

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**DOKTORA TEZİ**

**DEĞİŞİK BOYUTTA VE YAPIDA 4-VİNİLİRİDİN  
(4-VP) ESASLI POLİMERİK MATERYALLER VE  
BUNLARIN UYGULAMA ALANLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**Özgür ÖZAY**

**Kimya Anabilim Dalı**

Tezin Sunulduğu Tarih: **02/02/2012**

**Tez Danışmanı:**

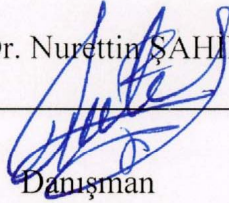
**Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER**

**ÇANAKKALE**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

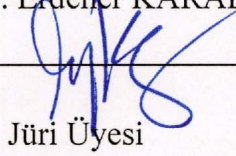
ÖZGÜR ÖZAY tarafından DOÇ. DR. NURETTİN ŞAHİNER yönetiminde hazırlanan “DEĞİŞİK BOYUTTA VE YAPIDA 4-VİNİLPİRİDİN (4-VP) ESASLI POLİMERİK MATERYALLER VE BUNLARIN UYGULAMA ALANLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER



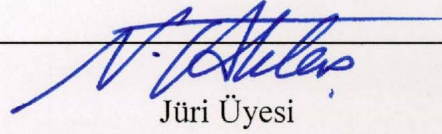
Danışman

Prof. Dr. Erdener KARADAĞ



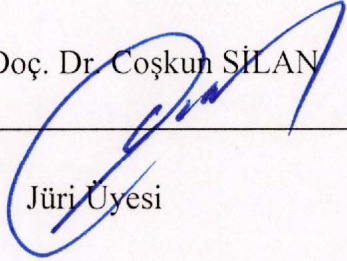
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ



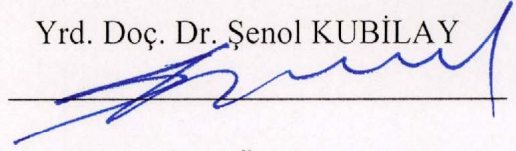
Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Coşkun SİLAN



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY



Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:02/02/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora Tezi ÇOMÜ BAP tarafından 2010/187 no'lu projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Özgür ÖZAY

## TEŞEKKÜR

Bu doktora tezini hazırlamamda, beni yönlendiren ve çalıőmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu araőtırmayı maddi olarak destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalıőmam boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve eőim Dr. Hava ÖZAY'a teőekkürü bir borç bilirim.

Özgür ÖZAY

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AAc	Akrilik asit
AAM	Akrilamit
AMPSNa	2-Akriloamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit sodyum tuzu
APS	Amonyumpersülfat
APTMACl	(3-Akriloamidopropil) trimetil amonyum klorür
BE	Bromoetan
C <sub>0</sub>	Başlangıç konsantrasyonu
C <sub>e</sub>	Denge konsantrasyonu
DLS	Dinamik ışık saçılması
EGDMA	Etilenglikol dimetakrilat
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Graft
HEMA	2-Hidroksietilmetakrilat
ICP-AES	İndüktiflenmiş çift plazma-atomik emisyon spektroskopisi
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılar
ko	Kopolimer
MAAc	Metakrilik asit
MBA	<i>N,N'</i> -metilenbisakrilamit
mV	Milivolt
NB	Nitrobenzen
NIPAM	<i>N</i> -izopropilakrilamit
nm	Nanometre
NS	Naproksen sodyum
p	Poli
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
Ph	Fenol
p <i>K</i> <sub>a</sub>	Asitlik sabiti
p <i>K</i> <sub>b</sub>	Bazlık sabiti
q <sub>e</sub>	Gram absorban başına miligram cinsinden asorbsiyon miktarı
SDS	Sodyum dodesilsülfat sodyum tuzu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ (devam)

TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametilendiamin
UV-VIS	Ultraviole-görünür bölge spektroskopisi
V	Çözelti hacmi
VI	1-Vinilimidazol
W	Absorban kütlesi
1-BB	1-Bromobütan
1-BH	1-Bromohegzan
1-BO	1-Bromooktan
2-BEA	2-Bromoetil amin hidrobromür
2-NP	2-Nitrofenol
4-NP	4-Nitrofenol
4-VP	4-Vinilpiridin
Ω	Ohm

## ÖZET

# DEĞİŞİK BOYUTTA VE YAPIDA 4-VİNİLPİRİDİN (4-VP) ESASLI POLİMERİK MATERYALLER VE BUNLARIN UYGULAMA ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Özgür ÖZAY

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER

02/02/2012, 156

Bu çalışmada pH, sıcaklık ve manyetik alana duyarlı p(4-VP) esaslı makro ve mikrojeller NIPAM, AMPSNa, APTMACl, HEMA, AAc, MAAc ve VI monomerleri kullanılarak değişik boyut ve yapılar da sentezlenmiştir. Sentez aşamasından sonra p(4-VP) esaslı makro ve mikrojeller kuarternize edilmiştir. Modifiye edilen kuarternize makro ve mikrojellerin şişme karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca SEM, TEM, DLS ve TG analizleri ile karakterize edilen değişik boyut ve yapıları hidrojel üç farklı alanda (1) biyomedikal, (2) kataliz ve (3) çevre uygulamalarında kullanılmıştır.

Kuarternize edilmiş p(4-VP) mikrojelleri ve içerisinde Ag ve Cu nanopartikülleri hazırlanan p(4-VP) mikrojellerinin gram pozitif ve gram negatif bakteriler için antimikrobiyal ajan olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Pozitif yüklü ve manyetik alan duyarlı hazırlanan p(4-VP), p(4-VP-ko-NIPAM) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojelleri ise Naproksen Sodyum ilacının PBS’de salım çalışmalarında kullanılmıştır. Katalizör amaçlı çalışmalarda, makro ve mikrojellerin Cu içeren kompozitlerinin 4-nitrofenolün indirgenme ve metilen mavisinin bozunması reaksiyonlarında kullanımı araştırılmıştır. Ayrıca p(4-vinilpiridinyum klorokromat) olarak hazırlanan makrojellerin ise benzil alkolün yükseltgenmesi reaksiyonundaki kullanımı araştırılmıştır. Çevre uygulamalarında ise p(4-V-ko-HEMA) makrojelleri, p(4-VP) makro ve mikrojelleri, kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojelleri sırasıyla sulu ortamdan uranyum ve toryum iyonlarının, aromatik organik bileşiklerin ve arsenik iyonlarının absorpsiyonunda kullanılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Makrojel, mikrojel, nanojel, manyetik hidrojel, antibakteriyel hidrojel, ilaç salım, nitrofenol, arsenik, absorpsiyon, katalizör.

## ABSTRACT

### 4-VINYL PYRIDINE BASED POLYMERIC MATERIALS WITH VARIOUS DIMENSIONS AND STRUCTURES AND THE INVESTIGATIONS OF THEIR APPLICATION

Özgür ÖZAY

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Ph.D. of Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nurettin ŞAHİNER

02/02/2012, 156

In this work, p(4-VP)-based macro and microgels with pH, temperature and magnetic field sensitivity were synthesized with different sizes and structures by using NIPAM, AMPSNa, APTMACl, HEMA, AAc, MAAc and VI monomers. After the synthesis stage, p(4-VP)-based macro and microgels were quaternized. The swelling behavior of modified quaternized macro and microgels was investigated. In addition the gels, with different sizes and structures characterized by using SEM, TEM, DLS and TG analysis, were used in three different areas of application (1) biomedical, (2) catalyst and (3) environmental.

The utility of quaternized p(4-VP) microgels and of the prepared Ag and Cu nanoparticles inside p(4-VP) microgels were investigated as antimicrobial agents against gram positive and gram negative bacteria. The synthesized p(4-VP), p(4-VP-co-NIPAM) and p(4-VP-co-VI) microgels with positive charge and magnetic field sensitivity were used for the release of the drug, naproxene sodium, in PBS. In the catalytic studies, macro and microgel composites containing Cu were used as catalysts in the reduction reaction of 4-NP and the degradation reaction of methylene blue. In addition, usage of the prepared macrogels as p(4-vinylpyridine chlorochromate) in the oxidation reaction of benzyl alcohol was investigated. In environmental applications, p(4-VP-co-HEMA) macrogels, p(4-VP) macro and microgels and quaternized p(4-VP) macro and microgels were used in the absorption of uranium and thorium ions, organic compounds and arsenic ions from aqueous media, respectively.

**Keywords:** Macrogel, microgel, nanogel, magnetic hydrogel, antibacterial hydrogel, drug release, nitrophenol, arsenic, absorption, catalysis.



# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL(AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
<b>BÖLÜM 1-GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>3</b>
<b>2. 1. Hidrojeller.....</b>	<b>3</b>
<b>2. 2. Hidrojellerin Hazırlanması.....</b>	<b>5</b>
2. 2. 1. Kütle Polimerizasyonu.....	8
2. 2. 2. Çözelti Polimerizasyonu .....	8
2. 2. 3. Süspansiyon Polimerizasyonu .....	8
2. 2. 4. Emülsiyon Polimerizasyonu .....	9
2. 2. 5. Dispersiyon Polimerizasyonu .....	10
<b>2. 3. Hidrojellerin Sınıflandırılması .....</b>	<b>11</b>
<b>2. 4. Hidrojeller ve Su .....</b>	<b>15</b>
<b>2. 5. Çevresel Etkilere Duyarlı Hidrojeller .....</b>	<b>18</b>
2. 5. 1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller.....	20
2. 5. 2. pH Duyarlı Hidrojeller .....	20
2. 5. 3. Elektrik Alan Duyarlı Hidrojeller.....	22
2. 5. 4. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller.....	22
<b>2. 6. P(4-VP) Esaslı Polimerik Yapıların Kullanım Alanları .....</b>	<b>23</b>
<b>BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>33</b>
<b>3. 1. Materyal .....</b>	<b>33</b>
3. 1. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	33
3. 1. 2. Kullanılan Cihazlar .....	34
<b>3. 2. Yöntem .....</b>	<b>35</b>
3. 2. 1. P(4-VP) Homopolimer Makrojellerinin Sentezi.....	35
3. 2. 2. 4-VP Esaslı Kopolimerik Makrojellerin Sentezi.....	35
3. 2. 3. Manyetik Alan Duyarlı Makrojellerin Sentezi.....	36
3. 2. 4. P(4-VP) Mikrojjellerinin Sentezi .....	38

3. 2. 5. P(AAm-ko-p(4-VP)) Mikrojel-İç İç Geçmiş Ağ Yapılarının Hazırlanması.....	38
3. 2. 6. 4-VP Esash Kopolimerik Mikrojellerin Sentezi .....	39
3. 2. 7. Manyetik Ferrit Nanopartiküllerinin Hazırlanması.....	40
3. 2. 8. Manyetik Alan Duyarlı Mikrojellerin Sentezi .....	40
3. 2. 9. Makrojel, Mikrojel ve Manyetik Kompozitlerinin Kuarternizasyonu .....	40
3. 2. 10. Makrojel ve Mikrojel Ağ Yapıları İçerisinde Stabilize Edilmiş Metal Nanopartiküllerin ve Klorokromat Komplekslerinin Hazırlanması .....	41
3. 2. 11. P(4-VP) Esash Makrojel, Mikrojel ve Kompozitlerin Karakterizasyonu .....	42
3. 2. 12. P(4-VP) Esash Makrojel ve Mikrojeller İle Metal Kompozitlerine Ait Uygulamalar.....	42
3. 2. 12. 1. Biyomedikal Alanlardaki Uygulamaları .....	42
3. 2. 12. 1. 1. Antibakteriyel Test.....	42
3. 2. 12. 1. 2. İlaç Salım Çalışmaları.....	43
3. 2. 12. 2. Katalizör Uygulamaları .....	43
3. 2. 12. 2. 1. 4-NP'ün 4-Aminofenole (4-AP) İndirgenmesi Reaksiyonu .....	43
3. 2. 12. 2. 2. Alkollerin Aldehite Yükseltgenmesi Reaksiyonu .....	44
3. 2. 12. 2. 3. Metilen Mavisinin Bozunması Reaksiyonu .....	44
3. 2. 12. 3. Çevresel Uygulamaları.....	44
3. 2. 12. 3. 1. Sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ İyonları Absorbsiyonu .....	44
3. 2. 12. 3. 2. Sulu Ortamdan Aromatik Organik Bileşiklerinin Absorbsiyonu.....	46
3. 2. 12. 3. 3. Sulu Ortamdan Arsenik İyonları Absorbsiyonu.....	48
<b>BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>50</b>
4. 1. Makrojellerin ve Mikrojellerin Karakterizasyonu .....	50
4. 1. 1. P(4-VP) Makrojellerinin Karakterizasyonu .....	50
4. 1. 2. P(4-VP) Mikrojellerinin Karakterizasyonu .....	53
4. 2. Kopolimerik Makrojellerin ve Mikrojellerin Karakterizasyonu .....	61
4. 2. 1. P(4-VP) Esash Kopolimerik Makrojellerin Karakterizasyonu.....	61
4. 2. 2. P(4-VP) Esash Kopolimerik Mikrojellerin Karakterizasyonu.....	65
4. 3. Kuarternize Makrojel ve Mikrojellerin Karakterizasyonu.....	77

<b>4. 4. P(4-VP) Esaslı Makrojel ve Mikrojel ve Metal Kompozitlerine Ait Uygulamalar</b> .....	86
<b>4. 4. 1. Biyomedikal Alanlardaki Uygulamaları</b> .....	86
<b>4. 4. 1. 1. Antibakteriyel Test</b> .....	86
<b>4. 4. 1. 2. İlaç Salım Çalışmaları</b> .....	89
<b>4. 4. 2. Katalizör Uygulamaları</b> .....	94
<b>4. 4. 2. 1. 4-NP'ün 4-Aminofenole İndirgenmesi Reaksiyonu</b> .....	94
<b>4. 4. 2. 2. Alkollerin Aldehite Yükseltgenmesi Reaksiyonu</b> .....	97
<b>4. 4. 2. 3. Metilen Mavisinin Bozunması Reaksiyonu</b> .....	98
<b>4. 4. 3. Çevresel Uygulamalar</b> .....	100
<b>4. 4. 3. 1. Sulu Ortamdan <math>UO_2^{2+}</math> ve <math>Th^{4+}</math> İyonları Absorbsiyonu</b> .....	100
<b>4. 4. 3. 2. Sulu Ortamdan Aromatik Organik Bileşiklerinin Absorbsiyonu</b> ...	111
<b>4. 4. 3. 3. Sulu Ortamdan Arsenik İyonları Absorbsiyonu</b> .....	120
<b>BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	133
<b>KAYNAKLAR</b> .....	136
<b>Ekler</b> .....	I
<b>Çizelgeler</b> .....	XI
<b>Şekiller</b> .....	XIII
<b>Özgeçmiş</b> .....	XX

**BÖLÜM 1****GİRİŞ**

Polimerik materyaller hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen ve kimyasal açıdan istenilen özellikte hazırlanabilmeleri nedeniyle günlük yaşamda tıp, biyokimya, eczacılık, tarım, çevre ve biyoteknoloji gibi pek çok alanda uygulama alanına sahiptir. Hidrofilik polimerlerden elde edilen ağ yapısına sahip hidrojeller de tüm polimerik materyaller gibi çok yönlüdür. Akıllı malzemeler olarak da adlandırılan hidrojeller günlük yaşantımızda çevreden sağlık alanına kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip hidrojeller doğası gereği biyouyumlu, elastik, gözenekli ve yüksek miktarda su tutma kapasitesine sahip olarak hazırlanabildikleri için kullanım alanlarını her geçen gün geliştirip artırmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı literatürde oldukça fazla miktarda çalışılmaktadır. Günümüzde hidrojel sentezi için pek çok yapay ve doğal monomerdan (veya polimer) yararlanılarak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip ağ yapılı, aşı, hibrit ve kompozit polimerleri gibi değişik polimerik sistemler hazırlanabilmektedir (Kawaguchi, 2000; Kuckling, 2009).

