hidrojelinin hazırlanması

Poli (N-vinil) imidazolun kopolimerizasyonu suda (%10) oranında TAB içeren $K_2S_2O_8$ başlatıcısı kullanarak $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de hazırlanmıştır. Rigid jel homojen ve şeffaftır. Çapraz bağlı polimerin yapısı şekil 2 de verilmiştir.



Şekil 2

Aniyonik Boyaların Giderilmesi

Boyaların giderilmesi deneylerinde, şişmeye bırakılan jel örnekleri (2 gr boya / 50 ml) boya çözeltileri ile oda sıcaklığında etkileştirilmiştir.Kolorimetrik metotla boya bağlama kapasiteleri belirlenmiştir.Boya bağlama kapasiteleri Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo1.Hidrojel ve reçinenin boya adsorpsiyon kapasiteleri

Boya	Kapasite		λ_{max} (nm)
	(g boya/g reçine)	(g boya/ g jel)	
Chalgone	0.98	1.88	545
Everzol Black	1.00	1.93	598
EverzolRed 3BS	1.10	1.84	541

Ayrıca boyaların farklı pH ortamlarındaki boya tutma kapasiteleri de incelenmiştir. Geniş pH aralığında polimerlerin kullanılabilmesi önemli bir noktadır. pH' a bağlı olarak kapasiteler çok büyük farklılık göstermemektedirler. Polimerlerin endüstriyel kullanımları bakımından önemlidir .

Tablo 2. pH 'a bağlı jel ve reçinenin maksimum boya tutma kapasiteleri

Boya	pH	Kapasite	
		(g boya / g jel)	(g boya / g reçine)
Everzol black	2.0	0.12	0.05
	4.0	0.66	0.81
	8.0	0.90	0.89
Everzol red	2.0	0.10	0.09
	4.0	0.56	0.56
	8.0	0.87	0.87
Calgon	2.0	0.39	0.22
	4.0	-	-
	8.0	0.80	0.71

Polimerlerin boya tutma kinetikler

Boyaların uzaklaştırılması için oldukça seyreltik ortamlarda (0.2 gr boya / 500 ml) konsantrasyonda çalışılmıştır. Boyanın sulu ortamdan uzaklaştırılması kinetiği oldukça hızlı olup yaklaşık 50 dakikada sıfıra düşmektedir.

Yüklü polimerlerin rejenerasyonu

Boya yüklü polimerin rejenerasyonu bazik metanol kullanılarak yapılmıştır. Kuru jelin rejenerasyon kapasitesi 0.585 mg boya/ g kuru jel, everzol black için bulunmuştur.

SYNTHESIS OF POLY(N-VINYL IMIDAZOL) HYDROGEL AND TERTIARY AMINE CONTAINING SULFONAMIDE BASED RESIN AND USING REMOVAL OF DYES

Summary

Textile industry suffers from huge quantities of aqueous dye-wastes. Among various sorbents activated carbon, clays, modified chitosans and some surface modified zeolites have been found useful in removal of residual dyes in fabric treatments. Although activated carbon is an efficient sorbent in extraction of organic pollutants, it has rather low capacity and needs regeneration to be cost-effective in large scale treatments.

Many sorbents have been tested for dye removal; however, most of them are not regenerable, such as bagasse pith or eucalyptus bark.

Good sorption capacities for reactive dyes (60-420 mg.g⁻¹) are found for quaternized organic materials such as cellulose, rice husks and coconut husk. But these materials have not shown been successfully regeneration.

The interaction between polymer and dye leading to polymer-dye complex formation exhibits many interesting and important practical features.

Coulombic, hydrophobic, and steric interactions are major factors governing the thermochemical and dynamic aspects of complex formation. The interactions of the hydrogels with dyes are of principal interest. Taking into account the environmental requirements, the development of water-based colored polymer materials is one of the modern targets for the chemical industry.

In this study two types cross linked polymers was prepared for removal of dyes from aqueous solutions.

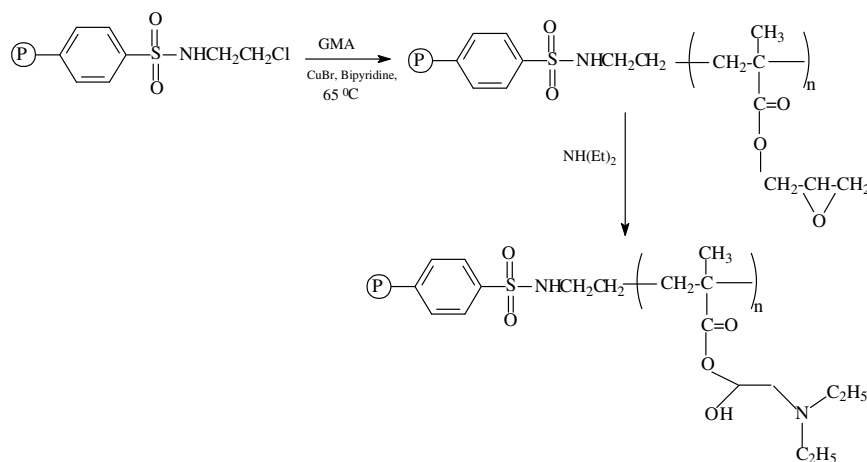
1) Preparation of sulfonamide based tertiary amine containing resin

Linear polymers grafted onto crosslinked polymer resin particles offer numerous potential applications due to the combination of the solubility resin and the flexibility of the graft polymer side-chains as the functional group carrier.

Controlled living radical polymerization techniques emerged in recent years offer potential use in surface grafting.

In this study, core-shell types of polymers with polyvinyl glycidyl methacrylate (GMA) shells were obtained by ATRP method. Graft polymerization of GMA was obtained from 2-chloroethyl sulfonamide groups on styrene-DVB (10%) beads.

Reaction with excess diethyl amine gives a tertiary amine containing 4 mmol.g⁻¹ of amine functions (Scheme 1).

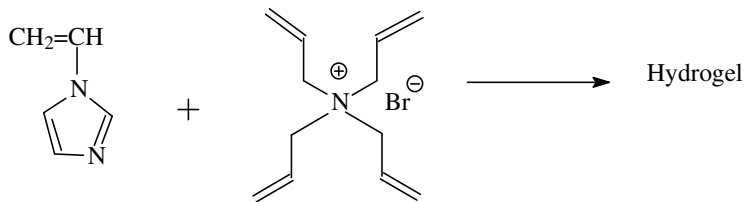


Scheme1

The resulting grafted resin material has been shown to be an efficient sorbent for removal of dyes from water. Since tertiary amine groups have a unique reactivity towards dye molecules.

2) Preparation of poly (N-vinyl) imidazolinium hydrogel

Copolymerization of N-vinyl imidazolinium with TAB in aqueous solutions (20%) with $K_2S_2O_8$ initiator at 80 °C gives transparent hydrogels in high yields. No precipitation heterogeneity is observed in the polymerizations. The rigid gels obtained are completely homogeneous and transparent. The structures of the crosslinked polymer gels can be depicted as shown in Scheme 2.



Scheme 2

Extraction of Anionic Dyes

Dye extraction experiments were performed simply by contacting wetted polymer samples with aqueous dye solutions (2 g dye/ 50 mL) at room temperature. Capacities were assigned by colorimetric analysis of residual dye contents. Dye sorptions capacities were given in Table 1.

Table1.Dye sorption capacities of the hydrogel and resin

Dye	Maximum Loading capacity		$\lambda_{\max}$ (nm)
	(g dye/g resin)	(g dye/ g gel)	
Chalgone	0.98	1.88	545
Everzol Black	1.00	1.93	598
EverzolRed 3BS	1.10	1.84	541

It is important to note that the polymers can be used in a wide pH range (Table 2). There are no big differences depending on pH. This property is important in utilization of the polymers in industrial applications.

Table 2. Maximum dye sorption capacity of the gel and resin depending on pH

Dye	pH	Maximum Loading capacity	
		(g dye / g gel)	(g dye / g resin)
Everzol black	2.0	0.12	0.05
	4.0	0.66	0.81
	8.0	0.90	0.89
Everzol red	2.0	0.10	0.09
	4.0	0.56	0.56
	8.0	0.87	0.87
Calgon	2.0	0.39	0.22
	4.0	-	-
	8.0	0.80	0.71

Dye sorption kinetics of the polymers

This material is able to remove the anionic dyes completely even from highly diluted aqueous dye solutions which are highly important. We performed batch kinetic sorption experiments with highly diluted dye solutions (0.2 g dye / 500 mL water) to investigate the efficiency of the resin in the presence of trace quantities of dyes, The concentration–time plot in Figure 1 and Fig.2 shows that within about 50 min of contact time, the dye concentration falls to zero.

Regeneration of the loaded polymers

Dye loaded polymers were regenerated by using basic methanol. Regeneration capacity was found 0.585 mg dye/ g dry gel, for everzol black.

GİRİŞ VE AMAÇ

Ayırma ve saflaştırma işlemleri kimya sanayinde çok önemlidir. Ve en zor problemlerden biridir. Son yıllarda kimyada bilinen yöntemlere alternatif olarak fonksiyonel polimerler bu alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu tez çalışmasında tekstil boyalarını sulu ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla 2 farklı polimerik sorbent sentezlenmiştir. Tekstil boyalarının giderilmesi hem ekonomik hemde ekolojik nedenlerden dolayı büyük önem taşımaktadır. Renkli atık sular boya imal endüstrileri ve boya tüketen endüstrilerde seri üretim süreçleri sonucunda oluşur. Boyaların fazlası % 2'si direkt olarak pis suya boşaltılır. % 10'u ise tekstil boyama prosesleri esnasında kaybolur. Boya kalıntıları reaktif boyalarda bir sorundur. Çünkü günümüzde boyama proseslerinde % 50 ' ye yakın miktarda boya atık sularıyla kaybolur. Bu kayıpların düşük seviyeli boya – iplik sabitlemesi ve boya banyosundaki hidroliz olmuş boyanın varlığıyla bağlantılıdır. Boya molekülleri selülozdaki hidroksil grupları yerine su ile tepkimeye girince boya hidroliz olur. Kararlılıklarından dolayı azo boyar maddeler geleneksel atık su terbiye sistemleriyle giderilemezler. Tabi olarak kullanılan selüloz ,pirinç kabuğu , hindistan cevizi kabuğu gibi doğal kuartenize organik maddelerle boyanın giderilmesi çalışılmış ancak bu maddeler rejenerasyona karşı elverişli olmadıkları için kullanışlı değildir.

