

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83171

DOKTORA TEZİ

83171

MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLER VE UYGULAMALARI

Hasine KAŞGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Kimyasal Teknolojiler Programı)

Danışman: Prof.Dr. Saadet Özgümüş

Haziran-1999

İSTANBUL

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON BİRİMİ

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 15.7.1999 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Saadet Özgümüş

Danışman



Prof.Dr. Murat Orbay



Prof.Dr. Abdülkadir Kuyulu



ÖNSÖZ

Bu tez ile sunulan çalışmada, çapraz bağlı poliakrilamide çeşitli modifikasyon reaksiyonları uygulanarak, modifiye poliakrilamidlerin eldesi ve bunların tek başına Cu^{2+} iyonunu ve üç metal iyonunu (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) birarada içeren çözeltilerde kullanımı ve metal iyonlarına karşı seçicilikleri incelenmiştir.

Tez çalışmalarım esnasında, bana her zaman destek olan ve yol gösteren, ayrıca tezimin yazılması esnasında da aynı destek ve ilgiyi gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Gerek tez çalışmalarım, gerekse de tezimin yazılması esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana destek olan, her zaman büyük yardımlarını gördüğüm, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr. Murat ORBAY'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm, Sayın Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e, Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanlığı'na ve Sayın Arş.Gör.Dr. Kubilay GÜÇLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca gösterdikleri anlayış ve büyük yardımlarından dolayı, Sayın Arş.Gör.Dr. Gamze GÜÇLÜ, Sayın Arş.Gör.Dr. Tülin B. İYİM, Sayın Arş.Gör. Işıl ACAR ve diğer tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüz eski elemanlarından ve halen Mustafa Nevzat İlaç Sanayii A.Ş.' de görev alan Sayın Dr. İrfan ÜNLÜSAYIN'a ve firmasına FT-IR Spektroskopisi analizlerindeki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi, tez çalışmalarım ve tezimin yazılması kademesinde de yardım ve desteğinden dolayı eşim Sayın Doç.Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hasine KAŞGÖZ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu'nca desteklenmiştir.
(Proje No: T-271/301096)

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	VI
ÖZET	IX
SUMMARY	XII
I. GİRİŞ	1
1.1. POLİAKRİLAMİD	1
1.2. ÇAPRAZ BAĞLI POLİAKRİLAMİDLER (HİDROJELLER)	3
1.3. POLİAKRİLAMİDLERE UYGULANABİLEN MODİFİKASYON REAKSİYONLARI	5
1.3.1. Mannich Reaksiyonu.	5
1.3.2. Transamidasyon Reaksiyonu:	6
1.3.3. Hofmann Reaksiyonu.	7
1.3.4. Hidroliz Reaksiyonu.	8
1.3.5. Sülfometilasyon Reaksiyonu.	10
1.4. ATIK SULARDAN METAL İYONLARINI UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ	12
1.5. ÇEŞİTLİ TİPTEKİ MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLER VE AKRİLİK POLİMERLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR	16
II. MATERYAL VE YÖNTEM	23
2.1. KİMYASAL MADDELER	23
2.2. REAKSİYON SİSTEMİ	23
2.3. YÖNTEMLER	23
2.3.1. Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretiminde Kullanılan Yöntemler	23
2.3.1.1. Sulu Çözeltide Polimerizasyon İle Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretimi	24
2.3.1.2. Metanol-Su Karışımı İçerisinde Polimerizasyon İle Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretimi	24
2.3.1.3. Kısmen Hidrolizlenmiş Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretimi	24
2.3.2. Modifiye Poliakrilamidlerin Üretiminde Kullanılan Yöntemler	25
2.3.2.1. Mannich Reaksiyonu	25
2.3.2.1.1. Çapraz Bağlı Poliakrilamidden Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Üretimi	25
2.3.2.1.2. Kısmen Hidrolizlenmiş Çapraz Bağlı Poliakrilamidden Mannich Reaksiyonu Ürününün Üretimi	26
2.3.2.2. Transamidasyon Reaksiyonu	26
2.3.2.2.1. Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Üretimi	27

2.3.2.2.2. <i>Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu</i>	
<i>Ürünlerinin Üretimi</i>	27
2.3.2.3. <i>Hofmann Reaksiyonu</i>	27
2.3.2.4. <i>Sülfometilasyon Reaksiyonu</i>	28
2.4. ÜRÜNLERE UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ VE CİHAZLAR.....	29
2.4.1. Yöntemler	29
2.4.1.1. <i>Amin İndisi Tayini</i>	29
2.4.1.2. <i>Bazik Grup Tayini</i>	29
2.4.1.3. <i>Hidroksimetil Grubu Tayini</i>	30
2.4.1.4. <i>Şişme Denge Değeri Tayini</i>	30
2.4.2. Cihazlar	31
2.5. ÜRÜNLERİN METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI.....	31
2.5.1. Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi Tayini	31
2.5.2. Metal İyonlarını Birlikte İçeren Çözeltide Metal İyonu Tutma Kapasitesi Tayini.....	32
III. BULGULAR	33
3.1. ÇAPRAZ BAĞLI POLİAKRİLAMİDLERİN ÜRETİMLERİNE AİT DENEMELER.....	33
3.2. MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLERİN ELDE EDİLDİĞİ DENEMELER.	34
3.2.1 Mannich Reaksiyonu Denemeleri.....	34
3.2.2. Transamidasyon Reaksiyonu Denemeleri.	36
3.2.2.1. <i>Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Denemeleri</i>	36
3.2.2.2. <i>Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Denemeleri</i>	38
3.2.3. Hofmann Reaksiyonu Denemeleri.....	39
3.2.4. Sülfometilasyon Reaksiyonu Denemeleri.....	40
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	41
4.1. ÖN DENEMELER.....	41
4.2. ÜRÜNLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI.....	43
4.3. ÇAPRAZ BAĞLI POLİAKRİLAMİDLERİN ÖZELLİKLERİ	52
4.4. MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLERİN ÖZELLİKLERİ.....	53
4.4.1. Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri.....	53
4.4.2. Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri	55
4.4.3. Hofmann Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri.....	58
4.4.4. Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri.....	60
4.5. ÜRÜNLERİN Cu^{2+} İYONU UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI.....	61
4.6. ÜRÜNLERİN METAL İYONLARINI (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) BİRLİKTE İÇEREN ÇÖZELTİLERDEKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ.....	67
V. KAYNAKLAR	86
VI. ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 4.1.** Çapraz Bağlı Poliakrilamid (Deneme 2) ve Kısmen Hidrolizlenmiş Çapraz Bağlı Poliakrilamid (Deneme 3)'e Ait FT-IR Spektrumları
- Şekil 4.2.** Mannich Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları
- Şekil 4.3.** Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları
- Şekil 4.4.** Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları
- Şekil 4.5.** Hofmann Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları
- Şekil 4.6.** Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları
- Şekil 4.7.** Mannich (Deneme 4-12) ve Transamidasyon (Deneme 17-24) Reaksiyonu Ürünlerinin Amin İndisi ile Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitelerinin Değişimi
- Şekil 4.8.** Deneme 11 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)
- Şekil 4.9.** Deneme 11 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)
- Şekil 4.10.** Deneme 14 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)
- Şekil 4.11.** Deneme 14 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)
- Şekil 4.12.** Deneme 15 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)
- Şekil 4.13.** Deneme 15 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)
- Şekil 4.14.** Deneme 16 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)
- Şekil 4.15.** Deneme 16 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)
- Şekil 4.16.** Deneme 16 Ürününde Tutulan Metal İyonlarının Sırayla Dozlanmasındaki Davranışı
- Şekil 4.17.** Deneme 24 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.18. Deneme 24 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.19. Deneme 25 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.20. Deneme 25 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.19. Deneme 25 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.20. Deneme 25 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.21. Deneme 26 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.22. Deneme 26 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.23. Deneme 27 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.24. Deneme 27 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.25. Deneme 32 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.26. Deneme 32 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.27. Deneme 34 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.28. Deneme 34 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Şekil 4.29. Deneme 37 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Şekil 4.30. Deneme 37 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

TABLO LİSTESİ

- Tablo 4.1.** Çapraz Bağlı Poliakrilamidlerin Üretimi ve Ürünlerin Bazı Özellikleri
- Tablo 4.2.** Mannich Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri
- Tablo 4.3.** Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri
- Tablo 4.4.** Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Şartları ve Ürün Özellikleri
- Tablo 4.5.** Hofmann Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri
- Tablo 4.6.** Sülfometilasyon Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri
- Tablo 4.7.** Çapraz Bağlı Poliakrilamidlerin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)
- Tablo 4.8.** Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)
- Tablo 4.9.** Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)
- Tablo 4.10.** Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)
- Tablo 4.11.** Hofmann Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)
- Tablo 4.12.** Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)
- Tablo 4.13.** Çapraz Bağlı Poliakrilamidlerin ve Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Üçlü Metal İyonu (Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}) ve Tek Metal İyonu (Cu^{2+}) İçeren Çözeltilerde Metal İyonu Tutma Kapasiteleri
- Tablo 4.14.** Deneme 11 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi (pH=4.5)
- Tablo 4.15.** Deneme 11 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi (pH=3.0)
- Tablo 4.16.** Deneme 14 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi (pH=4.5)

- Tablo 4.17.** Deneme 14 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.18.** Deneme 15 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.19.** Deneme 15 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.20.** Deneme 16 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.21.** Deneme 16 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.22.** Deneme 16 Ürününün Sırayla Dozlamada Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.23.** Transamidasyon, Hofmann ve Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Üçlü Metal İyonu (Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}) ve Tek Metal İyonu (Cu^{2+}) İçeren Çözeltilerde Metal İyonu Tutma Kapasiteleri
- Tablo 4.24.** Deneme 24 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.25.** Deneme 24 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.26.** Deneme 25 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.27.** Deneme 25 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.28.** Deneme 26 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.29.** Deneme 26 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.30.** Deneme 27 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.31.** Deneme 27 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.32.** Deneme 32 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)

- Tablo 4.33.** Deneme 32 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.34.** Deneme 34 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.35.** Deneme 34 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)
- Tablo 4.36.** Deneme 37 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=4.5)
- Tablo 4.37.** Deneme 37 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi(pH=3.0)



ÖZET

MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLER VE UYGULAMALARI

Bu araştırmada, çapraz bağlı veya zincirsel yapıdaki poliakrilamidlerden çapraz bağlı modifiye edilmiş poliakrilamidler hazırlanmış, yapıları ve bazı özellikleri tespit edilmiştir. Ayrıca bu ürünlerin, sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, tek başına Cu^{2+} iyonunu ve üç metal iyonunu bir arada (Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}) içeren çözeltilerde, metal iyonu tutma ve seçicilik özellikleri de incelenmiştir.

Çapraz bağlı poliakrilamidler, su veya metanol-su karışımı içerisinde gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilmiş olup, modifikasyon reaksiyonlarında bu ürünler ve ayrıca, metanol-su karışımında hazırlanıp kısmen hidrolizlenmiş ürün ve zincirsel yapıli poliakrilamid kullanılmıştır. Bu ürünlerden çapraz bağlı poliakrilamide, ilk defa bu çalışmada, sulu ortamda ve farklı amin bileşikleri, etilendiamin (EDA), dietilentriamin, (DETA), ve trietilentetramin (TETA), kullanılarak Mannich, transamidasyon, Hofmann ve sülfometilasyon reaksiyonları, zincirsel poliakrilamide ise, yine ilk defa olarak, susuz ortamda ve yine farklı amin bileşikleri (EDA, DETA ve TETA) kullanılarak transamidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Çapraz bağlı poliakrilamide uygulanan Mannich reaksiyonunda, formaldehitile yapılan hidroksimetilasyonu takiben, farklı miktarlarda EDA kullanılarak ve çeşitli reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen aminasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürün, amin indisi, hidroksimetil grubu miktarı, şişme denge değeri tayinleri ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. En yüksek amin indisinin elde edildiği reaksiyon şartlarında, farklı amin bileşikleri (DETA ve TETA) kullanılarak reaksiyonlar tekrarlanmış ve böylece farklı amin bileşiklerinin ürünün yapısı ve özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Reaksiyon süresi ve sıcaklığındaki artışla amin indisi değeri de artmaktadır (155.7 mgKOH/g). Yüksek sıcaklıkta, uzun sürede yapılan reaksiyonlarda, hidroksimetil grubu miktarında önemli bir değişme olmamasına rağmen, amin indisinde artış olması ve ayrıca şişme denge değerinin bir miktar düşmesi, Mannich reaksiyonu yanı sıra transamidasyon reaksiyonunun da gerçekleşebileceğini göstermiştir. Daha büyük moleküllü amin bileşikleri kullanıldığında, karşıt bağlanma oranı artarak şişme denge değeri de düşmüştür. Kısmen hidrolizlenmiş poliakrilamid kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ise, diğer modifiye ürünlere oranla daha yüksek, ancak kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide (%51200) oranla daha düşük şişme denge değerine (%38200) sahip ürün elde edilmiştir. Ürünlerin FT-IR spektroskopisi analizlerinde ise, Mannich reaksiyonu sonucu beklenen grupların yanında aynı zamanda hidroliz reaksiyonunun da gerçekleşebilmesi nedeniyle karboksilat gruplarının da meydana geldiği tesbit edilmiştir.

Çapraz bağı poliakrilamide sulu ortamda EDA ve DETA kullanılarak gerçekleştirilen transamidasyon reaksiyonlarında Mannich reaksiyonu ürünleri ile elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiş olup, bu grup denemelerde de, reaksiyon süresi ve sıcaklığındaki artışla ürünlerin amin indisi artmış (137.8 mgKOH/g), şişme denge değeri ise, yüksek sıcaklıkta, reaksiyon süresindeki artışla azalmıştır (%17900). Sulu ortamda yapılan bu reaksiyonlar esnasında da, hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği FT-IR spektrumu analiziyle belirlenmiştir. Zincirsel yapıdaki poliakrilamidle, susuz ortamda değişik amin bileşikleri (EDA, DETA ve TETA) kullanılarak gerçekleştirilen transamidasyon reaksiyonlarında ise, sulu ortamda yapılan reaksiyonlardan elde edilen ürünlere oranla, daha yüksek amin indisine (180.9 mgKOH/g) sahip, ancak şişme denge değeri (%2900) oldukça düşük ürünler elde edilmiştir.

Hofmann reaksiyonunun çapraz bağı poliakrilamide uygulandığı diğer bir grup denemede ise, reaksiyon, hem polivinil amin yapısında bir ürün elde etmek amacıyla, klasik Hofmann reaksiyonu uygulanarak, hem de reaksiyonun ara kademesinde oluşan izosiyanat grupları ile amin bileşiklerinin reaksiyonundan yararlanarak daha yüksek amin indisine sahip ürünler elde etmek amacıyla, amin bileşikleri varlığında olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında ve farklı miktarlarda hipoklorit bileşiğinin kullanıldığı her iki grup denemelerde de, reaksiyon istenilen düzeyde gerçekleşmemiş ve ilave edilen amin bileşiğinin (EDA ve DETA) olumlu katkısına rağmen, diğer reaksiyonlarda elde edilen ürünlere oranla belirgin şekilde yüksek amin indisine (107.1 mgKOH/g) ve yüksek şişme değerine (%18400) sahip ürünler elde edilememiştir.

Sülfometilasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği son grup denemelerde ise, formaldehid ile hidroksimetilasyon reaksiyonunu takiben, sodyum sülfid ile yapılan sülfonasyon reaksiyonu sonucunda, yüksek miktarda bazik grup içeren (228.9 mgKOH/g) ve oldukça yüksek şişme denge değerine (%203400) sahip ürünler elde edilmiştir. FT-IR spektrumu analizleri, bu reaksiyon esnasında da, hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiğini ve ürünün yapısında karboksilat gruplarının varlığını ortaya koymuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında, yukarıda bahsedilen modifikasyon reaksiyonu ürünlerinin, tek başına Cu^{2+} iyonunu içeren ve ilk defa üç metal iyonunu (Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}) bir arada içeren çözeltilerde, metal iyonu tutma ve seçicilik özelliklerinin, ürünlerin yapısı, pH ve zamana bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

Modifiye polimerlerin hazırlanmasında kullanılan, kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamid çok düşük miktarda Cu^{2+} iyonu tutarken (2.7×10^{-2} mmol/g), çapraz bağlı poliakrilamidler hemen hemen hiç iyon tutmamaktadır. Ancak bu polimerler kullanılarak gerçekleştirilen Mannich reaksiyonu ve sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünlerinin, Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesinin, reaksiyonlarda EDA kullanılması durumunda, pH=5.5 da artan amin indisi ile hemen hemen lineer olarak arttığı, şişme denge değerinden de önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür. Ancak DETA ve TETA kullanılması durumunda ise ürünün sahip olduğu amin indisine oranla beklenilenden daha düşük oranda Cu^{2+} iyonu tuttuğu tespit edilmiştir. Susuz ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünlerinin de, sahip oldukları amin indisi değerine oranla, yapılarında iyonize olabilen gruplar bulunmadığı için, şişme denge değerlerinin çok düşük olması nedeniyle, beklenenden düşük miktarda Cu^{2+} iyonu tuttuğu (0.91 mmol/g) belirlenmiştir. Hofmann reaksiyonu ürünlerinde de, amin indisine bağlı olarak Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesinin arttığı (1.86 mmol/g) tespit edilmiş olup, bütün modifiye poliakrilamidler içerisinde en yüksek Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesine (4.07 mmol/g) sahip ürünlerin ise, sülfometilasyon reaksiyonu ile elde edilen ürünler olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre, gerçekleştirilen reaksiyon grupları içerisinde, yüksek amin indisine ve şişme denge değerine sahip ürünler, üç metal iyonunu bir arada içeren çözeltilerde kullanılarak, farklı pH larda, metal iyonu tutma kapasiteleri ve seçicilikleri incelenmiştir. Mannich reaksiyonu ürünlerinde, genelde, sekonder amin grubu içeren ürünlerin Cu^{2+} iyonuna karşı seçimli olduğu, üründe karboksilat gruplarının miktarının artması ile ve düşük pH da (pH=3.0) seçiciliğin Pb^{2+} iyonu lehine (%78.8) belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmiştir. Transamidasyon reaksiyonu polimerlerinde de, sekonder amin grubu içeren ürünler, Cu^{2+} iyonuna karşı belli oranda seçicilik (%48.9) gösterirken, sekonder amid grubu içeren ürünlerin ise Pb^{2+} iyonuna karşı seçicilik (%99.2) gösterdiği tespit edilmiştir. Hofmann reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin, Cu^{2+} iyonuna karşı (%100), karboksilat ve sülfonat grubu içeren sülfometilasyon reaksiyonu ürünlerinin ise, Pb^{2+} iyonuna karşı yüksek oranda seçicilik (%100) göstermesi de, yukarıda bahsedilen hususları doğrulamaktadır. Bunun yanında, genelde Cd^{2+} iyonuna karşı belirgin bir seçicilik görülmemiştir. Metal iyonu tutma denemelerinde kullanılan ürünlerin tamamının, kısa süre içerisinde maksimum metal iyonu tutma kapasitelerine ulaştıkları ve çalışma şartları içerisinde genelde ilk beş dakikadan sonra metal iyonu tutma kapasitelerinde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.

SUMMARY

MODIFIED POLYACRYLAMIDES AND THEIR APPLICATIONS

In this work, modified crosslinked polyacrylamides were prepared from either crosslinked or linear polyacrylamides and their structure and some of their properties were determined. Furthermore, metal ion removal and selectivity properties of these products from solutions containing only Cu^{2+} ion and triple mixture of ions (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) was investigated.

Modification reactions were carried out on crosslinked polyacrylamides obtained from polymerization reactions in water or methanol-water mixture as well as linear polyacrylamides or methanol-water mixture polymerized, partially hydrolyzed product. Mannich, transamidation, Hofmann and sulfomethylation reactions have been carried out on crosslinked polyacrylamides in water, using different amine compounds such as ethylenediamine (EDA), diethylenetriamine (DETA), triethylenetetramine (TETA) and in the absence of water transamidation reactions on linear polyacrylamide with again different amine compounds (EDA, DETA, TETA), for the first time.

During the Mannich reaction of crosslinked polyacrylamides, after hydroxymethylation with formaldehyde, different amounts of EDA under different reaction conditions was used for the amination reactions and the products obtained were characterized by amine value, hydroxymethyl group contents, equilibrium degree of swelling and FT-IR spectroscopy. The reactions were repeated with different amine compounds (DETA, TETA) under the reaction conditions which provided the highest amine values and thus the effect of different amine compounds on the structure and properties of the products was determined. The amine values increased with reaction time and temperature (155.7 mgKOH/g). Although there was no significant change in hydroxymethyl group content, decrease in equilibrium degrees of swelling and increase in amine values indicate that some transamidation reaction occurs along with the Mannich reaction. Employment of amine compounds with larger molecules increase the crosslink ratio with consequent decrease of equilibrium degree of swelling. In case of employment of partially hydrolyzed polyacrylamide, reactions products with equilibrium degree of swelling (%38200) lower than the original partially hydrolyzed polyacrylamide (%51200), but higher than the other modified products mentioned above were obtained. FT-IR spectroscopic analysis of these products has shown that along with the expected groups of the Mannich reaction, carboxylate groups due to possible simultaneous hydrolysis reaction was also present.

In case of transamidations carried out on crosslinked polyacrylamide in water with EDA and TETA, results similar to Mannich reaction have been obtained and the amine values (137.8 mgKOH/g) increased with reaction time and temperature and equilibrium degree of swelling (%17900) decreased with reaction time, for reactions at high temperatures. FT-IR spectroscopic analysis has confirmed that hydrolysis reaction has occurred during these reactions carried out in water. In case of transamidation reactions, carried out with different amine compound (EDA, DETA, TETA), but in the absence of water, and with linear polyacrylamide, compared with reactions carried out in the presence of water, products with higher amine values (180.9 mgKOH/g) but with quite lower equilibrium degree of swelling (%2900) have been obtained.

During another group of experiments, where Hofmann reaction of crosslinked polyacrylamides were carried out, two different procedures were applied, that is, a classical Hofmann reaction, to obtain a product with polyvinylamine structure and reaction in the presence of amines, with the aim of obtaining products with high amine values, via the reaction of amine compound with the intermediate isocyanate groups. Both reactions were carried out at room temperature and with different amounts of hypochloride compound and although somewhat better results were obtained in case of amine addition (EDA,DETA), no significant improvement neither for amine value (107.1 mgKOH/g) nor equilibrium degree of swelling (%18400), was obtained.

Products of the last group of experiments where sulfomethylation reaction was carried out in two stages of hydroxymethylation with formaldehyde and sulfonation with sodium sulfite, had high amount of basic groups (228.9 mgKOH/g) and very high equilibrium degree of swelling (%203400). FT-IR spectroscopic analysis has again confirmed the presence of carboxylate groups, due to hydrolysis reactions.

In the second part of our work, the effect of structure, pH and time on metal ion removal and selectivity properties of these modified products from solutions containing only Cu^{2+} ions and triple mixture of ions (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) was investigated, for the first time.

It was found that among the initial products used for the modification reactions, the partially hydrolyzed crosslinked polyacrylamide was able to remove only a very insignificant amount of Cu^{2+} ions (2.7×10^{-2} mmol/g) and the other crosslinked polyacrylamide removed almost none. But it was determined that after the Mannich reaction and transamidation reaction in the presence of water, Cu^{2+} ions removal capacity at pH=5.5 in case of EDA increased almost linearly with increase in amine value, but equilibrium degree of swelling had no important contribution. But, in case of DETA and TETA, it was found that Cu^{2+} ions removal capacity was lower than that of which was expected from the amine values. Similarly, products of transamidation

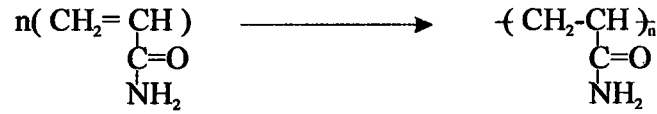
reaction in the absence of water, due to absence of ionizable groups in structure resulting in low equilibrium degree of swelling, removed lower amounts of Cu^{2+} ions (0.91 mmol/g) than that which was expected from their amine values. Hofmann reaction products also had higher Cu^{2+} ions removal capacities (1.86 mmol/g) with increase in amine values, but it was determined that sulfomethylation products had the highest possible Cu^{2+} ions removal capacity (4.07 mmol/g) among all the modified polyacrylamides prepared in this work.

Furthermore, the metal ion removal capacities and selectivities of some high amine value-high capacity modified products from solutions containing triple mixture of ions at different pH values was investigated, for the first time. It was determined that for the Mannich reaction products, in general, those containing secondary amine groups were selective to Cu^{2+} ions (%68.5), but selectivity changed distinctly in favor of Pb^{2+} ions (%78.8) with increase of amount of carboxylate groups and in case of lower pH applications. For transamidation reaction polymers, secondary amine group and secondary amide group containing products were selective to Cu^{2+} (%48.9) and Pb^{2+} (%99.2), respectively. The Hofmann reaction products were very selective to Cu^{2+} ions (%100) and carboxylate and sulfonate group containing sulfomethylation reaction products were highly selective to Pb^{2+} ions (%100), confirming above mentioned facts. But, in general, no distinct selectivity for Cd^{2+} ion was observed. It was also determined that for all the products used in metal ion removal experiments, maximal metal ion capacity was attained rapidly and in general, no important change occurred in metal ion removal capacity after five minutes.

I. GİRİŞ

1.1. POLİAKRİLAMİD

Poliakrilamidler, başlıca akrilamid ve türevi monomerlerin homo ve kopolimerizasyonu ile elde edilen çeşitli yapıdaki ticari ürünlerin ve proseslerin geliştirilmesinde kullanılan, çok geniş uygulama alanları olan sentetik polimerlerdendir. Hemen hemen bütün şartlar altında, suda çözünebilen küçük veya çok büyük molekül ağırlıklı ürün olarak elde edilebilirler. İyonik türevlerinin olduğu kimyasal reaksiyonlara girme yeteneğinden dolayı da sınai bir öneme sahiptirler[1]. Poliakrilamid çözeltileri, alifatik amid grubunun genel reaksiyonlarına girerler. Ancak bu reaksiyonlar genelde sterik ve/veya iyonik engellemelerden dolayı tamamlanuncaya kadar ilerleyemezler.



Katı poliakrilamid, sert camsı bir polimerdir. Noniyonik yapıdaki poliakrilamid genelde katı tanecikler halinde, beyaz renkli, 23°C daki yoğunluğu 1,302g/ml, camsı geçiş sıcaklığı 153°C olan, suda ve morfolinde çözünen higroskopik bir maddedir. Diğer polielektrolitler ile karşılaştırıldığında iyi bir ısısal kararlılığa sahiptir. Katı poliakrilamidin, tanecik büyüklüğü polimerizasyon tipine, kurutma ve öğütme proseslerine bağlı olarak değişebilmektedir. Kontrol edilebilen molekül ağırlıklı suda çözünebilen poliakrilamidler, suda çözünen başlatıcı varlığında, akrilamidin polimerize edilmesi ile elde edilir[2]. Ayrıca organik çözücülerde ısıtılan akrilamid, başlatıcı olarak benzoil peroksit ya da ultraviyole ışınları kullanılarak polimerizasyona sokulabilir[2]. Fotopolimerizasyon da, aktivatör olarak, diasetil gibi polikarboksil bileşiklerinin varlığında başarı ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca akrilamidin bazik katalizörlü hidrojen transfer polimerizasyonu ile, sıcak organik çözücülerde çözünebilen, suda çözünmeyen polimerleri de elde edilmektedir[2]. Poliakrilamid üretiminde kullanılan başlıca yöntemler şunlardır:

1. Sulu Çözelti Polimerizasyonu : Bu polimerizasyon, en çok kullanılan yöntem olup, başlatıcı olarak peroksitler, persülfatlar, azo bileşikleri ve redoks çiftleri gibi serbest radikal başlatıcıları kullanılmaktadır. Reaksiyon ortamı akrilamidin sulu çözeltisidir. Polimerin ortalama molekül ağırlığı, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, polimerizasyon sıcaklığı, zincir transfer vasıtaları ve elektrolit konsantrasyonları ile çalışmak suretiyle kontrol edilebilir. Sulu çözeltide polimerizasyon, çapraz bağlı olma derecesine ve molekül ağırlığına bağlı olarak suda çözünebilen ürünler vermektedir. Derişik akrilamid çözeltileri ile, potasyum persülfat başlatıcısı kullanılarak, oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan viskoz, suda yavaş çözünen, renksiz jeller elde edilir. Sulu çözeltiden yüksek molekül ağırlıklı katı polimer eldesi için kullanılan iki ana yöntem, termal tabaka kurutması ve çöktürmedir. Küçük pul şeklindeki polimerler çözelti polimerizasyonunu takiben termal tabaka kurutması ile elde

edilmektedir. Kurutma sistemi seçimi, poliakrilamidin istenilen ortalama moleköl ağırlığına, kurutma boyunca gerçekleşen reaksiyonlara ve üretilen polimerin ısı hassasiyetine bağlıdır. Çöktürme yönteminde ise, belirli konsantrasyondaki reaksiyon karışımı hızla karıştırılan soğuk çözücü içerisinde katılıp, çöken polimer süzülür ve yıkanır. Takiben vakumda düşük sıcaklıkta kurutulur.

2. Karışık Çözücü Sisteminde Çözelti Polimerizasyonu: Bu sistemde, akrilamid ve diğer bileşenler, su ve organik çözücü (kosolvent) karışımında çözülürler, kosolvent olarak genellikle alkoller kullanılır. Karışık çözücü sisteminde elde edilen maksimum moleköl ağırlığı, sulu çözelti polimerizasyonundakinden daha düşüktür. Büyüyen polimer zincirinin ortamdan çökerek ayrılması, moleköl ağırlığı büyüklüğünü sınırlar. Bu değer, organik çözücü seçimi ve organik çözücünün suya oranı ile değişebilir. Organik çözücü oranının azalması, moleköl ağırlığını arttırır. Karışık çözücü polimerizasyonu ile hazırlanan polimerler, sulu çözelti polimerizasyonu ile elde edilenlere nazaran daha dar moleköl ağırlığı dağılımına sahiptir. Karışık çözücünden ayrılan polimer, akışkan yatak, tepsi ya da döner vakum kurutucular ile kurutulmaktadır.

3. Dispers Faz Polimerizasyonu: Çözelti polimerizasyonundan farklı olan dispers faz polimerizasyonunda sulu reaksiyon kütleleri, bir inert organik taşıyıcı içinde dağıtılır. Ksilen, parafin yağı, fuel oil ve tetrakloroetilen gibi çeşitli taşıyıcılar kullanılabilir. Son ürün katı boncuk şeklinde olacaksa, ksilen ve tetrakloroetilen kullanılır. Ürün dispers halinde olduğunda fuel oil yada parafin yağı kullanılır. Dispersiyon parçacık çapı, süspansiyon vasıtalarına, organik faz ve sulu fazın viskozitesi ve diğer parametrelere bağlı olarak 1,0–500 µm arasında değişebilir. Dispers faz sistemi, iyi bir ısı transferi sağlar. Monomer konsantrasyonu, yüksek moleköl ağırlıklı ürünler elde etmek için ağırlıkça %50 ya da daha yüksek tutulmaktadır. Dispers faz sistemleri, çöktürme veya azeotropik destilasyonla kurutulmaktadır.

Akrilamid polimerleri çeşitli şartlarda suda çözünabilirliği nedeniyle bir çok proseste kullanılmaktadır. Esas uygulama alanları, bir çöktürücü ve yardımcı olarak madencilikte mineral işlenmesinde, endüstride, atıkların ve atık suların arıtılmasında sıvı-katı ayrılması işlemleridir[3]. Poliakrilamidler, büyük miktarlarda mukavva ve kağıt yapımında[4] katkı maddeleri olarak veya işletmede yardımcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, sulu süspansiyonda katıları uzaklaştırmak için etkili bir flokülandır. Asidik, nötral yada bazik sistemlerde, hatta yüksek konsantrasyonlu elektrolitlerin varlığında da kullanılabilir. Mineral filizlerinin arıtılmasında, mineral ve metal tanecikler, kanalizasyon ve endüstriyel atıklarda geniş uygulama alanı bulur. Genellikle aglomerasyon ve sedimentasyonun hızlanmasına sebep olan çok seyreltik çözelti halinde kullanılır. Nitekim çok yüksek moleköl ağırlıklı poliakrilamidler (~ 20 milyon), olağanüstü etkin flokülantlardır.[5,6].

1.2. ÇAPRAZ BAĞLI POLİAKRİLAMİDLER (HİDROJELLER)

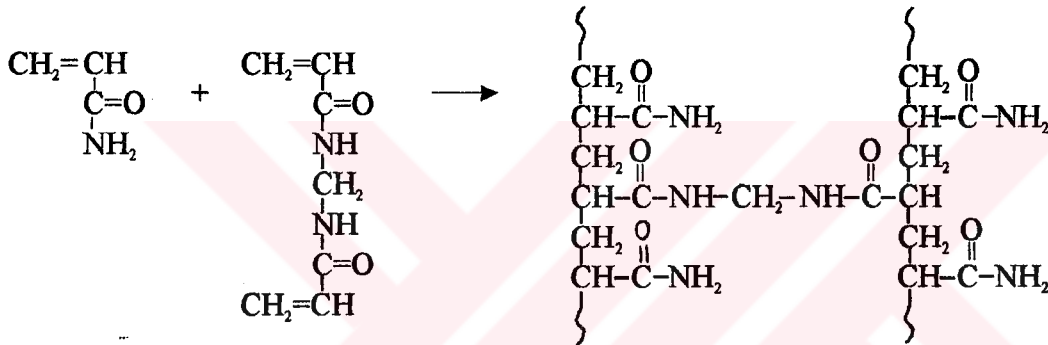
Çapraz bağlı poliakrilamidler, suda şişme özelliklerinden dolayı, geniş bir kullanım alanına sahip olan hidrojeller grubuna girmektedir. Hidrojeller ise, suda çözünmeyip şişebilen, yani suyun büyük bir kısmını yapıları içerisine alabilen, , üç boyutlu polimerik şebekeler olup jelatin, agar ve alginatlar gibi hem doğal polimerleri hem de sentetik polimerleri kapsamaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda yapılan çalışmaların çok büyük bir kısmında sentetik hidrojel yapısındaki polimerlere rastlanmaktadır. Bu yapıdaki polimerler genellikle vinil gruplu, en çok akrilik yapıdaki monomerlerden elde edilirler. Bu amaçla, en çok kullanılan monomerlerin başında akrilik ve metakrilik asit bileşikler gelmektedir[7] Bundan başka, akrilamid (metakrilamid) hidrojelleri, N-vinil-2-pirolidon esaslı hidrojeller kullanılan diğer hidrojellerdendir. Hidrojellerin absorpladığı su miktarı oldukça büyüktür ve hatta kendi ağırlığının 1000 katına kadar ulaşabilir. Bu nedenle son yıllarda kullanımları yaygınlaşmıştır[8]. Kullanıldığı alanlardan bazıları ise:

- Yiyeceklerde kıvamlaştırıcı olarak (örneğin nişasta ve jelatin) kullanılmaktadır.
- İlaçlarda çözünürlük iyileştirici olarak veya zamanla etkili olabilecek ürünlerde özellikle ağızdan alınan ilacın çok çabuk diffüzyon olması veya uzunca bir zaman periyodunda serbest bırakılması için bazı hidrojellerden yararlanılmaktadır.
- Bitkilere suyun sürekli sağlanabilmesi toprağa hidrojellerin ilavesi ile düzenlenebilmektedir.
- Teknik ve elektronik aletlerin korozyon ve kısa devre oluşumundan korunmasında, yüksek oranda absorblayıcı hidrojel oluşturan reaktifler kullanılmaktadır.
- Elektroferez ve kromatografide, jel yapısının ayırma ve difüzyon özelliklerinden faydalanılmaktadır.
- Fotoğraf teknolojisinde, ışığı geçirebilmeleri ve ışığa hassas bileşikler bulundurabilmelerinden dolayı hidrojeller kullanılmaktadır.
- Yumuşak kontakt lens yapımında gaz ve nem değişikliğini göze aktarabilmelerinden dolayı kullanılmaktadır.