Mikro ve nano boyuttaki materyaller makro boyuta sahip materyallere göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebildikleri için son yıllarda dikkat çekici çalışma konularından biri haline almıştır. Mikro ve nanopartikülleri makro materyallere göre daha etkin kılan en önemli özellik yüksek yüzey/hacim oranlarıdır. Bu tür materyallerin sentezi için genellikle ters misel veya mikroemülsiyon metotları kullanılmaktadır. Bu metotlarla elde edilen mikro ya da nanojellerin şekli ve büyüklüğü deneysel parametrelerle rahatlıkla kontrol altında tutulabilir. Mikro ya da nanojeller katalizör ve çevre başta olmak üzere, denetimli ilaç salım sistemlerinde, sensörlerde, optik cihazlarda, biyolojik işaretleyici olarak tıpta, nanoelektronik aygıtlarda son derece geniş bir uygulama alanına sahiptir (Ravat ve ark., 2006; Pich ve Adler, 2007; Thomas ve ark., 2008).

Tez çalışmasında fonksiyonel monomer olarak seçilen 4-vinilpiridin (4-VP) geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilen, yapısında üzerinde modifikasyon yapmaya uygun azot grubu ve ortaklanmamış elektron grubu bulunduran, kısmen hidrofobik, zayıf bazik özellik gösteren ve çeşitli organik çözücülerde kolayca çözünebilen aynı zamanda da kolay polimerleşebilen bir monomerdır (Sahiner ve ark., 2011; Sahiner ve Ozay, 2011a,b).

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada öncelikle değişik boyutlarda p(4-vinilpiridin) (p(4-VP)) makro ve mikrojelleri homopolimer olarak sentezlenmiştir. Makrojellerin sentezlenmesi için redoks polimerizasyonu, mikrojellerin hazırlanması için ise su-yağ

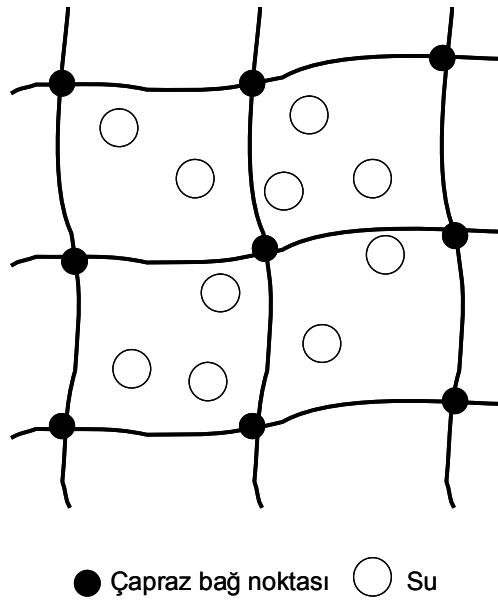
mikroemülsiyon sistemi kullanılmıştır. Değişik boyutta hazırlanan p(4-VP) makro ve mikrojellerinin yanında 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA), akrilik asit (AAc), metakrilik asit (MAAc), akrilamit (AAm), *N*-izopropilakrilamit (NIPAM) ve 1-vinilimidazol (1-VI) monomerleri kullanılarak 4-VP'nin kopolimerik hidrojelleri yine değişik boyutlarda ve sistematik olarak sentezlenmiştir. Elde edilen makro ve mikrojellerin şişme karakterizasyonları yapılmıştır. FT-IR, SEM, TEM ve DLS analizleri ile yapıları aydınlatılıp boyutları belirlenen makro ve mikrojeller çevre uygulamaları başta olmak üzere biyomedikal (ilaç salım ve antimikrobiyal özellik) ve katalitik uygulamalarda katalizör metal için destek materyal olarak kullanılmıştır. Bunun yanında değişik boyutlara sahip homopolimer ve kopolimerik makro ve mikrojeller değişik kuarternizasyon (pozitif yük oluşturma) bileşikleri (hidroklorik asit, bromoetan (BE), 1-bromobütan (1-BB), 1-bromohegzan (1-BH), 1-bromooktan (1-BO), 2-bromoetil amin (2-BEA)) kullanılarak kuarternize edilmiştir. Yapılarında pozitif yük oluşturulan makro ve mikrojeller, sulu ortamdan uranyum, toryum, arsenik, modifiye edilmeyen p(4-VP) ise organik kirleticilerin (4-nitrofenol (4-NP), 2-nitrofenol (2-NP), fenol (Ph), nitrobenzen (NB)) absorpsiyonunda kullanılmıştır. Bunun yanında kuarternize edilen mikrojellerin denetimli ilaç salım sistemi ve *Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC8739 bakterilerine karşı antibakteriyel ajan olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Ayrıca manyetik olarak da fonksiyonlaştırılan (modifiye edilen) p(4-VP) esaslı makro ve mikrojellerin çevre ve ilaç salım uygulamalarında kullanılabilirliklerinin daha da arttırılabileceği gösterilmiştir.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

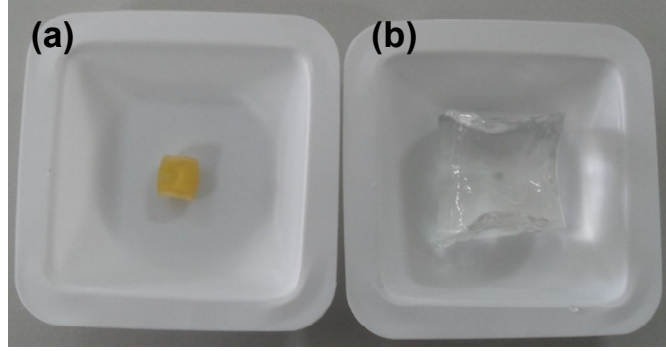
#### 2. 1. Hidrojeller

Hidrojeller, Şekil 2.1’de gösterildiği gibi sulu ortamda çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ve ağ yapılı polimerlerdir (Schexnailder ve Schmidt, 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011).



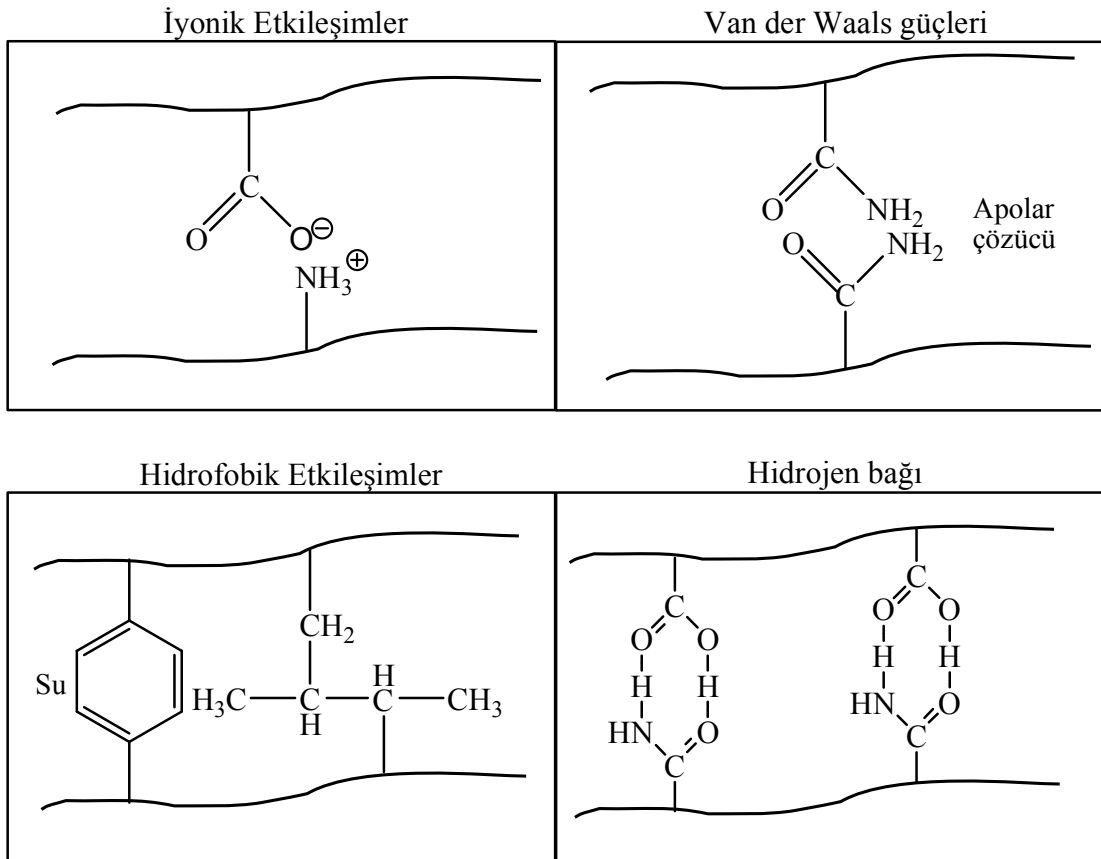
Şekil 2. 1. Şişmiş hidrojinin ağ yapısının şematik olarak gösterilişi.

Yapılarında hidrofilik gruplar (-OH, -COOH, NH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) bulunduran hidrojeller, biyolojik vücut sıvıları da dahil olmak üzere yeryüzü sularında kütlelerinin yüzlerce hatta binlerce katına kadar su absorblayabilirler (Şekil 2.2.). Bir hidrojinin şişme oranı içinde bulunduğu çözeltinin sıcaklığı, pH’ı, iyonik gücü, iyonların türü ve elektrik alanına bağlı olabilir. Hidrojinin şişme ya da büzülme özelliği bu çevresel etki ya da parametreler ile değiştiği için ve ayrıca bu değişikliklere anında cevap verebildiklerinden dolayı hidrojeller “uyarı-cevap hidrojelleri” olarak adlandırılırlar (Bajpai ve ark., 2008).



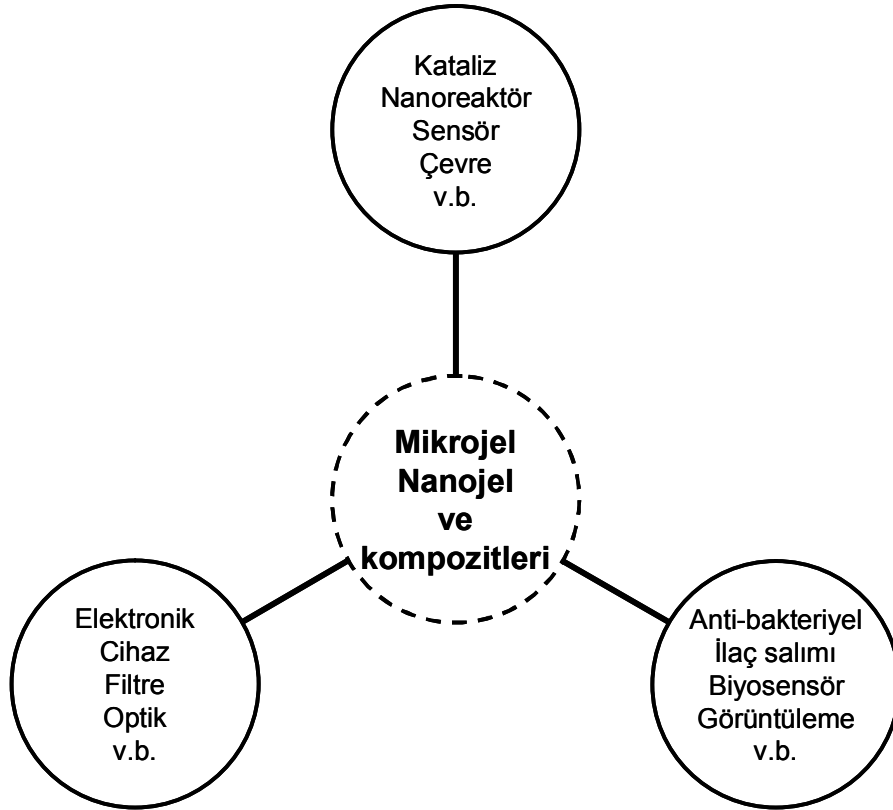
Şekil 2. 2. (a) P(4-VP) hidrojelinin kuru ve (b) kuarternize p(4-VP) hidrojelinin şişmiş halleri.

Hidrojellerdeki temel etkileşimler Şekil 2.3’de gösterildiği gibi, zincirler arasındaki güçlü bağlar ya da iyonik etkileşimler, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla oluşur (Qui ve Park., 2001).



Şekil 2. 3. Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin şematik olarak gösterilmesi.

Oldukça fazla sayıda kullanım alanına sahip olan hidrojellerin çevre teknolojilerinin yanı sıra, kontrollü ilaç salım sistemlerinde, sensör ve biyosensörler, biyolojik laboratuvar cihazları, ayırma ve saflaştırma teknolojilerinde ve tıp alanında sürekli olarak genişleyen kullanım alanları mevcuttur (Sahiner ve ark., 2006; Kuckling, 2009; Jagur-Grodzinski, 2010; Kabiri ve ark., 2011). Aşağıda daha küçük boyutlarda hazırlanan mikro ve nanojeller için bazı kullanım alanları şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.4).