Çalışmanın ilk kısmında polistiren, DVB kopolimeri süspansiyon polimerizasyon metodu kullanarak kürecikler halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan ve boyutlarına göre fraksiyonlandırılan reçine klorsülfonik asit ile klorosülfolandırıldıktan sonra 2-Kloro etilamin hidroklorür ile sülfonamidleştirildi. Bu reçine üzerinde bulunan klor grupları başlatıcı olarak kullanılarak ATRP metodu ile poliglisidilmetakrilat reçine üzerine aşılanmıştır. Epoksi grubunun aminlerle kolaylıkla halka açılması verdikleri bilinmektedir. Burada dietilamin kullanarak yapısında tersiyer amin içeren sülfonamid esaslı reçine hazırlanmıştır. Çalışmamızın 2. Kısımında ise hazırladığımız suda çözünen tetraallil amonyum bromür çapraz bağlayıcısı ile N-vinilimidazol monomeri kopolimerleştirilerek yeni bir hidrojel hazırlanmıştır.

Her iki polimerik sorbentte tekstil boyalarının giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Çalışmalarımızda boyaların polimerik sorbentler tarafından maksimum adsorblama kapasitesi belirlenmiştir. Ayrıca eser miktarda boya içeren çözeltiler ile polimerik sorbentlerin zamana karşı boya tutma kinetikleri de saptanmıştır. Sonra eser miktardaki boyalar ile de polimerlerin boya tutma kinetikleri elde edilmiştir. Rejenerasyon çalışmalarında ise alkollü KOH ile amonyak kullanılmıştır. Rejenerasyonda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Çözelti Fazında Ayırma ve Saflaştırma

Kimya endüstrisinde ayırma ve saflaştırma işlemleri büyük önem taşır. Çözelti fazında gerçekleştirilen reaksiyonlarda uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemlerini genel olarak aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

2.1.1 Ayrımsal Damıtma

Burada ayırma reaksiyon bileşenlerinin kaynama noktalarının yada belli sıcaklıktaki buhar basınçlarının farklı olmasına dayanır. Eğer reaksiyon bileşenlerinden birisi kolaylıkla kaynıyorsa ve diğer bileşenlerin kaynama noktaları maddeden çok yüksekse ayrımsal damıtma ile bu bileşeni ortamdan uzaklaştırabiliriz. Bunun dışında su buharı damıtması denen bir yöntemle ise su ile karışmayan fakat erime noktası 100 °C 'nin altında olan maddelerin ayrılması için kullanılır. Bu yöntemde reaksiyon kabına yollanan su buharı içinde sürüklediği maddeyi çıkışta yoğunlaşınca ayrı bir faz halinde verir.

2.1.2 Çöktürme ve Kristallendirerek ayırma

Bunun için çözücü seçimi önemlidir. Bir reaksiyon için ideal olan çözücü reaktifleri çözen fakat ürünlerden birini çözmeyen çözücüdür. Ancak bu şartı sağlayan bir çözücü o reaksiyon için uygun olmayabilir.

Bu durumda reaksiyonu başka bir çözücüde yapmak ya da reaksiyonu yaptıktan sonra bu ideal çözücü içine karıştırılarak ürünlerden birinin çöktürülmesi yoluna gidilir.

2.1.3 Ekstraksiyon

Genellikle reaksiyonda kullanılan çözücü ile karışmayan fakat ürünlerden yalnız birini çözen ilave bir çözücü kullanma işlemidir. Özellikle organik bileşiklerin

ayrılmasında kullanılır. Reaksiyon ortamından çekilen ürün ekstraksiyon çözücüsü uzaklaştırılarak kazanılır.

2.1.4 Yakalama reaktifi kullanma

Reaksiyon ürünleri yukarıdaki yöntemlerden biriyle ayrılmıyorsa reaksiyon sonundaki karışıma öyle bir madde ilave edilir ki ürünlerden biriyle reaksiyona girip çökelti oluştursun .Bu ilave maddeye yakalama reaktifi adı verilir. Ancak çökelti süzülerek ayrıldıktan sonra ürün hidroliz v.s gibi basit bir kimyasal işlemle kolayca açığa çıkarılabilmelidir. Yakalama reaktiflerinin çoğu belli bileşik sınıfları için geneldir. Örneğin bütün aldehitler 2,4-dinitrofenil hidrazin ile hidrazonları verirler. Bu hidrazonların sudaki ve bazı çözücülerdeki çözünürlüklerinin az olması aldehitlerin bu yolla ayrılmalarını mümkün kılar. Bu hidrazonlar seyreltik asitlerle hidroliz edilerek yakalanan aldehit açığa çıkarılır. Fakat aldehitlerin laboratuvar ölçeğinde ayrılmalarını mümkün kılan bu yakalama reaktifi ekonomik nedenlerle endüstriyel kullanım için uygun değildir. Yukarıda verilen örnek başka maddelerin ayrımı içinde söz konusudur.

2.2 Fonksiyonel Polimerlerin Özellikleri

Çapraz bağlı polimerler çapraz bağlayıcı oranına göre farklı özellikler gösterirler. Toplam yüzey alanı toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı kullanılarak karakterize edilirler.Genelde çapraz bağlanma derecesi çözünürlüğü, şişmeyi, gözenek büyüklüğünü, toplam yüzey alanını ve polimerin mekanik dayanıklılığını etkiler.

Kimyasal proseslerde çapraz bağlı polimerlerin kullanılmasının avantajları:

- Bütün solventlerde çözünmediği için proseslerde kullanımı büyük avantaj sağlar.
- Birbirine yapışmayacak şekilde küresel tanecikler şeklinde hazırlanabilirler, bir solvent ile etkileştirildiklerinde düşük molekül ağırlıklı safsızlıkların basit bir süzme ve değişik çözücülerle yıkama yapılarak ayrılabilirler.
- Düşük çapraz bağlanma dereceli polimerik kürecikler oldukça fazla şişebilirler, iç kısımdaki reaktif grupları çözünen reaktiflerle etkileşebilirler [1] .
- Çapraz bağlanma derecesi düşük olan reçineler oldukça gözenekli yapıda hazırlanabilirler, reaktif moleküller kürelerin içine daha kolay difüze edilebilirler.

-Katalizör taşıyan çapraz bağlı polimerler işlem sonunda tekrar kullanılmak üzere süzülerek kolayca geri kazanılabilirler.

-Monomer halde kullanımları çok özel dikkat gerektiren maddelerin polimere bağlı haldeki yapıları kullanıldığında örneğin uçuculukları ortadan kalktığı için zararlı fizyolojik özellikleri de ortadan kalkar. Örneğin selenyum, arsenik ve tellür gibi monomerik halde çok zehirli olan maddeler polimere bağlandığında bu olumsuz özellikleri ortadan kalkar.

-Çapraz bağlı polimerik reaktifler kullanıldığında atık maddeler azalacağı için çevre kirliliğinin önlenmesi bakımından da avantajlıdır [2-5].

Çapraz bağlı polimerlerin dezavantajları ;

-Katı fazda yapılan sentezlerde yan reaksiyonlardan dolayı kimyasal olarak kantitatif dönüşüm mümkün değildir.

-Difüzyon hızı ve gözenek büyüklüğü gibi faktörler reaksiyonları sınırlandırabilirler.

-Özellikle büyük gruplar büyük gözeneklere girerler.

-Reçinenin yüklenme kapasitesini kesin olarak kontrol etmek çok güçtür. Fakat yüksek oranda şişmeye yol açan çözücülerle reaksiyon kolaylaşır.

-Reçinelerin yapısını karakterize etmek oldukça zordur, reçineler çözünmediği için bilinen analitik metotların uygulanması da karakterizasyonu zorlaştırmaktadır.

-Reaktiflerin çapraz bağlı sisteme hidrofil-hidrofob dengesi ayarlanmadığı takdirde nüfuz etmesi zordur [1] .

2.2.1 Çapraz bağlanma oranının değiştirilmesi

Çapraz bağlı polimerler genellikle küresel tanecikler halinde hazırlanırlar. Bu ise süspansiyon polimerleşmesi ile yapılır. Bu amaçla monomer ve çapraz bağlayıcı bir organik çözücüde başlatıcı ile birlikte çözünürler. Bu çözelti o çözücü ile karışmayan bir başka çözücü (genellikle su) içinde devamlı yavaş bir hızla karıştırılarak polimerleşme gerçekleştirilir. İşlem sonunda değişik boyutlarda küresel tanecikler halinde ürün elde edilir.

Ürün bundan sonraki kimyasal davranışları, hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlayıcının ve organik çözücüye gözenek yapıcı denir. Gözenek büyüklüğü ve esnekliği bakımından çapraz bağlı polimerleri üç ayrı grupta incelemek mümkündür.

2.2.1.1 Mikroporoz reçineler

Bu reçine tipleri arasında tam ve kesin bir sınır çizmek mümkün olmamakla beraber jel tipi reçine, çapraz bağlanma derecesi düşük (%1-5) ve gözenek hacmi sabit olmayan reçinelere denir. Bu tür reçineler uygun çözücülerde kolayca    erler. Bu bakımdan bunlar üzerindeki fonksiyonel grupların reaktiviteleri lineer polimerlere yakındır, çünkü jel fazında polimer zincirleri lineer polimerdekiler kadar olmasa bile önemli bir esnekliğe sahiptirler. Ancak bunlarla reaksiyon yaparken    me etkisi en fazla olan çözücüyü tercih etmek gerekir ki reaksiyon kabul edilebilir bir hızla ger ekle tirilsin.

2.2.1.2 Makroporoz reçineler

Bunlar daha yüksek çapraz bağlayıcı (%5-40) ile hazırlanmış    me derecesi düşük olan reçinelerdir. Çözücü uzakla tırıldı ı zaman gözenekler jel tipi reçinelerde olduğu gibi tamamen kapanmaz. Bu reçinelerde reaksiyon sırasında polimer üzerindeki fonksiyonlu grupların bir kısmı polimer matriksi içinde gömülü kalır ve reaksiyona u ramaz. Bu reçinelerde por (gözeneklerin) yüzey alanları 700 m²/gr dan fazla olabilir.

2.2.1.3 Makroretik ler reçineler

Bunların  apraz bağlanma derecesi çok yüksek olup (%30-60) aralığındadır. Hazırlanma sırasında kullanılan porojen miktarı fazladır. Hiç bir çözücüde    mediklerinden bunlarda gözenek hacimleri sabittir. Bunlarla yapılan reaksiyonların çözücü seçiciliği yoktur. Bu nedenle iyon de i tiricilerde bu tip reçineler kullanılır.