Hidrojellerin hazırlanmaları, monomerlerin primer veya sekonder bağlarla polimerik şebekeler halinde çapraz bağlanması suretiyle gerçekleştirilebilir. Fiziksel olarak bağlanmış jellerde, şebeke yapısı ya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimlerle ya da hidrojen bağları ile (örneğin doğal nişastada olduğu gibi) veya iyonik etkileşimlerle (genellikle çok değerlikli metal katyonları ile) olan sekonder bağlar vasıtası ile oluşturulabilir. Bu durumda, “iyonotropik jel” olarak adlandırılır[8]. Primer bağlı şebekeler ise, ya bifonksiyonel monomerler veya çok fonksiyonlu karşıt bağlanma vasıtası kullanmak ya da reaktif yan ve son gruplu zincirsel polimerler kullanmak suretiyle hazırlanabilir. Son gruplar özellikle biyopolimer şebekelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır[8]. Kullanılan çapraz bağların miktarı arttıkça, hidrojellerin şişme özelliği azalmaktadır.

Şişme kabiliyetini etkileyen bir diğer parametre de hidrofilliktir. Özellikle poliakrilamid hidrojeller yan grubun hidrofilik gücüne bağlı olarak suda oldukça fazla miktarda şişerler. Genelde hidrofillik, -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H gibi suda çözünen grupların varlığı ile artar. Düşük hidrofillik gösteren polimer suda şişebilir, artan hidrofillik ile ise polimer suda çözünür hale geçebilmektedir.

Genellikle akrilamid monomerinin bir çapraz bağlama vasıtası varlığında, serbest radikal kopolimerizasyonu ile elde edilen poliakrilamid jeller, hidrojeller içerisinde önemli bir grup oluştururlar. Çapraz bağlama vasıtası olarak N,N'-metilenbisakrilamid, trietilenglikoldimetakrilat, tetrametilenglikoldiakrilat, divinilbenzen gibi bifonksiyonel monomerler kullanılabilmektedir[9]. Çalışmada, aşağıda yapısı gösterilen monofonksiyonel akrilamid monomeri ve bifonksiyonel bisakrilamid monomerlerinin sulu ortamda veya metanol-su karışımında kopolimerizasyonu ile noniyonik poliakrilamid jeller hazırlanarak kullanılmıştır.



Noniyonik poliakrilamid jeller doğrudan kullanıldığı gibi, gerek polimer zincirinde bazı modifikasyon reaksiyonları, gerekse de akrilamid monomerinin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip diğer monomerlerle kopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda bünyede çeşitli hidrofilik fonksiyonel gruplara sahip modifiye poliakrilamidler elde edilebilmekte ve dolayısıyla kullanım alanları genişlemektedir.

Poliakrilamid zinciri, içerdiği amid grubunun reaktivitesi dolayısıyla çeşitli tipteki modifikasyon reaksiyonlarına girerek anyonik veya katyonik karakterde poliakrilamid türevleri elde edilebilmektedir[10]. Bunun yanında yine anyonik/katyonik poliakrilamidler, akrilamid monomerinin, anyonik ve katyonik özellikte fonksiyonel grup içeren monomerler ile örneğin, diallildimetilamonyum klorür, dimetilaminoetil metakrilat, 3-(metakrilamido) propiltrimetil amonyum klorür gibi katyonik monomerler, 2-akrilamidopropansülfonik asit, 3-akrilamido-3-metil butanoik asit gibi anyonik monomerler ile kopolimerizasyonundan elde edilmektedir[11].

Bilindiği gibi, sentetik polimerlerin fiziksel özellikleri, gerek polimer zincirinin kovalent bağlarla karşıt bağlanması esnasında, gerekse de polimer zincirlerinin oluşması esnasındaki şartlara dikkate değer ölçüde bağlıdır. Klasik polimerler geniş konsantrasyon aralığında iyi bir çözücü mevcudiyetinde oluşturulabilirler. Bunlar, çözücünün çıkarılması ve sonra geri dönüşüyle büyük hacim değişimleri gösterirler. Böyle jeller düşük mekanik dayanıma sahiptir. Bunun yanında, eğer jel oluşumu, polimeri çözen ve çözmeyen çözücü karışımları (örneğin, poliakrilamid için metanol-su

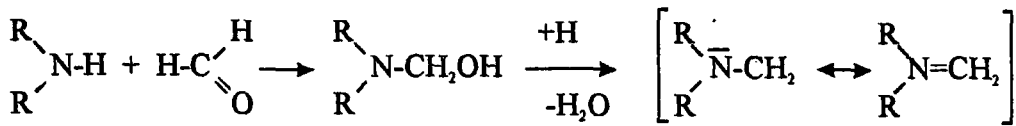
karışımı) varlığında gerçekleşirse, bir faz ayrılması veya polimer zincirlerinin yeniden çözümleri ile oluşabilir. Dolayısıyla, makroretiküler gibi, kalıcı makroporöz yapılara sahip, şebeke şeklinde polimer zincirlerinin oluşumuna yol açan irreversibl zincir kümeleşmesi prosesine neden olur. Bunlar yüksek dayanıma sahiptirler ve çözücü değişimlerinden daha az etkilenirler ve absorblayıcı hazırlanmasında idealdirler. Poliakrilamid hidrojel de bu tip çözücü karışımında hazırlanırlarsa makroporöz yapıda elde edilebilir dolayısıyla absorblayıcı olarak da kullanılabilirler.[12]

1.3. POLİAKRİLAMİDLERE UYGULANABİLEN MODİFİKASYON REAKSİYONLARI

1.3.1. Mannich Reaksiyonu:

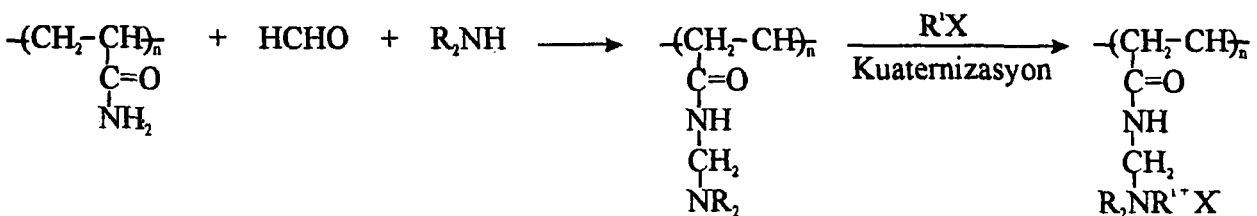
Bu reaksiyon, reaktif (asidik) CH-, CH₂-, veya CH₃- grubu içeren bir bileşiğin formaldehit ve primer veya sekonder amin veya onların tuzları ile kondensasyonu esasına dayanır. Ketonlar formaldehit ile reaksiyon vermez, ortama ekivalen miktarda amin tuzu ilave edildiğinde reaksiyona girerler. Reaksiyon, aktif hidrojen atomunun süstitüe edilmiş aminometil grubu ile yer değiştirmesi ile sonuçlanır. Reaksiyonun başarısı, aminin formaldehite karşı karbon bileşiğinden daha çok nükleofilik olmasına bağlıdır.

Reaksiyon mekanizması oldukça geniş bir şekilde aydınlatılmıştır. İlk adım, amin ve formaldehitin bir N-hidroksimetil türevi vermek üzere kondensasyonunu içerir. Bu N-hidroksimetil türevi de, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi, bir proton alıp yapısından bir su molekülü çıkmasıyla bir mezomerik katyon haline geçer.



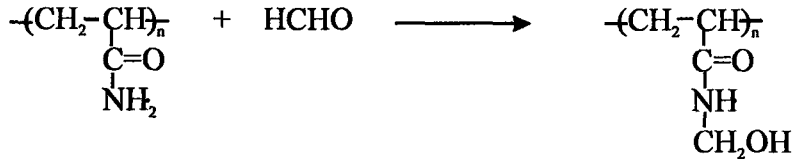
R: Alkil.

Poliakrilamid de, yukarıda anlatıldığı şekilde formaldehit ve amin ile Mannich reaksiyonuna (aminometilasyon reaksiyonu) girerek sekonder ve tersiyer aminler elde edilebilmekte, daha sonra gerekirse ürünler kuaternize edilmek suretiyle katyonik türevlerine dönüştürülebilmektedir[13, 14].



Reaksiyon ya önce formaldehit ve amin ile Mannich bazının oluşturulmasını takiben bu bileşiğin poliakrilamid ile reaksiyona sokulması, ya da önce poliakrilamidin formaldehit ile hidroksimetilasyonu, ardından amin ilavesi ile aminasyonu şeklinde gerçekleştirilebilmektedir. İki aşamalı olarak gerçekleştirilen reaksiyonda ilk kademe olan hidroksimetilasyon, aminasyon için bir ara ürün olan poli(N-hidroksimetilakrilamid)'in eldesi basamağıdır[15]. Hidroksimetilasyon reaksiyonu şartlara bağlı olarak 25-50°C arasında gerçekleştirilebilmektedir.

Reaksiyon pH'dan etkilenmekte olup, bu konudaki bir çalışmada, Kawaguchi ve arkadaşları, pH=4-12 aralığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda pH'ın yükselmesi ile hidroksimetil gruplarının miktarında artış olduğunu gözlemişlerdir. Ancak bununla birlikte yüksek pH'larda çalışıldığında, ortamda yeterli miktarda OH⁻ iyonu varsa amid gruplarının karboksil gruplarına hidrolizi de söz konusudur[15].



İkinci basamak olan aminasyon reaksiyonunda ise, kullanılan aminin yapısına bağlı olarak sterik engellemeler gözlenebilmekte, örneğin büyük moleküllü aminlerin reaktivitelerinin daha düşük olduğu görülmektedir [15]. Yukarıda belirtildiği gibi, reaksiyonda kullanılan aminin tipine bağlı olarak, amin gruplarının yanı sıra yan reaksiyon hidrolizden dolayı bir miktar da karboksil grubu oluşabilmektedir [15]. Aminasyonda dönüşüm miktarı, kullanılan amin miktarıyla doğrusal olarak artmakta ve reaksiyon sıcaklığı genellikle 30-70°C aralığında uygulanmakta, yine dönüşüm, sıcaklığa bağlı olarak da artmaktadır. En son aşama olarak kuaternizasyon yapılırsa, elde edilen kationik poliakrilamid türevi özellikle etkin flokülasyon vasıtası olarak kullanılmaktadır [10, 16].

1.3.2. Transamidasyon Reaksiyonu:

Amid grubu içeren bileşiklerde, amid grubunun bir amin bileşiği ile reaksiyona girerek, bir mol amonyak çıkışı ile, amid grubunun -NH'ı ile amin grubunun yer değiştirmesi esasına dayanır.



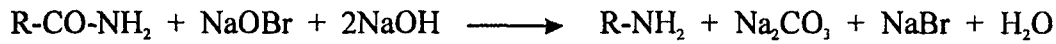
R, R' : Alkil

Özellikle son yıllarda, modifiye poliakrilamidler elde etmek için, yani poliakrilamid zincirine çeşitli fonksiyonel grupların takılması amacıyla bu tip

transamidasyon reaksiyonları üzerinde çalışmalara rastlanmaktadır[17-19]. Reaksiyon genelde yüksek sıcaklıkta (80-100°C) ve uzun sürede gerçekleşmektedir. Transamidasyon reaksiyonlarında diaminlerin kullanılması, reaksiyonun her iki amino grubunda da gerçekleşmesi ihtimali nedeniyle yapıda çapraz bağlanmalara neden olabilmektedir. Ancak, diaminin aşırısının kullanımı ile aynı zamanda bu çapraz bağlanmalar engellenebilmektedir. Bu tip polimerler bilhassa su arıtılmasında, çevresel atıkların uzaklaştırılmasında, metal ekstraksiyonu, için kullanılmaktadır [20-23].

1.3.3. Hofmann Reaksiyonu:

Hofmann reaksiyonunda bir amid bileşiği, alkali sodyum hipobromid (veya klorid) ile muamele edilerek bir eksik sayıda karbon içeren amin bileşiğine dönüştürülür. Burada esas olarak, amidin karbonil grubunun eliminasyonu gerçekleşmektedir.



R: Alkil

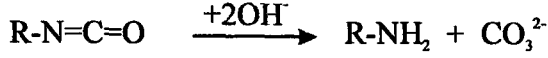
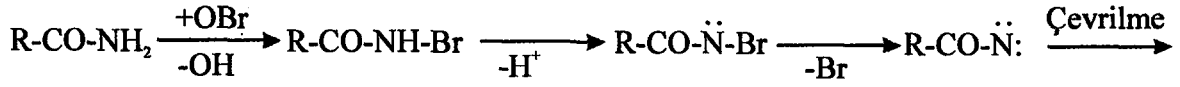
Bu reaksiyon, aromatik, alifatik, arilalifatik ve heterosiklik asit amidlerden aminlerin eldesi için uygulanabilir.

Hofmann reaksiyonu genellikle amidin soğuk sulu hipohalojenür çözeltisinin çok aşırısında çözülmesi ve takiben hızlı bir şekilde ısıtılması ile (oluşan amin uçucu ise buhar destilasyonu ile) gerçekleştirilir. Önemli bir modifikasyon ise, reaksiyonun alkol (genellikle metanol) çözeltisinde gerçekleştirilmesini ve takiben bu şekilde elde edilen üretilen yapısındaki bileşiğin hidrolizini kapsamaktadır[10].



R, R': Alkil

Hofmann reaksiyonu oluşum mekanizması aşağıdaki basamakları içermektedir[24]: Amidin azot atomunun, hipobromid tarafından bromlandırılmasıyla N-bromoamid oluşur ve bunda alkali ortamda H^+ ayrılmasıyla bromoamid anyonu ve bundan da Br^- ayrılmasıyla "açıl nitren" denilen ve azot atomunda elektron eksikliği nötral bir radikal meydana gelir. Daha sonra, R grubu, karbon atomundan azot atomuna anyonotropik olarak geçerek bir çevrilme olur. Buna "Hofmann Çevrilmesi" denir. Böylece bir alkil izosiyanat ($\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$) oluşur. Bunun da alkali çözeltide hidrolizi sonucunda primer amin yapısında bileşik oluşur.

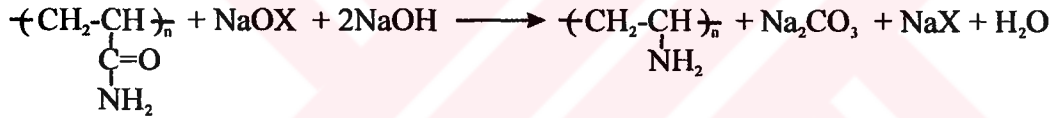


Eğer ortamda amin veya alkol gibi elektron verici grubu bulunan bir bileşik varsa, izosiyanatlar alkol ve amin ile, aşağıdaki şekilde reaksiyona girer.



R,R': Alkil

Poliakrilamid de yukarıda bahsedildiği şekilde Hofmann reaksiyonuna girerek poliamin yapısında ve takiben kuaternizasyon yapılsa katyonik türevlerine dönüştürülebilir [10, 15, 25].

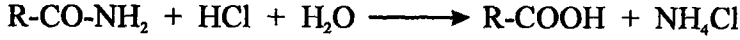
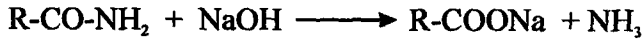


X: Bromür veya klorür.

Bu konudaki çalışmalarda, yüksek sıcaklıkta (70°C) yapılan reaksiyonlarda polivinilamin yapısının yanı sıra amid gruplarının karboksil gruplarına hidrolizinin de gerçekleşebileceği [10, 15], oda sıcaklığında reaksiyonu gerçekleştirmekle de, hidroliz reaksiyonunun minimum düzeye indiği de belirtilmiştir. Hofmann reaksiyonu ile elde edilen polivinilamin yapısındaki katyonik poliakrilamidler, kağıt yapımında, dayanımı artırmak için ve atık sularda flokülant amaçlı olarak kullanılmaktadır [15].

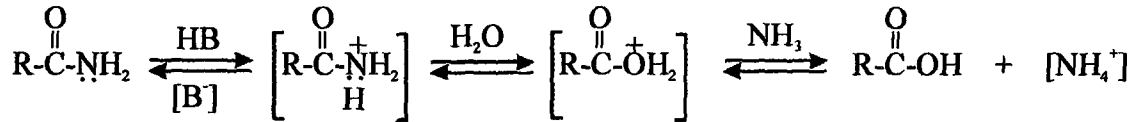
1.3.4. Hidroliz Reaksiyonu:

Amid bileşikler asidik ve alkali ortamda kolaylıkla asit türevlerine hidroliz olabilirler. Esterlerin hidrolizi gibi reaksiyon, hem asitler hem de bazlar tarafından katalizlenir. Bununla birlikte esterlerin hidrolizinde sadece bazik katalizörler ürünlerden biriyle reaksiyona girer, oysa amidlerin hidrolizinde hem asit hem de bazik katalizörler ürünlerden biriyle reaksiyona girer ve böylece her iki reaksiyonun da tamamlanmasına neden olur.

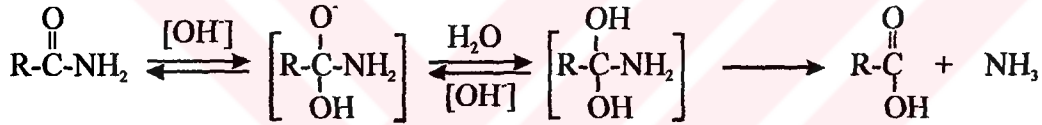


R: Alkil

Amidlerin asitle katalizlenen hidroliz reaksiyonlarının mekanizması, hidroliz esnasında su ile oksijen değişimi gerçekleşmeyen esterlerinkinden farklı olarak meydana gelmektedir. Amonyanın protonlanmış amidden doğrudan çıkarıldığı kabul edilmektedir.



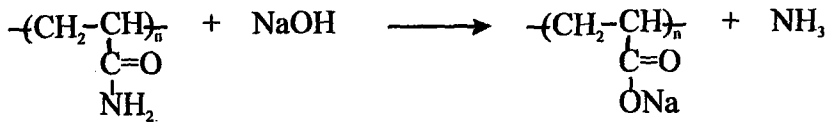
Bazik hidroliz esnasında oksijen değişimi, reaksiyon mekanizmasının, esterlerin bazik hidrolizi ile eş bir şekilde yürüdüğünü gösterir.



Oluşan asit de, tek yönlü olarak hidroksil iyonu ile tuz oluşturmak üzere reaksiyona girer.



Poliakrilamidin de hidroliz reaksiyonu, çok yaygın uygulanan bir reaksiyon olup, elde edilen anyonik türevleri geniş uygulama alanı bulmaktadır [6, 26-28]. Poliakrilamid hem asidik hem de bazik şartlar altında, çeşitli hidroliz derecelerinde hidroliz edilerek, kısmen hidrolizlenmiş poliakrilamid adı verilen anyonik türevlerine dönüştürülebilir. Bununla birlikte, hidroliz bazik şartlar altında hızlı yürümektedir ve NaOH, LiOH, KOH, Na₂CO₃ gibi hidroliz vasıtaları kullanılmaktadır[29]. Hidroliz hızı, kullanılan reaktife bağlı olarak KOH>NaOH>LiOH şeklinde azalmaktadır.



Kısmen hidrolizlenmiş poliakrilamidlerin üretimi, ya polimerizasyon ve hidrolizin aynı anda olduğu tek kademeli proseslerde [26, 30] veya önce polimerizasyonun gerçekleştirilip polimerin elde edildiği ve takiben de hidroliz reaksiyonunun gerçekleştirildiği iki kademeli proseslerle [26, 31] yapılmaktadır.

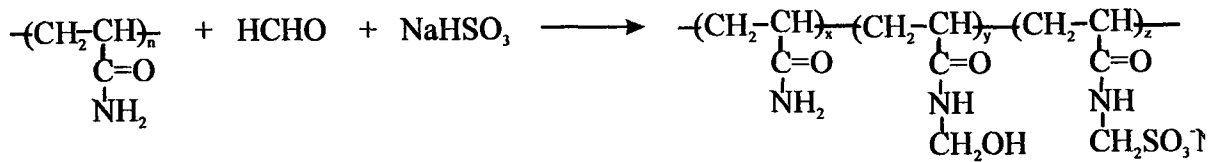
Reaksiyon sıcaklığındaki artış, hidroliz derecesinde artışa, ancak tek kademeli proseslerde de, polimerizasyon derecesinde de bir azalmaya neden olmaktadır. Buna bağlı olarak reaksiyon sıcaklığı istenilen ürünün molekül ağırlığına ve hidroliz derecesine bağlı olarak 5-100°C arasında seçilmektedir [30]. İstenilen hidroliz derecesine ulaşıldıktan sonra, reaksiyon karışımı hemen soğutularak oda sıcaklığına getirilerek, veya kuvvetli asit (tercihen mineral asit) ile ortamda kalan hidroliz reaktifini nötralize ederek reaksiyon durdurulmaktadır. Bundan sonra, kısmen hidrolizlenmiş ürün, genellikle bir çöktürücü içerisinde (metanol) ilave edilerek çöktürülmek suretiyle suyu uzaklaştırılarak katı halde elde edilebilir. Ancak, seyreltik polimer çözeltisinin çöktürülmesi çok fazla enerji ve çöktürücü kullanımı gerektirdiğinden, kısmen hidrolizlenmiş poliakrilamidler genellikle sulu çözeltileri halinde kullanılmaktadır.

Poliakrilamidin anyonik özellikteki bu türevleri, özellikle flokülasyon işlemlerinde yaygın kullanım alanına sahiptirler. Süspansiyon koagülasyonunda [26], mineral sedimentasyonunda, kömür flokülasyonunda, mineral çamurlarının stabilizasyonunda [30], petrol geri kazanımında [27] kağıt sanayiinde, gerek kağıt çamurlarının arıtılmasında, gerekse de kağıda kuru dayanımı arttırmak için katkı olarak ilave amacıyla kullanılmaktadır.

1.3.5. Sülfometilasyon Reaksiyonu:

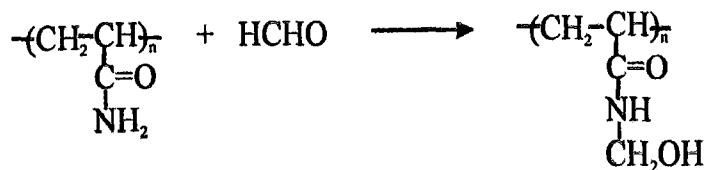
Amin veya amid bileşiğine sülfometil grubunun (-CH₂-SO₃R), su çıkışı ile bağlanması sonucu oluşan reaksiyondur. Üre ve melamin reçineleri gibi amino reçinelerinde oldukça yaygın şekilde uygulanan bir reaksiyondur.

Bu reaksiyon poliakrilamide de, formaldehid ve bisülfitle reaksiyon şeklinde uygulanarak poliakrilamidin anyonik türevi şeklinde modifiye poliakrilamidler elde edilmektedir.[10, 15]

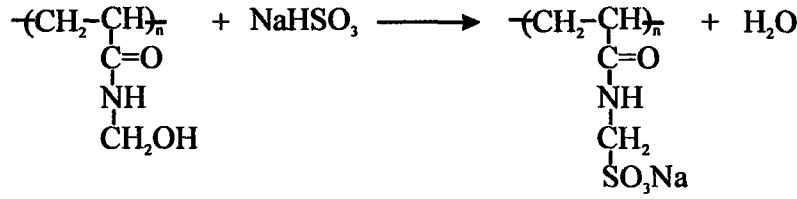


Sülfometilasyonda aşağıdaki dört ana reaksiyon sözkonusudur.

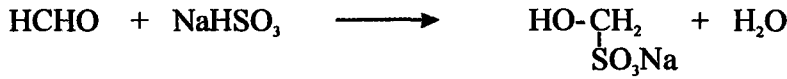
1) Poliakrilamid ortamdaki formaldehit ile reaksiyona girerek poli(N-hidroksimetilakrilamid) oluşturur.



2) Oluşan metilol bileşiği NaHSO_3 ile reaksiyona girerek, polimerin sülfometilasyon türevini oluşturur.



3) Formaldehit ile ortamdaki NaHSO_3 kendi aralarında kondenzasyona girerek sodyumhidroksimetansülfonat bileşiğini oluşturabilir. Bu reaksiyonun oluşması, düşük pH'larda daha olasıdır.



4) Oluşan sodyumhidroksimetansülfonat bileşiği, poliakrilamidle reaksiyona girip, su çıkışı ile sülfometilasyon türevlerini oluşturur.

Sülfometilasyon reaksiyonu tek ve iki kademeli olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilir. Tek kademeli proseste, poliakrilamid, formaldehit ve sodyum bisüfit birlikte reaktöre ilave edilir ve istenilen sıcaklıkta ve sürede reaksiyon gerçekleştirilir. İki kademeli proseste ise, önce hidroksimetilasyon kademesi yapıp, poli(N-metilolakrilamid) bileşiği elde edilir, takiben NaHSO_3 ilavesi ile sülfolama kademesi gerçekleştirilir.

Sülfometilasyon reaksiyonu pH'a çok bağlı bir reaksiyondur. A.M.Schiller ve arkadaşları düşük pH'larda bu reaksiyonun ihmal edilebilecek kadar az olduğunu, pH=10-12 arasında, aniden reaksiyon hızının arttığını belirtmişlerdir [10]. Düşük pH'larda 3 reaksiyonunun gerçekleştiğini, ancak ortamda çok az miktarda formaldehit ve bisüfitin 1 ve 2 reaksiyonuna göre tüketildiğini, 4 reaksiyonunun oluşmadığını göstermişlerdir. Bu nedenle, sülfometilasyon reaksiyonu, ortama bir miktar da NaOH ilave edilerek pH=12 civarında gerçekleştirilmektedir. Ancak NaHSO_3 yerine Na_2SO_3 kullanıldığında ise, sülfid iyonunun bisüfit ve hidroksil iyonuna hidroliz olması nedeni ile ortamda yeterli OH^- iyonu olacağından, pH'ı yükseltmek için NaOH ilavesine gerek kalmamaktadır.

Sülfometilasyon reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi üzerindeki incelemeler de, 50°C'a kadar olan sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda düşük dönüşümler elde edildiği, 70°C ve daha yüksek sıcaklıklarda ise yüksek dönüşümlere ulaşıldığını göstermiştir[10, 15]

Poliakrilamidin sülfometilasyon ürününde, sülfonat gruplarının yanısıra, karboksil gruplarının da bulunması, sülfometilasyon esnasında hidroliz reaksiyonunun da gerçekleştiğini göstermektedir [10,15]. Bununla birlikte 50°C'ın altındaki sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonu en düşük seviyede kalmakta, sıcaklıkla beraber bir artış göstermektedir. Buna göre maksimum sülfometil gruplu ve minimum karboksil gruplu poliakrilamid türevi için pH=12 civarında ve 50°C'da çalışmak uygundur.

Poliakrilamidin anyonik türevi olan sülfometilasyon ürünleri, su arıtımında dispersiyon maddesi olarak, doğal ve endüstriyel atıklarda flokülün ve koagülün olarak, sondaj çamuru katkısı ve toprak şartlandırıcı bileşikler olarak kullanılmaktadır[10].

1.4. ATIK SULARDAN METAL İYONLARINI UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Doğal sularda, bilhassa metal iyonlarından ileri gelen ve toksik etkiye neden olan kirliliğin artması, atık sulardan ağır metallerin giderilmesi için birçok yöntemin geliştirilmesi alanındaki çalışmaları teşvik etmiştir. Bunlar arasında;

- 1- İyon değiştirici reçine, karbon ve yün gibi çözünmeyen maddelerle reaksiyon veya yüzeyde adsorbsiyon.
- 2- Sodyum borohidrit veya hidrazin gibi daha aktif maddeler veya çözünebilir reaktiflerle indirgeme.
- 3- Alüminyum veya kalsiyum gibi iyonlarla flokülasyon.
- 4- Bakteriler kullanarak uzaklaştırma.
- 5- Sülfidler, ksantatlar gibi çözünebilir reaktiflerle çözünmeyen kompleksleri şeklinde çöktürme.

Bunların yanında ters ozmoz, elektrodializ, buharlaştırarak geri kazanma ve elektrokimyasal arıtma gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin gerek maliyet ve gerekse de uygulamadaki bazı problemleri nedeniyle kullanımları halen sınırlıdır.

Bir polielektrolit veya ligand yapıcı polimer kullanarak kompleksleme yolu ile metal uzaklaştırma ise özellikle son yıllarda uygulanan ve üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir yöntemdir[23, 32]. Bu yöntem, ortama, metal iyonu ile kompleks yapıcı suda çözünen bir polielektrolit veya çözünmeyen bir reçine ilave etmek şeklinde uygulanmaktadır. Ağır metal ile kompleks oluşturan polielektrolit veya reçine ortamdan filtrasyon yolu ile uzaklaştırılmakta ve takiben uygun yöntemlerle metal geri

kazanılabilmektedir. Bu yöntemin diğer metal uzaklaştırma yöntemlerine göre bazı avantajları mevcuttur:

- 1- Kompleks oluşturmuş reçine veya polielekrolitten, uygun bir asit kullanılarak metalin geri kazanımı daha basittir.
- 2- Atık çamurun hacmi bilinen kireç yöntemi ile kıyaslandığında daha azdır.
- 3- Atık çamur diğer bazik çökeltme işlemlerinde olduğu gibi peltemsi olmadığından, filtrasyon, santrifüjleme veya dekantasyon gibi işlemlerde kolaylık sağlar.
- 4- Bazı proseslerde, süspansiyon haldeki tanecikler, su arıtma işleminden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntem ile ise, bu taneciklerin büyük bir kısmı arıtma işlemi esnasında uzaklaştırılır.
- 5- Ağır metallerin bir alkali ile uzaklaştırılması işleminde, bazı metal hidroksitlerin, pH çok yükseldiğinde tekrar çözünmelerinden dolayı çok hassas bir pH kontrolü gereklidir. Bu yöntemde ise arıtma işlemi geniş bir pH aralığında gerçekleştirilmektedir.
- 6- Bazı kimyasal arıtma işlemlerinde, ağır metalleri uzaklaştırmak veya belirlenen limitin altına indirmek için aşırı miktarda reaktif gerekebilmektedir. Bu yöntemde ise, çok daha az miktarda reaktif yeterli olabilmektedir.

Polimerik ligand ile metal iyonunun uzaklaştırılmasında başarı sağlamak için bazı parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bunlar başlıca;

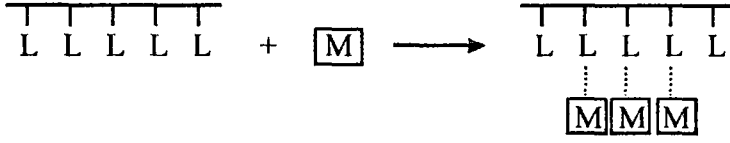
- a) Metal iyonunun bütün çözelti ligandları ile etkileşimi, ortamda bulunabilecek diğer metal iyonları ile etkileşimi, ligand değişimini ve redoks reaksiyonlarını da içine alan özel şartlar altındaki kimyasal davranışı.
- b) Reçine yapısındaki fonksiyonel grubun kimyasal yapısı.
- c) Polimerik yapının ayırma şartları altındaki şişme davranışı.
- d) Polimer ve çözelti arasındaki kinetik olaylar.
- e) İşlem pH'ı.

Polimer-metal kompleksi, polimerik ligand içeren ve merkezde bir metal atomunun polimer zinciri ile çevrelendiği bir yapıdır. Polimerik liganda bağlı olarak, polimer-metal kompleksi değişik ve önemli özellikler gösterir. Özellikle katalitik aktiviteleri, düşük molekül ağırlıklı metal kompleksinden farklıdır. Polimer-metal kompleksleri, genelde amin, heterosiklik azot, karboksilik asit, keton, fosfonik asit veya tiyol grubu içeren polimer ile metal iyonunun reaksiyonundan elde edilebilir. Polimer ligandı ile metal iyonunun veya metal kompleksinin reaksiyonu çeşitli yapılarla sonuçlanabilir. Bunlar yan grup, molekül içi ve/veya moleküller arası bağlanmış kompleksler şeklinde gösterilebilir.

1. Yan gruplardan bağlanmış kompleksler:

- a) Tek noktadan bağlı kompleksler:

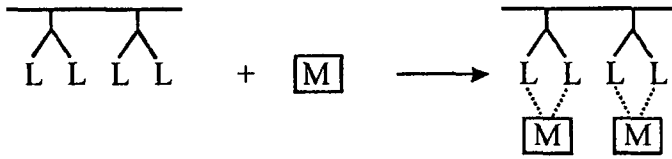
Metal iyonu veya metal kompleksi, kolaylıkla polimerik ligand ile yer değiştiren yalnızca bir liganda sahip olduğu zaman ve diğer bağlanma yerlerinde yer değiştirme olmadığı zaman tek noktadan bağlı yapı şeklinde oluşur.



Eğer metal iyonu veya metal kompleksi, ikiden fazla hareketli liganda sahip ise, reaksiyon şartlarına göre seçilen bir yapı ile tek noktadan bağlanma söz konusu olur, örneğin metal iyonu veya metal kompleksi ile polimer ligandı arasındaki reaksiyon metal iyonu veya metal kompleksinin aşırısında gerçekleşirse, metal iyonunun ikinci bir ligand ile bağlanması ihtimali azalacak ve tek noktadan bağlanmış yapı hakim olacaktır. Bu tip komplekslerin yapısı oldukça açıktır ve kompleks suda veya organik çözücünde çözülebilir. Bu tip komplekslere örnek olarak poli(4-vinilpiridin)'in kobalt iyonu ile verdiği polimer-metal kompleksi gösterilebilir[33, 34].

b) Birden fazla noktadan bağlanmış kompleksler:

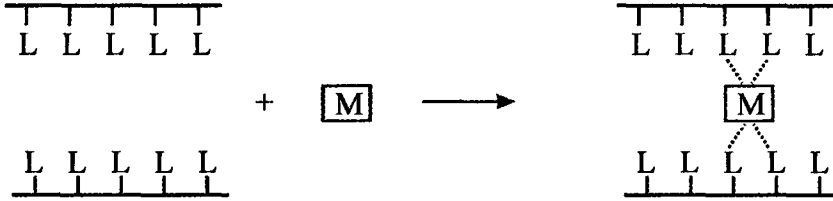
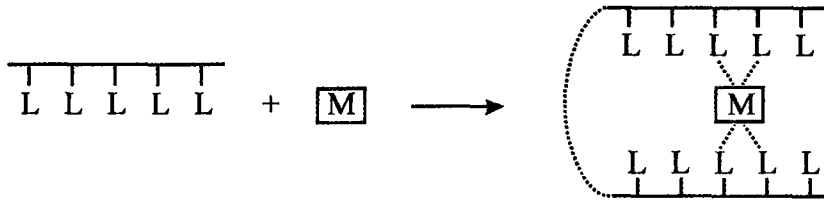
Polimere bağlı olan grup birden fazla kompleks yapabilen liganda sahip olduğu zaman, belli yapıda metal kompleksi oluşur ve bu yapıdan yüksek stabilite beklenir. Kompleks yapıcı gruplar çoğu zaman, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ve $=\text{N}-\text{C}=\text{S}$ şeklinde olabilir.



Bu yapıdaki polimer ligandların çoğu, çapraz bağlı metal bağlayıcı reçine olarak kullanılır. En çok bilinen örneği, iminodiasetik asit tipi grup içeren çapraz bağlı polistiren reçinelerdir[35]. Bundan başka, etilendiamin, asetilendiamin veya trietilen tetramin gibi poliamin ligandlar da iyi sonuç veren kompleksleme vasıtalarıdır [36-38]

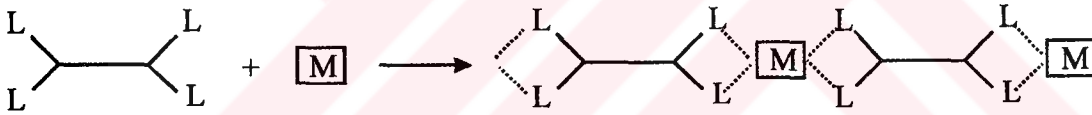
2. Molekül içi ve/veya moleküller arası bağlarla bağlanmış kompleksler:

Polimer ligandının metal iyonları ile reaksiyonu sık sık molekül içi ve/veya moleküller arası bağlanma ile sonuçlanabilir.



