

**PLAZMA TEKNİĞİ KULLANILARAK DOKUMASIZ PAMUK
KUMAŞ YÜZEYLERİNİN AŞI POLİMERİZASYONU İLE
MODİFİKASYONU VE As(V) ADSORPSİYON
ÇALIŞMALARI**

**MODIFICATION OF COTTON NONWOVEN FABRIC
SURFACE WITH GRAFT POLYMERIZATION BY USING
PLASMA TECHNIQUE AND As(V) ADSORPTION STUDIES**

SERDAR KORPAYEV

PROF. DR. PINAR AKKAS KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

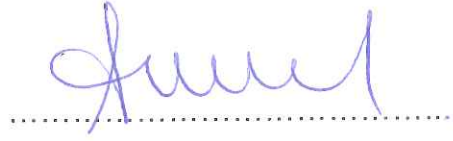
2016

SERDAR KORPAYEV' in hazırladığı **"Plazma Tekniği Kullanılarak Dokumasız Pamuk Kumaş Yüzeylerinin Aşı Polimerizasyonu İle Modifikasyonu ve As(V) Adsorpsiyon Çalışmaları"** adlı bu çalışma aşığıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Günay KİBARER
Başkan



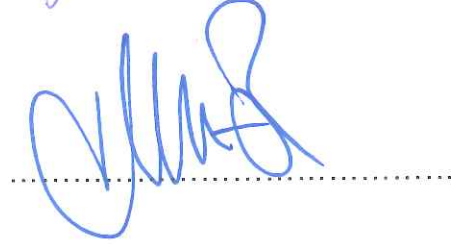
Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI
Üye (Danışman)



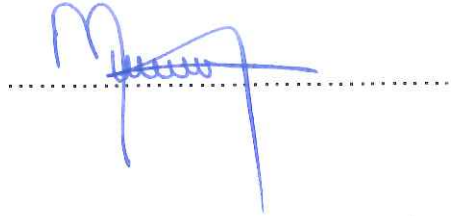
Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL
Üye



Doç. Dr. Murat BARSİY
Üye



Doç. Dr. Murat TORUN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.

25/01/2016

SERDAR KORPAYEV



ÖZET

PLAZMA TEKNİĞİ KULLANILARAK DOKUMASIZ PAMUK KUMAŞ YÜZEYLERİNİN AŞI POLİMERİZASYONU İLE MODİFİKASYONU VE As(V) ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Serdar KORPAYEV

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. PINAR AKKAS KAVAKLI

Ocak 2016, 91 sayfa

Bu çalışmada plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak etilendiamin ile modifiye edilmiş glisidil metakrilat aşılanmış dokumasız pamuk kumaşlar hazırlanmıştır. Optimum plazma işlem koşullarını tayin etmek üzere, plazma gazı, uygulanan basınç, uygulanan güç ve plazma muamele süresi gibi farklı parametreler kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada plazma işlemi hava ve argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Üç farklı basınç (0.2, 0.3 ve 0.4 mbar) değerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş ve basınç düşürüldükçe dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonlarının arttığı ESR spektroskopisi tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. Plazma işlemine uygulanan güç değeri değiştirilerek, örnekler plazma ile muamele edilmiş ve ESR spektrumlarından plazma gücünün artışı ile elektron yoğunluğunun arttığı ve aynı zamanda aşılama derecesinde arttığı gözlenmiştir. Plazma işlem süresi 30-180 saniye arasında çalışmış ve işlem süresi arttıkça radikal konsantrasyonun arttığı ve buna bağlı olarak derecesinde arttığı tespit edilmiştir. Dokumasız pamuk kumaşların ön muamelesi için optimum işlem koşulları; Ar-plazma ortamı, 0.2 mbar basınç, 60 watt güç ve 60 saniye plazma işlem süresi olduğu tespit edilmiştir.

Dokumasız pamuk kumaşların GMA aşılama çalışmalarında; GMA derişimi, aşılama sıcaklığı ve aşılama süresi incelenmiştir. Farklı derişimlerde (%1, %2, %3,

%5, %10, %15 w/w) GMA emülsiyon çözeltileri ile, 40 °C ve 4 saat süreyle aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve GMA derişimi arttıkça aşılama derecesinin arttığı bulunmuştur. Aşı polimerizasyonu 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C 'da olmak üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın artmasıyla %aşılama derecesinin arttığı belirlenmiştir. GMA aşılama süresi 1-4 saat arasında incelenmiş ve aşılama derecesinin aşılama süresinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Dokumasız pamuk kumaşlara GMA aşılama için; %3 GMA derişimi, 40 °C aşılama sıcaklığı ve 2 saat aşılama süresi optimum aşılama koşulları olarak seçilmiştir. GMA ile aşılama dokumasız pamuk kumaşlar EDA ile modifiye edilmiş ve %97 (3.48 mmol EDA/g polimer) dönüşüm gerçekleştiği hesaplanmıştır.

EDA modifiye edilmiş pamuk kumaşlar kullanılarak As(V) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna pH, adsorpsiyon kinetiği ve başlangıç derişimi etkisi çalışılmıştır. Sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 3.00 olduğu, adsorpsiyonun 3 saatte dengeye ulaştığı ve 250 ppm As(V) çözeltisinden adsorpsiyon miktarının 155 mg As(V)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.

Dokumasız pamuk kumaş, GMA aşılama dokumasız pamuk kumaş ve EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş yapıları FTIR, SEM, EDX, XPS, Elementel analiz ve TGA ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dokumasız pamuk kumaş, Plazma, Aşı polimerizasyonu, Glisidil metakrilat, etilendiamin, arsenik adsorpsiyonu,

ABSTRACT

MODIFICATION OF COTTON NONWOVEN FABRIC SURFACE WITH GRAFT POLYMERIZATION BY USING PLASMA TECHNIQUE AND As(V) ADSORPTION STUDIES

SERDAR KORPAYEV

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

January 2016, 91 pages

In this study, plasma initiated graft polymerization of glycidyl methacrylate onto nonwoven cotton fabrics and its modification with ethylenediamine has been done. To determine the optimum conditions for plasma treatment, studies were carried out using different parameters such as plasma power, the applied pressure, the applied plasma gas and treatment time. This study was conducted in air and argon plasma. Studies were conducted at a three different pressures (0.2, 0.3 and 0.4 mbar) and it was determined by using ESR spectroscopy that concentration of radicals generated on nonwoven cotton fabric increases with reducing pressure. The samples were treated with plasma by changing the value of the applied power of the plasma, and it was observed by ESR spectra that increase in plasma power increases the electron density and thus increase in degree of grafting. Plasma processing time was studied in the range of 30-180 seconds and it was determined that by increasing the processing time increases the degree of radical concentration and thus degree of grafting. In Ar-plasma medium, 0.2 mbar pressure, 60 watts of power and 60 seconds of plasma processing time was found to be as the optimum operating conditions for pretreatment of non-woven cotton fabric. GMA concentration, grafting temperature and grafting time were examined for GMA grafting studies onto the non-woven cotton fabrics;

Graft polymerization was performed by using different concentrations of emulsion solution of GMA (1%, 2%, 3%, 5%, 10%, 15%) at 40 ° C and 4 hours and it was found that the degree of GMA grafting increase with increasing concentration of GMA. GMA graft polymerization was also performed at different temperatures at 30 ° C, 40 ° C, 50 ° C and 60 ° C and It was determined that the increase in temperature increases the degree of grafting. GMA grafting were examined in the range of 1-4 hours and it was found that the degree of grafting increased with increasing grafting time. 3%GMA concentration, 40 °C grafting temperature and 2 hours grafting time is selected as the optimum grafting conditions for grafting of GMA onto nonwoven cotton fabric. GMA grafted nonwoven cotton fabric modified by EDA, and it was calculated that 97%conversion was obtained.

EDA modified nonwoven cotton fabric was used for the adsorption of As(V) ions from aqueous solution by studying the effect of pH, adsorption kinetics and the initial concentration As(V) ions. The optimum pH value is 3.00 for As(V) adsorption from aqueous solution. The adsorption equilibrium reached within 3 hours and the amount of adsorption from a 250 ppm As(V) solution was determined to be 155 mg As (V)/g of adsorbent. Nonwoven cotton fabrics, GMA grafted nonwoven cotton fabric and EDA modified GMA grafted nonwoven cotton fabric were characterized by using FTIR, SEM, EDX, XPS, elemental analysis and TGA.

Keywords: Nonwoven cotton fabric, Plasma, Graft polymerization, Glycidyl methacrylate, Ethylene diamine, arsenic adsorption.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca araştırma ve uygulama olmak üzere her aşamada bana yol gösteren, bende büyük emeği olan tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında sağladığı yardımlara ve gösterdiği değerli ilgisi için değerli hocam Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Olgun GÜVEN ve Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

ESR çalışmalarında değerli vaktine ayırarak yardımcı olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Şeyda ÇOLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin her aşamasında yardımını esirgemeyen değerli arkadaşlarım özellikle Serhad Tilki'ye, Esra GÖKOĞLU'na, Burcu OKYAY'a, Fulya ÖZMEN ATILGAN'a, Aslı HAMURCU'ya, Burcu Dila TURAN'a, teşekkür ederim.

Tezime verdikleri destekten dolayı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Her an desteğini ve sevgisini hissettiğim değerli eşim Merjen Yomudov'a teşekkür ederim.

Canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Arsenik Kimyası	4
2.1.1. Arsenik Türler ve Yapıları.....	4
2.1.2. Arsenik Bulaşma Kaynakları	5
2.1.3. Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri.....	5
2.2. Arsenik Uzaklaştırma Teknolojileri	6
2.2.1. Çöktürme	6
2.2.2. İyon Değişirme	7
2.2.3. Membran Filtrasyon	7
2.2.4. Adsorpsiyon	7
2.2.5. Adsorbent Malzemeler	8
2.2.5.1. Çeşitli adsorbent malzemeler	8
2.2.5.2. Doğal Polimerik Adsorbentler	8
2.2.5.3. Selüloz.....	9
2.2.5.4. Pamuk	11
2.2.5.5. Biyobozunur pamuk kullanılmasının avantajları	12
2.3. Polimer Yüzey Modifikasyonu ve Polimer Plazma İşlemi	13
2.3.1. Polimer Yüzey Modifikasyon Yöntemleri.....	13

2.3.1.1. Alev işlemi	13
2.3.1.2. Radyasyon ile yüzey modifikasyonu	13
2.3.1.3. Kimyasallarla yüzey modifikasyonu.....	14
2.3.1.4. Diğer yüzey işlemleri	14
2.3.2. Plazma İşlemi	14
2.3.2.1. Plazma türleri ve uygulamaları	16
2.3.3. Plazma parametreleri.....	18
2.3.3.1. Plazma gazı	19
2.3.3.2. Uygulanan Basınç	19
2.3.3.3. Uygulanan Güç	19
2.3.3.4. Plazma İşlem Süresi	20
2.3.4. Plazma ile Yüzey Modifikasyonu	20
2.3.4.1. Plazma polimerizasyonun mekanizması	20
2.3.5. Plazma sisteminde plazma eldesi	22
2.3.6. Plazma polimerizasyon tekniğinin avantajları.....	23
2.4. Aşılama yöntemleri ve ajanları	24
2.4.1. Glisidil metakrilat.....	24
2.4.2. Aşı Polimerizasyonu.....	25
2.4.3. Selüloz Aşı Kopolimerizasyonu	26
2.4.4. Emülsiyon	27
2.4.5. Tween 20	27
2.4.6. Etilendiamin (EDA).....	28
2.5. Karakterizasyon Teknikleri	28
2.5.1. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi.....	28
2.5.2. Yüzey Analiz Teknikleri.....	30
2.5.2.1. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektroskopisi.....	30
2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
2.5.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, XPS	30
2.5.5. Termogravimetrik Analiz, TGA	31

2.5.6. Kütle Spektrometrisi	31
2.5.6.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS).....	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1. Kullanılan kimyasallar	33
3.2. Dokumasız pamuk kumaşlara plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu kullanarak GMA aşılınması	34
3.2.1. Plazma sistemi ile dokumasız kumaşlar ön muamele edilerek radikalik türler oluşturulması	35
3.2.2. Plazma İşlem Koşulları Etkisi	36
3.2.3. Plazma Gazı	36
3.2.4. Uygulanan Basınç.....	36
3.2.5. Uygulanan Güç	37
3.2.6. Plazma İşlem Süresi	37
3.3. Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak GMA Monomerinin Ön Muamele Edilmiş Kumaşlara Aşılınması	37
3.4. EDA Modifiye Edilmiş GMA Aşılınmış Dokumasız Pamuk Kumaşların Hazırlanması	38
3.5. Dokumasız Kumaş Yapılarının Karakterizasyonu	39
3.5.1. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi	39
3.5.2. FTIR Karakterizasyonu	39
3.5.3. TGA Karakterizasyonu.....	39
3.5.4. Element Analizi	40
3.5.5. SEM Analizi ve EDX Analizi.....	40
3.5.6. XPS Analizi	40
3.6. Arsenik Örneklerinin Hazırlanması	40
3.7. ICP-MS ile Arsenik Analizi	40
3.8. EDA ile modifiye edilmiş GMA Aşılınmış Dokumasız Pamuk Kumaşların As (V) Adsorpsiyonu	40
3.8.1. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	40
3.8.2. As (V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği	41

3.8.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	42
3.8.4. As (V) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları	43
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
4.1. Dokumasız pamuk kumaşlara plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu kullanarak GMA aşılınması	44
4.1.1. Plazma tekniği ile dokumasız kumaşların ön muamele edilerek radikalik türlerin oluşturulması	44
4.1.1.1. Uygulanan Basıncın Etkisi	45
4.1.1.2. Uygulanan Gücün Etkisi.....	46
4.1.1.3. Plazma işlem Süresi.....	49
4.1.2. Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak GMA Monomerinin Ön Muamele Edilmiş Kumaşlara Aşılınması	52
4.1.3. EDA Modifiye Edilmiş GMA Aşılınmış Dokumasız Pamuk Kumaşların Hazırlanması.....	55
4.2. EDA ile Modifiye Edilmiş GMA Aşılınmış Dokumasız Pamuk Kumaşların As(V) Adsorpsiyonu	55
4.2.1. As(V) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	55
4.2.2. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği Belirlenmesi	56
4.2.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	59
4.2.4. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi.....	60
4.2.5. As(V) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları	61
4.3. EDA modifiye GMA aşılınmış dokumasız pamuk kumaşların karakterizasyonu	61
4.3.1. Elementel Analiz	61
4.3.2. XPS Analizi	62
4.3.3. Termogravimetrik Analiz	65
4.3.4. SEM Analizleri.....	67
4.3.5. EDX Analizleri	70

4.3.6. FTIR Analizleri	72
5. SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Suda bulunan arsenik türleri.....	5
Şekil 2.2. Selüloz yapısı	10
Şekil 2.3. Selülozde molekül içi (1) ve moleküllerarası (2) hidrojen bağı yapma düzeni.	10
Şekil 2.4. En uygun selüloz türevleri ve bunların sentez yolları.	11
Şekil 2.5. Pamuğun katmanlı yapısı.....	12
Şekil 2.6. Pamuğun kimyasal yapısı	12
Şekil 2.7. Plazma oluşumu.....	15
Şekil 2.8. Plazma parametreleri arasındaki etkileşim şeması	18
Şekil 2.9. Plazma-sübrat etkileşim mekanizması	20
Şekil 2.10. Plazma sistemi	23
Şekil 2.11. Glisidil metakrilat yapısı.....	24
Şekil 2.12. Plazma Aşı Polimerizasyonu	25
Şekil 2.13. Plazma Aşı Polimerizasyonu	25
Şekil 2.14. Plazma ile aktive edilmiş kumaşların aşılama prosedürü	26
Şekil 2.15. Tween 20	28
Şekil 2.16. Etilendiamin (EDA)	28
Şekil 2.17. Tek çizgili bir ESR spektrumunun karakteristik özellikleri; a) Soğurma, b) Birinci türev eğrileri	29
Şekil 2.18. ICP-MS şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.1. Plazma tekniği kullanılarak EDA modifiye edilmiş GMA aşılansız dokumasız pamuk kumaş hazırlanma işlemi.....	35
Şekil 3.2. Plazma cihazı	36
Şekil 4.1. Ar-Plazma sisteminde uygulanan basınç değişimi ile dokumasız pamuk kumaş üzerindeki radikal konsantrasyonunun değişimi. (Parametreler: Ar, 60 W, 60 saniye).....	46
Şekil 4.2. Ar-Plazma sistemine uygulanan güç ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi.....	48

Şekil 4.3.	Hava-Plazma sistemine uygulanan güç ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi.....	48
Şekil 4.4.	Ar-Plazma sistemine uygulanan güç ile dokumasız pamuk kumaş yüzeyine GMA % aşılama derecesi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA/ su / 0.5 Tween 20).....	49
Şekil 4.5.	Ar-Plazma işlem süresi ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi (Parametreler: Ar, 60W).....	50
Şekil 4.6.	Hava-Plazma işlem süresi ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi (Parametreler: Ar, 60W)	50
Şekil 4.7.	Ar-Plazma işlem süresi ile dokumasız pamuk kumaş yüzeyine GMA %aşılama derecesi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA/ su / 0.5 Tween 20)	51
Şekil 4.8.	Radikal konsantrasyonlarının depolama zamanı ile değişimi	52
Şekil 4.9.	Dokumasız pamuk kumaşların %aşılama derecesinin GMA derişimi ile değişimi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, % GMA / su / 0.5 Tween 20)	53
Şekil 4.10.	% Aşılama derecesinin sıcaklıkla değişimi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA / su / 0.5 Tween 20).....	53
Şekil 4.11.	% Aşılama derecesinin aşılama süresi ile değişimi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA / su / 0.5 Tween 20).....	54
Şekil 4.12.	EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş polimerik adsorbentin As(V) adsorpsiyonuna pH etkisi.....	56
Şekil 4.13.	EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentin As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.	57
Şekil 4.14.	Yalancı birinci derece kinetik grafiği.	58
Şekil 4.15.	Yalancı ikinci derece kinetik grafiği.....	58
Şekil 4.16.	EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentinin As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi.	59
Şekil 4.17.	Langmuir izoterm grafiği.	60

Şekil 4.18.	Freundlich İzoterm grafiği.....	61
Şekil 4.19.	Pamuk yapısının tekrarlanan birimi (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	62
Şekil 4.20.	a) Dokumasız pamuk kumaş, b) GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş ve c) EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşa ait XPS spektrumları	64
Şekil 4.21a.	Dokumasız pamuk kumaş.....	66
Şekil 4.21b.	GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş	66
Şekil 4.21c.	EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşa ait termogram ve türevleri.	67
Şekil 4.22a.	Dokumasız pamuk kumaşın 500x, ve 1000x deki SEM görüntüleri, ...	68
Şekil 4.22b.	Hava ile GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri	69
Şekil 4.22c.	Argon ile GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri	69
Şekil 4.22d.	EDA modifiye GMA aşılanmış pamuk kumaşların 500x, 1000x deki SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.23.	a) Dokumasız pamuk kumaş, b) Argon ile GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş ve c) EDA ile modifiye edilmiş GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş'a ait EDX spektrumları.....	71
Şekil 4.24.	a) Dokumasız pamuk kumaş, b) GMA aşılanmış kumaş, c) EDA modifiye kumaş, d) As(V) adsorplamış kumaş.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Koagülasyonla arsenik uzaklaştırılmasında çalışmaların özeti.....	6
Çizelge 2.2. Atıksu arıtımında kullanılan çeşitli adsorbanla	8
Çizelge 2.3. Yaygın olarak uygulanan farklı gaz örneklerinin etkileri	19
Çizelge 2.4. Farklı gazlarla sübstrat yüzey modifikasyonu	22
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları.....	34
Çizelge 3.2. ESR ölçüm koşulları	39
Çizelge 4.1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler	58
Çizelge 4.2. Literatür karşılaştırması	59
Çizelge 4.3. Langmuir ve Freundlich sabitleri	61
Çizelge 4.4. Elde edilen yapılara ait element analiz sonuçları	62
Çizelge 4.5. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.	63
Çizelge 4.6. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bağlanma enerjileri.....	63
Çizelge 4.7. EDX analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi	72

KISALTMALAR

GMA	:	Glisidil Metakrilat
EDA	:	Etilendiamin
AA	:	Akrilik Asit
CNF	:	Dokumasız pamuk kumaş
DMF	:	Dimetilformamit
PPS	:	Polifenilen sülfid
PP	:	Polipropilen
UV	:	Ultraviyole
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü İnfrared
ICP-MS	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ESR	:	Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	:	Enerji Dağılımlı X Işınları
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
USEPA	:	ABD Çevre Koruma Ajansı
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
CMC	:	Tüketici Tıbbı Bakım
w/w	:	Kütle / Kütle

1. GİRİŞ

Dünyanın ana bileşeni okyanusların yanı sıra, göller, nehirler, yeraltı suları şüphesiz hayatımızda önemli yere sahiptir. Yeryüzünün %70'ini okyanuslar kaplamaktadır ve %97'lik su kaynağını elinde bulundurmaktadır. Yeryüzünün büyük bir bölümü sularla kaplı olduğu halde, sadece %2,5'u tatlı sudur. Tatlı suların yaklaşık %70'i tarıma, %20'si endüstriye ve %10'u ise evsel olarak kullanılmaktadır. Söz konusu toplam tatlı su kullanımı içinde gıda ve içecek payı sadece %0.18 kadardır [1]. Sınırlı seviyede olan sular nüfus ve endüstriyel aktivitelerinin artmasıyla birlikte kirlenmeye maruz bırakılmıştır. Madencilik atıkları, petrol arıtımı, kanalizasyon atıkları, tarım kimyasalları, seramik işletmeciliği, pil üretimi ve kömürün uçucu külleri gibi antropojenik aktiviteler hem yüzey hem de yeraltı sularının ağır metal konsantrasyonlarını arttırmaktadır [2]. Antropojenik aktivitelerle birlikte aşınma, taş ve toprak erozyonları ve volkanik emisyonlar gibi doğal kaynaklar da kirlenmeye katkı sağlamaktadır [3]. Su ortamların kirliliği birçok ülkede ciddi bir sorundur. Özellikle suların ağır metal iyonlarının birikmesi sonucunda kirlenmesi ise ciddiye alınması gereken çevre sorunlarının başında gelmektedir. Arsenik, sezyum, bakır, krom, demir, kurşun, gümüş ve çinko gibi yüksek toksisiteye sahip biyobozunur olmayan metaller hem çevre üzerinde hem de sularda yaşayan organizmalar üzerinde problemlere yol açabilir [4]. Kirlenmiş olan sular sıvı kaybı, mide ağrısı, mide bulantısı, baş dönmesi, sinir sisteminin zarar görmesi, akciğer ve gözlerde tahriş, deri döküntüleri, kusma, karın ağrısı, solunum yetmezliği gibi hastalıklarında içinde yer aldığı birçok sağlık sorununa neden olmakla birlikte birçok hastalığın da habercisi olabilir [5]. Bu konu üzerinde mineral oksitler, kimyasal çöktürme, aktif karbona adsorpsiyon, reçineler ve biyosorbentler, iyon değişimi, şelatlaştırıcı lifler, elektrodializ, ters osmoz, membran filtrasyonu, çözücü ekstraksiyonu ve genel adsorpsiyon gibi birçok önemli yöntemler ve malzemeler mevcuttur [6]. Adsorpsiyon yüzeye bağlı proses olup, elektrostatik etkileşimlerle veya şelat kompleksi oluşturarak sulu bir ortamdaki ağır metal iyonlarını uzaklaştırmada en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir [7]. Adsorbent olarak kullanılan malzemelerin düşük maliyetli olması, adsorbe edilen türlerin kolayca desorbe edilebilmesi ve tekrar kullanıma imkân vermesi bu yöntemin en önemli avantajlarından sayılmaktadır. Biyolojik

olarak parçalanabilen bir polimerin biyobozunurluk kontrolü en önemli unsur olarak pratik uygulamalarda ele alınması gerekmektedir [7]. Biyobozunur polimerlerin kullanımında aranan özellik kullanım esnasında mekanik özelliklerinin korunması ve kullanım sonrasında biyolojik olarak hemen bozunabilmesidir. Bunu gerçekleştirmek için birçok yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşımlardan biri aşılama yoluyla yüzey modifikasyonu sonucunda biyobozunma kabiliyetinin kontrol etmektir.

Son zamanlarda yüzey kaplama, yüzeye yeni fonksiyonel gruplar ekleme, yüzey temizleme ve radikal oluşturma gibi işlemlerde plazmanın önemi giderek artmaktadır. Plazma teknolojisi, diğer radyasyon, UV, kimyasal yüzey modifikasyon yöntemlerine nazaran polimerin yığın özelliklerini değiştirmeden sadece polimerin veya maddenin yüzeyinin kimyasal veya fiziksel özelliklerini değiştirmesi bu teknolojiyi alanında oldukça önemli kılmaktadır. Ortamda bulunan iyonların sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olmasından dolayı malzemelerin özelliklerini etkilenmemektedir. Çevrecilerin zarar veren kimyasallar, aşırı doz radyasyon kullanımı gibi bazı uygulamalara kısıtlamalar getirmesinden ötürü bilim adamları çevreci yöntemlere yönelmeye başlamışlardır. [8]. Plazma, maddenin üç ana halinden (katı, sıvı, gaz) oldukça farklıdır. Yüksek sıcaklık, kuvvetli elektrik veya manyetik alanların etkisiyle oluşturulan plazma ortamında, enerji kazanan elektronlar diğer moleküllere çarparak radikaller, iyonlar, yarı kararlı atomlar ve uyarılmış moleküller meydana getirirler [9]. Bu oluşturulan plazma gazı ile polimerlerin yüzeyi muamele edilerek ucuz bir yöntemle yüzey aktivasyonu sağlanabilir.

Literatürde, atmosferik plazma ile muamele edilmiş dokunmamış bir polipropilen (PP) üzerine glisidil metakrilatın (GMA) aşılama polimerizasyonu ile aşılanmış ve aşılanmış PP/GMA epoksit grubu β -siklodekstrin, monokloro-triazinil β -siklodekstrin ya da bir kuaterner amonyum çitosan türevinden [N- (2-hidroksi propil) 3-trimetilamonyum klorür kitosan] ile modifiye edilerek yeni biyosit kumaşlar üretilmiştir [10]. Başka bir çalışmada ise polifenilen sülfid (PPS) dokumasız kumaş düşük sıcaklıkta plazma başlatılan aşılama akrilik asit (AA) polimerizasyonu ile modifiye edilmiştir. Polifenilen sülfid (PPS), elektroliz diyaframlar ve diğer uygulamalar olarak kullanılabilen yüksek sıcaklığa ve korozyona dayanıklı bir malzemedir. Bununla birlikte, düşük yüzey enerjisi ve makromoleküler zincirinin (örneğin, -OH, -

NHR, -COOH, -COOR gibi) polar grupları olmaması nedeniyle, yetersiz hidrofiliklik alkali su / elektroliz diyafram uygulanmasını kısıtlar. Başka bir çalışmada ise polifenilen sülfid (PPS) dokumasız kumaş düşük sıcaklıkta plazma başlatılması akrilik asit (AA) polimerizasyonu aşıl原因arak modifiye edilmiştir. PPS dokunmamış kumaşın hidrofilikliğı alkali absorpsiyon oranı ile incelenmiştir. Optimum değıştirilmiş koşullar 90 s muamele süresi, 50W plazma güç ve elektrot arasındaki mesafe 1.5 cm olarak belirlenmiştir [11].

Bu çalışmada, plazma tekniğı kullanarak aş polimerizasyonu ile dokumasız pamuk kumaşlara glisidil metakrilat monomeri aşıl原因mış ve polimer zincirinde bulunan epoksi grupları etilendiamin ile modifiye edilerek As (V) iyonlarının uzaklaştıırılma kapasitesine sahip doğal polimerik adsorbentler hazırlanmıştır. Bu tezde gövde polimer olarak kullanılan dokumasız pamuk kumaşlar her türlü ortama rahatça uygulama kolaylığına ve büyük yüzey alanına sahip olmasından ve biyolojik ortamla ve diğier ortamlarla pozitif etkileşime girmesinden dolayı büyük avantajlara sahiptir ve bu özellikler bu çalışmayı literatürdeki diğier çalışmalardan ayıran en önemli özelliklerdir.

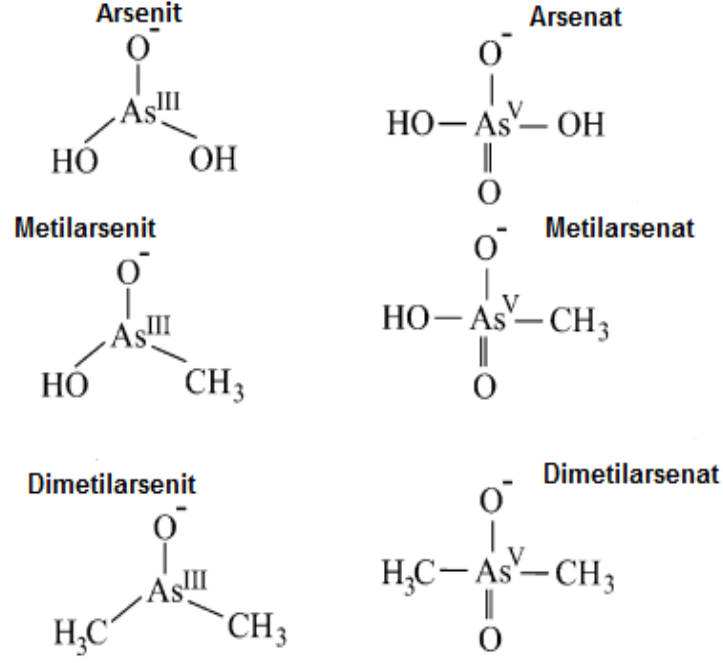
.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Arsenik Kimyası

2.1.1. Arsenik Türler ve Yapıları

Arsenik yerkabuğunda yirminci ve insan vücudunda en bol bulunan on ikinci elementtir [12]. Arsenik kimyasal sembolü As olan kimyasal bir element olup atomik numarası 33 ve atom ağırlığı 74,92 g/mol'dir. Sulu fazda arsenik kimyası çeşitli atomik arsenik oksidasyon durumlarından dolayı karmaşıktır. Arsenik değerlik sayıları 5, 3, 0 ve -3'tür. Arsenik elemental arsenik, sülfidler, oksitler, arsenatlar, arsenitler dahil olmak üzere 200'den fazla minerallerde önemli bir mineral bileşeni olarak ortaya çıkar. Çözelti içerisinde hem organik hem de inorganik arsenik türleri mevcut olabilir. Önemli arsenik organik türleri dimetilarsinik asit (DMA) ve monometilarsinik (MMA)'tir [13]. Organo-arsenik bileşikler, genel olarak çözünen toplam maddenin küçük bir bölümü olarak kabul edilmektedir. Böylece organik türler (metillenmiş arsenik) sulara genellikle inorganik türlerle kıyasla önemsiz olarak kabul edilmektedir. Trivalent formu (As (III), arsenit) ve beş değerlikli formları (As (V), arsenat) gibi inorganik arsenik türleri suda organik arsenik türlerine kıyasla daha yaygın olma eğilimindedirler [14]. Çeşitli arsenik türlerin toksisite sırası arsenit> arsenat> monometilarsinat> dimetilarsinat şeklindedir. Trivalent arsenik biçimi okside pentavalent biçiminden 60 kat daha ve inorganik arsenik bileşikler organik arsenik bileşiklerinden yaklaşık 100 kat zehirlidir [15]. Arseniğin organik formları çoğunlukla yüzey sularında veya ciddi olarak endüstriyel kirlilikten etkilenen bölgelerde bulunur. Arsenik hareketi genellikle redoks koşulları, pH, biyolojik aktivite ve adsorpsiyon / desorpsiyon reaksiyonları tarafından kontrol edilir. Arsenik bileşikler sulu ortamlarda oksijene yüksek afinitelerinden dolayı oksijene bağlanmış biçimde bulunurlar [16]. Bu nedenle arsenik bir anyonik biçimde mevcuttur.



Şekil 2.1. Suda bulunan arsenik türleri

2.1.2. Arsenik Bulaşma Kaynakları

Çevrede arsenik varlığı doğal ve insan kökenli kaynaklar nedeniyle ortaya çıkar. Yerkabuğunda varolan arsenik doğal hava reaksiyonlar, biyolojik aktiviteler, jeokimyasal reaksiyonlar ve volkanik emisyonlar sonucunda hareket ederler [17]. Arsenik bakımından zengin alanlarda arsenik düzeyi 5 mg/L kadar yüksek konsantrasyonlarda bulunurken jeotermal etkiler 500 mg/L'ye kadar yükseltebilir. Madencilik (nikel, altın kurşun ve çinko), eritme ve herbisit endüstrisi insan kaynaklı arsenik kirliliğinin örnekleridir [18]. Metal kaplama veya maden işleme (çeşitli metal alaşımları ve katkı maddeleri), cam ve yarı iletken endüstrisi gibi sanayilerden kaynaklanan çeşitli endüstriyel atık sıvı akışları ağır metaller içerebilir [11].