2.2.2 Farklı   z c  kullanmak

Yukarıda belirtildiği gibi özellikle jel tipi reaksiyon yapılacaksa    me etkisi en yüksek olan çözücü seçilmelidir. Böyle bir çözücü küçük moleküllü reaktiflerin polimer üzerindeki fonksiyonel gruplara daha çabuk ulaşmalarını sa lar. Ancak  r n reaksiyon çözücüsünde çökerek ayrılıyorsa bu taktirde ürün ikinci bir çözücüyle uzaklaştırılır ki bu çözücünün de reçineyi en az reaksiyon çözücüsü kadar    irmesi gerekir .

2.2.3 Uzun yan zincir kullanmak

Çapraz bağlı polimer üzerinde yapılan reaksiyonlarda görülmüştür ki reaksiyona uğratılacak fonksiyonel gruplar polimer ana zincirine yakınsa difüzyon hızı yavaş olmakta ve reaksiyonları yavaş yürümektedir. Bu zorluğu aşmak için fonksiyonlu grupların inert ve uzun yan zincirlerle polimere bağlı olduğu yapılar tasarlanmıştır. Bu alandaki araştırmalar göstermiştir ki yan zincir uzunluğu arttıkça reaksiyon hızları da artmaktadır. Örneğin Chiles ve Reeves [6] tarafından klorürün poli(stiren) 'ne daha uzun alifatik yan zincirle bağlı olduğu durumda klorometillendirilmiş poli(stiren)'den daha hızlı reaksiyona girdiği gösterilmiştir. Bunun nedeni açıktır, çünkü uzun yan zincir esnekliği sebebiyle ucundaki fonksiyonlu grubun daha çabuk reaksiyona girmesini sağlamaktadır.

2.2.4 Faz transfer katalizörü kullanmak

Birbiri ile karışmayan iki ayrı çözücüde çözünen iki reaktanın arasındaki reaksiyon çok yavaştır. 1960'larda ilk defa Stark [7] 1-kloro oktan'ı NaCN'ün sulu çözeltisiyle reaksiyon ortamına tetra butil amonyum klorür ilave edildiğinde nitrilleme reaksiyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Buradaki tetrabutil amonyum iyonu faz transfer katalizi ödevini görür ve butil grupları yerine daha fazla karbon içeren alkil grupları gelirse reaksiyon daha da hızlanır. Buradaki tetrabutil amonyum katyonu sudaki CN⁻ iyonunu organik faza taşır ve organik fazda reaksiyona girmesini sağlar. Açığa çıkan Cl⁻ iyonunu da organik faza taşır.

Faz transfer katalizinde hidrofil-hidrofob dengesi çok önemlidir. Örneğin kuarterner faz transfer amonyum tuzlarında kataliz etkisi alkil grubundaki 12 karbona kadar artar.

2.3. Jeller

Jel terimi, genel olarak jöleye benzer bir yapıyı belirtmek için kullanılır. Ancak jeller, jöleyi de içine alan çok sayıda birbirinden farklı sistemlerin söz konusu olduğu malzemelerdir. Fizik, kimya, biyoloji, tıp, gıda ve daha birçok bilim dalının araştırma konusu olan jeller en basit şekliyle katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen, katı-sıvı arası özellik gösteren maddelerdir. Yapısının büyük bir kısmını oluşturan sıvı, jelin yumuşak olmasını sağlarken, katı kısım sıvının akıp gitmesini

önler ve yapının belli bir şekle ve biçime sahip olmasını sağlar. Katı bileşen sıvı için adeta bir kap vazifesi görür [8].

Jellerin en eski tanımlarından biri Hermans tarafından yapılmıştır [9]. Hermans'a göre bir sisteme jel adını verebilmek için şu üç özelliği göstermesi gerekmektedir:

- Katı bir madde sıvı bir faz içerisinde tamamen dispers olmalı veya çözünmelidir.
- Mekanik kuvvet altında katı benzeri bir davranış göstermelidir.
- Dispers olmuş bileşen ve dispers ortamı sistemin bütününde sürekli bir şekilde kendi kendilerine uzama hareketi yapmalıdır.

Daha sonraları ise Flory yapısal özelliklerine dayanarak jelleri 2 gruba ayırmıştır [10]:

1) Kimyasal jeller

2) Fiziksel jeller

Kimyasal jeller birbirlerine kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılardır. Bu tür jeller solvent veya basınç etkisiyle şişebilir, büzülebilir. Kimyasal jellere örnek olarak vinil monomerlerinden elde edilen polimerik jeller verilebilir. Bu jeller tek bir vinil grubu içeren bir monomer (monovinil monomer, MVM) ile iki tane vinil grubu içeren başka bir monomerin (çapraz bağlayıcı, divinil monomer, DVM) serbest radikal mekanizma ile kopolimerleşmesi suretiyle elde edilir. Serbest radikal zincir mekanizması ile polimer ağ yapı (jel) sentezi ilk olarak 1934 yılında Staudinger tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bu tarihten günümüze kadar bu konuyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ağırlıklarının onlarca misli çözücü emebilen polimerik jellerin tıp, kimya ve ziraat dallarında geniş kullanım alanları vardır. Polimerik jellere örnek olarak, bir gramı bir litre su emebilen ve süper absorban polimer olarak da adlandırılan hidrojeller verilebilir. Hidrojeller bu özelliklerinden dolayı çocuk bezi yapımında kullanılmaktadır. Bundan başka “Tanaka Jeli” olarak da adlandırılan iyonik poliakrilamid jellerinin, sentetik kas, devre kontrol sistemleri ve benzeri alanlarda geleceğin malzemesi olacağı tahmin edilmektedir.

Fiziksel jeller ise moleküllerin hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri gibi çeşitli fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu tersinir polimer ağ yapılarıdır. Fiziksel jellerin oluşumuna etki eden faktörler şunlardır [11] :

- 1) Hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals kuvvetleri,
- 2) Hidrojen bağları,
- 3) İyonik etkileşimler,
- 4) Miselar etkileşimler.

2.4. Tekstil Atık Sularından Boya Giderilmesi

Renkli atık suları, boya imal endüstrileri ve boya tüketen endüstrilerde seri üretim süreçleri sonucunda oluşur. Üretim/tüketim fazlası boyaaların %2'si direkt olarak pis suya boşaltılır ve %10'u ise tekstil boyama prosesleri esnasında meydana gelen kayıplardır [12]. Problemin boyutu için yapılan bir araştırma sonucunda, boyalar için yıllık pazar talebinin 7×10^5 ton/yıl olduğu görülmüştür [13]. Boya kaybının asıl nedeni ise iplik üzerine boyaaların eksik tüketimidir. Boya kaybının miktarı; boya miktarına, uygulama yoluna ve renk derinliğine bağlıdır [14]. Renkli atık suları kısmen, selüloz iplik boyamada kullanılan reaktif azo boyalara bağlı olarak oluşur. Bu boyalar, toplam boya piyasasının yaklaşık %30'unu oluştururlar [15].

Bu boyaaların öne çıkan diğer özellikleri çeşitli sayıda uygulamada kullanılabilirlikleri ve yüksek hızda ıslanabilmeleridir.

Reaktif azo boyalar öncelikli olarak endüstri için 1930'da üretilmeye başlanmıştır. Bu durumdan anlaşılabileceği gibi işlenmiş atık sularındaki kalıcılıkları bir süredir bilinmektedir.



Şekil 1’deki Ramazol Black B, karakteristik bir reaktif azo boyadır. Kromofor, azo-keto-hidrazon grupları içeren, reaktif merkezli ve çözünebilir bileşenlere sahip bir boyadır. Boya kalıntıları, reaktif boyalarda bir sorundur çünkü günümüzdeki boyama proseslerinde %50’ye yakın miktarda boya atık sularıyla kayboluyor. Bu kayıplar, düşük seviyeli boya-iplik sabitlemesi ve boya banyosundaki reaktif olmayan, hidroliz olmuş boyanın varlığıyla bağlantılıdır. Boya molekülleri, selülozdaki hidroksil grupları yerine su ile tepkimeye girince boya hidroliz olur. Bu problemler, boyaların yüksek su çözünürlüğü ve karakteristik parlaklığı ile şiddetlenir. Kararlılıkları ve xenobiyotik doğasından dolayı, reaktif azo boyalar; ışık, kimyasal veya aktiflenmiş balçık içeren geleneksel atık su terbiye prosesleriyle tam olarak giderilemezler[16]. Bu durumda boyalar, renkli atık sular olarak doğaya salınır. Bu durum, boyanın toksik özelliğine bağlı olarak, maruz kalan organizmada şiddetli etkiler yaratır. Ayrıca sulardaki normal olmayan renklilik, suya giren ışığın absorpsiyonunu etkiler ve fotosentezi azaltır [17,18]. İnsanların kullandığı suyun kalitesi de boya yüzünden oldukça düşer.

Atık sularındaki boyanın terbiyesi için kullanılan herhangi bir teknolojinin uygulanacağı 2 muhtemel yer vardır:

- 1) Boyahanede; boyayı gidermek ve suyun tümünden veya bir kısmının tekrar kullanılması
- 2) Atık su işletmelerinde; son adım olarak veya biyolojik/kimyasal uygulamadan önce boyanın terbiyesi (ayrılması) [19].

Boya giderilmesi ile ilgili metodlar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Boya giderim için kullanılan günümüz teknolojileri (fiziksel ve/veya kimyasal prosesler dahil)

Fiziksel ve/veya Kimyasal Metodlar	Avantajları	Dezavantajları
Oksidasyon	Hızlı proses	enerji masrafı ve yan ürün oluşumu
Adsorpsiyon	Geniş ölçekteki boyaların giderimi için uygun	Absorbentin rejenerasyonu veya atılması gerekli
Membran teknolojileri	Her çeşit boyayı giderir	Konsantre balçık oluşumu
Koagülasyon/flokülasyon	Ekonomik olarak uygun	Yüksek balçık oluşumu

2.4.1 Polimer-Boya Etkileşimi

Polimer ve boyanın etkileşimiyle polimer-boya kompleks oluşumunun pek çok ilginç ve önemli özeliği vardır. Kulombik, hidrofobik ve sterik etkileşimler, kompleks oluşumunu sağlayan termodinamik ve dinamik etkilere sahiptir. Hidrojellerin boya ile olan etkileşimleri ise en önemli unsurdur.