Oluşan polimer-metal kompleksinin koordinasyon yapısı, bu durumda tam olarak belirgin değildir ve polimer kompleksi bazen suda veya organik çözücülerde çözünmez. Çoğu zaman, molekül içi veya moleküller arası bağlanmayı ayırt etmek çok güçtür. Bu tip polimer komplekse en basit örnek, polivinilalkol- Cu^{2+} kompleksidir[39].

Bundan başka, bifonksiyonel ligandlar metal iyonları ile, ikiden fazla hareketli liganda sahip bir kompleks oluşturdıklarında, metal iyonu köprüleri üzerinden bir polimer kompleksi oluşur.



1.5. ÇEŞİTLİ TİPTEKİ MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLER VE AKRİLİK POLİMERLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Modifiye poliakrilamidler , daha önce de belirtildiği gibi, gerek ana polimer zincirindeki komşu grupların reaksiyonu, gerekse de fonksiyonel gruplara sahip monomerlerin kopolimerizasyonu ile elde edilebilmektedir. Bu konuda son 25 yılda yapılmış çalışmalar incelendiğinde, bir kısmında, zincirsel poliakrilamidin bazı modifikasyon reaksiyonlarına rastlanırken[10,15], bir kısmında da 2-hidroksietilmetakrilat, metakrilamidopropiltrimetil amonyom klorür gibi anyonik monomerlerle yapılan hidrojel şeklindeki kopolimerlerin eldesine rastlanmıştır[40-43]. Bunun yanında, çeşitli polimer ligandları ile metal adsorpsiyonunun incelendiği birkaç çalışmaya da rastlanmıştır[44-47]. Çapraz bağlı poliakrilamid ile ilgili olarak ise, yalnızca etilendiamin ve heksametilendiamin bileşiği kullanılarak transamidasyon reaksiyonunun uygulandığı modifikasyona rastlanmıştır[17-19], çalışmamızda gerçekleştirmiş olduğumuz diğer modifikasyon reaksiyonları ile ve bu modifiye poliakrilamidlerin metal katyonları içeren çözeltilerdeki davranışlarının ve selektivitelerinin incelendiğine ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

1956 yılında A.M.Schiller ve T.J.Suen tarafından gerçekleştirilen poliakrilamidin çeşitli reaksiyonlara sokularak iyonik türevlerinin elde edildiği çalışmalar daha sonraki pek çok araştırmacı için bir kaynak olmuştur. Bu çalışmada, araştırmacılar zincirsel poliakrilamidi sulu ortamda, Mannich, Hofmann ve sülfometilasyon reaksiyonlarına tabi tutarak, poliakrilamidin katyonik ve anyonik türevlerini elde etmişler ve her bir reaksiyon için reaksiyon şartlarını (reaktif miktarı, sıcaklık, süre vb.)incelemişlerdir [10].

K.Dusek ve J.Janacek, 1975 yılında yaptıkları çalışmada, 2-hidroksietil metakrilatı, akrilamid ve metakrilamidle kopolimerizasyona tabi tutarak hidrofilik jeller elde etmiş, şişme kabiliyetini ve mekanik özelliklerini kimyasal bileşime ve hazırlama şartlarına bağlı olarak incelemişlerdir [40].

1977 yılında yapılmış bir çalışmada, E.Kalalova ve arkadaşları etilendimetakrilat- glisidil akrilat kopolimerini etanolamin, etilamin ve dietilamin ile reaksiyona sokmuşlar ve elde ettikleri polimerler ile ayrı ayrı Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının kompleks oluşumunu incelemişlerdir. Etkinlik sırasının $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ şeklinde azaldığını gözlemişlerdir. Metallerin, polimerdeki amin grupları yanısıra OH gruplarını ve H_2O moleküllerini kullanarak da kompleks oluşturduğunu ifade etmişlerdir [37].

Kalalova ve arkadaşlarının yine aynı yılda yaptığı bir diğer çalışmada ise, etilendimetakrilat- glisidil akrilat kopolimerinin etilendiamin ile reaksiyon ürününün, Cu^{2+} iyonu ile verdiği kompleksleri kondüktometrik, potansiyometrik ve IR, UV

spektrofotometreleri ile incelemişler, Cu^{2+} iyonunun ortamdaki amin grupları ile bağ oluşturduğunu açıklamışlardır.[38]

W.E.Rayford ve arkadaşları, 1979 yılında yaptıkları çalışmada, akrilonitril ile nişastayı graft kopolimerizasyonuna tabi tutmuşlar, nitril gruplarının da karboksamid ve karboksilat gruplarına dönüştürülmesi ile mevcut grupların Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkisini incelemişlerdir. Her bir metal iyonunun ayrı ayrı uzaklaştırılmasının incelendiği bu çalışmada, karboksil gruplarının miktarının artışı ve pH'nın yükselmesi ile daha etkin bir uzaklaştırma sağlandığını gözlemişler ve 30-60 dakikalık bir sürenin yeterli olduğunu tesbit etmişlerdir.[44]

H.Tanaka, 1979 yılında yaptığı çalışmada, zincirsel yapıdaki poliakrilamide Hofmann reaksiyonu uygulayarak polivinilamin yapısında polimerler elde etmiş, reaksiyon şartlarının özellikle NaOCl konsantrasyonunun, reaksiyon üzerindeki etkisini incelemiştir. NaOCl/PAAm oranının belli bir değere kadar artışı ile, amin grubu miktarında da artış olduğunu, yine NaOH miktarının artması ile polimerdeki amin grubunun arttığını, ancak yüksek konsantrasyonlardaki NaOH miktarları ile polimer zincirinde kopmalar olduğunu ve polimer çözeltisinin viskozitesinin düştüğünü ifade etmiştir. -10°C ile 50°C arasındaki bir seri değişik sıcaklıkların denendiği reaksiyonlarla da sıcaklığın artması ile amin miktarında azalma olduğunu tespit etmiştir[46].

H.Kawaguchi ve arkadaşları, 1981 yılında yaptıkları çalışmada, stiren-akrilamid lateksini, NaOCl ve NaOH ile, 70°C da Hofmann reaksiyonuna tabii tutarak, aynı zamanda amin, karboksil ve reaksiyona girmemiş amid grubu içeren amfoterik yapıda bir lateks elde etmişlerdir. Amin gruplarının miktarının düşük sıcaklıkta ve artan NaOCl miktarı ile belli bir değere kadar arttığını ve karboksil grubu miktarının ise pek etkilenmediğini açıklamışlardır[47].

R.H.Pelton, 1984 yılında yaptığı bir çalışmada, zincirsel poliakrilamide pH=10 da 25°C da dimetilamin ve formaldehit ile Mannich reaksiyonunu uygulamış ve kationik yapıda suda çözünür polimerler elde etmiştir. Takiben, 30°C da dimetilsülfat ile reaksiyona sokup kuaternize kationik poliakrilamid elde etmiş, potansiyometrik ve koloidal titrasyon ile mevcut grupların analizini yaparak reaksiyon şartlarını araştırmıştır. 3.5-5.0 g/l PAAm çözeltisi ile, pH=10 da, 25°C da ve 16 saat reaksiyon süresi ile en iyi dönüşümün, formaldehit/dimetilamin molar oranı 0.93 olduğunda elde edildiğini belirtmiştir[48].

Yine modifikasyon reaksiyonlarının ele alındığı çalışmalardan biri de, H.Kawaguchi ve arkadaşları tarafından 1984 yılında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar stiren-akrilamid kopolimer lateksini hidroliz, Hofmann, Mannich ve sülfometilasyon

reaksiyonlarına tabi tutarak hidroliz kinetiğini ve diğer reaksiyon şartlarını incelemişlerdir. Hofmann ve Mannich reaksiyonu ile, polimer zincirinde primer amin ve kuaterner amin gruplarının yanısıra reaksiyon şartlarına bağlı olarak, hidroliz reaksiyonu dolayısıyla karboksil gruplarının da oluştuğunu ve amfoterik bir lateks elde edildiğini açıklamışlardır[15].

H.Tanaka ve L.Ödberg, 1989 yılında yaptıkları çalışmada, zincirsel poliakrilamidin Hofmann reaksiyonu esnasında, ortama kolin klorür ilave ederek aynı zamanda primer ve kuaterner amin grubu içeren katyonik polimerler elde etmişlerdir. Reaksiyon üzerinde, sodyum hipoklorit, sodyum hidroksit, kolin klorür konsantrasyonu ve iki farklı sıcaklığın (0°C ve 20°C) etkisinin incelendiği çalışmada, reaksiyonun 20°C da 60 dakikada %90 tamamlandığını ve aminasyonun %70'in üzerinde olduğunu, primer ve kuaterner amin gruplarının miktarının ise sodyum hipoklorit, sodyum hidroksit, kolin klorür oranının değiştirilmesi ile değişeceğini, ayrıca belli bir değerin altındaki NaOH konsantrasyonlarında jelasyonun gerçekleşeceğini ifade etmişlerdir[25].

A.G.Latha ve arkadaşları, 1991 yılında yaptıkları çalışmada, karşıt bağlanma vasıtası olarak N,N-metilen bisakrilamidi kullanarak çapraz bağlı poliakrilamid elde etmiş, takiben susuz ortamda, 90°C da, 8 saat etilendiaminle transamidasyon reaksiyonu ile, poli(N-2-aminoetilakrilamid) elde etmişlerdir. Çapraz bağlanma vasıtasının miktarının, amin kapasitesi ve şişme özelliği üzerindeki etkisini incelemişler, ayrıca bu polimerlerin pH değişimi ile ayrı ayrı Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını tutma kapasitelerindeki değişimi araştırmışlardır[19].

B.Mathew ve arkadaşları da, 1992 yılında yaptıkları çalışmada, akrilamidi çeşitli oranlarda divinil benzen, N,N'-metilenbisakrilamid ve tetraetilenglikol diakrilat ile reaksiyona sokarak, çeşitli çapraz bağlanma derecelerinde kopolimerler elde etmişler ve bunların etilendiamin ile reaksiyonu ile de poli(N-2-aminoetilakrilamid) elde etmişlerdir. Amin fonksiyonel gruplu bu polimerleri Cu^{2+} metal iyonu ile kompleks oluşturarak ısı ile bozunma davranışlarını incelemişlerdir. Divinil benzen ve N,N'-metilenbisakrilamid ile çapraz bağlı polimerlerin Cu komplekslerinin ısıl kararlılığının, polimerlerin yapısına ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olduğunu, N,N'-metilenbisakrilamid ile çapraz bağlanmış polimerlerin, divinil benzene nazaran daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğunu ve metal kompleksli polimerlerin metal ile kompleks oluşturmayanlara nazaran daha düşük ısıl kararlılık gösterdiğini ifade etmişlerdir[49].

H.Tbal ve arkadaşları, 1992 yılında yaptıkları bir çalışmada, N-vinil t-butil karbamati divinil benzen ve etilenglikoldimetakrilat kullanarak, çeşitli monomerlerle (stiren, metil metakrilat ve metakrilik asit) reaksiyonlarıyla amin ve karboksil gruplu çapraz bağlı polimerler elde etmişler ve bunların ayrı ayrı Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} metal

katyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliğini ve pH'a karşı metal iyonu tutma kapasitelerinin değişimini incelemişlerdir. Amin gruplu reçinelerin Cu^{2+} iyonunu uzaklaştırmada etkin, karboksil grupluların ise, Pb^{2+} iyonuna karşı etkin olduğunu gözlemişlerdir[50.]

B.W.Zhang ve arkadaşları, 1993 yılında yaptıkları çalışmada, nişasta ile akrilonitrili graft polimerizasyonuna tabi tutmuşlar, takiben hidroksilamin hidroklorür ile amidoksim grubu içeren modifiye nişasta polimeri elde etmişlerdir. Bu polimerin, çeşitli pH'larda ayrı ayrı Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliğini incelemişlerdir. Ve pH=5' te metal iyonu uzaklaştırma etkinliğinin $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ şeklinde azaldığını tesbit etmişlerdir[51].

D.W.Fong ve D.J.Kowalski, 1993 yılında yaptıkları çalışmada, Mannich reaksiyonu esnasında oluşan çapraz bağlanmanın yapısını açıklayabilmek amacı ile, zincirsel poliakrilamid çözeltisini, NaOH'li ortamda çözölmüş paraformaldehit çözeltisi ile reaksiyona sokarak N-metilolakrilamid polimerini elde etmişlerdir. Amid/formaldehit oranı 25/1 olacak şekilde, 25°C da çalışmışlardır. Düşük pH'larda, hem molekül içi, hem de moleküller arası metilenbisamid oluşumundan dolayı çapraz bağlanma olduğunu, yüksek pH'larda ise böyle bir duruma rastlanmadığını belirtmişlerdir[52].

L.Jose ve arkadaşları, 1993 yılında yaptıkları çalışmada, çeşitli oranlarda trietilenglikoldimetakrilat ile çapraz bağlı poliakrilamid elde etmişler, takiben susuz ortamda, 100°C'da, 9 saat etilendiamin ile transamidasyon reaksiyonu ile poli(N-2-aminoetilakrilamid) elde ederek, Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşturup e.p.r. spektrumlarını incelemişlerdir. Polimer Cu komplekslerindeki, Cu^{2+} iyonu ile bağlanmanın, poliakrilamid yapısındaki çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak değiştiğini ve e.p.r. spektrumlarından da Cu^{2+} komplekslerinin hemen hemen tetragonal şekilde oluştuğunu ve Cu-N bağının kovalentlik ölçüsünün yine polimerdeki çapraz bağ derecesine göre değiştiğini ifade etmişlerdir[17].

B.Mathew ve V.N.R.Pillai, 1993 yılında çeşitli oranlarda, divinil benzen kullanarak çapraz bağlı poliakrilamid elde etmiş, takiben susuz ortamda, 100°C'da, 9 saat etilendiamin ile transamidasyon reaksiyonu ile poli(N-2- aminoetilakrilamid) elde etmişlerdir. Bu polimerlerin şişme denge değerlerini, ayrı ayrı Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları ile metal tutma kapasitelerini, infrared spektrumlarını, e.s.r. spektrumlarını, ısıl bozunma davranışlarını incelemişler ve adsorpsiyon üzerinde kinetik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir[18].

Michael Kremer ve arkadaşları, 1994 yılında, katyonik, akrilamid bazlı hidrojel eldesinde MSE (Mixed-solute-exclusion) tekniğini kullanmışlar ve gözenek büyüklüğü dağılımının artan başlangıç monomer konsantrasyonu ve çapraz bağlanma vasıtası / monomer oranı ile daha küçük gözenek büyüklüğüne doğru kaydığını ifade etmişlerdir[41].

Ke-Jun Yao ve Weng-Jing Zhou, 1994 yılında, akrilamidi, sodyum allil sülfonat ve sodyum akrilat gibi anyonik monomerler ile N,N'-metilenbisakrilamid kullanarak, persülfat başlatıcılığında kopolimerizasyon reaksiyonuna sokarak jeller elde etmiş, çapraz bağlanma derecesi, pH, sıcaklık ve iyonik grup miktarı ($-CO_2Na$ ve $-SO_3Na$) ile şişme özelliğini karşılaştırmışlardır. Şişme özelliğinin iyonik grup miktarı ile arttığını, çapraz bağlanma derecesi ile azaldığını ve karboksil grubu miktarının artması ile de polimerin ısısal kararlılığının arttığını tesbit etmişlerdir[42].

John P.Baker ve arkadaşları, 1994 yılında, akrilamid ile metakrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (MAPTAK) ve N,N'-metilenbisakrilamid kullanarak katyonik yapıda akrilamid hidrojjelleri elde etmişler ve polimerlerin şişme özelliklerini başlangıç toplam monomer konsantrasyonu ve iyonik güce bağlı olarak incelemişlerdir[43].

B.N.Kolarz ve arkadaşları, 1994 yılında yaptıkları çalışmada, akrilonitril-divinil benzen kopolimerini, alkali ortamda, aminoguanidin tuzu ile ısıtmışlar, nitril gruplarının aminoliz ve hidrolizi, asetil gruplarının hidrolizi ile guanidil ve karboksil grubu içeren amfoterik yapıda reçine elde etmişlerdir. Bu polimerlerin değişik pH'larda ($pH=3-8$) Cu^{2+} iyonunu uzaklaştırmadaki etkinliğini incelemişler, düşük pH'arda karboksil grubunun kompleks oluşturmada etkin olduğunu, $pH=3-8$ aralığında karboksil ve guanidil gruplarının beraber kompleks oluşturduğunu, $pH>9$ 'da ise Cu^{2+} iyonu etrafında üç veya dört azot atomu vasıtasıyla kompleks oluşturduğunu tesbit etmişlerdir[45].

M.C.Chandy ve V.N.R.Pillai, 1995 yılında, akrilamidi tetraetilenglikoldiakrilat, trietilenglikoldimetakrilat, N,N'-metilenbisakrilamid ve divinil benzen ile çeşitli oranlarda polimerize ederek, çeşitli derecelerde çapraz bağlı polimerler elde etmişlerdir. Takiben etilendiamin ve heksametilendiamin ile transamidasyon reaksiyonu sonucunda, sırasıyla poli(2-N-aminoetilakrilamid) ve poli(2-N-aminoheksilakrilamid) elde etmişlerdir. Daha sonra bu amino reçinelerini N-benzoil glisin 4-nitrofenil ester ile aminoliz reaksiyonuna tabi tutmuşlar ve bu polimerlerin morfolojik özelliklerini, ısısal davranışlarını ve şişme özelliklerini incelemişlerdir[53].

Z.Matejka ve Z.Zitkova, 1997 yılında yaptıkları çalışmada, oligoetilenamin üniteleri içeren ticari akrilamid reçineleri ile, EDTA-metal komplekslerinden ağır metal

katyonlarının tutulmasını incelemişlerdir. Bu amaçla, etilendiamin, dietilentriamin, trietilentetramin, tetraetilenpentamin ve pentaetilenheksamın fonksiyonel grupları içeren reçineler ile EDTA ile kompleks oluşturmuş formundan Cu metalinin geri adsorpsiyonunu çeşitli pH'larda (pH=6-11), çeşitli EDTA:Cu oranlarında incelemişler ve trietilentetramin, tetraetilenpentamin ve pentaetilenheksamın fonksiyonel grupları içeren reçinelerin en iyi sonuçları gösterdiğini tesbit etmişlerdir[54].

B.L.Rivas ve arkadaşları, 1997 yılında yaptıkları çalışmada ise, (2-(metakriloksiloksi)etil)trimetil amonyum klorürü, amonyum peroksidisülfat ve N,N'-metilen bisakrilamid varlığında polimerize ederek çapraz bağlı reçineler elde etmişlerdir. Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ve U^{4+} katyonlarının bulunduğu ortamdan metal adsorpsiyonunu incelemişler, pH=2'de Hg^{2+} için daha etkin bir adsorpsiyon gözlemişler ve Hg^{2+} - Cd^{2+} , Hg^{2+} - Zn^{2+} , Hg^{2+} - Pb^{2+} ve Hg^{2+} - Cr^{3+} ikili sistemlerinin adsorpsiyonunda pH etkisini incelemişlerdir[55].

1997 yılında yapılan bir diğer çalışmada da, B.L.Rivas ve I.M.Villoslada, sıvı faz polimer sisteminde alıkonma tekniğini kullanarak, suda çözünür polimerler ile, poliakrilik asit- Ni^{2+} , poliakrilik asit- Co^{2+} sistemleri için alıkonma profillerini çıkarmışlar ve teorik bağıntılar vasıtasıyla dissosiyasyon sabitlerini elde etmişlerdir[56].

B.L.Rivas ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada ise, çapraz bağlı poli(akrilamidoglikolik asit) polimeri ile Cd, Zn, Hg, Pb, Cr metallerinin sulu ortamdan çeşitli pH'larda (pH=1-5) adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyonun 5-10 dakika içinde gerçekleştiğini tesbit etmişlerdir[57].

1998 yılında yine B.L.Rivas ve arkadaşları, suda çözünür polimerler olan poli(N-maleil glisin) ve poli(N-maleil glisin-akrilik asit) polimerlerinin Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonları ile oluşturdukları komplekslerin ısısal kararlılıklarını incelemişlerdir. Kopolimer-metal iyonu komplekslerini, yine sıvı faz polimer sisteminde alıkonma tekniğini kullanarak incelemişler, elde edilen metal komplekslerinin termogravimetrik eğrilerini elde ederek aktivasyon enerjisini ve reaksiyonun mertebesini tayin etmişlerdir[58].

Yine, B.L.Rivas ve G.V.Sequel tarafından 1998 yılında gerçekleştirilen çalışmada araştırmacılar, sulu çözeltide akrilik asit- akrilamid kopolimeri ile Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının suda ve yaygın organik çözücülerde çözünmeyen polişelatlarını elde etmişler ve bunların yapılarını FTIR spektroskopisi ve termogravimetri ile aydınlatmaya çalışmışlar ve iletkenliklerini incelemişler, akrilik asit- akrilamid kopolimerinin yarı iletken davranış gösterdiğini tesbit etmişlerdir[59].

1998 yılında yapılmış bir diğer çalışmada ise, yine B.L.Rivas ve I.M.Villoslada, sıvı faz sisteminde alıkonma tekniğini kullanarak, suda çözünür poliakrilamid, poli(akrilamid-akrilikasit), poli(N-N dimetilakrilamid) polimerlerinin Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonları ile oluşturdıkları komplekslerin özelliklerini incelemişlerdir. Poliakrilik asitin Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} iyonları dışında diğer tüm iyonlarla alıkonulma kapasitesinin %100 olduğunu, poliakrilamidin ise etkin olmadığını, poliakrilamid ilavesinin Co^{2+} ve Ni^{2+} metali için alıkonma kapasitesini %60, Zn^{2+} için ise %70'e düşürdüğünü, aynı etkinin poli(N,N-dimetilakrilamid) ile de gözlemlendiğini tesbit etmişlerdir[60].

Bu çalışmada ise, sulu çözeltide ve metanol-su karışımında hazırlanan çapraz bağlı poliakrilamidlere ve kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamidlere, farklı amin bileşikleri kullanılarak (etilendiamin, dietilentriamin ve trietilentetramin) son 25 yılda kaynaklarda rastlanmayan Mannich, transamidasyon, Hofmann ve sülfometilasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek çeşitli fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı modifiye poliakrilamidler elde edilmiştir. Bu polimerlerin çeşitli pH'larda tek başına Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide ve üçlü metal iyonları karışımını (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) birarada içeren çözeltide metal iyonu tutma kapasiteleri tesbit edilerek, polimerlerin sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasındaki kullanımları ve seçicilikleri incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. KİMYASAL MADDELER

Denemelerde kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck ürünü olup akrilamid ve N,N'-metilenbisakrilamid “for synthesis”, diğer maddeler ise “pure” veya “extra pure” saflıktadır. Polimerleri çöktürmek için kullanılan metanol ve isopropil alkol ise teknik saflıktadır. Zincirsel poliakrilamid, American Cyanamid Co. ürünü olup, $\bar{M}_v = 2300000$ 'dir. NaOCl ise ticari olup % 5.04 oranında NaOCl içermektedir. Su, polimerizasyon deneylerinde bidestile, diğer denemelerde ise destile olarak kullanılmıştır.

2.2. REAKSİYON SİSTEMİ

Çapraz bağlı poliakrilamidlerin ve modifiye poliakrilamidlerin tümünün üretiminde, aşağıda belirtilen reaksiyon sistemi kullanılmıştır.

Reaksiyonlar, beş boyunlu, şilifli cam rektör sisteminde gerçekleştirilmiş, reaktör hacmi, reaksiyon şarjının miktarına bağlı olarak 250, 500, 1000ml olarak değiştirilmiştir. Karıştırma 300 devir/dakika hızla bir mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Boyunlardan birisine geri soğutucu, diğerine termometre takılmış, bir diğer boyun ise reaksiyon ortamına gerekli ilaveleri yapmak veya örnek almak amacıyla kullanılmıştır. Isıtma, reaktörün içerisine yerleştirildiği bir su banyosu ile sağlanmış ve sıcaklık kontrolü bir kontakt termometre-röle sistemiyle ± 1 °C hassasiyetle gerçekleştirilmiştir. Reaktörün bir boynu da polimerizasyon reaksiyonlarının azot gazı akımında yapılmasını sağlamak amacıyla gaz girişi olarak kullanılmıştır. Azot gazı mevcut olabilecek oksijeni gidermek amacıyla, pirogallol çözeltisinden geçirildikten sonra reaksiyon ortamına gönderilmiştir. Modifikasyon reaksiyonlarında ise azot gazı kullanılmamıştır. Polimerizasyon reaksiyonlarında ürünü reaktörden kolayca alabilmek amacıyla kapaklı reaktör sistemi kullanılmıştır. Susuz ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonlarında ise karıştırma manyetik olarak sağlanmıştır.

2.3. YÖNTEMLER

2.3.1. Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Daha sonra Tartışma ve Sonuç kısmında anlatılacağı gibi, çalışmada gerçekleştirilen ön denemelerden, çapraz bağlı modifiye poliakrilamidlerin metal

iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasındaki uygulamanın zincirsel yapıdaki poliakrilamidlere nazaran daha kolay olmasının belirlenmesi, çapraz bağlı poliakrilamidler ile çalışmanın daha güncel olması ve kaynaklarda çapraz bağlı poliakrilamid ile modifikasyon reaksiyonlarında transamidasyon reaksiyonu hariç diğer modifikasyon reaksiyonlarına rastlanmaması nedeni ile çapraz bağlı poliakrilamid ile çalışılmıştır. Modifikasyon reaksiyonlarında kullanılan çapraz bağlı poliakrilamid, akrilamid (AAM) ve N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) monomerleri kullanılarak aşağıda belirtilen yöntemlerle iki tipte hazırlanmıştır.

2.3.1.1. Sulu Çözeltide Polimerizasyon İle Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretimi

Kaynaklarda belirtildiği şekilde[19], reaksiyonda bidestile su içerisinde ½ saat azot gazı geçirilmiş, takiben reaktöre AAM ve NMBA ilave edilerek, 50°C a ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta K₂S₂O₈-KHSO₃ başlatıcı sistemi ilave edilerek, reaksiyona 5 dakika devam edilmiştir. Bu süre sonunda, jellenen ürün reaktörden alınmış, blenderde parçalanıp su ile yıkanarak süzölmüş, takiben yine blenderde metanol ile yıkandıktan sonra, süzülerek vakum etüvünde 30°C ta kurutulmuştur. Süzme işlemlerinde elde edilen çözeltiler bir araya toplanmış ve monomer tayini[61] yapılarak reaksiyon dönüşümü hesaplanmıştır. Polimerde % şişme denge değeri tayini yapılmıştır. Ürün, Mannich, transamidasyon ve Hofmann reaksiyonlarında kullanılmıştır.

2.3.1.2. Metanol-Su Karışımı İçerisinde Polimerizasyon İle Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretimi

Bölüm 1.2.'de belirtildiği gibi daha büyük gözeneklere sahip jel yapıda poliakrilamid üretimi amacıyla polimerizasyon hacimce 1:1 oranında metanol-su karışımında yapılmıştır. Reaksiyon 2.3.1.1.'de anlatıldığı şekilde yürütülerek, ürün aynı şekilde saflandırılmıştır. Reaksiyon dönüşümü ve % şişme denge değeri tayin edilmiştir. Bu polimer doğrudan Mannich ve sülfometilasyon reaksiyonlarında ve kısmen hidrolizlenerek de Mannich reaksiyonlarında kullanılmıştır.

2.3.1.3. Kısmen Hidrolizlenmiş Çapraz Bağlı Poliakrilamid Üretimi

Mannich reaksiyonunun gerçekleştirildiği bir denemede kullanılmak üzere kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamid üretilmiştir. Bu amaçla 2.3.1.2.'de anlatıldığı şekilde hazırlanan çapraz bağlı poliakrilamid, polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 0.3 mol NaOH kullanılarak, hidrolizlenmiştir. Reaksiyonda, çapraz bağlı poliakrilamid önce destile suda şişirilmiştir takiben NaOH ilave edilerek 50°C a ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon karışımı blenderde

metanol ilavesi ile parçalanarak, polimerler alkali kalmayınca kadar önce destile su ile, takiben metanolla yıkanarak, süzölmüş ve vakum etüvünde 30°C da kurutulmuştur. Hidroliz %'si ve % şişme denge değeri tayinleri yapılmıştır.

2.3.2. Modifiye Poliakrilamidlerin Üretiminde Kullanılan Yöntemler

2.3.2.1. Mannich Reaksiyonu

Üretim yönteminin, reaktif miktarlarının, reaksiyon şartlarının (sıcaklık, süre, pH vb.) ve saflandırma yönteminin araştırıldığı ön denemelerde, daha sonra tartışma ve sonuç kısmında anlatılacağı gibi, zincirsel yapıdaki poliakrilamidle çalışılmış ve önce hidroksimetilasyon sonra aminasyon olmak üzere iki kademeli çalışmanın, reaksiyonu aşırı amin miktarı ile yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede gerçekleştirmenin daha yüksek amin indisine ve şişme denge değerine sahip ürünler verdiği, polimerin saflandırılmasında ise, en uygun yöntemin vakum etüvünde veya dondurarak kurutmadan ziyade metanolla çöktürüp takiben suyla yıkama olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, çapraz bağlı poliakrilamid ile yapılan reaksiyonlar değişik miktarda amin kullanılarak, değişik sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir, takiben en iyi sonucun gözlemlendiği reaksiyon şartlarında farklı amin bileşikleri kullanılarak da çalışılmıştır. Bu reaksiyonlarda iki grup deneme yapılmıştır. 1. grup deneylerde 2.3.1.1'deki ve 2.3.1.2'deki gibi hazırlanan polimerler, 2. grup deneylerde ise 2.3.1.3'deki gibi hazırlanan polimerler kullanılmıştır. Her iki grup denemelerde de aşağıda anlatılan reaksiyon yöntemi kullanılıp, ürünler aynı şekilde saflandırılmış ve analizi yapılmıştır.

2.3.2.1.1. Çapraz Bağlı Poliakrilamidden Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Üretimi

Yukarıda da belirtildiği gibi, Mannich reaksiyonları iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. 2.3.1.1.'de belirtilen çapraz bağlı poliakrilamid ile önce formaldehit ile hidroksimetilasyon, takiben de amin ilavesi ile aminasyon yapılmıştır. Amin bileşiği olarak etilendiamin (EDA), dietilentriamin (DETA) ve trietilentetramin (TETA) kullanılmıştır. Reaksiyonlarda, polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 0.8 mol CH_2O kullanılmıştır. Amin miktarı ise, EDA nin kullanıldığı reaksiyonlarda 3.2 ve 12 mol alınmıştır. Yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlara göre reaksiyonlar 50°C ve 90°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta, 3 ve 9 saat olmak üzere iki farklı sürede, DETA ve TETA durumunda ise 12 mol amin kullanılarak 90°C da, 9 saatte reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bir deneme de 2.3.1.2.'deki gibi hazırlanan polimer kullanılarak 12 mol EDA ile 90°C da 9 saat sürede reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Önce çapraz bağlı poliakrilamid ve destile su reaktöre yüklenmiş ve polimerin şişmesi sağlanmıştır. Daha sonra, 0.1N NaOH ilavesi ile pH=7.0 olduktan sonra ortama CH_2O ilave edilmiştir. 25°C da karıştırılarak 3 saat reaksiyona devam edilmiştir. Bu süre sonunda alınan örneklerde formaldehit tayini yapılmıştır.[62] Takiben reaktöre amin ilave edilerek karışım belirtilen reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklıkta sabit tutularak, belirtilen sürelerde reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon karışımı metanol içerisine dökülüp, blenderde parçalandıktan sonra, polimerler, ninhidrin yöntemi[63] ile amin testi yapılarak amin kalmayıncaya kadar destile su ile yıkanmıştır. Tekrar metanol ile yıkanarak süzülüş ve vakum etüvünde 30°C da kurutulmuştur. Ürünlerde, amin indisi, % hidroksimetil grubu ve % şişme denge değeri tayini yapılmıştır.

2.3.2.1.2. Kısmen Hidrolizlenmiş Çapraz Bağlı Poliakrilamidden Mannich Reaksiyonu Ürünün Üretimi

2.3.1.3.' de belirtildiği şekilde hazırlanan kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide Mannich reaksiyonu uygulanmıştır. Polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 0.8 mol CH_2O ve 12 mol EDA kullanılmıştır.

Hidroliz ürünü önce destile su ile şişirilmiştir, takiben pH=7 de CH_2O ilave edilerek önce hidroksimetilasyon reaksiyonu yapılmıştır. Takiben amin ilavesi ile 90°C da 9 saat aminasyon gerçekleştirilmiştir. Ürünler 2.3.2.1.1.'de anlatıldığı gibi saflandırılarak, bazik grup, % hidroksimetil grubu ve % şişme denge değeri tayinleri yapılmıştır.

2.3.2.2. Transamidasyon Reaksiyonu

Bu gruptaki çalışmalarda da öncelikle, reaktif miktarının ve reaksiyon şartlarının (sıcaklık, süre vb.) elde edilen ürünün amin indisine ve diğer özelliklerine etkisini incelemek için ön denemeler yapılmıştır. Daha sonra Tartışma ve Sonuç kısmında anlatılacağı gibi, bu denemelerden elde edilen sonuçlar ışığında, transamidasyon reaksiyonları 2 grup deneme şeklinde gerçekleştirilmiştir. 1. grup denemelerde, çapraz bağlı poliakrilamid sulu ortamda şişirilerek reaksiyon gerçekleştirilmiş, 2. grup denemelerde ise, zincirsel poliakrilamid suda çözülmeden katı halde doğrudan amin ilavesi ile reaksiyona tabi tutulmuş ve transamidasyon katı-sıvı faz reaksiyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir.

2.3.2.2.1. Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Üretimi

Reaksiyonlar, polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 3.2 ve 12 mol olmak üzere iki farklı amin miktarı ile EDA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ise 50°C ve 90°C, reaksiyon süresi ise 3 ve 9 saattir. DETA kullanıldığında ise reaksiyon 12 mol amin miktarı ile 90°C da 9 saatte gerçekleştirilmiştir.

Bölüm 2.3.1.1.'deki gibi hazırlanan çapraz bağlı poliakrilamid ve destile su reaktöre yüklenerek polimer şişirilmiş, amin ilave edilerek belirtilen reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklıkta belirli süre reaksiyona devam edilmiştir. Ürünler yine 2.3.2.1.1.'de anlatıldığı şekilde saflandırılmış, amin indisi ve % şişme denge değeri tayinleri yapılmıştır.

2.3.2.2.2. Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Üretimi

Reaksiyonlar, zincirsel yapıdaki poliakrilamidin üç farklı amin kullanılarak (EDA, DETA ve TETA) susuz ortamda 90°C da transamidasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir. Polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 12 mol amin bileşiği kullanılmıştır. Reaksiyon süresi ise 9 saattir.

Reaktöre önce, zincirsel poliakrilamid ve amin bileşiği ilave edilmiş ve takiben belirtilen sıcaklığa ısıtılarak bu sıcaklıkta reaksiyona 9 saat süre ile devam edilmiştir. Ürünler önce metanol ile, takiben amin kalmayınca kadar destile su ile yıkanmış, tekrar metanol ile yıkanarak süzildükten sonra, vakum etüvünde 30°C da kurutulmuştur. Ürünlerin amin indisi, % şişme denge değeri tayinleri yapılmıştır.