2.1.3. Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Arseniğin inorganik türleri güçlü bir kanserojen madde olup akciğer, mide, deri kanserlerini arttırdığı saptanmıştır [20]. Alınan inorganik arsenik doz aşımında ise kardiyovasküler ve sinir sistem fonksiyonlarının bozulmasına veya ölümüne yol açabilir. Kalp hastalığı, gastrointestinal semptomlar da inorganik arseniğin insan sağlığı üzerindeki etkilerindendir [21]. Dünya çapında, her yıl yaklaşık 300.000 aşkın kişi arseniğin neden olduğu hastalıklar nedeniyle ölmektedir [22].

2.2. Arsenik Uzaklaştırma Teknolojileri

2.2.1. Çöktürme

Arsenik uzaklaştırmada kullanılan en yaygın işlemlerden bir tanesi metal tuzları ile çöktürmedir. Koagülasyon ve filtrasyon sırasında metaller üç ana mekanizma aracılığıyla uzaklaştırılır [23].

- Çöktürme: çözünmeyen Al (AsO_4) ya da Fe (AsO_4) bileşikler oluşumu
- Birlikte Çöktürme: büyüyen metal hidroksit fazına çözünür arsenik dahil olması aşaması
- Adsorpsiyon: çözünmez metal hidroksit dış yüzeylerine elektrostatiksel olarak çözünebilir arsenik bağlanmasıdır.

Bu üç mekanizmanın her biri bağımsız şekilde metal uzaklaştırılmasına katkıda bulunabilir. Arsenik uzaklaştırılmasında doğrudan çöktürmenin önemli bir rol oynadığı henüz tam olarak gösterilememiştir. Ancak birlikte çöktürme ve adsorpsiyon olayının her ikisi de arsenik uzaklaştırma mekanizmalarında aktif rol oynamaktadırlar [24].

Çöktürme, bazı kimyasallarla çözülmüş arseniği çözünmeyen katıya dönüştürerek çöktürmek veya arseniğin çözünmeyen katıya adsorplanması sonucu birlikte çökmesidir. Daha sonra katı madde arıtma ya da süzme ile sıvı fazdan ayrılır. İşlemin pH'ı arsenik uzaklaştırma verimini önemli derecede etkilemektedir. Yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir demir tuzları, alüminyum hidroksit ve manganer sülfattır [24].

Çizelge 2.1. Koagülasyonla arsenik uzaklaştırılmasında çalışmaların özeti [25]

Koagülan	Derişim (mg/L)	Arsenik derişimi (mg / L)	pH	Arsenik Formu	En düşük ulaşılabilir arsenik derişimi (mg/L)
$\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$	10-50	0.020	5-8	As (V)	0.001
$\text{Al} (\text{OH})_3$	10-50	1.6	5-8	As (V)	0.0013
FeCl_3	3-10	1.6	7.18-7.8	As (V)	0.074
$\text{Ca} (\text{OH})_2$	1250	0.59-0.60	11.8	As (III)	0.060

2.2.2. İyon Değişirme

İyon değişirme, iyonların çözelti fazı ve bir katı reçine fazı arasında değiş tokuş edildiği fizikokimyasal bir süreçtir. Reçine elektrostatik olarak elastik üç boyutlu çok sayıda iyonlaşabilen gruplar içeren hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Arsenik iyonların uzaklaştırılması (bu durumda sadece arsenat) klorür ya da hidroksit biçiminde kuvvetli baz anyon değişirme reçine ile doldurulmuş bir veya daha fazla kolondan basınç altında arsenik iyonlarını içeren çözeltinin sürekli olarak geçirilmesi ile gerçekleştirilir. Çeşitli iyonların seçici değişimi yüzey yükünün net bir fonksiyonudur. Bu nedenle iyon değiştirici ile arsenat uzaklaştırma prosesi çözelti pH'ı ve diğer girişim yapan anyonlar, özellikle sülfatlar ve nitratların derişimleri ve arsenik derişimine bağlıdır [25]. Girişim yapan yarışmalı iyonlar için seçicilik reçine tipine ve anyon derişimine bağlı bir fonksiyondur.

2.2.3. Membran Filtrasyon

Membran filtrasyon tekniği, yarı geçirgen bariyer ya da zar içinden geçirilerek sulu çözeltilerde bulunan kirletici maddeleri ayırma özelliğine sahiptirler. Membran, bazı bileşenlerin geçmesine izin verirken diğerlerini bloke eder. Mikrofiltreleme (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) membran filtrasyon türleridir. Membran filtrasyon işlemleri suya renk, tat ve koku veren bakteriler, mikroorganizmalar, partiküller ve doğal organik malzemelerin uzaklaştırılmasında da sıkça kullanılırlar [24].

2.2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı, bir sıvı/katı sınır tabaka ara yüzeyinde malzemelerin birikmesi olarak tanımlanır. Bir maddenin sıvı fazdan katı yüzeye aktarılarak, kimyasal ya da fiziksel kuvvetler ile bağlanmasıyla gerçekleşen kütle transferi sürecidir. Adsorpsiyon yüzey olayı olup büyük yüzey alanına sahip malzemeler kullanılarak daha fazla kapasitede iyon uzaklaştırılması gerçekleştirilebilir. Her adsorbent malzeme performanslar ve maliyetler açısından farklı özelliklere sahiptir. Adsorbentin yüzey alanı, adsorpsiyon kinetiği, çözelti pH'ı, girişim yapan türler, çalışma basıncı, kolon uygulamalarında adsorpsiyon yatak tasarımı ve elüsyon/rejenerasyon parametreleri içme suyundan arsenik gideriminde adsorban seçimi ile ilgili önemli faktörlerdir.

2.2.5. Adsorbent Malzemeler

2.2.5.1. Çeşitli adsorbent malzemeler

Çizelge 2.2. Atıksu arıtımında kullanılan çeşitli adsorbanlar [26]

Adsorbentler	Kirletici
Aktif Karbon	Cr (VI) Benzoik asit Boyalar Pb^{+2} , Cd^{+2} Kresol Klorofenol
Zeolit	
Mad	Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2}
Klinoptilolit	Pb^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+2}
Killer	
Montmorilonit	Mn^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2}
Bentonit	Fenol
Organobentonit	Fenol
Sepiyolit	Hg^{+2} , Pb^{+2}
Kaolinit	Cu^{+2} , Co^{+2}
Silika boncuklar	Pb^{+2} , Cd^{+2} , boyalar
Düşük maliyetli-adsorbanlar	
Talaş	Cu^{+2}
Metal hidroksit çamuru	Boyalar
Bağasse uçucu kül	Cd^{+2}
Şeker pancarı posası	Cd^{+2} , Pb^{+2}
Mısır koçanı	Boyalar
Buğday samanı	Boyalar
Ekmek mayası	Cd^{+2}
Mantar biyokütle	As (V)
Polimerik materyaller	
Organik polimer reçineler	U (VI), Cu (II), Pb (II)
Çapraz bağlanmış polimerler	Fenoller, Anilin,benzen

2.2.5.2. Doğal Polimerik Adsorbentler

2.2.5.2.1. Nişasta

Nişasta, tarımsal biyopolimer olması nedeniyle, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir özelliklere sahiptir. Modifiye edilmiş nişasta, ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesine sahiptir ve literatürde bu konuda çalışmalar bulunmaktadır [27]. Chan ve ark., çapraz bağlı katyonik nişasta ile Cr (VI) adsorpsiyon gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca kuarterner amonyum ve fosfat grupları

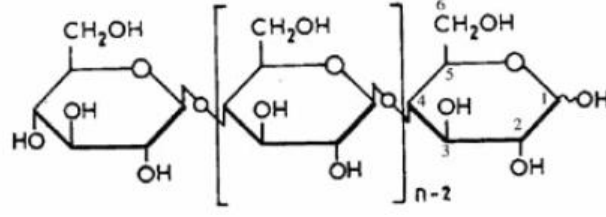
içeren çözünmeyen amfoterik nişasta ile Cu (II) ve Ga (II) adsorpsiyonu gerçekleştirmişler [28]. Gerçek uygulamalarda önemli parametrelerden olan modifiye edilmiş nişastanın tutma kapasitesi ve desorpsiyon verimi arasındaki ilişki rapor edilmemiştir. Modifiye edilmiş nişastanın Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pd (II), fenoller ve boyalar gibi ağır elementleri tuttuğu da literatürde yer almaktadır [26].

2.2.5.2.2. Kitosan

Esas olarak kitin, selülozdan sonra doğada ikinci en bol bulunan biyopolimer olarak deasetilasyonu sonucu ortaya çıkar. Bu yüzden ucuza üretilir [29]. Kitosan, hidrofiliklik, biyouyumluluk, biyoparçalanabilirlik ve antibakteriyel özellikler gibi birçok avantajlı özelliklere sahiptir. Kitosan, ağır metal iyonları için bilinen bir adsorbenttir, çünkü zincirlerinde bulunan amino (-NH₂), ve/veya hidroksi (-OH) grupları koordinasyon bölgeleri olarak görev yapmaktadır [30]. Kitosan zinciri üzerinde bulunan amin grupları, geçiş metal iyonları için şelat oluşturma kabiliyetine sahiptir. Ham ve kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosanların, Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II), Cr (II), VO (II), ve UO₂²⁺ da dahil olmak üzere ağır metal adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir ve iyi bir doğal adsorbent olabileceği belirlenmiştir [26].

2.2.5.3. Selüloz

Selüloz dünyada bol bulunan polimerlerden biridir [36]. Selüloz yenilenebilir, biyouyumlu, biyobozunur olmasının yanısıra fiziksel ve kimyasal olarak en ilgi çekici özellikleri taşıyan polimerlerdendir[37]. Selüloz D-glükoz tekrarlanan şeker birimlerinden oluşan basit doğal uzun zincirli bir polimerdir. Selüloz birçok tekstil malzemesi ve kağıt malzemelerinin temel yapı taşıdır [3]. Lifli yapıya sahip olan selüloz yapıları birbirlerine β-1,4-glükozidik bağlarla bağlanır ve anhidroglükoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşurlar. Selüloz, (C₆H₁₀O₅)_n formülüne sahiptir ve tekrarlanan birim sayısı, n, 200 ve 3000 arasında değişim gösterebilir, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadar çıkabilir. Selüloz formülünde en önemli kimyasal birleşen hidroksil grubudur [3]. Selülozun tüm fonksiyonel grupları ekvatorial pozisyonlardadır veya β-konfigürasyonundadır. Bu konfigürasyon düz bir selüloz moleküler zincirlerinin düz bir hat üzerinde uzanarak lif formunda polimer oluşturma kabiliyetine sahiptir. Molekül ekvatorial pozisyonda olmasından dolayı yapıdaki hidroksil grupları çıkıntılı olmasından ötürü hidrojen bağları oluşturmaya yatkındırlar.

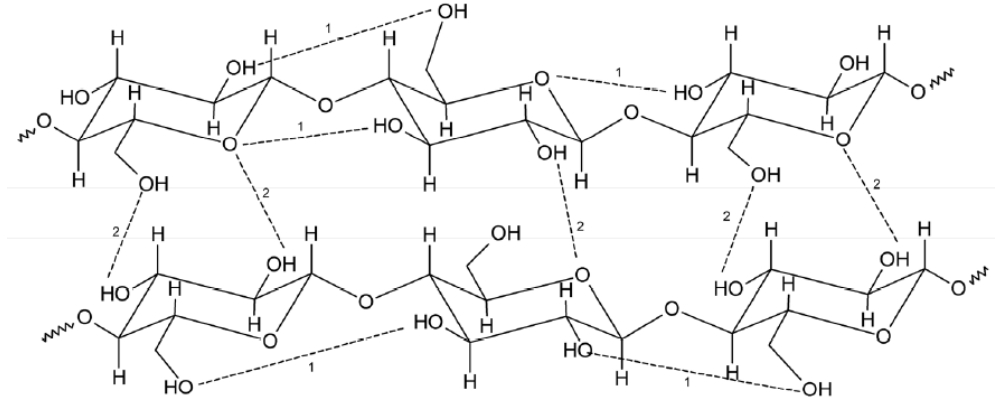


Şekil 2.2. Selüloz yapısı

Hidrojen bağlar zincirin düzenli ve yarı-kristal (pamuğun yaklaşık %65-70'i kristal yapıdır) olmasını sağlar [31]. Kristal bölgelerde zincir arası hidrojen bağlarının güçlü olması fiberlere iyi derece dayanıklılık ve birçok çözücülerde çözülmezlik özelliği verir. Bu özellik aynı zamanda selüloza termoplastik olmayan özellikler verir. Selüloz yapısındaki, az düzenlenmiş bölgelerde zincirler birbirlerine daha uzak olduklarından dolayı başka diğer moleküllerle hidrojen bağı yapma eğiliminde olurlar. Selüloz bitkinin sert ve kuvvetli olmasını sağlar, otçul hayvanlar selülozu sindirebilirler bunun nedeni ise bağırsaklarında yaşayan simbiyoz bakterileri, protozoa türleri ve odun yiyen bazı böcek türlerinin salgıladıkları selülaz enzimidir. Selüloz sanayide CMC (Tüketici Tıbbi Bakım) adıyla seramik yapımında, boya üretiminde ve üstün film yapıcılığı sayesinde ekonomik oluşuyla da tercihen kullanılmaktadır.

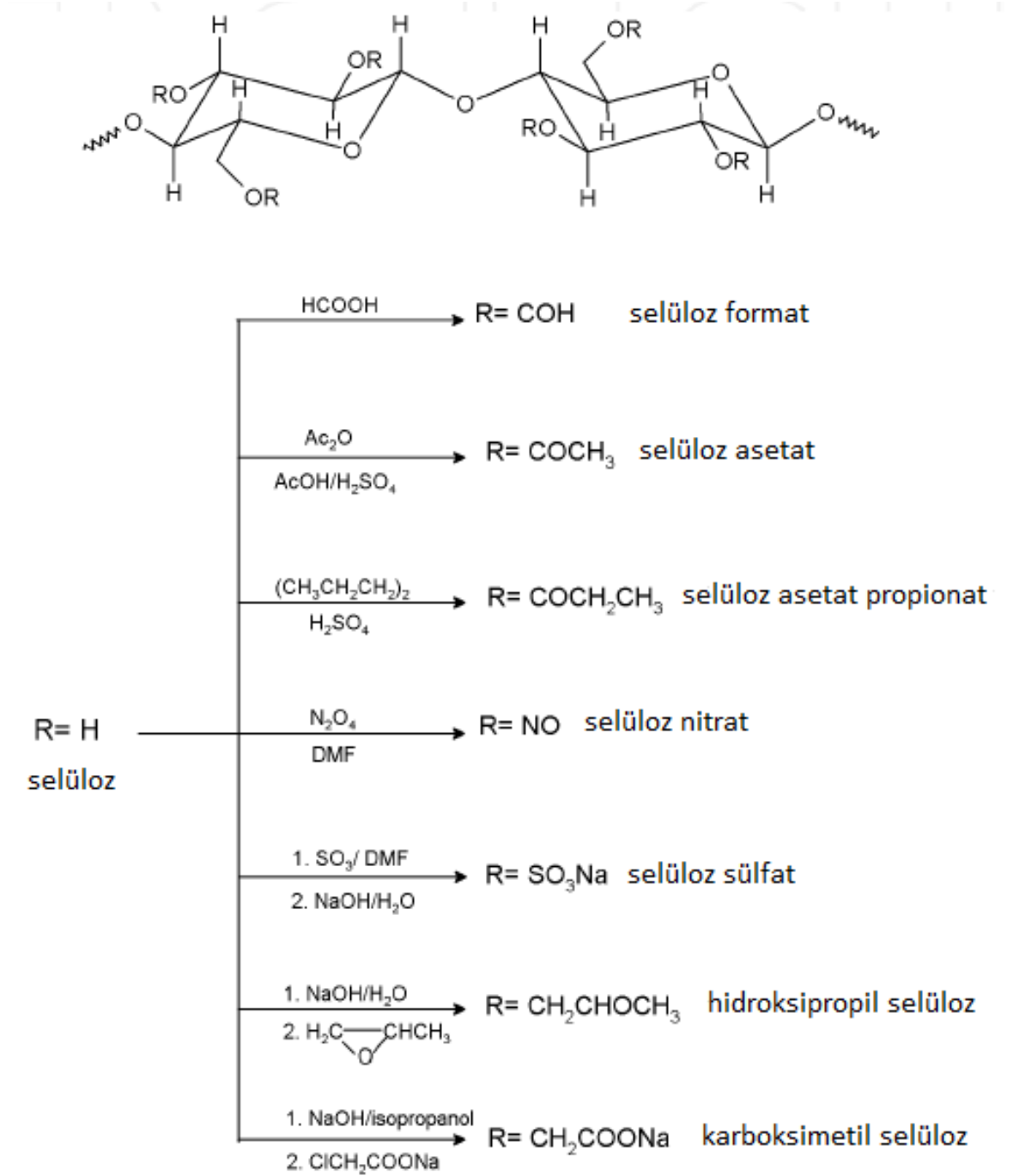
2.2.5.3.1. Selüloz Fonksiyonleştirilmesi

Selülozun çözünürlüğü, başta yapısı olmak üzere, molekül ağırlığı ve kaynağı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Selülozun hidrojen bağı yapma bölgeleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgi veren en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir (Şekil 2.4). Çözünürlük, kristal yapı ve hidroksil reaktivitesi molekül içi ve moleküllerarası bağ oluşumundan etkilenir.



Şekil 2.3. Selülozde molekül içi (1) ve moleküllerarası (2) hidrojen bağı yapma düzeni.

Ayrıca selüloz, selüloz türevlerini elde etmek için kimyasal olarak modifiye edilebilir. Selüloz yapısında hidrojen bağı bölgeleri değiştirilerek ve yeni yan gruplar eklenerek selüloz türevlerine istenilen özellikler kazandırılabilir (Şekil 2.5).

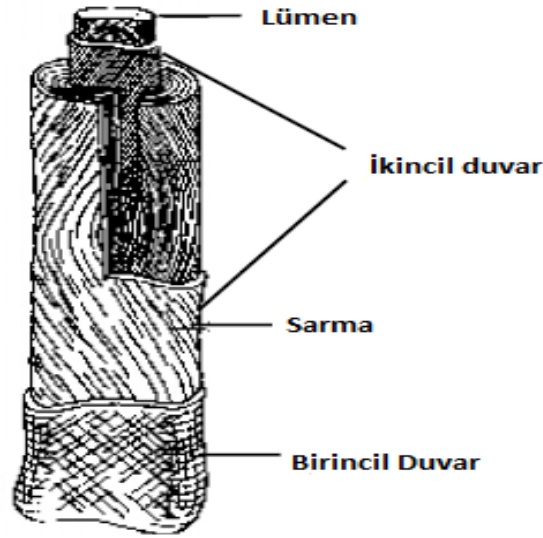


Şekil 2.4. En uygun selüloz türevleri ve bunların sentez yolları.

2.2.5.4. Pamuk

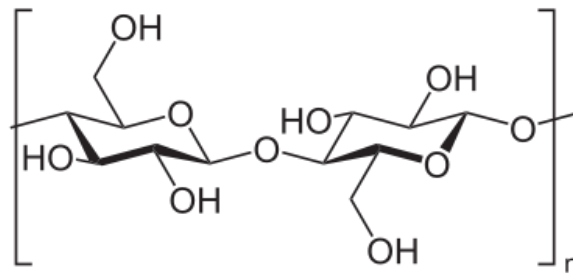
Pamuk selülozün en saf doğal bir şeklidir. Pamuk hidrofilik liflerdir. Pamuğun nemlilik derecesi hidroksil gruplarının su çekme özelliğine kısmen bağlıdır. Başka

neden olarak da lif yüzeyinde çeşitli katmanlar arasında su tutulması ve lifçikler arasındaki su emilimidir. Kristal bölgelerde polimer arası alanlar çok küçük olduğundan, su molekülleri sadece amorf bölgelerden polimer sistemine girebilir. Orta derecede hidrofilliğe sahip olması ve düşük uzama ve elastik oluşu pamuğu benzersiz yapan özelliklerindendir [31]. Pamuk, kumaş üretiminde kullanılan tüm liflerin yarısından fazlasını oluşturduğundan dolayı en çok kullanılan giyim malzemesi olarak kabul edilir. Ev ve kurumsal tekstilde kullanılan liflerin yaklaşık dörtte biri pamuktur.



Şekil 2.5. Pamuğun katmanlı yapısı

Kimyasal formül: $(C_6H_{10}O_5)_n$



Şekil 2.6. Pamuğun kimyasal yapısı

2.2.5.5. Biyobozunur pamuk kullanılmasının avantajları

Bu araştırmanın en önemli özelliklerinden biri, malzeme olarak birçok avantajlı özellik sergileyen doğal polimer olan pamuk dokumasız kumaş (CNF) kullanılmasıdır. Doğal polimerler, çevre ya da insan sağlığı üzerine hiçbir olumsuz

etki göstermezler ve geri dönüşümleri oldukça kolaydır. Ayrıca diğer canlı organizmalar ve dokularla biyouyumlu olduğu bilinmektedir [32]. Gözenekli yapıya sahiptirler. Molekül ağırlıkları yüksek olmasından dolayı yüksek vizkoziteye sahiptirler. Kolaylıkla modifiye edilebilirler. Doğal olarak bulunmalarından kolay elde edilirler ve sentetik polimerlerle karşılaştırıldıklarında hazırlanması kolay ve ucuzdurlar [32].

2.3. Polimer Yüzey Modifikasyonu ve Polimer Plazma İşlemi

2.3.1. Polimer Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Polimer yüzey modifikasyonu yığın polimerlerin istenen özellikleri ile birleştirilerek fonksiyonel polimer yüzeylerin üretilmesi için mükemmel bir yöntemdir [33]. Modifikasyon teknikleri plazma polimerizasyonu [34], plazma sprey kaplama, iyon implantasyonu ve iyon ışını-destekli yerleştirme, alev [33], korona muamelesi, fotonlar içeren elektron ışınları, X-ışınları ve γ -ışınlarını içerir [35]. Temel özellikleri bu teknolojiler tarafından kazandırılan ıslatılabilirlik, adhezyon, kayganlık, kimyasal afinite ve biyouyumluluk gibi özellikler bulunmaktadır. Yüzey modifikasyonu; elektronik, ambalaj, endüstriyel, otomotiv ve havacılık, depolama ve tıbbi cihazlar gibi birçok endüstriyel nihai kullanım uygulamalarında çok önemli bir rol oynamaktadır [36].

2.3.1.1. Alev işlemi

Alev muameleleri yüzey yapışma özelliklerini geliştirmek ya da daha özel olarak, temelde, polimer yüzeylerinin baskılama verimini arttırmak için polimer endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [33]. Yüksek alev sıcaklığı (1000-2000 °C) ve alevde uyarılmış türlerle reaksiyon özellikle işlenmiş yüzeyde oksijen konsantrasyonunun artmasına yol açar [37].

2.3.1.2. Radyasyon ile yüzey modifikasyonu

İyonlaşmış radyasyonu diğer radyasyon türleri olan kızılötesi, görülebilir radyasyonu ve UV'den farklı olarak ışınlanmış malzemeye büyük miktarda enerji verir. Elektromanyetik spektrumun en yüksek enerjili ışınları olarak kabul edilir. Yüksek enerjili elektronlar (0.1-10 MeV), kobalt-60 gama kaynağı yaygın olarak kullanılan endüstriyel iyonlaşmış radyasyon kaynaklarıdır. Elektron demetleri 0.1'den birçok mega elektron volta kadar yüksek dozlarda ve yüksek hızlarda

çeşitli endüstriyel işlemlerde birkaç milimetreye kadar uzanan giricilikle polimer malzemelerin modifikasyonları için kullanılırlar [38].

2.3.1.3. Kimyasallarla yüzey modifikasyonu

Birçok kimyasallar yüzeyin kaplama sistemlerine ya da adhezyona hazırlanması için kullanılmaktadır. Bu tip sistemler genellikle kısa ömürlüdür ama ekipman için büyük sermaye harcamaları olmadan yapmak kolaydır.

2.3.1.4. Diğer yüzey işlemleri

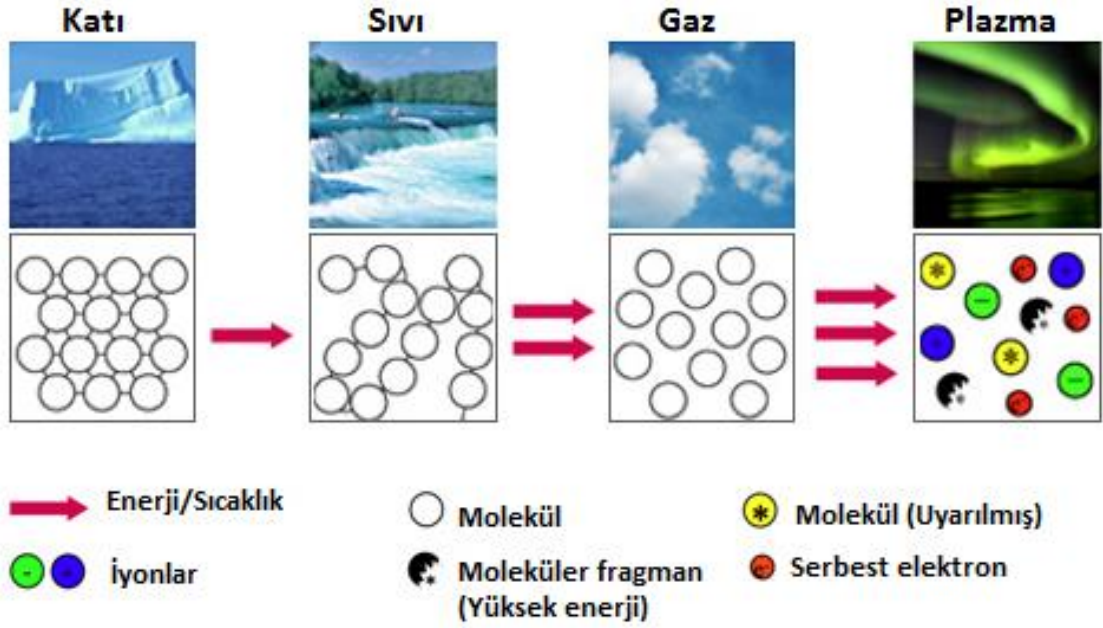
Son iki paragrafında belirtilen yöntemlerin yanında da birçok yöntem mevcuttur. Ayrıca, ultraviyole (UV) ve kızılötesi (IR) çok küçük ve lokal alanları üzerinde muamele etmek için foton ışınlama yöntemleridir. Ultraviyole radyasyonu, tipik olarak 250 ile 400 nm arasında dalga boyuna sahiptir ve ürettiği fotonlar polimer yüzeylerinin aktivasyonuna neden olabilir. Polipropilen yapışkanlığı ve yüzey yapısı ve polietilen tereftalatın UV muamelesiyle iyileştirilebilir [39].

2.3.2. Plazma İşlemi

Maddenin katı, sıvı ve gazlardan sonra gelen dördüncü haline plazma denir. Plazma halini almış gazlar içerdiği atomlarının tüm seçiciliğini ortadan kaldıracak derecede ısıtıldığında meydana gelir. Katıdan gaza doğru gidildikçe molekül hareketliliği artar. Verilen enerji miktarı artırıldıkça (örneğin, ısıtarak) cisim önce sıvıya, sonra gaza dönüşür. Gaz fazındaki elektronlar gayet hızlı hareket ederler. Gaz halinden sonra da ısı enerjisi verilmeye devam edilirse iyonlaşma başlar. Bir elektron çekirdekten kurtulur ve bunun sonucunda atomun bir elektronu eksik olduğundan net bir pozitif yüke sahip olur. Yeterince ısıtılmış gaz içinde iyonlaşma birçok kez tekrarlanır ve serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya başlarken bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Bunun sonucunda oluşan iyon, elektron ve nötr atom karışımı plazmayı oluşturur. Plazma, "iyonize olmuş gaz" anlamına gelip yüklü parçacıkların, uyarılmış atomlar veya moleküllerin, serbest radikaller de dahil olmak üzere nötr parçacıklar ve fotonların karışımıdır [40]. Plazma ortamında enerji kazanan serbest elektronlar, ortamdaki diğer moleküller ve atomlara çarpması sonucu enerjilerini transfer ederler. Oluşan kaotik ortamda birbirleriyle reaksiyona girmeleri sonucunda ortamda değişik sayıda tür ve yeni atomlar, moleküller, serbest radikaller, iyonlar, vb. oluştururlar. Tüm elektronlarını kaybeden çekirdeğin iyonlaşması sonucunda elektriksel olarak önemli ölçüde

yüklendiğinden tüm plazma yapısı elektriksel olarak yüklü ve iletkenidir. Plazmaların her gün karşılaşılan örneklerinden güneş korona, "neon" işaretleri ve yıldırım vardır [41]. Bunun haricinde plazma yanma ile, alev ile, kontrollü nükleer reaksiyonlar veya şok ile, elektriksel boşalım ile oluşturulur.

Plazma işlemi, düşük basınç altında (vakum) veya atmosferik basınçlarda gerçekleştirilebilir. Düşük basınç sistemlerinde tipik olarak mili torr aralıklarında gaz akışıyla sürekli olarak plazma reaktörünün beslenmesi gerekir [41]. Düşük basınçlı plazma işlemleri için vakum koşullarının gerekli olması yüksek hızlar gerektiren sanayi kollarında verimli kullanım için bu işlemi pratik olmayan hale getirir (örneğin, tekstil endüstrisi). Diğer taraftan, atmosferik plazma işlemi sürekli işlemler için daha uygundur, fakat teknoloji olarak nispeten yenidir [42].



Şekil 2.7. Plazma oluşumu [43]

Plazma yapısını gaz sıcaklığı da etkiler. Buna bağlı olarak iki önemli başlık altında incelenir [44].

Yüksek sıcaklık plazması; Gaz sıcaklığına 10^6 K'den fazladır. Güneş sisteminde meydana gelen nükleer patlamalar ve kontrollü füzyon reaksiyonları yüksek sıcaklık plazmasına örnek olarak verilebilir.

Düşük sıcaklık plazması; gaz sıcaklığına 10^6 K'den daha düşüktür. Düşük sıcaklık plazması da iki başlık altında incelenir;

a) Sıcak plazma; 1000K'den daha fazla gaz sıcaklığına sahip olup, normal şartlarda 10^4 K civarındadır. Elektrik arkı, lambanın ışıması ve diğer yüksek-güç boşalımları sıcak plazmaya örnek olarak verilebilir.

b) Soğuk plazma; 1000K'den daha düşük gaz sıcaklığına sahip olup, normal şartlarda 10^2 K civarındadır. Soğuk plazmaya düşük basınçta gerçekleşen yük boşalımı örnek olarak verilebilir ($1\text{eV}=11600\text{K}$) [43].

2.3.2.1. Plazma türleri ve uygulamaları

Plazma LF, AC, RF ve MW gibi farklı güç kaynakları kullanılarak oluşturulabilir. Uygulanan elektrik alan gaz iyonizasyonu için gerekli enerjiyi sağlamaktadır.

Plazma oluşturmak için güç kaynağının farklı türleri mevcuttur:

Düşük frekanslı (LF, 50–450 kHz)

Radyo frekans (RF, 13.56 veya 27.12 MHz)

Mikrodalga (MW, 915 MHz veya 2.45 GHz)

Güç reaktörün büyüklüğüne ve gerçekleştirilecek olan işleme bağlı olarak, 10 ila 5000 Watt arasındaki aralıklarda değişir.

2.3.2.1.1. Düşük basınç plazması

Düşük basınç plazmaları, mikroelektronik endüstrisi için geliştirilmiş bir teknolojidir. Bununla birlikte, mikroelektronik üretim gereksinimleri ayrıntılı bir şekilde kumaş işlenmesi ile uyumlu değildir ve birçok şirket elyafı ürün ve esnek ağ malzeme çalışmalarında, etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir olan düşük basınçlı reaktör teknolojisi geliştirmişlerdir. Vakum odası yüksek vakumlu pompa kullanımı ile 10^{-2} 'den 10^{-3} mbar aralığı içinde bir basınca kadar düşürülür. Daha sonra plazma ortamına gönderilen gaz, yüksek frekanslı bir jeneratör yardımıyla iyonize edilir. Düşük basınç plazma yönteminin avantajı da iyi kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir bir teknik olmasıdır.

2.3.2.1.2 Atmosferik basınç plazması

Atmosferik basınç plazmasının en yaygın formları aşağıda tarif edilmektedir.

2.3.2.1.2.1. Korona deşarjı

Korona muamelesi en uzun süredir kullanılan ve en yaygın olan plazma sürecidir; genellikle atmosferik basınçta işletilebilme avantajına sahiptir ve reaktif gaz olarak

genellikle atmosferik ortam kullanılabilir. Korona deşarjı ile yüzey muamelesi, aktif grupları oluşturma, yüzeyleri kalıplama ve kalıp yüzeyine karşı elektronların çarpışmasıyla adhezyon kuvvetinin artırılmasında uygulanan bir süreçtir. Elektronlar, yüksek gerilim ve yüksek frekanslı voltajın uygulanmasıyla iki elektrot arasında üretilmektedir. Bu işlem, özellikle poliolefinlerin yüzey modifikasyonu (PE, PP ve benzeri), poliasetal ve floroplastikler için ön muamele olarak baskı ve boya alanlarında kullanılmaktadır. Korona deşarjı ile muamelenin etkisi uygulanan voltaja, iki elektrot arasındaki mesafeye, plastik türüne, kalıp şekli ve muamele süresine bağlıdır. Deşarj mevcut elektronlar, iyonlar, uyarılmış türler ve fotonlar radikaller oluşturmak üzere polimer yüzeyi ile reaksiyona girer. Bu radikaller atmosferik oksijenle hızla reaksiyona girmektedir [45]. Korona ve alev tedavi avantajları, bu işlemler, sürekli işlemde kullanılabilir olması ve gerekli donanımın çok basit ve ekonomik olmasıdır [33].