Ayrıca hidrojeller; boya, flokulant gibi su kirleticileri için sorbent olarak kullanılabilir. Literatürde bu konu ile ilgili son yıllarda değişik çalışmalar da yer almaktadır [20,21]. Yeni hedeflenen bir yön de ,jel-boya karışımlarının optik uygulamalar için bir araç olarak kullanılmasıdır [22,23]. Bugüne kadar, çeşitli sistemler için, anyonik boyalar ile suda çözülebilir katyonik polielektrolitlerin etkileşimi incelenmiştir [24-31]. Belirli koşullar altında yeterince konsantre edilmiş çözeltelerde boya moleküllerinin, hidrofobik çekimlerine göre yığılma yaptığı bilinir. Bu yığılma, boya için spesifik bağlayıcı grupları olan polimerlerin varlığında ve düşük konsantrasyondaki boyalarda görülmektedir [30,31].

Polikasyonların birleşme yeteneği, onun spesifik kimyasal yapısına bağlıdır [24]. Kulombik etkileşimler, boyaların polikasyonlar ile birleşmesinde önemli bir faktör olarak gösterilmektedir.

Referans [24-31]'in bulguları, boyaların lineer polimerlerle etkileşimiyle bağlantılı olduğunu belirtir. Akrilamid- maleik asit hidrojellerinin metilen mavisi, metil violet ve nil mavisi ile etkileşimiyle ilgili başarılı çalışmalar da literatürde yer almaktadır [32,33].

Diğer yapılan çalışmalarda da jellerin özellikleri ve karakterizasyonları için jel-boya etkileşimi incelenmiştir. Polivinilpirilidon (PVP) hidrojellerinin rodaminle etkileşimi, jel yapısının karakterini açıklamada kullanılmıştır [34]. Polimer biliminin ilginç fenomenlerinden biri son 20 yıldır yaygın olarak çalışılmış olan yumak-kürecik geçişidir. Jeller için bu geçişin kanıtı jeldeki hacim geçişidir (jel çökmesi). Bu geçiş; sıcaklık, çözücü bileşimi, elektrik alan gibi dış etkilere küçük değişikliklere karşı tepkilerde gözlenmektedir [35]. Özellikle, polielektrolit jeller, zıt yüklü yüzey aktifler varlığında çöker [35-40]. Boyalar, yüzey aktifler gibi amfifilik moleküllerdir. Jel-yüzey aktif etkileşiminde olduğu gibi, yüklü jeller zıt yüklü organik suda çözülmeden boyalarla etkileşirler.

Literatürde polielektrolit jellerdeki konformasyonel geçişlerin zıt yüklü suda çözülebilen organik boyalarla etkileşimi irdelenmiştir. Zıt yükler arasındaki kuvvetli kulombik etkileşime bakılarak, jel fazda konsantre olmuş boya moleküllerinin ve hidrofobik etkiler tarafından kümeleşmenin azaltılması nedeniyle jel çöküşü oluşur. Bu, tam olarak, polielektrolit jel-zıt yüklü yüzey aktif sisteminde oluşması beklenen bir durumdur. Değişim reaksiyonu ve hidrofobik etkileşimlere bağlı olarak, zıt yüklü yüzey aktif çözeltisine polielektrolit jelin daldırılmasından sonra, yüzey aktif jel fazında konsantre olur, kümeleşir ve jel çöker [36-40].

2.5. Boya Giderilmesinde Polimerik Sorbentlerin Kullanımı

Sulu çözeltilerden anyonik ve katyonik boyaları gidermek için birçok grup çeşitli sorbentler kullanmıştır. Literatürde, PVP ve PVP/K₂S₂O₈ hidrojellerinin cibacron mavisi (CB), Kongo kırmızısı (CR) ve metil oranj ile etkileşimleri incelenmiştir . Boya giderilmesinde mümkün olabilen proseslerden biri sabit yataklı filtrelerde uygun sorbentler kullanmaktır. Ancak bu maddelerden birçoğu rejenere edilemedikleri için bir kere kullanılıp atılmaktadır. Kuaternizasyon sayesinde organik maddeler ucuz, zayıf, bazik anyon değiştiricilere dönüşür. İyi bağlanma bu maddelerle olur. Örneğin; anyon değiştiriciler genelde reaktif boya giderme için uygun sorbentlerdir. Uygulamada, aktifleşmiş karbondan uzaklaştırılmış geri dönüşümlü sorbentler sabit yataklı filtreler için uygundur. Şu anda, reaktif boya giderme için geri dönüşümlü sorbent yoktur veya pratikte kullanılmamıştır. İyi bir sorbentin sahip olduğu özellikler arasında belki de en önemlisi; neredeyse her tür reaktif boya için kullanışlı olmalıdır. Bu özellik çok önemlidir, çünkü boya sanayiinde geniş çeşitlilikte ürünler kullanır, ayrıca boyaların çeşitliliğinde zamanla yüksek bir artış görülmektedir. Sabit yataklı reaktörlerde kullanılabileceği potansiyel alanlar; tekrar muamele edilmiş karışık atık suyun son renk giderimi veya direkt su dönüşümü için boyama proseslerinden sonra boyanın durulanmış sudan ayrılma prosesleridir[41]

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Stiren (Fluka), DVB (Fluka), Glisidil metakrilat (Fluka), N-Vinil imidazol (Aldrich), $K_2S_2O_8$ (Fluka), Triallil amin (Fluka), Klosülfonik asit (Fluka), Civa (II) rodanür (E-Merck), Chalgon (E-Merck).

3.1.2 Kullanılan malzemeler

U.V-VİS spektrofotometre (Perkin-Elmer), FT-IR (Perkin-Elmer), orbital shaker, ısıtıcılı magnetik karıştırıcı

3.2 Polistiren Kürelerin Hazırlanması

Bu amaçla mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu bağlanmış 1 lt' lik üç boyunlu balon içine 150 ml damıtık su konularak sistem $80^{\circ}C$ sıcaklıkta bulunan su banyosuna yerleştirilmiş ve balondaki suya stabilizör olarak 2 gr arap zıncı ilave edilip karıştırılarak çözünmüştür. Balona 3 gr Al_2O_3 ilave edilip karışımdan 5 dakika azot gazı geçirilmiştir. Balondaki karışıma bir damlatma hunisinden 55 ml (0.48 mol) stiren 10 ml(0.03853 mol) DVB ve 1gr dibenzoil peroksit (başlatıcı) karışımının 50 ml toluendeki çözeltisi damla damla 30 dakika ilave edilmiştir. Karıştırma hızı 350-400 rpm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Polimerleşme reaksiyonuna altı saat devam edilmiştir. Oluşan kürecikler halindeki ürün dekante edilerek ayrıldıktan sonra su ve etanolle yıkanarak $60^{\circ}C$ 'de vakumda kurutulmuştur. Kuruyan küreler elenerek tanecik büyüklüğüne göre fraksiyonlandırılmıştır.

3.2.1 Polistiren kürelerin klorosülfonlandırılması

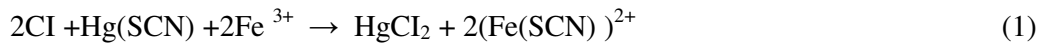
Tanecik çapı (422-590 μm) aralığında olan poli(stiren) kürelerin 25.3 gr'mı 100 ml'lik bir balona koyulup üzerine 50 ml soğuk klorosülfonik asit ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat süreyle beklemeye bırakılmıştır. Sonra klorosülfonlanmış sarı poli(stiren) küreler taşlı süzgeçten süzülerek klorosülfonik asit fazlası giderilmiştir. Süzülen küreler 250 gr kırılmış buz içine dökülüp karıştırıldıktan sonra soğukken süzülüp, önce aseton sonra dietileter ile yıkanarak vakumda oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Reaksiyon sonucu yine kürecikler halinde olan 49 gr klorosülfonlanmış poli(stiren) (CS-PS) küre elde edilmiştir.

3.2.1.1 Klorosülfonlanmış poli(stiren) kürelerin klor içeriğinin saptanması

Magnetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan sıcak 10 ml %20' lik NaOH çözeltisine 0.22 gr (CS-PS) reçine ilave edilerek 15 dakika kaynatılmıştır. Karışım soğutulduktan sonra 20-30 ml damıtık su ilave edilip, küreler süzülerek çözeltiden ayrılmış ve damıtık su ile yıkanmıştır. Yıkantıların hepsi bir yerde toplandıktan sonra HNO_3 ile nötralize edilerek 100 ml 'ye seyreltilmiştir.klor içeriği aşağıda açıklanan civa rodanür metoduyla kolorimetrik olarak saptanmıştır [42]. Deney sonucu klorosülfonlanma derecesi 4.0 mmol/gr reçine (% 70) olarak saptanmıştır.

3.3.1.2 Civa (II) rodanür metodu

Bu metodun temel prensibi eser miktardaki klor iyonu ile $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 'deki SCN grubunun Cl^- iyonu ile yerdeğiştirmesine dayanır. Ortamda bulunan $\text{Fe}(\text{ II })$ iyonu SCN ile $\text{Fe}(\text{ III })$ -SCN kırmızı renkli kompleks bileşiğini oluşturur ve renk koyuluğu Cl^- iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır.



Bu yöntem cm^3 deki 0.5-100 mg Cl^- aralığı için uygundur.

3.2.1.3 Reaktiflerin hazırlanması ve Cl⁻ iyonunun spektrofotometrik olarak belirlenmesi

Önce Fe(NH₄)(SO₄)₂.12H₂O'nin 9 M HNO₃'deki 0.25 M konsantrasyonlu çözeltisi hazırlanır. Bir başka kapta Hg(SCN)₂'nin doymuş çözeltisi hazırlanır.Cl⁻ örneği koyulur. Bu Çözeltiye 2 ml demir(II) amonyum sülfat çözeltisi ve 2 ml Hg(SCN)₂ 'nin etanol'deki çözeltisinden ilave edilir. 10 dakika bekletildikten sonra 460 nm'deki absorbansı saf suya karşı U.V-Vis. Spektrofotometresinde ölçülür. Örneklerin Cl⁻ içerikleri önceden hazırlanmış olan değişik konsantrasyonlarda Cl⁻ iyonu içeren çözeltilere karşı absorbans değerlerini gösteren kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplanır. Kalibrasyon eğrisi için 0-50 mg Cl⁻ / ml NaCl içeren standart çözeltiilerden yararlanılır.Yapılan hesaplarda reçinenin yaklaşık 4.0 mmol.g⁻¹ Cl⁻ içerdiği bulunmuştur. Bu ise reçinenin yaklaşık %70 oranında klorosülfonlandığını göstermektedir.