2.3.2.3. Hofmann Reaksiyonu

Reaksiyonlarda 2.3.1.1.'de üretimi verilen çapraz bağlı poliakrilamid kullanılarak, bir grup denemelerde klasik Hofmann reaksiyonu uygulanmış, diğer bir grup denemelerde ise Hofmann reaksiyonu ortama bir amin bileşiği de ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda, polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 0.323 mol NaOH yanında 0.3, 1.0 ve 2.0 mol NaOCl kullanılmıştır. Amin bileşiğinin kullanıldığı denemelerde ise, 12 mol EDA ve DETA kullanılmıştır. Reaksiyonlar 20°C da 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Çapraz bağlı poliakrilamid, kaynaklarda belirtildiği şekilde[25], önce destile suda şişirilmiş, takiben üzerine 5°C da hazırlanmış NaOH+ NaOCl karışımı ilave edilmiş, 20°C a ısıtılıp 2 saat bu sıcaklıkta karıştırılarak bekletilmiştir. Amin bileşiği ilave edilerek yapılan reaksiyonlarda ise, önce yine polimer suda şişirilmiş, oda sıcaklığında üzerine amin bileşiği ilave edilerek karıştırılmıştır. Takiben yine 5°C da hazırlanmış NaOH+ NaOCl karışımı ilave edilerek, 20°C a ısıtılıp 2 saat reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon karışımı blenderde, isopropil alkol ilavesiyle parçalanmış, polimerlerin saflandırılması amin kalmayınca kadar önce destile su ile takiben isopropil alkol ile yıkanarak sağlanmıştır. Polimerler süzildükten sonra vakum etüvünde 30°C da kurutulmuştur. Ürünlerde amin indisi ve % şişme denge değeri tayinleri yapılmıştır.

2.3.2.4. Sülfometilasyon Reaksiyonu

Denemelerde 2.3.1.2’de anlatıldığı şekilde hazırlanan çapraz bağlı poliakrilamid kullanılmıştır. Sülfometilasyon reaksiyonu, önce formaldehitte hidroksimetilasyon, takiben Na₂SO₃ ile sülfonasyon uygulanması şeklinde iki kademede gerçekleştirilmiştir. Polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 0.8 mol CH₂O ve 0.8 mol Na₂SO₃ kullanılmıştır. Sülfonasyon reaksiyonları 90°C da 3 ve 9 saatlik sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Çapraz bağlı poliakrilamid önce destile suda şişirilmiş, pH=7 de CH₂O ilavesiyle 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonu, takiben de 90°C da Na₂SO₃ ilavesi ile belirtilen sürelerde sülfolama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım blenderde metanol ilavesiyle parçalanarak, Na₂SO₃ fazlasını uzaklaştırmak için önce destile su takiben de metanol ile yıkanarak süzülüp polimer saflandırılmış, vakum etüvünde 30°C da kurutularak -SO₃Na grubu miktarı, % hidroksimetil grubu ve % şişme denge değeri tayinleri yapılmıştır.

2.4. ÜRÜNLERE UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ ve CİHAZLAR

2.4.1. Yöntemler

2.4.1.1. Amin İndisi Tayini (AI) [64]:

EDA ve DETA kullanılarak elde edilen ürünlerde, bazik grup tayinleri amin indisi cinsinden verilmiştir.

50 mg örnek, 25 ml destile suda (metil oranj indikatörüne karşı nötralleştirilmiş) 24 saat bekletilerek şişirilmiş, 0.1 N HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Sonuçlar aşağıda belirtildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$AI(mg\ KOH/g) = \frac{S \times N \times F \times 56.1}{W}$$

S= Çözeltinin sarfiyatı(ml)

N= Çözeltinin normalitesi.

F= Çözeltinin faktörü.

W= Örnek miktarı(g).

2.4.1.2. Bazik Grup Tayini[19]:

Bu analiz yöntemi, hidroliz reaksiyonu ürünlerinde -COONa grubu miktarı ve toplam bazik grup miktarı tayininde (-COONa + -NH₂ grupları), sülfometilasyon reaksiyonu ürünlerinde -SO₃Na grubu miktarı tayininde ve ayrıca Mannich ve Transamidasyon reaksiyonları ürünlerinde amin bileşiği olarak TETA kullanılarak elde edilen ürünlere uygulanmıştır.

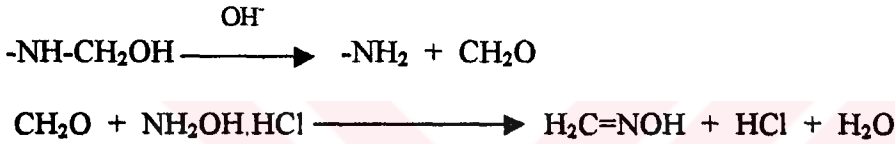
Tayinde, 50 mg örnek, 20 ml 0.1 N HCl içerisinde 24 saat bekletilmiş, bu sürenin sonunda süzülerek destile su ile yıkanmış, elde edilen çözelti fenolftalein indikatörlüğünde, 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı şekilde örnek ilave edilmeksizin 20 ml 0.1 N HCl ve yıkama suları da titre edilmiştir. Aradaki sarfiyat farkından yararlanılarak örneğe bağlanan HCl miktarı ve dolayısıyla yukarıda belirtilen grupların miktarı aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$Bazik\ Grup\ Mik.(mg\ KOH/g) = \frac{(S_s - S_0) \times N \times F \times 56.1}{W}$$

S_s = Şahit için sarfedilen çözelti miktarı(ml)
 S_o = Örnek için sarfedilen çözelti miktarı(ml)
 N = Çözeltinin normalitesi.
 F = Çözeltinin faktörü.
 W = Örnek miktarı(g)

2.4.1.3. Hidroksimetil Grubu Tayini(HDM) [65, 66]:

50 mg örnek, 10 ml 2 N NaOH çözeltisi içerisinde 48 saat bekletilmiş, bu sürenin sonunda bromofenol indikatörü ilave edildikten sonra pH yaklaşık olarak 4'de ayarlanmıştır. Üzerine 10 ml %10'luk hidroksilamin hidroklorür çözeltisi ilave edilerek reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika bekletilmiştir. Takiben örnekler N/3'lük KOH çözeltisi ile mavi renge kadar titre edilmiştir. Titrasyona ait reaksiyon denklemi ve hesaplamada kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir.



$$\% \text{HDM} = \frac{S \times N \times F \times 31.03 \times 100}{1000}$$

S = Çözeltinin sarfiyatı (ml)
 N = Çözeltinin normalitesi.
 F = Çözeltinin faktörü.
 31.03= Hidroksimetil grubunun ekivalen ağırlığı.

2.4.1.4. Şişme Denge Değeri Tayini(S)[18]:

Polimerler öncelikle destile su içerisinde bekletilerek zamana bağlı şişme değerleri gravimetrik olarak takip edilmiştir. Bu amaçla da 4 güne kadar süreyle polimerlerin şişme değerleri tespit edilmiş ve polimerin dengeye ulaştığı andaki tuttuğu su miktarı hesaplanarak % şişme denge değeri olarak ifade edilmiştir.

$$\%S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

W_t = Dengeye ulaşıldığı andaki şişmiş polimerin ağırlığı (g).
 W_0 = Kuru polimerin ağırlığı(g).

2.4.2. Cihazlar

Seçilmiş bazı polimer örneklerinin FT-IR analizleri Perkin Elmer, Spectrum GX model FT-IR spektroskopisinde ATR tekniği ile, bazı örnekler de Shimadzu 8101 serisi FT-IR spektroskopisinde 1/200 oranında KBr ile seyreltilerek basılan tabletlerde, metal iyonu tutma kapasitelerinin belirlenmesinde, metal iyonu miktarı tayinleri Varian SpectroAA 220-FS Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde, gerçekleştirilmiştir. Metal dozlamaları için pH ayarlanmasında, Electronic Instruments Ltd., Model 7020 marka pH metre, cam elektrodla kombine edilmiş kalomel referans elektrodlu pH metre olarak kullanılmıştır.

2.5. ÜRÜNLERİN METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Modifiye poliakrilamidlerin metal iyonlarının uzaklaştırılmasındaki kullanımlarının incelenmesi amacıyla, ürünleri değişik pH larda metal tuzu çözeltilerinde bekletmek suretiyle, polimerin tuttuğu metal iyonu miktarları tayin edilerek, ürünün metal tutma kapasitesi tespit edilmiştir. Bu amaçla derişik metal tuzu çözeltileri (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını içeren çözeltiler) ile çalışılmıştır. Denemelerde verilen ürünlerin tek başına Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri incelenmiştir. Yine denemelerde bahsedilen her bir modifikasyon içerisinde, yüksek amin indisine ve dolayısıyla yüksek Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesine sahip, aynı zamanda farklı amin bileşikleri kullanılarak modifiye edilmiş ürünler, üçlü metal katyonunu birarada içeren çözeltilerde de kullanılmış ve bu polimerlerin metal iyonu tutma kapasiteleri incelenmiştir.

2.5.1. Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi Tayini[67]:

Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri tüm deneme ürünleri için, öncelikle CuSO_4 çözeltilisinin kendi pH'ı olan pH=5.5'ta tayin edilmiştir. Daha sonra, yukarıda bahsedilen üçlü metal iyonu karışımında denenen deneme ürünleri pH=4.5'ta da CuSO_4 çözeltilisine dozlanarak yine, Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla, yaklaşık 50 mg polimer 25 ml 1000 ppm (0.01574 mol/l) Cu^{2+} iyonu içeren CuSO_4 çözeltilisinde 24 saat bekletilmiş, bu sürenin sonunda süzölmüş ve polimer yıkanarak elde edilen çözeltideki tutulmayan Cu^{2+} iyonu miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan tutulan metal iyonu miktarı ve dolayısıyla ürünlerin Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi (mmol/g) hesaplanmıştır.

2.5.2. Metal İyonlarını Birlikte İçeren Çözeltide Metal İyonu Tutma Kapasitesi Tayini[67-69]:

Öncelikle her bir metal iyonu içeren çözelti, derişimi, 2.5.1.'de belirtilen metal derişiminin 3 katı ve molce birbirine eşit olacak şekilde $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşikleri kullanılarak hazırlanmış ve birbirlerine karıştırılarak stok çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltinin pH'ı metal çökmelerine engel olmak için 4.5'a ayarlanmıştır. Dozlamalar iki ayrı pH değeri için (pH=4.5 ve 3.0) için tekrarlanmıştır. Bu amaçla stok çözeltiden 25 ml alınarak yaklaşık 50 mg polimer üzerine ilave edilmiştir. 5, 15, 30, 60 dakikalarda ve 24 saatte çözeltiden alınan örneklerde atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak her bir metal iyonu için tutulmayan metal iyonu miktarları tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan tutulan metal miktarı ve dolayısıyla ürünlerin metal iyonu tutma kapasitesi (mmol/g) hesaplanmıştır. Ayrıca, kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide EDA kullanılarak yapılan Mannich reaksiyonundan elde edilen ürün (Deneme 16), önce Cd^{2+} iyonu içeren çözeltiye dozlanmış, yukarıda belirtilen zaman aralıklarında örnekler alınıp Cd^{2+} iyonu tayini yapılarak Cd^{2+} iyonu tutma kapasitesi tayin edilmiş, takiben süzülüp çok az miktarda destile su ile yıkanan polimer daha sonra Cu^{2+} iyonu içeren çözeltiye dozlanmış ve yine aynı şekilde belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde bu defa Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonu tayinleri yapılmıştır. Polimer bu işlem sonunda da süzülüp, çok az miktarda destile su ile yıkanmış ve bu defa da Pb^{2+} iyonu içeren çözeltiye dozlanmış, yine aynı şekildeki zaman aralıklarında alınan örneklerde Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonu tayinleri yapılmış ve polimerin her üç durumda da metal iyonu tutma kapasitesi tespit edilmiştir.

III. BULGULAR

3.1. ÇAPRAZ BAĞLI POLİAKRİLAMİDLERİN ÜRETİMLERİNE AİT DENEMELER:

Deneme (1)

Reaktöre 50 g akrilamid, 0.5 g N,N'-metilenbisakrilamid, 450 ml bidestile su reaktöre yüklenerek monomerlerin çözünmeleri sağlandı. Ortamdan 30 dakika azot gazı geçirildikten sonra, 50°C' a ısıtıldı ve azot akımı altında 0.15 g K₂S₂O₈ ve 0.15 g KHSO₃ ilave edildi. 5 dakika reaksiyona devam edildikten sonra jelleşmiş ürün blenderde parçalanarak, Bölüm 2.2.3.1.1. de belirtildiği şekilde saflandırıldı(KBPAAM1). Reaksiyon dönüşümü % 91.3 olarak bulundu.

Deneme (2)

Reaktöre 50 g akrilamid, 0.5 g N,N'- metilenbisakrilamid, 225 ml metanol ve 225 ml bidestile su yüklenerek monomerlerin çözünmeleri sağlandıktan sonra reaksiyon Deneme 1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Reaksiyon süresi sonunda bulanık jel haldeki ürün blenderde parçalanıp, Bölüm 2.2.3.1.1. de belirtildiği şekilde saflandırıldı(KBPAAM2). Reaksiyon dönüşümü %71.7 olarak bulundu.

Deneme (3)

Bölüm 2.2'de belirtilen reaktör sistemine, 2 g çapraz bağlı poliakrilamid (KBPAAM2) ve 342 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 0.338 g NaOH (10 ml destile suda çözülerek hazırlanmış çözeltisi halinde) ilave edilerek 50°C'a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat reaksiyona devam edildi. Bu sürenin sonunda reaktörden alınan ürün bölüm 2.2.3.1.3.' de belirtildiği şekilde saflandırıldı. Hidroliz %'si 7.23 olarak bulundu.

3.2. MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLERİN ELDE EDİLDİĞİ DENEMELER:

3.2.1 Mannich Reaksiyonu Denemeleri:

Deneme (4)

Reaktöre 1 g çapraz bağlı poliakrilamid(KBPAAM2) ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırılıp polimerin şişmesi sağlandı. pH 7.0'ye ayarlandıktan sonra 0.925 g (%36.63'lük) CH_2O ilave edilerek, 25°C da, 3 saat hidroksimetilasyona devam edildi. Takiben 3.01 ml EDA ve 4.82 ml destile su karışımı ilave edilerek 50°C'a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta aminasyon reaksiyonuna 3 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (5)

Deneme (4) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak aminasyon reaksiyonuna 9 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (6)

Deneme (4) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak aminasyon reaksiyonuna 90°C'da 3 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (7)

Deneme (4) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak aminasyon reaksiyonuna 90°C'da 9 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (8)

Reaktöre 1 g çapraz bağlı poliakrilamid(KBPAAM1) ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. pH 7.0'ye ayarlandıktan sonra, 0.925 g CH_2O (%36.63'lük) ilave edildi ve 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonuna devam edildi. Takiben 11.28 ml EDA ve 18.04 ml destile su karışımı ilave edilerek 50°C a ısıtıldı ve 3 saat süre ile bu sıcaklıkta aminasyon reaksiyonuna devam

edildi. Reaksiyon karışımı bu süre sonunda Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (9)

Deneme (8) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak aminasyon reaksiyonuna 50°C da 9 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (10)

Deneme (8) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak aminasyon reaksiyonuna 90°C da 3 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (11)

Deneme (8) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak aminasyon reaksiyonuna 90°C da 9 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (12)

Deneme (11) ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, ancak KBPAAM1 yerine KBPAAM2 kullanılarak, aminasyon reaksiyonuna 90°C da 9 saat süre ile devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (13)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. pH 7.0'ye ayarlandıktan sonra, 0.925 g CH₂O (%36.63'lük) ilave edildi ve 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonuna devam edildi. Takiben 4.90 ml DETA ve 8.27 ml destile su karışımı ilave edilerek 90°C a ısıtıldı ve 9 saat süre ile bu sıcaklıkta aminasyon reaksiyonuna devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı Bölüm 2.2.3.2.1.1'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (14)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırılarak polimerin şişmesi sağlandı. pH 7.0'ye ayarlandıktan sonra, 0.925 g CH_2O (%36.63'lük) ilave edildi ve 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonuna devam edildi. Takiben 18.38 ml DETA ve 30.98 ml destile su karışımı ilave edilerek 90°C a ısıtıldı ve 9 saat süre ile bu sıcaklıkta aminasyon reaksiyonuna devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı Bölüm 2.2.3.2.1.1'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (15)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. pH 7.0'ye ayarlandıktan sonra, 0.925 g CH_2O (%36.63'lük) ilave edildi ve 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonuna devam edildi. Takiben 25.33 ml TETA ve 43.91 ml destile su karışımı ilave edilerek 90°C a ısıtıldı ve 9 saat süre ile bu sıcaklıkta aminasyon reaksiyonuna devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı Bölüm 2.2.3.2.1.1'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (16)

Reaktöre 0.7 g Deneme (3) ürünü olan kısmen hidrolizlenmiş çagraz bağlı poliakrilamid ve 753 ml destile su yüklenerek, 1.5 saat boyunca karıştırılarak polimerin şişmesi sağlandı. Takiben pH 7.0'ye ayarlanarak, 0.644 g CH_2O (%36.63'lük) ilave edildi ve 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonuna devam edildi. Takiben 7.90 ml EDA ve 14.04 ml destile su karışımı ilave edildi. Sıcaklık 90°C a yükseltilerek bu sıcaklıkta 9 saat aminasyon reaksiyonuna devam edildi. Bu sürenin sonunda polimer Bölüm 2.2.3.2.1.1'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

3.2.2. Transamidasyon Reaksiyonu Denemeleri:**3.2.2.1. Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Denemeleri:****Deneme (17)**

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırılıp polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 3.01 ml EDA ve 4.82 ml destile su ilave edilerek 50°C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda ürün Bölüm 2.2.3.2.1.1'de belirtildiği saflandırıldı.

Deneme (18)

Deneme (17) ile aynı madde miktarıyla ve aynı sıcaklıkta, ancak reaksiyon 9 saat sürede gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (19)

Deneme (17) ile aynı madde miktarlarıyla, ancak reaksiyon 90°C da, 3 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (20)

Deneme (17) ile aynı madde miktarlarıyla, ancak reaksiyon 90°C da, 9 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (21)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Takiben 11.28 ml EDA ve 18.04 ml destile su ilave edilerek 50°C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta reaksiyona 3 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (22)

Deneme (21) ile aynı madde miktarlarıyla ve aynı sıcaklıkta, ancak reaksiyon süresi 9 saat olarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (23)

Deneme (21) ile aynı madde miktarlarıyla, ancak reaksiyon 90°C da, 3 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (24)

Deneme (21) ile aynı madde miktarlarıyla, ancak reaksiyon 90°C da, 9 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, Bölüm 2.2.3.2.1.1.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (25)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Takiben 18.36 ml DETA ve 30.98 ml destile su karışımı ilave edilerek sıcaklık 90°C a yükseltildi ve bu sıcaklıkta reaksiyona 9 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.1.1'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

3.2.2.2. Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Denemeleri:**Deneme (26)**

Reaktöre 2 g zincirsel poliakrilamid ve 22.56 ml EDA yüklenerek 90°C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 9 saat reaksiyona devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.2.2.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (27)

Reaktöre 2 g zincirsel poliakrilamid ve 36.72 ml DETA yüklenerek 90°C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 9 saat reaksiyona devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.2.2'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (28)

Reaktöre 2 g zincirsel poliakrilamid ve 50.66 ml TETA yüklenerek 90°C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 9 saat reaksiyona devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.2.2'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

3.2.3. Hofmann Reaksiyonu Denemeleri:

Deneme (29)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Takiben 5°C daki 0.364 g NaOH içeren 5.63 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (30)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Takiben 5°C daki 0.182 g NaOH içeren 18.77 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek, 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (31)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 11.28 ml EDA ilave edilerek yarım saat daha karıştırıldı. Takiben 5°C daki 0.182 g NaOH içeren 5.63 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek, 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (32)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 11.28 ml EDA ilave edilerek yarım saat daha karıştırıldı. Takiben 5°C daki 0.182 g NaOH içeren 18.77 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (33)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 11.28 ml EDA ilave edilerek yarım saat daha karıştırıldı. Takiben 5°C daki 0.182 g NaOH içeren 37.60 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (34)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 18.36 ml DETA ilave edilerek yarım saat daha karıştırıldı. Takiben 5°C daki 0.182 g NaOH içeren 18.77 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (35)

Reaktöre 1 g KBPAAM1 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. Üzerine 18.36 ml DETA ilave edilerek yarım saat daha karıştırıldı. Takiben 5°C daki 0.182 g NaOH içeren 37.60 ml NaOCl çözeltisi ilave edilerek 20°C da reaksiyona 2 saat devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.3.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

3.2.4. Sülfometilasyon Reaksiyonu Denemeleri:**Deneme (36)**

Reaktöre 1 g KBPAAM2 ve 171 ml destile su yüklenerek 1.5 saat karıştırıldı ve polimerin şişmesi sağlandı. pH 7.0'ye ayarlandıktan sonra 0.925 g CH₂O (%36.63'lük) ilave edilerek 25°C da, 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonuna devam edildi. Takiben 1.425 g Na₂SO₃'in 10 ml destile sudaki çözeltisi ilave edildi ve sıcaklık 90°C a yükseltildi. Bu sıcaklıkta 3 saat sülfonasyon reaksiyonuna devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.4.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Deneme (37)

Deneme (36) ile aynı madde miktarlarıyla ve aynı sıcaklıkta, ancak sülfolama reaksiyonu 9 saatte gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon ürünü Bölüm 2.2.3.2.4.'de belirtildiği şekilde saflandırıldı.

Bütün denemelerin reaksiyon şartları ve ürün özellikleri Tablo 4.1-4.6'da verilmiştir.

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırmada, çapraz bağlı poliakrilamide çeşitli modifikasyon reaksiyonları uygulanarak, modifiye poliakrilamidler elde edilmiştir. Daha sonra ise, elde edilen reaksiyon ürünleri sulardan Cu^{2+} iyonunun uzaklaştırılmasında, her bir grup denemeden elde edilen ürünlerden daha iyi sonuç gözlenen ürünler ise, üç metal iyonunu birlikte içeren sulardan (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) metal iyonu uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Bölüm 2.3.2’de de belirtildiği gibi çapraz bağlı poliakrilamide Mannich, transamidasyon, Hofmann ve sülfometilasyon, zincirsel poliakrilamide de çözücüsüz ortamda transamidasyon reaksiyonu olmak üzere çeşitli tipte modifikasyon reaksiyonları uygulanmıştır. Bu reaksiyonlar esnasında reaktif miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin ürün özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve daha iyi sonuç (şişme denge değeri ve amin indisi bakımından) gözlenen reaksiyon şartlarında da farklı amin bileşikleriyle reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler, amin indisi veya toplam bazik grup miktarı, hidroksimetil grubu miktarı ve şişme denge değeri tayinleri ve ATR tekniği ile Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Modifiye poliakrilamidlerin Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri tayin edilirken, denemelerde herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış, Cu^{2+} tuzu çözeltisinin kendi pH’ı olan 5.5’te çalışılmıştır. Her bir grup denemeden elde edilen ürünler arasında en iyi sonucun gözleendiği polimerler ise, üç metal iyonunu birlikte içeren karışımlar da kullanılarak metal iyonu tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Denemeler esnasında Bölüm 2.5.2’de belirtildiği gibi, pH=4.5 ve 3.0 olmak üzere iki farklı pH da ve molce birbirine eşit Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} iyonu içeren çözeltiler ile çalışılmıştır. Polimerlerin, her bir metal iyonu tutma kapasiteleri ile seçicilik farkları incelenmiştir.

4.1. ÖN DENEMELER

Çalışmada gerçekleştirilen ön denemelerde, zincirsel poliakrilamid ile yapılan modifikasyon reaksiyonlarında elde edilen, suda çözünen ürünler, Cu^{2+} iyonunun uzaklaştırılması için kullanıldığında, 250 mg/L polimer konsantrasyonuna kadar beklenen sonuçlar alınamamış, bu nedenle suda fazla miktarda polimer bakiyesi kalması söz konusu olmuştur. Ayrıca bu ürünlerde saflaştırma kademesinde yapısal değişikliklerin de meydana geldiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, suda çözünmeyen polimerlerin, sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında filtrasyonla ayırma kolaylığı, çapraz bağlı polimerler ile yapılan araştırmaların daha yeni olması ve kaynaklarda çapraz bağlı poliakrilamid ile yapılan modifikasyon reaksiyonlarında transamidasyon reaksiyonu hariç diğer modifikasyon reaksiyonlarına rastlanmaması nedeni ile, modifikasyon reaksiyonları çapraz bağlı poliakrilamid ile gerçekleştirilmiştir.

Transamidasyon reaksiyonunun uygulandığı bir grup denemelerde ise zincirsel poliakrilamid kullanılarak çapraz bağlı ürün elde edilmiştir.

Mannich reaksiyonu için yapılan ön denemelerde, öncelikle zincirsel yapıdaki poliakrilamide ($\bar{M}_v=2.300.000$ olan ticari poliakrilamid kullanılmıştır) Mannich reaksiyonu uygulanmıştır. Bu denemelerin birinde, Na_3PO_4 varlığında $\text{pH}=10.5$ ta polimer çözeltisine Mannich bazı (5°C da $\text{pH}=7.0$ deki CH_2O çözeltisine EDA ilavesi ile elde edilmiştir) ilave edilerek AAm: CH_2O : amin=1:0.8:0.8 mol oranında, 50°C da 3 saat süreyle çalışılmıştır. Ancak Mannich bazının poliakrilamidle reaksiyona girmesi yerine daha çok kendi kendine polimerleşmeyi tercihi, yine Mannich bazının ve Na_3PO_4 'ın ortamdaki giderilmesindeki güçlükler ve tamamen ayrılmanın sağlanamaması gibi nedenlerden dolayı saf ürünler elde edilememiştir. Buna karşılık önce CH_2O ile hidroksimetilasyon, daha sonra da amin bileşiği ilavesiyle aminasyon, şeklindeki iki kademeli çalışmanın daha uygun olduğu görülmüştür.

Bir diğer denemede, yine AAm: CH_2O : amin= 1:0.8:0.8 mol oranı ile çalışılarak, zincirsel poliakrilamid çözeltisine $\text{pH}=7.0$ 'de önce CH_2O çözeltisi ilave edilmiş, 3 saat, 25°C da hidroksimetilasyon yapılmıştır. Takiben EDA ilave edilerek 50°C da 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu kademedede, amin bileşiği ilavesi sonucunda ulaşılan pH değerinde çalışılmıştır. En uygun saflandırma yöntemini saptamak için ise, reaksiyon karışımı üç kısma ayrılarak, vakumda dondurarak kurutma, metanolde çöktürme, vakum etüvünde kurutup suyla yıkama yöntemleri kullanılmıştır. Ancak vakumda dondurarak kurutma ve metanolde çöktürme yöntemlerinde su ile yıkama yapılmadığı takdirde saf ürün elde edilemediği gözlenmiştir.

Amin miktarının 15 katına artırıldığı denemelerden birinde, AAm: CH_2O :amin=1:0.8:12 mol oranlarında, aminasyon 50°C 'da, 9 saatte gerçekleştirildiğinde, amin indisi 77.5 mgKOH/g olarak bulunmuştur. 90°C 'da yapılan 3 saatlik denemede yine suda çözünür ürün elde edilirken amin indisi 97.3 mgKOH/g değerine kadar yükselmiştir. 90°C da, reaksiyon süresi 9 saate çıkarıldığında ise, 166.7 mgKOH/g amin indisine sahip ve suda çözünür ürün elde edilmiştir.

Transamidasyon reaksiyonu için yapılan ön denemelerde de, reaktif miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi incelenmiştir. Bu denemelerden birinde, zincirsel poliakrilamid çözeltisine, AAm:amin=1:3.2 mol oranında olacak şekilde EDA ilave edilerek, 50°C da, 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiş ve düşük amin indisli (55.1 mgKOH/g), suda çözünen bir ürün elde edilmiştir. Süre 9 saate çıkarıldığında nispeten daha yüksek amin indisli (61.4 mgKOH/g), ancak yine suda çözünen bir ürün elde edilmiştir.

Bir diğ er denemede ise, transamidasyon reaksiyonu, AAm:amin=1:12 mol oranı ile, EDA kullanılarak, 50 C da, 3 saatte gerçekleştirilmiş, yine düşük amin indisli (53.4 mgKOH/g) ve suda çözünür ürün elde edilmiştir. Bir başka denemede yine aynı şartlarda 9 saat reaksiyona devam edildiğinde ise biraz daha yüksek amin indisli (60.8 mgKOH/g) ve suda çözünür ürün elde edilmiştir.

Bu reaksiyonlarda, Cu²⁺ iyonu tutma kapasitelerinde, artan amin indisine bağlı olarak bir iyileşme olduğu gözlenmiştir.

4.2. ÜRÜNLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI

Yukarıda bahsedilen reaksiyonlar ile elde edilen modifiye poliakrilamidlerin yapısında, uygulanan modifikasyon reaksiyonlarına ve kullanılan amin bileşiklerine bağlı olarak, reaksiyona girmemiş amid grupları yanında, primer amin, sekonder amin, sekonder amid, hidroksimetil, karboksilat ve sülfonat gibi grupların birisi veya bir kaçı birarada bulunmaktadır. Elde edilen polimerler modifikasyon reaksiyonuna göre bulunabilecek gruplar yönünden incelendiğinde, Mannich reaksiyonlarından elde edilen ürünlerde, EDA kullanıldığı durumda, serbest amid, sekonder amid, hidroksimetil, karboksilat, sekonder amin ve primer amin grupları bulunmaktadır. DETA ve TETA kullanıldığı durumda da ayrıca, amin bileşiklerinin yapısı nedeniyle, sekonder amin grupları oranının daha yüksek olması ihtimali sözkonusudur. Bunun yanı sıra EDA ya oranla daha büyük molek l yapısında olan bu aminlerle çapraz bağlanma oranı artacağından primer amin grubu oranında da bir azalma olabilmektedir. Kısım n hidrolizlenmiş ve çapraz bağlı poliakrilamidler durumunda, EDA kullanılarak gerçekleştirilen Mannich reaksiyonu ürünlerinde de, benzer gruplar bulunmaktadır.

Transamidasyon reaksiyonunda elde edilen ürünlerde, EDA kullanıldığı durumda, serbest amid, primer amin ve sekonder amid grupları bulunmaktadır. DETA ve TETA kullanılarak hazırlanan ürünlerde ise, bu gruplara ilave olarak, sekonder amin grubu da vardır. Yine reaksiyonlar esnasında gerçekleşebilecek çapraz bağlanmalarla primer amin gruplarının oranı düşerken, sekonder amid gruplarının oranında ise bir artış olacaktır. Sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonlarında ise bu gruplara ilave olarak karboksilat gruplarının da bulunduğu görülmektedir.

Hofmann reaksiyonundan elde edilen ürünlerde, yine EDA kullanılması durumunda, primer amin ve sekonder amid grupları mevcuttur. Ancak, transamidasyon reaksiyonu ürünlerinden farklı olarak, reaksiyonda amid grubunun -NH'ı kaybolmayıp, ayrıca bu sekonder amid grubuna ilave olarak, bağlanan amin bileşiğindeki -NH₂ grubu

da sekonder amid şekline dönüştüğü için, transamidasyon reaksiyonu ürünlerinden daha fazla oranda sekonder amid grubu mevcuttur. DETA ile gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinde ise ilave olarak sekonder amin grubu bulunmakta olup, yine gerçekleşebilecek çapraz bağlanmalar nedeniyle primer amin grubunun oranı azalıp sekonder amid grubunun oranı artacaktır.

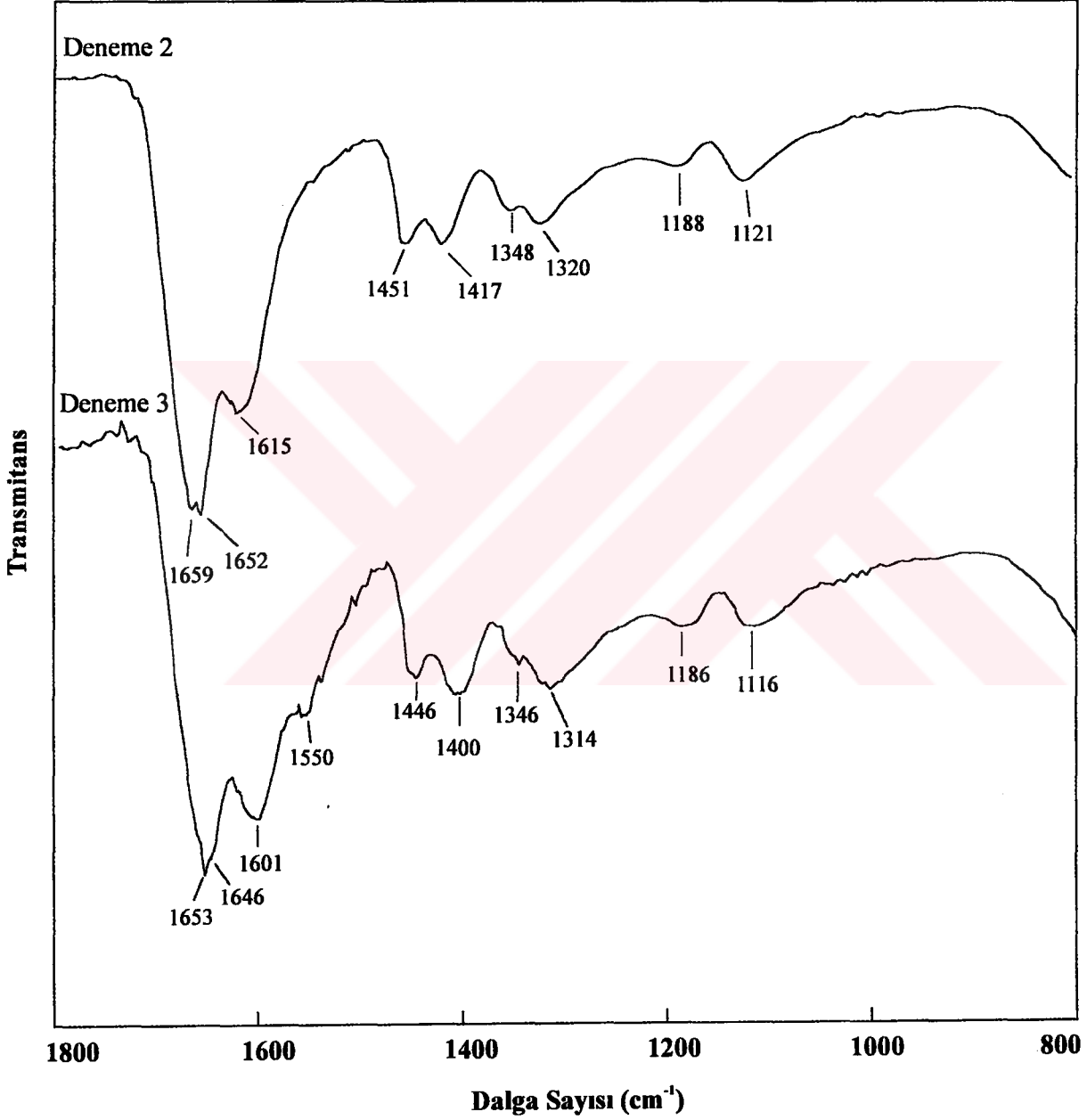
Sülfometilasyon reaksiyonu ürünlerinde, sekonder amid, hidroksimetil ve sülfonat grubu bulunmaktadır. Ancak bu reaksiyon esnasında, hidroliz yan reaksiyonu nedeniyle, karboksilat grubunun da bulunabileceği göz ardı edilmemelidir.

Denemelerde elde edilen ürünlerin, ATR tekniği ile $650 - 4400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında alınan FT-IR spektrumlarında, 800 cm^{-1} 'in altında kalan bölgede değerlendirmeye alınabilecek belirgin absorpsiyon tepelerinin gözlenmemesi, 1800 cm^{-1} 'in üzerindeki bölgede de sadece $2900-3400 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen N-H ve C-H bağlarının titreşimlerine ait absorpsiyon tepelerinin, oldukça yaygın olması ve karşılaştırılabilir özellikte olmaması nedeniyle, spektrumlar $800-1800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında verilerek, değerlendirmeler bu bölgede yapılmıştır.