2.3.2.1.2.2. Dielektrik bariyer akıntısı (sessiz deşarj)

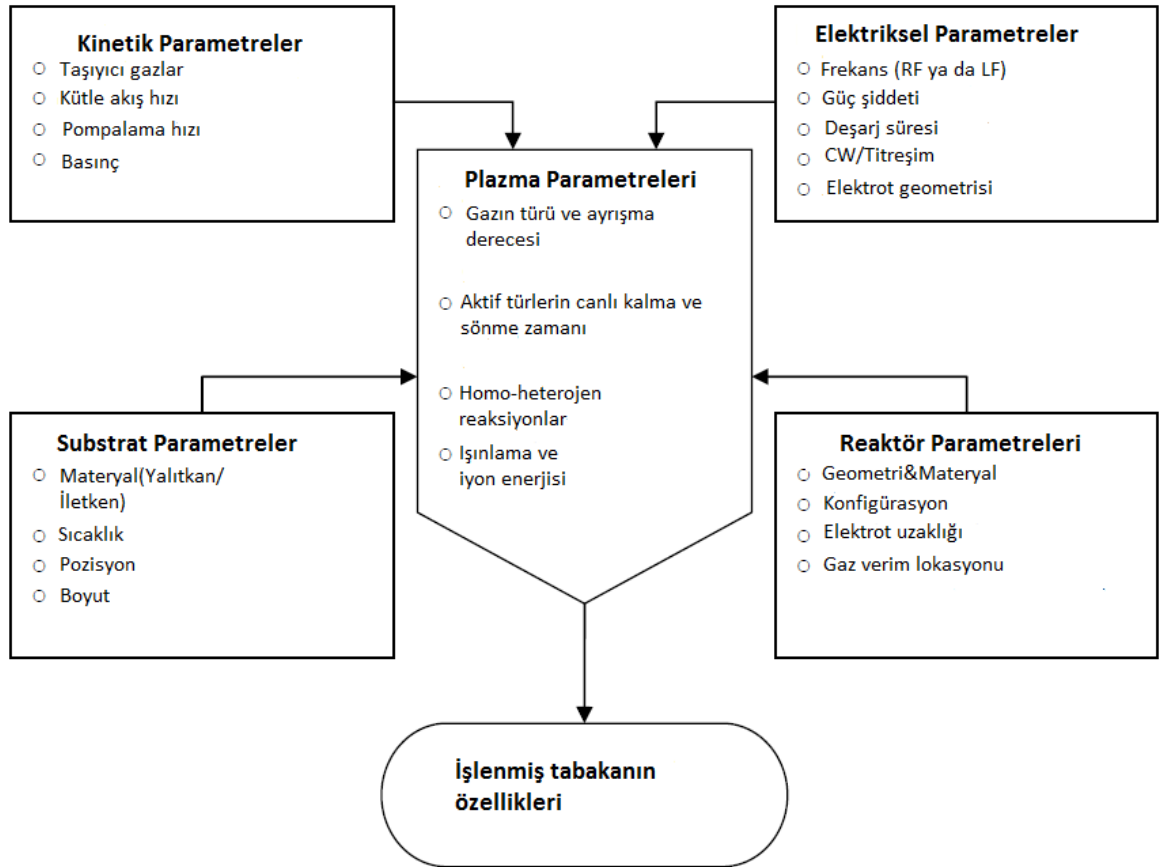
Dielektrik bariyer akıntı (DBD) bir yalıtkan dielektrik bariyer ile iki elektrodun ayrıldığı elektrik boşalmasıdır ve düşük frekanslardan başlayıp 100 kHz aralığındaki yüksek voltajlı güç ile çalışır. Bu termal olmayan plazma ve rastgele seçilen elektrot arasında çok sayıda ark oluşturmasıyla sonuçlanır. Bununla birlikte, bu mikro boşaltım düzgün olmayabilir ve düzensiz muameleyle sebep olma potansiyeline sahiptir.

2.3.2.1.2.3. Işıltılı deşarj (Glow discharge)

Işıltı deşarjı, homojen ve genellikle helyum veya argon ile oluşturulan (ve azot) sabit akıntı olarak karakterize edilir. Örneğin, radyo frekanslı bir voltaj iki koşul levhalı elektrotların uygulanmasıyla yapılır. Atmosfer basınçlı ışıltı deşarjı, atmosferik basınçta çalışırken hava boşluğunda birçok yararı vardır ve soğuk plazma metoduna alternatif homojen soğuk plazma kaynağını önerir. Soğuk plazma: plazma polimerizasyonunun (gaz monomerler), aşılama, gaz ve proses parametrelerinin uygun bir seçimi ile polimerler, kimyasal ve metal parçacıkların birikme, buharlaşmış bir formda plazma sıvı birikimi gibi bir çok çeşitli muameleler için kullanılabilir.

2.3.3. Plazma parametreleri

Plazma muamelesi etkinliği, kullanılan gazın bileşimi, elektrik kaynağı, malzeme türü, plazma odası içindeki basınç, frekans ve g  , sıcaklık ve süresi gibi parametrelere bağlıdır [42]. Aşındırma veya temizleme, yüzey kimyasal modifikasyonu ve plazma polimerizasyonu gibi farklı işlemlerle plazma muamelesi parametreleri tespit edilebilir.



Şekil 2.8. Plazma parametreleri arasındaki etkileşim şeması [46]

Aşındırma, yüzey özelliklerinin değişiklikleri ve ıslatma özellikleri (yüzey pürüzlülüğü değişiklikleri) ile ilişkilidir. Yüzeydeki kimyasal değişiklik, gaz plazması doğasına bağlı olarak belirli bir kimyasal fonksiyonel grupların oluşturulmasını kapsar. Bu gruplar tekstilin ıslatılabilirliğini, biyouyumluluk ve adhezyon kuvvetini artırabilir. Plazma destekli buhar birikiminin (PECVD) plazma polimerizasyonu tekstil yüzeyleri üzerine yüksek çapraz bağlanmış yapılara sahip polimerlerin çok ince film olarak kaplanmasını sağlar.

2.3.3.1. Plazma gazı

Plazma iyonize gazlar tarafından oluşturulmaktadır. Plazma gazı türünün gaz hacmi ve gaz akışı plazma yoğunluğunu etkiler. Plazma yoğunluğu, elektronlar, nötr ve uyarılan moleküller ve fotonların oranıdır. Yüzey modifikasyonunu plazma yoğunluğunu belirler. Asal gazlar havaya kıyasla daha kolay iyonize edilir. Bunun sebebi ise iyonizasyon enerjisinin düşük olmasıdır. Argon plazması helyum ve hava plazmasından daha etkili bulunmuştur [47]. Bu yüzey bombardımanında etkili oluşu, argonun iyon çapının büyük boyutu ile açıklanmıştır [47]. Gaz miktarındaki artış güç artışı ile etkili olabilir [47]. Yüzey üzerinde modifikasyonlar, yüzey ile plazmada aktif türlerin etkileşimi sonucu ortaya çıkar.

Çizelge 2.3. Yaygın olarak uygulanan farklı gaz örneklerinin etkileri

Argon	Yüzey pürüzlülüğü artırır ve aktif serbest radikaller oluşturur.
Oksijen	Yüzey fonksiyonel grupların modifikasyonu, Artan hidrofiliklik
Florokarbonlar	Polimerizasyon, Artan hidrofiliklik
Amonyak, Karbondioksit	Yüzey fonksiyonel grupların modifikasyonu

2.3.3.2. Uygulanan Basınç

Plazma işlemleri vakum veya atmosferik basınç koşulları altında gerçekleştirilir. Vakum plazma, proses kontrolü altında kapalı bir sistem içinde gerçekleştirilmektedir. Düşük basınçta, elektronların hızlanması için daha büyük bir aralıkta olur ve böylece malzeme yüzeylerini bombardıman etmek için daha yoğun daha aktif türlerin üretilmesi imkan sağlar [48].

2.3.3.3. Uygulanan Güç

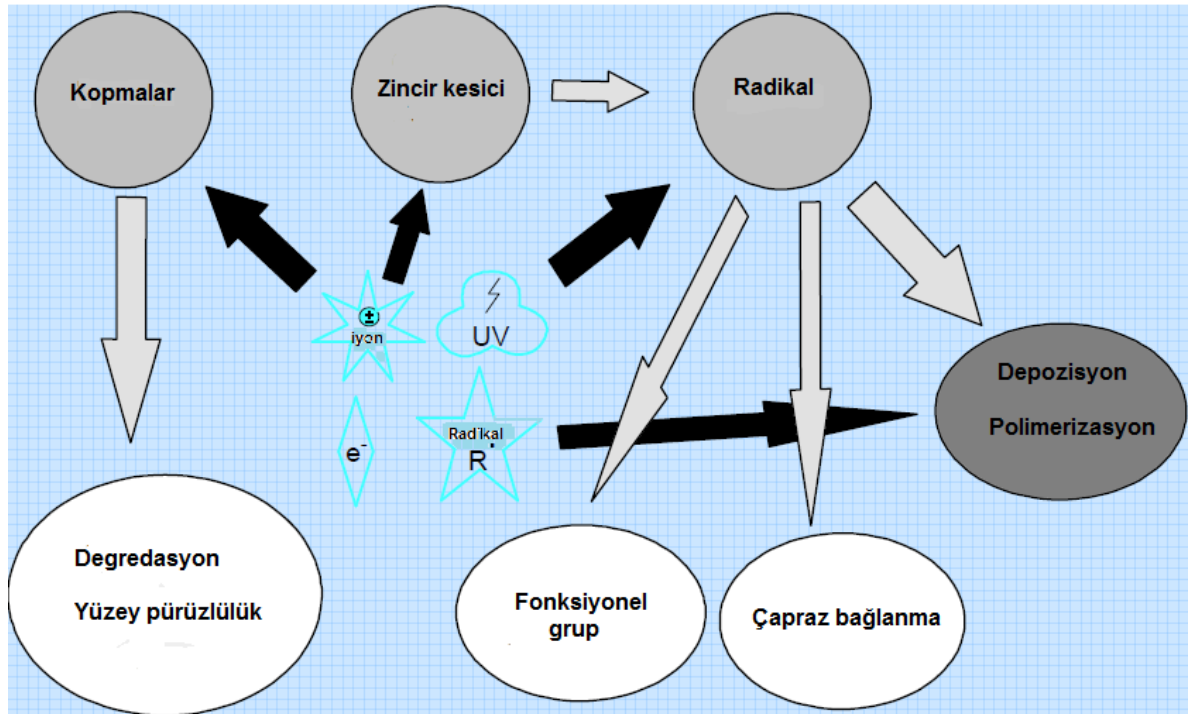
Uygulanan güç, doğrudan doğruya plazma yoğunluğunu etkiler. Uygulanan güç artışı iyonize gaz miktarındaki artışa yol açar. Plazma yoğunluğu, proses verimliliğini artırır. Ancak, uygulanan güç, yüksek değerlere ulaştığında malzeme zarar görebilir [49].

2.3.3.4. Plazma İşlem Süresi

Yöntemin işlem süresi açısından bir artış, kumaş yüzeyi ve plazma arasındaki etkileşim süresini artırır dolayısıyla daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Bununla birlikte optimum süre aşıldığında, malzeme zarar görebilir veya istenmeyen etkiler ortaya çıkabilir.

2.3.4. Plazma ile Yüzey Modifikasyonu

Plazmalar yüksek elektrik alanları tarafından oluşturulurlar ve katı yüzeyinde değişik özellikler oluşturmak üzere katı ile etkileşimde bulunurlar. Plazma muameleleri ile uyarılması sonucu konvansiyonel kumaştan ileri kompozite kadar tekstil ürünlerinin yüzey modifikasyonu ve yığın özelliklerinin geliştirilmesi gerçekleştirilebilir. Plazma işlemi esnasında oluşan reaktif parçacıklar, polimerin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, polimerleşme (birikme, deposition) ve çapraz bağlanma gibi modifikasyonlar meydana getirmektedirler. [48].



Şekil 2.9. Plazma-sübrat etkileşim mekanizması [43]

2.3.4.1. Plazma polimerizasyonun mekanizması

Malzeme yüzeyleri ile düşük basınç plazmasında meydana gelen yük boşalımı reaksiyonları genellikle üç şekilde özetlenir [44];

1. Yüzey reaksiyonları: Yüzeyin gaz fazında bulunan plazmaya maruz bırakılması sonucu oluşan reaksiyonlarla birlikte çapraz bağlar ve yüzeyde sırasıyla fonksiyonel gruplar oluşturulur. Bu reaksiyonlara örnek olarak amonyak, argon, karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen, flor, oksijen, azot, azotdioksit, ve suyla gerçekleştirilen plazma işlemleri dahil edilmektedir.
2. Plazma polimerizasyonu: Materyal yüzeyinde CH_4 , C_2H_6 , C_2F_4 ve C_3F_6 gibi organik monomerlerin polimerizasyonu yoluyla ince bir film oluşumu plazma polimerizasyonu prosesini oluşturur. Gaz fazındaki türler arasındaki reaksiyonlar, gaz fazındaki türler ile yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonlar ve sadece yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonlar plazma polimerizasyonunu oluştururlar. Gaz faz ve yüzeyde meydana gelen reaksiyonların ve her ikisini de içeren polimerizasyon prosesinin karmaşıklığı plazma polimerizasyonunun mekanizmasını anlamayı daha da zor hale getirmiştir. Plazma ortamında mevcut olan iyonlar, serbest radikaller v.s gibi reaktif gruplar RF plazma reaktöründe monomerin polimerizasyonuna katkı sağlayan başlıca etkenlerdendir.
3. Temizleme ve yüzeyden kopmalar (etching): Çalışılan materyal yüzeyinde bulunan maddeler ve ürünler kimyasal reaksiyonlarla fiziksel kopmalar sonucu uçucu hale getirilerek uzaklaştırılırlar. Yüzeyde yer alan organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında genellikle oksijen içeren plazmalar kullanılmaktadır.

‘Plazma-uyarılmış’ ve ‘plazma-hal’ iki şekil polimerizasyonunun toplamına plazma polimerizasyonu denir. ‘Plazma-uyarılmış’ polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan polimere eklenmesi ile gerçekleşir. ‘Plazma-hal’ polimerizasyonu, atomların birleşmesiyle ara ürünlerin, sonrasında da son ürünün oluşmasındaki mekanizmaya denir.

Farklı sübstrat yüzeyler uygun gazlarla malzeme yüzeylerine farklı fonksiyonel gruplar eklenebilir. Bu özelliklerin eklenmesiyle yüzeyler aktive edilir. Aşağıda Çizelge 2.4’de verildiği gibi farklı sübstrat yüzeyler için uygun gaz kullanmayla istenilen fonksiyonel gruplar elde edilebilir.

Çizelge 2.4. Farklı gazlarla sübstrat yüzey modifikasyonu

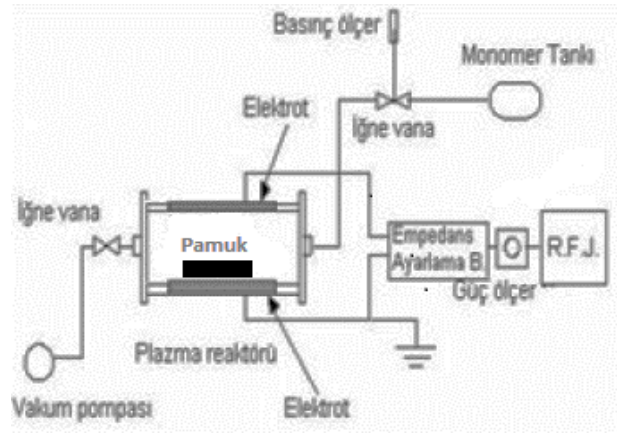
Analitik teknik	Sübstrat	Fonksiyonel gruplar
Ar	SR	C=O
O ₂ , Ar	PP, PS	C-O, C=O
O ₂	PE	C-O(C-O-C), C=O, C(O)-O
CO, CO ₂	PE	-OH, C=O, C(O)OH
CO ₂	PP	C=O, C(O)-O, C=C
CO ₂	SR	C=O, C=C
SO ₂	PU	-SO ₂ , -SO ₃
H ₂ O	PE, PP	-OH
	PS, PET,	
	PMMA	
N ₂	PE	C-N, C=N
N ₂ veya NH ₃	C lifi	C-N, C=N
NH ₃	SR	-C(OI)-NH-
NH ₃	Kevlar	C-NH ₂
N ₂ O/Ar	PET	C=O(aldehit)

2.3.5. Plazma sisteminde plazma eldesi

Plazma sisteminin beş önemli bileşeni vardır:

- Vakum odası
- Gaz girişi ve pompa sistemi
- Pompa grubu
- Yüksek frekans jeneratörü
- PC sistem kontrolü

Vakum koşulları altında gazlar hareket ettirilerek iyonize hale getirilir ve plazma oluşur. Yüksek vakum altında pompalarla 10^{-2} - 10^{-3} mbar basınç aralığında plazma ortamına gaz pompalanır ve yüksek frekans jeneratör yardımı ile iyonize hale gelir. Gazların iyonize hale getirilmesiyle oluşan plazma ortamının enerjisi, katının sıvıya, sıvının buhara ve gazın da bir plazma sisteminde iyonize hale getirilmesine yetecek kadardır. Plazma oluşturmak için en yaygın olarak kullanılan yöntem elektrik deşarjıdır. Elektrik deşarjla gaz türlerine göre iyonlaşma enerjileri verilir.



Şekil 2.10. Plazma sistemi

2.3.6. Plazma polimerizasyon tekniğinin avantajları

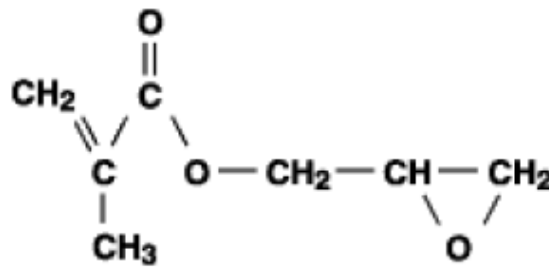
Plazma işlemi birkaç ticari avantajlar sunar. Bu avantajlardan biri, bu işlem birçoğu ıslak kimya olan geleneksel kaplama işlemlerin aksine ortamda su kullanımı veya bir organik çözücü gerektirmemektedir [40]. Plazma işlemi, kapalı bir sistem içerisinde çalışan kuru, temiz bir teknoloji olarak kabul edilebilir. Çözücüler, başlatıcılar, stabilizörlere, vb. burada gerek olmadığından ürün çok saftır. Aynı zamanda, plazmanın çok yönlülüğü geleneksel teknikler ile elde edilemeyen tekstil yüzey özelliklerine yol açabilir [41]. Diğer avantajları ise yüzey morfolojisi bozulmasını azaltılmasıdır. Plazma modifikasyonunun benzersiz özelliklerinden biri polimerin yüzey yapısı seçici olarak polimerin yığın özelliklerini etkilemeden belirli bir uygulama için değiştirilebilir olmasıdır [50]. Kaplama özelliklerini değerlendirecek olursak diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok ince ve çok daha homojen kalınlıkta kaplama sağlanabilmektedir. Kaplama işlemi diğer yöntemlerde birçok basamakta ve uzun sürede (24 saat gibi) yapılırken burada, tek basamaklı bir işlemle sonuca çok kısa sürede (1 saatten az) ulaşılabilir [51]. Bu yöntem sadece polimer yüzeyine değil diğer metallere, inorganik ve organik malzemelere de uygulanabilir. Yüksek sıcaklığa da gerek kalmadan düşük sıcaklıkta muamele edilebilir. Plazma polimerizasyonu ile koşulsuz tüm organik bileşikler kullanılarak materyal yüzeyleri değiştirilebilir. Bu uygulamaların olması membranlar, dielektrik özellikli filmler, litografik ve optik uygulamalar, alevlenmeyi geciktirici yüzeyler ve biyomedikal uygulamalar için önemli avantajdır. Klasik polimerizasyon kullanılarak polimerleştirilemeyen doymuş bağla bağlanan monomerler plazma polimerizasyonu ile substrat üzerinde çok sayıda dallanmış ve çapraz bağlı ince

tabakalar oluşturabilmektedir. Polimer aşılama yönünden ele alındığında hem maliyet açısından hem kolaylık açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Otomobil sanayinde, mikro elektroniklerde, paketlemede, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda geniş yelpazeli olarak kullanılmaktadır.

2.4. Aşılama yöntemleri ve ajanları

2.4.1. Glisidil metakrilat

Glisidil metakrilat (GMA) yüksek saflıkta çift fonksiyonellik içeren genellikle kaplamalar ve reçineler için kullanılan monomerdur. GMA akrilik ve epoksi grupları her ikisini de içerir. GMA'de epoksi gruplarının varlığı nedeniyle önemli vinil monomerlerinin biri olarak kabul edilmektedir [52]. Epoksi grupları bazik ya da asidik grupların modifikasyonu ile katyonik, anyonik, amfoterik ya da iyon değiştirme özelliklerinin meydana gelmesine yol açar [53]. GMA çift fonksiyonellik epoksi kimyasal direnci ile akrilik ortam koşullarını bir araya getirir. Akrilik ve epoksi fonksiyonelliği GMA monomerleri ile çeşitli fonksiyonel moleküllerin reaksiyona girebilmesi anlamına gelir. Akrilik/vinil işlevi diğer çeşitli vinil monomerler ile kopolimerizasyonu sağlar. Elde edilen polimerler epoksi ile akrilik omurganın benzersiz bir bileşimini olur. Burada epoksi fonksiyonelliği aminler, karboksilik asitler, anhidritler, ve hidroksil grupları içeren polimerlerle çapraz bağlama reaksiyonlarını sağlar. Aynı zamanda, bu özellikler polimer omurgasının yapısının değiştirilmesi sonucu farklı özelliklere ve daha yüksek performanslara ulaşılabilir. Zou ve ark. (2001), polimer substratı yüzeyinin UV veya termal olarak başlatılan aşılama polimerizasyonu yöntemiyle GMA kopolimerinin aşılama sonucu adhezyon kuvvetlerini arttırdığını bildirmişlerdir. Aşılama GMA zincirinde epoksi fonksiyonel grubu ile kimyasal bağ ve yük transferi etkileşim yoluyla etkili bir adhezyon artırıcı olarak kullanılmaktadır [54].



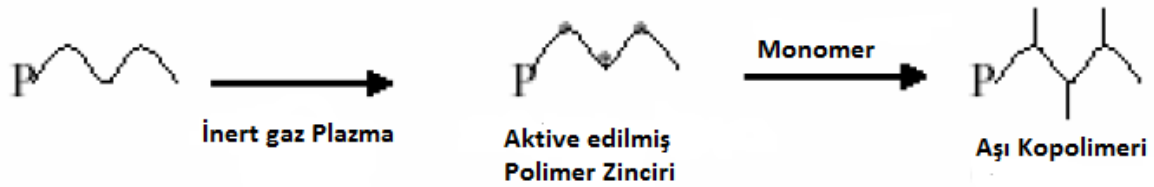
Şekil 2.11. Glisidil metakrilat yapısı

2.4.2. Aşı Polimerizasyonu

Aşı polimerizasyonu bir malzeme üzerine plazma muamelesinden sonra gerçekleştirilen polimerizasyondur. Aşı kopolimerizasyonu genellikle geleneksel kimyasal yollarla (ıslak proses) ya da yüksek enerjili elektron demetleri ve gama ışınları gibi radyasyon teknikleri ile başlatılır. Yeni yöntemlerden sayılan plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu iyonize gaz halindeki türler tarafından oluşturulan kuru bir tekniktir. Plazma işlemine tabi tutulan polimer yüzeyinde yüzey radikalleri oluşur ve bu radikal noktalardan yola çıkılarak yeni bir yan polimer zincirleri oluşturulabilir. Plazmanın etkileri yüzeyin 100 Å'den fazlasına nüfuz edemezler.

Genellikle, plazma aşı polimerizasyonu aşağıdaki iki mekanizmalarla oluşabilir [55]:

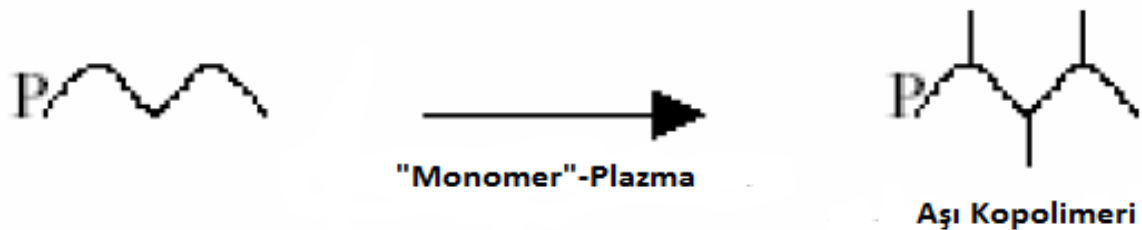
- 1) Polimer yüzeyi üzerinde aktif türlerin oluşturulmasından sonra monomer ile temas ettirilir.



Şekil 2.12. Plazma Aşı Polimerizasyonu

Bu mekanizmada, inert gaz plazma işlemi sonucunda polimer yüzeyinde serbest radikaller oluşturmuştur. Bu radikaller ya doğrudan aşı polimerizasyonu başlatabilir veya oksidatif gazın katılmasıyla peroksit veya hidroperoksitlere dönüştürülebilir. Bu aktive peroksitler de monomer türünün varlığında aşılamayı başlatabilir [56].

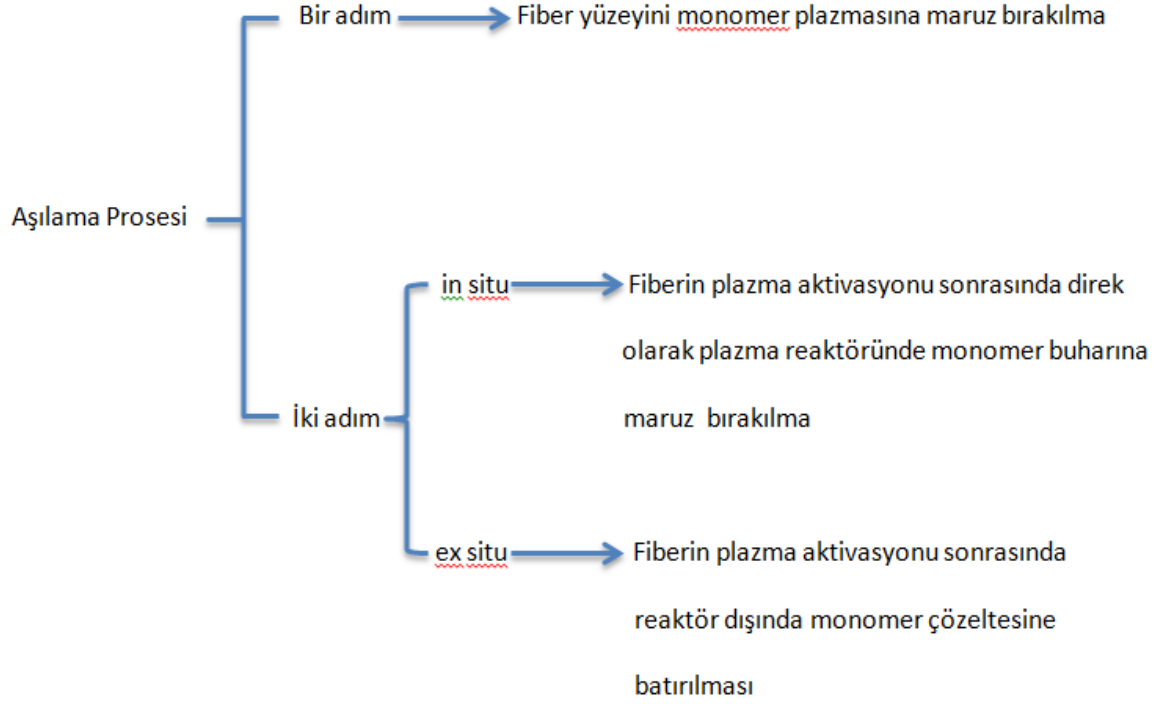
- 2) "Monomer" in -Plazma şartları altında doğrudan aşılmasıdır.



Şekil 2.13. Plazma Aşı Polimerizasyonu

Önceki yöntemin aksine bu işlem gaz olarak plazma ve monomer karışımı olan gaz halindeki monomerleri içerir [55]. Bu tekniklerin her ikisi de, geleneksel

aşılama yöntemlerine göre büyük avantajlar göstermiştir [55]. Plazma muamelesi ve aşılama yüzey pürüzlülüğü, doğal ve sentetik malzemeler arasında artan uyum, su emme ve itme özellikleri, yapışma özellikleri, içe çekilmenin ortadan kaldırılması, dış kabuğun kaldırılarak yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmiş boyama ve baskı özellikleri gibi önemli özellikleri değiştirebilir [55].



Şekil 2.14. Plazma ile aktive edilmiş kumaşların aşılama prosedürü

2.4.3. Selüloz Aşı Kopolimerizasyonu

Uzun yıllar boyunca, monomerin selüloz kumaşlara aşılmasında başlatıcı olarak katalizörlerin kullanılmaktaydı. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajı yüksek derecede toksik atıkları meydana getirmesidir. Çeşitli çalışmalar tekstil yüzeyleri değiştirmek için radyo frekans plazma işlemi kullanarak yapılabileceğini göstermiştir [52]. Bu teknoloji, selüloz zincirinde aktif radikaller oluşturulmasında ve diğer monomerlerle kopolimer oluşturulmasında başlatıcı olarak kullanılır. Abidi ve Hequet tarafından yapılan bir çalışmada, mikrodalga plazma kullanılarak aktive edilerek aşılamanın pamuklu kumaştan su itici kumaş oluşturulmuştur. 240 saniye 500 W mikrodalga plazma gücünün pamuklu kumaşlarda aktif karbonil grupları oluşturmak için yeterli olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda Ar plazmasının N₂ ve O₂ plazmalarından daha aktif grupları oluşturduğunu tespit etmişlerdir [52].

2.4.4. Emülsiyon

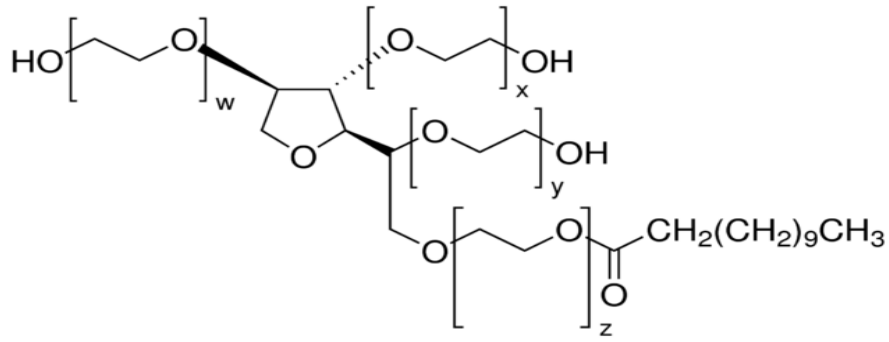
Emülsiyon heterojen sistemde radikal katılma reaksiyonu ile polimerleşmenin ilerlemesini sağlayan karmaşık bir süreçtir. Öncelikle, bu süreçte suda çözünmeyen monomerlerin emülsiyon halinde dağılması gerekmektedir. Diğer polimerizasyon yöntemlerinden farklı olması dağılan monomer taneciklerinin çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Çeşitli emülsiyona sebebiyet veren maddeler kullanılarak monomerin dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde stabil olarak tutulmaktadır. Yaygın olarak kullanılanlar tween 20 ve sodyumdodesilsülfattır. Bu polimerizasyon yöntemi yıllardan beri polimer üretiminde kullanılan bir yöntem olup reaksiyon mekanizması ayrıntılı olarak bilinmemektedir. Buna neden olarak sisteme katılan maddelerin çokluğu ve fiziksel ve kimyasal olayların aynı ortamda olmasına bağlanılabilir. Monomerler emülsiyon yapıcı ajanlarla ortamda dağılır. Molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içeren maddeler emülsiyon yapıcı maddelerdir. Çalkalama, karıştırma, homojenizasyon veya spreyleme gibi bir işlemle karışıma enerji vererek emülsiyon oluşturulur. Misel olarak küçük kolloidal tanecikler emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinden oluşur.

2.4.5. Tween 20

Tween 20, bir polisorbitat yüzey aktif madde olup stabilitesi değişiklik gösterir. Toksik olmaması nedeniyle bilimsel ve farmakolojik uygulamalar için deterjan ve emülgatör olarak kullanılabilir. Tween 20 yaygın olarak biyokimyasal uygulamalarda kullanılan iyonik olmayan deterjandır. Yağ-su emülsiyonlarının hazırlanması için, bir emülsifiye ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu bir sorbitan polioksietilen türevi olup diğer üyelerinden farkı polioksietilen zincirlerinin uzun olmasıdır.