3.3 Reçinelenin Sülfamidasyonu

10 gr klorosülfonlanmış reçine 0 °C de 50 ml 2-metilpirolidon (NMP), 6 gr (51.72 mmol) 2-etilaminhidroklorür içeren çözeltiye yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında bir orbital shaker da karıştırılır. Sonra reaksiyon karışımı 500 ml suya dökülür, süzülür sonra su ve metanolle yıkanır. Elde edilen ürün vakum etüvünde 24 saat kurutulur.Verim 12 gramdır. Sülfonamid içeriği, 3.5 mmol bulunmuştur.

3.4 Poli(glisidil metakrilat)ın Aşılama (Graft) reaksiyonu

Glisidil metakrilatın graft kopolimerizasyonu çapraz bağlı polimer üzerinde bulunan 2-Kloroetil sülfonamid başlatıcı grupları ile gerçekleştirilmiştir.

Tipik reaksiyon prosedürü aşağıdaki gibidir:

0.109 gr (0.0758mmol) CuBr, 0.237 g (1.5 mmol) bipiridin ve 10 ml glisidil metakrilat azot atmosferinde 2 boyunlu reaksiyon balonuna yerleştirilir. 5 gr polimer örneği reaksiyon karışımına konulur ve karışım 65 °C'de 24 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda reaksiyon karışımı aseton içerisine dökülür. Böylece homopolimerlerden arındırılmış olur. Reçinenin bakırdan dolayı rengini gidermek için %15'lik EDTA

çözeltisinde bekletilir. Tekrar süzülerek önce su, sonra da metanol ile yıkanıp vakumda kurutulur. Vakumda kurutulan örneğin ağırlığı 10 gr olarak hesaplanmıştır.

3.4.1 Epoksit İçeriğinin Belirlenmesi

Epoksit içeriği literatüre uygun olarak piridin-HCl metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla 0.10 gr epoksit içeren reçine 10 ml piridin-HCl (16 ml konsantre HCl, 1 L'ye saf piridin ile tamamlanarak hazırlanır.) sonra 20 dk boyunca reflaks edilir ve çözelti soğutularak süzülür. Süzüntü 0.1 M NaOH ile fenolftalein indikatörü kullanarak titredilir.

Epoksi sayısı 100 gr reçine başına epoksitte bulunan oksijenin ekivalent gramına eşdeğerdir.

$$\text{Epoksit sayısı} = \text{Epoksi ekivalenti} / 100 \text{ gr reçine} \quad (3.1)$$
$$= (B - A) \cdot M / 10 \cdot E$$

B: Titre edilen piridin-HCl çözeltisi , ml

A: Örnek için titre edilen miktar , ml

M: Titrasyon için kullanılan NaOH 'in konsantrasyonu ; M

E : Reçinenin ağırlığı

Epoksit içeriği 4.3 mmol /gr reçine olarak hesaplanmıştır.

3.5 Dietilamin ile Epoksit içeren reçinenin modifikasyonu

2 gr epoksit içeren reçine 15 ml dietilamin ile 1 gece oda sıcaklığında sonrada 80 °C de 2 saat boyunca ısıtılır. Sonrada karışım suya dökülerek süzülür. Önce su ile sonrada alkol ile yıkanarak vakumda kurutulur.

Reçinenin karakterizasyonu FT-IR spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

3.6 Amin içeriğinin belirlenmesi

Amin içeriğinin belirlenmesi için 0.1 gr amin içeren reçine 10 ml 0.1 M HCl çözeltisi ile 1 gün boyunca etkileştirilir. Çözelti süzülür ve süzüntünün 2 ml' si 0.1 M NaOH ile titre edilir.

Amin içeriği 2.5 mmol /g reçine olarak hesaplanmıştır.

3.7 Tetraallil Amonyum Bromürün Hazırlanması

10 ml triallil amin ile 5 ml allil bromür dietileter ortamında önce 0 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 2 gün oda sıcaklığında sokulmuştur. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek eter ile yıkanıp vakumda oda sıcaklığında kurutulmuştur. Erime noktası 155 °C olarak bulunmuştur.

3.8 N-vinil imidazol Tetra Allil Bromür Jelinin Hazırlanması

10 ml (mol) N-vinil imidazol ile 2,4 gr tetra allil amonyum bromür 19,2 ml (% 40 konsantrasyonda) çözülerek 0,25 gr(mol) başlatıcı ortamında 80 °C sıcaklıkta kopolimerleşmeye uğratılmıştır. 15 dakika sonunda jelleşme gözlenmiştir. Elde edilen jel bol su ile, sonra da aseton ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur. Verim 10 gr.

3.8.1. Polivinil İmidazol Jelinin Şişme Denemesi

86,4 mg jel suda belli zaman aralıklarında alınan örneğin tartımı sonucu bulunarak şişme-zaman grafiği elde edilmiştir. Tartım sonucu hesaplanan yüzde şişme değerlerine karşı zaman grafiği Şekil 4.1' de verilmiştir.

3.9 Polimerlerin Maksimum Boya Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Bu amaçla su ile yapılan deneyler için 0,2 gr, farklı pH ortamlarında yapılan deneyler için 0,1gr alınan jel örnekleri 2 ml saf su ile 1 gün boyunca şişmeye bırakılmıştır. Sonra 2 gr/50ml boya çözeltileri ile etkileşmeye 1 gün boyunca devam ettirilmiştir. Boya tutma kapasiteleri jel ile etkileşmeyen boya ile etkileşim sonrası elde edilen çözeltilerin konsantrasyon farkından jelin maksimum boya tutma kapasitesi belirlenmiştir. Kapasite belirlenmesi kolorimetrik yöntemle yapılmıştır. Ayrıca boya kapasitesinin belirlenmesi farklı pH ortamlarında da gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de verilmiştir.

3.9.1 Eser Miktarda Boyanın Giderilmesi Kinetik Olarak İncelenmesi

Eser kinetik incelenmesi için 0,2gr / 500ml boya çözeltilerinden 100'er ml alınıp, 1 gece ıslatılmış olan jelin 0,2 gr'ı ile etkileştirilmiştir. Belli zaman aralıklarında alınan 5 ml'lik numunelerin kolorimetrik olarak absorbansları ölçülerek konsantrasyon

değerleri hesaplanmıştır. Zamana karşı konsantrasyon grafikleri Şekil 4.2’de ve Şekil 4.3’ de verilmiştir.

3.9.2 Jelin Rejenerasyonu

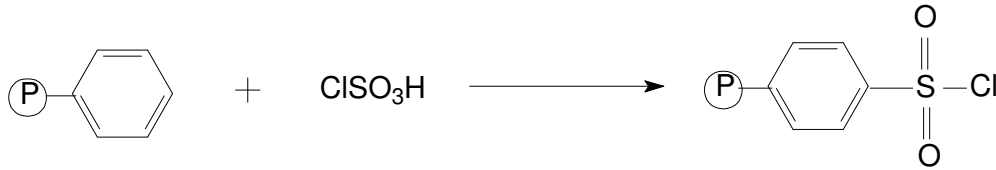
Boya tutmuş jellerin tekrar kullanılabilmesi için desorpsiyon işleminin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla amonyak ve bazik alkol kullanılmıştır. 0,1 gr boya tutmuş jel 10 ml alkollü potasyum hidroksit ile etkileştirildikten sonra 2 saat 80 °C’de ısıtılmıştır. Sonra süzülerek elde edilen süzüntüler bir referans çözeltisine karşı spektrofotometrik olarak test edilmiştir. Bu işlemden sonra jellere tekrar aynı işlem uygulanmıştır. 2.desorpsiyon işlemi sonunda kuru jelin desorpsiyon kapasitesi 0.585 mg olarak bulunmuştur.

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında iki farklı çapraz bağlı polimerik sorbent sentezlenerek bu polimerlerin tekstil boyalarının giderilmesinde kullanımı incelenmiştir.

4.1. Klorosülfonlanmış Polistiren Reçinenin Hazırlanması

Molce %10 oranında divilbenzen çapraz bağlayıcı ile stirenin toluendeki çözeltisi dibenzoilperoksit başlatıcısıyla süspansiyon metodu kullanılarak 80 °C sıcaklık ve 6 saatlik reaksiyon sonunda çapraz bağlı kürecikler halinde polistiren reçine elde edilmiştir. Daha sonra reçine boyutlarına göre bir elek sistemi ile fraksiyonlandırılır. Reaksiyon için (422-590 µm) aralığıdaki fraksiyon kullanılmıştır. Bu ürünün oda sıcaklığında klorosülfonik asitle 24 saat etkileşmesiyle molce yaklaşık % 70 oranında klorosülfon grubu içeren klorosülfonlanmış polistiren elde edilmiştir.

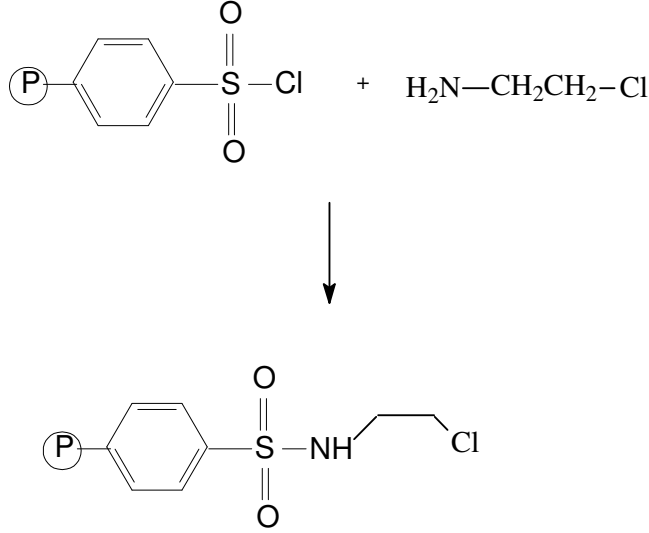


Şema 4.1

4.1.1 Reçinenin Sülfonamidlendirilmesi

10 gr klorosülfonlanmış polistiren reçine yavaş yavaş 0 °C sıcaklıkta içinde 6 gr etilamin hidroklorür içeren 50 ml N-Metilpirolidon (NMP) çözeltisine porsiyonlar halinde ilave edildikten sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Reçinenin karakterizasyonu sülfonamid içeriğinin belirlenmesiyle bulunmuştur. Buna göre sülfonamid içeriği 3,5 mmol / g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca reçinenin karakterizasyonu FT-IR spektrofotometresi kullanılarak da yapılmıştır. Klorosülfonlanmış polistirendeki klorosülfon grubuna ait S=O titreşim bandı 1380

cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} de bulunmaktadır [42]. Sülfonamidleşme reaksiyonundan sonra bu bantlar 1317 cm^{-1} ile 1145 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu sonuç reçinenin sülfonamidleştiğini göstermektedir.