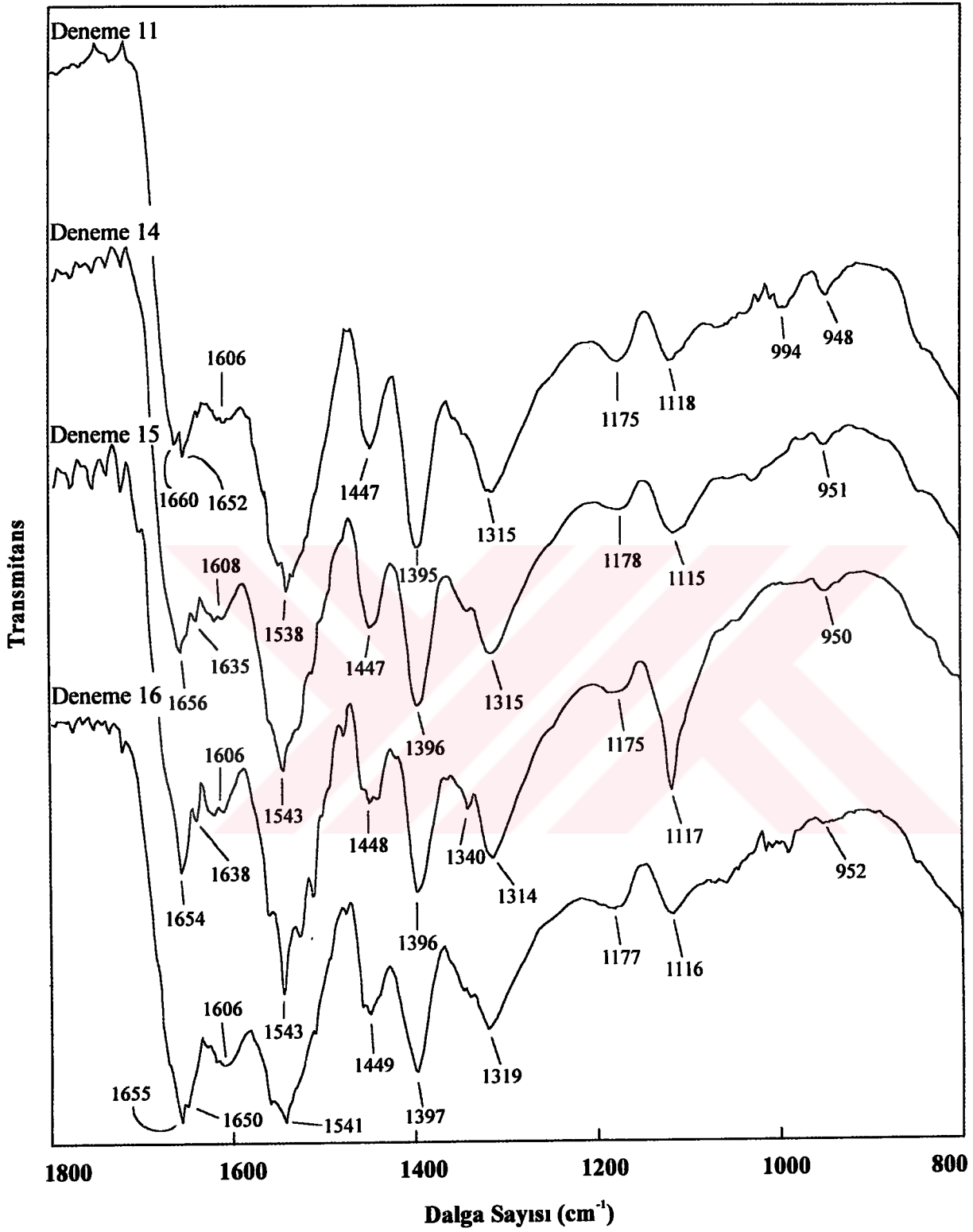
Şekil 4.1'de verilen, çapraz bağlı poliakrilamidin (Deneme 2) FT-IR spektrumunda, poliakrilamide ait karakteristik tepeler yer almaktadır[70-72]. $1650-1660 \text{ cm}^{-1}$ arasında tekli ve veya ikili durumda amidin C=O grubuna ait (Amid I) absorpsiyon tepesi, 1615 cm^{-1} civarında amidin $-\text{NH}_2$ grubunun deformasyon titreşimine ait tepe (AmidII), 1450 cm^{-1} civarında $-\text{CH}_2$ grubuna ait tepe görülmektedir. $1400-1420 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen tepe, $-\text{NH}$ grubunun deformasyon titreşimine, $1315-1320 \text{ cm}^{-1}$ arasında ki tepe ise amidin $-\text{NH}$ grubunun gerilme titreşimine aittir. Ayrıca, $1170-1190 \text{ cm}^{-1}$ arasında yine amidin $-\text{NH}$ grubuna ait deformasyon titreşimine ait tepe ve 1120 cm^{-1} civarında ise amid grubunun C-N ve N-H (Amid III) bağlarına ait absorpsiyon tepeleri görülmektedir.

Deneme 3 ürünü olan, kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamidin FT-IR spektrumunda da (Şekil 4.1), yine çapraz bağlı poliakrilamidde görülen absorpsiyon tepeleri yer almakta, bunlara ilave olarak, hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi nedeniyle, 1550 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} civarlarında karboksilat grubuna ait absorpsiyon tepeleri [70, 73] ve çapraz bağlı poliakrilamidde görülen 1615 cm^{-1} 'deki NH_2 grubuna ait tepenin 1600 cm^{-1} civarına kaydığı görülmektedir. Bu da hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiğini ve polimer zincirinde karboksilat gruplarının da yer aldığını göstermektedir.

Mannich reaksiyonu ürünlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de verilmiştir. Çapraz bağlı poliakrilamid ve EDA kullanılarak hazırlanan Deneme 11 ürününün spektrumunda, yine çapraz bağlı poliakrilamidin spektrumunda (Şekil 4.1) görülen absorpsiyon tepeleri yer almaktadır. 1650 cm^{-1} civarında yer alan amid grubunun karbonil grubuna ait tepenin şiddetinin azaldığı, çapraz bağlı poliakrilamidin spektrumunda 1615 cm^{-1} civarında gözlenen tepenin ise, polimer yapısına giren amin gruplarının da etkisiyle şiddetinin arttığı ve 1605-1610 cm^{-1} civarına kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.1. Çapraz Bağlı Poliakrilamid (Deneme 2) ve Kısmen Hidrolizlenmiş Çapraz Bağlı Poliakrilamid (Deneme 3)’e Ait FT-IR Spektrumları



Şekil 4.2. Mannich Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları

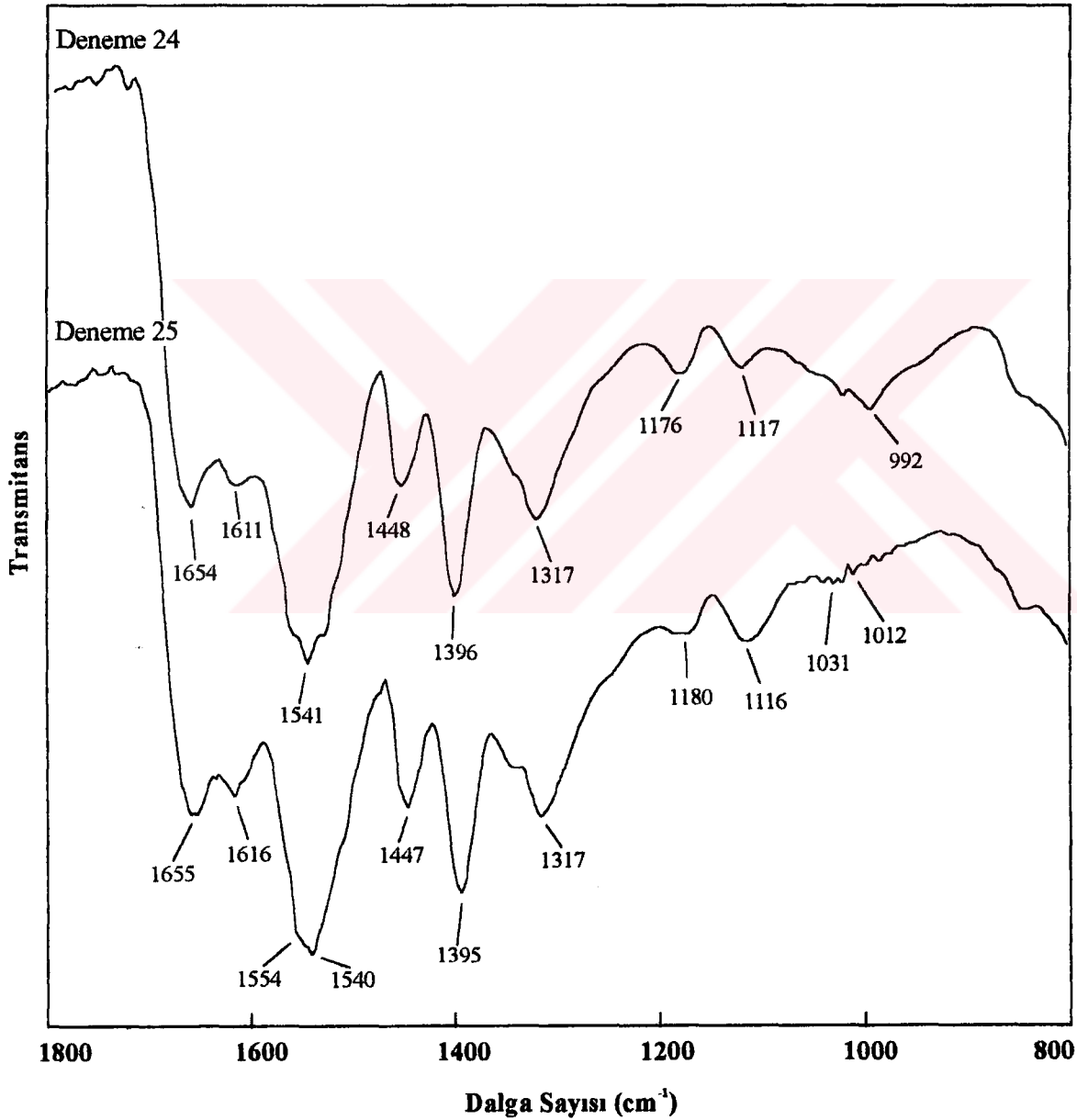
Reaksiyonlar esnasında, çapraz bağlı poliakrilamidin, amid gruplarına metilol gruplarının ve takiben amin bileşiğinin bağlanması ile oluşan, sekonder amid grubunun C-N bağının titreşimine ait tepe ise 1540 cm^{-1} civarında görülmektedir. Ancak, çok şiddetli olan bu absorpsiyon tepesine karboksilat grubunun absorpsiyonu da önemli ölçüde katkı yapmaktadır[73]. 1395 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli absorpsiyon tepesi, bu katkırı yapan karboksilat gruplarının oluşumunu doğrulamaktadır. $1312\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ civarında, yine amid grubuna ait gerilme titreşiminden ileri gelen tepe görülmektedir. $1115\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ civarındaki amid ve amin gruplarının birlikte absorpsiyonundan ileri gelen tepenin[74] şiddetinde, Deneme 14 ve 15 ürünlerinde, bağlanan amin gruplarının katkısıyla, bir artış görülmektedir. Ayrıca, Deneme 11 ürününde, amin bileşiklerinden dolayı, polimer zincirine bağlanan primer amin grubuna ait yeni absorpsiyon tepeleri de $994\text{ ve }950\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmektedir[75, 76]. DETA ve TETA kullanılarak yapılan, Deneme 14 ve 15 ürünlerinde de benzer absorpsiyon tepeleri hafif kaymalarla oluşmaktadır. Kısmen hidrolizlenmiş, çapraz bağlı poliakrilamid ile EDA kullanılarak yapılan Mannich reaksiyonu ürününde de (Deneme 16) genelde aynı absorpsiyon tepelerinin gözlenmesi, ürünlerin yapısal benzerliğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.3’de sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünlerinin FT-IR spektrumlarında da, Mannich reaksiyonu ürünlerindeki benzer absorpsiyon tepeleri gözlenmekte, kullanılan amin bileşiğine bağlı olarak, Deneme 24’de EDA kullanılarak gerçekleştirilen transamidasyon reaksiyonu ürününün spektrumunda görülen 1117 cm^{-1} civarındaki tepenin, DETA kullanıldığında (Deneme 25), amin gruplarının artmasıyla, şiddetinin arttığı gözlenmektedir.

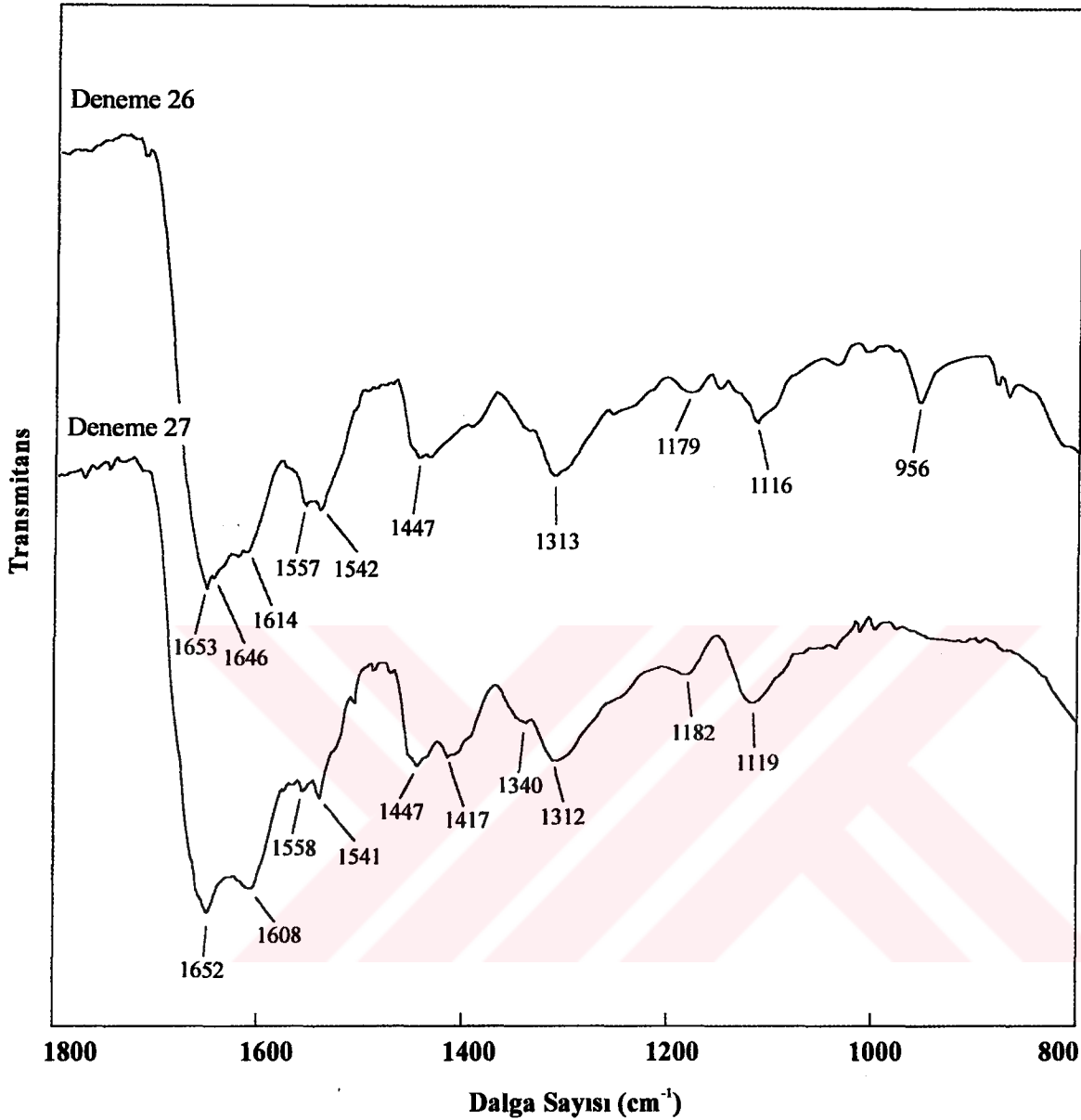
Şekil 4.4’de susuz ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünlerinin FT-IR spektrumlarında, yine benzer absorpsiyon tepeleri gözlenmekte ancak, EDA kullanılarak yapılan Deneme 26 ürününün spektrumunda 1610 cm^{-1} civarındaki tepenin şiddetinin, sulu ortamda yapılan transamidasyon ürünlerinin spektrumları ile karşılaştırıldığında, belirgin şekilde azaldığı, ayrıca 1542 cm^{-1} ’deki absorpsiyon tepesinin şiddetinde, yapıda karboksilat grubunun olmaması ve sadece sekonder amid gruplarının bulunması nedeniyle, şiddetinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Spektrumda ayrıca, primer amin gruplarından ileri gelen 950 cm^{-1} civarındaki tepenin de yer aldığı, buna bağlı olarak da 1417 cm^{-1} civarında beklenen primer amidlerin N-H bağının deformasyon titreşimine ait tepenin de hemen hemen yok olduğu görülmektedir. DETA kullanıldığı durumda ise (Deneme 27), 950 cm^{-1} civarında beklenen ve primer amin gruplarına ait absorpsiyon tepesi hemen hemen yok olmaktadır. Bunun yanı sıra, 1608 cm^{-1} ve 1417 cm^{-1} civarındaki amid gruplarından ileri gelen tepenin belirgin olması ve ayrıca 1540 cm^{-1} civarındaki sekonder amide ait tepenin şiddetinin azalması, transamidasyona giren DETA ile reaksiyonun EDA ne oranla daha düşük oranda meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 4.5’de görülen Hofmann reaksiyonu ürünlerinin FT-IR spektrumunda da, yine çapraz bağlı poliakrilamidde görülen absorpsiyon tepeleri hafif kaymalarla yer

almaktadır. Klasik Hofmann reaksiyonu ürünleri olan Deneme 29 ve 30'da, ilave olarak 950 cm^{-1} civarında, primer aminlerin absorpsiyonundan kaynaklanan tepe bulunmaktadır[75, 76]. Ayrıca Deneme 30 ürünüde, muhtemelen bir yan reaksiyon sonucunda, 1500 cm^{-1} de yeni bir ikili absorpsiyon tepesinin oluştuğu görülmektedir. Karşıt bağlı poliakrilamidin spektrumunda, $-\text{NH}_2$ grubunun deformasyon titreşiminden ileri gelen 1615 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon tepesinin de 1625 cm^{-1} civarına kaydığı görülmektedir. Ortama amin bileşiği (EDA ve DETA) ilave edilerek yapılan reaksiyon ürünlerinin (sırası ile Deneme 32 ve 34) FT-IR spektrumlarında da, çapraz bağlı poliakrilamidin spektrumunda yer alan absorpsiyon tepelerinin yerlerinde kaymalar görülmektedir.



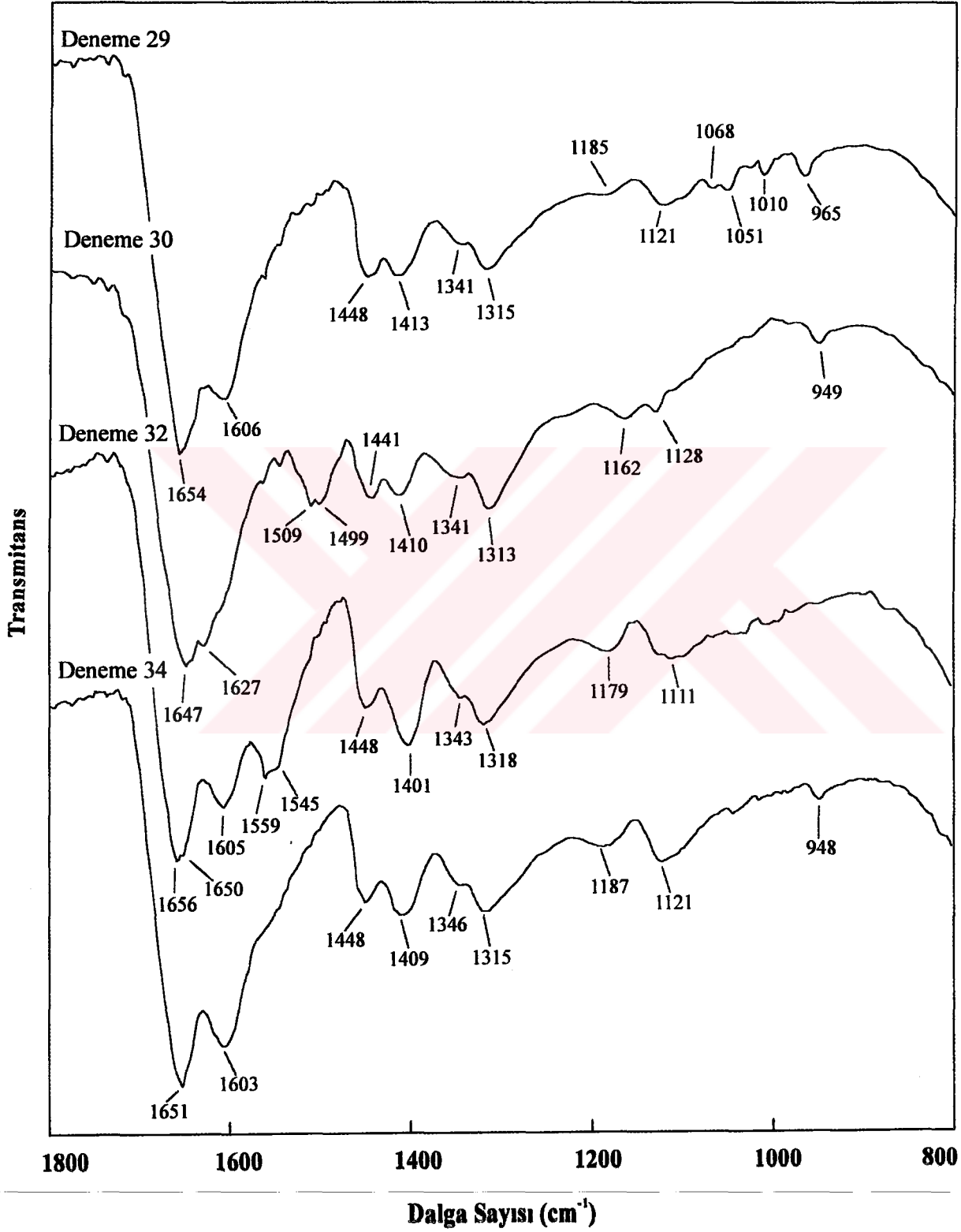
Şekil 4.3. Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları



Şekil 4.4. Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları

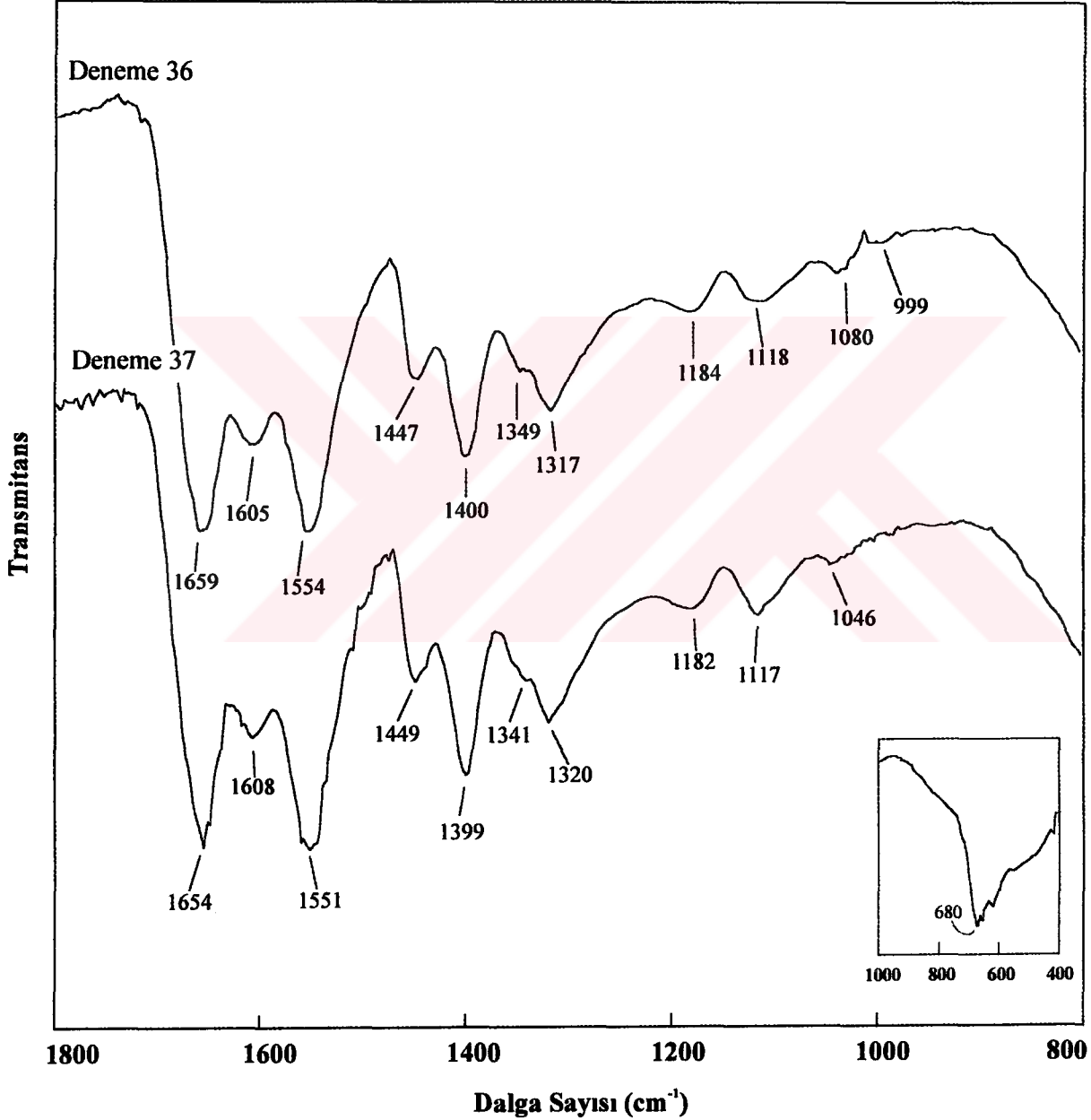
Deneme 32 ürününün FT-IR spektrumunda, çapraz bağlı poliakrilamidin spektrumundaki, 1615 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon tepesinin belirginleşerek 1605 cm^{-1} civarına kaydığı, ilaveten sekonder amid ve karboksilat gruplarından ileri gelen 1560 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} civarlarında yeni ve şiddetli iki absorpsiyon tepesinin oluştuğu görülmektedir. DETA kullanılarak hazırlanan Deneme 34 ürününün FT-IR spektrumunda ise, 1560 cm^{-1} civarındaki tepenin kaybolduğu, bununla birlikte yine 950 cm^{-1} civarında primer amin gruplarından kaynaklanan küçük bir tepenin yer aldığı görülmektedir. Spektrum genelde, çapraz bağlı poliakrilamidin (Deneme 2) spektrumuna çok benzemekte olup, büyük molekülü bir amin bileşiği olan DETA'nın

kullanılması durumunda reaksiyonun istenilen yönde fazla ilerlemediği düşünülmektedir.



Şekil 4.5. Hofmann Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları

Sülfometilasyon ürünlerinin (Deneme 36 ve 37) FT-IR spektrumlarında da (Şekil 4.6), çapraz bağlı poliakrilamidin spektrumunda görülen absorpsiyon tepelerine ilave olarak, 1550 cm^{-1} civarındaki, amid grubunun metilollendirilmesi ile oluşan sekonder amid grubunun C-N bağından ve karboksilat gruplarından ileri gelen absorpsiyon tepesi görülmektedir. Ayrıca, 1400 cm^{-1} civarında karboksilat gruplarından ileri gelen tepe yer almakta ve toplam bazik grubun daha yüksek olduğu Deneme 37 ürününde şiddeti biraz daha artmaktadır. Aynı spektrumda, sülfonat gruplarından dolayı, $1040\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ ve $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığında yeni absorpsiyon tepelerinin oluştuğu görülmektedir[73].



Şekil 4.6. Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları

4.3. ÇAPRAZ BAĞLI POLİAKRİLAMİDLERİN ÖZELLİKLERİ

Bölüm 2.3.1’de belirtildiği gibi, çapraz bağlı poliakrilamid, akrilamid ve N,N’-metilenbisakrilamid monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Bunların eldesinde önce destile su içerisinde reaksiyon gerçekleştirilerek jel şeklinde ürün (KBPAAM1) elde edilmiş (Deneme 1), daha sonra ise reaksiyon su yerine metanol-su karışımı içerisinde gerçekleştirilerek daha büyük gözenekli bir yapıda olan jel (KBPAAM2) elde edilmiştir (Deneme 2)[12]. Her iki ürünün de şişme denge değerleri tayin edilmiş, sulu ortamda yapılan çapraz bağlı poliakrilamid için % 3280 değeri elde edilirken, metanol-su karışımı içerisinde elde edilen çapraz bağlı poliakrilamid için ise gözenek büyüklüğünden dolayı daha büyük bir değer (% 5740) elde edilmiştir (Tablo 4.1).

Kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamid eldesinde ise, daha önce Bölüm 2.3.1.3’de belirtildiği gibi, KBPAAM1, AAm:NaOH mol oranı 1:0.3 olacak şekilde, 50°C da 1 saat süre ile hidroliz reaksiyonuna tabi tutulmuş ve kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamid elde edilmiştir (Deneme 3). Ürünün hidroliz derecesi %7.23 olup, şişme denge değerinin, polimer zincirinde yer alan sodyum karboksilat grupları dolayısıyla polimerin hidrofilliğinin artması nedeniyle, çapraz bağlı poliakrilamid için elde edilen değer yaklaşık 9 katı olduğu (%51200) görülmüştür (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Çapraz Bağlı Poliakrilamidlerin Üretimi ve Ürünlerin Bazı Özellikleri

Deneme	Başlangıç Maddeleri	Reaksiyon Süresi (dakika)	Toplam Bazik Grup ^{a)} (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)
1	AAm/NMBA ^{b)} Su	5	-	3280
2	AAm/NMBA ^{b)} Metanol-Su	5	-	5740
3	Deneme 2 ürünü ^{c)} NaOH	60	57.3	51200

a) Karboksilat grubu miktarı tayin edilmiştir.

b) AAm/NMBA mol oranı : 1/ 4.6x10⁻³, Reaksiyon sıcaklığı :50°C.

c) AAm/NaOH mol oranı : 1/0.3, Reaksiyon Sıcaklığı 50°C.

4.4. MODİFİYE POLİAKRİLAMİDLERİN ÖZELLİKLERİ

4.4.1. Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri

Yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlar ışığında Mannich reaksiyonu ile modifiye poliakrilamidlerin eldesinde, yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı çapraz bağlı poliakrilamidler ile çalışılmış ve Bölüm 2.3.2.1’de belirtildiği gibi, iki grup deneme gerçekleştirilmiştir. Birinci grup denemede, KBPAAM1 ve KBPAAM2 polimerleri kullanılarak Mannich reaksiyonu ürünleri elde edilmiştir. Bu denemelerde, çapraz bağlı poliakrilamidler, suda şişirilerek AAm:CH₂O mol oranı 1:0.8 olacak şekilde önce hidroksimetilasyon uygulanmış, takiben AAm:Amin mol oranı 1:3.2 ve 12 olacak şekilde EDA kullanılarak 50 ve 90°C da, 3 ve 9 saatte aminasyon uygulanmıştır (Deneme 4-11). Bu denemelerde en iyi sonuçların gözlendiği reaksiyon şartlarında KBPAAM2 kullanılarak diğer bir deneme gerçekleştirilmiş (Deneme 12), ayrıca EDA yerine DETA ve TETA kullanılarak, yine reaksiyonlar aynı şartlarda tekrarlanmıştır (Deneme 13-15). Polimerler beyaz renkli toz halde ürünler olarak elde edilmiştir.

Bu gruptaki reaksiyonlarda, Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi, 1 mol AAm başına 3.2 mol EDA kullanılarak, 50°C da yapılan 3 ve 9 saatlik reaksiyonlarda (Deneme 4 ve 5) reaksiyon süresinin artması ile reaksiyon ürünlerinin amin indisi 48.6 mgKOH/g dan 75.2 mgKOH/g a artmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 90°C a yükseltildiğinde (Deneme 6 ve 7) ise ürünlerin amin indislerinde daha belirgin bir artış meydana gelmiş (105.6 mgKOH/g) ve reaksiyon süresinin uzamasıyla da bu artış devam etmiştir (141.4 mgKOH/g). Yine aynı miktardaki amin ile yüksek sıcaklıkta yapılan reaksiyonlarda biraz daha yüksek şişme denge değerine sahip ürünler elde edilmiştir. 90°C da yapılan 9 saatlik denemede ise, şişme denge değerinin, yüksek sıcaklıkta uzun sürede reaksiyonla, jellenmenin artması sonucunda, düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyonda kullanılan amin miktarı 3.2 mol’den 12 mol değerine arttırıldığında (Deneme 8-11) , yine aynı sıcaklık ve sürede yapılan reaksiyonlara oranla amin indisinde bir artış gözlenmektedir. Örneğin, Deneme 4’te amin indisi 48.6 mgKOH/g olan ürün elde edilirken, Deneme 8’de 68.2 mgKOH/g amin indisi değerine sahip ürün elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede çalışmanın ürünün amin indisi üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür (Deneme 11, amin indisi: 145.4mgKOH/g). Bu reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin hidroksimetil grubu miktarı, kullanılan amin miktarı ve reaksiyon sıcaklığı ile bir miktar azalmakta, ancak reaksiyon süresi ile önemli bir değişme gözlenmemektedir. Reaksiyon süresi 3 saatten 9 saate çıkarıldığında, amin indisinde belirgin bir artma olmasına rağmen, hidroksimetil grubu miktarında değişiklik olmaması, bu reaksiyonun ilk 3 saat içerisinde tamamlandığını, ancak bu reaksiyon yanında kısmen de olsa transamidasyon reaksiyonunun da gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi, KBPAAM2 ile yapılan Deneme 12 de, reaksiyon şartları Deneme 11 ile benzer şekilde çalışılmış, amin indisindeki hafif bir artışa rağmen

(155.7 mgKOH/g), şişme denge değeri pek değişmemiştir. Farklı amin bileşikleriyle çalışıldığında ise (Deneme 13-15), 3.2 ve 12 mol DETA ile yapılan reaksiyonlarda, amin miktarının artırılmasının EDA ile çalışılan reaksiyonlara (Deneme 7 ve 11) göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Deneme 13 de, aynı şartlarda çalışılan, EDA'nın kullanıldığı Deneme 7'ye nazaran daha düşük amin indisli ürün elde edilmiştir (107.5 mgKOH/g). Amin miktarının 12 mole artırılması ile de (Deneme 14) yine aynı şartlardaki EDA ile çalışılan Deneme 11'e oranla biraz daha yüksek amin indisli ürün elde edilmiştir (155.1 mgKOH/g).

Tablo 4.2. Mannich Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri

Deneme ^{a)}	Amin Bileşiği	Mol Oranı (AAm/CH ₂ O/Amin)	Aminasyon ^{b)}		Amin İndisi (mgKOH/g)	Hidroksi-metil Grubu (%)	Şişme Denge Değeri ^{c)} (%)
			Sıcaklık (°C)	Süre (saat)			
4	EDA	1/0.8/3.2	50	3	48.6	6.9	15500
5	EDA	1/0.8/3.2	50	9	75.2	6.8	16400
6	EDA	1/0.8/3.2	90	3	105.6	5.3	19400
7	EDA	1/0.8/3.2	90	9	141.4	5.3	17300
8	EDA	1/0.8/12	50	3	68.2	5.6	17500
9	EDA	1/0.8/12	50	9	82.8	5.5	17700
10	EDA	1/0.8/12	90	3	116.3	5.1	19600
11	EDA	1/0.8/12	90	9	145.4	5.1	17300
12	EDA	1/0.8/12	90	9	155.7	5.0	17400
13	DETA	1/0.8/3.2	90	9	107.5	2.9	16700
14	DETA	1/0.8/12	90	9	155.1	1.4	16000
15	TETA	1/0.8/12	90	9	149.9	3.8	5200
16	EDA	1/0.8/12	90	9	129.2 ^{d)}	3.0	38200

a) Deneme 4-11, 13, - 15'de KBPAAM1, Deneme 12'de KBPAAM2 ve Deneme 16'da kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamid kullanılmıştır.

b) 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonundan sonra aminasyon gerçekleştirilmiştir.

c) KBPAAM1'in Şişme Denge Değeri %3280, KBPAAM2'nin %5740'dir.

d) Karboksilat ve amin gruplarının toplam miktarı tayin edilmiştir.