Çizelge 2.5. Tween 20 özellikleri

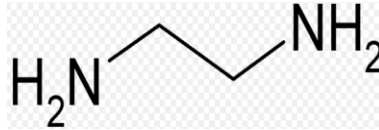
Reaktif Tipi	Deterjan çözeltisi
Tanım	İyonik olmayan
Şekil	Viskoz bir sıvı
Mol. Ağırlık	Mol wt ~1228
Kompozisyon	Laurik asit,%≥40 (esas olarak miristik denge, palmitik ve stearik asit)
Kırılma indisi	n _{20/D} 1.468
Yoğunluk	1.095 g/mL



Şekil 2.15. Tween 20

2.4.6. Etilendiamin (EDA)

Etilendiamin $C_2H_4(NH_2)_2$ formülüne sahip organik bir bileşiktir (Şekil 2.17). Amonyak gibi kokulu renksiz bir sıvıdır ve kuvvetli bir amin bazıdır. Etilendiamin kolayca nemli havadaki nem ile bile reaksiyona girer ve korozif, toksik ve tahriş edici buhar üretir, kısa süreli maruz kalma bile insan sağlığına ciddi hasara neden olabilir. Bu nitriller, alkoller (yüksek sıcaklıklarda), alkile edici maddeler, karbon disülfid, ve aldehit ve ketonların, karboksilik asitler (yağ asitleri de dahil olmak üzere) ile türevlerini oluşturur. Çift işlevli nitelikte iki amin grubu olması nedeniyle kolaylıkla imidazolidinonlar gibi heterosikller oluştururlar.



Şekil 2.16. Etilendiamin (EDA)

2.5. Karakterizasyon Teknikleri

2.5.1. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi

Örneğin manyetik alan içine konmasıyla mikrodalga (MD) enerjisi soğurması yoluyla örnek içindeki manyetik birimlerle ilgili bilgi edinilmesini sağlayan bir araştırma ve uygulama sahasıdır. ESR tekniği ile incelenebilen örnekler; çift radikaller, katı, sıvı ya da gaz içindeki serbest radikaller, iletkenlik elektronları, yarıiletkenler ve kristallerdeki kusur merkezleri, nadir toprak elementleri ve bazı geçiş elementi iyonlarıdır. Manyetik alanın uygulanmasıyla çakışma durumu ortadan kalkan örneklere ait enerji düzeylerine ve arasındaki ΔE enerji farkına eşit bir mikrodalga (MD) gönderilir.

MD enerjisini soğurulması sonucunda MD enerjisi ile ΔE enerji farkı arasındaki ilişki;

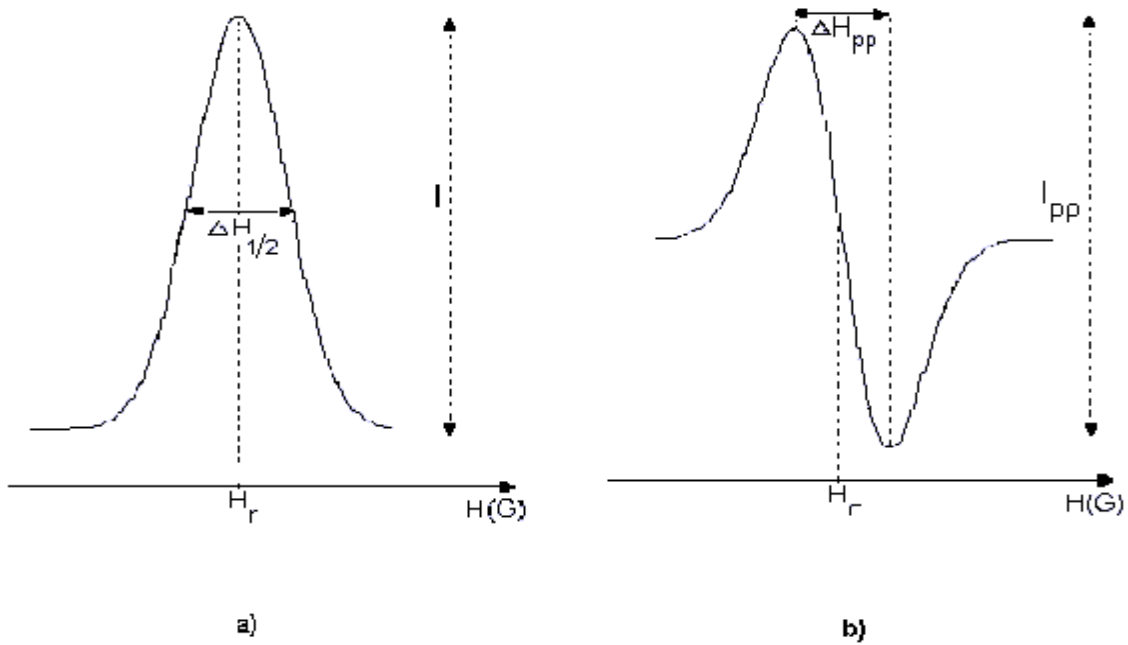
$$h\nu_0 = \Delta E$$

'rezonans koşulu' olarak bilinmektedir. Enerji düzeyleri arasındaki farkın belirlenmesiyle birlikte

$$h\nu_0 = g\beta H_0$$

şeklinde de ifade edilebilir. Yukarıda verilen h Planck değişmezi, ν ise MD'nın frekansıdır.

Soğurma eğrisinin altında kalan alan veya çizgi genişliğinin sabit olduğu ortamda birinci türev eğrisinin tepeden tepeye yüksekliği, örneğin sahip olduğu manyetik birimlerin sayısı (serbest radikal sayısı) ile orantılıdır.



Şekil 2.17. Tek çizgili bir ESR spektrumunun karakteristik özellikleri; a) Soğurma, b) Birinci türev eğrileri

Manyetik alan homojen ortamı içerisindeki bir manyetik sistemin bütün çiftlenimsiz elektronlarının aynı manyetik momente sahip olması ortamında, alan taramalı bir spektrometre ile gözlenecek rezonansların tümünün

$$H_{\text{rezonans}} = h\nu / g\beta$$

bağıntısıyla rezonans alanında meydana çıkması beklenir. Bu bağıntı kullanılarak g değerine spektroskopik yarıлма çarpanı adı verilir ve radikali karakterize eder.

2.5.2. Yüzey Analiz Teknikleri

Bu çalışmada, plazma tekniğı kullanılarak aşılınmış ve modifiye edilmiş malzeme olarak dokumasız pamuk kumaş adsorbent geliştirilmiştir. Bu geliştirilen malzemenin plazma işlemi öncesi ve sonrası yüzey özelliklerinin analizinin sağlanması gerekmektedir. Gerçekleştirilen çalışma kapsamında sırasıyla Fourier transform İnfrared (FTIR) Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak tanımlanmıştır.

2.5.2.1. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektroskopisi

Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi (FTIR), düşük enerjiye sahip IR bölgedeki ışınların kullanıldığı absorpsiyon spektroskopisidir. Aslında bu titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketlerini adsorplama prensibine dayanmaktadır. Işıma şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak kabul edilir. Her dalga boyunu tek tek taramaya gerek kalmadan hızlı ve yüksek çözünürlüğe sahip spekturumlar elde edilebilir. 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında moleküllerin titreşimlerinin frekanslarının infrared fotonlarına uyması gerçekleşir.

2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), vakum ortamında eletromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile yüksek çözünürlükte malzemenin resmini oluşturmak imkanı sunar. Malzeme ile elektron demetinin etkileşiminden geriye yansıyan elektronlar değerlendirilerek mikroskop resimleri oluşturulur. Geri yansımaya uğramış elektronlar (backscattered electrons), karakteristik x ışınları, Auger elektronları ve benzeri ikincil yansıma örnekleridir.

2.5.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi, XPS

X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi ya da Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) katı malzemelerin yüzeyleri ile ilgili kimyasal bilgi toplamak için kullanılan önemli bir yüzey analiz tekniğidir. X-ışın demeti kullanarak katı örneklerin uyarılması sonucu fotoelektronların saçılması gerçekleşir. Kimyasal elementleri birbirine yakın olan enerjileri ve her bir elementin içeriğini yüzde olarak

veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır ve elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu hakkında bilgi verir.

2.5.5. Termogravimetrik Analiz, TGA

Genel olarak malzemelerde kütle kaybı ve/veya kazanımlarını sıcaklık ya da zamanının bir fonksiyonu olarak belirlenmesinde kullanılır. Örnek, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimi ölçülüp kaydedilir. Örneğin kütlesinin değişimine sebep olan bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşma reaksiyonlarıdır. Malzemenin kütle değişimi veya yayıldığı değişim aralığı termal kararlılığı gösterir.

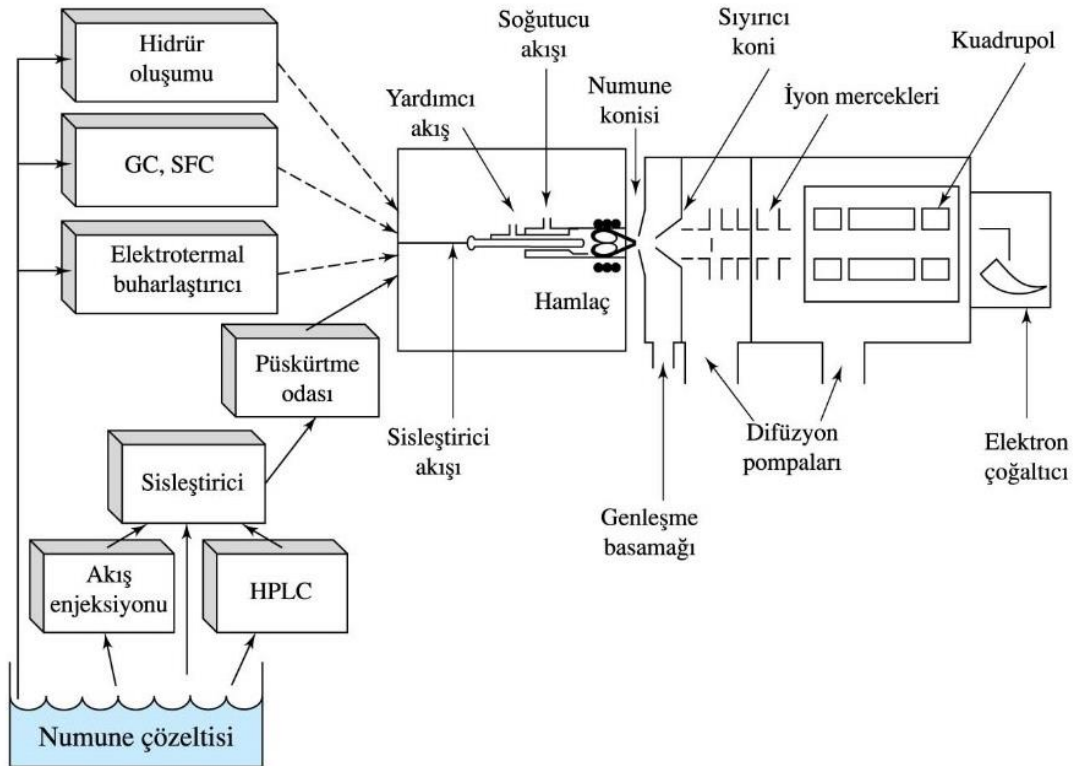
2.5.6. Kütle Spektrometrisi

Kütle spektrometresi; moleküler kütle spektrometresi (iyonlaşma moleküler seviyede) ve atomik kütle spektrometresi (atomik seviye) olarak iki başlık altında ayrılırlar. Örnekteki bileşiklerin gaz fazında kolay hareket edebilen iyonlara (ağırlıklı pozitif) dönüştürülerek kütle/yük oranı sıralamasına göre kütle spekturumu elde edilir. Her ana maddeye özgü kütle dağılımında pozitif tanecikler serisi meydana gelir. Kütle spektroskopisi bunu gerçeği baz alarak ölçümü gerçekleştirir. İnfrared ve NMR gibi önemli analitik cihazlara göre kolay tanımlanır. Buna sebep olarak da yapısal bileşimin moleküler kütlesi cinsinden ifade edilmesi ve izotop analizini yapabilecek hassasiyet göstermesi gösterilebilir.

2.5.6.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)

Çoğu element için düşük miktar da olsa gözlenebilme, yüksek seçiciliğinin yanında iyi doğruluk ve kesinliğiyle önemli elemental analiz tekniklerinin biri olarak yerini almaktadır. Hamlacı, atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı gibi üç önemli görevi de kendinde barındırır. Örnekler yüksek sıcaklığa sahip plazmaya (argon) gönderilerek moleküler bağları kırılır ve atomlar iyonlaştırılır. Sırasıyla, örnekleme ve süzmeden sonra vakuma alınır ve bu ortamda birleştirilmiş mercekleme sistemi iyonları quadrupol kütle spektroskopisine yönlendirir. Sonrasında iyonlar kütlelerine göre ayrılır ve taramalı elektron çoğaltıcısıyla analizlenir. Genel olarak örnekler sisleştirci vasıtasıyla bir solüsyon halinde gönderilir. Bu cihazın çoklu element ölçüm cihazı olarak görülmesinin ana nedeni çok hızlı şekilde farklı kütleleri ölçmesindendir. Lazer aşındırma (laser ablation) tekniği de alternatif örnekleme tekniği sayılır. Bu teknik katı örneklerin direkt olarak analizini sağlar. Katı

örneklerin çoğu LA-ICP-MS veya çözme yoluyla ölçülebilir. LA-ICP-MS'in avantajı ise yarı-nicel analiz olup bilinmeyen kompozisyonu hakkında bilgi vermesidir. Atomik iyonlar oluşturan Ar plazma ve analiz için kuadropole kütle spektrometresi ICP-MS sistemini oluşturur. 5-270 amu kütle ağırlığı ve gözlenebilme sınırı ng/L düzeyindedir. İçme ve atık sular, çevre çalışmalarında petrokimya, gıda, hidrojeoloji ve benzeri çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.18. ICP-MS şematik gösterimi

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

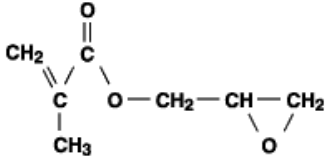
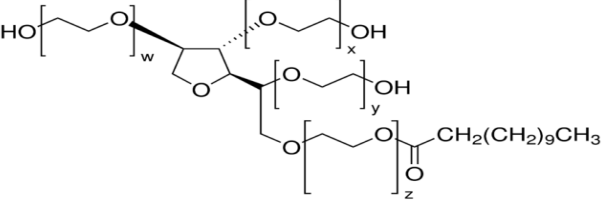
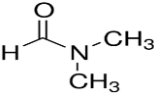
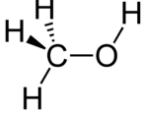
3.1. Kullanılan kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Adsorbent malzeme geliştirilirken gövde polimer olarak kullanılan dokumasız pamuk kumaş (CNF) Marusan Industry Co., Ltd (Japonya) temin edilmiştir. Aşılama işlemi için kullanılan glisidil metakrilat monomeri ($C_7H_{10}O_3$, GMA) ve yüzey aktif madde olarak kullanılan polietilen glikol sorbitan monolaurat (Tween 20) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

GMA aşılانmış dokumasız pamuğun modifikasyonu için kullanılan etilendiamin, (EDA), ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Aşılانmış kumaşların yıkanmasında N, N-Dimetilformamit, DMF ($HCON(CH_3)_2$), metanol (CH_3OH) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Modifikasyon sırasında kullanılan izopropil alkol, 2-propanol, (C_3H_8O), Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan As (V) çözeltisi, sodyum arsenat dibazik heptahidrat ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) tuzundan Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. ICP-MS analizleri için kullanılan nitrik asit (HNO_3) (%69) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) Fluka firmasından tedarik edilmiştir. ICP-MS kalibrasyonlarında Chem Lab (Belçika) firmasından temin edilen arsenik standart çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve moleküler yapıları

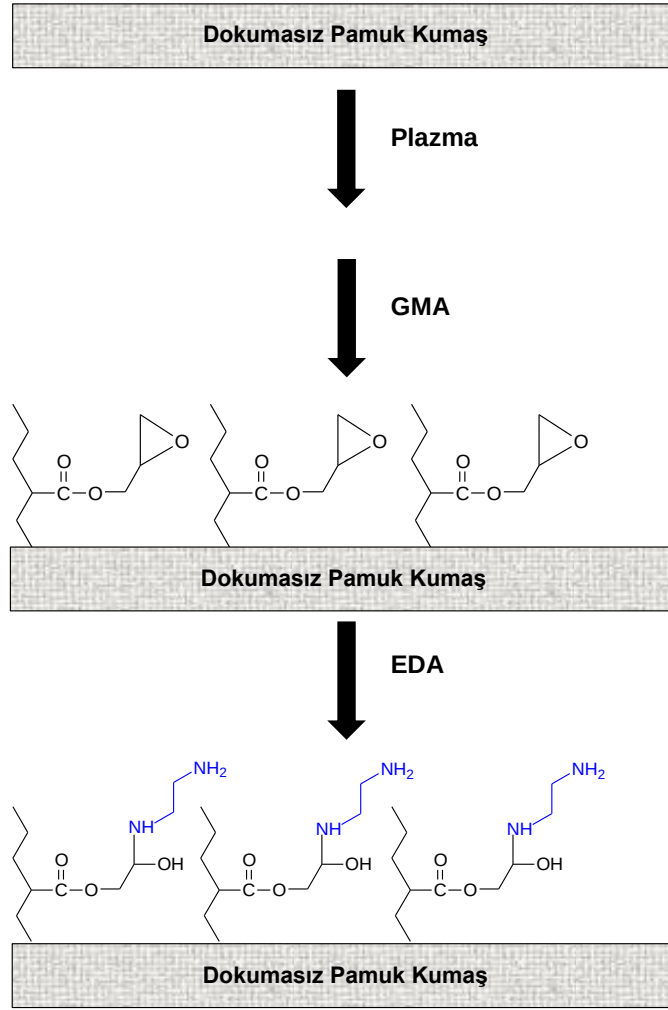
Kullanılan Kimyasal	Kullanılan Kimyasalın Yapısı
GMA	
Tween20	
EDA	
DMF	
Methanol	
İzopropil Alkol	

3.2. Dokumasız pamuk kumaşlara plazma ile başlatılan aşılı polimerizasyonu kullanarak GMA aşılması

Bu çalışmada plazma ile başlatılan aşılı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak etilendiamin ile modifiye edilmiş glisidil metakrilat aşılansız dokumasız pamuk kumaşlar hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).

EDA modifiye edilmiş GMA aşılansız dokumasız kumaşların hazırlanması üç basamakta gerçekleştirilmiştir;

1. Plazma sistemi ile dokumasız kumaşlar ön muamele edilerek radikal türler oluşturulması,
2. GMA monomerinin ön muamele edilmiş kumaşlara aşılması,
3. Aşılansız zincirlerdeki GMA'nın epoksi halkasının açılarak EDA ile modifiye edilmesidir.



Şekil 3.1. Plazma tekniği kullanılarak EDA modifiye edilmiş GMA aşılantı dokumasız pamuk kumaş hazırlanma işlemi

3.2.1. Plazma sistemi ile dokumasız kumaşlar ön muamele edilerek radikalik türler oluşturulması

Dokumasız pamuk kumaşların aşılama çalışmaları öncesi ön muamele işlemleri, Diener marka RF-LF plazma polimerizasyon sistemi kullanılarak RF modunda gerçekleştirilmiştir. Plazma polimerizasyon sistemi ile aşılama gerçekleştirilmek üzere dokumasız pamuk kumaşlar ön muameleye tabi tutulmuş ve kumaş üzerinde radikaller oluşturulmuştur. Plazma sisteminde ön muamele işlemleri uygulanırken optimum plazma koşullarının sağlanabilmesi için plazma muamele işlemleri değişik parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar uygulanan basınç, güç, plazma muamele süresi ve kullanılan gaz gibi değişkenlerdir. Tüm bu koşulların değiştirilmesi, dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikalik türlerin konsantrasyonunun farklılaşmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.2. Plazma cihazı

3.2.2. Plazma İşlem Koşulları Etkisi

Plazma işlem koşullarının etkisi 4 ayrı parametre değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler; plazma gazı, uygulanan basınç, uygulanan güç ve plazma işlem süresidir.

3.2.3. Plazma Gazı

Bu çalışmada argon plazma ve hava plazma olmak üzere iki değişik gaz türünde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Plazma gazının değişmesi ile muamele edilen dokumasız pamuk kumaşların üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonu ESR Spektroskopisi ile tayin edilmiştir.

3.2.4. Uygulanan Basınç

Plazma işlemleri genellikle düşük basınç (vakum) veya atmosferik basınç koşullarında gerçekleştirilir. Bu çalışmada optimum plazma koşullarını belirlemek üzere plazma ortam basıncı: 0.2 mbar, 0.3 mbar ve 0.4 mbar olarak değiştirilerek, 60 watt sabit güç uygulanarak, argon plazması ile 60 saniye muamele edilmiş ve uygulanan basıncın, radikal oluşumuna etkisi incelenmiştir. Değişik ortam

basıncında plazma ile muamele edilen dokumasız pamuk kumaşlar üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonu ESR Spektroskopisi ile tayin edilmiştir.

3.2.5. Uygulanan Güç

Plazma işleminde uygulanan güç, doğrudan plazma yoğunluğunu etkilemektedir. Bu nedenle plazma ile ön muamele işlemi 10 watt, 20 watt, 30 watt, 40 watt, 50 watt, 60 watt, 70 watt, 80 watt, 90 watt, 100 watt olmak üzere on farklı güç değerinde, 0.2 mbar basınçta ve 60 saniye süreyle plazma ile muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Değişik güç değerlerinde plazma ile muamele edilen dokumasız pamuk kumaşların üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonu ESR Spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Plazma işleminde uygulanan gücün değiştirilmesinin aşılamaya olan etkisi araştırılmak üzere on farklı güçte muamele edilen kumaşlar GMA ile aşılammış ve % aşılama dereceleri elde edilmiştir.

3.2.6. Plazma İşlem Süresi

Dokumasız pamuk kumaşlar plazma ile 15, 30, 60, 75, 120, 180 ve 300 saniye olmak üzere değişen sürelerde muamele edilmiştir. Dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonları ESR Spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Plazma muamele süresinin %aşılama etkisi araştırılmak üzere farklı sürelerde plazma ile muamele edilen kumaşlar GMA ile aşılanarak %aşılama değerleri elde edilmiştir.

3.3. Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak GMA Monomerinin Ön Muamele Edilmiş Kumaşlara Aşılması

Optimum plazma işlem koşullarında ön muamele edilmiş dokumasız pamuk kumaşlar %1 (w/w), %2 (w/w), %3 (w/w), %5 (w/w), %10 w/w), %15 (w/w) GMA çözelti oranlarında emülsiyon çözeltileri hazırlanarak aşı polimerizasyonunda kullanılmıştır. GMA monomeri suda çözünmediğinden dolayı organik çözücüler yerine çevre ile dost ve ekonomik olan suyun çözücü olarak kullanabilmesi için ortama yüzey aktif madde olarak %0.5 (w/w) Tween 20 eklenerek manyetik karıştırıcıda 30 dakika süreyle karıştırılarak, beyaz renkli emülsiyon çözeltisi haline gelmesi sağlanmıştır. Oluşan emülsiyon çözeltisinden 15 dakika süreyle azot gazı geçirilerek altı farklı derişim değerinde, 40 °C, 4 saat süreyle aşılamlar gerçekleştirilmiş ve aşılama için optimum derişim değeri tayin edilmiştir. Yüzde

aşılama değerleri gravimetrik olarak ağırlık artışından Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Aşılama = [(m_1 - m_0) / m_0]100 \quad (3.1)$$

Eşitlikteki, m_0 ve m_1 sırasıyla gövde dokumasız pamuk kumaşının ve GMA aşılansız dokumasız kumaşın kuru ağırlıklarıdır.

Aşı polimerizasyonuna sıcaklığın etkisini gözlemlemek üzere 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C 'da optimum koşullarda plazmaya tabi tutulmuş dokumasız pamuk kumaşlar kullanılarak, %3 GMA çözeltisinde, 40 °C'da, 2 saat süreyle aşılamlar gerçekleştirilmiştir. %Aşılama derecesi Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmış ve optimum aşılama sıcaklığı tespit edilmiştir.

Aşılama işleminde optimum aşılama derişimine karar verildikten sonra optimum aşılama süresinin tayini için %3'luk GMA emülsiyon çözeltisi kullanılarak, 2, 4, 6, 8 saat olmak üzere değişik sürelerde, 40 °C aşılamlar gerçekleştirilmiş ve optimum aşılama süresine karar verilmiştir. Bu deneylerde, 60 watt güç kullanılarak, 0.2 bar basınçta, 60 saniye süreyle Ar plazması kullanılarak ön muameleye tabi tutulup radikal oluşturulmuş kumaşlar kullanılmıştır.

3.4. EDA Modifiye Edilmiş GMA Aşılansız Dokumasız Pamuk Kumaşların Hazırlanması

GMA aşılansız dokumasız pamuk kumaşların etilendiamin (EDA) ile modifikasyonu, %70 EDA/izopropil alkol (m/m) çözeltisi içinde 80°C'de 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. EDA gruplarının epoksi halkasını açarak EDA dönüşüm yüzdesi Eşitlik 3.2'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Dönüşüm = (mmol\ EDA / mmol\ GMA) \times 100 \quad (3.2)$$

3.5. Dokumasız Kumaş Yapılarının Karakterizasyonu

3.5.1. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi

ESR ölçümleri, Bruker EMX 113 X-Band ESR spektrometresi ile yapılmıştır.

Çizelge 3.2. ESR ölçüm koşulları

Merkezi Alan	3500 G
Süpürme Alanı	200 G
Mikrodalga Frekansı	9.85 GHz
Mikrodalga Gücü	2 mW
Modülasyon Frekansı	100 kHz
Modülasyon Genliği	2 G
Kazanç	6.32×10^3
Süpürme Zamanı	83.89 s
Zaman Sabiti	81.92 ms
Algı Zamanı	81.92 ms
Veri Sayısı	1024
Sıcaklık	Oda Sıcaklığı

İncelenen tüm pamuk örnekleri iç çapı 4 mm ve dış çapı 5 mm olan ESR tüplerinin ~ 2 cm'lik bir kısmını dolduracak şekilde kütle miktarları ayarlanmıştır. Örneklerin MD kavitesine yerleştirilmesine önem gösterilerek, tüpe konan örneğin tümünün MD kavitesi içerisinde kalması için azami derecede dikkatli davranılmıştır.

3.5.2. FTIR Karakterizasyonu

Adsorbent dokumasız pamuk kumaşların malzemenin karakterizasyonu için Thermo Scientific Nicolet İS10 (ABD) model FTIR spektrometresi ile katı halde bulunan aşılınmış ve sonrasında modifiye edilmiş olan dokumasız pamuk kumaş analiz edilmiştir. FTIR analizlerinde kullanılan tarama $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve ayırıcılık 4 cm^{-1} dir.

3.5.3. TGA Karakterizasyonu

Termal olarak inceleme adına Termogravimetrik analizler Perkin Elmer Pyris 1 model termogravimetri cihazı kullanılarak azot atmosferinde ve $10 \text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. Element Analizi

Dokumasız pamuk kumaşların elementel analizi Thermo Scientific marka Flash 2000 model element analizörü kullanılarak yapılmıştır.

3.5.5. SEM Analizi ve EDX Analizi

Yüzey özelliklerinin görüntülenmesi için Carl Zeiss marka silicon drift detektörlü EVO 50 EP model taramalı electron mikroskopu kullanılmıştır. Görüntüler vakum altında altın kaplama ile alınmıştır.

3.5.6. XPS Analizi

Malzemenin içindeki elementel kompozisyonu, kimyasal ve elektronik durumları ölçmeye yarayan bir teknik olarak Thermo Scientific (ABD) marka K-Alpha X-ray model X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

3.6. Arsenik Örneklerinin Hazırlanması

(0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$) TKA marka Smart 2 Pure model cihazdan alınan ultra saf suyla arsenik çözeltileri hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için ise Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop (ABD) model pH metre kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için karıştırıcı olarak inkübatörlü orbital karıştırıcı (IKA marka KS 4000 i control, Almanya) ile 25 °C'de 200 rpm çalkalama hızında yapılmıştır.

3.7. ICP-MS ile Arsenik Analizi

Arsenik analiz çalışmaları için Thermo FISCHER marka X Serisi 2 model, ABD, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri 1 ppm As (V) stok çözeltiden seyreltilip 0,1; 1,0, 5,0; 10, 50 ve 100 ppb hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri %1 (V/V) HNO_3 içerir.

3.8. EDA ile modifiye edilmiş GMA Aşılanmış Dokumasız Pamuk Kumaşların As (V) Adsorpsiyonu

3.8.1. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşın As (V) iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi çalışmaları, 30 mL 10 ppm As (V) çözeltisi ile 20 mg modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş kullanılarak pH 2.0-7.0 aralığında 200 rpm ve 25°C'de orbital çalkalamalı karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucunda çözeltide kalan arsenik miktarı ICP-MS ile tayin edilmiştir. EDA modifiye edilmiş

pamuk kumaşın As (V) adsorpsiyon miktarı (mg/g) aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3.3)$$

q_e = Adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = As (V) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C_e = As (V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbent kütlesi (g)

3.8.2. As (V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğı

As (V) adsorpsiyon kinetiğı çalışmaları, 100 mL 10 ppm As (V) çözeltis ile pH 3.00'te 50 mg modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş kullanılarak 0 - 420 dakika arasında 25°C ve 200 rpm'de orbital çalkalamalı karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden belirli sürelerde örnek alınarak ICP-MS ile tayin edilmiştir. EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların As (V) adsorpsiyon miktarı (mg/g) Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların As (V) iyonları için yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiğı denklemi Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.4)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 = Yalancı birinci derece hız sabiti

t = Süre, dakika.

Dokumasız pamuk kumaşların As (V) iyonları için yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi aşağıda verilen Eşitlik 3.5' e göre hesaplanmıştır;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anındaki adsorplanan madde miktarı

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti

t = Süre, dakika.

3.8.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Başlangıç derişiminin etkisini gözleyebilmek için, çözelti hacmi 30 mL olan 1, 10, 50, 100 ve 250 ppm As (V) çözeltileri ile 20 mg EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşlar kullanılarak pH 3.00'te 25°C ve 200 rpm'de orbital çalkalamalı karıştırıcıda 6 saat karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süreci sonunda çözeltide kalan arsenik miktarı ICP-MS kullanılarak tayin edilmiştir.

EDA modifiye edilmiş dokumasız kumaşların As (V) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi aşağıda verilen Eşitlik 3.6' e göre hesaplanmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.6)$$

C_e = As (V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m = Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

K_L = Langmuir Sabiti

EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların As (V) iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemi aşağıda verilen Eşitlik 3.7' e göre hesaplanmıştır;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.7)$$

C_e = As (V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

n = Sabit

K_f = Freundlich sabiti.

3.8.4. As (V) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

10 ppm As (V) çözeltisi kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilen modifiye dokumasız pamuk kumaş yıkanıp kurutulup adsorpsiyon miktarı tayin edildikten sonra 10 mL, %3 HNO₃ çözeltisi ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada dokumasız pamuk kumaş kullanılarak, As (V) iyonlarını adsorplama kapasitesine sahip, EDA modifiye edilmiş GMA aşılantı dokumasız pamuk kumaş adsorbent malzemesinin hazırlanması, plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmanın en önemli özelliklerinden biri, malzeme olarak birçok avantajlı özellik sergileyen doğal polimer olan dokumasız pamuk kumaş (CNF) kullanılmasıdır. Doğal polimerler, çevre ya da insan sağlığı üzerine hiçbir olumsuz etki göstermezler ve geri dönüşümleri oldukça kolaydır. Kolay modifiye edilebilirler. Bu nedenle bu çalışmada gövde polimer olarak dokumasız pamuk kumaşlar kullanılmıştır.

4.1. Dokumasız pamuk kumaşlara plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu kullanarak GMA aşılantı

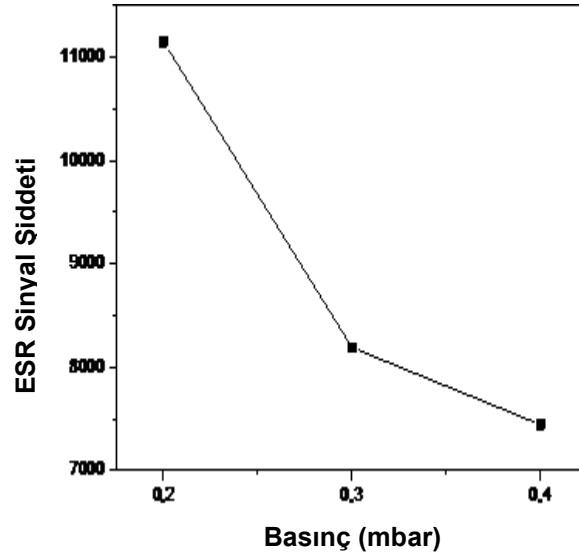
Bu çalışmada plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak etilen diamin ile modifiye edilmiş glisidil metakrilat aşılantı dokumasız pamuk kumaşların hazırlanması üç basamakta gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). (1) Plazma sistemi ile değişik işlem koşullarında dokumasız kumaşlar ön muamele edilerek radikalik türler oluşturulması, (2) GMA monomerinin ön muamele edilmiş kumaşlara aşılantı, (3) Aşılantı zincirlerdeki GMA'nın epoksi halkasının açılarak EDA ile modifiye edilmesidir.