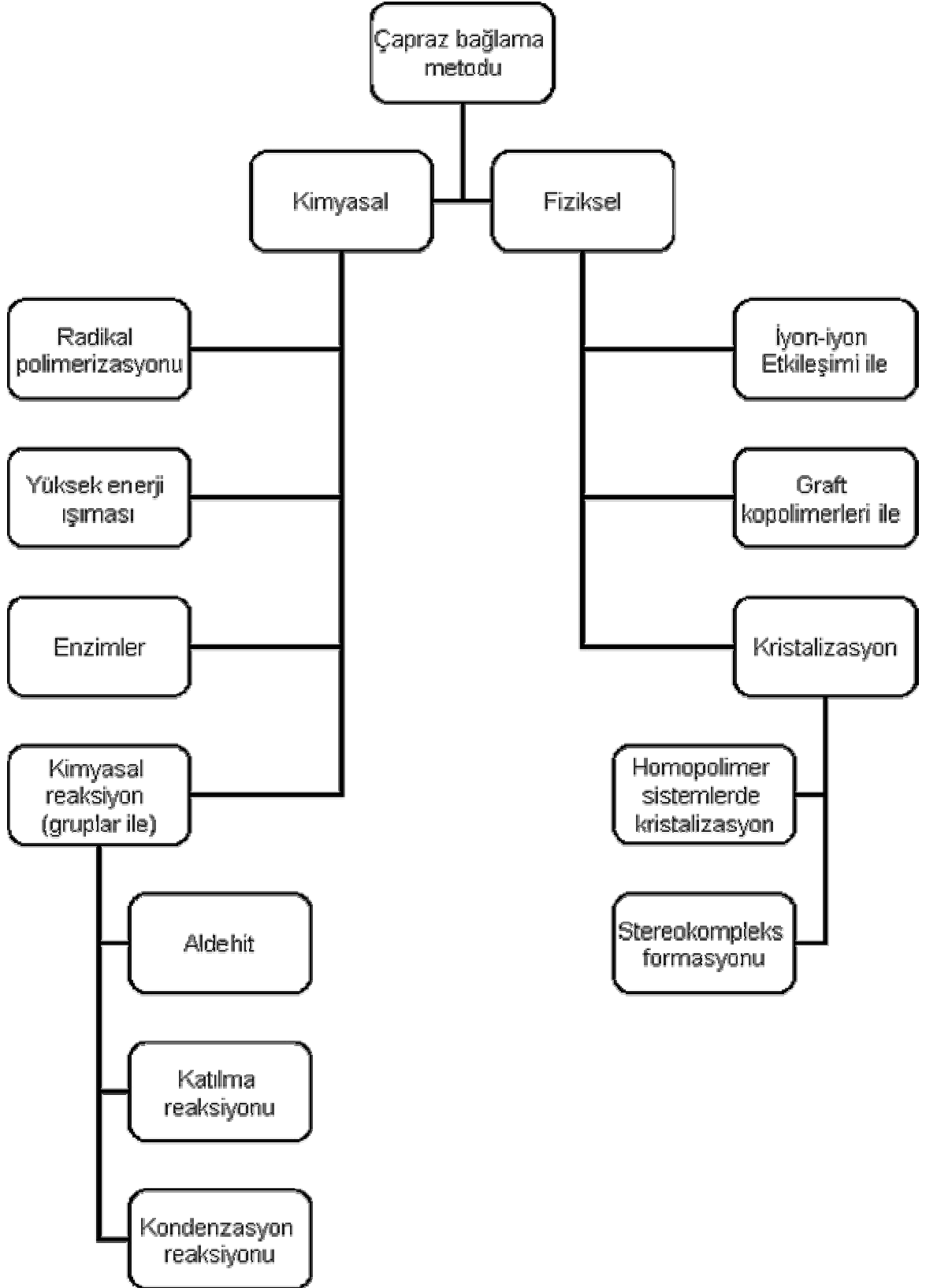


Şekil 2. 4. Mikrojel ve nanojellerin bazı kullanım alanları.

## 2. 2. Hidrojellerin Hazırlanması

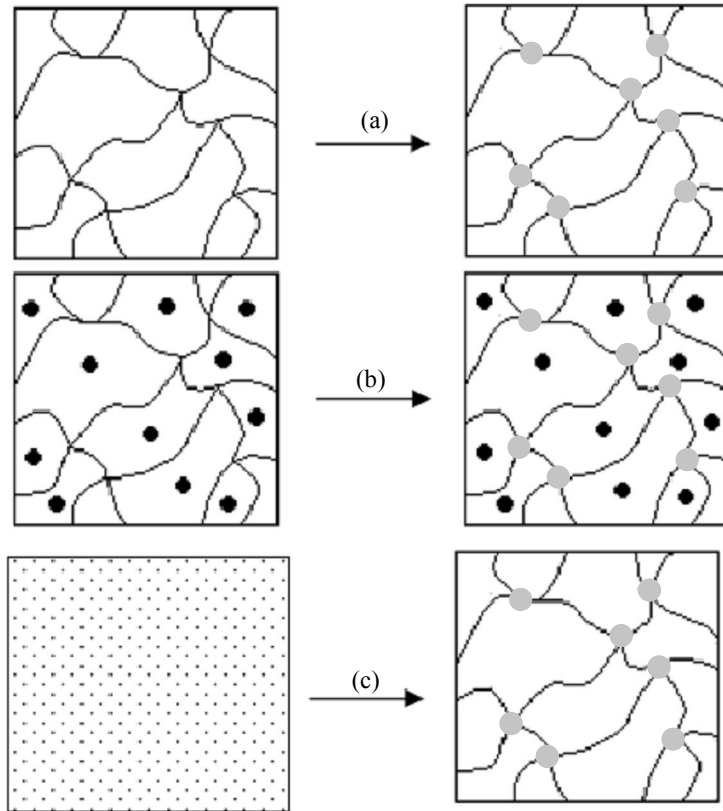
Hidrojeller öncelikle kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki farklı türde çapraz bağlanarak hazırlanabilirler (Qiu ve Park., 2001; Kabiri ve ark., 2011). Şekil 2.5’de çapraz bağlanma metodlarına ait genel bir şema görülmektedir.





Şekil 2. 5. Hidrojellerin sentezinde kullanılan bazı çapraz bağlanma metotlarına ait şema.

Çapraz bağlı hidrojelere oluşturmanın (1) kimyasal reaksiyonlar ve (2) radyasyonla (ışınım yoluyla) çapraz bağlama gibi birçok yolu vardır. Bunun yanında radyasyon reaksiyonlarında polimeri uyarmak ve çapraz bağlı yapı elde etmek için elektron demetleri, gama ışınları, x-ışınları ya da ultraviyole ışık kullanılabilir (Güven ve ark., 1999). Kimyasal çapraz bağlama için en az bir tane çift fonksiyonlu, küçük molekül ağırlıklı çapraz bağlama ajanı gerekir. Bu ajan genellikle büyük molekül ağırlıklı zinciri çift ya da çok fonksiyonlu gruplarından bağlar. İkinci metotta bir ya da daha fazla sayıda bulunan monomer (molce yüksek oranda) ve çok az miktarda bulunan birçok fonksiyonlu monomerin arasındaki kopolimerizasyon-çapraz bağlanma reaksiyonudur. Bu tekniklerden üçüncüsü ise, poliüretanların üretiminde olduğu gibi içten bağlayıcı ajanlarla çapraz bağlanan doğrusal polimerik zincirler ve monomerlerin karışımını kullanır (Qiu ve Park., 2001; Saraydın ve ark., 2004; Lin ve Metters, 2006). Şekil 2.6'da hidrojelere çapraz bağlanması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 6. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik olarak gösterimi.

- Katı bir polimerin çapraz bağlanması.
- Çözelti fazında bir polimerin çapraz bağlanması.
- İki monomerin birlikte kopolimer oluştururken aynı zamanda da çapraz bağlanması.

**2. 2. 1. Kütle Polimerizasyonu**

Belirli bir sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen kütle polimerizasyonunda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra doğrudan polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Bu yöntemin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin elde edilebilmesidir. Kütle polimerizasyonun diğer bir avantajı ise polimerizasyon sonucu oluşan ürünün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi basamakları gerektirmemesidir. Bu yönleriyle kütle polimerizasyonu oldukça basit ve ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilir. Bu polimerizasyon yönteminin en önemli sakıncası ise polimerizasyon reaksiyonu sırasında ortaya çıkan ısının ortamdan uzaklaştırılma zorluğu dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Reaksiyon ortamındaki sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir (Pişkin, 1987; Saçak, 2005).

**2. 2. 2. Çözelti Polimerizasyonu**

Bu polimerizasyon metodu, yukarıda açıklandığı gibi kütle polimerizasyonu işleminde ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Polimerizasyon için önce su, monomer, çapraz bağlayıcı ve hızlandırıcıdan oluşan bir karışım hazırlanır. Daha sonra bir reaksiyon kabına transfer edilir. Transfer esnasında sürekli veya kesikli proseste monomer karışımından azot gazı gibi inert bir gaz geçirerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılabilir. Serbest radikal başlatıcıların katılması ısı çıkışı ile birlikte monomer karışımının polimerleşmesine neden olur. Çapraz bağlanma neticesinde reaksiyon karışımı jelleşmeye başlar. Çok kısa reaksiyon zamanlarında % 90-95 gibi yüksek monomer dönüşümleri elde edilebilir (Pişkin, 1987; Saçak, 2005; Bader, 2008; Jagur-Grodzinski, 2010).

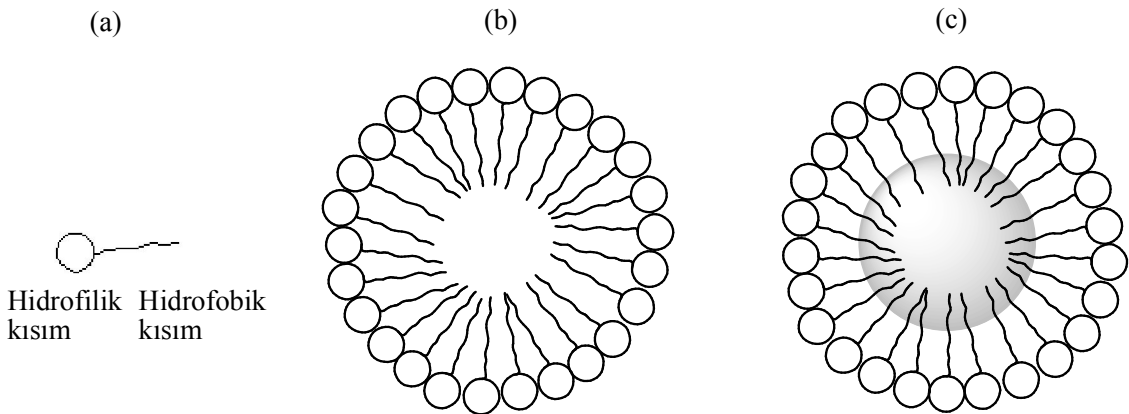
**2. 2. 3. Süspansiyon Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer ve dağıtma fazı olarak adlandırılabilen iki faz vardır. Bir monomer süspansiyon polimerizasyonu reaksiyonu için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılabilir.

Hidrofobik monomerler için de su, dağıtma fazı olarak uygun bir ortamdır. Monomer damlacıkları yapısında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler. Isı gibi etkiler ile polimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Bu polimerizasyon sonucu, polimerizasyon şartlarına bağlı olarak 50-1000 µm çapında, gözenekli veya gözeneksiz çapraz bağlı mikrojeller elde edilebilir. Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en büyük sorun ise mikrojellerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bunu engellemek için dağıtma fazına partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizör maddeler eklenebilir. Reaksiyon sonucunda elde edilecek mikrojellerin çapı kullanılan stabilizatöre, monomer miktarına ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişebilir (Pişkin, 1987; Kawaguchi, 2000; Saçak, 2005).

#### 2. 2. 4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları içinde önemli yöntemlerden biridir. Emülsiyon polimerizasyonu için suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağıtılması ve polimerizasyonun burada sürdürülmesi gerekir. Emülsiyon sistemini oluşturan en önemli bileşenleri yüzey aktif madde, başlatıcı ve emülsiyon ortamıdır (Sahiner ve ark., 2007; Sahiner ve Singh, 2007). Bir emülsiyon sisteminde emülsiyon yapıcı madde, polimerizasyon yolunu etkilemesi bakımından büyük önem taşır. Emülsiyon yapıcı, yüzey aktif bir madde olup Şekil 2.7'de görüldüğü gibi molekül yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içerir. Yüzey aktif moleküllerin az bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı misel oluşturur. Misel yapıcının polar uçları ise misel yüzeyine doğru yönelirken, apolar uçları misel merkezinde bulunur. Misellerin çapları ise genellikle  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  µm civarındadır (Pişkin, 1987; Saçak, 2005).



Şekil 2. 7. Emülsiyon polimerizasyonunda (a) Misel yapıcı, yüzey aktif molekül (b) Misel yapıcı (c) İçinde monomer bulunan miselin şematik gösterimleri.

Çözeltideki emülsiyon yapıcı maddenin konsantrasyonu polimerizasyon başladıktan kısa bir süre sonra kritik misel konsantrasyonunun altına düşer. Emülsiyon sisteminde misellerin oluşması ve sürekli kalabilmesi için kritik misel konsantrasyonunun korunması gereklidir. Emülsiyon yapıcı maddenin sudaki derişimi bu kritik değerin altına düşerse, aktiflenmemiş miseller kararsız hale geçer ve dağılarak suda çözünürler (Saçak, 2004). Emülsiyon yapıcı önce monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha ileri aşamada, oluşan polimer tanecikleri de kararlı bir emülsiyon sistemi vermelidir. Ayrıca, başlatıcının işlevini ve çoğalma reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Hidrofilik grupların etkilerine göre anyonik, katyonik, amfoterik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Katyonik emülsiyon yapıcı maddeler ise başlatıcı sistemini ters yönde etkilemektedir. Anyonik yüzey aktif maddeler arasında alkil sülfatlar, alkilaril sülfonatlar ve fosfatlar bulunur. Bunların çoğu, sodyum lauril sülfat gibi maddelerdir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler polialkollerin esterleri olup, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) türevleridir. Bir emülsiyon polimerizasyonu reçetesinde, monomerin % 1-5'i kadar yüzey aktif madde bulunabilir. Emülsiyon sisteminde sıklıkla kullanılan yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfatdır (SDS) (Hamidi ve ark., 2008). Su içerisindeki monomer damlalarının çapları karıştırma hızına bağlıdır ve genelde 0,05-10 µm arasında değişir. Emülsiyon yapıcı olarak ortama katılan maddeden gelen sakınca dışında, emülsiyon polimerizasyonunun diğer yöntemlere göre daha avantajlı yönleri vardır. Emülsiyon polimerizasyonun en belirgin avantajı sisteminin kolay kontrol edilebilir olmasıdır. Bunun yanında polimerizasyon hızının yüksek olması, yüksek mol kütleli polimerler elde edilebilir olması, ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, organik çözücü kullanılmaması, ürünün doğrudan kullanılabilir olması ve diğer polimerizasyon yöntemlerinden daha emniyetli olması gibi pek çok avantajlı yanları vardır. Bu avantajlarının yanı sıra elde edilen polimeri yüzey aktif maddelerden ayırma zorluğu emülsiyon polimerizasyonu için önemli bir dezavantajdır (Saçak, 2004).