Bunun yanında DETA ile çalışılan iki denemede de EDA'nın kullanıldığı reaksiyon ürünlerine oranla biraz daha düşük şişme denge değerine sahip ürünler elde edilmiştir. Deneme 15 te ise, aynı reaksiyon şartlarında TETA kullanılarak çalışılmış

ve 149.9 mgKOH/g amin indisine sahip, EDA'nın kullanıldığı reaksiyona oranla daha yüksek, DETA'lı ürüne oranla ise biraz daha düşük amin indisli ürün elde edilmiştir. Ürünün şişme denge değeri ise bu ürünlerin içerisinde en düşük değerdir (%5200). DETA ve TETA'nın molekül yapılarının EDA'ya oranla büyüklüğü nedeniyle polimer molekülünün şişmesi esnasında alabileceği su miktarı azalarak daha düşük şişme değerlerine sahip ürünler elde edilmektedir [8]. Bunun yanında, benzer reaksiyon olan transamidasyon reaksiyonunda büyük moleküllü amin bileşikler kullanmanın reaksiyon esnasında çapraz bağlanmaları arttırabileceği, dolayısıyla da şişme denge değerlerinin düşmesine yol açabileceği ifade edilmektedir [18].

Mannich reaksiyonlarının ikinci grubunda ise Deneme 3 ürünü olan kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide Mannich reaksiyonu uygulanmış ve polimer zincirinde aynı anda hem amin grubu hem de karboksil grubu içeren modifiye polimer elde edilmeye çalışılmıştır. Reaksiyonda, 1. grup denemelerde en iyi sonuçların elde edildiği reaksiyon şartlarında, yani 1 mol AAm başına 12 mol amin miktarı ile, 90°C'da, 9 saat süre ile çalışılmıştır. Kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide, Bölüm 2.3.2.1.2'de belirtildiği gibi, önce hidroksimetilasyon uygulanmış, daha sonra ise EDA ile aminasyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, toplam bazik grup miktarı (karboksilat ve amin grupları) 129.2 mgKOH/g olarak bulunmuştur. Şişme denge değerinde ise, muhtemelen kısmi çapraz bağlanma sonucunda, kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide oranla bariz bir düşme gözlenmiştir (%38200). Şişme denge değerindeki önemli farklanmanın, Deneme 11, 14 ve 15'de elde edilen ürünlerde çapraz bağlanmanın, Deneme 16'da elde edilen ürüne oranla daha yüksek oranda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu husus, Mannich reaksiyonu ürünlerinin FT-IR spektrumunda da (Şekil 4.2) görüldüğü gibi 1395 cm⁻¹ civarındaki karboksilat ve sekonder amid gruplarına ait tepenin şiddetinin azalması ile de doğrulanmaktadır.

4.4.2. Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri

Yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlar ışığında, çapraz bağlı poliakrilamid kullanılarak AAm:Amin=1:3.2 ve 12 mol oranında, 50 ve 90°C'da, 3 ve 9 saat süre ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bunların yanında, yüksek amin indisine sahip ürünün elde edilebildiği reaksiyon şartlarında farklı amin bileşiği kullanılarak denemeler tekrarlanmıştır. Reaksiyonlarda, Bölüm 2.3.2.2'de belirtildiği gibi iki grup deneme gerçekleştirilmiştir. Birinci grup denemede, çapraz bağlı poliakrilamid suda şişirilip, amin bileşiği ilave edilerek transamidasyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda öncelikle, AAm:Amin=1:3.2 ve 12 mol olacak şekilde EDA kullanılarak, 50 ve 90°C'da 3 ve 9 saat süre ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş (Deneme 17-24) ve reaksiyon şartlarının ürün özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca 12 mol DETA kullanılarak 90°C ve 9 saatte transamidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Deneme 25).

Tablo 4.3’de görüldüğü gibi, Deneme 17-20’de, AAm:Amin=3.2 mol olacak şekilde EDA kullanılmıştır. 50°C da ve 3 saatlik reaksiyonda(Deneme 17), 41.6 mgKOH/g amin indisine sahip ürün elde edilirken, reaksiyon süresi 9 saate çıkarıldığında(Deneme18), amin indisinin 67.3 mgKOH/g değerine yükseldiği görülmektedir. Aynı amin miktarı ile, 90°C da yapılan reaksiyonda ise(Deneme 19), amin indisinin bariz bir şekilde arttığı(105.2 mgKOH/g), reaksiyon süresinin 9 saate uzamasıyla da (Deneme 20) 134.5 mgKOH/g değerine yükseldiği görülmektedir. Reaksiyon süresi ve sıcaklığı ile artan amin indisine paralel olarak ürünlerin şişme denge değerinin, %16900 değerinden (Deneme 17) sırası ile %18700 (Deneme 18) ve %21700 değerine (Deneme 19) yükseldiği, 90°C da 9 saatlik Deneme 20’de ise, daha önce Bölüm 4.2.1. bahsedildiği gibi çapraz bağlanmadaki artıştan dolayı şişme denge değerinin biraz düştüğü (%17400) görülmektedir.

Amin miktarının 12 mol olarak alındığı denemelerden 50°C ve 3 saatte yapılan Deneme 21’de, 66.4 mgKOH/g amin indisine sahip ürün elde edilirken, reaksiyon süresinin uzamasıyla ve sıcaklığın artması ile amin indisinde artış olmuştur. 50°C da ve 9 saatte yapılan reaksiyonda (Deneme 22), 71.5 mgKOH/g değerine yükselen amin indisi, 90°C ve 3 saatte yapılan denemede (Deneme 23) 110.8 mgKOH/g değerine ve reaksiyon süresi 9 saate çıkarıldığında ise (Deneme 24) 137.8 mgKOH/g değerine ulaşmıştır. Ürünlerin şişme denge değerlerinde, 3.2 mol aminin kullanıldığı denemelerde elde edilenlere benzer sonuçlar elde edilmiş ve reaksiyon süresi ve sıcaklıktaki artışa paralel olarak ve reaksiyon esnasında oluşan karboksil gruplarının da katkısıyla (Şekil 4.3) şişme denge değeri artmıştır. Ancak yine 90°C da ve 9 saat süre ile gerçekleştirilen denemede, yüksek amin indisi değerine rağmen şişme denge değerinde bir azalma gözlenmiştir (Deneme 24). Bu denemelerden, 50°C da 3 saat süre ile gerçekleştirilen Deneme 21’de, şişme denge değeri %17900 iken bu değer reaksiyon süresinin 9 saate çıkarılması ile (Deneme 22) 17900’de kalmış ve nihayet 90°C da 3 saatte (Deneme 23) 22000 değerine ulaşmış ve sonra reaksiyon süresi 9 saate çıkarılınca (Deneme 24) 17900 değerine düşmüştür. Deneme 24 ile aynı şartlarda, ancak DETA kullanılarak yapılan Deneme 25’de ise, elde edilen ürünün amin indisinde önemli bir fark olmamasına rağmen (Deneme 24’de 137.8, Deneme 25’de 123.0 mgKOH/g) şişme denge değeri önemli ölçüde azalmıştır (%8750). Şişme denge değerindeki bu azalma, EDA ne oranla daha büyük bir molekül olan DETA kullanılması durumunda, daha yüksek çapraz bağlanma oranına sahip bir ürün elde edilmesinden ileri gelmektedir [18].

Transamidasyon reaksiyonlarının ikinci grubunda ise, zincirsel poliakrilamid, suda çözülmeden, doğrudan amin ilavesi ile, 90°C da 9 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuştur. AAm:Amin=1:12 mol oranı kullanıldığı bu denemelerde (Deneme 26-28) amin bileşiği olarak yine sırası ile EDA, DETA ve TETA kullanılmıştır. Tablo 4.4’de görüldüğü gibi, EDA nın kullanıldığı Deneme 26 da sarı renkli, suda çözünmeyen, 173.4 mgKOH/g amin indisine ve % 3950 şişme denge değerine sahip bir ürün elde edilmiştir. Ürünün suda çözünürlüğünün olmaması, muhtemelen transamidasyon esnasında EDA nın her iki amin grubunun da reaksiyona girerek çapraz bağlı bir ürün oluşturmasından ileri gelmektedir. DETA nin kullanıldığı Deneme 27’de de benzer

sonuçlar elde edilmiş ve amin indisi 180.8 mgKOH/g ve şişme denge değeri %2900 olan suda çözünmeyen bir ürün elde edilmiştir. Sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünlerine oranla (Deneme 24-25), daha yüksek amin indisine, ancak daha düşük şişme denge değerlerine sahip ürünlerin elde edilmesi, FT-IR spektrumlarında da (Şekil 4.4) görüldüğü gibi, sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonlarında oluşan karboksilat gruplarının, susuz ortamdaki reaksiyonlar esnasında oluşmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu ürünlerin iyonize olan gruplara sahip olmaması da, şişme denge değerlerinin oldukça düşük bulunmasına neden olmaktadır. Deneme 28'de ise TETA kullanılmıştır. Bu denemede suda kısmen çözünen bir ürün elde edilmiş, bu nedenle de % şişme denge değeri tespit edilmemiştir. Ürünün amin indisi ise 160.7 mgKOH/g olup diğer denemelerde elde edilen sonuçlara yakındır. Reaksiyon şartlarının aynı olmasına ve ürünlerin amin indislerinin birbirine yakın değerlerde olmasına rağmen, elde edilen ürünün suda kısmen çözünür olması, reaksiyonun, susuz ortamda aminler içerisinde çözünmeyen zincirsel yapıdaki poliakrilamidin sadece yüzeyinde gerçekleştiğini ve daha küçük moleküller olan EDA ve DETA nin, reaksiyon ortamında katı halde bulunan poliakrilamid içerisine daha kolay difüzlenmesine rağmen, daha büyük bir molekül olan TETA nin difüzlenemeyerek iç kısımlarda reaksiyona girmedikçe veya sınırlı oranda reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.3. Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri

Deneme ^{a)}	Mol Oranı (AAM/Amin)	Transamidasyon		Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri ^{b)} (%)
		Sıcaklık (°C)	Süre (saat)		
17	1/3.2	50	3	41.6	16900
18	1/3.2	50	9	67.3	18700
19	1/3.2	90	3	105.2	21700
20	1/3.2	90	9	134.5	17400
21	1/12	50	3	66.4	17900
22	1/12	50	9	71.5	17900
23	1/12	90	3	110.8	22000
24	1/12	90	9	137.8	17900
25	1/12	90	9	123.0	8750

a) Deneme 17-24, KBPAAM1 ile, EDA kullanılarak, Deneme 25 ise DETA kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

b) KBPAAM1'in Şişme Denge Değeri %3280'tür.

Tablo 4.4. Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Şartları ve Ürün Özellikleri^{a)}

Deneme	Başlangıç Maddeleri ^{b)}	Mol Oranı (AAm/Amin)	Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)
26	PAAm EDA	1/12	173.4	3950
27	PAAm DETA	1/12	180.9	2900
28 ^{c)}	PAAm TETA	1/12	160.7	-

a) Reaksiyonlar 90°C da 9 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

b) Zincirsel yapıdaki poliakrilamid kullanılmıştır.

c) Ürün suda kısmen çözünür olduğundan Şişme Denge Değeri tayin edilmemiştir.

4.4.3. Hofmann Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri

Hofmann reaksiyonu ile modifiye poliakrilamidlerin üretiminde iki grup deneme gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı poliakrilamidle yapılan bu denemelerin ilk grubunda, klasik Hofmann reaksiyonu uygulanmış, ikinci grup denemelerde ise bu reaksiyon, ortama bir amin bileşiği de ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda, diğer tüm şartlar aynı tutularak, sadece ortama ilave edilen NaOCl miktarı değiştirilmiştir. Reaksiyonlar, polimerdeki 1 mol AAm ünitesi başına 0.323 mol NaOH, 12 mol amin ve 0.3, 1.0 ve 2.0 mol NaOCl kullanılarak 20°C da 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Amin ilave edilerek yapılan ikinci grup denemelerde, amin bileşiği olarak EDA ve DETA kullanılmıştır.

Tablo 4.5’de görüldüğü gibi, klasik Hofmann reaksiyonunun uygulandığı Deneme 29’da, polimerdeki 1 mol amid ünitesi başına 0.3 mol NaOCl kullanıldığı zaman, beyaz renkli, sert fakat yapışkan ve 70.9 mgKOH/g amin indisine ve %1900 şişme denge değerine sahip ürün elde edilirken, NaOCl miktarının 1.0’e çıkarıldığı Deneme 30’da yine benzer görünümde, ancak 38.1 mgKOH/g amin indisine ve %1700 şişme denge değerine sahip bir ürün elde edilmiştir. FT-IR spektrumlarında da bahsedildiği gibi (Şekil 4.5), muhtemel yan reaksiyonlar nedeniyle, fazla miktarda NaOCl kullanmak amin indisi ve şişme denge değerinde bir azalmaya sebep olmuştur.

Tablo 4.5. Hofmann Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri^{a)}

Deneme	Amin Bileşiği	Mol Oranı (AAM/Amin/NaOCl/NaOH)	Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri ^{b)} (%)
29	-	1/0/0.3/0.323	70.9	1900
30	-	1/0/1/0.323	38.1	1700
31	EDA	1/12/0.3/0.323	74.3	7750
32	EDA	1/12/1/0.323	107.1	18400
33	EDA	1/12/2/0.323	72.8	16900
34	DETA	1/12/1/0.323	78.2	11200
35	DETA	1/12/2/0.323	73.6	9250

a) Reaksiyonlar 20°C da 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

b) KBPAAM1'in Şişme Denge Değeri %3280'tür.

Ortama bir amin bileşiği ilave edilerek ilk defa gerçekleştirilen Hofmann reaksiyonlarında ise, reaksiyon esnasında oluşan izosiyanat gruplarının amin bileşiği ile suya nazaran daha hızlı reaksiyon vermesinden[77] yararlanılarak, polivinil amin gruplarının yanısıra, polimer zincirinde daha uzun bir molekül olan süstitüe biüre yapısında grupların da bulunması nedeniyle, daha yüksek amin indisine ve şişme denge değerine sahip ürün eldesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan denemelerden biri olan Deneme 31'de polimerdeki 1 mol AAM ünitesi başına 0.3 mol NaOCl ile çalışılırken ortama 12 mol EDA ilave edilmiştir. Beyaz renkli, toz halde, 74.3 mgKOH/g amin indisine ve %7750 şişme denge değerine sahip ürün elde edilmiştir. Yine NaOCl miktarının 1.0'e çıkarıldığı EDA ile yapılan Deneme 32'de ise, benzer görünüme sahip daha yüksek amin indisli(107.1 mgKOH/g) ve daha yüksek şişme denge değerine (%18400) sahip ürün elde edilmiştir. NaOCl miktarının 2.0'ye çıkarıldığı yine EDA ile çalışılan Deneme 33 de ise, yine benzer görünümde polimer elde edilirken, amin indisinde (72.8 mgKOH/g) ve şişme denge değerinde (%16900) düşme gözlenmektedir.

EDA yerine DETA nin kullanıldığı denemelerde de (Deneme 34 ve 35), yine polimerdeki 1 mol AAM ünitesi başına 12 mol amin ve 0.323 mol NaOH ilave edilerek çalışılmış ve NaOCl miktarı 1.0 ve 2.0 mol olarak değiştirilmiştir. NaOCl miktarı 1.0 mol alındığında (Deneme 34), beyaz renkli toz halde, 78.2 mgKOH/g amin indisine ve %11200 şişme denge değerine sahip bir ürün elde edilmiştir. NaOCl miktarı iki katına çıkarıldığında ise (Deneme 35), benzer görünüme, ancak biraz daha düşük amin indisine (73.6 mgKOH/g) ve şişme denge değerine (%9250) sahip bir ürün elde edilmiştir. DETA kullanıldığında, FT-IR spektrumlarında da bahsedildiği gibi (Şekil 4.5), reaksiyonun istenilen yönde yeterli oranda ilerlememesi nedeniyle beklenen sonuçlar elde edilememiştir.

Amin bileşiği varlığında gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda, her iki durumda da polimerdeki 1 mol AAm ünitesi başına 1 mol NaOCl ile çalışmanın amin indisi ve % şişme denge değeri açısından daha olumlu neticeler verdiği, ayrıca DETA ya oranla daha küçük ve bu nedenle de Hofmann reaksiyonu esnasında ara ürünle daha kolay reaksiyon verebilen EDA nin kullanılmasının da daha yüksek amin indisi ve %şişme denge değerine sahip ürün eldesinde etkili oluşu belirlenmiştir.

4.4.4. Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Özellikleri

Sülfometilasyon reaksiyonu ile, modifiye edilmiş poliakrilamidlerin üretiminde, metanol-su karışımı ortamında elde edilen çapraz bağlı poliakrilamide, CH_2O kullanılarak, önce 25°C da, 3 saat süre ile hidroksimetilasyon, takiben de Na_2SO_3 kullanılarak sülfonasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Denemelerde, polimerdeki 1 mol AAm grubu başına 0.8 mol CH_2O ve 0.8 mol Na_2SO_3 kullanılmış olup, sülfonasyonda reaksiyon sıcaklığı 90°C ve reaksiyon süresi 3 veya 9 saattir.

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi, Deneme 36'da 3 saatlik sülfonasyon reaksiyonu sonucunda, beyaz renkli toz halde ve 199.7 mgKOH/g toplam bazik gruba ve %3.05 hidroksimetil grubuna sahip olan bir ürün elde edilmiştir. Ürünün şişme denge değeri %196800 olarak bulunmuştur. Sülfonasyon reaksiyonunun süresi 9 saate çıkarıldığında ise, hidroksimetil grubu miktarı %2.92, toplam bazik grup miktarı ise 228.9 mgKOH/g olan bir ürün elde edilmiştir. Ürünün şişme denge değeri %203400'dır. Her iki ürünün % şişme denge değerinin çapraz bağlı poliakrilamidin % şişme denge değerinin yaklaşık 35 katına ulaşması dikkate değerdir. Bu ürünlerin, yukarıda bahsedilen modifiye poliakrilamidler içerisinde, en yüksek şişme denge değerine sahip olması, polimer molekülünde iyonizasyonu yüksek olan sülfonat ve karboksilat gruplarının (Şekil 4.6) bulunması nedeniyle, oluşan iyonik yüklerin itme kuvvetinin fazlalığından ileri gelmektedir [78]

Tablo 4.6. Sülfometilasyon Reaksiyonu Şartları ve Ürünlerin Bazı Özellikleri

Deneme	Sülfometilasyon ^{a)}		Toplam Bazik Grup ^{b)}	Hidroksimetil Grubu (%)	Şişme Denge Değeri ^{c)} (%)
	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Süre (saat)			
36	90	3	199.7	3.05	196800
37	90	9	228.9	2.92	203400

a) Sülfonasyon reaksiyonu, KBPAAM2 kullanılarak, 25°C da 3 saat hidroksimetilasyon reaksiyonundan sonra, AAm/ CH_2O / Na_2SO_3 mol oranı 1/0.8/0.8 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

b) Karboksilat ve sülfonat gruplarının toplam miktarı tayin edilmiştir.

c) KBPAAM2'nin Şişme Denge Değeri %5740'tir.

4.5. ÜRÜNLERİN Cu^{2+} İYONU UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI:

Bölüm 2.5.1’de belirtildiği gibi, deneme ürünlerinin, önce pH’ı 5.5 olan CuSO_4 çözeltisi kullanılarak Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri incelenmiştir. Bunun yanında, daha sonra Bölüm de bahsedilecek olan üç metal iyonunu birlikte içeren çözeltilerde kullanılan polimerler, pH=4.5 da Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilerde de kullanılmıştır.

Tablo 4.7’den görüldüğü gibi, KBPAAM1 ve KBPAAM2 ürünü (Deneme 1 ve 2) pH=5.5 de hemen hemen hiç Cu^{2+} iyonu tutmamaktadır, dolayısıyla bu konuda yapılmış önceki çalışma verilerini doğrular şekilde [79], polimer zincirindeki amid gruplarının tek başına Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşturmadığı belirlenmiştir. Deneme 3 ürünü olan, kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamidin ($-\text{COONa}$: 1.02 mmol/g) ise, polimerdeki karboksil gruplarının vasıtasıyla [80], 1.06 mmol/g Cu^{2+} iyonu tuttuğu görülmektedir.

Tablo 4.7. Çapraz Bağlı Poliakrilamidlerin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)

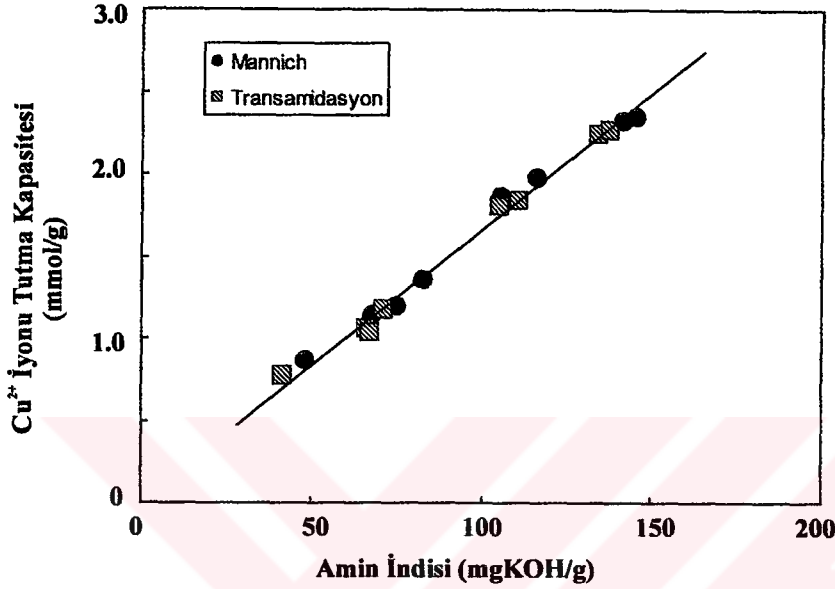
Deneme	Toplam Bazik Grup ^{a)} (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)	Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi (mmol/g)
1	-	3280	2.7×10^{-2}
2	-	5740	2.4×10^{-2}
3	57.3	51200	1.06

a) Karboksilat grubu miktarı tayin edilmiştir

Mannich reaksiyonu ürünlerinde (Tablo 4.8, Deneme 4-12), Bölüm 4.4.1’ de belirtildiği şekilde reaksiyon şartlarına bağlı olarak artan amin indisiyle Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesinde de bir artış görülmektedir. Tablo 4.8 ve Şekil 4.7’de de açıkça görüleceği gibi amin indisi 48.6 mgKOH/g olan ürünün (Deneme 4) Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi 0.86 mmol/g iken bu değer doğrusal olarak artarak 155.7 mgKOH/g amin indisinde, 2.37 mmol/g değerine ulaşmıştır (Deneme 12).

Farklı amin bileşikleri kullanılarak hazırlanan ürünlerde de (Deneme 13-15), yukarıda belirtildiği gibi, amin indisindeki artışla Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi de artmaktadır. Ancak Deneme 13 ve 14 de DETA kullanıldığında amin indisindeki artış oranı ile Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesindeki artış oranı hemen hemen aynı olmasına rağmen, amin bileşiği olarak TETA kullanıldığında (Deneme 15) DETA’nın

kullanıldığı ürüne oranla daha düşük amin indisli bir ürün elde edilmekte ve Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi de buna bağlı olarak düşmektedir. Ancak Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesinin azalması amin indisindeki azalmaya oranla daha büyüktür, bu ürünlerin % şişme denge değerlerine bakıldığında (Tablo 4.8) TETA kullanılarak hazırlanan ürünün % şişme denge değerinin, karşılık gelen ve DETA kullanılarak hazırlanan ürününün yaklaşık üçte biri değerinde olması, kaynaklardaki verilerle de uyumlu olarak [18], çapraz bağlanma oranındaki önemli artışı ortaya koymaktadır ki, bu da Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesini azaltmaktadır.



Şekil 4.7. Mannich (Deneme 4-12) ve Transamidasyon (Deneme 17-24) Reaksiyonu Ürünlerinin Amin İndisi ile Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitelerinin Değişimi

Kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamidden başlayarak yapılan Mannich reaksiyonunda (Deneme 16) ele geçen üründe toplam bazik grup miktarı (karboksilat ve amin grupları), kısmen hidrolizlenmiş ürününkine (Deneme 3, 57.3 mgKOH/g) oranla, bağlanan amin grubu nedeniyle artarak 129.2 mgKOH/g değerine ulaşmış ve buna paralel olarak ta Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi 2.39 mmol/g olarak bulunmuştur.

Kaynaklarda verilen çalışmalarda, polimer zincirine bağlı aktif amin ve karboksil gruplarının tek başlarına veya amid gruplarıyla birlikte Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşturduğu belirtilmektedir[45,58,59]. Ayrıca amin grubu içeren polimerlerde, amin grubu ile Cu^{2+} iyonunun molce 1:1 oranlarında kompleks oluşturduğu da belirtilmektedir[18]. Bu çalışmada yapılan denemelerde de, çapraz bağlanma oranı yüksek(% şişme denge değeri düşük) olan polimerler dışındaki ürünlerde, amin indis ve Cu^{2+} iyonu tutma kapasitelerinden, Cu^{2+} iyonunun polimer molekülündeki amin gruplarıyla, kaynaklardakine benzer şekilde, hesaplandığında yaklaşık molce 1:1 oranında kompleks oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 4.8. Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)

Deneme	Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)	Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi (mmol/g)
4	48.6	15500	0.86
5	75.2	16400	1.19
6	105.6	19400	1.86
7	141.4	17300	2.32
8	68.2	17500	1.14
9	82.8	17700	1.36
10	116.3	19600	1.98
11	145.4	17300	2.35
12	155.7	17400	2.37
13	107.5	16700	1.87
14	155.1	16000	2.76
15	149.9	5200	2.06
16	129.2 ^{a)}	38200	2.39

Sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünlerinde de (Deneme 17-24), Mannich reaksiyonu ürünlerine benzer şekilde, artan amin indisine paralel olarak Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi artmaktadır (Tablo 4.9, Şekil 4.7). Örneğin, 41.6 mgKOH/g amin indisine sahip olan üründe (Deneme 17), 0.77 mmol/g Cu^{2+} iyonu tutulurken, reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen en yüksek amin indisine sahip üründe (Deneme 24), amin indis 137.8 mgKOH/g değerine ve Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi de 2.27 mmol/g değerine yükselmiştir.

Bu transamidasyon reaksiyonlarında, EDA yerine DETA kullanıldığında (Deneme25), Bölüm 4.2.2. de belirtildiği gibi, çapraz bağlanmanın artması nedeniyle, düşük amin indisli (123.0 mgKOH/g) ve dolayısı ile düşük Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesine (1.99 mmol/g) sahip ürün elde edilmiştir.

Tablo 4.9. Sulu Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)

Deneme	Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)	Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi (mmol/g)
17	41.6	16900	0.77
18	67.3	18700	1.04
19	105.2	21700	1.80
20	134.5	17400	2.24
21	66.4	17900	1.06
22	71.5	17900	1.17
23	110.8	22000	1.84
24	137.8	17900	2.27
25	123.0	8750	1.99

Susuz ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonlarında (Tablo 4.10), sırası ile EDA ve DETA kullanılarak gerçekleştirilen Deneme 26 ve 27 ürünlerinin, amin indislerinin yüksek olmasına rağmen (sırası ile 173.4 ve 180.8 mgKOH/g), Cu^{2+} iyonu tutma kapasitelerinin yukarıda belirtilen modifikasyon ürünlerinininkinin tersine daha düşük olduğu görülmektedir (sırası ile 2.08 ve 0.91 mmol/g).

Tablo 4.10. Susuz Ortamda Yapılan Transamidasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)

Deneme	Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)	Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi (mmol/g)
26	173.4	3950	2.08
27	180.8	2900	0.91
28 ^{a)}	160.7	-	-

a) Ürün suda kısmen çözünür olduğundan şişme denge değeri ve Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi tayin edilmemiştir.

Bunun, kullanılan amin bileşiği içerisinde çözünmeyen zincirsel yapıdaki poliakrilamidin, amin bileşiğinin her iki ucundaki amin grubu ile kolayca ve öncelikle yüzeyde reaksiyona girerek geçirgenliği düşük bir tabaka oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek olasılıkla bu ürünlerin şişme denge değerlerinin de düşük olmasının (sırasıyla %3950 ve %2900) kapasite düşüklüğüne katkısı bulunmaktadır.

Klasik Hofmann reaksiyonu ile modifiye edilmiş Deneme 29 ve 30 ürünlerinde (Tablo 4.11), Bölüm 4.2.3 de belirtildiği gibi, düşük şişme denge değerlerine bağlı olarak düşük Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri gözlenmiştir(sırasıyla 0.92 ve 0.22 mmol/g). Amin ilavesi ile yapılan Deneme 31, 32 ve 33 ürünlerinde ise Bölüm 4.2.3’de belirtildiği gibi, polimer zincirine bağlı düşük oranda primer amin gruplarının yanında, süstitüe biüre gruplarının oluşması nedeni ile amin indisinde ve şişme denge değerlerinde artış gözlenmiş, ve bu da Cu^{2+} iyonu tutma kapasitelerini, Deneme 29 ve 30 ürünlerine oranla arttırmıştır. EDA ile yapılan bu reaksiyonlar içerisinde de en yüksek Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesine (1.86 mmol/g) yine en yüksek amin indisi ve şişme denge değerine sahip olan 1.0 mol NaOCl ile yapılmış Deneme 32 ürününde rastlanmıştır. DETA ile yapılan reaksiyonlarda da (Deneme 34 ve 35) yine EDA nın kullanıldığı reaksiyonlara benzer şekilde, amin indisi ve şişme denge değeri daha yüksek olan yine 1.0 mol NaOCl kullanılarak yapılmış, Deneme 34 ürününde daha yüksek Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi gözlenmiştir(1.33 mmol/g)

Tablo 4.11. Hofmann Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)

Deneme	Amin İndisi (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)	Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi (mmol/g)
29	70.9	1900	0.92
30	38.1	1700	0.22
31	74.3	7750	1.03
32	107.1	18400	1.86
33	72.8	16900	1.13
34	78.2	11200	1.33
35	73.6	9250	1.22

Sülfometilasyon reaksiyonu ürünlerinde de 3 saatlik sülfonasyon reaksiyonundan elde edilen üründe(Deneme 36), yüksek toplam bazik grup miktarına

(sülfonat ve karboksilat grupları) ve yüksek şişme denge değerine bağlı olarak 3.56 mmol/g gibi yüksek bir Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi elde edilmiştir (Tablo 4.12). Reaksiyon süresinin 9 saat olduğu Deneme 37 ürünüde ise, gerek toplam bazik grup miktarının gerekse de şişme denge değerinin daha da artması nedeniyle, daha yüksek Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi değerine ulaşılmıştır (4.07 mmol/g). Bu değer, denemelerden elde edilen ürünler arasında, pH=5.5’da, Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi için ulaşılabilen en yüksek değerdir.

Tablo 4.12. Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Bazı Özellikleri
 Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasiteleri (pH=5.5)

Deneme	Toplam Bazik Grup ^{a)} (mgKOH/g)	Şişme Denge Değeri (%)	Cu^{2+} İyonu Tutma Kapasitesi (mmol/g)
36	199.7	196800	3.56
37	228.9	203400	4.07

a) Karboksilat ve sülfonat gruplarının toplam miktarı tayin edilmiştir.

4.6. ÜRÜNLERİN METAL İYONLARINI (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) BİRLİKTE İÇEREN ÇÖZELTİLERDEKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ:

Bölüm 2.5.2’de belirtildiği gibi, yapılan denemelerde, her bir modifikasyon reaksiyonu ile elde edilmiş polimer grubu içerisinde yüksek amin indisine veya yüksek toplam bazik grup miktarına sahip ve aynı zamanda farklı aminlerle modifiye edilmiş ürünler, Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada içeren çözeltilerde, pH=4.5 ve pH=3.0’de kullanılarak bu polimerlerin metal iyonu tutma kapasiteleri ile metal iyonlarına karşı seçicilikleri incelenmiştir. Bu amaçla, polimerler Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını birlikte içeren çözeltilerde kullanılmıştır. Karışım çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde pH=4.5’in üzerinde hidrolizlenme sonucu çökeltiler oluşması nedeniyle, metal iyonu dozlamaları belirtilen pH’larda yapılmış ve değişimler zamana bağlı olarak takip edilmiştir. Ayrıca bu ürünler, pH=4.5 ta Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilerde de kullanılmış ve polimerlerin Cu^{2+} iyonu tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Denemelerden elde edilen sonuçlar, Tablo 4.13 ve Tablo 4.23’de ve tutulan metal iyonu miktarının zamana bağlı olarak değişimleri Tablo.4.14 - 4.22 ve Tablo 4.24 – 4.37’de. ve Şekil 4.8 – 4.30’da verilmiştir.

Tablo 4.13’de görüldüğü gibi, her bir polimer için iki ayrı pH’da dozlama yapılmış ve dengeye ulaşıldıktan sonra tutulan metal iyonu miktarı mmol/g polimer cinsinden ve tutulan toplam metal iyonu içerisinde, her bir metalin tutulma oranı da % seçicilik olarak verilmiştir. KBPAAm1 ve KBPAAm2 polimerlerinin, pH=4.5 da üçlü metal iyonu karışımlarında da, tek başına Cu^{2+} iyonu tutma denemelerinde elde edilen sonuçlara benzer şekilde, metal iyonlarını tutma özelliğinin iyi olmadığı ve sırası ile 1.64×10^{-3} ve 1.32×10^{-3} mmol/g gibi oldukça düşük miktarda toplam metal iyonu tuttuğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, KBPAAm1 ve KBPAAm2’nin pratik anlamda metal iyonlarını tutmadığını göstermektedir. Deneme 3 ürünü olan, kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamidin de toplam metal iyonu kapasitesinin, çok düşük olduğu (0.07 mmol/g), ancak üç metal iyonu arasında Cu^{2+} iyonuna karşı (%66.2) seçimli olduğu gözlenmiştir. Aynı pH da, yalnız Cu^{2+} iyonunu içeren çözeltide kullanıldığında da 0.21 mmol/g gibi düşük seviyede bir tutma gözlenmiştir. Metal iyonu tutma kapasitelerinin pH=4.5’de bu derece düşük olması nedeniyle, bu polimerler için pH=3.0 de dozlama yapılmamıştır.

Deneme 11 ürünü olan ve EDA kullanılarak yapılan Mannich reaksiyonu ürününün pH=4.5 da gerçekleştirilen üçlü metal iyonu dozlamasında, toplam metal iyonu tutma kapasitesinin 2.45 mmol/g olduğu ve Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına oranla Cu^{2+} iyonuna karşı biraz daha seçimli olduğu (%45.6) gözlenmiştir (Tablo 4.13). Tablo 4.14 ve ayrıca Şekil 4.8’de verilen ve ürünün tutulan metal iyonu miktarı-zaman eğrisinden de görüldüğü gibi, polimer, metal iyonları ile yaklaşık 5 dakika içerisinde kompleks oluşturarak, tutulan metal iyonu miktarı denge değerine ulaşmaktadır. Aynı polimer kullanılarak pH=3.0 de yapılan denemede ise (Tablo 4.15 ve, Şekil 4.9) toplam metal iyonu tutma kapasitesinin pH=4.5 da elde edilen 2.45 mmol/g değerinden 0.92 mmol/g

değerine azaldığı, ayrıca seçimliliğinin de Pb^{2+} iyonu lehine değiştiği (%60.9) gözlenmiştir.