4.1.1. Plazma tekniği ile dokumasız kumaşların ön muamele edilerek radikalik türlerin oluşturulması

Plazma sistemi ile malzemelerin muamelesinde işlem koşulları büyük önem taşımaktadır. Plazma muamele işlemlerinde işlem koşulları olarak uygulanan basınç, uygulanan güç, plazma gazı ve plazma muamele süresi işlemin aktivitesini belirler. Bu nedenle dokumasız pamuk kumaşların plazma ile ön muamele edilmesinin verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için optimum işlem koşulları, plazma gazı, uygulanan basınç, uygulanan güç ve plazma muamele süresi gibi farklı parametreler kullanılarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada argon plazma ve hava plazma olmak üzere iki değişik gaz türünde gerçekleştirilmiştir ve diğer üç parametrenin tayinindeki bu iki gaz türünün etkileri araştırılmıştır.

4.1.1.1. Uygulanan Basıncın Etkisi

Plazma muamele işlemleri vakum plazma ve atmosferik plazma olmak üzere iki ayrı sistemde gerçekleştirilebilmektedir. Bizim çalışmalarımız vakum plazma sisteminde gerçekleştirilmiş olup işlem basıncı 0.2-0.5 mbar arasında değiştirilebilmektedir. Bu nedenle uygulanan basıncın etkisini incelemek üzere 3 ayrı basınç (0.2, 0.3 ve 0.4 mbar) değerinde, iki ayrı plazma gazı (Ar ve hava plazma) ortamında, 60 watt plazma gücü uygulanarak, 60 saniye plazma muamele süresinde plazma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda altında plazma ile muamele edilmiş dokumasız pamuk kumaşlar, plazma işleminden hemen sonra radikallerin sönmesini engellemek üzere kuru buz sıcaklığında tutulmuş ve radikal konsantrasyonları ESR spektrumları alınarak tayin edilmiştir. Şekil 4.1’de ESR çalışmaları sonucunda elde edilen veriler değerlendirilerek, uygulanan basınç ile dokumasız pamuk kumaşların üzerinde oluşan radikal konsantrasyonları ESR sinyal şiddetine bağlı olarak verilmiştir. Şekil 4.1’den görüldüğü gibi plazma ortamındaki basınç düşürüldükçe dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonları artmaktadır. Bunun sebebi ise düşük basınç koşullarında elektronların hızlanması için büyük bir aralık mevcuttur ve böylece yoğun bir şekilde bombardıman gerçekleşir ve daha aktif türler oluşur. Buda oluşan radikal konsantrasyonunu artırır. Yüksek basınçlarda ise elektronların hızlanması için yeterli aralık olmayacağından dolayı aktif türlerin daha az oluştuğu ve radikal konsantrasyonu düştüğü literatürde de rapor edilmiştir [48]. Çalışmalar sonucunda, plazma ortam basıncı arttırıldıkça radikal konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde 0.2 mbar basınç değeri uygun basınç koşulu olarak belirlenmiş ve bu basınç değerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



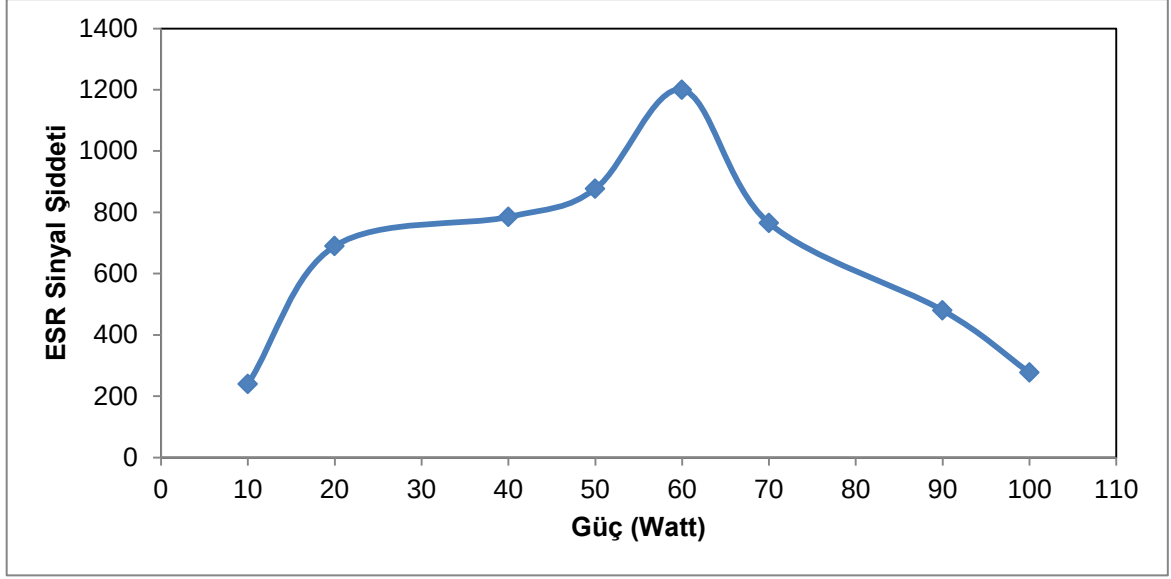
Şekil 4.1. Ar-Plazma sisteminde uygulanan basınç değişimi ile dokumasız pamuk kumaş üzerindeki radikal konsantrasyonunun değişimi. (Parametreler: Ar, 60 W, 60 saniye)

4.1.1.2. Uygulanan Gücün Etkisi

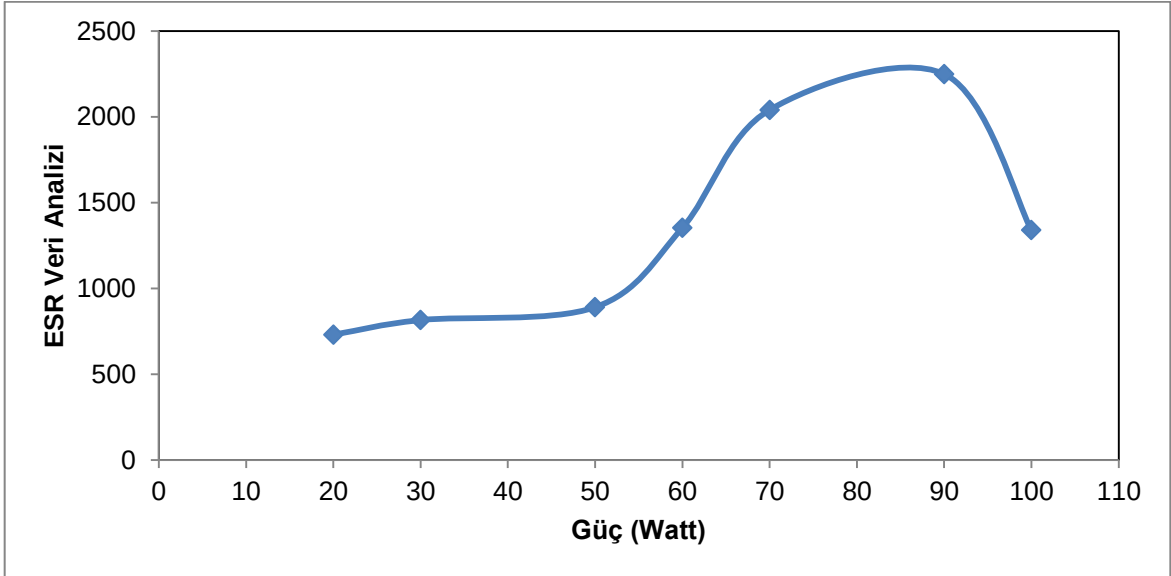
Plazma işleminde uygulanan güç önemli parametrelerden bir tanesidir. Çünkü uygulanan güç doğrudan plazma yoğunluğunu etkiler. Uygulanan gücün artırılması iyonlaşan gaz miktarını artırır. Böylece plazma yoğunluğu ve işlemin etkinliği artar. Fakat uygulanan güç çok yüksek değerlere ulaştığında malzeme zarar görebilir [49]. Bu çalışmada uygulanan gücün etkisini tayin etmek üzere aynı işlem süresi ve işlem koşullarında, on farklı güç değerinde hem hava hem de Ar plazma da örnekler plazma ile muamele edilmiş ve ESR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. ESR spektrumlarından görüldüğü gibi uygulanan gücün artması ile Ar plazmada 60 watt'a kadar radikal konsantrasyonunda bir artış gözlenmiş fakat plazma sistemine 60 watt üzerinde bir güç uygulandığında radikal konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir. Aynı şekilde hava plazmada'da yaklaşık 80 watt değerine kadar bir artış fakat bu değeri üzerinde güçler uygulandığında bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum plazma gücünün artışı ile elektron yoğunluğunun artması ve daha fazla serbest radikal oluşması ile açıklanabilir. Malzeme yüzeyinde maksimum radikal oluştuğundan sonra güç değeri arttırılmaya devam ederse bazı reaksiyonlar (birleşme, bağlanma, yük transferi vb.) sonucu radikaller sönmeye başlar. Plazma gücü de plazma yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olmasından dolayı

maksimum radikal kapasitesine ulaşmasından sonra radikal birleşmeleri ve sönümleri başlar [57]. Hava ve argon plazması güç veri değişimi ESR spekturum örnekleri EK 1’de verilmiştir.

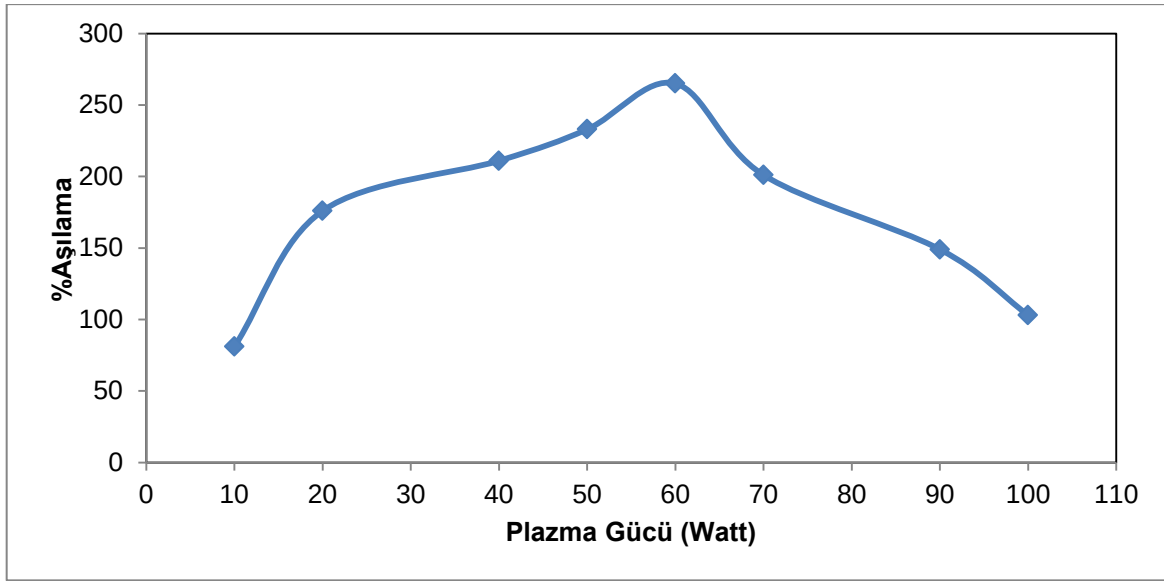
Uygulanan gücün aşılama verimi üzerine etkisini gözlemlemek için Ar-plazmada değişik watt’larda güç uygulanarak muamele edilen dokumasız pamuk kumaşların GMA aşılama verimleri, %3 GMA emülsiyon çözeltisi kullanılarak 40 °C’de 2 saat aşılama süresinde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan güç ile %aşılama derecesi değişimini veren grafik Şekil 4.4.’te görülmektedir. ESR sinyal şiddetinin yüksek olması oluşan radikal konsantrasyonunun fazlalığını göstermektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) güç 60 watt değerinde uygulandığında maksimum radikal konsantrasyonuna ulaşmakta ve buna paralel olarak 60 watt değerindeki aşılama yüzdesinde artmaktadır. Güç 10 watttan 60 watt’a arttırıldığında aşılama yüzdesinin %81’den %265 arttığı bulunmuştur. Bu nedenle dokumasız pamuk kumaşların ön muamelesinde uygulanan basınç değeri 60 watt olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu güç değerinde gerçekleştirilmiştir. Hava plazmasında ise argon gazına göre daha az reaktif olduğundan reaksiyon çok yavaş gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, hava plazması işinlanmış malzemelerde yüzde aşılama azdır. Örneğin, hava plazması ile deneylerinde 2 saatte %81 oranında GMA aşılarken 4 saatte %130 aşılamientoştır. Argon plazması ile yaptığımız deneylerde ise bu yüzde oldukça yüksektir. Zhibin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen plazma tekniğı ile dokumasız polifenilen sülfidin yüzeyinin akrilik asit aşılama çalışmaların da benzer davranış gözlenmiştir. Bu çalışmada plazma işlem gücünün 50 watt’a kadar arttırılması ile aşılama veriminin arttığını bu güç değerinden sonra aşılama veriminin azaldığını bildirilmiştir [11].



Şekil 4.2. Ar-Plazma sistemine uygulanan güç ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi



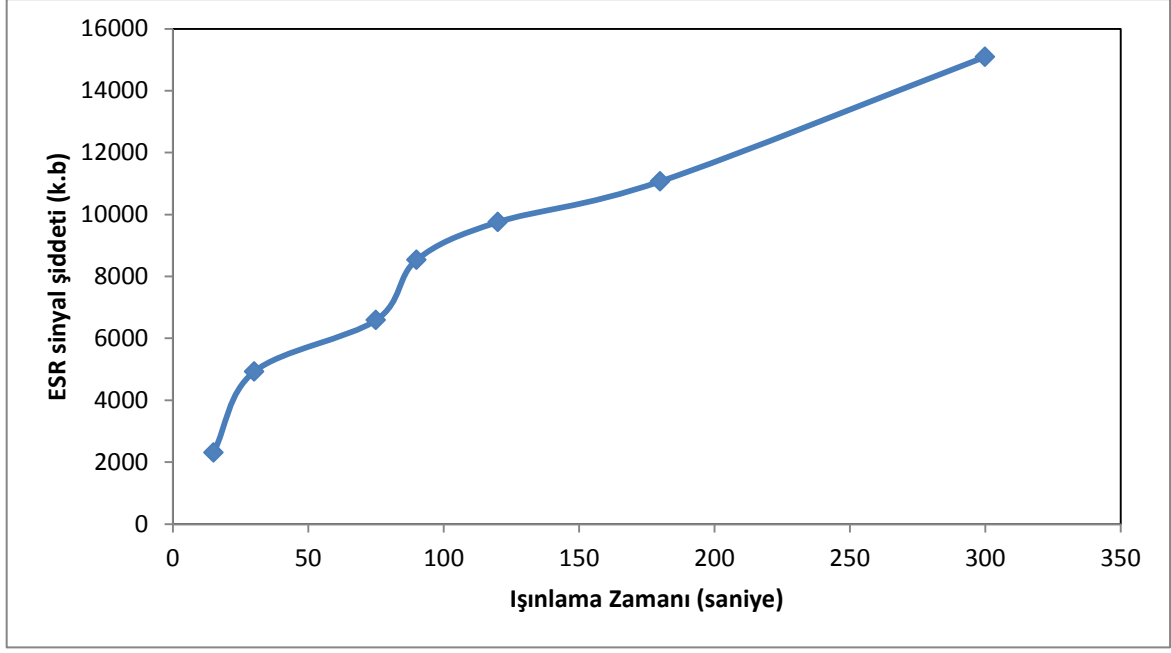
Şekil 4.3. Hava-Plazma sistemine uygulanan güç ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi



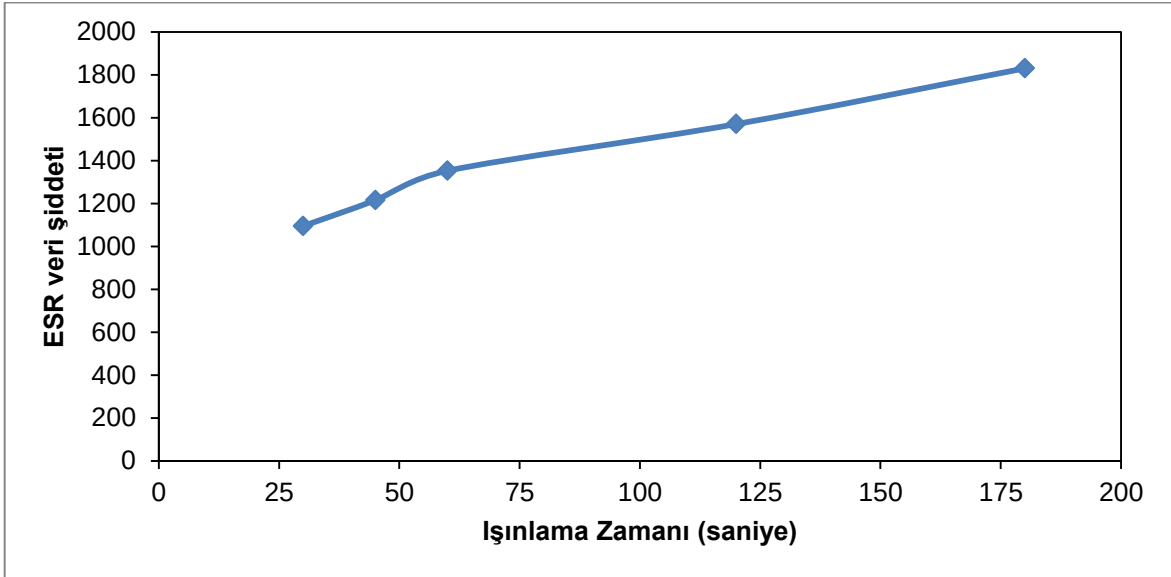
Şekil 4.4. Ar-Plazma sistemine uygulanan güç ile dokumasız pamuk kumaş yüzeyine GMA % aşılama derecesi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA/ su / 0.5 Tween 20)

4.1.1.3. Plazma işlem Süresi

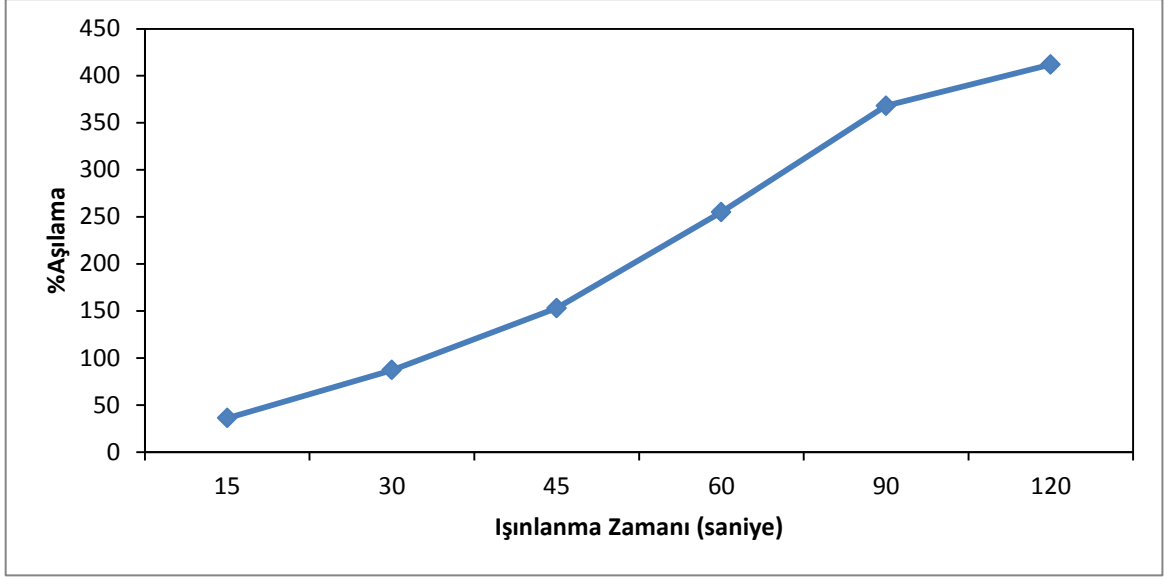
Plazma işlem süresi arttıkça malzeme yüzeyi ile plazma arasındaki etkileşimin süresi arttığından dolayı iyi sonuçlar alınabilir fakat optimum işlem süresi aşıldığında plazmanın malzeme üzerinde aşınma, çapraz bağlanma ve/veya bozunma gibi zarar verici ve istenmeyen etkileri görülebilir [11]. Bu nedenle optimum plazma işlem süresinin tayini önemlidir. Bu amaçla dokumasız pamuk kumaşla 30, 45, 60, 120 ve 180 saniye olmak üzere 5 farklı sürede, 0.2 mbar basınçta, 60 watt güç uygulanarak, hava ve Ar gazı varlığında plazma ile muamele edilmiş ve ESR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de verilmiştir. ESR spektrumlarından görüldüğü gibi dokumasız pamuk kumaş örnekleri üzerinde oluşan radikal konsantrasyonu plazma işlem süresi arttıkça artmaktadır. Plazma işlem süresinin aşılama üzerindeki etkilerini görmek üzere %3 GMA emülsiyon çözeltisi ile 40 °C'da ve 2 saat süreyle aşılama tüm örnekler için aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Plazma işlem süresinin artmasıyla 15 saniye plazma ile muamele edilmiş örneğin %36 aşılandığı 180 saniye aşılama örneğinin ise %412 aşılandığı görülmüştür. Bu sonuçlardan da aşılama derecesinin plazma muamele süresinin artmasıyla arttığı görülmüştür.



Şekil 4.5. Ar-Plazma işlem süresi ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi (Parametreler: Ar, 60W)



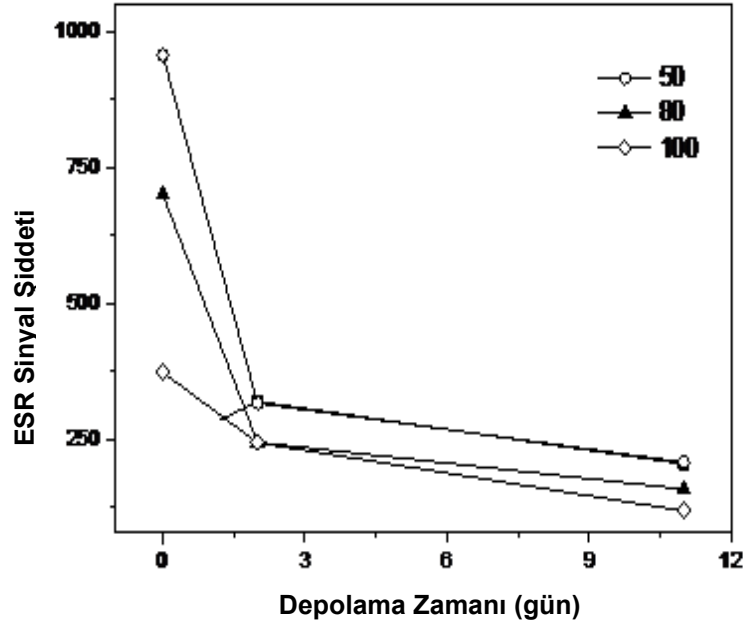
Şekil 4.6. Hava-Plazma işlem süresi ile dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikal konsantrasyonunun değişimi (Parametreler: Ar, 60W)



Şekil 4.7. Ar-Plazma işlem süresi ile dokumasız pamuk kumaş yüzeyine GMA %aşılama derecesi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA/ su / 0.5 Tween 20)

Tüm yukarıda verilen sonuçlar gözönüne alınarak, optimum plazma işlem koşulları olarak Ar-plazma ortamında, 0.2 mbar basınç, 60 watt güç uygulanarak ve 60 saniye plazma işlem süresinde muamele edilmiş olan dokumasız pamuk kumaşlar kullanılması uygun bulunmuştur.

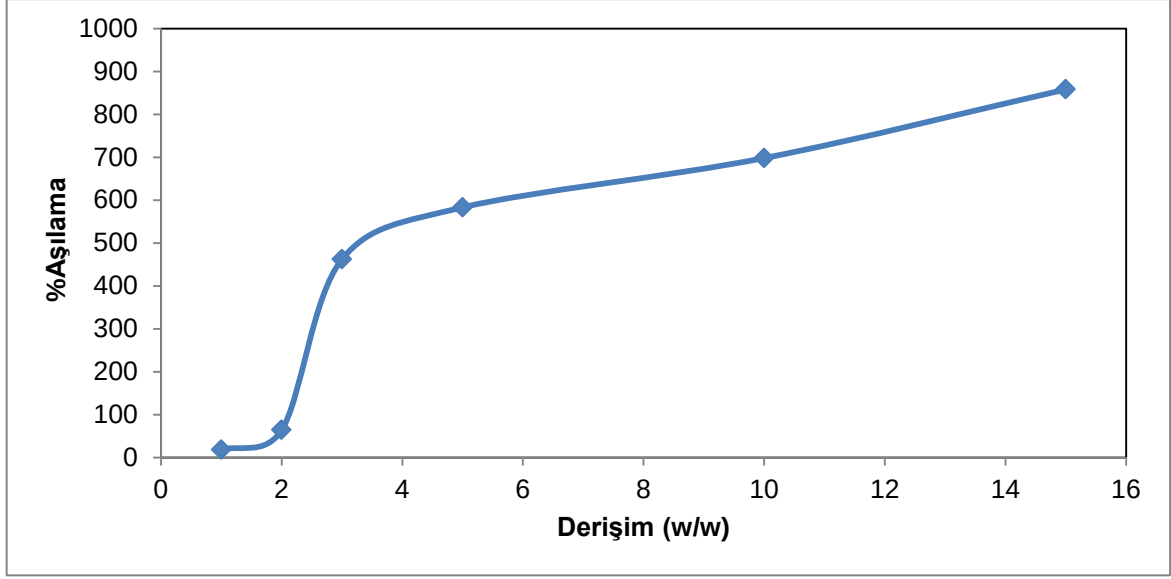
Plazma ile muamele edilmiş dokumasız pamuk kumaş örneklerinin, ESR spektrumlarının oda koşullarında (oda sıcaklığı, atmosfer basıncı) depolama zamanına bağımlılığı da incelenmiştir. Radikal konsantrasyonlarının depolama zamanı ile değişimi Şekil 4.8'deki grafikte verilmiştir. Yaklaşık 2 haftalık depolama koşulları için örneklerin ESR sinyal şiddetleri dolayısıyla radikal konsantrasyonları yaklaşık %80 oranında azalmıştır ve örneklerin ESR spektrumları giderek tekli spektruma dönüşmüştür. Örneklerin spektral parametreleri değişmemiştir.



Şekil 4.8. Radikal konsantrasyonlarının depolama zamanı ile değişimi

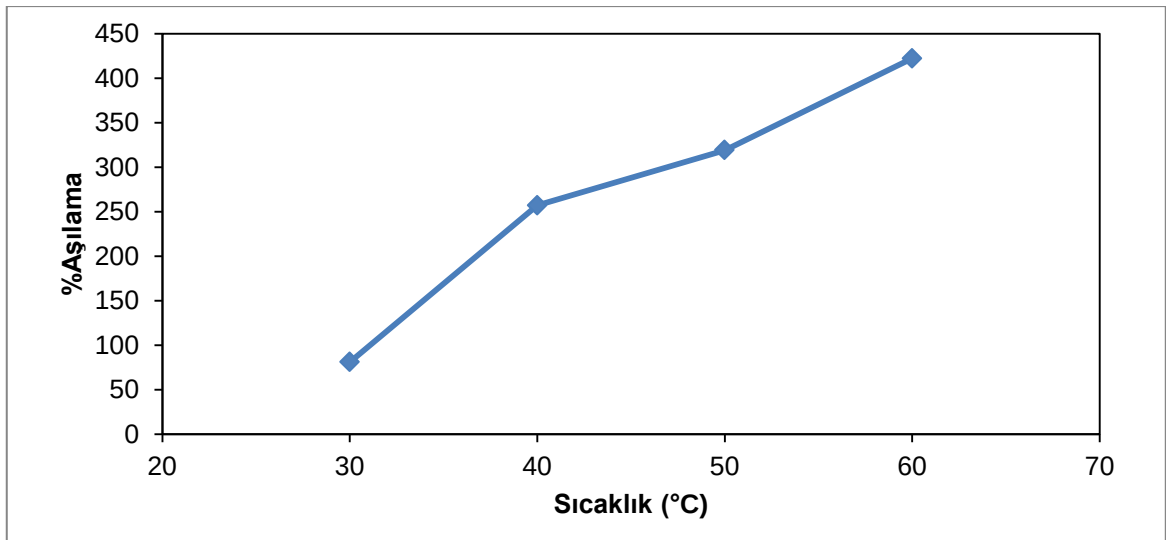
4.1.2. Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak GMA Monomerinin Ön Muamele Edilmiş Kumaşlara Aşılması

Plazma tekniği kullanılarak glisidil metakrilat monomerinin dokumasız pamuk kumaşlara aşılması için optimum plazma işlem koşullarında elde edilen kumaşlar kullanılmıştır. Değişik derişimlerde glisidil metakrilat çözeltileri hazırlanmak üzere organik çözücüler yerine çevre ile dost ve ekonomik olan su çözücü olarak kullanılmıştır. Bu amaçla glisidilmetakrilat suda çözünmediğinden dolayı yüzey aktif madde olarak Tween20 kullanılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanmış ve çözeltiden azot gazı geçirilmiştir. Dokumasız pamuk kumaşlara aşı polimerizasyonu çalışmalarına GMA derişimin etkisini gözlemlemek üzere 6 değişik derişim değerinde (%1, %2, %3, %5, %10, %15 w/w) 40 °C sabit sıcaklıkta ve 4 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi GMA derişimi arttıkça aşılama dereceside artmaktadır. %15 GMA derişimlerinde yaklaşık %858 aşılama gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu çalışma sonrasında optimum aşılama derişimi olarak %3 seçilmiştir. Bu derişim değerinin seçilmesinin nedeni her çalışmada tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesidir. %3'den daha düşük derişimlerde biraz daha kararsız davranışlar gözlenmiştir.



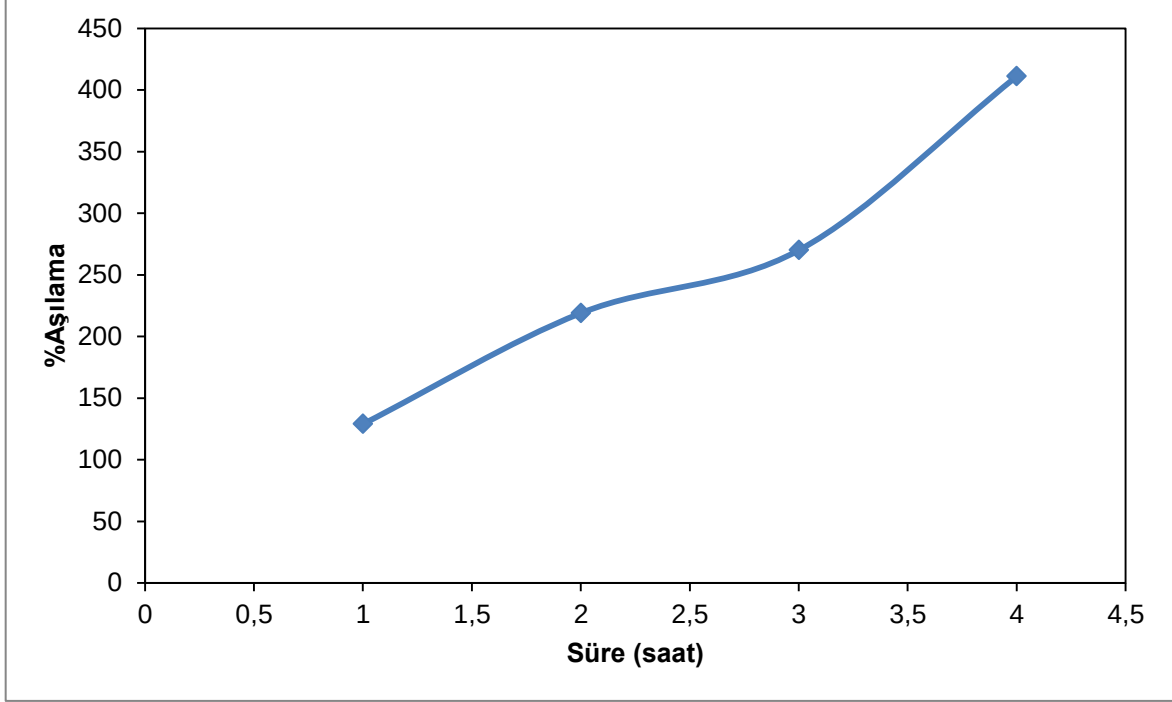
Şekil 4.9. Dokumasız pamuk kumaşların %aşılama derecesinin GMA derişimi ile değişimi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, % GMA / su / 0.5 Tween 20)

Optimum aşılama sıcaklığını belirlemek üzere 30, 40, 50 ve 60 °C olmak üzere dört farklı aşılama sıcaklığında, %3 GMA derişimi ve 2 saat aşılama süresinde aşılamlar gerçekleştirilmiştir. Değişik sıcaklıklarda gerçekleşen aşılamlar sonucunda dokumasız kumaşlara %GMA aşılama derecesinin aşılama sıcaklığı ile arttığı ve 60 °C, %3 GMA derişimi ve 2 saat aşılama süresinde yaklaşık %422 aşılama gerçekleştiği bulunmuştur. Sıcaklık çalışması sonucunda 40 °C aşılama sıcaklığının aşılamlar için uygun sıcaklık değeri olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.10. %Aşılama derecesinin sıcaklıkla değişimi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA / su / 0.5 Tween 20)

Optimum derişim değeri olan %3 GMA derişimi ve 40 °C aşılama sıcaklığında aşılama süresinin etkisini araştırmak üzere 1, 2, 3, ve 4 saat süreyle aşılama gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Aşılama süresi arttıkça aşılama derecesinin de lineer olarak arttığı ve 4 saat aşılama sonunda yaklaşık %411 aşılama elde edildiği bulunmuştur.