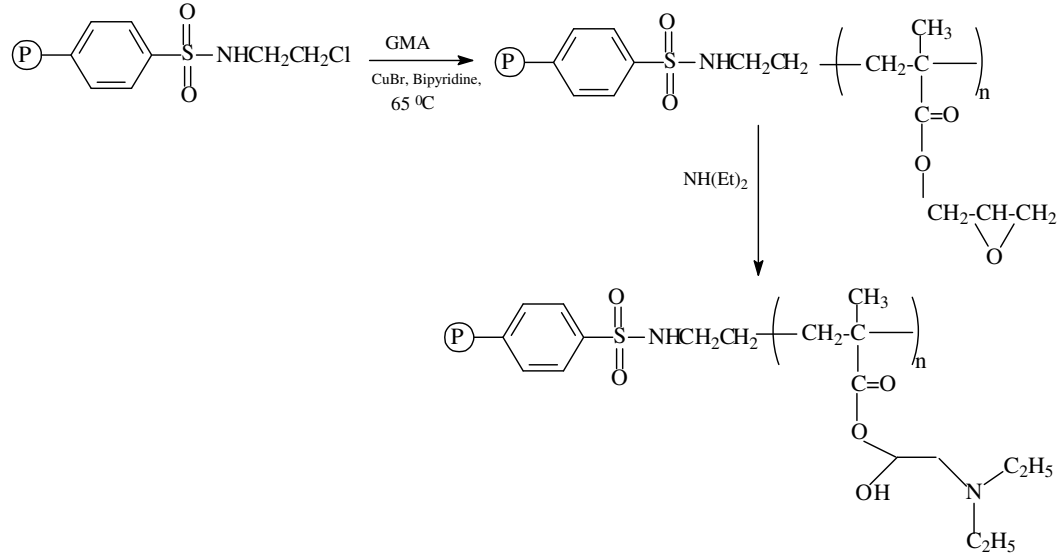


Şema 4.2

4.1.2 Reçinenin ATRP Polimerizasyon Metodu ile Poli (GMA)'nın Reçineye Aşılması

Glisidil metakrilatın graft polimerleşmesi reçine üzerinde bulunan 2-kloroetil sülfonamid başlatıcı grupları üzerinden gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonda ligand olarak bipyridin kullanılmıştır. (CuBr / Ligand oranı 1: 2 olarak seçilmiştir). Graft polimerizasyonu 65°C sıcaklıkta 5 gr reçineye karşılık 10 ml glisidil metakrilat alınarak yapılmıştır. Reaksiyon sonunda saflaştırılan ve kurutulan reçinede % 100 gibi önemli ağırlık artışı elde edilmiştir.

Epoksi içeren polimerler aminlerle çok kolay halka açılmasına uğrarlar. Reçinenin karakterizasyonu piridin-HCl metodu kullanılarak epoksi gruplarının tayini yapılmıştır. Analiz sonucu 4.3 mmol/ g epoksi içeriği bulunmuştur. Ayrıca reçinenin karakterizasyonu için FT_IR spektrofotometrik yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.2'ye göre 1732 cm^{-1} görülen kuvvetli karbonil piki yapıya glisidil metakrilat gruplarının girdiğini göstermiştir.



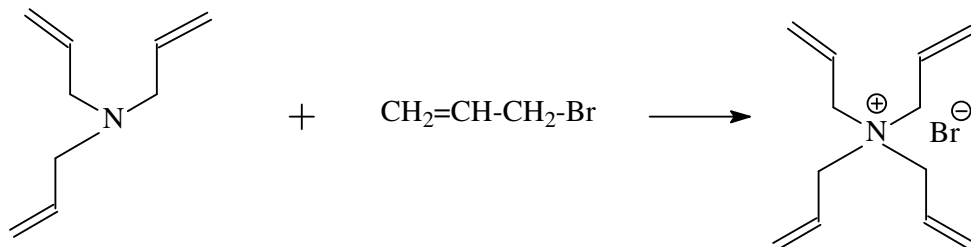
Şema 4.3

4.1.3. Reçineye Ter-Amin Gruplarının Bağlanması

Bu amaçla 2 gr epoksi içeren reçine 15 ml dietilaminde 1 gece oda sıcaklığında 2 saatte 80 °C sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra reaksiyon karışımı suya dökülüp önce bol su ile sonra da etil alkolle yıkanıp vakumda kurutulmuştur. Reçinenin karakterizasyonunda titrimetrik olarak amin grupları belirlenmiştir. Yapılan tayine göre 2,5 mmol/g amin grubu bulunmuştur. Bu ise epoksi grubunun tamamının aminle etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca FT-IR spektrofotometresine göre yapıya giren yaklaşık 3400 cm⁻¹ pikler yapıya amin grubunun bağlandığı göstermiştir.

4.2. Tetra Allil Amonyum Bromürün Hazırlanması

Triallil amin ile allil bromürün önce 0 °C de 1 saat sonra oda sıcaklığında 3 gün stokiometrik oranda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Reaksiyon Şema 1'de gösterilmiştir.

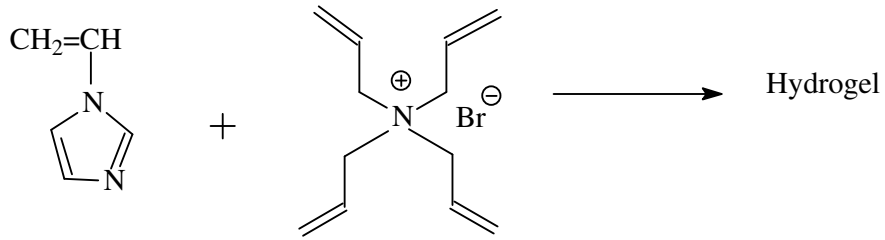


Şema 4.4

Bu çapraz bağlayıcının en önemli avantajı suda çözünür olması ve suda çözünebilen vinil prolidon, akrilamid ve akrilik asit gibi monomerlerle jel oluşturabilmesidir. Çapraz bağlayıcının diğer bir özelliği ise kolayca asit ve baz hidrolizinden etkilenmemesidir. Ticari olarak bilinen metilen bis akrilamid toksik ve hidrolize karşı dayanıksızdır. Bu nedenle hazırlanan yeni çapraz bağlayıcı ticari çapraz bağlayıcı olan metilen bisakrilamide karşı önemli bir üstünlük sağlar. Şekil 4.1’de görüleceği gibi 3084 ve 1640 cm^{-1} deki pikler alilik gruba ait $=\text{C}-$ ve $\text{C}=\text{C}$ gerilme vibrasyonunu göstermektedir. 1150 cm^{-1} civarında görülen pikler ise kuaternizasyondan ileri gelmektedir. 850 cm^{-1} ve 930 cm^{-1} deki pikler ise doymamış gruplara ait eğilme titreşimleridir.

4.2.1. Poli (N-vinil) imidazol hidrojelinin Hazırlanması

Çapraz bağlayıcı olarak tetraalil amonyum bromür triallil amin ile allil bromürün reaksiyon sonucunda hazırlanmıştır ve hidrojel molce % 10 çapraz bağlayıcı kullanılarak N-vinil imidazol ile % 40 monomer konsantrasyonu olarak şekilde suda $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ başlatıcısı kullanılarak 80 $^{\circ}\text{C}$ ’de 20 dakikada ortamın vizkozitesinin aniden artarak jelleştiği gözlenmiştir. Jelin karakterizasyonu FT-IR spektrofotometri kullanılarak yapılmıştır.



Şema 4.5

4.2.2. Polivinil İmidazolHidrojelinin Şişme Denemesi

Jelin şişme kinetiği de 0.0864 gr jel örneğinin suda belli zaman aralıklarında ağırlık artışı ölçülerek dengeye ulaştığı değer olarak saptanmıştır. Jelin şişme kinetiği Şekil 4.1’de verilmiştir.

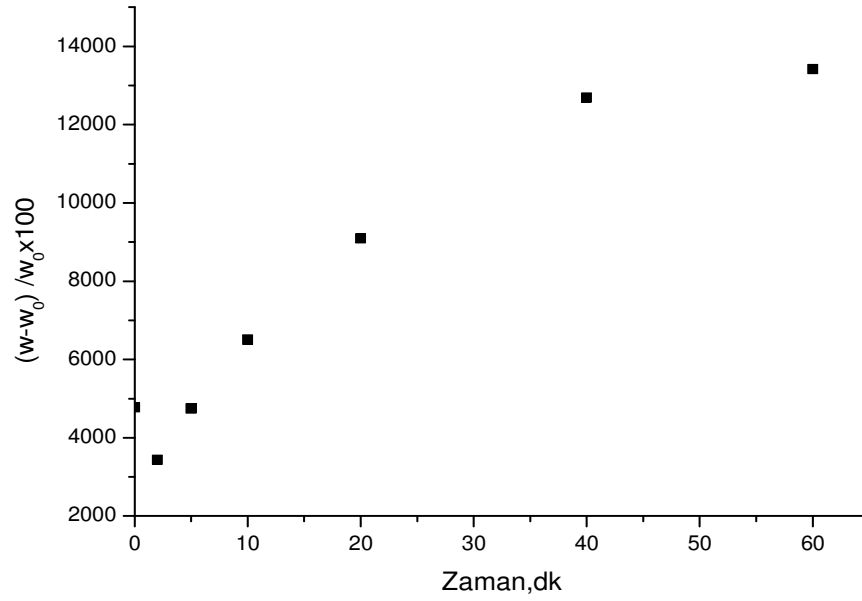
Sentezlenen kuru jelin şişme denemeleri yapılarak maksimum su tutma kapasitesi aşağıdaki eşitlikte belirtildiği şekilde belirlenmiştir. Ve jelin şişme kapasitesi yani dengeye ulaştığı değer 1 gün sonucu %, 1586 olarak bulunmuştur.

$$\text{Jelin şişme yüzdesi} = [(w - w_0) / w_0] \times 100 \quad (4.1)$$

w: şişmiş jelin ağırlığı, gr

w₀: kuru jelin ağırlığı, gr

Grafikten de görüldüğü üzere hidrojel yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Dengedeki şişme değerini belirlemek için jelin sudaki şişme denemesine 1 gün boyunca devam edilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen değer değişmemiştir.