### **2. 2. 5. Dispersiyon Polimerizasyonu**

Elde edilecek polimerin şekli ve boyutunu kontrol etmek için basit ve en uygun yollardan birisi de dispersiyon polimerizasyonudur. Bu yöntem uzun yıllardır bilinen bir teknik olmakla birlikte, serbest radikal kimyası ile yürür (Kobayashi ve ark., 1990; Lacroix-Desmazes ve Guillot, 1998). Bu yöntem 0,1 ile 15 µm büyüklüğe sahip, oldukça dar bir aralıkta veya monodispers moleküler ağırlık dağılımına sahip mikro ya da nanojel

oluşumunu sağlayan önemli bir polimerizasyon yöntemidir. Reaksiyon ortamındaki polimerik bir stabilizör varlığında monomerin polimerizasyonunun gerçekleştiği bir çökme polimerizasyonu olarak da tanımlanabilmektedir (Kawaguchi, 2000, 2005). Dispersiyon polimerizasyonunu uygulayabilmek için bazı koşullar sağlanmalıdır. Reaksiyon ortamı olarak seçilen çözücü, hem monomer hem de başlatıcı için iyi bir çözücü olmalı fakat reaksiyon sonucu oluşan polimeri ise çözmemelidir. Polimerizasyon önce homojen bir ortamda başlar. Daha sonra büyüyen polimer partikülleri kritik zincir uzunluğuna eriştikten sonra faz ayrımı gerçekleşir ve ilk partiküllerin oluşumu gerçekleşir. Ortamdaki stabilizatör bu partiküllerin üzerine adsorplanır ve partiküllerin topaklanmasını önler. Bu aşamadan itibaren stabilize edilmiş partiküllerin içine ortamdaki monomerler girer ve polimerizasyon artık burada ilerler (Saçak, 2004). Kararlı polimer dispersiyonlarının elde edilebilmesi için sterik stabilizatör olarak kullanılan blok kopolimerler oldukça önemlidir. Blok kopolimerin bir bloğu, oluşan ve çökme eğiliminde olan polimere tutunan, diğer bloğu ise polimerizasyon ortamında iyi çözünürlüğe sahip olan ve stabilizasyonu sağlayan kısımdır. Dispersiyon polimerizasyonu süresince büyümekte olan ve şekil kazanan polimer partiküllerinin ebadı ve ebat dağılımları ise dispersiyon ortamının çözünürlüğüne, stabilizatörün yapısına ve konsantrasyonuna, partikül yüzeyine adsorplanan kısmın molekül ağırlığına ve dispersiyon ortamında çözünerek stabilizasyon sağlayan bloğa bağlıdır (Bütün ve ark., 2011). Dispersiyon polimerizasyonunda elde edilecek partiküllerin ebadı, stabilizörün artan molekül ağırlığına ve konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Ayrıca partiküller sürekli fazda büyümekte iken, monomer bu büyümekte olan partiküllerin iç kısmına doğru katılma davranışı gösterir. Bu yüzden, oluşacak partikülün molekül ağırlığı, dispersiyon ortamının çözünürlüğüne bağlıdır (Saçak, 2004).

### **2. 3. Hidrojellerin Sınıflandırılması**

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Qiu ve Park., 2001; Lin ve Metters, 2006; Mano, 2008; Kabiri ve ark., 2011). Bu sınıflandırma aşağıda gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

**(a) Hazırlama Yöntemine Göre**

- Homopolimer hidrojel
- Kopolimer hidrojel
- Çoklu polimer hidrojel
- İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojel (IPN)

**— Homopolimer Hidrojeller**

Tek tür hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile oluşturulan hidrojelidir. P(*N*-izopropilakrilamid) (p(NIPAM)), p(2-Akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit) (p(AMPS)), p(akrilik asit) (p(AAc)), p((3-Akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür) (p(APTMACl)), p(2-Hidroksietil metakrilat) (p(HEMA)), p(vinil imidazol) (p(VI)) ve p(akrilamid) (p(AAm)) bu tür hidrojelere verilebilecek en önemli örneklerdendir. Yumuşak kontak lens yapımı, çevre uygulamaları, katalitik uygulamaları ve kontrollü ilaç salımı gibi önemli uygulama alanları vardır (Lyon ve Nayak, 2005; Sahiner ve Singh, 2007; Ozay ve ark., 2010a; 2011a).

**— Kopolimer Hidrojeller**

İki farklı monomerin çapraz bağlanması ile hazırlanırlar ancak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olmalıdır. Kopolimerik hidrojelde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir. Kopolimerik hidrojelere p(NIPAM-ko-HEMA), p(HEMA-ko-AAc), p(AMPS-ko-AAm), p(AMPS-ko-APTMACl), p(AMPS-ko-VI) örnek olarak verilebilir (Thomas ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2009; Ozay ve ark., 2010b, 2011b).

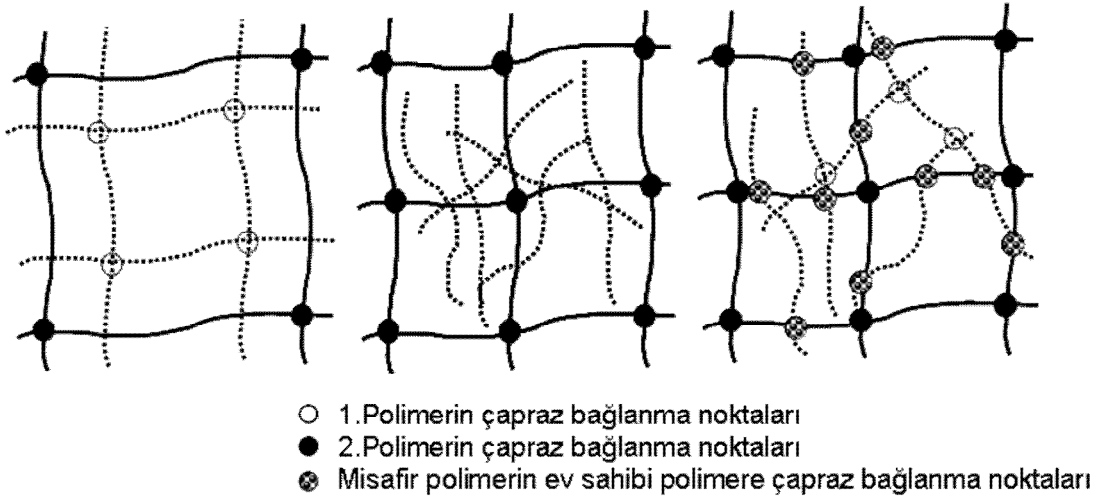
**— Çoklu Polimer Hidrojeller**

Üç veya daha fazla monomerden oluşan çapraz bağlı ve ağ yapılarıdır. Bu tür hidrojelere örnek olarak, hem pH hem de sıcaklığa duyarlı olan p(NIPAM-ko-AAc-ko-HEMA)] kopolimerik hidrojel örnek olarak verilebilir (Vakkalanka ve ark., 1996; Bag ve ark., 2004).

**— İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller (IPN)**

Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır (Pekel ve ark., 2004; Sahiner, 2008; Sahiner ve ark., 2006). Örneğin polioksietilen ve p(AAc) den

hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Öncelikle çapraz bağlı hidrojel hazırlanır, daha sonra bu ağ yapısı AAc, başlatıcı ve çapraz-bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyonda gerçekleşir. IPN'i oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır, faz ayrımını engeller. Ayrıca IPN'i oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir. IPN yapısında hidrofobik ikinci bir polimerin kullanımı hidrojin mekanik dayanıklılığını artırır. Yarı-IPN tipi hidrojellerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez. Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak yer alabilirler. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, p(Vinil alkol), p(Etilen oksit), p(metakrilik asit) (p(MAAc), p(NIPAM) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN hidrojelleri elde edilebilir (Alvarez-Lorenzo ve ark., 2005; Zhang ve Peppas, 2002). IPN hidrojellerin tüm tiplerine ait bir şematik gösterim Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. IPN tipi hidrojellerin türleri.

**(b) İçerdikleri Yan Gruplara Göre**

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



**— Nötral Hidrojeller**

Yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojellerdir. Çözücünün ozmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Kim ve Peppas, 2002).

**— İyonik Hidrojeller**

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojeller monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojeller mevcuttur (Ozay ve ark., 2011b). İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve hidrojelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar (Risbud ve ark., 2000; Kim ve Peppas, 2002).

Anyonik hidrojeller, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH'ına bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler. Ortam pH'ı iyonlaşacak grubun  $pK_a$  değerinin üzerinde olduğu zaman, polimer üstündeki yüklü grupların sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu da ağ yapının hidrofilik özelliğini arttırarak yüksek şişme değerlerine ulaşılmasını sağlar. Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında, AAC, krotonik asit, itakonik asit, AMPS, vinilsülfonik asit (VSA) yaygın olarak kullanılan monomerlerdendir (Peppas ve Khare, 1993; Ende ve ark., 1995; Peppas ve Bures, 2000).

Katyonik hidrojeller, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden yada bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları APTMACI ve kuarternize grupları olan VI ve 4-VP'dir (Barakat ve Sahiner, 2008; Sahiner ve Ilgın, 2010, Ozay ve ark., 2010a,b). Bu hidrojellerde ortamın pH'ı iyonlaşacak grubun  $pK_b$  değerinin altında olduğu zaman iyonlaşırlar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğe sahip olmasına ve yüksek şişme değerlerine neden olur (Qui ve Park., 2001).

**(c) Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre**

- Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller
- Kimyasal çapraz bağlı hidrojeller

**(d) Kaynaklarına Göre**

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

**(e) Su İçeriklerine Göre**

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

**(f) Kimyasal Kararlılıklarına Göre**

- Biobozunur hidrojeller
- Biobozunmayan hidrojeller

**2.4. Hidrojeller ve Su**

Uyarıcı duyarlı hidrojeller küçük çevresel değişimlere ani hacim değişimleriyle cevap verirken, geleneksel hidrojeller bu değişimlere çok küçük tepkiler gösterirler. Yani geleneksel hidrojellerin şişme ve büzülme oranları sınırlıdır. İlaç dağıtım sistemlerinde, biyoteknoloji uygulamalarında, tarımsal ürünlerin işlemlerinde, ayırma proseslerinde, sensörlerde, aktivatörlerde vb. uygulamalarda kullanılacak olan hidrojellerin hızlı cevap yeteneğine sahip olması gerekmektedir (Sahiner, 2007a,b). Son yıllarda hidrojellerin şişme ve büzülme oranlarını arttırabilmek için pek çok metot geliştirilmiştir. Bunlardan en sık kullanılanı jel üzerinde çeşitli yöntemlerle gözenek oluşturulmasıdır (Sahiner, 2007a). Difüzyon prosesine göre hidrojelin hacim değişim hızı, ağ yapı tarafından absorplanan veya desorplanan çözücü miktarına bağlıdır. Bu işlem yavaş bir işlemdir ve kritik nokta yakınlığında iyice yavaşlar. Eğer ağ gözenekli yapıda ise absorpsiyon veya desorpsiyon gözenekler arası iletim yoluyla gerçekleşir. Buda çözücü difüzyonunun gözenekli olmayan hidrojellere göre daha kolay olması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, gözenekli hidrojellerde difüzyon prosesi gözeneksiz olanlara göre daha hızlıdır. Örnek yapısında

oluşturulan gözeneklerin kesri, boyutu ve morfolojisi kullanılan çözücünün miktarına; polimerin, monomerlerin ve çözücünün çözünürlük parametresine, polimerin çapraz bağlanma yoğunluğuna ve polimerleşme prosesini etkileyen diğer faktörlere bağlıdır. Gözenekli hidrojeller; süper emici akıllı polimerler olarak düşünülürler ve genel olarak üç sınıfa ayrılırlar. Bunlar:

- 1) Mikro gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 10–100 nm arasında olan hidrojellerdir.
- 2) Makro gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 100 nm'den 10 µm'ye kadar olan hidrojeller bu sınıfa girer.
- 3) Süper gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 10 µm ve daha üstünde olan hidrojellerdir (Kawaguchi, 2000; Qui ve Park., 2001; Tanaka ve ark., 2005; Kabiri ve ark., 2011).

Hidrojelleri boyutlarına göre makro, mikro ve nanojeller olarak sınıflandırılacak olursak her üç tür hidrojel içinde şişme davranışları karakterizasyon için en önemli parametrelerden biridir. Çapraz bağlı ve ağ yapılı polimerik yapıda su serbest ya da bağlı halde bulunabilir. Hidrojeller için denge şişme değerleri, şişme kinetiği ile çözücü difüzyonunun bilinmesi, hidrojelin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için oldukça önemlidir. Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki hidrojelin çözücü olarak kütledeki ya da hacmindeki artışlar zamanla izlenerek oluşturulur. Çapraz bağlı, ağ yapılı hidrojeller uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün hidrojele girme hızı ile hidrojelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (%S).

$$\% S = \frac{m_t - m_i}{m_i} 100 \quad (2.1)$$

Formülde kullanılan  $m_i$ , başlangıçtaki kuru hidrojel kütlelerini  $m_t$  ise t süre sonra şişmiş hidrojel kütlelerini göstermektedir (Ende ve Peppas, 1996, 1997; Saraydın ve ark, 2004).

Jel yapılarının şişme kinetiği ise şişme eğrileri aşağıdaki bağıntılardan yararlanılarak incelenir.

$$F = k t^n \quad (2.2)$$

$$F = \frac{M_t}{M_{max}} = k t^n \quad (2.3)$$

$$\ln \frac{M_t}{M_{max}} = \ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.4)$$

Bu eşitlikler sırasıyla, soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrileri olarak adlandırılır. Bu eşitliklerde  $M_t$ ; t anında hidrojinin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_{max}$ ; dengeye ulaşmış hidrojinin içerdiği çözücü kütlesidir,  $n$ ; çözücünün hidrojeldeki difüzyon türünü belirten bir üstel,  $k$ ; jelin ağ yapısı özelliğine bağlı olarak değişen sabittir. F ise hidrojinin t anında soğurduğu çözücünün denge şişmesindeki çözücüye oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

Difüzyon ile ilgili temel kuram 1855'te Fick tarafından ileri sürülmüştür. Fick' in kendi adıyla anılan yasalar, polimerler ve çapraz bağlı yapılardaki şişme kinetiği ve difüzyon türü ve mekanizmasını açıklayan temel yasalarlardır. Fick yasası; derişim, değişim hızı tarafından moleküllerin makroskopik taşınması olarak tanımlanır. Polimerlerde şişmeyi denetleyen iki önemli etken vardır. Bunlar;

(a) Çözücünün difüzyon hızı

(b) Polimer-çözücü sisteminin durulma hızıdır.