Tablo 4.13. Çapraz Bağlı Poliakrilamidlerin ve Mannich Reaksiyonu Ürünlerinin Üçlü Metal İyonu (Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}) ve Tek Metal İyonu (Cu^{2+}) İçeren Çözeltilerde Metal İyonu Tutma Kapasiteleri

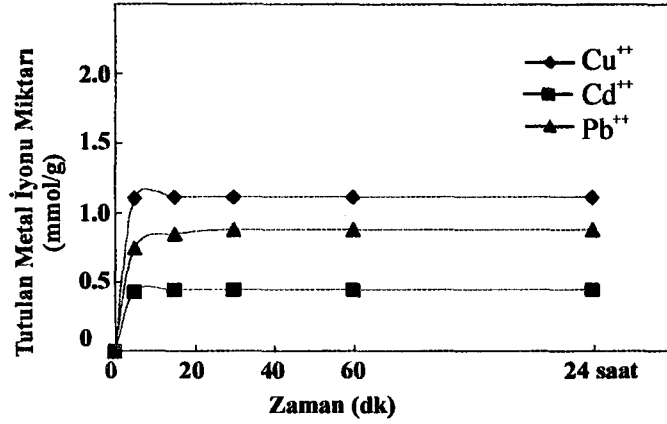
Deneme	pH	Tutulan Metal İyonu Miktarı					Amin İndisi (mmol/g)
		Üç Metal İyonunu Birlikte İçeren Çözeltide				Cu^{2+} Çözeltisinde	
		Cu^{2+} İyonu mmol/g (%)	Cd^{2+} İyonu mmol/g (%)	Pb^{2+} İyonu mmol/g (%)	Toplam mmol/g	Cu^{2+} İyonu mmol/g	
1	4.5	1.64×10^{-3} (100)	0 (0)	0 (0)	1.64×10^{-3}	-	-
2	4.5	1.32×10^{-3} (100)	0 (0)	0 (0)	1.32×10^{-3}	-	-
3	4.5	0.05 (66.2)	0 (0)	0.02 (33.8)	0.07	0.21	1.02 ^{a)}
11	4.5	1.12 (45.6)	0.45 (18.4)	0.88 (35.9)	2.45	1.37	2.59
11	3.0	0.29 (31.5)	0.07 (7.6)	0.56 (60.9)	0.92	-	-
14	4.5	1.98 (68.5)	0.73 (25.3)	0.18 (6.24)	2.88	1.99	2.76
14	3.0	0.11 (20.8)	0 (0)	0.43 (78.8)	0.54	-	-
15	4.5	1.31 (55.0)	0.81 (34.5)	0.23 (9.81)	2.35	1.82	2.67
15	3.0	1.12 (33.1)	0.84 (24.9)	1.43 (42.1)	3.39	-	-
16	4.5	0 (0)	0 (0)	1.37 (100)	1.37	1.42	2.30
16	3.0	0.67 (30.3)	0.58 (26.2)	0.96 (43.4)	2.21	-	-

a) Karboksilat grubu miktarı tayin edilmiştir.

Tablo 4.14. Deneme 11 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	1.11	0.43	0.75	2.287
15	1.12	0.45	0.85	2.415
30	1.12	0.45	0.88	2.448
60	1.12	0.45	0.88	2.449
24 saat	1.12	0.45	0.88	2.449

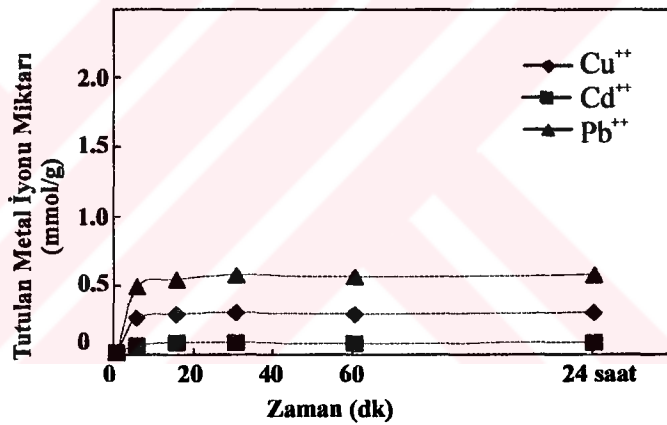
*: mmol/g



Şekil 4.8. Deneme 11 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.15. Deneme 11 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.26	0.05	0.48	0.785
15	0.28	0.07	0.53	0.875
30	0.29	0.07	0.56	0.922
60	0.28	0.07	0.55	0.893
24 saat	0.29	0.07	0.56	0.918



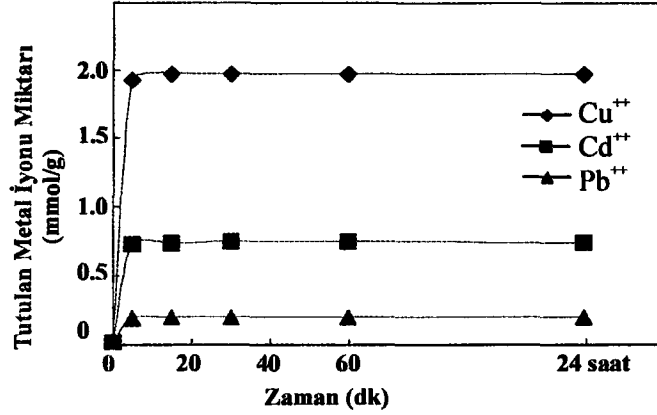
Şekil 4.9. Deneme 11 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Deneme 14 ürünü olan DETA ile yapılmış Mannich reaksiyonu ürününün pH=4.5 daki üçlü metal iyonu dozlamasında, toplam metal iyonu tutma kapasitesinin 2.88 mmol/g olarak bulunduğu, ürünün %68.5 oranında Cu²⁺ iyonu, %25.3 oranında Cd²⁺ ve %6.24 oranında da Pb²⁺ iyonu tuttuğu, dolayısıyla Cu²⁺ iyonuna karşı daha seçimli olduğu görülmektedir. Bu ürünün pH=3.0 teki kullanımında ise, Deneme 11 ürününe benzer şekilde seçimliliğin Pb²⁺ iyonuna (%78.8) doğru kaydığı görülmektedir. Bununla birlikte toplam metal iyonu tutma kapasitesinde Deneme 11 ürününe benzer şekilde bir düşme (0.54mmol/g) görülmektedir. Bu polimerin, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17 ve Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilen pH=4.5 ve 3.0 teki tutulan metal miktarının zamana bağlı grafiklerinde de yukarıda anlatıldığı şekilde metal iyonlarına karşı seçimliliği ve kompleks oluşumunun yaklaşık 5 dakika içerisinde tamamlandığı görülmektedir.

Tablo 4.16. Deneme 14 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	1.93	0.72	0.17	2.810
15	1.97	0.72	0.18	2.865
30	1.98	0.73	0.18	2.885
60	1.97	0.73	0.18	2.880
24 saat	1.98	0.73	0.18	2.883

*: mmol/g

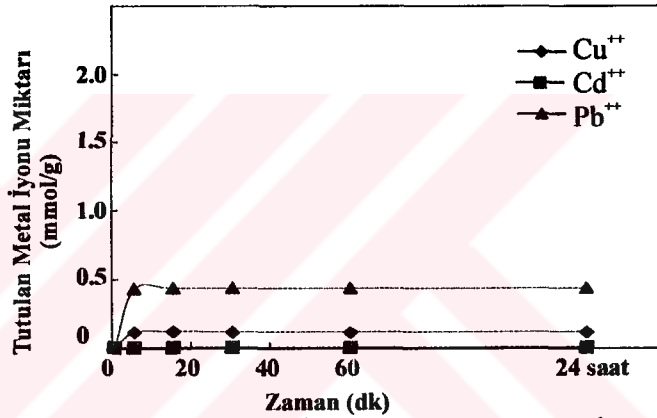


Şekil 4.10. Deneme 14 Ürünüde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.17. Deneme 14 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.11	0.00	0.42	0.530
15	0.11	0.00	0.42	0.537
30	0.11	0.00	0.43	0.537
60	0.11	0.00	0.43	0.537
24 saat	0.11	0.00	0.42	0.536

*: mmol/g



Şekil 4.11. Deneme 14 Ürünüde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

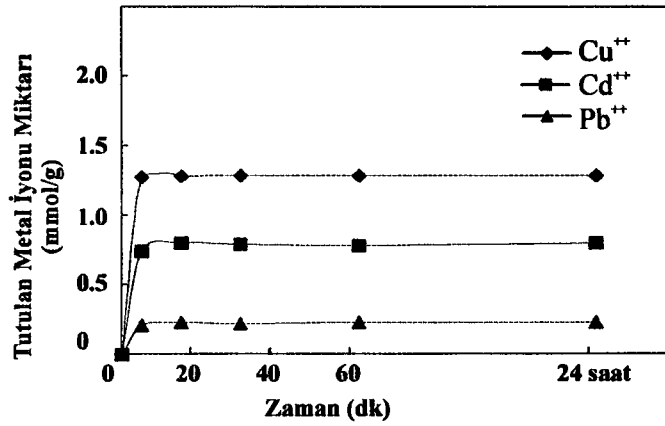
Deneme 15 ürünü olan TETA ile yapılan Mannich reaksiyonu ürününde de toplam 2.35 mmol/g metal iyonu tutma kapasitesi olduğu ve %55.0 oranında Cu²⁺ iyonunu tuttuğu, dolayısıyla Cu²⁺ iyonuna karşı seçimli olduğu görülmektedir. Yine aynı şekilde pH=3.0 de yapılan metal iyonu dozlamasında seçimliliğin Pb²⁺ iyonu lehine değiştiği, ancak diğer iki Mannich ürününün (Deneme 11 ve 14) tersine toplam metal iyonu tutma kapasitesinde artış olduğu gözlenmektedir. Tablo 4.18 ve 4.19, Şekil 4.12 ve 4.13'te de aynı şekilde ürünün, pH=4.5 ve 3.0 te toplam metal tutma kapasiteleri değerlerinin yaklaşık 5 dakika süreden sonra değişmediği gözlenmektedir.

Deneme 11, 14 ve 15 ürünlerinin üçünde de pH=4.5 da yapılan üçlü metal iyonu dozlamalarında, Cu²⁺ iyonuna karşı bir seçimlilik gözlenmekte ve bu seçimliliğin, Bölüm 4.2'de bahsedilen, polimerde mevcut olabilecek fonksiyonel gruplardan ve esas olarak da polimer zincirine metilen grupları üzerinden bağlanmış olan amin bileşiğindeki sekonder amin gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.18. Deneme 15 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	1.30	0.75	0.21	2.255
15	1.30	0.81	0.23	2.340
30	1.31	0.80	0.22	2.325
60	1.30	0.79	0.23	2.323
24 saat	1.31	0.81	0.23	2.345

*: mmol/g

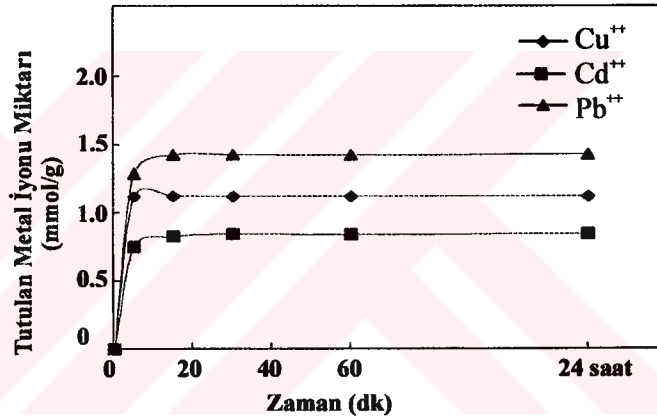


Şekil 4.12. Deneme 15 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.19. Deneme 15 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	1.12	0.75	1.29	3.158
15	1.12	0.82	1.43	3.375
30	1.12	0.84	1.43	3.391
60	1.12	0.84	1.43	3.387
24 saat	1.12	0.84	1.43	3.392

*: mmol/g



Şekil 4.13. Deneme 15 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Nitekim EDA ile yapılan Deneme 11 ürününde Cu²⁺ iyonu seçimliliği %45.6 iken, DETA kullanılan reaksiyonda (Deneme 14) amin bileşiğinden gelen sekonder amin gruplarının miktarı artmakta, dolayısıyla Cu²⁺ seçimliliği de %68.5 değerine yükselmektedir. TETA'nın kullanıldığı Deneme 15 ürününde ise, yine benzer durum gözlenmektedir, ancak tutulan Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının miktarlarında biraz artış görülmektedir. Yine her üç deneme ürününde de, pH=3.0 te yapılan metal iyonu dozlamasında, Pb²⁺ iyonuna karşı seçimli olmasının, tek başına Cu²⁺ iyonu dozlamasında görüldüğü gibi düşük pH'larda Cu²⁺ iyonunun daha az tutulması ve dolayısıyla ortamdaki diğer metal iyonlarının tutulma oranının artması gibi sebeplerden ileri gelebileceği düşünülmektedir. Bu üç deneme ürününde pH=4.5'ta yapılan metal iyonu dozlamalarında toplam metal iyonu tutma kapasitelerinin amin indisi değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Ancak Deneme 11 ve Deneme 14 ürünlerinin pH=3.0 te toplam metal tutma kapasiteleri azalmaktadır. Bunun da yukarıda belirtildiği gibi Cu²⁺ iyonlarının daha az tutulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak Deneme 15

ürününde beklenenin aksine toplam metal tutma kapasitesinde artış görülmüştür. Daha düşük pH değerlerinde çalışmanın polimer molekülü üzerindeki sübstitüe gruplarda kuaternizasyona sebep olması, bilindiği üzere iyonizasyonun artması ile ürünlerin polielektrolitik davranışını arttırmakta [11] ve dolayısıyla da şebekelerin genişleyerek iyon tutma kapasitesini arttırmaktadır.

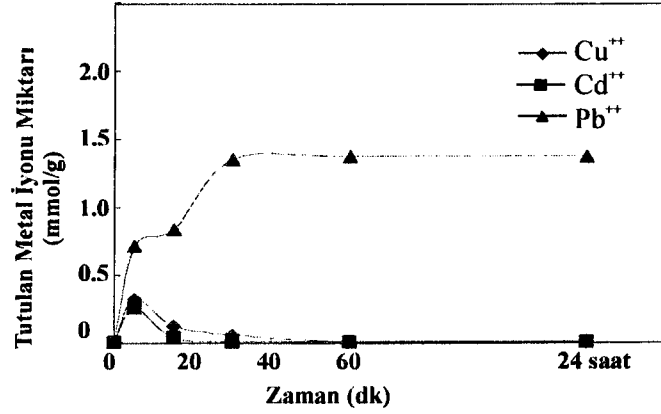
Kısmen hidrolizlenmiş çapraz bağlı poliakrilamide EDA kullanılarak uygulanan Mannich reaksiyonundan elde edilen üründe ise (Deneme 16), pH=4.5 da yapılan metal iyonu dozlamasında, 1.37 mmol/g toplam metal tutma kapasitesi ve Pb^{2+} iyonuna karşı seçimliliğin %100 olduğu görülmektedir. Ürünün, Tablo 4.20 ve Şekil 4.14'de görülen tutulan metal iyonu miktarının zamana bağlı değişiminde ise, polimerin ilk 15 dakika içerisinde Pb^{2+} iyonu yanısıra Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını da bir miktar tuttuğu, ancak 15. dakikadan sonra tutulmuş Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının geri bırakılarak, yerine Pb^{2+} iyonunun tutulduğu görülmektedir. 30.dakikadan sonra da, hemen hemen dengeye ulaşıldığı ve polimerin Pb^{2+} iyonuna karşı bir seçimlilik gösterdiği, bununla birlikte toplam metal tutma kapasitesinin ürünün amin indisine (2.30 mmol/g) nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. pH=3.0'te yapılan metal iyonu dozlamasında ise, bu kapasitenin arttığı ve 2.21 mmol/g değerine yükseldiği, Pb^{2+} iyonuna olan seçimliliğin ise %43.4 değerine düştüğü görülmektedir. pH=3.0 teki tutulan metal miktarı-zaman grafiğinde ise, pH=4.5 ta görülen Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tutulmasındaki geri bırakılma görülmemekte ve yaklaşık 30 dakikada dengeye ulaşılmaktadır (Tablo 4.21 ve Şekil 4.15)

Ürünün pH=4.5 da, üçlü metal iyonu karışımlarında seçimliliğin zamana bağlı olarak değişimini incelemek üzere, yine pH=4.5 da tek metal iyonu içeren çözeltiler sırayla dozlanmış, her bir dozlamadan sonra tutulan ve bırakılan metal iyonlarının miktarı tayin edilmiştir (Tablo 4.22 ve Şekil 4.16). Bu amaçla, polimer önce Cd^{2+} iyonu içeren çözeltide kullanılmış ve Cd^{2+} iyonu tutma kapasitesi 1.11 mmol/g olarak bulunmuştur. Takiben süzülüp yıkanan ürün, Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide kullanılmış ve tutulan Cu^{2+} iyonu ve Cd^{2+} iyonu miktarları sırasıyla 1.66 mmol/g ve 0.08 mmol/g olarak bulunmuştur, böylece polimerin Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide kullanıldığında daha önce tutulmuş olan Cd^{2+} iyonlarının çok büyük bir kısmını geri bırakarak, Cu^{2+} iyonunu tercih ettiği görülmüştür. Tekrar süzülerek yıkanan ürün, bu kez Pb^{2+} iyonu içeren çözeltide kullanılmış ve yapılan her üç metal iyonu tayininde, tutulan Pb^{2+} iyonu miktarı 1.59 mmol/g, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları miktarları sırasıyla 0.10 mmol/g ve 0.01 mmol/g olarak saptanmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, polimerin çözeltide Pb^{2+} iyonu bulunduğunda tuttuğu Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını geri bıraktığı, Pb^{2+} iyonuna karşı bir seçimlilik gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.20. Deneme 16 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.32	0.25	0.71	1.280
15	0.12	0.03	0.83	0.977
30	0.05	0.00	1.35	1.399
60	0.00	0.00	1.37	1.370
24 saat	0.00	0.00	1.37	1.370

*: mmol/g

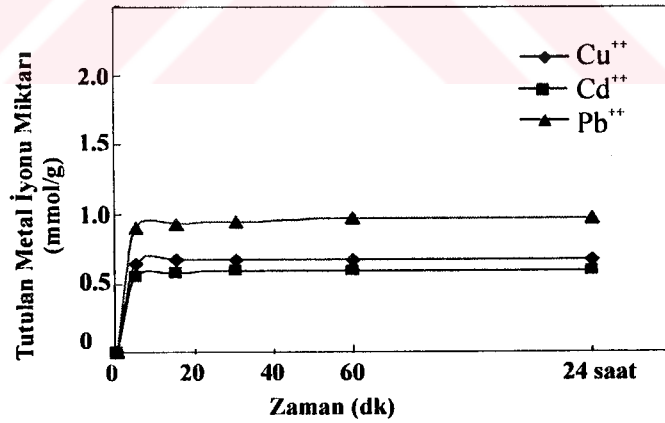


Şekil 4.14. Deneme 16 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.21. Deneme 16 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0,63	0,54	0,90	2,068
15	0,66	0,57	0,92	2,144
30	0,67	0,58	0,94	2,181
60	0,67	0,58	0,96	2,197
24 saat	0,67	0,58	0,96	2,199

*: mmol/g

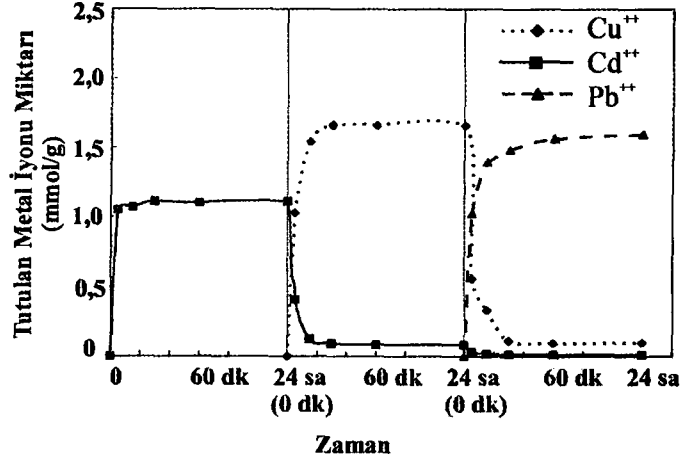


Şekil 4.15. Deneme 16 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Tablo 4.22. Deneme 16 Ürününün Sırayla Dozlamada Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cd ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
0	0,00			0,000
5	1,05			1,050
15	1,07			1,070
30	1,11			1,110
60	1,10			1,100
24 saat (0)	1,11	0,00		1,110
5	0,41	1,03		1,435
15	0,12	1,54		1,665
30	0,09	1,66		1,749
60	0,08	1,66		1,738
24 saat (0)	0,08	1,66	0,00	1,738
5	0,03	0,56	1,02	1,612
15	0,02	0,33	1,39	1,737
30	0,02	0,11	1,48	1,608
60	0,01	0,09	1,56	1,665
24 saat	0,01	0,10	1,59	1,699

*: mmol/g



Şekil 4.16. Deneme 16 Ürününün Metal İyonlarının Sırayla Dozlanmasındaki Davranışı

Polimer-metal kompleksi konusunda yapılmış çalışmalarda[50], polimer molekülünde karboksil gruplarının bulunmasının, Pb²⁺ iyonuna karşı seçiciliği arttırdığı belirtilmektedir. Denemede de benzer şekilde, polimer yapısında Bölüm 4.2'de bahsedilen fonksiyonel gruplar bulunmakta ve bunlar arasında, ürünün diğer Mannich reaksiyonu ürünlerine oranla (Deneme 11, 14 ve 15) daha düşük amin indisine sahip olması nedeniyle, karboksil gruplarının, diğer fonksiyonel gruplar yardımıyla, pH=4.5'ta Pb²⁺ iyonunu %100 seçicilikle (Deneme 11, 14 ve 15 e oranla) tuttuğu görülmektedir. Ancak pH=3.0'te bu seçicilik azalmakta ve Pb²⁺ iyonu yanısıra Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonları da tutulmaktadır. Bu ise, pH'ın daha düşük olması nedeniyle, pH=3.0 te, polimer molekülünde karboksil gruplarının yanında daha fazla kuaternize grupların bulunmasından ileri gelmektedir. Nitekim pH=3.0'teki toplam metal iyonu tutma kapasitesindeki artış da bu düşüncüyü doğrulamaktadır. Mannich ürünleri, pH=4.5 da yalnız Cu²⁺ iyonu içeren çözeltilerde kullanıldığında ise pH=5.5 e nazaran genelde daha düşük kapasiteler gözlenmiştir.

EDA kullanılarak sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonu ürünü olan Deneme 24 ürününün, pH=4.5 daki üçlü metal iyonu dozlamasında polimerin amin indisinden daha küçük bir metal iyonu tutma kapasitesi gözlenmiştir (Tablo 4.23). Bununla birlikte, %21.7 oranında Cu²⁺ iyonunun, %20.5 oranında Cd²⁺ iyonunun ve %57.7 oranında Pb²⁺ iyonunun tutulduğu ve polimerin Pb²⁺ iyonuna karşı bir seçicilik

Tablo 4.23. Transamidasyon, Hofmann ve Sülfometilasyon Reaksiyonu Ürünlerinin Üçlü Metal İyonu (Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+}) ve Tek Metal İyonu (Cu^{2+}) İçeren Çözeltilerde Metal İyonu Tutma Kapasiteleri

Deneme	pH	Tutulan Metal İyonu Miktarı					Amin İndisi (mmol/g)
		Üç Metal İyonunu Birlikte İçeren Çözeltide				Cu^{2+} Çözeltisinde	
		Cu^{2+} İyonu mmol/g (%)	Cd^{2+} İyonu mmol/g (%)	Pb^{2+} İyonu mmol/g (%)	Toplam mmol/g	Cu^{2+} İyonu mmol/g	
24	4.5	0.42 (21.7)	0.39 (20.5)	1.11 (57.7)	1.92	1.71	2.47
24	3.0	0.11 (3.8)	0.48 (16.5)	2.3 (79.7)	2.89	-	-
25	4.5	0.87 (48.9)	0.24 (13.5)	0.67 (37.6)	1.78	1.45	2.19
25	3.0	0.12 (4.2)	1.30 (47.7)	1.31 (48.1)	2.73	-	-
26	4.5	0 (0)	7.65×10^{-3} (0.8)	0.95 (99.2)	0.96	0.73	3.09
26	3.0	0 (0)	4.12×10^{-3} (0.4)	1.03 (99.6)	1.03	-	-
27	4.5	0.45 (47.2)	0.11 (12.0)	0.38 (40.8)	0.95	0.71	3.22
27	3.0	0.10 (9.0)	0.48 (45.0)	0.49 (46.0)	1.07	-	-
32	4.5	1.04 (55.0)	0.64 (33.9)	0.21 (11.1)	1.89	1.71	1.91
32	3.0	0.13 (21.2)	0.33 (53.1)	0.16 (25.7)	0.62	-	-
34	4.5	1.60 (100)	0 (0)	0 (0)	1.60	1.56	1.39
34	3.0	0.19 (20.2)	0.52 (54.1)	0.25 (25.7)	0.96	-	-
37	4.5	0 (0)	0 (0)	0.48 (100)	0.48	1.93	4.08 ^{a)}
37	3.0	0.13 (12.7)	0.28 (28.9)	0.57 (58.4)	0.98	-	-

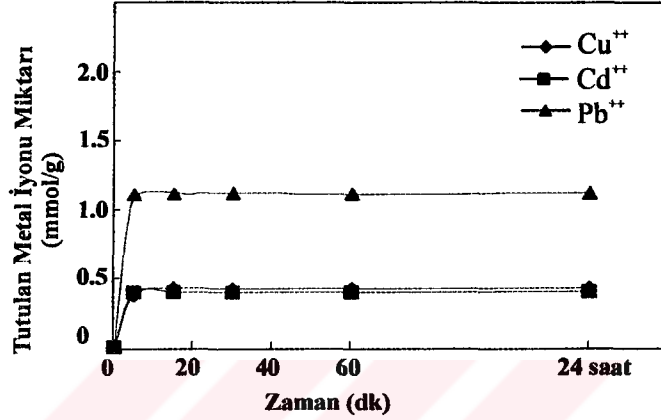
a) Karboksilat ve sülfonat gruplarının toplam miktarı tayin edilmiştir.

gösterdiği görülmektedir. pH=3.0'te yapılan metal iyonu dozlamasında ise, hem kapasitenin arttığı (2.89 mmol/g) hem de tutulan Cu^{2+} iyonu oranının %3.8 değerine, Cd^{2+} iyonu oranının da %16.5 değerine düştüğü görülmektedir. Bunun yanında ise tutulan Pb^{2+} iyonu oranı %79.7 değerine artmıştır. Bu polimerin, Tablo 4.24 ve 4.25, Şekil 4.17 ve 4.18'de verilen pH=4.5 ve 3.0 de tutulan toplam metal iyonu miktarlarının zamana bağlı grafiklerinde de, aynı seçimlilik zamana bağlı olarak görülmekte ve yine 15 dakika içerisinde kompleks oluşumunun tamamlandığı gözlenmektedir.

Tablo 4.24. Deneme 24 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Toplam
5	0.37	0.39	1.10	1.864
15	0.42	0.39	1.11	1.923
30	0.42	0.39	1.11	1.922
60	0.42	0.39	1.11	1.921
24 saat	0.42	0.40	1.11	1.927

*: mmol/g

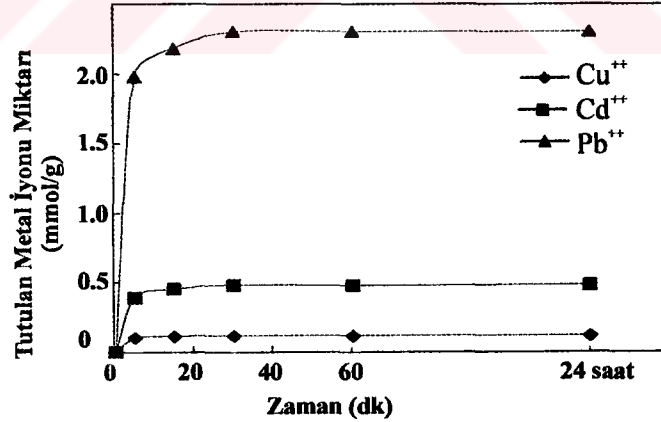


Şekil 4.17. Deneme 24 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.25. Deneme 24 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Toplam
5	0.10	0.39	1.98	2.463
15	0.11	0.45	2.18	2.742
30	0.11	0.48	2.30	2.891
60	0.11	0.47	2.30	2.888
24 saat	0.11	0.48	2.30	2.892

*: mmol/g



Şekil 4.18. Deneme 24 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

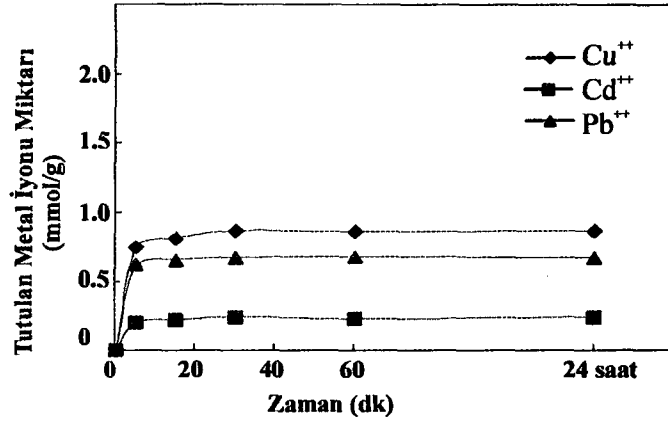
EDA yerine DETA kullanılarak yapılan transamidasyon reaksiyonundan (Deneme 25) elde edilen ürünün pH=4.5 daki üçlü metal iyonu dozlamasında, yine amin indisine oranla daha düşük toplam metal iyonu tutma kapasitesi (1.78 mmol/g) gözlenmekle birlikte, %48.9 oranında Cu^{2+} iyonuna karşı bir seçimlilik olduğu görülmektedir. pH=3.0 deki metal iyonu dozlamalarında ise, toplam metal iyonu tutma

kapasitesinin 2.73 mmol/g değerine arttığı ve tutulan Cu^{2+} iyonu oranının azalarak (%4.2), Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının daha fazla tutulduğu gözlenmektedir (sırasıyla %47.7 ve %48.1). Polimerin Cu^{2+} iyonunu daha az tutmasına rağmen, tutulan Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonları arasında herhangi bir fark olmaması nedeni ile, bu pH'ta polimerin seçimliliğinden bahsedilememektedir (Tablo 4.26 ve 4.27, Şekil 4.19 ve 20)

Tablo 4.26. Deneme 25 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Toplam
5	0.75	0.20	0.62	1.570
15	0.81	0.22	0.65	1.680
30	0.87	0.24	0.67	1.780
60	0.86	0.23	0.68	1.770
24 saat	0.87	0.24	0.67	1.780

*: mmol/g

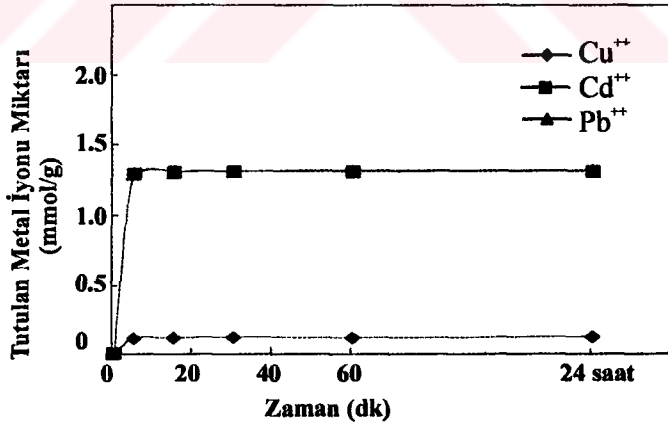


Şekil 4.19. Deneme 25 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.27. Deneme 25 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Toplam
5	0.11	1.29	1.29	2.684
15	0.11	1.30	1.31	2.718
30	0.12	1.31	1.31	2.730
60	0.11	1.30	1.32	2.730
24 saat	0.12	1.30	1.31	2.731

*: mmol/g



Şekil 4.20. Deneme 25 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Deneme 24 ürününde de, Bölüm 4.2'de belirtildiği gibi, transamidasyon reaksiyonuna ait fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. EDA kullanıldığı için de polimer zincirinde sekonder amin grubu olmayıp sekonder amid grubu mevcuttur. Polimerin pH=4.5 da Pb^{2+} iyonunu daha fazla tutmasının esas olarak bu sekonder amid

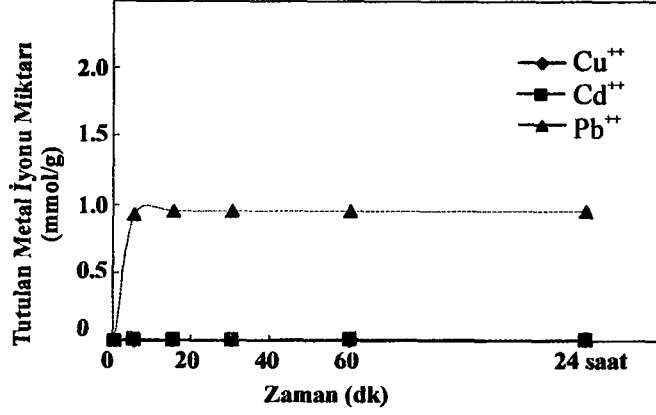
gruplarından kaynaklanabileceği, sekonder amin gruplarının olmaması nedeniyle de, Cu^{2+} iyonunun Pb^{2+} iyonuna nazaran daha az tutulduğu görülmektedir. pH=3.0 deki metal iyonu dozlamasında ise, daha önce de belirtildiği gibi, Cu^{2+} iyonunun düşük pH'larda daha az kompleks oluşturması nedeni ile polimer tarafından tutulma oranı azalmış ve bu da Pb^{2+} iyonunun seçiciliğini ve dolayısıyla da polimerin toplam metal tutma kapasitesini arttırmıştır. DETA'nın kullanıldığı Deneme 25 ürününün pH=4.5 daki üçlü metal iyonu dozlamasında ise, polimerde, yine yukarıda bahsedilen grupların yanı sıra, amin bileşiğinden gelen sekonder amin gruplarının, Mannich reaksiyonu ürünlerinde olduğu gibi Cu^{2+} iyonunun tutulmasına sebep olduğu ve bu nedenle de tutulan Cu^{2+} iyonu miktarında yaklaşık iki misli bir artış olduğu görülmektedir. Ancak polimer molekülünde sekonder amid grupları da olduğundan, tutulan Cu^{2+} iyonu miktarı bu pH da çok fazla olmamaktadır. pH=3.0 deki metal iyonu dozlamasında da, yine, Cu^{2+} iyonunun pH=3.0'te daha az tutulması sebebiyle, Tutulan Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının ve dolayısıyla tutulan toplam metal iyonu kapasitesinin de arttığı görülmektedir.

Susuz ortamda EDA kullanılarak yapılan transamidasyon reaksiyonundan elde edilen ürünün (Deneme 26), pH=4.5 da toplam 0.96 mmol/g metal tutma kapasitesine sahip olduğu ve Cu^{2+} iyonunun tutulmadığı, %99.2 oranında Pb^{2+} iyonuna karşı seçimli olduğu görülmektedir. pH=3.0 de yapılan metal iyonu dozlamasında da bu seçiciliğin bozulmadığı, hatta tutulan Pb^{2+} iyonunun oranı %99.6 değerine yükselerek, polimerin toplam metal iyonu tutma kapasitesinde az da olsa bir artış görülmektedir (Tablo 4.28 ve 4.29, Şekil 4.21 ve 22). Yine yukarıda belirtildiği gibi, Pb^{2+} iyonuna olan seçicilik polimerde mevcut sekonder amid gruplarından kaynaklanmaktadır. Nitekim, DETA kullanılarak yapılan transamidasyon ürünü (Deneme 27) mevcut fonksiyonel gruplara ilave olarak, sekonder amin grubunun da bulunması Cu^{2+} iyonlarının da kompleks oluşturarak tutulmasını sağlamaktadır. Bu üründe de Pb^{2+} iyonları %40.8 oranında tutulurken, Cu^{2+} iyonunun tutulma oranı %47.2 ye kadar yükselmiştir. Ayrıca tutulan Cd^{2+} iyonu miktarında da, Deneme 26'ya oranla önemli bir artış olmuştur(%12). Bunun yanı sıra, pH=3.0 de yapılan dozlamada, toplam tutulan toplam metal iyonu kapasitesinde bir miktar artış olmasına rağmen (pH=4.5'de 0.95 mmol/g, pH=3.0'de 1.07 mmol/g), daha düşük pH da daha fazla miktarda kuaternizasyon nedeniyle, tutulan Cu^{2+} iyonu miktarı önemli ölçüde azalmaktadır (%9). Buna karşılık tutulan Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonu oranları ise artmaktadır(sırası ile %46 ve %45). Bu ürünler Mannich ürünlerine benzer şekilde pH=4.5 da yalnız Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilerde kullanıldığında, pH=5.5 a oranla daha düşük kapasite gözlenmektedir. Genelde transamidasyon ürünlerinde, pH=4.5 da, Cu^{2+} iyonunun yalnız olduğu durumlarda tutulmasına rağmen, metal iyonu karışımı durumunda seçicilik Pb^{2+} iyonu lehinedir.