Şekil 4.11. %Aşılama derecesinin aşılama süresi ile değişimi (Parametreler: Ar 60 W, 60 saniye, %3 GMA / su / 0.5 Tween 20)

Aşılama çalışmalarında ulaşılmak istenen optimum aşılama derecesi %150- 200 arasındadır. Bu değerin, fiziksel kullanım ve modifikasyon çalışmalarında, dokumasız kumaş tipindeki adsorbent malzemelerin hazırlanması için uygun olduğu ve %200 aşılama derecesinin üzerindeki değerlerde kırılğan yapı elde edildiği ve adsorpsiyon uygulamalarında kullanılamadığı literatürden bilinmektedir [58]. Tüm bu faktörler gözönüne alınarak optimum aşılama koşulları olarak %3 GMA derişimi, 40 °C aşılama sıcaklığı ve 2 saat aşılama süresi belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda optimum plazma işlem koşullarında muamele edilmiş ve optimum aşılama koşullarında GMA aşılammış örnekler kullanılmıştır.

4.1.3. EDA Modifiye Edilmiş GMA Aşılanmış Dokumasız Pamuk Kumaşların Hazırlanması

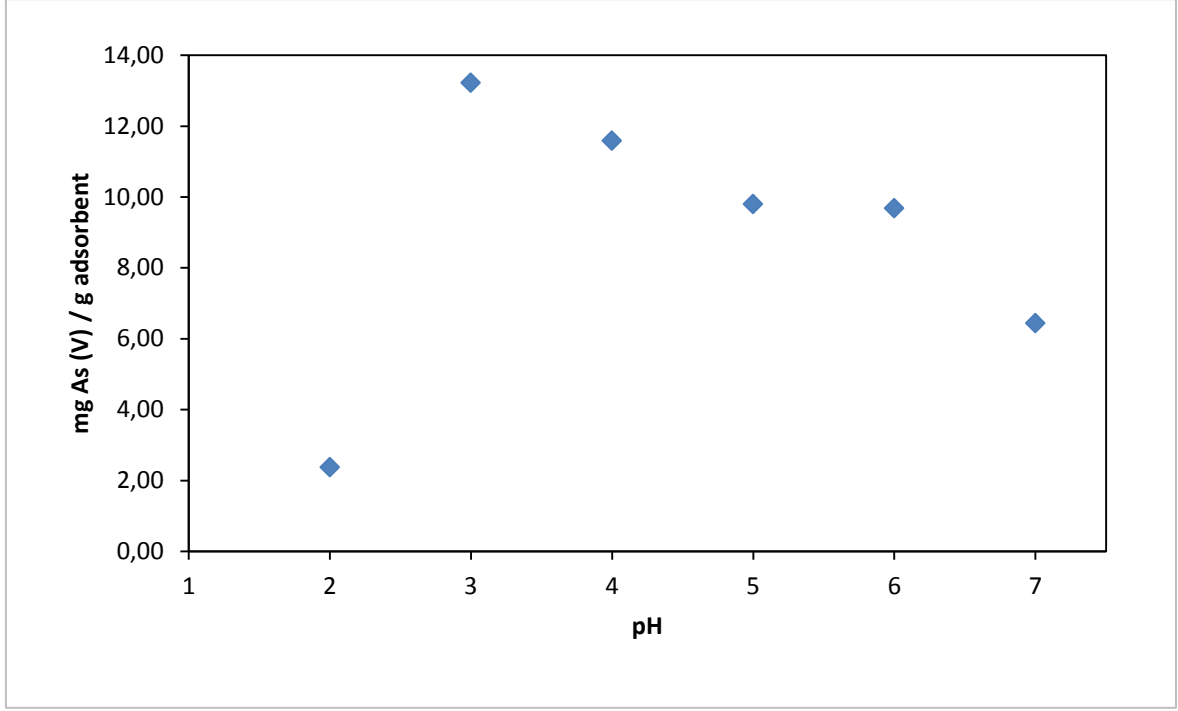
Aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların zincir yapısı üzerindeki epoksi grupları EDA ile modifiye edilmiş böylelikle azot fonksiyonel gruplarına sahip fonksiyonel dokumasız pamuk kumaşlar elde edilmiştir. EDA modifikasyonu %70 EDA/izipropilalkol çözeltisi kullanılarak 65 °C'da 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon reaksiyonu sonucunda dokumasız pamuk kumaşların ağırlık artışından Eşitlik 3.2 kullanılarak %97 (3.48 mmol EDA/g polimer) dönüşüm gerçekleştiği hesaplanmıştır.

4.2. EDA ile Modifiye Edilmiş GMA Aşılanmış Dokumasız Pamuk Kumaşların As(V) Adsorpsiyonu

Hazırlanan EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşların As(V) adsorpsiyon davranışını görmek üzere pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği, As(V) başlangıç derişiminin etkisi ve desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. As(V) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşın As(V) iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 2.00 – 7.00 aralığında çalışılmıştır ve buna ait grafik Şekil 4.12.'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi bu aralıktaki As(V) adsorpsiyonu için en yüksek tutunma pH 3 değerinde gözlenmiştir. pH 3'den sonra adsorpsiyon miktarlarında azalma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni EDA modifiye dokumasız pamuk kumaşların bu pH değerinde protonlanarak oksi anyon formunda olan As(V) iyonlarını elektrostatik etkileşimle adsorplamasıdır. Bazık bölgeye doğru gidildikçe tutunan As(V) miktarı sulu çözeltide hidroksit miktarının artmasından dolayı As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda azaldığı gözlenmiştir. Optimum pH değeri olarak pH 3.00 seçilmiş ve adsorpsiyon miktarı 13 mg As(V)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir.

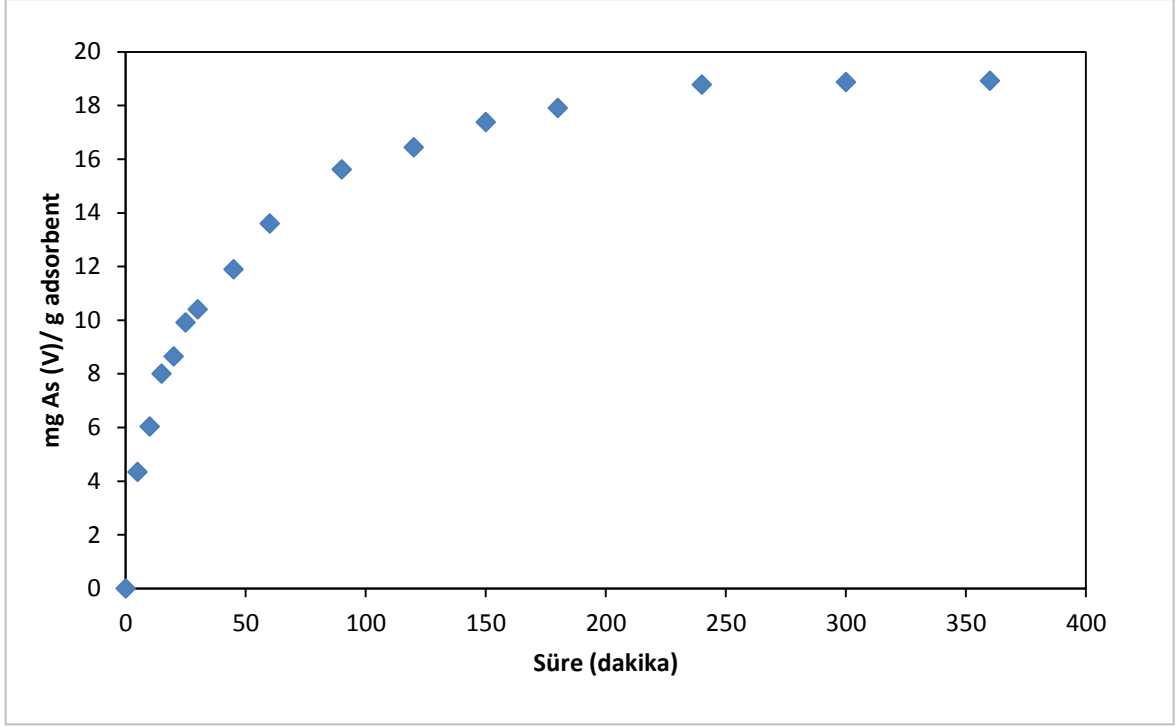


Şekil 4.12. EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş polimerik adsorbentin As(V) adsorpsiyonuna pH etkisi.

As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 30 mL, adsorbent miktarı: 20 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

4.2.2. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği Belirlenmesi

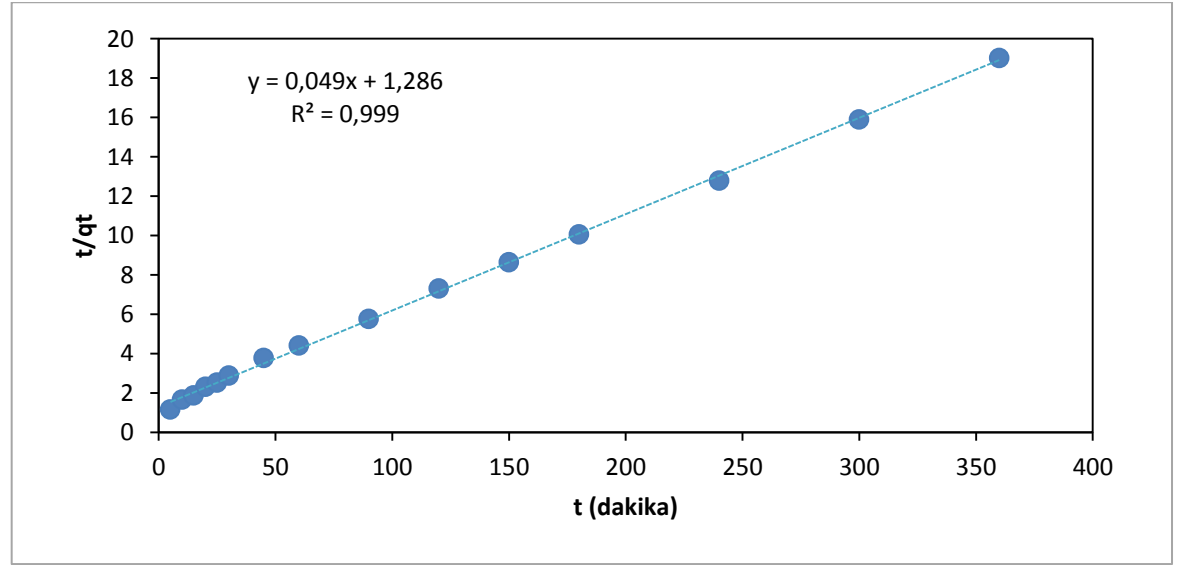
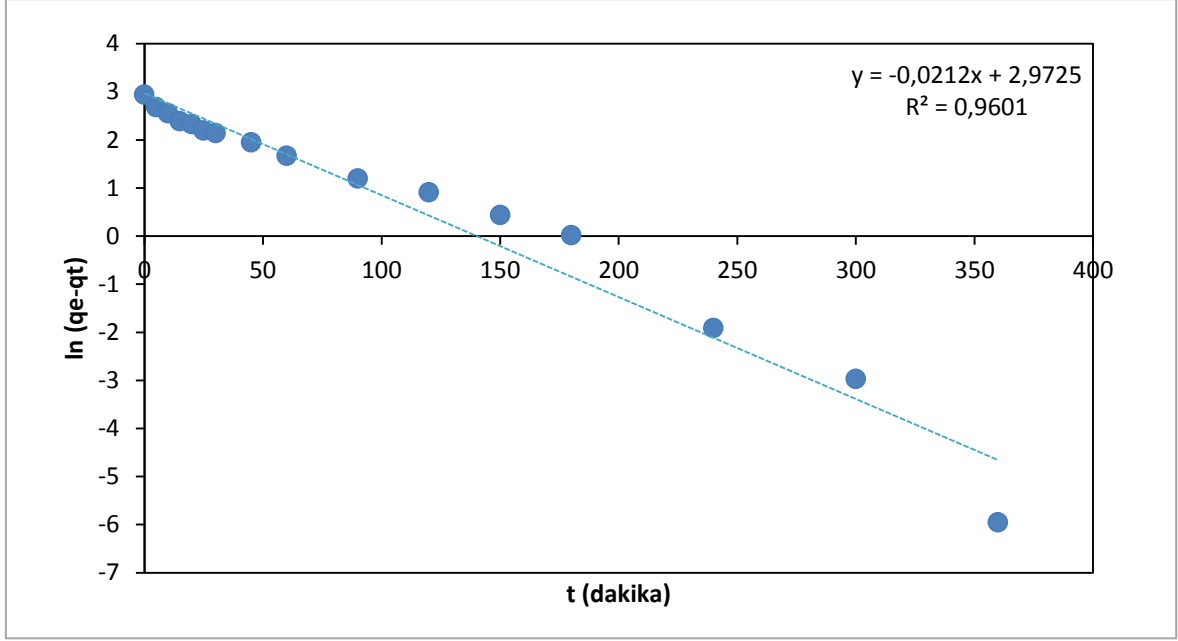
EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşlar kullanılarak As(V) adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmek üzere 0-360 dakika arasında değişen sürelerde adsorpsiyon ortamından örnekler alınmış ve adsorpsiyon miktarları ICP-MS ile tayin edilmiştir. 10 ppm As(V) çözeltisi ile yapılan çalışmada 240 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerine ulaşıldığı gözlenmiştir. 10 ppm As(V) çözeltisi için dengedeki As (V) adsorpsiyon miktarı 19 mg As (V)/g adsorbent olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentin As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

As(V) derişimi: 10 ppm, çözelti hacmi: 100 mL, pH: 3.00, adsorbent miktarı: 50 mg, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbent yüzeyine As(V) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğı için 10 ppm As(V) çözeltisinden zamana karşı elde edilen deneysel veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlere uygulanmıştır. Şekil 4.14'de 10 ppm As(V) adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik denklemi için t'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ çizilen grafik ve Şekil 4.15'da ise yalancı ikinci derece kinetik denklemi için t'ye karşı t/q_t çizilen grafik verilmiştir. Çizelge 4.1'de yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerin grafiklerinden hesaplanarak elde edilen sonuçlar verilmektedir. Grafiklerden elde edilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında As(V) iyonlarının EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbent üzerine olan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olarak adsorplandığı tespit edilmiştir.



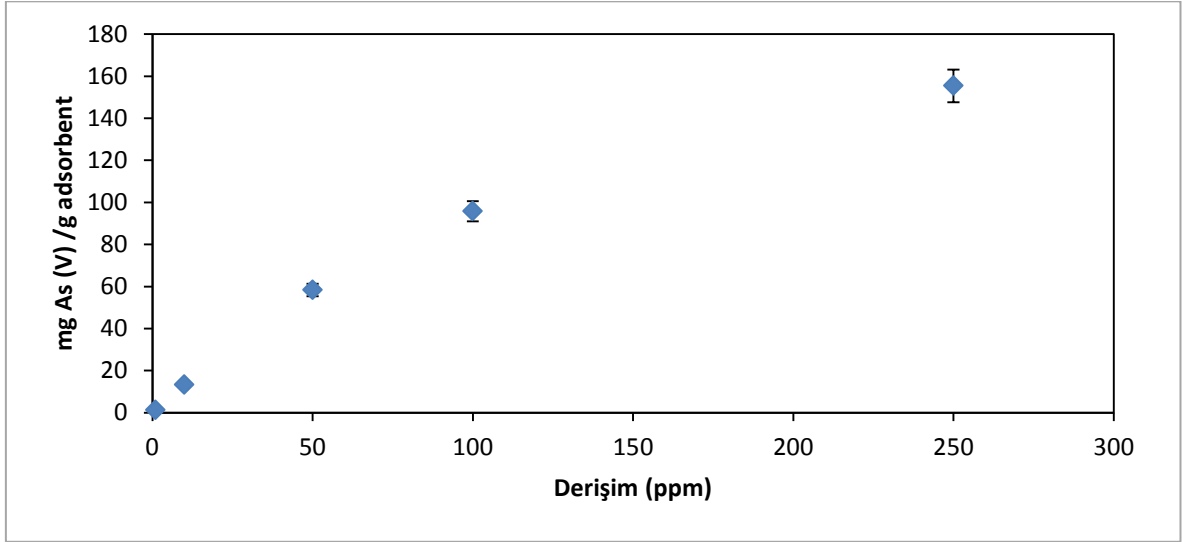
Şekil 4.15. Yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

Çizelge 4.1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler

		Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
Derişim	q_e (mg/g) (deneysel)	q_e (mg/g) (teorik)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g) (teorik)	k_2 (g/mg·dk)	R^2
10 ppm	18,91	19,5309	0,021	0,960	20,40816	0,0018	0.999

4.2.3. As (V) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbent yüzeyine As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 1 - 250 ppm arasında değışen 5 farklı derişim değeri kullanılarak incelenmiş ve Şekil 4.16'de verilmiştir. 1 ppm'de As(V) iyonlarının adsorpsiyonu 1,30 mg As(V)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir. As(V) iyonlarının derişimi 1 ppm'den 250 ppm'e artırıldığında As(V) iyonlarının polimerik adsorbent yüzeyine olan adsorpsiyon miktarının doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. 250 ppm As(V) için elde edilen adsorpsiyon miktarı 155 mg As(V)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir. Bu değeri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça iyi bir değeri olduğu Çizelge 4.2' de görölmektedir.



Şekil 4.16. EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentinin As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi.

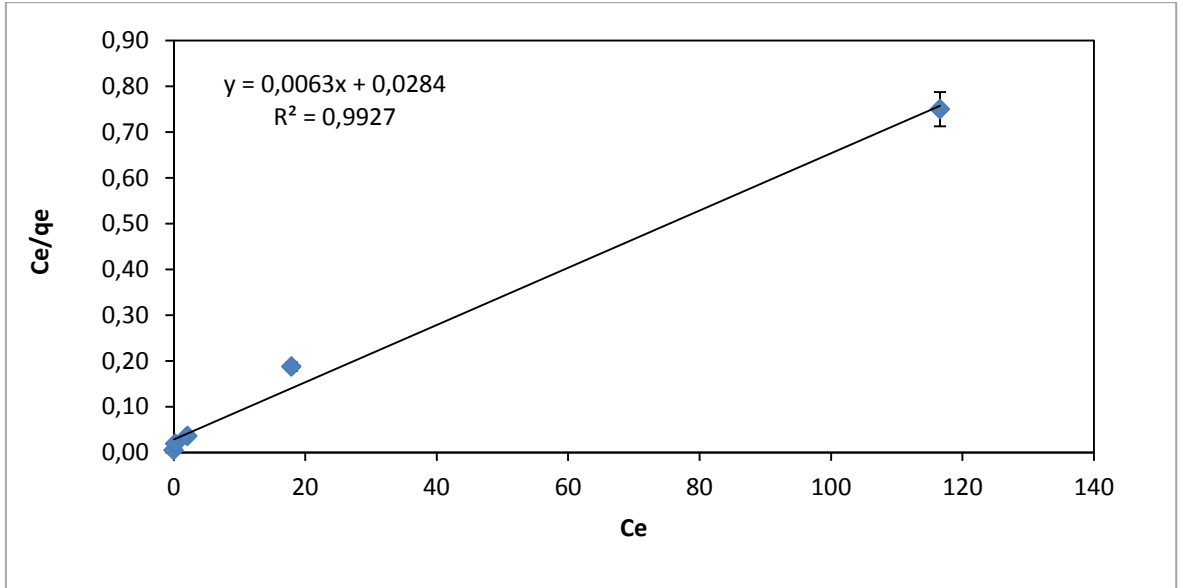
Çözelti hacmi: 30 mL, pH: 3.00, adsorbent miktarı: 20 mg, adsorpsiyon süresi: 6 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

Çizelge 4.2. Literatür karşılaştırması

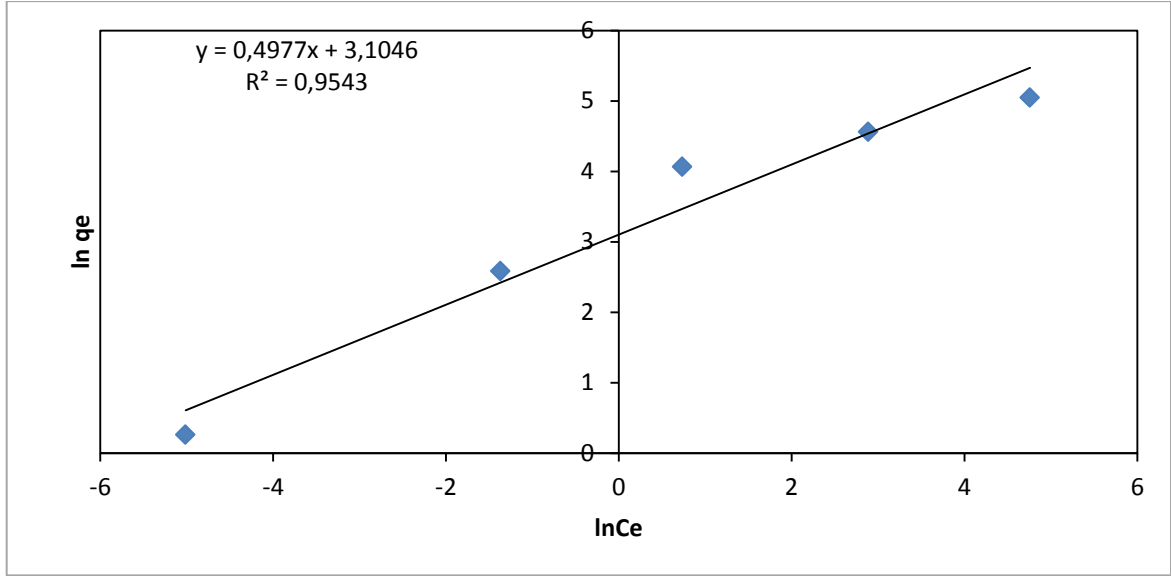
Adsorbent Malzeme	pH	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Dimetilaminohidroksipropil zayıf baz grubu içeren hindistan cevizi lifi	7.0	7.70	[59]
Amin grubu ile modifiye edilmiş silika jel sorbent	6.0	16.1	[60]
Dallanmış katyonik polietilenimin (BPEI) modifiye edilmiş çok katlı karbon nanotüp	5.8	26.18	[61]
Tetraetilenpentamin (TEPA) fonksiyonel grup içeren selüloz	5.0	75.3	[62]
Poli (akrilo-amidino etilenamin) (PAEA) nanofiber membranlar	3.0	76,92	[63]
Kitosan kaplı biyosorbent	4.0	96,46	[61]
Polietilen merkaptosasetimid reçinesi	2.0	106.0	[64]
EDA modifiye GMA aşılantı dokumasız pamuk kumaşlar	3.0	155.0	Tez
Amin grubu modifiye edilmiş poliakrilonitril fiber	6.0	256	[65]

4.2.4. As(V) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbent üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için 1-250 ppm As(V) derişimi arasında elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uygulanmıştır. Şekil 4.17’de Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e/q_e karşı C_e doğrusal grafiğı ve Şekil 4.18’de Freundlich adsorpsiyon denkleminde elde edilen $\ln C_e$ karşı $\ln q_e$ doğrusal grafiğı verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.3’de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Verilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında As(V) iyonlarının EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbent üzerine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir modeline göre EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş adsorbentin maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesinin 166.7 mg As(V)/g adsorbent olduğu bulunmuştur. Langmuir izoterm grafiğından elde edilen teorik As(V) kapasitesi ile deneysel As(V) kapasitesinin uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. Langmuir izoterm grafiğı.



Şekil 4.18. Freundlich İzoterm grafiği.

Çizelge 4.3. Langmuir ve Freundlich sabitleri

Langmuir	Freundlich
$q_m = 166.66$	$K_F = 22,2869$
$K_L = 0,2142$	$n = 2,0120$
$R^2 = 0,992$	$R^2 = 0,954$

4.2.5. As(V) İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan adsorbentin asidik bölgedeki adsorpsiyonunun çok düşük olması sebebiyle, desorpsiyon ajanı olarak %3 HNO_3 seçilmiş ve yaklaşık %100 desorpsiyon değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

4.3. EDA modifiye GMA aşılantı dokumasız pamuk kumaşların karakterizasyonu

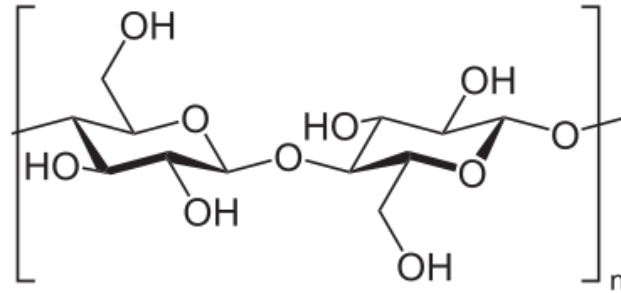
4.3.1. Elementel Analiz

Dokumasız pamuk kumaş, GMA aşılantı dokumasız pamuk kumaş ve EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşın %N, %C ve %H elementel analiz sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Pamuk (Selüloz); C, H ve O elementlerinden oluşmaktadır. Pamuk için tekrarlanan birim $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklindedir (Şekil 4.19). Tekrarlanan birimden elementlerin teorik yüzde bileşimi %44,44 C ve %6,17 H olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak pamuk için %42,73 C ve %6,03 H olduğu tespit edilmiştir. Pamuk kumaşın GMA ile aşılantımasından sonra elde edilen %180

GMA aşılanmış kumaşın yapısında ise %54,78 C ve %6,77 H olduğu tespit edilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi GMA'nın aşılanması ile C ve H miktarlarında artış gözlenmiştir. Aşılanmış pamuk kumaşın EDA ile modifikasyonundan sonra kumaş yapısında N elementi tespit edilmiştir. EDA-GMA-Pamuk kumaşta %7,33 N elementinin gözlenmesi, etilendiamin moleküllerinin, GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaşın yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu göstermektedir. Pamuk kumaşın yüzeyindeki etilendiamin fonksiyonel gruplarının miktarı 2,62 mmol EDA/g kumaş olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Elde edilen yapılara ait element analiz sonuçları

	%N	%C	%H
Pamuk (teorik)	0,00	44,44	6,17
Pamuk	0,00	42,73	6,03
GMA-Pamuk	0,00	54,78	6,77
EDA-GMA-Pamuk	7,33	48,32	7,49



Şekil 4.19. Pamuk yapısının tekrarlanan birimi (C₆H₁₀O₅)_n

4.3.2. XPS Analizi

GMA aşılması ve etilendiamin ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon reaksiyonu nedeniyle dokumasız pamuk kumaş yüzeyinde oluşabilecek kimyasal değişimler XPS ile izlenmiştir. Şekil 4.20'de dokumasız pamuk kumaş, GMA-Pamuk ve EDA-GMA-Pamuk yapılarının XPS spektrumları verilmiştir. Pamuk kumaşların yüzeylerinde tespit edilen elementlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.5'de ve bu elementlerin enerji değerleri ise Çizelge 4.6'te verilmiştir. Şekil 4.20 a'da pamuğun XPS spektrumunda 298,45 eV ve 535,66 eV değerlerinde gözlenen iki pik sırasıyla, C (1s, %64,55) ve O (1s, %35,45) elementlerine karşılık gelmektedir.

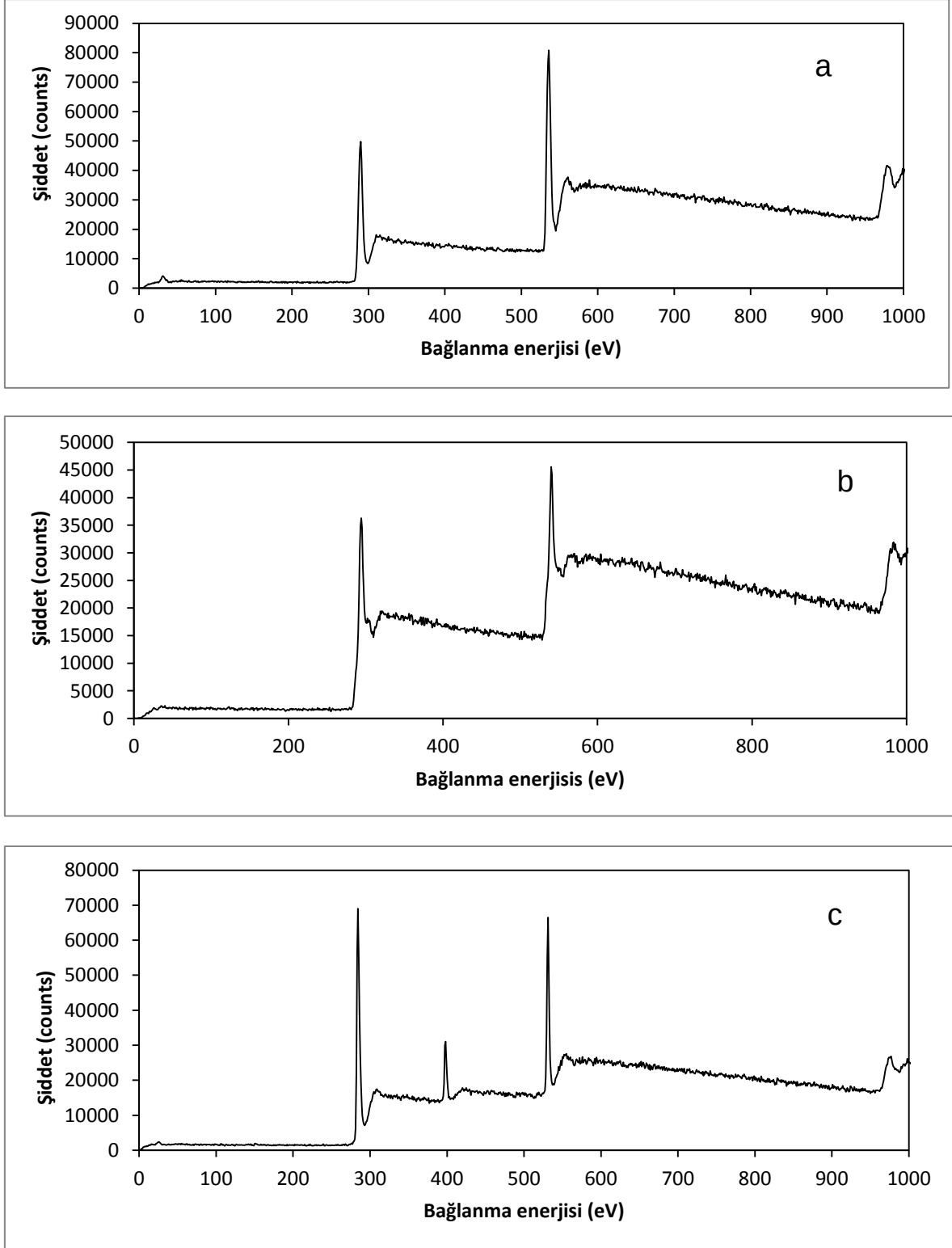
GMA aşılaması ile Pamuk kumaş yüzeyinde gerçekleşen aşılama işlemi sonrasında elde edilen kumaş yapısının XPS spektrumu Şekil 4.20 b'de verilmiştir. GMA-Pamuk XPS spektrumunda 293,28 eV ve 539,94 eV değerlerinde gözlenen iki pik sırasıyla, C (1s, %71,88) ve O (1s, %28,12) elementlerine karşılık gelmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, aşılama işleminden sonra pamuk kumaşın yüzeyindeki %C miktarı artmakta ve %O miktarı ise azalmaktadır. Etilendiamin modifikasyonu ile elde edilen pamuk kumaşın XPS spektrumu Şekil 4.20 c'de verilmiştir. EDA-GMA-Pamuk XPS spektrumunda 284,23 eV, 398,04 eV ve 532,12 eV değerlerinde gözlenen üç pik sırasıyla, C (1s, %70,37), N (1s, %10,07) ve O (1s, %19,57) elementlerine karşılık gelmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, etilendiamin fonksiyonel gruplarının kumaş yüzeyine bağlanması sonucunda yüzeyde N atomunun bağlandığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

	Yüzeydeki Elementlerin Bileşimi (%)		
	C 1s	O 1s	N 1s
Dokumasız Pamuk kumaş	64,55	35,45	-
GMA-Pamuk	71,88	28,12	-
EDA-GMA-Pamuk	70,37	19,57	10,07

Çizelge 4.6. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bağlanma enerjileri.