Difüzyon türü ve mekanizması bu iki etkene bağlı olarak adlandırılır. Eğer durulma hızı, difüzyon hızından daha fazla ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıyorsa difüzyon türü ya da mekanizması Fick tipi olarak bilinir. Difüzyon türü ya da mekanizması  $n$  parametresi değerinin bilinmesiyle belirlenir. Bu parametrelerin bulunması için soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrilerinin oluşturulması gerekir. Bu eğrilerde, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve hidrojele dengede giren çözücü kütlesinin % 60'lık kısmını oluşturduğu ( $F < 0,6$ ) zamana kadar geçen şişme süresi aralığında  $\ln t$ 'ye karşı  $\ln F$  eğrilerinden bulunan  $k$  ve  $n$  değerleri aşağıdaki eşitlikte yerine yazılarak çözücü difüzyon katsayıları (D) belirlenmiştir.

$$D_n = \frac{k}{4} (\pi r^2)^n \quad (2.5)$$

Burada  $D$ ; hidrojinin içerdüğü çözücünün difüzyon parametresi,  $r$ ; kuru hidrojinin yarıçapı  $n$ ; difüzyon üstelinin alacağı değerlere ve incelenen yapının geometrisine göre difüzyon türü ve mekanizması belirlenir.

(a)  $n=0,5$ : Fick yasasına uygun çözücü difüzyonudur. Hidrojele çözücü difüzyon mekanizması Fick yasasına uygundur. Bu durumda hidrojinin çözücü içinde şişme veya büzülme prosesini çözücünün polimere difüzyon hızı belirler.

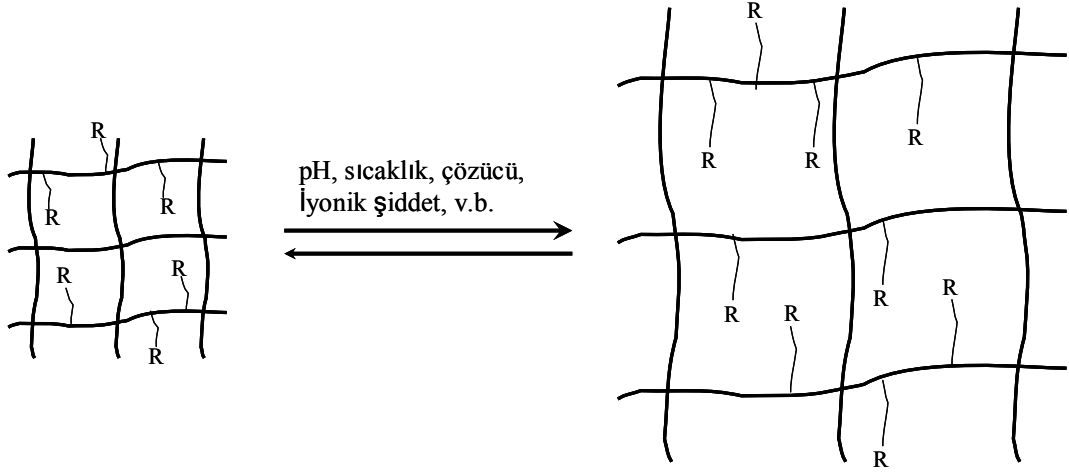
(b)  $0,5 < n < 1$ : Fick yasasına uymayan anormal çözücü difüzyonu. Çözücü moleküllerinin hidrojel içinde difüzyonu sırasında polimer zincirleri çözücüyle etkileşerek konumlarını değiştirirler. Örneğın çökmüş durumda bir polimer ağ yapısı içindeki zincirler iyi bir çözücü ile etkileştiklerinde gerilirler. Buna karşılık şişmiş durumda bir ağ yapısı içindeki zincirler kötü bir çözücü içinde büzülürler. Polimer jelini oluşturan polimer zincirlerinin çözücü ile termodinamik etkileşimleri sonucu ortaya çıkan bu durum değiştirme prosesleri 'relaksasyon' (durulma) süresi denilen belirli bir sürede gerçekleşir. Fick yasasına uymayan çözücü difüzyonu proseslerinde hem çözücü difüzyon hızı hem de polimer zincirlerinin relaksasyon (durulma) hızı difüzyon prosesini belirlemektedir.

(c)  $n = 1$ : Durum 2 çözücü difüzyonu. Difüzyon prosesini sadece polimer zincirlerinin relaksasyon (durulma) hızı belirler. Yani zincirlerin durulma hızı çözücü difüzyonuna göre daha yavaş olup hız belirleyici basamaktır. Genellikle camsı durumdaki polimerlere kötü çözücülerin difüzyonu durum 2 mekanizması ile gerçekleşir (Ende ve Peppas, 1996, 1997).

### **2. 5. Çevresel Etkilere Duyarlı Hidrojeller**

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden birisi sulu ortamda şişebilmesidir. Fakat sadece şişme ve büzülme davranışı, hidrojellerle ilgilenmek için yeterli değildir. Son zamanlarda birçok araştırmacı tarafından hidrojellere bazı fonksiyonlu gruplar takarak bir sinyale cevap verebilen (şişen, büzülen, bozulan v.b.) yeni hidrojeller hazırlanmıştır. Üzerindeki fonksiyonel gruplarla birlikte bu hidrojeller, akıllı hidrojeller olarak adlandırılmaktadır. Hidrojel sentezinde kullanılan monomerden, yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı hidrojel sentezleri yapılmaktadır. Süper emici hidrojeller bu amaçla yapılmış akıllı birer polimerdirler. Süper emici hidrojeller hidrojel yapısında gözenek oluşturmak suretiyle hazırlanabileceği gibi hidrojele asılı gruplar takılarak veya hidrojel boyutları düşürülerek de hazırlanabilir. Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap vermesi istenir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen

herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere “uyarı-cevap polimerleri yada akıllı polimerler” adı verilmektedir (Şekil 2.9) (Qui ve Park., 2001; Mano, 2008; Jagur-Grodzinski, 2010) .



Şekil 2. 9. Çevreye duyarlı hidrojellerin şekilsel değişimleri.

Polimerlerden üretilen uyarı-cevap hidrojelleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

- a. Sıcaklık duyarlı hidrojeller
- b. pH duyarlı hidrojeller
- c. Elektrik alanı duyarlı hidrojeller
- d. Işık duyarlı hidrojeller
- e. Manyetik alana duyarlı hidrojeller

Akıllı hidrojellerin, çevreden gelen uyarılara karşı gösterdikleri tepkiler ise;

- a. Şekilsel
- b. Mekaniksel
- c. Yüzey enerjisi
- d. Faz değişimi
- e. Elektriksel alan
- f. Reaksiyon hızı
- g. Moleküler düzenlenme

şeklinde olabilir.

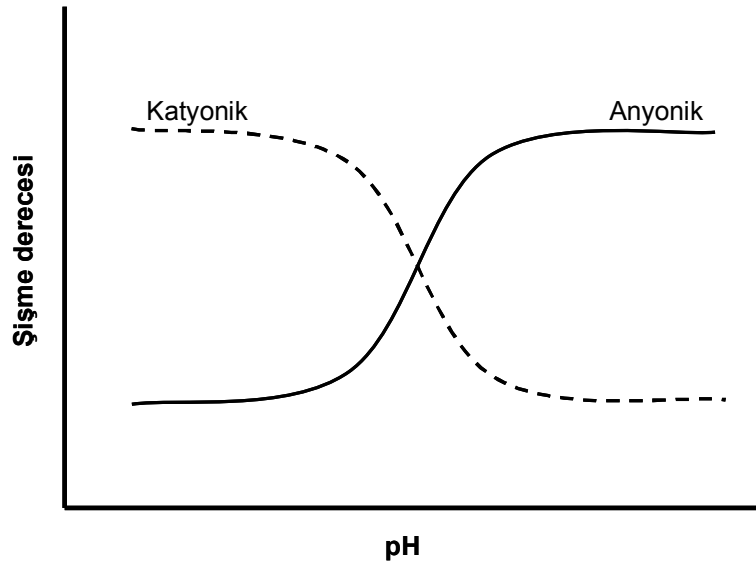
### **2. 5. 1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller**

Sıcaklık hidrojellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık-duyarlı hidrojeller ilaç salım araştırmalarında çevre-duyarlı polimer sistemlerinin en çok çalışılan sınıflardan biridir (Sahiner ve ark., 2007). Sıcaklık duyarlı hidrojeller, sıcaklık duyarlı monomerlerin yanı sıra yine sıcaklığa duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak da yapılabilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik gruplar arasındaki dengenin değişmesiyle hidrojelleri oluşturan hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim-faz değişmelerine sebep olmaktadır (Berndt ve Richtering, 2003; Berndt ve ark., 2005). Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, bu hidrojeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir. Bu sıcaklıklara sırasıyla en düşük kritik çözünme sıcaklığı (lower critical solution temperature, LCST) ve en yüksek kritik çözünme sıcaklığı (upper critical solution temperature, UCST) denir (Zhang ve ark., 2005). Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, LCST’de polimer zincirlerinin hidrofilik/hidrofobik dengesindeki değişiklikler ile tersinir bir faz geçişi gösterirler. Polimer LCST’nin altında hidrofilik karakterdedir. Fakat bu sıcaklığın üzerine çıktığında hidrofobik duruma gelir. Bu tür hidrojeller LCST’nin üzerine ısıtıldıklarında büzülürler. Bunun sebebi, LCST’nin altındaki sıcaklıklarda, polimerin polar grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağına katkı sağlayan entalpi değişimidir ve bu da polimer zincirlerinin birbirinden ayrışmasını sağlar. LCST’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise entropi terimi (hidrofobik etkileşimler) baskındır ve polimer zincirlerinin yapının içine çökmesine yol açar. LCST’ye ulaşıldığında her bir polimer zinciri önce içlerine kapanır, bir araya toparlanır, çözeltideki ışık saçılımını artırır ve bulutlanmaya neden olurlar. Bulutlanma noktasına gelindiğinde iki fazın oluşumu gözlenir. Bu fazlardan biri yapısındaki suyun çoğunu bünyesinden uzaklaştırmış olan büzüşmüş jel ve diğeri de suyun kendisidir. Bu şişme-büzüşme özelliği, sıcaklık duyarlı hidrojellerin ilaç salınımında kullanılabilmelerine temel oluşturmaktadır. NIPAM monomeri sıcaklık duyarlı hazırlanan hidrojeller için en çok kullanılan monomerlerden biridir (Chung ve ark., 2008; Liu ve ark., 2009; Karg ve Hellveg, 2009).

### **2. 5. 2. pH Duyarlı Hidrojeller**

Eğer bir hidrojel iyonlaşabilen grup içeriyorsa pH duyarlı hidrojel olarak adlandırılır, çünkü iyonlaşma pH tarafından belirlenir. pH duyarlı hidrojeller, pH değişimine karşı iyonlaşmayı ve bu sebeple hidrojelin özelliklerini değiştiren karboksilik asit ve primer

aminler gibi asılı (pendant) asidik veya bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuarterner amonyum tuzları gibi güçlü asit ve bazları içerirler (Philippova ve ark., 1997). Uygun pH ve iyonik şiddetli sulu ortamda, asılı gruplar iyonlaşır ve polimer ağında sabit yükler ortaya çıkmaya başlar. Böylece elektrostatik itici güç oluşturarak, hidrojelın şişmesine veya büzüşmesine neden olur. Bunun sonucunda da ilaç salımını yada diğer başka uygulamaları kontrol eder. pH duyarlı hidrojeller, polielektrolit yapısında olup, ortam pH'ına bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonsiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir, dolayısıyla polimerin özellikleri değişir (Mujumdar ve Siegel, 2004). Bununla birlikte, polielektrolitlerde iyonlaşma diğer bitişik iyonlaşmış gruplarla kullanılan elektrostatik etkileri yüzünden daha zordur. Bu eğilim görünen ayrışma sabitini ( $K_a$ ); karşılık gelen monoasit veya monobazdan farklı yapmak içindir. Anyonik hidrojellerin asılı grupları, polimerik ağın  $pK_a$ 'sının altında iyonlaşmaz üstünde iyonlaşır. İyonların varlığıyla yüksek ozmotik şişme gücü yüzünden polimer  $pK_a$ 'sının üstündeki pH da hidrojelın şişmesine yol açar. Katyonik hidrojeller için ise tam tersi olur, polimerik ağın  $pK_a$ 'sından daha düşük pH'larda şişme söz konusudur (Mujumdar ve Siegel, 2004; Zhao ve ark., 2006; Xu ve ark., 2006). İyonik hidrojellerin; asidik ve bazik tamponlardaki farklı şişmeleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir. En çok çalışılmış yada çalışılmakta olan pH-duyarlı hidrojeller p(VI), p(4-VP), p(APTMACl), p(AMPS), p(AAc), p(MAAc)'dir (Mujumdar ve Siegel, 2004; Zhao ve ark., 2006; Sahiner ve ark., 2006).



Şekil 2. 10. pH duyarlı hidrojellerin çeşitli pH'larda şişme davranışı.

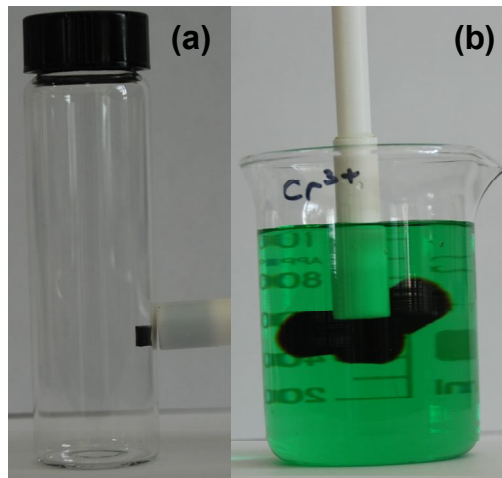


### 2. 5. 3. Elektrik Alan Duyarlı Hidrojeller

Hidrojeller gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Elektrik akımı uygulayarak hidrojelin büzüşmesi veya şişmesi sağlanabilir. Hidrojel şiştiğinde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Ancak hidrojel büzüştüğü zaman ise gözenek boyutu azalır ve akış durur (Sawahata ve ark., 1990; Shiga ve ark., 1992).

### 2. 5. 4. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Manyetik alan duyarlı hidrojeller Fe iyonları yüklendikten sonra ağ yapılarında manyetik partiküllerin sentezlenmesi ile hazırlanabilirler. Bunun yanında manyetik alan duyarlı hidrojeller koloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı p(AAc), p(MAAc), p(AMPS), p(APTMAcI) v.b. hidrojeller sentezlenirken çözelti ortamına ilave edilmesi ile de oluşturulabilir (Sahiner, 2006; Ozay ve ark., 2009, Sahiner ve Ilgin, 2010; Sahiner ve ark., 2011a,b). Uygulama olarak, hidrojel manyetik alana girdiğinde ısınırken manyetik alan kaldırıldığında hidrojel soğuyarak başlangıç haline gelebilir. Genellikle denetimli ilaç sistemleri için dizayn edilen bu tür hidrojeller ilaç salımı ile ilgili bir manyetik alan sağlayan bir bobin kullanılmaktadır. Bu hastanın vücuduna yerleştirilecek hidrojelin bu cihazın üzerine geldiğinde cihazın düğmesine basarak manyetik alanı harekete geçirecek ve hidrojel ilacı salacaktır (Satarkar ve Hilt, 2008). Bunun yanında çevre ve katalizör uygulamaları içinde dizayn edilen manyetik alan duyarlı hidrojellerin esas amacı ise Şekil 2.11’de gösterildiği gibi işlem sonrasında absorbanın ya da katalizörün ortamdaki kolayca uzaklaştırılabilmesini sağlamaktır (Ozay ve ark., 2009, 2010b; Sahiner ve ark., 2011a,b).