Tablo 4.28. Deneme 26 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.00	0.01	0.93	0.940
15	0.00	0.01	0.95	0.957
30	0.00	0.01	0.95	0.961
60	0.00	0.01	0.95	0.960
24 saat	0.00	0.01	0.95	0.960

*: mmol/g

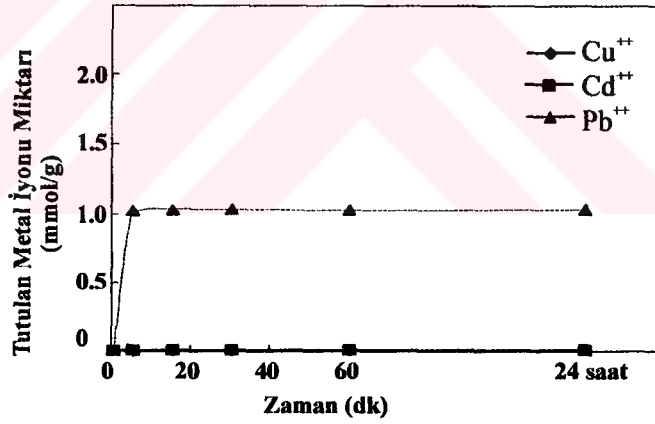


Şekil 4.21. Deneme 26 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.29. Deneme 26 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.00	0.00	1.02	1.022
15	0.00	0.00	1.03	1.030
30	0.00	0.00	1.03	1.031
60	0.00	0.00	1.03	1.030
24 saat	0.00	0.00	1.03	1.031

*: mmol/g

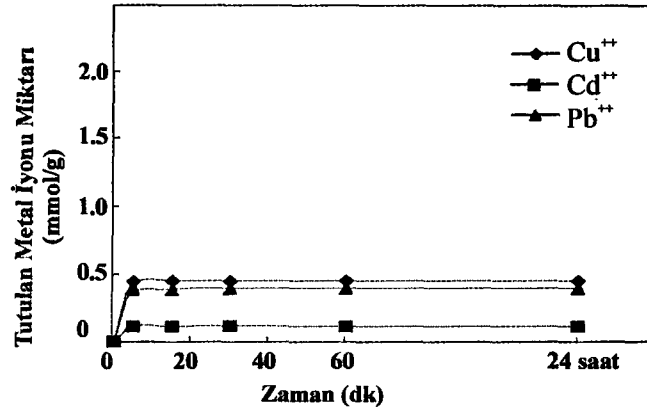


Şekil 4.22. Deneme 26 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Tablo 4.30. Deneme 27 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.44	0.11	0.38	0.930
15	0.45	0.11	0.38	0.939
30	0.45	0.12	0.39	0.951
60	0.45	0.11	0.39	0.948
24 saat	0.45	0.11	0.39	0.950

*: mmol/g

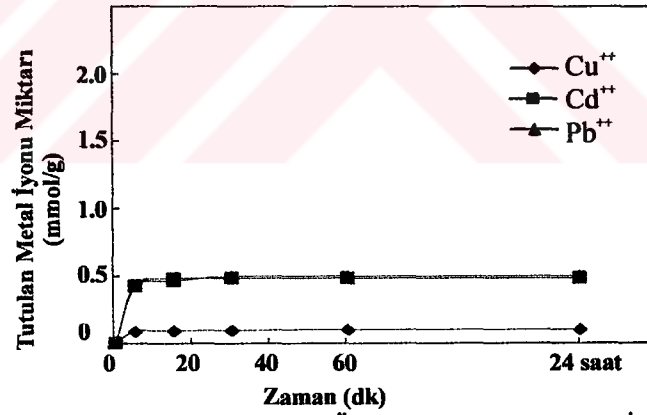


Şekil 4.23. Deneme 27 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.31. Deneme 27 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.09	0.43	0.42	0.933
15	0.09	0.48	0.46	1.028
30	0.10	0.48	0.49	1.067
60	0.10	0.48	0.49	1.066
24 saat	0.10	0.48	0.49	1.068

*: mmol/g

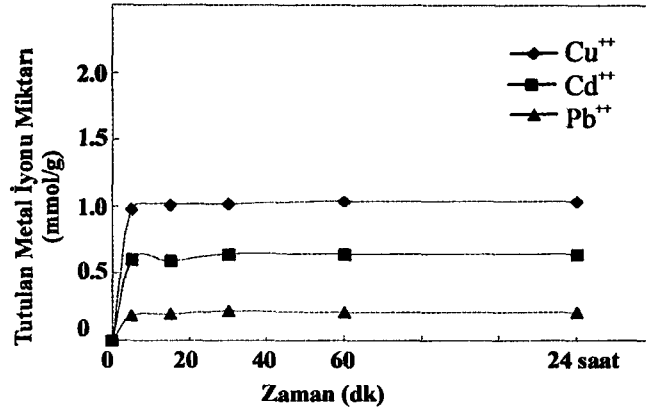


Şekil 4.24. Deneme 27 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Tablo 4.32. Deneme 32 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Toplam
5	0.98	0.60	0.19	1.770
15	1.01	0.59	0.20	1.800
30	1.02	0.64	0.22	1.880
60	1.04	0.64	0.21	1.890
24 saat	1.04	0.64	0.21	1.890

*: mmol/g

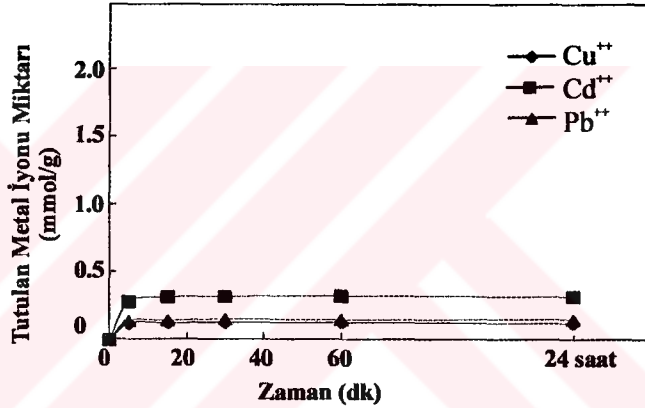


Şekil 4.25. Deneme 32 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.33. Deneme 32 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Toplam
5	0,13	0,29	0,15	0,564
15	0,13	0,32	0,15	0,602
30	0,13	0,33	0,16	0,620
60	0,13	0,33	0,16	0,620
24 saat	0,13	0,33	0,16	0,620

*: mmol/g



Şekil 4.26. Deneme 32 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

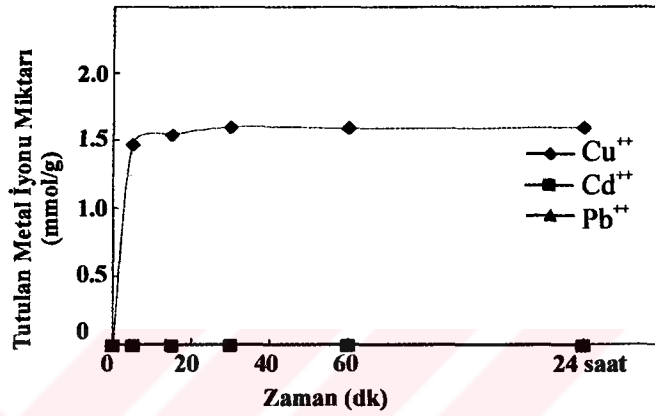
EDA kullanılarak gerçekleştirilen Hofmann reaksiyonu ürünü olan Deneme 32 ürününün pH=4.5'deki üçlü metal iyonu dozlamasında, yukarıda ifade edilenlerin aksine, polimerde sekonder amid grupları olmasına rağmen, Pb²⁺ iyonunun tutulma oranı düşerken (%11.1) özellikle Cu²⁺ iyonunun tutulma oranı yüksek bulunmuştur (%55.0). Tutulan Cd²⁺ iyonu oranı ise %33.9'dur. Cu²⁺ iyonuna karşı olan seçicilikteki bu artışın Hofmann reaksiyonunun bir amin bileşiği varlığında gerçekleştirilmesiyle polimerin yapısında oluşan fonksiyonel gruplardan ileri geldiği düşünülmektedir. Metal iyonu dozlamasının pH=3.0'de yapılması durumunda ise, pH a bağlı olarak tutulan toplam metal iyonu miktarında önemli ölçüde azalma görülmektedir. Ayrıca, polimerin Cu²⁺ iyonuna olan seçiciliği de belirgin şekilde düşmüş (%21.2), buna bağlı olarak, tutulan Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonu oranları ise artmıştır(sırası ile %53.1 ve %25.7) (Tablo 4.32 ve 4.33, Şekil 4.25 ve 4.26). Modifikasyon reaksiyonu esnasında EDA yerine DETA kullanıldığı zaman (Deneme 34) ürünün Cu²⁺ iyonuna karşı mükemmel bir seçicilik

gösterdiği ve pH=4.5'de %100 oranında Cu^{2+} iyonu tuttuğu belirlenmiştir. Bu seçimlilikte, oluşan polivinilamin yapısı yanı sıra, DETA kullanılması nedeniyle yapıda bulunan sekonder amin gruplarının da büyük katkısı olduğu düşünülmektedir. Toplam metal iyonu tutma kapasitesi ise, amin indisine oranla daha yüksek ve 1.60 mmol/g olarak bulunmuştur. pH=3.0'de yapılan metal iyonu dozlamasında ise, yine pH a bağlı olarak toplam metal iyonu kapasitesinin (0.96 mmol/g) ve tutulan Cu^{2+} iyonu oranının (%20.2) önemli ölçüde düştüğü ve Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının da daha yüksek oranlarda tutulduğu bulunmuştur (sırası ile %54.1 ve %25.7) (Tablo 4.34 ve 4.35, Şekil 4.27 ve 4.28).

Tablo 4.34. Deneme 34 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Toplam
5	1,48	0,00	0,00	1,482
15	1,56	0,00	0,00	1,555
30	1,61	0,00	0,00	1,610
60	1,60	0,00	0,00	1,603
24 saat	1,61	0,00	0,00	1,610

*: mmol/g

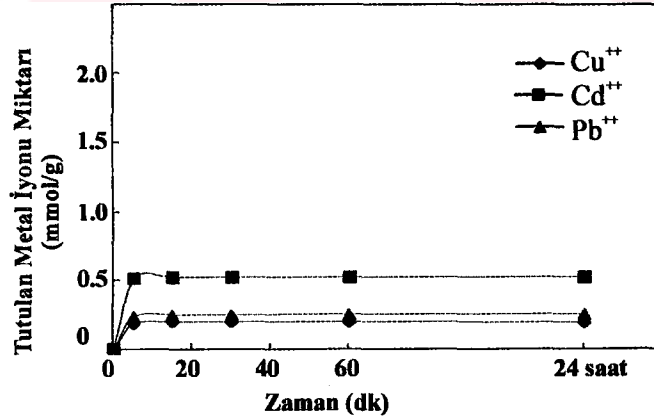


Şekil 4.27. Deneme 34 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.35. Deneme 34 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Toplam
5	0.18	0.51	0.23	0.921
15	0.19	0.52	0.24	0.952
30	0.19	0.52	0.25	0.956
60	0.19	0.52	0.25	0.957
24 saat	0.19	0.52	0.25	0.956

*: mmol/g



Şekil 4.28. Deneme 34 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

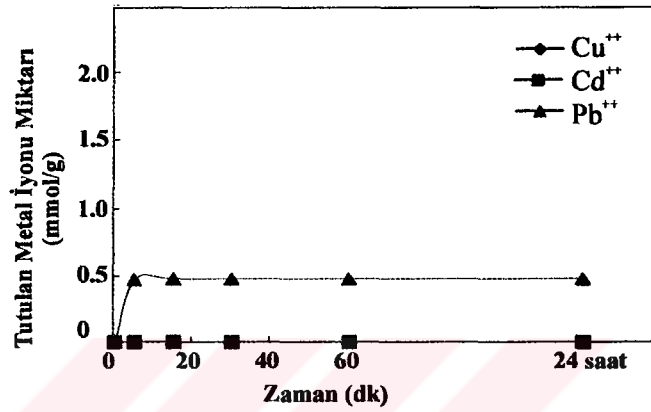
Sülfometilasyon ürünü olan Deneme 37 ürününde ise, pH=4.5 da düşük toplam metal iyonu tutma kapasitesine (0.48 mmol/g) rağmen, bu kez Pb^{2+} iyonuna karşı üstün

bir seçimlilik (%100) gözlenmiştir. Bu seçimlilikte yapıda bulunan sekonder amid grupları yanı sıra sülfonat gruplarının ve ayrıca, sülfometilasyon reaksiyonu esnasında, Bölüm 1.3'de belirtildiği şekilde, bazik ortam (pH=12) ve yüksek reaksiyon sıcaklığı gibi, reaksiyon şartları nedeniyle akrilamid gruplarının hidrolizinden[10] oluşması muhtemel karboksilat gruplarının da katkısı olduğu[50] düşünülmektedir. Ayrıca, dikkati çeken bir diğer husus da, yüksek toplam bazik grup miktarına rağmen, toplam metal iyonu tutma kapasitesinin beklenenden daha düşük olmasıdır (Tablo 4.36 ve 4.37, Şekil 4.29 ve 4.30).

Tablo 4.36. Deneme 37 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=4.5)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.00	0.00	0.47	0.470
15	0.00	0.00	0.48	0.476
30	0.00	0.00	0.48	0.475
60	0.00	0.00	0.48	0.476
24 saat	0.00	0.00	0.48	0.476

*: mmol/g

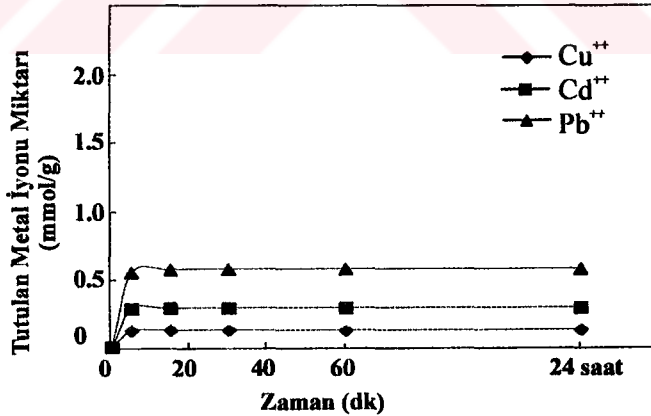


Şekil 4.29. Deneme 37 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=4.5)

Tablo 4.37. Deneme 37 Ürününün Zamana Bağlı Olarak Metal İyonu Tutma Kapasitesi* (pH=3.0)

Süre(dk)	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Toplam
5	0.12	0.28	0.55	0.951
15	0.13	0.28	0.57	0.979
30	0.13	0.28	0.58	0.984
60	0.12	0.29	0.57	0.983
24 saat	0.13	0.28	0.57	0.982

*: mmol/g



Şekil 4.30. Deneme 37 Ürününde Tutulan Metal İyonu Miktarının Zamanla Değişimi (pH=3.0)

Polimer yapısında iyonizasyonu yüksek sülfonat ve karboksilat gruplarının bulunması ürünün şişme denge değerinin önemli derecede yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu ise iyonik yarıçapı daha büyük olan Pb²⁺ iyonunun yapıya difüzlenererek yüksek oranda tutulması, dolayısıyla daha küçük iyonik yarıçaplı iyonların

(Cu^{2+} ve Cd^{2+}) difüzyonunu engelleyebilecek bir tabaka oluşturabilmesi nedeniyle toplam metal iyonu tutma kapasitesinin düşük olmasına sebep olmaktadır. $\text{pH}=3.0$ 'de yapılan metal iyonu dozlamasında ise, Pb^{2+} iyonunun $\text{pH}=4.5$ daki değere yakın oranda tutulmasının yanında, Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının az da olsa tutulması nedeniyle toplam kapasite artarak 0.98 mmol/g 'a ulaşmaktadır. Bu ise, $\text{pH}=3.0$ de sülfonat ve karboksilat gruplarının büyük oranda asit formlarına dönüşmesiyle iyonizasyonun azalarak, ürünün daha sıkı bir yapıya sahip olması, Pb^{2+} iyonlarının yapı içerisine difüzyonundan daha çok yüzeyde tutunmasına ve dolayısıyla daha küçük iyonik yarıçaplı iyonların (Cu^{2+} ve Cd^{2+}) yapı içerisine difüzyonunun daha kolay olmasına ve az da olsa tutulmasına neden olabileceğini düşündürmektedir.



SONUÇLAR

1. Mannich ve sulu ortamda yapılan transamidasyon reaksiyonlarında ürünlerin amin indisi, yüksek amin miktarı, yüksek sıcaklık ve uzun sürede artmaktadır. Büyük moleküllü amin bileşikler ise, çapraz bağlanmaları arttırdığından genelde şişme denge değerlerinde düşmelere sebep olmaktadır.
2. Mannich reaksiyonunda, reaksiyon şartlarına bağlı olarak bir miktar da transamidasyon reaksiyonu gerçekleşebilmektedir.
3. Zincirsel poliakrilamide uygulanan transamidasyon reaksiyonunda, Mannich ve sulu ortamda transamidasyon reaksiyonlarına oranla, daha yüksek amin indisine ancak, daha düşük şişme denge değerine sahip ürünler elde edilebilmektedir.
4. Çapraz bağlı poliakrilamide uygulanan Hofmann reaksiyonlarında, ortama amin bileşiği ilavesinin, polivinilamin grupları yanında oluşan bisüstitüe üre grupları nedeniyle, klasik Hofmann reaksiyonu ile elde edilen ürünlere oranla, amin indisinde ve şişme denge değerlerinde olumlu katkı sağladığı görülmektedir.
5. Çapraz bağlı poliakrilamide uygulanan sülfometilasyon reaksiyonunda, diğer modifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlere oranla, daha yüksek bazik grup miktarına sahip ve en iyi şişme özelliği gösteren ürünler elde edilebilmektedir.
6. Sulu ortamda ve yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon reaksiyonlarında, yan reaksiyon olarak, hidroliz de meydana gelmektedir.
7. pH=5.5 da tek Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilerde yapılan Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi tayinlerinde genelde, amin indisine, şişme denge değerlerine bağlı olarak değişimler görülmüş ve yine en yüksek Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesine sülfometilasyon reaksiyonu ile elde edilen ürünlerde rastlanmıştır.
8. Üç metal iyonunun birlikte bulunduğu çözeltilerde, elde edilen ürünler arasında, genelde sekonder amin başta olmak üzere amin gruplarına sahip ürünlerin Cu^{2+} iyonuna karşı, sekonder amid ve karboksilat grubu içerenlerin ise Pb^{2+} iyonuna karşı bir seçimlilik gösterdiği, Cd^{2+} iyonuna karşı ise, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarına oranla bariz bir seçimlilik olmadığı görülmektedir.

V. KAYNAKLAR

1. MAC WILLANS, D.C., YOCUM, R.H., NYQUIST, E.B., (1973), *Functional Monomers*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York
 2. MORRIS, J.D., DENZENSTADLER, R.J., (1963), "Acrylamide Polymers", 312-330, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.1, John-Wiley Inc., New York.
 3. CLAUSS, C.R.A., APPLETON, E.A., VINK, J.J., (1976), "Selective Flocculation of Cassiterite in Mixtures With Quartz Using A Modified Polyacrylamide Flocculant.", *Int. J. Min. Proc.*, 3, 27-34.
 4. TADASHI,K., MASAO,H., (1990), "Manufacture of Paper With Improved Strength", *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 02, 112, 499.
 5. DOLLIMORE, D., HORRIDGE, T.A., (1973), "The Dependence of The Flocculation Behavior of China Clay Polyacrylamide Suspension pH.", *J. Coll. Int. Sci.*, 42(3),581-88.
 6. ANTHONY, A.J., KING, P.H., RANDALL, C.W., (1975), "The Effect of Branching and Other Physical Properties of Anionic Polyacrylamides on The Flocculation of Domestic Sewage.", *J. App. Polym. Sci.*, 19, 37-48.
 7. FINCH, C.A.,(1982), "Hydrophilic Polymers", 65-81, *Specialty Polymers*, John Wiley, New York.
 8. KULICKE, W.M., NOTTELMANN, H., (1989), "Structure and Swelling of Some Synthetic , Semisynthetic, and Biopolymer Hydrogels", 13-44, *Polymers in Aqueous Media*, 2.Baskı, ACS, Washington.
 9. HARLAND, R.S., PRUD'HOMME, R.K., (1992), "Polyelectrolyte Gels", ACS, Washington.
 10. SCHILLER, A.M., SUEN, T.J., (1956), "Ionic Derivatives of Polyacrylamide", *Ind. Eng. Chem.*, 48(12), 2132-37.
-

11. BUTLER, G.B., ZHANG, N.Z., (1991), "Synthetic Methods for Water Soluble Monomers and Polymers", 25-56, Water Soluble Polymers, 1.Baskı, ACS, Washington.
 12. JERVIS, L., (1988), Polymers in Affinity Chromatography", 265-304, Synthesis and Separations Using Functional Polymers, John-Wiley & Sons, New York.
 13. SHUSAKU, M., SHOJI, T., JINICHI, W., MASAMI, S., ISAO, S., (1986), "Manufacture of High Molecular Weight and Highly cationic Aminomethylated Polyacrylamides.", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62, 250, 008.
 14. TUKA, R.F., VOSSOS, P.H., NIELSEN, R.R., GUARDIA, C.J., (1975), "Continuous Process for The Preparation of a Cationically Modified Acrylamide Polymer.", U.S. Pat, 4, 022, 741.
 15. KAWAGUCHI, H., HOSHINO, H., (1984), "Modifications of a Polymer Latex.", J. Coll. Int. Sci., 97(2), 465-75.
 16. GILL, R.I.S., HERRINGTON, T.M., (1989), "The Effect of Colloid Concentration and pH on Kaolin Suspensions Flocculated with Cationic Polyacrylamides of High Molar Mass.", Colloid and Surfaces, 42, 23-37.
 17. JOSE, L., MATHEW, B., PILLAI, V.N.R., (1993, "Electron Paramagnetic Resonance Investigations of The Effect of Hydrophilic and Flexible Crosslinking on The Coordination Structures of Copper Complexes of Triethylene glycol dimethacrylate–Crosslinked Amino polyacrylamides.", Polymer, 34(18), 3963-65.
 18. MATHEW, B., PILLAI, V.N.R., (1993), "Polymer-Metal Complexes of Amino Functionalized Divinylbenzene – Crosslinked Polyacrylamides.", Polymer, 34(12), 2650-58.
 19. LATHA, A.G., GEORGE, B.K., Kannan, K.G., Ninnan, K.N., (1991)9 "Synthesis of a Polyacrylamide Chelating Resin and Applications in Metal Ion Extractions.", J. App. Polym. Sci., 43(6), 1159-63.
 20. JONATHAN, H.H., (1985), Encycl. Polym. Sci. Eng. 3, 363.
-
21. BLASIUS, E., BROZIO, R., (1967), "Chelates in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York.

22. PITTMAN, C.U., JR., (1980), " Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis.", Wiley, New York.
 23. WARSHAWSKY, A., (1991), "Polymeric Ligands in Hydrometallurgy.", 325-86, Synthesis and Separations Using Functional Polymers, John Wiley & Sons, New York.
 24. ENGLISH, J.JR., CASSIDY, H.G., (1956), "Principles of Organic Chemistry", 2.Baskı, Mc Graw- Hill Inc., New York.
 25. TANAKA, H., ÖDBERG, L., (1989), "Preparation of Cationic Polyacrylamides by a Modified Hofmann Reaction: Fluorescent Labeling of Cationic Polyacrylamides.", J. Polym. Sci., Part. A, Polym. Chem., 27, 4329-30.
 26. SCALEY, S.C., (1968), "Simultaneous Hydrolysis and Polymerization of Acrylamides.", U.S. Pat., 3, 414, 552.
 27. KHERADMAND, H., FRANÇOIS, J., PLAZANET, V., (1988), "Hydrolysis of Acrylamide and Acrylic Acid –Acrylamide Copolymers, at Neutral pH and High Temperature.", Polymer, 29, 860-70.
 28. MC CARTHY, K.J., BURKHARDT, C.W., PARAZAK, D.P., (1987), "Mark - Houwink – Sakurada Constants and Dilute Solution Behavior of Heterodisperse Poly(Acrylamide –co- Sodium Acrylate) in 0.5 M and 1 M NaCl.", J. App. Polym. Sci., 33, 1699-1714.
 29. ÖZGÜMÜŞ, S., KAŞGÖZ, H., (1996), "Hydrolysis of Polyacrylamide in Aqueous Solutions in The Presence of Sodium Carbonate.", Chim. Acta Tur., 24(2), 139-144.
 30. SUEN, T.J., SCHILLER, A.M., (1958), "Process of Preparing Polyacrylamide.", U.S. Pat. 2, 820, 777.
 31. KATSUNARI, Y., KUNIHICO, O., KENJI, K., (1988), "Study on Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide by Carbon-13NMR.", Polym. J., 20(12), 1101-7.
 32. SWANSON, C.L., WING, R.E., DOANNE, W.M., (1975), "Removal of Heavy Metal Ions From Wastewater.", U.S. Pat. 3, 947, 354.
-

33. KURIMURA, Y., TSUCHIDA, E., KANEKO, M., (1971), "Preparations and Some Properties Water- soluble Cobalt (III) Poly(4-Vinyl Pyridine) Complexes.", J. Polym. Sci., A-1, 9, 3511.
34. KURIMURA, Y., SEKINE, I., TSUCHIDA, E., KARINO, Y., (1974), "Reductions of Cobalt (III) Complexes by Ferrouschelates. II. Reductions of Cobalt (III) Complex With Polymeric Ligands by Means of Some Ferrous Chelates.", Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1823.
35. HERING, H., (1967), "Chelatbildende Ionenaustauscher.", Akademie Verlag, Berlin.
36. SHAMBHU, M.B., THEODORAKIS, M.C., DIGENIS, G.A., (1977), "Polystyrene Resins With Immobilized Polyamines: Preparation, Characterization and Ability To Bind Cu (II) Ions.", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 525-31.
37. KALALOVA, E., RADOVA, Z., SVEC, F., KALAL, J., (1977), "Reactive polymers. VII. Complexes of Bivalent Ions With Reaction Products of The Copolymer Glycidyl Methacrylate- Ethylenedimethacrylate With 2-Hydroxyethyl, Ethyl-, and Diethylamine.", Eur. Polym. J., 13(4), 293-7.
38. KALALOVA, E., RADOVA, Z., KALAL, J., SVEC, F., (1977), "Reactive polymers. VII. Complexes of Copper With Ligands Bound To Polymeric Substances.", Eur. Polym. J., 13(4), 281-91.
39. HOJO, N., SHIRAI, H., (1972), "Formation Constants of Polyvinylalcohol – Copper(II) Complexes", Nippon Kagaku Kaishi, 1316.
40. DUSEK, K., JANACEK, J., (1975), "Hydrophilic Gels Based on Copolymers of 2-Hydroxyethyl methacrylate With Methacrylamide and Acrylamide.", J. App. Polym. Sci., 19, 3061-75.
41. KREMER, M., POTTMANN, E., RÖSSLER, T., BAKER, J., YEE, A., BLANCH, H., PRUSNITZ, J.M., (1994), "Pore-Size Distributions of Cationic Polyacrylamide Hydrogels Varying in Initial Monomer Concentration and Cross-Linker /Monomer Ratio.", Macromolecules, 27, 2965-73.
42. YAO, K.J., ZHOU, W.J., (1994), "Synthesis and Water Absorbency of The Copolymer of Acrylamide With Anionic Monomers.", J. App. Polym. Sci., 53, 1533-38.

43. BAKER, J.P., HONG, L.H., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M., (1994), "Effect of Initial Total Monomer Concentration on The Swelling Behavior of Cationic Acrylamide Based Hydrogels.", *Macromolecules*, 27, 1446-54.
44. RAYFORD, W.E., WING, R.E., DOANE, W.M., (1979), "Carboxyl – Containing Starch Graft Polymer: Preparation and Use in Heavy Metal Removal.", *J. App. Polym. Sci.*, 24, 105-13
45. KOLARZ, B. N., JEZIERSKA, J., BARTKOWIAK, D., GORTARCYZK, A., (1994), "Acrylic Resins with Complexes of Guanidyl Groups and Copper(II)", *Reactive Polymers*, 23, 53-61.
46. TANAKA, H., (1979), "Hofmann Reaction of Polyacrylamide: Relationship Between Reaction Condition and Degree of Polymerization of Polyvinylamin.", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 1239-45.
47. KAWAGUCHI, H., HOSHINO, H., OHTSUKA, Y.,(1981), "Preparation of Amphoteric Latex by Modification of Styrene- Acrylamide Copolymer Latex.", *J. App. Polym. Sci.*, 26, 2015—22.
48. PELTON, R.H., (1984), "Model Cationic Flocculants From The Mannich Reaction of Polyacrylamide.", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 3955-66.
49. MATHEW, B., MATHUSUDANAN, P.M., PILLAI, V.N.R., (1992), "Thermogravimetric Studies of The Metal Complexes of Polyacrylamide – Supported Amines: Effect of The Variables of Macromolecular Structure on Thermal Stability.", *Thermochimica Acta*, 205, 271-82.
50. TBAL, H., MAGUER, D.L., MORCELLET, J., DELPORTE, M., MORCELLET, M., (1992), "Chelating Resins Based on Polyvinylamine and Divinylbenzene or Ethylene Glycol Dimethacrylate.", *Reactive Polymers*, 17, 207-17.
51. ZHANG, B.W., FISCHER, K., BIENIEK, D., KETTRUP, A., (1993), "Synthesis of Amidoxime -Containing Modified Starch and Application for The Removal of Heavy Metals.", *Reactive Polymers*, 20, 207-16.
52. FONG, D.W., KOWALSKI, D.J., (1993), "An Investigation of The Crosslinking of Polyacrylamide With Formaldehyde Using ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 31, 1625-27.

53. CHANDY, M.C., PILLAI, V.N.R., (1995), "Role of the Structural Parameters of the Macromolecular Matrix in Polymer-Supported Peptide Synthesis : Attempts and Optimization", *Polymer*, 36(5), 1083-1089.
54. MATEJKA, Z., ZITKOVA, Z., (1997), " The Sorption of Heavy-Metal Cations from EDTA Complexes on Acrylamide Resins Having Oligo(ethyleneamine) Moieties", *Reactive and Functional Polymers*, 35, 81-88.
55. RIVAS, B.L., MATURANA, H.A., VILLEGAS, S., (1997), "Synthesis, Characterization and Properties of An Efficient and Selective Adsorbent to Mercury (II)", *Polym. Bull.*, 39(4), 445-452.
56. RIVAS, B.L., VILLOSLADA, I.M., (1997), " Analysis of the Retention Profiles of Polyacrylic Acid with Co(II) and Ni(II)" *Polym. Bull.*, 39(5), 653-660.
57. RIVAS, B.L., MATURANA, H.A., VILLEGAS, S., PEREIRA, E., (1998), " Highly Pb(II)-Selective Resins Based on Crosslinked Poly(acrylamido glycolic acid) Copolymer", *Polym. Bull.*, 40(6), 721-728.
58. RIVAS, B.L., PIZARRO, G.C., MARAMBIO, O.G., GECKELER, K.E., (1998), "Thermal Properties of Poly(N-maleyl glycine), Poly(N-maleyl glycine-co-acrylic acid), and Their Metal Complexes", *Polym. Bull.*, 41(3), 317-324.
59. RIVAS, B.L., SEQUEL, G.V., (1998), "Polychelates of Poly(acrylic acid-co-acrylamide) with Cu(II), Co(II) and Ni(II). Synthesis and Properties", *Polym. Bull.*, 40(4/5), 431-437.
60. RIVAS, B.L., VILLOSLADA, I.M., (1998), "Chelation Properties of Polymer Complexes of Polyacrylic Acid with Polyacrylamide and Polyacrylic Acid with Poly(N,N-dimethacrylamide)", *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1153-1160.
61. SNELL, F.D., ETTRE, L.C., (1973), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Wiley-Interscience, New-York, Vol. 4, pp.160.
62. D' AELLIO, G.F., (1955), "Experimental Plastics and Synthetic Resins", 153.
63. SPACKMAN, P.H., STEIN, W.H., MOORE, S., (1958), "Automatic Recording Application for Use in the Chromatography of Amino Acids", *Anal. Chem.*, 30, 1190.

64. WEBER, J.M., (1963), "Diamines and Higher Amines, Aliphatic.", 407-431, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.11, John Wiley Inc., New York.
65. URBANSKI, J., CZERWINSKI, W., JANICKA, K., MAJEWSKA, F., ZOWALL, H., (1977), "Amino Resins.", 194-211, Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics.", John Wiley & Sons, U.S.A.
66. DE JONG, J.I., (1953), "A Determination of methylol Groups In Condensates of Urea and Formaldehyde.", Rec. Trav. Chim., 72, 653-54.
67. "Standard Test Methods for Copper in Water.", (1977), Book of ASTM Standards, D 1688.
68. "Lead in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry.", (1977), Book of ASTM Standards, D 3559.
69. "Cadmium in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry.", (1977), Book of ASTM Standards, D 3557.
70. HUMMEL, D.O., (1968), Atlas Der Kunststoff –Analyse, Carl Hanser Verlag, Munchen.
71. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F., (1973), "Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives on Atlas.", Carl Hanser Verlag, Munchen.
72. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F., (1968), "Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives on Atlas.", Carl Hanser Verlag, Munchen.
73. BELLAMY, L.J., (1975), "The Infrared Spectra of Complex Molecules.", Vol.1, Chapman and Hall, London.
74. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., (1966), "Spectrometric Identification of Organic Compounds.", Wiley & Sons, New York.
75. WILLIAMS, D.H., FLEMING, I., (1975), "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung.", Akademische Verlagsgesells. Chat, Stuttgart.

76. SIMON, W., CLERC, T., (1967), "Strukturaufklärung Organischer Verbindungen Mit Spectroskopischen Methoden.", George Thieme Verlag, Frankfurt.
77. WICKS, Z.W.JR., JONES, F.N., PAPPAS, S.P., (1992), "Coatings Binders Based On Isocyanates- Polyurethanes.", 187-211, Organic Coatings Science and Technology, Vol.1, John Wiley & Sons Inc., U.S.A.
78. VELADA, J.L., LIU, Y., HUGLIN, M.B., (1998), "Effect of pH on The Swelling Behavior of Hydrogels Based on N-Isopropilacrylamide With Acidic Comonomers.", Macromol. Chem. Phys. 199, 1127-34.
79. SIGEL, H., MARTIN, R.B., (1982), "Coordinating Properties of The Amid Band. Stability on The Structure of Metal Ion Complexes of Peptides and Related Ligands.", Chem. Rev. 82, 385-426.
80. KANEKO, M., TSUCHIDA, E., (1981), "Formation, Characterization and Catalytic Activities of Polymer- Metal Complexes.", J. Polym. Sci., Macr. Rev., 16, 397-522.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM
DOKÜMANİSYON

VI. ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Edremit'te doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Edremit'te tamamlayarak, 1986 yılında Edremit Lisesi'nden mezun oldum. 1990 yılında ise İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirdim. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladım. 1991 yılında da aynı fakültenin Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım. 1992 yılında "Poliakrilamidin Hidrolizi" konulu Yüksek Lisans tez çalışmalarımı tamamlayarak, takiben aynı programda doktora öğrenimine başladım. Halen, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