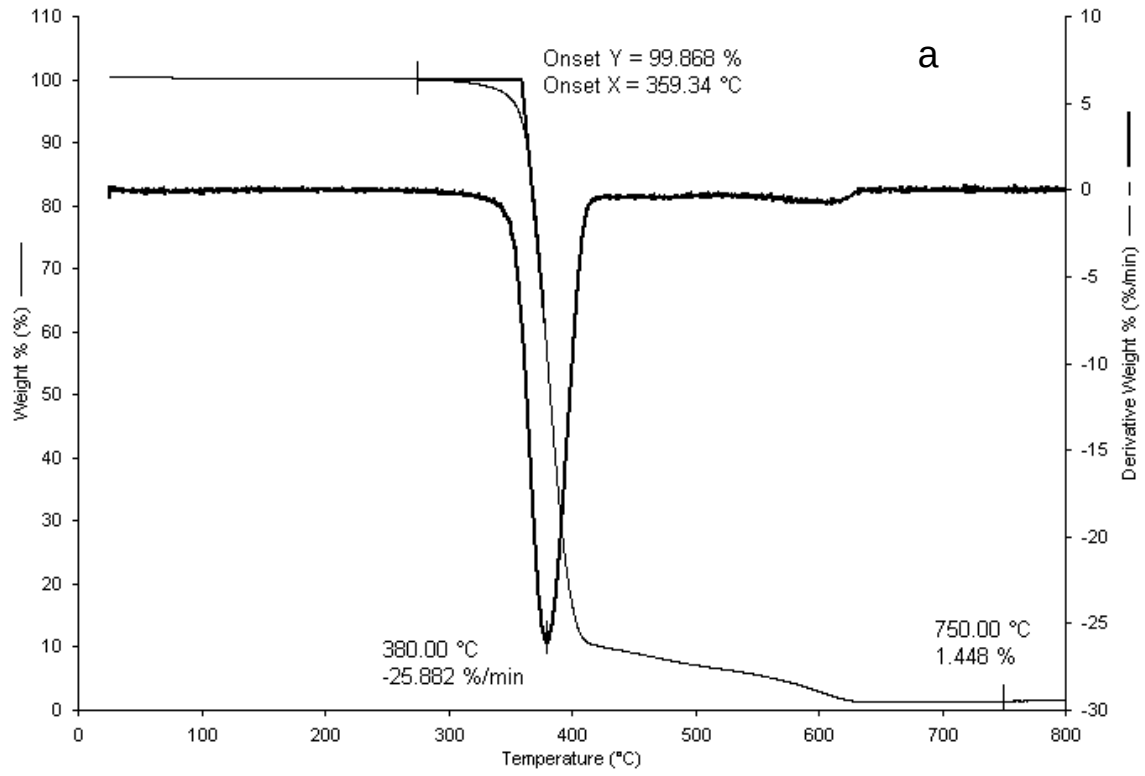
	Bağlanma Enerjileri (eV)		
	C 1s	O 1s	N 1s
Pamuk	298,45	535,66	-
GMA-Pamuk	293,28	539,94	-
EDA-GMA-Pamuk	284,23	531,12	398,04



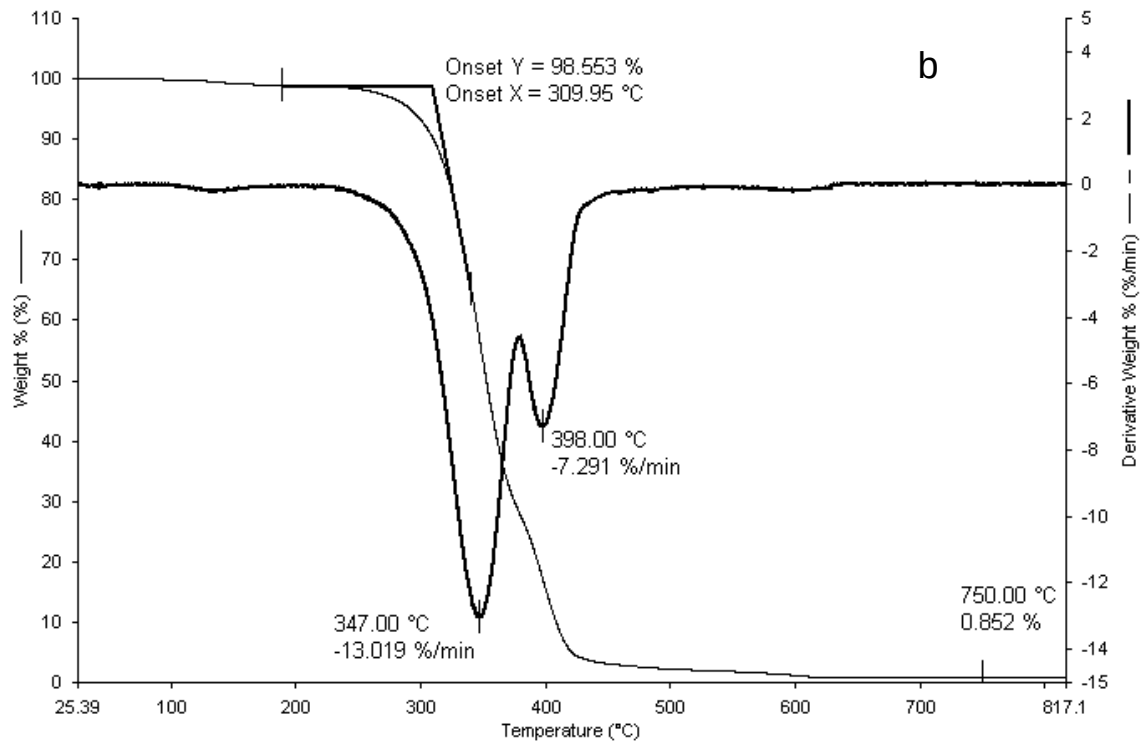
Şekil 4.20. a) Dokumasız pamuk kumaş, b) GMA aşıl原因mış dokumasız pamuk kumaş ve c) EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşa ait XPS spektrumları

4.3.3. Termogravimetrik Analiz

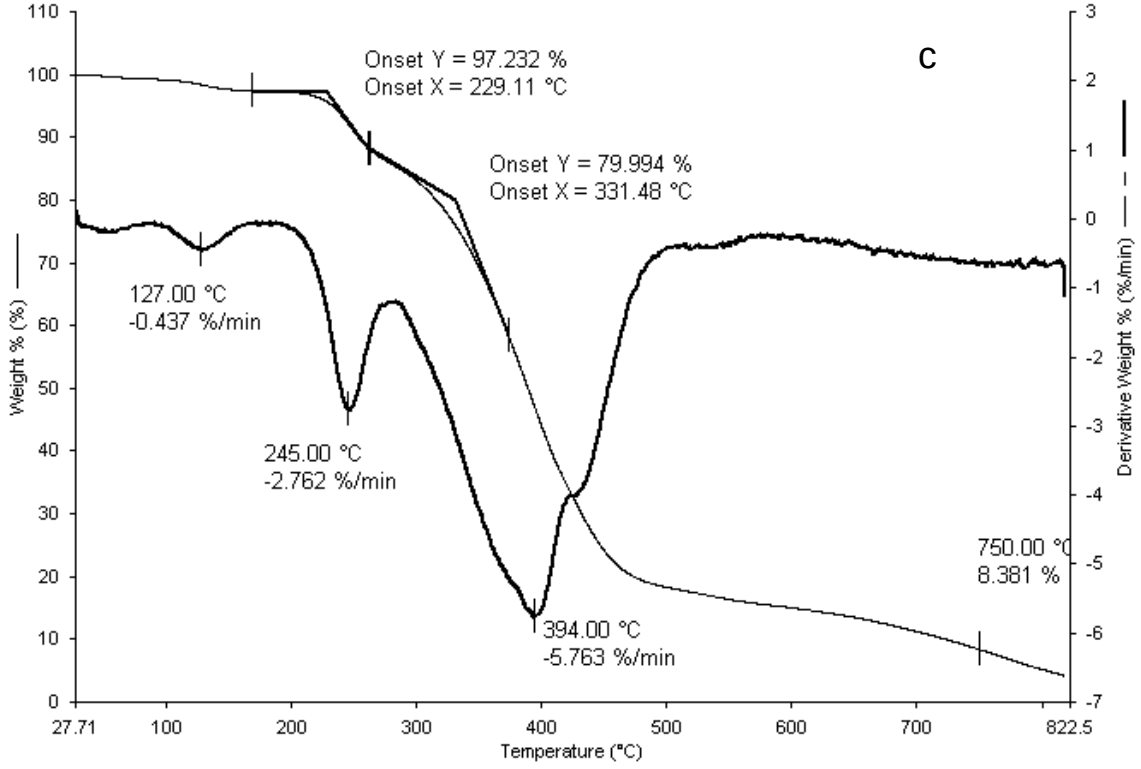
Dokumasız pamuk kumaş, GMA aşılanmış pamuk kumaş ve EDA modifiye edilmiş GMA aşılanmış pamuk kumaşların termal davranışlarını belirlemek üzere termogravimetrik analizler (TGA) azot atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Dokumasız pamuk kumaş, GMA aşılanmış pamuk kumaş ve EDA modifiye edilmiş GMA aşılanmış pamuk kumaşlara ait dinamik termogram ve türevleri Şekil 4.21.a, 4.21.b, 4.21.c'de görülmektedir. Şekil 4.21a'da verilen dokumasız pamuk kumaş ait termogramdan görüldüğü gibi tek basamaklı bozunma gerçekleşmektedir. Dokumasız pamuk kumaş termal kararlılığını 359°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunma yaklaşık 350°C'de başlayıp yaklaşık 420°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 380°C'dir. Termal bozunma sonrasında 750°C'de yaklaşık %1,44 artık kaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.21b'de verilen GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş ait termogramdan görüldüğü gibi yapıya GMA aşılanması ile iki basamaklı bozunma gerçekleşmiştir. GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş termal kararlılığını 310°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın ilk basamağı yaklaşık 300°C'de başlayıp yaklaşık 370°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 347°C'dir. İkinci basamak ise yaklaşık 380°C'de başlayıp yaklaşık 420°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 398°C'dir. Termal bozunma sonrasında 750°C'de yaklaşık %0.85 artık kaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.21c'de verilen EDA modifiye edilmiş GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş ait termogram görülmektedir. EDA modifikasyonu sonrasında yine iki basamaklı termal bozunma gerçekleştiği görülmektedir. EDA modifiye edilmiş GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş termal kararlılığını 230°C'ye kadar korumaktadır. Termal bozunmanın ilk basamağı yaklaşık 230°C'de başlayıp yaklaşık 290°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 244°C'dir. İkinci basamak ise yaklaşık 290°C'de başlayıp yaklaşık 470°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 394°C'dir. Termal bozunma sonrasında 750°C'de yaklaşık %8.4 artık kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.21a. Dokumasız pamuk kumaş



Şekil 4.21b. GMA aşılantmış dokumasız pamuk kumaş

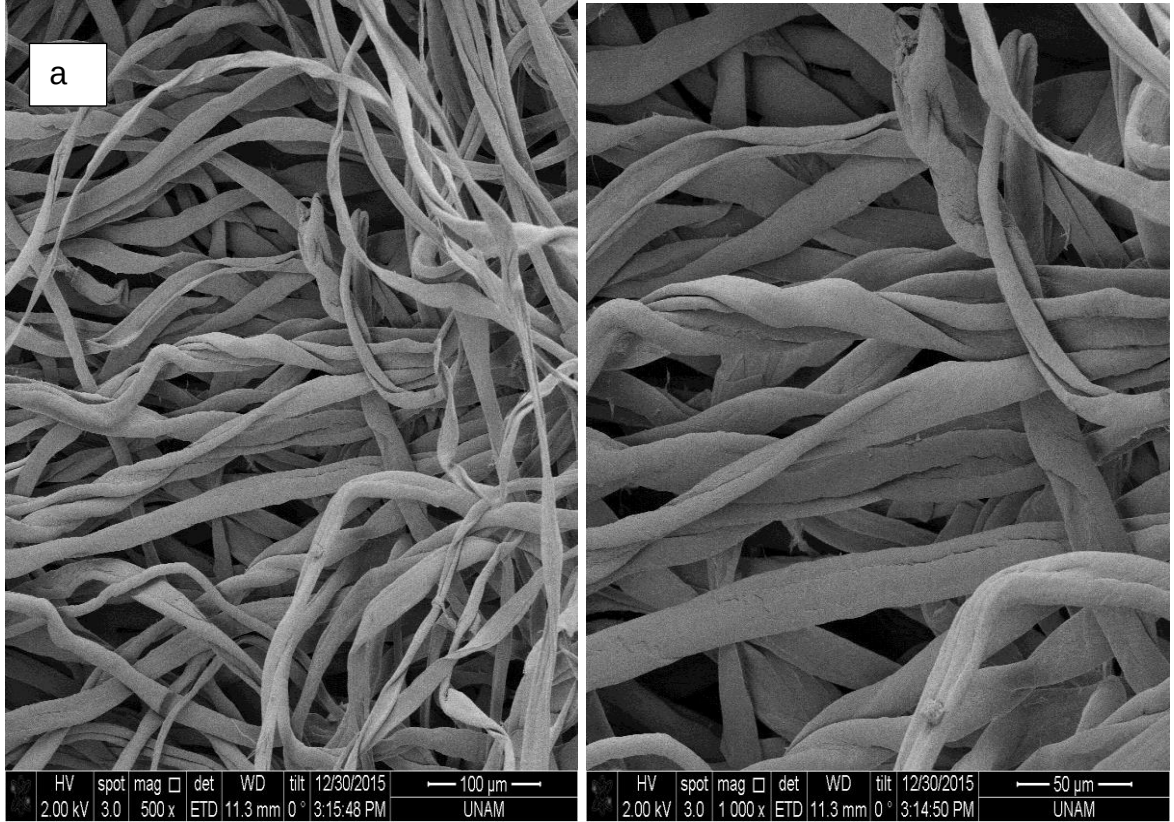


Şekil 4.21c. EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşa ait termogram ve türevleri.

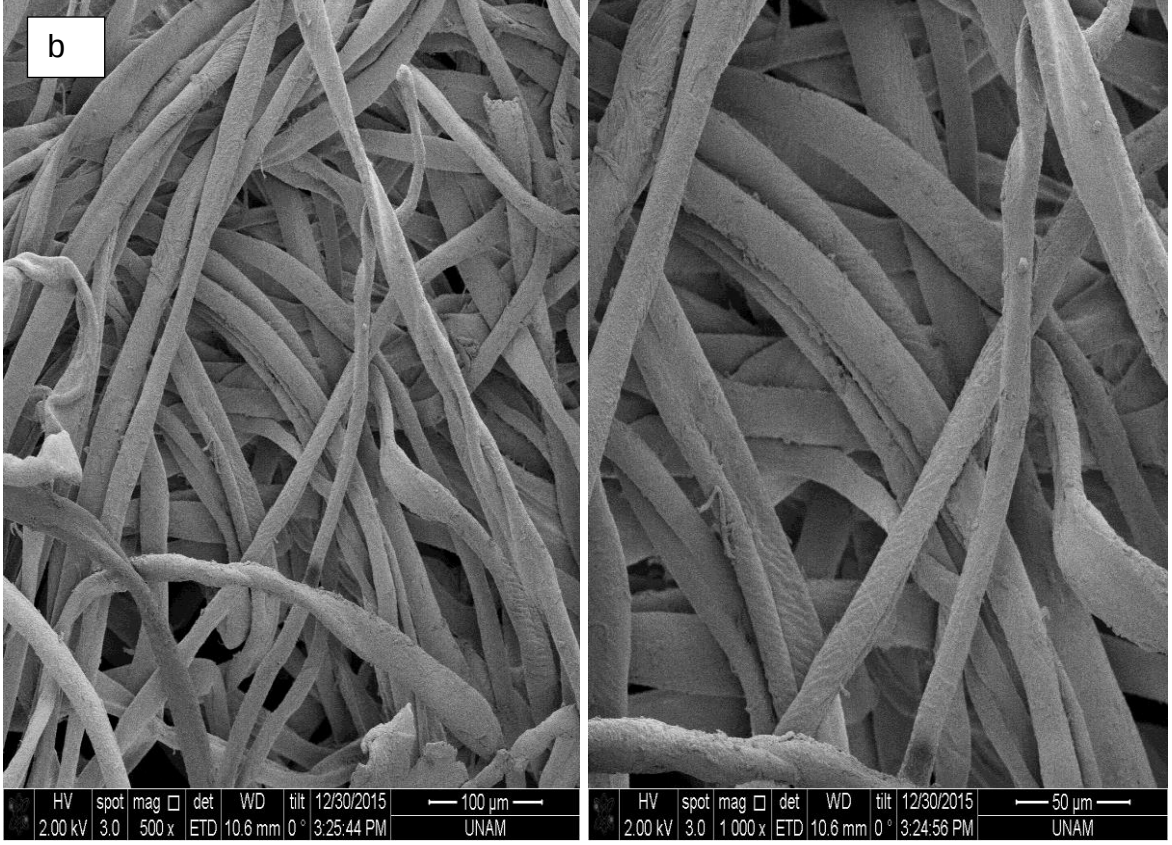
4.3.4. SEM Analizleri

Dokumasız pamuk kumaşların plazma ile başlatılan aşırı polimerizasyonu ile GMA aşılama ve EDA ile modifikasyon reaksiyonu sonucu dokumasız pamuk kumaşın yüzeyinde oluşabilecek morfolojik değişimler taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Şekil 4.22a'da dokumasız pamuk kumaş, Şekil 4.22b'de hava plazması ile GMA aşılama, Şekil 4.22 c'de ise argon ile GMA aşılama ve Şekil 4.22d'de ise EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşın SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi aşılama yüzdesi arttıkça ve EDA modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra dokumasız pamuk kumaşların lif çapı artmaktadır. Dokumasız pamuk kumaşın ortalama çapı 15.90 μm iken, hava plazması ile %80 GMA aşılama dokumasız kumaşın ortalama çapı ise yaklaşık 16.2 μm 'ye yükselmiştir. Argon plazması ile %180 GMA aşılama dokumasız pamuk kumaşın çapı ise yaklaşık ortalama 23 μm 'e kadar yükselmiştir. 6 saat EDA modifikasyonu sonucu çapların daha da büyüdüğü görülmektedir. Ortalama çapı %97 dönüşümle yaklaşık 32 μm 'e kadar yükselmiştir.

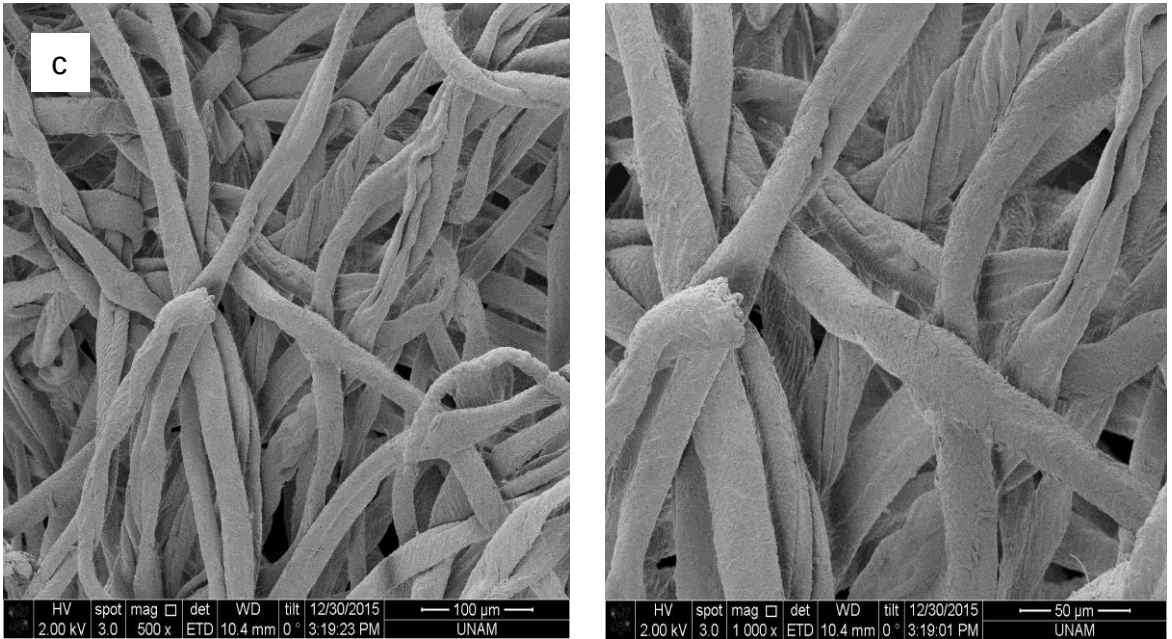
Dokumasız pamuk kumaş yüzeyinde bulunan makro gözenek yapısının düzgün bir şekilde olması, yapılan aşılama ve modifikasyon reaksiyonunun dokumasız pamuk kumaş yapısında herhangi bir fiziksel bozunma oluşturmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, kimyasal modifikasyon reaksiyonu sonucunda dokumasız pamuk kumaşların yapısının bütünüyle korunduğu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Jyh-Ping Chen ve ark. (2006), PET/PE dokumasız kumaşların üzerine akrilik asit aşılama ve aşılamanın artmasıyla birlikte ortalama çap da artmıştır [66].



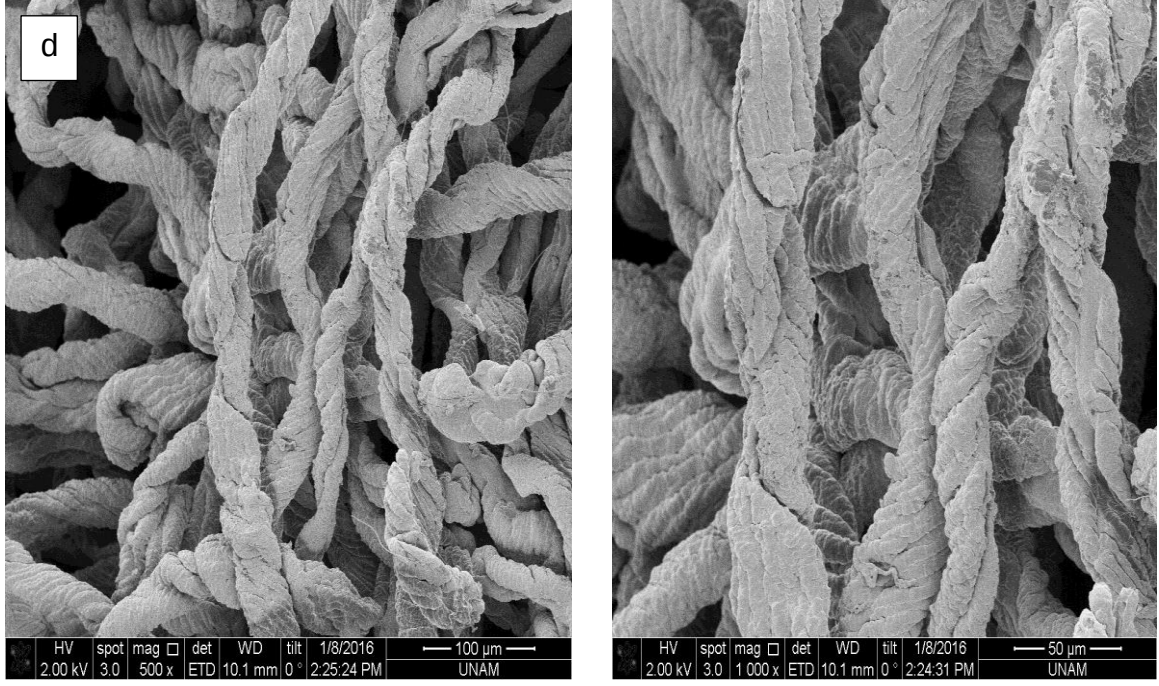
Şekil 4.22a. Dokumasız pamuk kumaşın 500x, ve 1000x deki SEM görüntüleri,



Şekil 4.22b. Hava ile GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri



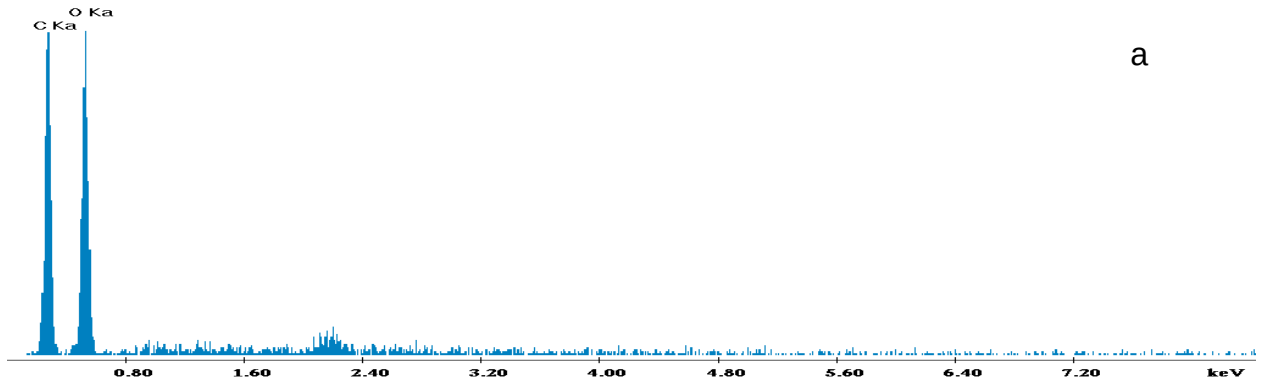
Şekil 4.22c. Argon ile GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların 500x ve 1000x deki SEM görüntüleri



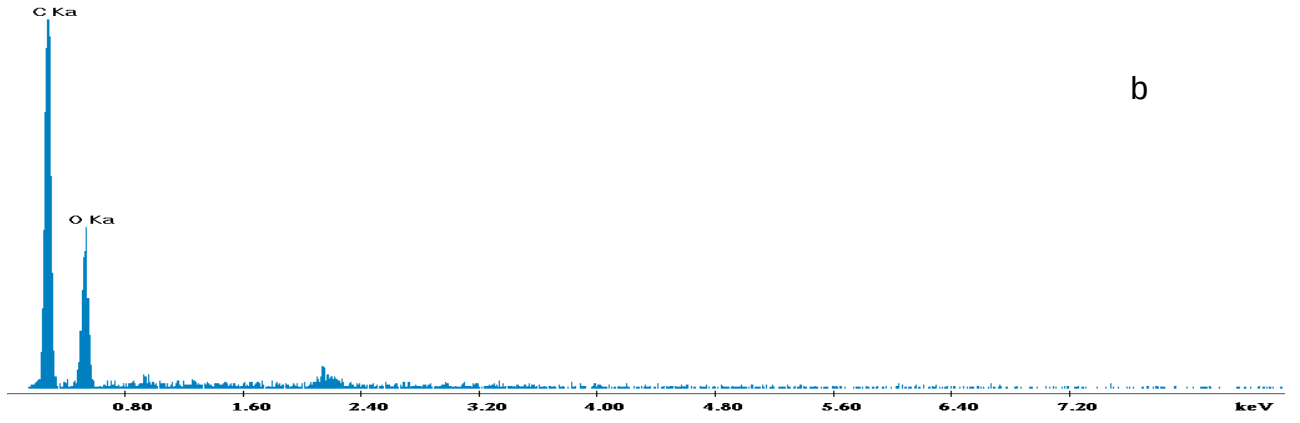
Şekil 4.22d. EDA modifiye GMA aşılانmış pamuk kumaşların 500x, 1000x deki SEM görüntüleri

4.3.5. EDX Analizleri

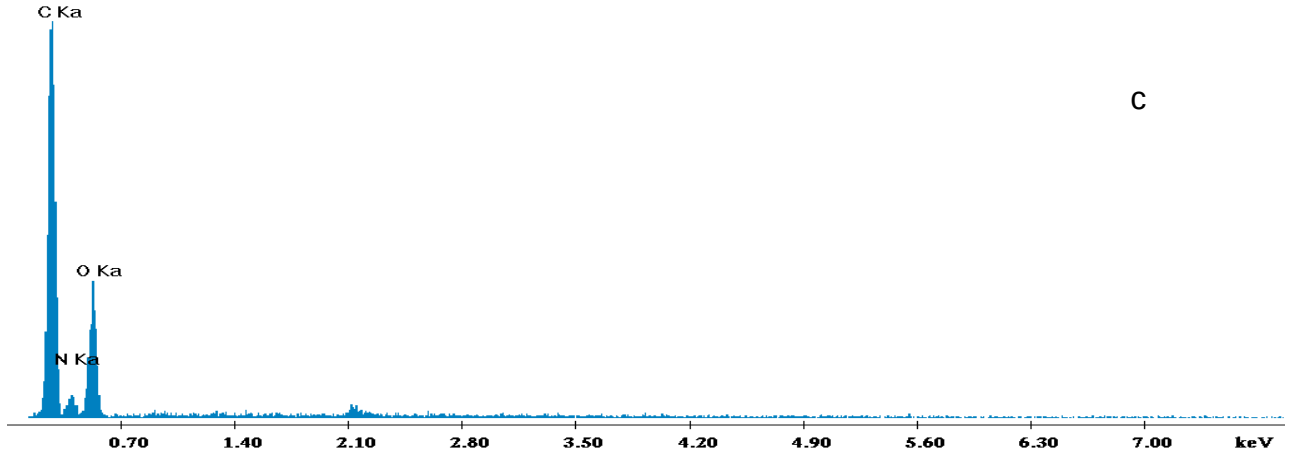
Dokumasız dokumasız pamuk kumaş, Argon ile GMA aşılانmış dokumasız pamuk kumaş ve EDA ile modifiye edilmiş GMA aşılانmış dokumasız pamuk kumaşa ait EDX spektrumları Şekil 4.23.'de ve elementlerin %bileşimleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.23. a'da spektrumda pamuk yapısında bulunan karbon (%47.01) ve oksijen (%52.99) elementlerinin pikleri gözlenmektedir. Dokumasız pamuk kumaşın GMA ile aşılانmasından sonra karbon (%60.39) elementinin pik şiddetinin arttığı ve oksijen (%39.61) elementinin pik şiddetinin azaldığı Şekil 4.23. b'de görülmektedir. EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşta Şekil 4.23. c'de verilmiştir. EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşta ise EDA yapısında bulunan azot (%13.22) elementi yapıya eklenmiş ve buna bağlı olarak karbon (%53.66) ve oksijen (%33.10) pik şiddetlerinde azalmalar gözlenmiştir. Bu sonuçlar aşılama ve modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [67].



a



b



c

Şekil 4.23. a) Dokumasız pamuk kumaş, b) Argon ile GMA aşılانmış dokumasız pamuk kumaş ve c) EDA ile modifiye edilmiş GMA aşılانmış dokumasız pamuk kumaş'a ait EDX spektrumları.