Şekil 4.1 . Hidrojelin şişme kinetiği

4.3 Polimerlerin Maksimum Boya Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Tersiyer amin ve kuarternier amin yapılı maddeler boyaların giderilmesinde önemlidir. Bu amaçla hazırladığımız jelin yapısında tersiyer amin grubuna sahip olan poli (vinil) prolidon, poli (N-vinil) imidazol ile kuarternier amin yapılı çapraz bağlayıcının bulunması boyaların giderilmesinde önemli rol oynamaktadır. Jelin kolay hazırlanabilmesi, asit ve baz hidrolizine karşı dayanıklılığı da büyük önem taşımaktadır. Asidik karakterdeki boyalar yapıda bulunan bazik gruplarla etkileşerek polimerik sorbente bağlanırlar.

Öte yandan anyonik karakterdeki boyalarda kuarternier gruplarla ve düşük pH'larda kuarternier hale gelen tersiyer amin grupları ile kolayca etkileşirler.

Elde ettiğimiz jelin maksimum boya tutma kapasitesi su ortamında ve değişik pH ortamında belirlenmiştir. Bu amaçla 1 gece önce şişmeye bırakılan jel örnekleri (0.1gr–0.2gr), 2 gr/100 ml boya çözeltileri ile 1 gece etkileştirilmiştir. Jel ile etkileşmeyen ve etkileşmiş örneklerin aynı miktardaki su ile seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltilerin kolorimetrik metodla konsantrasyonlarının belirlenmesi sonucunda maksimum boya bağlama kapasiteleri belirlenmiştir. Su ve değişik pH ortamlarında bulunan değerler Tablo 4.1 , Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Hidrojel ve reçinenin maksimum boya tutma kapasiteleri

Boya	Kapasite		$\lambda_{\max}$ (nm)
	(g boya/g reçine)	(g boya/ g jel)	
Calcon	0.98	1.88	545
Everzol Black	1.00	1.93	598
Everzol Red 3BS	1.10	1.84	541

Tablo 4.1'den görüldüğü gibi jel gram başına ortalama 1.84 gr boya tutmaktadır ki bu literatürde bilinen organik maddelerin kuarternizasyonu sonucu hazırlanan malzemelere göre oldukça yüksek kapasitelidir.

pH'a göre değişim için de 0,01 M HCl, asetik asit-sodyum asetat tamponu ve yüksek pH için sodyum hidrojen fosfat-potasyum dihidrojen fosfat tamponu kullanılmıştır. pH ile değişim değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

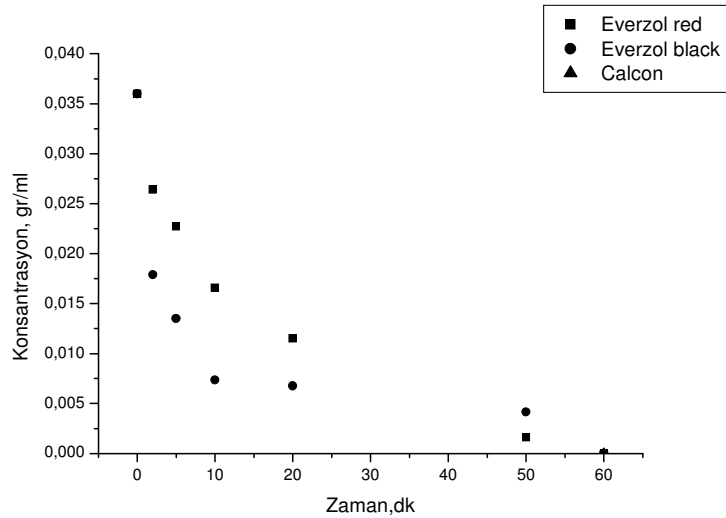
Tablo 4.2. pH ‘a bağılı jel ve reçinenin maksimum boya tutma kapasiteleri

Boya	pH	Kapasite	
		(g boya / g jel)	(g boya / g reçine)
Everzol black	2.0	0.12	0.05
	4.0	0.66	0.81
	8.0	0.90	0.89
Everzol red	2.0	0.10	0.09
	4.0	0.56	0.56
	8.0	0.87	0.87
Calcon	2.0	0.39	0.22
	4.0	-	-
	8.0	0.80	0.71

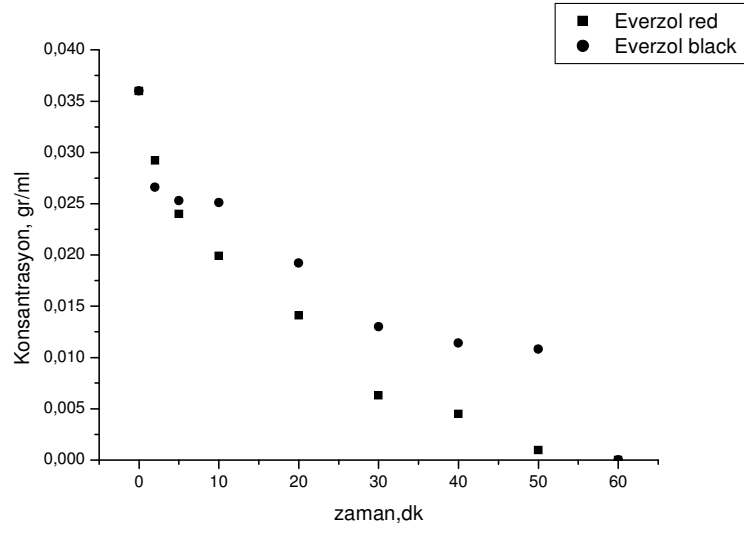
Düşük pH’larda jelde bulunan tersiyer amin grubunun protonasyonu jelin boya tutma kapasitesini arttırmaktadır. Yüksek pH’larda boyaların çökme etkisi de gözlenmektedir.

4.4 Eser Miktarda Boyanın Giderilmesi (Kinetik Denemesi)

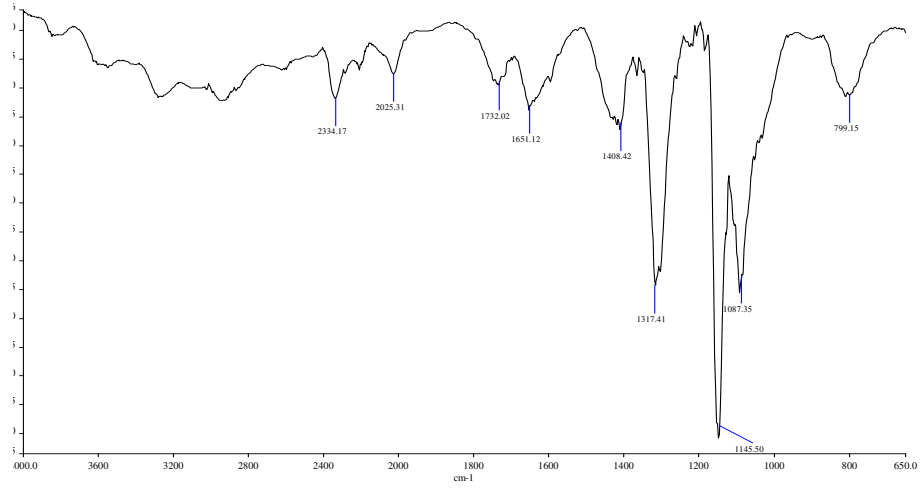
Hidrojelın eser miktarda bulunan boyaya karşı hassasiyetini belirlemek için eser kinetik denemeleri 3 farklı boya kullanılarak 1 gece önce ısıtılmış jelin 0,2gr/500ml konsantrasyondaki boya çözeltilerinin zamana göre değişimleri kolorimetrik metotla bulunarak Şekil 4.1 ve şekil 4.2’de kinetik grafiği elde edilmiştir.



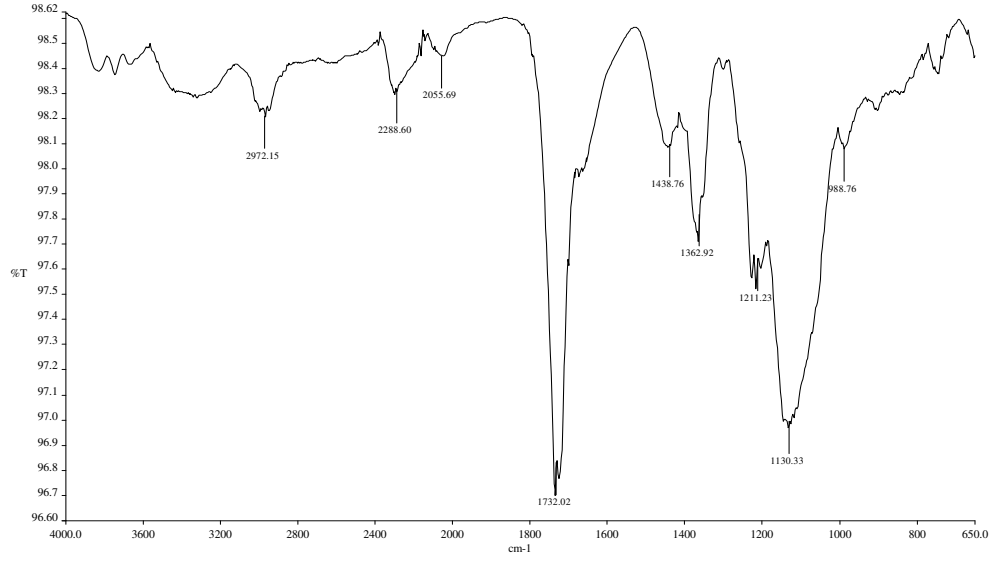
Şekil 4.2. Hidrojelın boya ile etkileşimi