Şekil 2. 11. (a) Manyetik alan duyarlı p(AMPS) hidrojelinin kuru hali (b) Manyetik alan duyarlı p(AMPS) hidrojellerinin Cr(III) iyonları absorpsiyonu sırasında manyetik alan etkisinde.

**2. 6. P(4-VP) Esaslı Polimerik Yapıların Kullanım Alanları**

Literatürde ilk kez 1960 yılında Wichterle ve Lim tarafından sentezlenen hidrojel (Wichterle ve Lim, 1960) ile ilgili çalışmalar günümüze kadar hızla artarak devam etmiştir. -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H gibi hidrofilik gruplara sahip hidrojel değişik boyutlarda sentezlenebilir. Yukarıda verildiği gibi çeşitli metotlar kullanılarak değişik boyutlarda (makro, mikro ve nano) sentezlenen hidrojelere ait pek çok uygulama alanı vardır. Tüm sulu ortamlarda pH, sıcaklık, iyonik güç, ışık, basınç, elektrik alan, magnetik alan gibi etkilere kolay ve hızlı cevap verebilen hidrojel türleri başta çevre olmak üzere biyomedikal alanlar (antimikrobiyal, ilaç salımı, yapay organ ve kas, kontak lens v.b), ayırma ve saflaştırma, sensör, filtre ve membran ile kataliz konularındaki uygulama alanlarına her geçen gün yenileri eklenmektedir (Thomas ve ark., 2008).

Tez çalışmalarında fonksiyonlu monomer olarak kullanılan 4-VP için literatürde bugüne kadar değişik kopolimerik yapılarının sentezi ve kuarternizasyonu ile ilgili çalışmalar, katalizör olarak kullanılacak metal nanokümelere için destek materyali, toksik türlerin sulu ortamdan giderimi, ilaç salım çalışmalarının yanı sıra antimikrobiyal özellikleri, sensör olarak kullanımı ve çeşitli metallerin katı faz ekstraksiyonu metodu ile sulu ortamdan ekstraksiyonu gibi çeşitli çalışmaları bulunmaktadır.

Literatürde pH duyarlı çapraz bağlı p(4-VP) mikro küreleri su-yağ mikroemülsiyon sistemi kullanılarak yaklaşık 200 nm boyutlarında sentezlenmiştir (Sahiner, 2009). Bunun yanında hidrofobik 4-VP ile hidrofilik *N*-vinil pirolidon monomerleri kullanılarak pH duyarlı p(4-VP-ko-*N*-vinil pirolidon) kopolimerik mikro küreleri serbest radikal polimerizasyonu ile değişik boyutlarda (150-600 nm) sentezlenmiştir. Ayrıca polimerdeki ana zincir üzerine graft edilen -COOH grupları ile bazik pH'larda da şişebilen mikro küreler elde edilmiştir (Qian ve Wu, 2009). Serbest radikal katılma polimerizasyonunun yanı sıra atom transfer radikal polimerizasyonu ile 4-VP esaslı mikro kürelerin çeşitli pH ve tuz ortamlarına duyarlı olduğu gösterilmiştir (Arizaga ve ark., 2010). Değişik metotlar kullanılarak çapraz bağlı makrojel ve mikrojel olarak sentezlenebilen 4-VP radyasyon ile p(AAc)-*g*-4-VP ile yapısında hem katyonik hem de anyonik grup bulunduran kopolimerik mikrojeller halinde sentezlenerek şişme özellikleri incelenmiştir (Neri ve ark., 2011). Bunun yanında p(4-VP) homopolimerik makrojelleri değişik dozlarda ışımaya ile sentezlenmiş ve elde edilen makrojellerin pH başta olmak üzere değişik organik çözücülerde şişme özellikleri incelenmiştir (Acar, 2001).

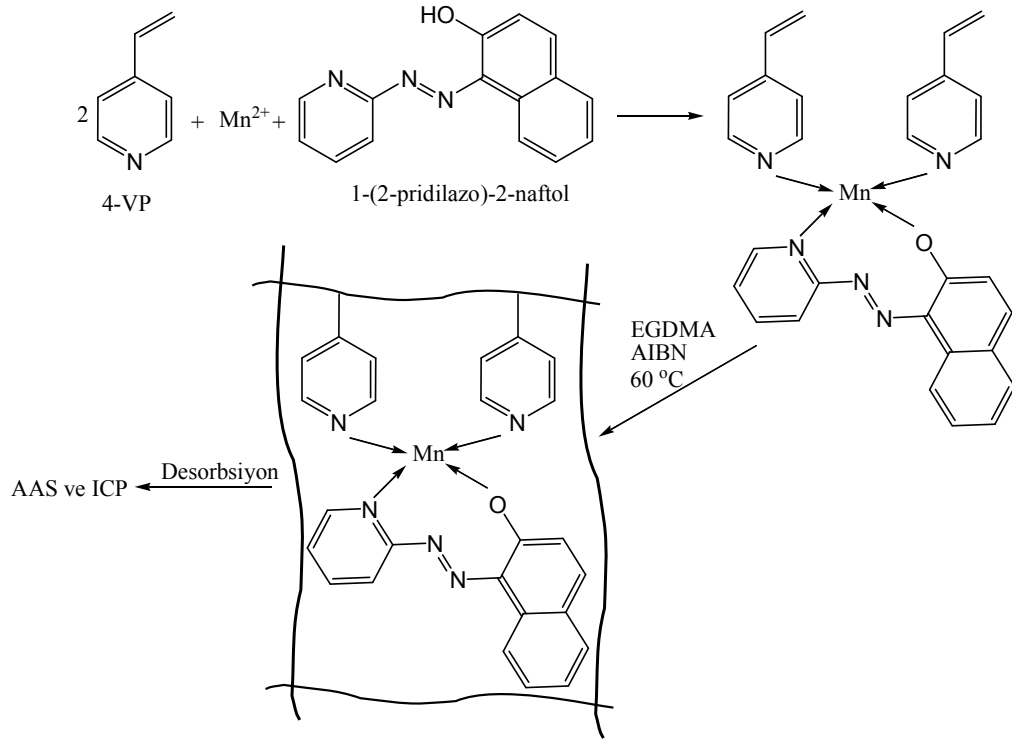
P(4-VP) yapısında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, metaller ile kompleks oluşturabildiği ve asidik ortamda kolayca protonlanabildiği (Zhao ve

ark., 2011) için değişik bileşikler ve bazı eser elementler için (Nd, Y, Zn, Pd, Pb, Zn, Ni v.b.) çeşitli organik bileşikler ile baskılanarak metal iyonlarının sulu ortamda ön deriştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu kapsamda literatürde yapılan çalışmalarda 5,7-diklorokinolin-8-ol ile 2,4-diokzanda iyon seçimli olarak kompleks oluşturan 4-VP monomeri  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  ve  $Sm^{3+}$  varlığında  $Nd^{3+}$  iyonların ön deriştirilmesinde kullanılmıştır. Daha sonra etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanan 4-VP ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra asit ile kuarternize edilmiş ve katı faz ekstraksiyonu ile  $Nd^{3+}$  iyonlarının derişimleri atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrofotometer) ile belirlenmiştir (Guo ve ark., 2009).

4-VP'nin iyon seçici bileşik olan 5,7-diklorokinolin-8-ol kullanılarak baskılanması ile yapılan diğer bir çalışmada ise yine 4-VP monomeri lantanit (III) grubundan Dy, Gd, Tb ve Y ile kompleks oluşum reaksiyonunun ardından divinilbenzen (DVB) ve stiren kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Oluşturulan p(4-VP-ko-stiren) ile lantanit (III) karışımından oluşan kompleksin asit ile desorbsiyonu yapıldığında Y elementinin karışımından % 100 oranda ayrıldığı rapor edilmiş (Kala ve Rao, 2006). Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili diğer bir çalışmada ise Ni(II) iyonlarının ekstraksiyonu için dithizone ve Ni(II) iyonları ile baskılanan 4-VP ile gerçek nehir sularından % 100 oranında Ni(II) iyonlarının ön deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir (Saraji ve Yousefi, 2009).

Literatürde 4-VP monomeri kullanılarak gerçekleştirilen katı faz ekstraksiyonu ile ilgili başka çalışmalarda ise Pb (Khajeh ve ark., 2011) ve Zn (Khajeh ve ark., 2009) iyonlarının ön deriştirilmesi için moleküler baskılama amacıyla 3,5,7,2',4'-pentahidroksiflavo bileşiği, yine Zn iyonları için bir tür flavonoid olan kuarsetin (Fan ve Wang, 2010), Pd iyonları için ise amonyum pirolidinditiokarbamat, *N,N'*-diethyltiyoüre ve dimetilglioksim (Godlewska-Zylkiewicz ve ark., 2010) kullanılmıştır.

Daha önceki çalışmalara benzer şekilde 4-VP monomeri, metal iyon ve moleküler baskılayıcı bileşiğin reaksiyonundan sonra EGDMA ya da DVB ile çapraz bağlanarak suda çözünmeyen polimerik yapı oluşturulur. Bu reaksiyonlar sırasında deniz suyundan deriştirilecek Ni(II) için 8-hidroksikinolin (Otero-Romani ve ark., 2008), içme suyu örneklerinden Mn(II) iyonlarının ön deriştirilmesi için 1-(2-piridilazo)-2-naftol (Khajeh ve Sanchooli, 2011) kullanılmıştır (Şekil 2.12). Elde edilen polimer- kompleks yapılar katı faz ekstraksiyonu metoduyla ve asit ile desorbsiyon yaptırıldıktan sonra % 100'e yakın oranlarda metal iyonlarının geri kazanımı rapor edilmiştir.



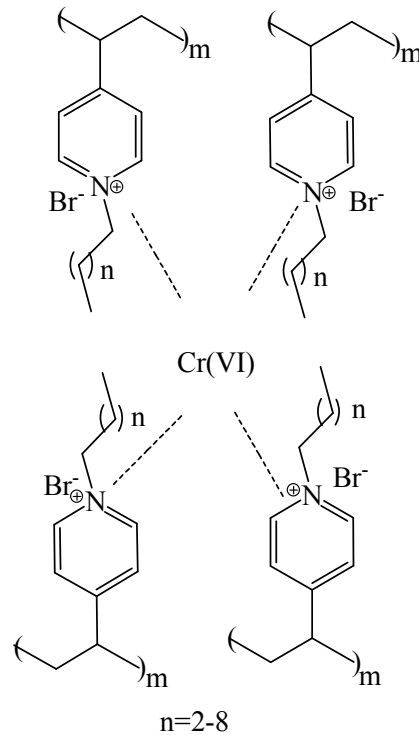
Şekil. 2. 12. 1-(2-piridilazo)-2-naftol bileşiği ile moleküler olarak baskılanmış p(4-VP) ile Mn(II) iyonlarının ön deriştirilmesi.

Moleküler baskılama tekniği ile metal iyonlarının ön deriştirilmesinin yanı sıra fonksiyonel monomer olarak 4-VP'in kullanıldığı ve piren molekülleri ile baskılanmış 4-VP monomeri ile polisiklik aromatik hidrokarbonların ön deriştirilmesinden sonra çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanılarak 4-VP esaslı mikrokürelerin sentezlenmesi ile polisiklik aromatik hidrokarbon molekülleri sulu ortamdan deriştirilmiştir (Baggiani ve ark., 2007). Polikarbonat, epoksi, fenolik ve polisülfonik reçinelerin üretiminde kullanılan bisfenol-A'nın önderiştirilmesi ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile analizi üzerine yapılan bir başka çalışmada ise 4,4'-(hekzafloroizopropiliden)-difenol ile baskılanmış p(4-VP-ko-trimetilolpropan-trimetakrilat) kullanılmıştır. Ayrıca aynı çalışmada bisfenol-A ile birlikte değişik fenol türevlerinde GC-MS ile analizleri yapılmıştır (Canale ve ark., 2010).

Moleküler baskılama metodu ile literatürde ön deriştirme amacıyla çalışılmış diğer moleküllerin tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi), GC-MS ya da ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-Vis) (Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi) kullanılmış. Bu amaçla EGDMA ile çapraz bağlı hidrojel yada mikro küre olarak sentezlenen p(4-VP)'e hidroksibenzoik asit izomerlerinden salisilik asit, 3-hidroksibenzoik asit ve 4-

hidroksibenzoik asit (Park ve ark., 2007), kreatinin (Tsai ve Syu, 2005), kafeik asit ve p-hidroksibenzoik asit (Michailof ve ark., 2008), lizozim (Silva ve ark., 2009), triazine (Sambe ve ark., 2007), serotonin (Okutucu ve Telefoncu, 2008) ve 3,4,5-trihidroksibenzoik asit (Zhu ve ark., 2009) baskılanarak söz konusu bileşiklerin tayini üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Literatürde, p(4-VP) düz zincirli polimerlerinin yanı sıra değişik kopolimerik yapılarda hazırlanmış çapraz bağlı makrojel ve mikrojelleri çevre uygulamalarında kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Bu çalışmalardan en önemlileri Şekil 2.13'de gösterildiği gibi değişik kompozit materyaller ya da kuarternizasyon ajanları ile pozitif yüklenen p(4-VP) esaslı polimerler ya da kompozitleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalardır. Bu amaçla 4-vinilpiridinyum ile bentonit kompozit polimerleri (Mansri ve ark., 2009), hekzil, oktil ve desil bromür ile kuarternize edilen p(4-VP) (Torral ve ark., 2009), 2-kloroasetamit ile kuarternize edilen p(4-VP-ko-DVB) mikro küreleri (Neagu, 2009), değişik alkil klorür ve alkil bromürler ile kuarternize edilen silika çekirdekli p(4-VP) mikro küreleri (Gang ve ark., 2001) ve benzil klorür, 2-kloroaseton ile kuarternize edilen çapraz bağlı p(4-VP) makrojelleri (Neagu ve Mikhalovsky, 2010) sentezlenerek sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarının absorpsiyonunda verimli bir şekilde kullanılmıştır.



Şekil 2. 13. Kuarternize edilmiş p(4-VP) hidrojjelleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonları giderimine ait reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.