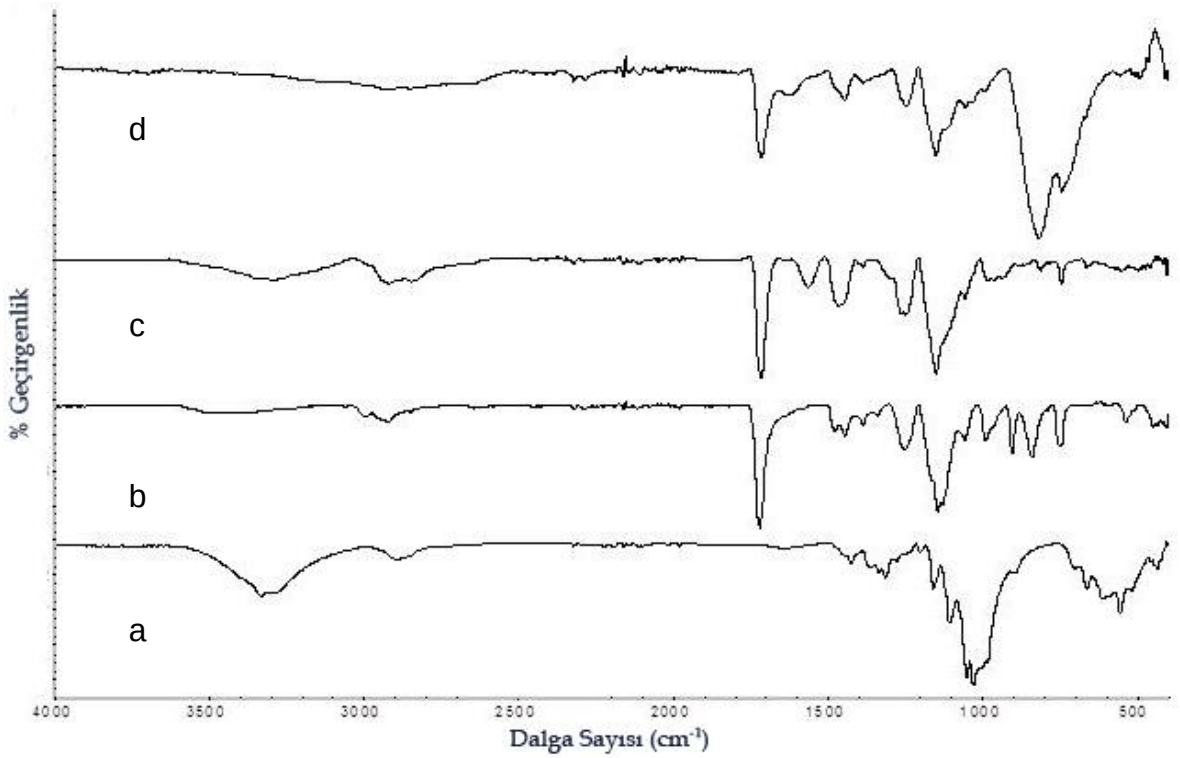
Çizelge 4.7. EDX analizi ile elde edilmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi

Örnek	Elementlerin Bileşimi (%Kütle)		
	C	O	N
Dokumasız pamuk kumaş	47,01	52,99	-
GMA aşılantmış dokumasız kumaş kumaş	60,39	39,61	-
EDA ile modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş	53,68	33,10	13,22

4.3.6. FTIR Analizleri

FT-IR spektroskopisi kimyasal reaksiyonlar ile pamuk türü (selüloz) malzemelerin yapısal değişikliklerini incelemek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Şekil 4.24.'de dokumasız pamuk kumaş, GMA aşılantmış dokumasız pamuk kumaş, etilendiamin modifiye olmuş GMA aşılantmış dokumasız pamuk kumaş ve As (V) adsorplanmış etilendiamin modifiye olmuş GMA aşılantmış dokumasız pamuk kumaş' in FTIR spektrumlarını görülmektedir. Şekil 4.24.a'da verilen dokumasız pamuk kumaş FTIR spektrumunda; 3332 cm^{-1} (O–H gerilme titreşimi), 2897 cm^{-1} (C–H asimetrik gerilme titreşimi), 1427 cm^{-1} (CH_2 eğilme), 1365 cm^{-1} (O–H eğilme) ve 1316 cm^{-1} (C–C and C–O titreşimleri) değerlerinde tipik selüloz pikleri gözlenmiştir. Şekil 4.24 a ve b spektrumları karşılaştırıldığında, 1723 cm^{-1} (C=O titreşimi) ve 1253 cm^{-1} (–C–O– ester titreşimi) değerlerinde selüloz birimlerinin GMA molekülü ile aşılantmasından gelen iki karakteristik pik gözlenmiştir. Ayrıca, 1253 cm^{-1} , 905 cm^{-1} ve 842 cm^{-1} değerlerinde (C–O–C epoksi halka titreşimi) GMA molekülün epoksi halkasını gösteren karakteristik piklerin gözlenmesi aşılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [67]. Şekil 4.24.c' de etilendiamin modifiye edilmiş GMA aşılantmış dokumasız pamuk kumaş spektrumunda da GMA yapısından gelen karbonil ve ester gruplarının karakteristik pikleri gözlenmiştir. Bu piklere ek olarak etilendiamin molekülünün karakteristik pikleri olan 3312 cm^{-1} (primer amin NH_2 titreşimi), 1565 cm^{-1} (NH_2 eğilme titreşimi), 1153 cm^{-1} ve 1249 cm^{-1} de (alkil primer amin C–N titreşimi) ve 813 cm^{-1} (düzlem dışı N–H eğilme titreşimi) değerlerinde yeni pikler gözlenmiştir. Etilendiamin molekülünün karakteristik piklerinin gözlenmesi ve 1253 cm^{-1} , 905 cm^{-1} ve 842 cm^{-1}

değerlerindeki (C–O–C epoksi halka titreşimi) piklerin kaybolması modifikasyon işleminin GMA üzerinden epoksi halka açılmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir [68]. Şekil 4.24.d'de As(V) iyonları ile muamele edilen etilendiamin modifiye olmuş GMA aşılınmış dokumasız pamuk kumaşa ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 820 cm^{-1} de gözlenen şiddetli pik AsO_4^{3-} iyonundan gelen karakteristik As-O titreşiminde karşılık gelmektedir. Bu pikin gözlenmesi dokumasız pamuk kumaşa yüzeyine As(V) iyonlarının adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.24. a) Dokumasız pamuk kumaş, b) GMA aşılınmış kumaş, c) EDA modifiye kumaş, d) As(V) adsorplamış kumaş

5. SONUÇLAR

- ❖ Bu çalışmada plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi kullanılarak etilendiamin ile modifiye edilmiş glisidil metakrilat aşılanmış dokumasız pamuk kumaşların hazırlanması üç basamakta gerçekleştirilmiştir: (1) Plazma sistemi ile değişik işlem koşullarında dokumasız kumaşlar ön muamele edilerek radikalik türler oluşturulması, (2) GMA monomerinin ön muamele edilmiş kumaşlara aşılanması, (3) Aşılanmış zincirlerdeki GMA'nın epoksi halkasının açılarak EDA ile modifiye edilmesidir. Bu çalışmada plazma işlemi hava ve argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Argon daha reaktif olduğundan argon tercih edilmiştir.
- ❖ Optimum plazma işlem koşullarını tayin etmek üzere, plazma gazı, uygulanan basınç, uygulanan güç ve plazma muamele süresi gibi farklı parametreler kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.
- ❖ Basıncın etkisini incelemek üzere 3 ayrı basınç (0.2, 0.3 ve 0.4 mbar) değerinde, iki ayrı plazma gazı (Ar ve hava plazma) ortamında, 60 watt plazma gücü uygulanarak, 60 saniye plazma muamele süresinde plazma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üç farklı basınç (0.2, 0.3 ve 0.4 mbar) değerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ortam basıncı düşürüldükçe dokumasız pamuk kumaş üzerinde oluşan radikallerin konsantrasyonlarının arttığı ESR spektroskopi tekniği kullanılarak tayin edilmiştir.
- ❖ Plazma işlemine uygulanan güç değeri değiştirilerek, örnekler plazma ile muamele edilmiş ve ESR spektrumlarından plazma gücünün artışı ile elektron yoğunluğunun arttığı ve aynı zamanda aşılama derecesinde arttığı gözlenmiştir. Gücün artması ile Ar plazmada 60 watt'a kadar radikal konsantrasyonunda bir artış gözlenmiş fakat plazma sistemine 60 watt konsantrasyonunun arttığı fakat 60 watt üzerinde bir güç uygulandığında radikal konsantrasyonunda azalma olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Optimum plazma işlem koşulları olarak Ar-plazma ortamında, 0.2 mbar basınç, 60 watt güç uygulanarak ve 60 saniye plazma işlem süresinde

muamele edilmiş olan dokumasız pamuk kumaşlar kullanılması uygun bulunmuştur.

- ❖ Dokumasız pamuk kumaşların GMA aşılama çalışmalarında; GMA derişimi, aşılama sıcaklığı ve aşılama süresi incelenmiştir. Farklı derişimlerde (%1, %2, %3, %5, %10, %15 w/w) emülsiyon çözeltileri hazırlanarak, 40 °C ve 4 saat süreyle aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve %GMA derişimi arttıkça aşılama derecesinin arttığı bulunmuştur.
- ❖ Optimum aşılama sıcaklığını belirlemek üzere 30, 40, 50 ve 60 °C olmak üzere dört farklı aşılama sıcaklığında, %3 GMA derişimi ve 2 saat aşılama süresinde aşılama gerçekteştirilmiştir. Dokumasız kumaşların GMA aşılama derecesinin aşılama sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir.
- ❖ Aşılama süresi 1-4 saat arasında incelenmiş ve aşılama derecesinin aşılama süresinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir.
- ❖ Tüm bu faktörler göz önüne bulundurularak optimum aşılama koşulları olarak %3 GMA derişimi, 40 °C aşılama sıcaklığı ve 2 saat aşılama süresi olarak belirlenmiştir.
- ❖ Literatür baz alınarak GMA ile aşılanmış dokumasız pamuk kumaşlar EDA ile modifiye edilmiş ve %97 (3.48 mmol EDA/g polimer) dönüşüm gerçekteştigi hesaplanmıştır.
- ❖ EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaşlar kullanılarak As(V) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna pH, adsorpsiyon kinetiğı ve başlangıç derişimi etkisi çalışılmıştır.
- ❖ Sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonu için en uygun pH değerin 3.00 olduğu, adsorpsiyonun 3 saatte dengeye ulaştığı ve 250 ppm As(V) çözeltilisinden adsorpsiyon miktarının 155 mg As(V)/g polimer olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Dokumasız pamuk kumaş, GMA aşılanmış dokumasız pamuk kumaş ve EDA modifiye edilmiş dokumasız pamuk kumaş yapıları FTIR, SEM, EDX, XPS, Elementel analiz ve TGA ile karakterizasyonları gerçekteştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] W. B. C. for S. Developement, "Facts and Trends: Water," *World Bus. Counc. Sustain. Dev.*, p. 16, 2006.
- [2] J. A. A. T. Viraraghavan*, K.S. Subramanian**, "Arsenic in drinking water — Problems and solutions," *Water Sci. Technol.*, vol. 40, no. 2, pp. 69–76, 1999.
- [3] H. Onishi, *Handbook of Geochemistry*. New York: Springer-Verlag, 1969.
- [4] P. Kampalanonwat and P. Supaphol, "Preparation and Adsorption Behavior of Aminated Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Mats for Heavy Metal Ion Removal," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 12, pp. 3619–3627, 2010.
- [5] L. Jarup, "Hazards of heavy metal contamination," *Br. Med. Bull.*, vol. 68, no. 1, pp. 167–182, 2003.
- [6] Z. S. Majid Abdouss , Saman Azodi-Deilami, Ebadullah Asadi, "Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of citalopram from human serum and urine," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 23, no. 6, pp. 1543–1552, 2012.
- [7] P. J. B. and A. K. Hiroshi MITOMO, "crystallization and morphology of b-PHB and its copolymer.pdf," *Polym. J.*, vol. 19, no. 11, pp. 1241–1253, 1987.
- [8] O. Bourbigot, S., Jama, C., Le Bras, M., Delobel, R., Dessaux and P. Goudmand, "New approach to flame retardancy using plasma assisted surface polymerization techniques," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 66, pp. 153–155, 1999.
- [9] A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication," in *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Inc*, 1994, pp. 1–22.
- [10] S. M. Gawish, S. R. Matthews, D. M. Wafa, F. Breidt, and M. A. Bourham, "Atmospheric plasma-aided biocidal finishes for nonwoven polypropylene fabrics. I. Synthesis and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 3, pp. 1900–1910, 2007.
- [11] Z. Bin Xu, Y. N. Li, and X. L. Chen, "Study of the Effects of Treatment Conditions on the Hydrophilicity of Modified Polyphenylene Sulfide Nonwoven Induced by Low Temperature Plasma," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1033–1034, pp. 1220–1226, 2014.
- [12] J. M. Borgono, P. Vicent, H. Venturino, and a. Infante, "Arsenic in the drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical study

- before and after the installation of a treatment plant,” *Environ. Health Perspect.*, vol. Vol.19, no. August, pp. 103–105, 1977.
- [13] S. Tamaki and W. Frankenberger Jr, “Environmental biochemistry of arsenic,” *Rev. Environ. Contam. Toxicol. States*), vol. 124, no. March, p. 71 pages, 1992.
 - [14] J. G. John F Ferguson, “A review of the arsenic cycle in natural waters,” *Water Res.*, vol. 6, no. 11, pp. 1259–1274, 1972.
 - [15] K. B. Vu, M. D. Kaminski, and L. Nunez, “Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters,” no. ANL-CMT-03/2, p. 43, 2003.
 - [16] D. Langmuir, *Aqueous Complexes. In: Aqueous Environmental Geochemistry.*, Upper Sadd. 1997.
 - [17] C. U. P. J. D. Mohan, “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, pp. 1– 53, 2007.
 - [18] D. G. K. P.L. Smedley, “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters,” *Appl. Geochem.*, vol. 17, pp. 517–568, 2002.
 - [19] K. S. Hui, C. Y. H. Chao, and S. C. Kot, “Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 89–101, 2005.
 - [20] S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay, “Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview,” *Desalination*, vol. 217, no. 1–3, pp. 139–166, 2007.
 - [21] A. A. and G. B. Gomez-Caminero, A, P Howe, M Hughes, E Kenyon, DR Lewis, m Moore, J Ng, “Environmental Health Criteria 224 ARSENIC AND ARSENIC COMPUNDS (Second Edition),” pp. 1–66, 2001.
 - [22] F. Pontius, “Crafting a new arsenic rule,” *J. Am. Water Work. Assoc.*, vol. 86, no. 9, 1994.
 - [23] M. McNeill, L., Edwards, “Arsenic Removal via softening “Critical Issues in Water and Wastewater treatment,” in *National Conference on Environmental Engineering*, 1994, pp. 640– 645.
 - [24] B. M. P. Mondal, C.B. Majumder, “Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments,” *J. Hazard. Mater.*, vol. B137, pp. 464–479, 2006.
 - [25] USEPA, “Arsenic treatment technologies for soil, waste and water,” *EPA-542-R-02-004*, 2002.
 - [26] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as

- adsorbents in wastewater treatment," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005.
- [27] S.-M. Xu, S. Feng, G. Peng, J.-D. Wang, and A. Yushan, "Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group," *Carbohydr. Polym.*, vol. 60, no. 3, pp. 301–305, 2005.
 - [28] W.-C. Chan and J.-C. Ferng, "Mass transport process for the adsorption of Cr(VI) onto water-insoluble cationic starch synthetic polymers in aqueous systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, no. 14, p. 2409, 1999.
 - [29] D. E. Coughlin RW, Deshaies MR, "Chitosan in crab shell wastes purifies electroplating wastewater.," *Env. Prog.*, vol. 9, pp. 35–9, 1990.
 - [30] S. O. Onsoyen E, "Metal recovery using chitosan," *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 49, pp. 395–404, 1990.
 - [31] C. Jackman, Dixon, *The Guide to Textiles for Interiors*, Third. Manitoba Canada: Partage&Main Press, 1993.
 - [32] M. Swetha, K. Sahithi, A. Moorthi, N. Srinivasan, K. Ramasamy, and N. Selvamurugan, "Biocomposites containing natural polymers and hydroxyapatite for bone tissue engineering," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–4, 2010.
 - [33] C.-M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization," in *Hanser/ Gardner Publications, Inc*, Cincinnati, OH, 1994.
 - [34] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*. Orlando, FL: Academic Press Inc, 1985.
 - [35] C. E. P. Kwang Soo Kim, Chang Mo Ryu, Chan Sup Park, Gil Soo Sur, "Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 20, pp. 6287–6295, 2003.
 - [36] P. G. Z. L. Sabbatini, "New findings on polypyrrole chemical structure by XPS coupled to chemical derivatization labelling," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 76, pp. 629–634, 1995.
 - [37] I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Health, and E. Sheng, "Modification of polypropylene surfaces by flame treatment," *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, no. 7, pp. 507–510, 1991.
 - [38] B. D. Klaus Mosbach, "An enzyme thermistor," *Biochim. Biophys. Acta - Enzymol.*, vol. 374, no. 1, pp. 140–145, 1974.
 - [39] K. S. L. Wilson Wong, Kwong Chana, Kwok Wing Yeunga, "W. Wong, K. Chan, K.W. Yeung, K.S. Lau, J. Mater. Pro. Tech., 132, 2003, 114.," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 132, no. 1, pp. 114–118, 2003.

- [40] L. Dai, X.J., Kviz, "Study of Atmospheric and Low Pressure Plasma Modification on the Surface Properties of Synthetic and Natural Fibers," *CSIRO Text. Fibre Technol.*, 2001.
- [41] J. Mather R.R., Robson, D., Fotheringham, A.F., Neville, A., Wei, Q., Warren, "Effects of Gas Plasma Treatments of Textiles on their Technological and Aesthetic Properties," in *Proceedings of INTEDEC 2*, 2003, p. Section 7B.
- [42] H. Höcker, "Plasma Treatment of Textile Fibers," *Pure Appl. Chem*, vol. 74, p. 423, 2002.
- [43] M. T. van Os, *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*. Print Partners Ipskamp, Enschede, The Netherlands, 2000.
- [44] V. Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, "Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils, Colloids and Surfaces A," *Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 195, pp. 81–95, 2001.
- [45] S. J. P. & M. C. M. Mark Strobel, Christopher Dunatov, Joan M. Strobel, Christopher S. Lyons, "Low-molecular-weight materials on corona-treated polypropylene," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 321–335, 1989.
- [46] D. H. C. O. U. Vohrer, "XPS, AES, and AFM as tools for study of optimized plasma functionalization," in *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2003, pp. 929–934.
- [47] E. Poletti, G., Orsini, F., Raffale-Addamo, A., Riccardi, C., Selli, "Cold Plasma Treatment of PET Fabrics: AFM Surface Morphology Characterisation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, pp. 311–316, 2003.
- [48] Z. P. Zhao, M.-S. Li, N. Li, M.-X. Wang, and Y. Zhang, "Controllable modification of polymer membranes by long-distance and dynamic low-temperature plasma flow: AA grafting penetrated through electrospun PP fibrous membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 440, pp. 9–19, 2013.
- [49] G. K. Sun, D., Stylios, "Fabric Surface Properties Affected by Low Temperature Plasma Treatment," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 173, pp. 172–177, 2006.
- [50] S. Paul, R., Pardeshi, P., Manjrekar, "Plasma Treatment –An Effective Tool for Polymer Surface Modification," *Synth. Fibres*, vol. 5, 2001.
- [51] P. Mutlu, M., Mutlu, S., Rosenberg, M.F., Kane, J., Jones, M.N., Vadgama, "Matrix surface modification by plasma polymerization for enzyme immobilization," *J. Mater. Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 447–45, 1991.
- [52] E. Abidi, N., Hequet, "Cotton Fabric Graft Copolymerization Using Microwave Plasma. I. Universal Attenuated Total Reflectance-FTIR Study,"

J. Appl. Polym. Sci., vol. 93, no. 145, 2004.

- [53] E. Abidi, N., Hequet, "Cotton Fabric Graft Copolymerization using Microwave Plasma. II. Physical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, p. 896, 2005.
- [54] K. . Zou, X.P., Kang, E.T., Neoh, "Adhesion Enhancement of Evaporated Copper on HDPE Surface Modified by Plasma Polymerization of Glycidyl Methacrylate," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, p. 1752, 2001.
- [55] I. Simionescu, C.I., Denes, F., Macoveanu, M.M., and Negulescu, "Surface modification and grafting of natural and synthetic fibers and fabrics under cold plasma conditions," *Makromol. Chem. Suppl.*, vol. 8, p. 17, 1984.
- [56] O. H. and R. R. B. T. L. Ward, H. Z. Jung, "Characterization and use of radio frequency plasma-activated natural polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 7, pp. 1987–200, 1979.
- [57] B. Gupta, J. G. Hilborn, I. Bisson, and P. Frey, "Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(ethylene terephthalate) films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 12, pp. 2993–3001, 2001.
- [58] P. A. K. , and O. G. Noriaki Seko, Masao Tamada, "Radiation-Induced Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate Onto PE/PP Nonwoven Fabric and Its Modification Toward Enhanced Amidoximation," Wiley InterScience, pp. 1551-1558, 2007.
- [59] T. S. A. and M. R. Unnithan, "Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery," *Chemosphere*, vol. 66, no. 1, pp. 60–66, 2007.
- [60] H.T. Fan, X. Fan, J. Li, M. Guo, D. Zhang, F. Yan, and T. Sun, "Selective Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution Using A Surface-Ion-Imprinted Amine-Functionalized Silica Gel Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 14, pp. 5216–5223, 2012.
- [61] V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith, and R. Haasch, "Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent," *Water Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 633–642, 2008.
- [62] X. Yu, S. Tong, M. Ge, L. Wu, J. Zuo, C. Cao, and W. Song, "Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption," *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 1, pp. 380–387, 2013.
- [63] D. Vu, X. Li, and C. Wang, "Efficient adsorption of As(V) on poly(acrylo-amidino ethylene amine) nanofiber membranes," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 58, no. 14, pp. 1702–1707, 2013.
- [64] M. Styles and M. Chanda, "Sorption of arsenic anions onto poly (ethylene mercaptoacetimide)," *React. Funct. Polym.*, vol. 31, pp. 89–102, 1996.

- [65] S. Deng, G. Yu, S. Xie, Q. Yu, J. Huang, Y. Kuwaki, and M. Iseki, "Enhanced adsorption of arsenate on the aminated fibers: sorption behavior and uptake mechanism.," *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 10961–10967, 2008.
- [66] J.-P. Chen and Y.-P. Chiang, "Surface modification of non-woven fabric by DC pulsed plasma treatment and graft polymerization with acrylic acid," *J. Memb. Sci.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 212–220, 2006.
- [67] H. Selambakkannu, S., Othman, N.A.F., Mohamad, F. Bakar, K.A and Saidi, "Functionalization of Gma-Grafted Banana Fibers With Ethylenediamine For Metal Ion Adsorption," *Adv. Environ. Biol.*, vol. 9, no. 13, pp. 58–63, 2015.
- [68] A. V. and E. V. Alessia Coletti, "Posidonia oceanica as a Renewable Lignocellulosic Biomass for the Synthesis of Cellulose Acetate and Glycidyl Methacrylate Grafted Cellulose," *Materials (Basel)*, vol. 6, pp. 2043–2058, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Serdar Korpayev

Doğum Yeri : Türkmenistan

Doğum Tarihi : 09.04.1988

Medeni Hali : Evli

E-posta : serdarkorpe@gmail.com

Adres : Ankara

Eğitim

Lise : Atamurat Koleji (2000-2005)

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü (2006-2012)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2013-)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - Çok iyi seviyede

Rusça - Orta seviyede

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

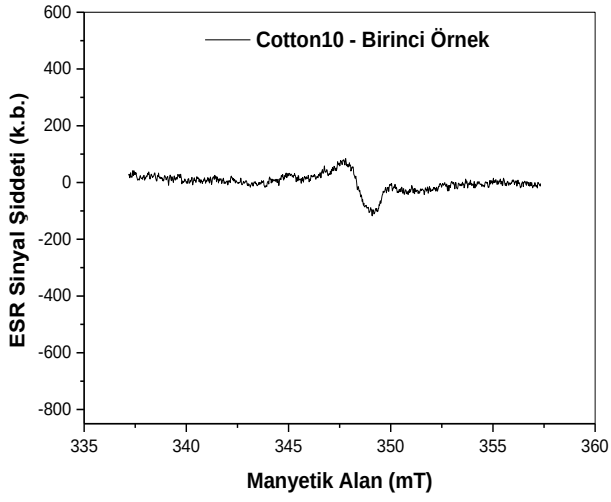
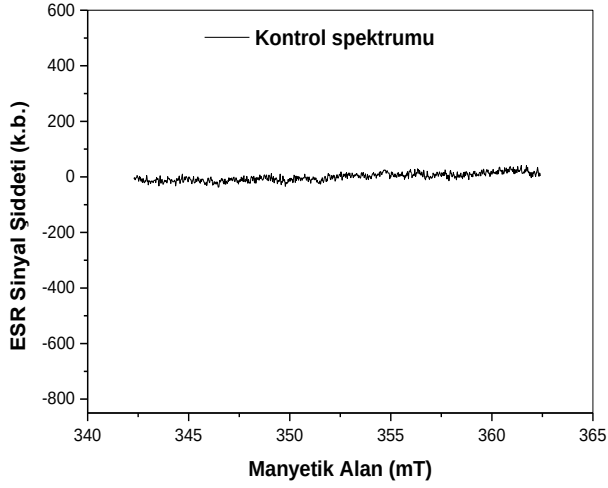
Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

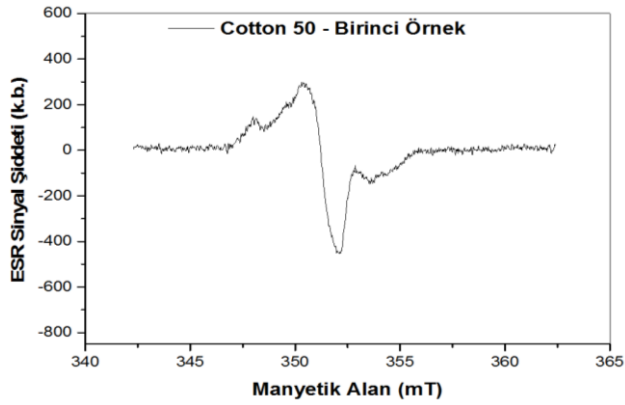
Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

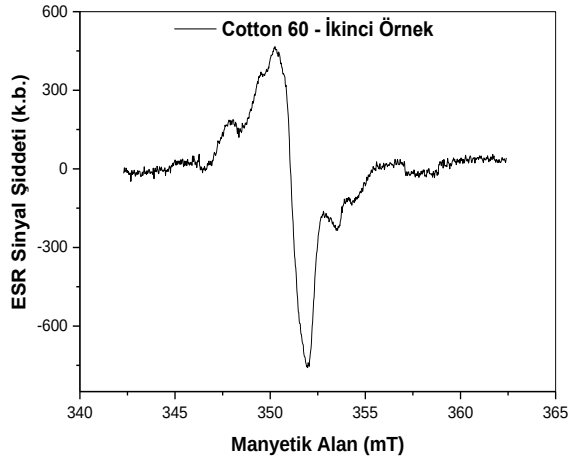
Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Örnek ESR Spekturumları**Argon plazma güç veri analizi**

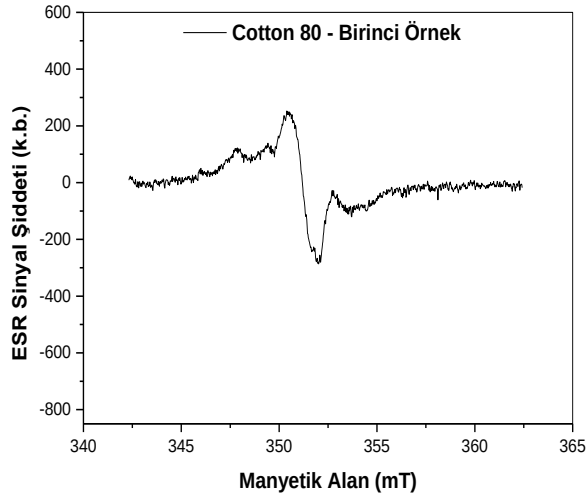
Parametreler: Argon
plazma, 10 watt,
60 saniye, 0.2 mbar



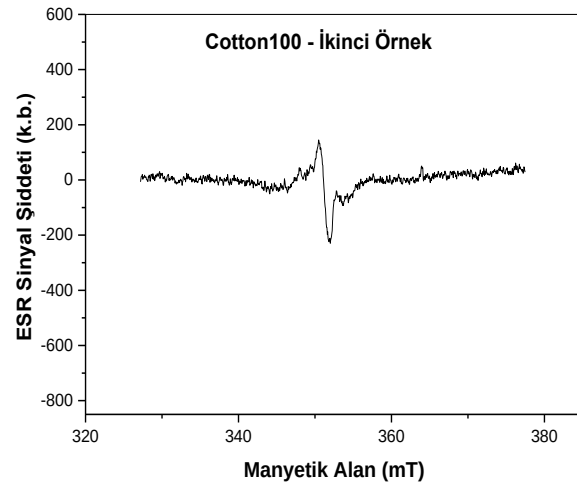
Parametreler: Argon
plazma, 50 watt,
60 saniye, 0.2 mbar



Parametreler: Argon
plazma, 60 watt, 60
saniye, 0.2 mbar

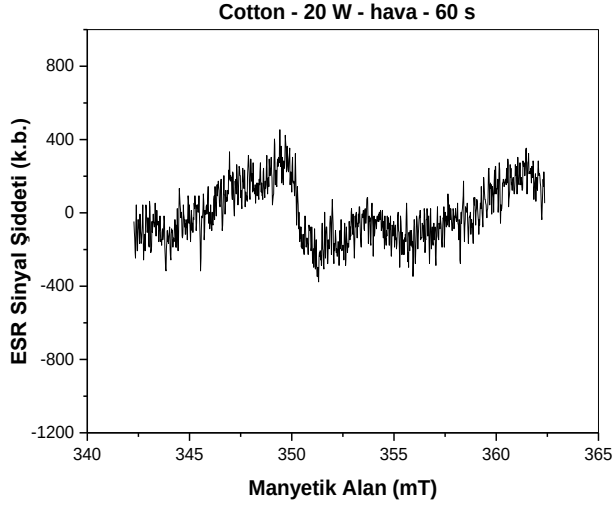


Parametreler: Argon
plazma, 80 watt,
60 saniye, 0.2 mbar

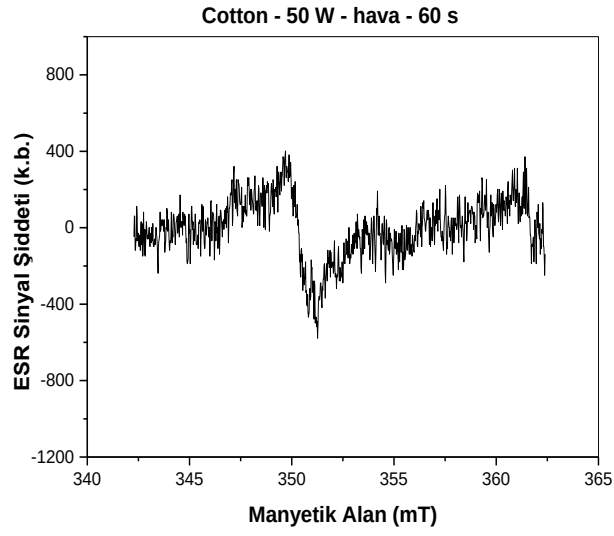


Parametreler: Argon
plazma, 100 watt,
60 saniye, 0.2 mbar

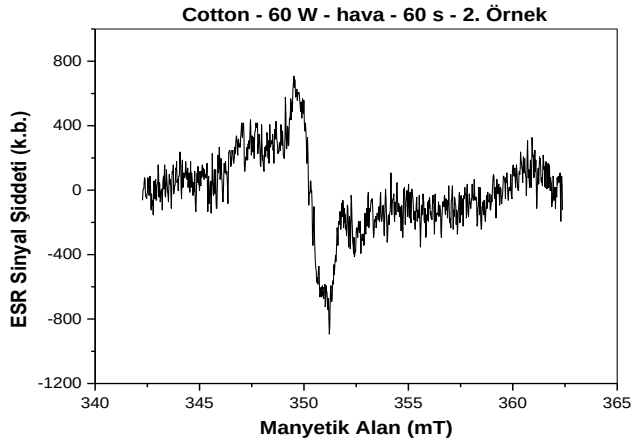
Hava Plazma-Güç Veri Analizi



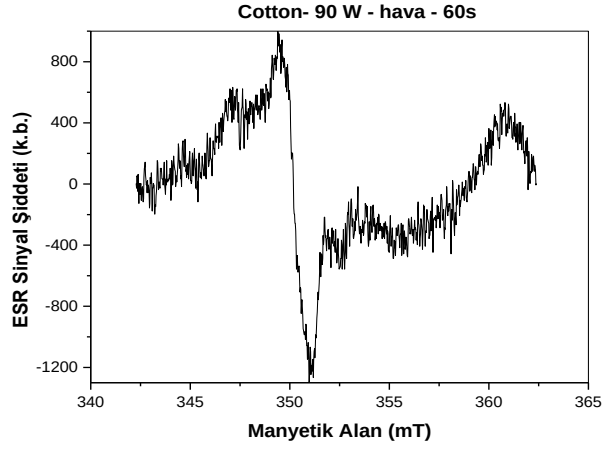
Parametreler: Hava
plazması, 20 W,
60 saniye, 0.2 mbar



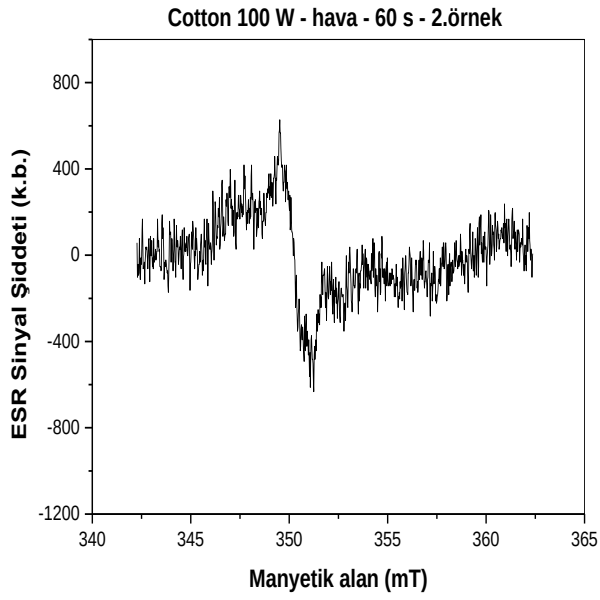
Parametreler: Hava
plazması, 50 W,
60 saniye, 0.2 mbar



Parametreler: Hava
plazması, 60 W, 60
saniye, 0.2 mbar



Parametreler: Hava
plazması, 90 W,
60 saniye, 0.2 mbar



Parametreler: Hava
plazması, 100 W,
60 saniye, 0.2 mbar