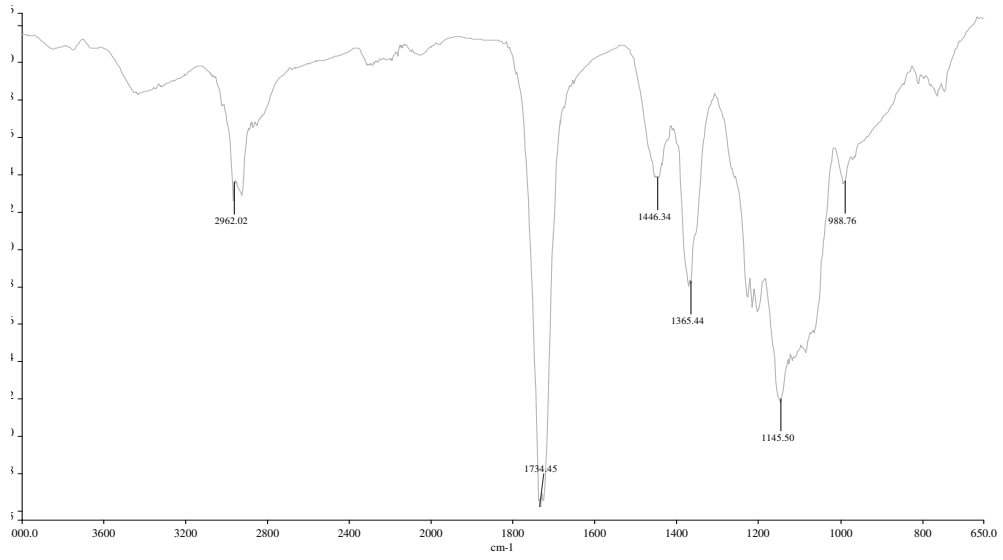
Şekil 4.3. Reçinenin boya ile etkileşimi



Şekil 4.4 . Polimerik sülfonamidin FT-IR spektrumu



Şekil 4.5 . Poli (GMA) aşılannmış reçine



Şekil 4.6 . Tersiyer amin modifiye reçine

4.5. Sonuçlar

Tez alışamasında boyaya karşı duyarlı polimerik sorbent sentezlenmiştir. Hazırlanan polimerik sorbentlerin karakterizasyonunda analitik metodlar ile FT-IR spektrofotometresinden yararlanılmıştır. Her iki polimerik sorbentin de ntrl ortamda ve farklı pH larda boya tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Hidrojelin reçineye göre boya tutma kapasitesi daha yüksektir. Reçine ise son yıllarda yaygın olarak kullanılan atrp metodu ile tersiyer amin grupları içeren sulfonamid esaslı core-shell yapısında hazırlanmıştır. Reçinenin boya tutma kapasitesi diğer ticari olarak kullanılanlara oranla daha yüksektir. Ticari olarak kullanılan polimerik sorbentler asidik ve bazik ortamda kolayca hidroliz olurlar. Bizim polimerimizde bulunan sülfonamid grupları asit ve baz hidrolizine karşı dayanıklıdır. Ayrıca polimerlerin eser haldeki boyaların uzaklaştırılması kinetik olarak da incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Frechet ,J.M.J.,** 1981.Synthesis and application of organic polymers as supports and protecting groups, *Tetrahedron*, **37**, 663-683
- [2] **Leznoff, C.C. and Yedida,** 1980. The use of polimer supports in organic-synthesis. 22. regioselectivity in cycloaddition reactions on solid phases, V., *Can.J.Chem.* **58**,287-302
- [3] **Rich ,J.R and Gurnau ,C.,** 1973. *J. Chem.Soc., Chem.Comm.* 610-618
- [4] **Camps, F., Castells ,J., Font, J. and Vela, F.,** 1973. Organic synthesis with functionalized polymers .1. preparation of polymeric substrates analkylation of esters, 1973. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1713-1731
- [5] **Camps, F., Castells ,J and Pl.,** Organic syntheses with functionalized polymers .3. stereoselectivity in wittig olefinations with polymeric ylids, 1974 .*J. An. Quim.*, **70**, 848-864
- [6] **Chiles, M.S. and Reeves, P.C.,** 1979. Phase-Tranfer Catalysts anchored to polystyrene, *Tetrahedron Lett.* , **31**, 3367-3351
- [7] **Starks, C.M. and Liotta, C.,** 1978. *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press Newyork,
- [8] **Tanaka, T.,** Gels,1981.*Sci.Am.*, 244-11
- [9] **Hermans,P.H.,** 1949. *Colloid Science*, VolI, pp. 483, Ed. Kruyt, H.R., Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam
- [10] **Flory, P.J.,** 1974. Theoretical predictions on configurations of polymer-chains in bulk, *Discuss Faraday Soc.*, **57**,1-32
- [11].<http://ocw.mit.edu/NR/donlyres/Biological-Engineering-Division/BE-462JMolecular-Principles-of-BiomaterialsSpring2003/AC719D31-53F1-42E1-9CF1-BF59E1D495C3/0/BE462lect08.pdf>
- [12] **Easton J.,** 1995. The dye maker' s view . In: *Colour in Dyehouse Effluent*, p. 11 , Bradford, UK: Society of Dyers and Colourist.
- [13] **Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.,** 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment

- technologies with a proposed alternative Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Biosource Technology* , **77**, 247-55.
- [14] **Willmont N.J.**, 1997. The use of bacteria-polymer composites for the removal of colour from reactive dye effluents, *PhD thesis*, University of Leeds, UK.
- [15] **Kamilaki A.**, 2000, The removal of reactive dyes from textile effluents-bioreactor approach employing whole bacteria cells, *PhP thesis*, University of Leeds, UK
- [16] **Leisinger T., Hutter R., Cook A.M., Nuesch J.**, 1981. Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds, *FEMS symposium no.12*, London, UK: Academic Pres of Microbiology on behalf of the Federation of European Microbiological Societies
- [17] **Slokar Y.M., Le Marechal A.M.**, 1998. Methods of decoloration of textilewastewater, *Dyes and Pigments*, **37(4)**,335-56.
- [18] **Strickland A.F., Perkins W.S.**, 1995. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Textile Chemists and Colorists*, **27(5)**,11-15
- [19] **Southern T.G.**, 1995. Technical solutions to the colour problem.critical review. In: *Colour in Dyehouse Effluent*, p. 75. Bradford, UK: Society of Dyers and Colourist
- [20] **Kolarz, B.N., Wojaczynska, M., Trochimczuk, T., Luczynski, J.**, 1988. *Polymer* .,Porous terpolmers-Poly(acrylonitrile-co-ethyl butly acrylate-co- divinylbenzene), **29**, 1137-1156
- [21] **Kheradmand, H., Francois, J., Planzanet, V.**, 1988. Hyrolysis of polacrylamide and acrylic-acid acrylamide copolymers at neutral pH and high-temperature, *Polymer*, **29**, 860-884
- [22] **Smilowitz, L., Hays, A., Heeger, A., Wang, G., Bowers, J.**, Time-resolved photoluminescence from Poly[2-Methoxy, 5-(2'-Ethyl-Hexyloxy) -P-Phenylene-Vinylene] – solutions, gels, film, and blends, 1993. *J Chem Phys* , **98**, 6504-6541

- [23] **Jones, G., Rahman, M.**, 1994. Fluorescence properties of coumarin laser-dyes in aqueous polymer media-chromophore isolation in Poly(methacrylic acid), *J Phys Chem*, **98**, 13-28.
- [24] **Vishalakshi, B.**, 1995. The effects of the charge-density and structure of the polymer on the dye-binding characteristics of some cationic polyelectrolytes, *J Polym Sci Polym Chem* **33**, 365-378
- [25] **Jones, G., II, Rahman, M. A.**, 1994. *J Phys Chem*, **98**, 13028
- [26] **Jones, G., II, Rahman, M. A.**, 1993. *Optics Commun*, **97**, 1200-1238
- [27] **Simitzis, J.**, Diffusion –limited sorption of dyes on modified acrylic and acrylic copolymers, 1995. *Polymer*, **36**, 1017-1042
- [28] **Handel, T. M., Cohen, H. L., Tan, J. S.**, Dye-binding characteristics of imidazole-containing polymers, 1985. *Macromolecules*, **18**, 1200.
- [29] **Dawydoff, W., Linow, K. J., Philipp, B.**, Formation, structure and application of complexes of polyelectrolytes and ionic dyes (review) .1. introduction and survey on complexes between cationic dyes, 1991. *Acta Polym*, **42**, 592-617
- [30] **Takagashi, T., Yoshikawa, K., Hamano, H., Kuroki, N., Kozuka, H.**, 1985. Specific interaction between polyethylenimine and azo dyes carrying hydroxyl-groups, *J Polym Sci Polym Chem*, **23**, 37-49
- [31] **Takagashi, T., Nataka, Y., Kuroki, N.**, 1974. Binding of methyl-orange and its homologs by polycations containing apolar pendant groups, *J Polym Sci Polym Chem*, **12**, 807-816
- [32] **Saraydin, D., Karadag, E., Guven, O.**, Adsorption of some basic dyes by acrylamide-maleic acid hydrogels, Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels, 1996. *Separat Sci Techno.*, **31**, 423-455
- [33] **Karadag, E., Saraydin, D., Guven, O.**, 1996. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels, *J Appl Polym Sci*, **61**, 2367-2388
- [34] **Dasilveira B. I.**, 1993. Diffusion polyvinylpyrrolidone hydrogels prepared by radiation technique, *Eur Polym J*, **29**, 1095-1120

- [35] **Khoklov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V.**, Conformational transitions in polymer gels-theory and experiment, 1993. *Adv Polym Sci*, **109**, 122.
- [36].**Khoklov A.R., Kramarenko E.Yu.**, An oppsitley charged surfactant-theory, *Theory. Macromol Chem Theory Simul*, **1**, 105-116
- [37] **Khoklov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.**, 1992. Collapse of polyelectrolyte networks induced their interaction with oppositely charged surfactants, 1992. *Macromolecules*, **25**, 4779-4791
- [38] **Khoklov A.R., Makhaeva E.E., Philippova O.E., Starodubtzev S.G.**, Supramolecular structures and conformational transitions in polyelectrolyte gels, 1994. *Macromol Symp*, **87**, 69-88
- [39] **Sitnikova N.L., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G., Prokopov N.I.**, 1995. *Polym Sci (Russ)*, Ser B, **37**, 168-188
- [40] **Starodubtsev S.G., Minh Thanh L.T., Makhaeva E.E., Philippova O.E., Pieper T.G.**, Collapse kinetics of slightly charged gels of the polyacrylamide, 1995. *Macromol Chem Phys*, **196**, 1855-1879
- [41] **H. Kaplan Can, B. Kirci, S. Kavlak, A. Guner.**, Removal of some textile dyes from aqueous solutions by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/K2S2O8 hydrogels 2003. *Radiation Physics and Chemistry*, **68**, 811-842

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul ‘da doğdu.Orta öğretimini Oruçgazi ilköğretim okulunda ve lise eğitimini Pertevniyal Lisesinde tamamladı.İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’ nde başladığı üniversite eğitimini 2002 yılında tamamladı.2003 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü’ nde yüksek lisans eğitimine başladı.