Önemli su kirleticilerinden olan Hg(II) iyonlarının sulu ortamda belirlenmesi, ön deriştirilmesi ve giderimi amacıyla kuarternize edilmiş membran, iyon değişim reçinesi ve çapraz bağlı polimerik yapı halinde sentezlenen p(4-VP) esaslı polimerlerden p(vinil alkol-ko-4-VP) asetik asit ile (Bessbousse ve ark., 2009), iyon değişim reçinesi olarak dizayn edilen p(4-VP-ko-DVB) ise 2-kloroasetamit ile kuarternize edilerek sulu ortamdaki Hg(II) iyonları absorpsiyonunda kullanılmıştır (Neagu ve ark., 2007). Bunların yanında karbon elektrotlar, kısmen çapraz bağlı olarak sentezlenen p(4-vinilpiridinyum) ile modifiye edildikten sonra döngüsel voltametri ile sulu ortamdaki Hg(II) iyonlarının derişimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Zen ve ark., 2007).

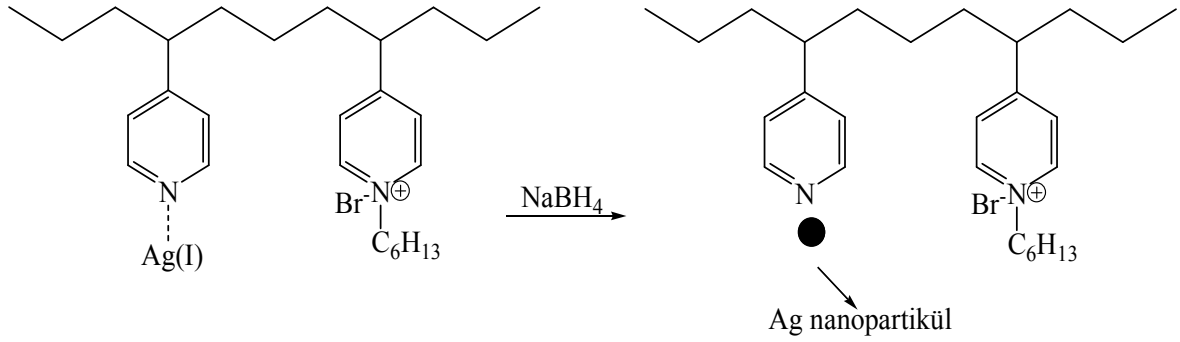
Hg(II) iyonlarından başka inorganik kirleticiler sınıfında yer alan diğer metal iyonlarının sulu ortamdaki absorpsiyonu amacıyla literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Bunlardan p(AAm-ko-4-VP) kopolimerik makrojelleri Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) iyonların absorpsiyonunda kullanılmıştır (El-Hamshary ve ark., 2002). Yine *N,N'*-metilenbisakrilamit (MBA) ile çapraz bağlanmış p(4-VP-ko-*N*-vinil pirolidon) hidrojjelleri deniz suyundan Cu(II) ve Cd(II) iyonları absorpsiyonunda (Rivas ve ark., 2004), diğer bir kopolimerik yapı olan p(4-Stiren sülfonoat-ko-4-VP) hidrojjelleri ise sulu ortamdaki Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) ve Al(III) iyonları absorpsiyonunda kullanılmıştır (Rivas ve Munos, 2006). 300 nm boyuta sahip p(4-VP-ko-MAAc) mikrojjelleri ile sulu ortamdaki Cu(II) iyonları ile absorpsiyonu (Cao ve ark., 2011) p(4-VP) esaslı makro ve mikrojjeller ile yapılan önemli çevre çalışmalarına örnek olarak verilebilir.

P(4-VP) makro ve mikrojjelleri metal iyonlarının yanı sıra organik esaslı boyar maddelerin sulu ortamdaki giderimine ilişkin çalışmalarda da kullanılmıştır. Bu amaçla p(4-VP-ko-krotonik asit) reçineleri metilen mavisinin absorpsiyonunda (Coşkun, 2011), poli etilen glikol kapsüllü manyetik alan duyarlı p(4-VP) mikro küreleri ise suda çözünebilir asidik boyaların sulu ortamdaki uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Luo ve ark., 2011). Sulu ortamdaki biyodizel absorpsiyonu için sentezlenen sıcaklık duyarlı p(NIPAM-co-4-VP) mikrojjellerinin çevre çalışmalarında ekonomik olarak kullanılabilirliği rapor edilmiştir (Nur ve ark., 2009). P(4-VP) esaslı kompozit hidrojjeller ile yapılan absorpsiyon çalışmalarına ait diğer örnekler ise p(4-VP-ko-stiren)-montmorillonite kompozitleri ile sulu ortamdaki atrazin (2-kloro-4-etilamino-6-izopropilamino-s-triazin) (Zadaka ve ark., 2009) ve triklorofenol ile trinitrofenol absorpsiyonudur (Ganigar ve ark., 2010).

Hem nükleer kazalardan sonra çevre kirliliğine sebep olan hemde çok büyük ticari değere sahip olan uranyum ve toryumun sudan ön deriştirilmesi ile ilgili olarak yapılmış

çalışmalarda 4-VP hidroksietil selüloz ile kopolimerik reçine halinde çapraz bağlı olarak sentezlenmiş ve sulu ortamdan plutonyum absorpsiyonunda kullanılmıştır (Kumaresan ve ark., 2007). Moleküler baskılama metodu ile 4-VP monomeri ve uranyum için ticari bir ilaç olan kompleksleştirici ajan piroksikam ((8E)-8-[hidroksi-(pridin-2-ylamino)metiliden]-9-metil-10,10-diookzo-10 $\lambda^6$ -tiya-9-azabisiklo [4.4.0] deka-1,3,5-trien-7-on) ve DVB yada EGDMA ile çapraz bağlanarak sulu ortamdan uranyum iyonlarının deriştirilmesi amacıyla kullanılmıştır (Sadeghi ve Mofrad, 2007). Benzer başka bir çalışmada ise p(4-VP) için moleküler baskılayıcı bileşik olarak salisilaldoksim kullanılmış ve sentetik nükleer güç reaktörü atığından 2000 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki uranyumun % 100 oranında deriştirilebileceği rapor edilmiştir (Preetha ve ark., 2006).

Kuarternizasyon reaksiyonu için çok uygun olan 4-VP, literatürde değişik alkil halojenürler ile kuarternize edilerek yapısında pozitif yük oluşturulan p(4-VP) esaslı polimerler negatif yüklü kirleticileri sulu ortamda uzaklaştırmanın yanı sıra gram negatif ve gram pozitif bakteriler için ideal antimikrobiyal özellikler gösterdiği rapor edilmiştir. Kuarternizasyonun yanı sıra doğal bir antimikrobiyal ajan olan Ag(I) ya da Ag(0) ile oluşturulan kompozitleri *Escherichia coli* türü bakteriler için iyi birer antimikrobiyal madde olduğu değişik çalışmalarda rapor edilmiştir. Bu çalışmada Şekil 2.14'de görüldüğü gibi düz zincirli p(4-VP-ko-4-vinil-N-hekzilpiridinyumbromür) polimerine önce Ag(I) iyonları absorpsiyonundan sonra NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek ikili antimikrobiyal etkisinden yararlanılmıştır (Sambhy ve ark., 2006). Antimikrobiyal aktivite gösteren diğer bir metal iyonuda Cu(II)'dir. Klorür içeriği % 10 olan klorometillenmiş polisülfon yüzeylere graft edilmiş düz zincirli p(4-VP) yapısında bulunan azot atomlarına Cu(II) iyonlarının absorpsiyonundan sonra antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir (Qui ve ark., 2011). Bununla beraber değişik zincir uzunluğuna sahip alkil bromür yada klorür bileşikleri ile kuarternize edilerek piridinyum tuzu halinde antimikrobiyal ajan olarak kullanılan (Cen ve ark., 2003, 2004; Sellenet ve ark., 2007; Allison ve ark., 2007; Sambhy ve ark., 2008; Stratton ve ark., 2009, 2010; Nagasako ve ark., 2010) p(4-VP) esaslı bileşiklerin biyomedikal uygulama alanları oldukça geniştir.



Şekil. 2. 14. Düz zincirli p(4-VP-ko-4-vinil-N-hekzilpiridinyumbromür) ile Ag(0) nanopartiküllerinin sentezi.

Düz zincirli ya da çapraz bağlı p(4-VP) esaslı polimerlerin diğer bir biyomedikal uygulama alanı da ilaç salım sistemi olarak kullanılmalarıdır. pH duyarlı ve düz zincirli p(tersiyer bütül akrilat-ko-4-VP) sentezlenerek pH 2,5'da ibofuren ilacının (Lu ve ark., 2007) salımı amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca p(4-VP) iyon değişim reçinesi olarak düşünülerek diltiazem hidroklorür salımında polimerin kuarternize edilebilme özelliğinden yararlanılmıştır. Elektrostatik etkileşimler ile polimer yüzeyine absorblanan ilacın asidik ortamda polimerin pozitif olarak yüklenmesi ile salımı rapor edilmiştir (Zetner ve ark., 1991). Literatürde yer alan başka bir çalışmada ise NIPAM modifiye edilerek yapısında hidrofilik -COOH son grupları oluşturulmuştur. Hidrofobik p(4-VP) üzerine graft edilen hidrofilik monomer ile yaklaşık 300 nm boyutundaki mikro partiküllerin ilaç salımı (sunset yellow) çalışılmıştır (Li ve ark., 2010). Bu çalışmaların yanında misel olarak hazırlanmış 4-VP ile 5-florourasil (Kondo ve ark., 2011) ve EGDMA ile çapraz bağlanmış p(4-VP) ile (S)-ibofuren salımı üzerine çalışmalar rapor edilmiştir (Hung ve ark., 2006).

pH duyarlı ve fonksiyonel bir monomer olan p(4-VP)'nin nem, civa, hidrojen peroksit ve glikoz sensörü olarak kullanım alanları oldukça geniş kapsamlıdır. Literatürde çapraz bağlı olarak sentezlenen p(4-VP)/polipirol (Li ve ark., 2008), film halinde hazırlanmış kuarternize p(4-VP) (Chen ve ark., 2007), çapraz bağlı p(4-VP)/aktif karbon kompozitleri (Li ve ark., 2007) ile çapraz bağlı ve kuarternize p(4-VP-ko-bütülmetakrilat) (Yang ve ark., 2002; Li ve ark., 2005) polimerik yapıları sentezlenerek düşük oranlardaki nem tayini için sensör olarak kullanılabilecekleri rapor edilmiştir. Çapraz bağlı p(4-VP)'nin nem sensörünün yanı sıra floresans özellik gösteren 9-vinilkarbazol ile moleküler olarak baskılandıktan sonra Hg(II) iyonları için sensör uygulamaları da mevcuttur (Güney ve Cebeci, 2010). P(4-VP)'nin hidrojen peroksit ve glikoz sensörü olarak kullanımları ile



ilgili çalışmalarda ise karbon nanotüp (Li ve ark., 2007) ve karbon fiber (Ahmad ve Ghani, 2005) kompozitleri hazırlanmıştır. Bunun yanında p(NIPAM-ko-4-VP-fenil boronik asit) mikroenjellerinin fizyolojik pH ve sıcaklıkta glikoz sensörü olarak kullanımları rapor edilmiştir (Farooqi ve ark., 2011).

Polimer-metal kompozit materyalleri metalik nanopartiküllerin topaklaşmasını engellemenin en kolay yollarından biridir. Fonksiyonlu grupları sayesinde metal absorpsiyonunun ardından uygun bir indirgeyici ile metal nanopartikül ve metal nanokümelere sentezlenebilir. Metal nanopartikül ya da nanokümelere yanı sıra değişik kil ve aktif karbonlar ile polimer kompozit materyalleri sentezlenebilmektedir. Sentezlenen bu kompozitlerin biyomedikal, çevre, kataliz, sensör, ilaç salımı ve ayırma prosesleri gibi uygulama alanları mevcuttur (Sahiner, 2006; Sahiner ve ark., 2010, 2011; Ozay ve ark., 2009, 2011c,d). Literatürde bu amaçla yapılan çalışmalarda p(stiren-ko-4-VP)/silika kompozit mikro küreleri (Zou ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011), boya duyarlı güneş pilleri yapımında kullanılmak üzere p(((3-(4-VP) propansülfonik asit) iyodür)-ko-(akrilonitril)] sıvı polimer/iyonik sıvı kompozit polimerleri (Fang ve ark., 2011), çapraz bağlı p(4-VP)-silika nanokompozit mikroenjelleri (Fujii ve Armes, 2006) sentezlenmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra organo-bentonit kil/p(stiren-ko-MAAC)/p(isobütülmetakrilat-ko-4-VP) nanokompozitleri (Habi ve ark., 2009), önce silika çekirdekli olarak hazırlandıktan sonra içi boşaltılan 17-36 nm boyutlarında p(4-VP) mikro küreleri (Su ve ark., 2011) organik uygulamalar için sentezlenmiştir. P(4-VP) ve p(3-hekziltiyofen) kapsüllü CdSe kuantum noktaları ise güneş hücreleri uygulamalarında kullanılmak üzere (Palaniappan ve ark., 2011) sentezlenmiştir. P(4-VP)-metal kompozitleri ile ilgili çalışmalarda ise Au, Ag ve Pd en çok çalışılmış metallerdir. Literatürde p(4-VP)-Au (Li ve ark., 2007; Li ve ark., 2008; Kim ve ark., 2010), p(NIPAM-ko-4-VP)-Au/Pd (Zhao ve ark., 2011), p(4-VP)-karbon nano tüp-Au (Hua ve ark., 2011) ve p(4-VP)-Ag (Heckel ve ark., 2009) nanokompozit partiküllerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine araştırmalar mevcuttur.

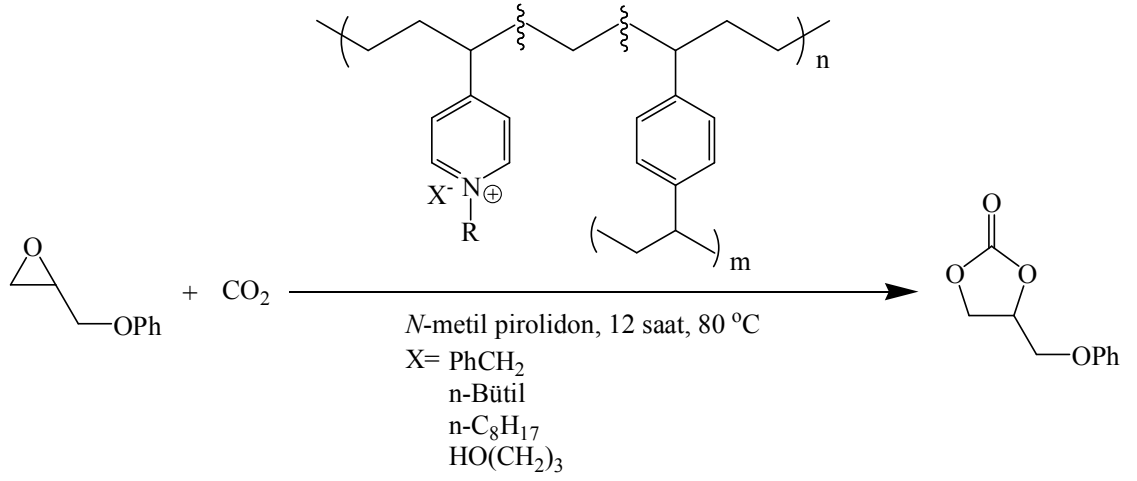
4-VP'nin yapısında bulunan azot atomunun yanı sıra değişik kopolimerleri ve kompozitlerinin en önemli uygulama alanlarından biriside katalizör olarak kullanılacak olan metal nanopartiküller için destek materyali olmasıdır. Literatürde bu amaçla sentezlenerek katalizör olarak kullanılmış pek çok polimer-metal kompoziti mevcuttur. Katalizör çalışmalarının başında hidrojenasyon reaksiyonu gelmektedir. Hidrojenasyon reaksiyonu için p(4-VP-ko-N-vinil pirolidon)-Pd(0) (Xu ve ark., 2000) ve p(4-VP-ko-AAc)-Pd(0) (Xi ve ark., 2003) polimer kompozit sistemi homojen katalizör olarak kullanılarak aromatik nitro bileşiklerinin hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında

diğer bir hidrojenasyon reaksiyonunda ise kinolinin 1,2,3,4-tetrahidrokinoline dönüşümü için p(4-VP)-Ru(0) nanopartikülleri katalizör olarak kullanılmış (Sanchez-Delgado ve ark., 2007). Düz zincirli polimerlerin hidrojenasyon reaksiyonunda homojen katalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra çapraz bağlı p(4-VP-ko-stiren) ağ yapılarında hazırlanan 2-4 nm boyutuna sahip Pd(0) nanopartikülleri ile olefinlerin hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir (Lim ve ark., 2011). Aromatik nitro bileşikleri, kinolin ve olefinlerin yanı sıra aromatik konjuge alkenlerde hidrojenasyon reaksiyonu için uygun bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonu için p(4-VP)-Pd(0) nanopartikülleri katalizörlüğünde alkanlara dönüşümü gerçekleştirilmiştir (Ren ve ark., 2011). DVB ile çapraz bağlanmış p(4-VP)-Mo katalizörü ile siklohekzenin epoksidasyonu (Cao ve ark., 2010a,b), p(4-VP)-Rh kompleksi ile 1-hekzen, siklohekzen, 2,3-dimetil-1-büten, 2-metil-2-pentenin karbonilasyonu (Pardey ve ark., 2008), çapraz bağlı p(4-VP-ko-stiren) destekli Bi(III) trifitalat kompleksi ile alkol ve fenollerin heterojen katalizli silasyon (Lee ve Kadam, 2011) reaksiyonları oldukça yüksek verimlerle ve seçimli olarak gerçekleştirilmiştir.

Düz zincirli ya da çapraz bağlı p(4-VP) esaslı polimerik yapı tarafından absorblanmış metal iyonlarının katalizlediği diğer bir reaksiyon ise oksidasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonda DVB ile çapraz bağlanmış p(4-VP) mikrokürelerinin Co(II) ve Cr(VI) kompleksleri siklohekzanın (Loncarevic ve ark., 2010), yine çapraz bağlı p(4-VP)-Cu(II) kompleksi fenolün (Castro ve ark., 2009), düz zincirli p(4-VP)-oktasiyanomolibdat kompleksi ise askorbik asidin (Thangamuthu ve ark., 2007) oksidasyonunda heterojen veya homojen katalizörler olarak kullanılmıştır.

Literatürde çalışılmış diğer önemli reaksiyonlar ise 4-NP'ün indirgenme ve Suzuki reaksiyonlarıdır. Bu amaçla pH 2'de hazırlanmış p(etilen glikol)-*blok*-p(stiren)-*blok*-p(4-VP) triblok kopolimerleri ile oluşturulan misellerin kullanılması ile hazırlanmış yaklaşık 60 nm çapındaki Au nanoküpleri ile 4-NP, 4-amino fenole (4-AP) indirgenmiştir. Suzuki reaksiyonu için çapraz bağlı p(stiren-ko-4-VP) mikroküreleri destekli Pd, Au ve Ag nanopartikülleri tek basamakta sentezlenmiş ve aril halojenürlerin bazik ortamdaki reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır (Wen ve ark., 2008).

Halkalı karbonatların metal nanopartikül ya da metal iyon katalizörü kullanılmadan gerçekleştirilen diğer bir reaksiyonda ise doğrudan polimer destekli piridinyum tuzları katalizör olarak kullanılmıştır. Şekil 2.15'de gösterildiği gibi 5 üyeli halkalı karbonatın (4-fenoksimetil-1,3-diokzalan-2-on) sentezlenmesi için CO<sub>2</sub> ve oksiran (glisidilfenil eter) kullanılmıştır (Ochiai ve Endo, 2007).



Şekil. 2. 15. 4-fenoksimetil-1,3-diokzalan-2-on bileşiğinin sentezlenmesi sırasında polimer destekli piridinyum tuzlarının katalizör olarak kullanımı.

### **BÖLÜM 3**

#### **MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3. 1. Materyal**

##### **3. 1. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Tez kapsamında makrojel ve mikrojel sentezlerinde kullanılan monomerler 4-vinilpiridin (Acros, % 95), 1-vinilimidazol (Aldrich, % 99), 2-akriloamido-2-metil-1-propan sülfonik asit sodyum tuzu (Aldrich, % 50), 3-(Akriloamidopropil) trimetilamonyum klorür (Aldrich, % 75), akrilik asit (Aldrich, % 99), metakrilik asit (Sigma, % 99,5), 2-hidroksietil metakrilat (Acros, % 97), akrilamit (Fluka, % 99) ve *N*-izopropilakrilamit (% 99) Acros firmalarından temin edilmiştir. Başlatıcı olarak amonyumpersülfat (APS) (Aldrich, % 99), çapraz bağlayıcı olarak ise *N,N'*-metilenbisakrilamit (Merck, % 99) ve etilen glikol dimetakrilat (Sigma, % 98) kullanılmıştır. Makrojel sentezi sırasında polimerleşme reaksiyonunun hızlandırılması amacıyla kullanılan *N,N,N',N'*-tetrametilendiamin (TEMED) (Acros, % 99) ve mikrojel sentezi için mikroemülsiyon sistemi oluşturmak için kullanılan yüzey aktif madde sodyum dodesilsülfat (SDS) (% 95) Acros firmalarından temin edilmiştir.

P(4-VP) makro ve mikrojuellerinin kuarternizasyonu için kullanılan HCl (Merck, % 37), bromoetan (Acros, % 99), 1-bromobütan (Acros, % 99), 1-bromohegzan (Acros, % 99), 1-bromooktan (Sigma, % 99) ve 2-bromoetilamin hidrobromür (% 99) Sigma firmalarından temin edilmiştir (2-bromoetilamin hidrobromür etanolde KOH ile 2-bromoetilamin olarak nötrleştirilmiştir).

Sentez sırasında mikrojuellerin yıkanması ve çöktürülmesi ile kuarternizasyon çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan aseton ve etanol (% 99,5) J.T. Baker, diğer işlemlerde kullanılan organik çözücüler diklorometan ve metanol (% 99,5) Sigma firmalarından temin edilmiştir.

Manyetik ferrit partiküllerinin ve manyetik alan duyarlı makrojuellerin sentezi için kullanılan  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , NaOH (% 98) ve amonyak çözeltisi (% 26) Sigma, Merck ve Acros firmalarından temin edilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen makro ve mikrojuellerin absorpsiyon ve çevre uygulamaları kapsamında kullanılan 4-nitrofenol (Acros, % 99), 2-nitrofenol (Acros, % 99), fenol (Merck, % 99), nitrobenzen (Acros, % 99), sodyum arsenat heptahidrat ( $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ ) (Sigma, % 98,5), uranyum nitrat hegzahidrat (Sigma, % 98), toryum nitrat pentahidrat (Merck, % 99),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (Riedel de Haen, % 99),  $AgNO_3$  (Sigma, %

99) ve CrO<sub>3</sub> (Acros, % 99) ilgili firmalardan belirtilen saflıklarda temin edilmiştir. Katalizör uygulamaları ve diğer işlemler için kullanılan metilen mavisi (Sigma, ≥ 95), benzil alkol (Merck, % 99) NaBH<sub>4</sub> (Sigma, % 98), KNO<sub>3</sub> (Sigma, % 99), NaCl (Sigma, % 99,5) ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Acros, % 99) diğer tüm kimyasal maddeler gibi yüksek saflıkta ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

İlaç salım çalışmalarında model ilaç olarak kullanılan naproksen sodyum (NS) yerel bir ilaç firmasından temin edilmiştir.

Makro ve mikrojellerin sentezi, yıkanması ve absorpsiyon denemelerinde kullanılmak üzere çözeltilerin hazırlanması işlemlerinde 18,2 MΩ.cm (Millipore Direct-Q3 UV) saf su kullanılmıştır.

### **3. 1. 2. Kullanılan Cihazlar**

P(4-VP) esaslı mikrojellerin partikül boyut dağılımlarını belirlemek için DLS (dinamik ışık saçılması) çalışmaları 90 Plus partikül boyut analizatörü ile (Brookhaven Instrument Corp.) 35 mW lazer dedektörü kullanılarak 658 nm dalga boyunda ve 25 °C'de polistiren küvet ile 0,01 M potasyum nitrat çözeltisi içinde alınmıştır. Mikrojelere ait zeta potansiyel ölçümleri ZetaPals zeta potansiyel analizatörü (Brookhaven Inst. Corp.) ile 0,01 M potasyum nitrat çözeltisi içinde kaydedilmiştir.

Makro ve mikrojeller ile bunların kompozitlerine ait termal analiz ölçümleri SII TG/DTA 6300 model termal analiz cihazı ile 50-800 °C ya da 50-1200 °C arası 10 °C/dk ile 100 mL dk<sup>-1</sup> azot atmosferi akışında seramik kaplarda ve ~3 mg örnek kullanılarak yapılmıştır.

P(4-VP) esaslı makro ve mikrojeller ile kuarternize türevlerinin FT-IR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ATR ünitesinde ve 4000-650 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmiştir.

P(4-VP) mikrojellerinin yüzey alanlarının ölçümü için Micromeritics Gemini marka yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Absorpsiyon, katalizör ve ilaç salım çalışmalarında organik bileşiklerin, boyar maddelerin ve ilacın konsantrasyonlarının belirlenmesi için T80+ (PG Inst. Ltd.) UV-Vis spektrofotometre, metal iyon konsantrasyonlarının ölçülmesi için ICP-AES (Varian Liberty II AX Sequential), anyon konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için iyon kromatografisi (Shimadzu) ve benzil alkol derişiminin belirlenmesi için gaz kromatografisi (Thermo Scientific) cihazları kullanılmıştır.

P(4-VP) mikrojellerine ait TEM ölçümleri etanolde süspansiyon edilmiş mikrojellerin 200 mesh boyutunda bakır TEM gridinde (JEOL 2010 TEM Ins.) vakum altında 200 kV voltajda alınmıştır. Mikrojelere ait SEM görüntüleri ise toz örnekler ve numuneler altın ile kaplandıktan sonra SEM (Hitachi-4800) ve Jeol JSM-5600 LV cihazları 20 kV voltaj ile alınmıştır.

Çözelti pH'larının ayarlanması için Sartorius (Documeter) pH metre, mikrojellerin yıkama ve çöktürme işlemlerinde Hermle Z383K marka soğutmalı santrifüj (20 °C) kullanılmıştır. Mikrojellerin kurutulması için Freze Dryer (Christ Alpha 1-2 LD plus) kullanılmıştır.

### **3. 2. Yöntem**

#### **3. 2. 1. P(4-VP) Homopolimer Makrojellerinin Sentezi**

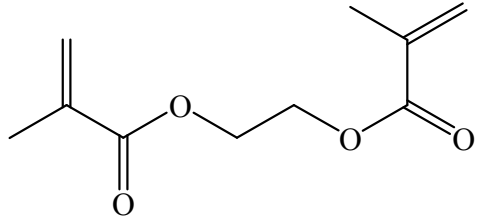
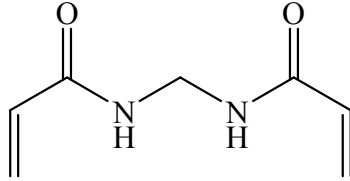
P(4-VP) makrojelleri serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentez için 5 mL 4-VP (0,044 mol) monomeri içerisinde monomer miktarına göre molce değişik oranlarda (% 0,05-0,5) Çizelge 1'de yapısı verilmiş çapraz bağlayıcı (MBA) ilave edilmiştir. Çapraz bağlayıcının monomer içerisinde tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra hızlandırıcı olarak 20 µL TEMED ilave edilmiştir. Karışım vorteks ile iyice karıştırıldıktan sonra monomer miktarına göre % 1'lik (1 mL suda çözünmüş) APS çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı tekrar homojen olarak karıştırılmış ve yaklaşık 5 mm çapındaki plastik pipetlere (bir ucu kapatılmış) doldurulmuştur. Polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için 12 saat beklendikten sonra pipetlerden çıkarılan p(4-VP) makrojelleri ortalama 6 mm uzunlukta olacak şekilde kesilerek saf su içerisinde 2 gün boyunca yıkanmıştır. Her 8 saatte bir suyu değiştirilen makrojellerden reaksiyona girmemiş reaktif türlerin (monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı) uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkama süresi sonunda 40 °C'deki vakum etüvünde kurutulan makrojeller karakterizasyon, kuarternizasyon ya da uygulama denemelerinde kullanılmak üzere nem almayacak şekilde depolanmıştır. Tüm sentez reaksiyonlarının (makrojel ve mikrojel) verimleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

#### **3. 2. 2. 4-VP Esaslı Kopolimerik Makrojellerin Sentezi**

P(4-VP) esaslı kopolimerik makrojeller (p(4-VP-ko-HEMA), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-APTMAcI) ve p(4-VP-ko-VI)) Çizelge 2'de verilen monomerler kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonuna ait şartlar ise Çizelge 3'de verilmiştir.

Aşağıda belirtilen reaksiyon şartları kullanılarak sentezlenen makrojeller, reaksiyona girmemiş reaktiflerin makrojelin yapısından uzaklaştırılması için 2 gün boyunca 8 saatte bir suyu değiştirilerek yıkandıktan ve 40 °C’de vakum etüvünde kurutulduktan sonra karakterizasyon, kuarternizasyon ve diğer uygulamalar için nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

Çizelge 1: Makrojel ve mikrojel sentezlerinde kullanılan çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları

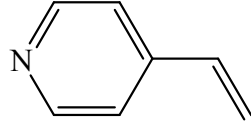
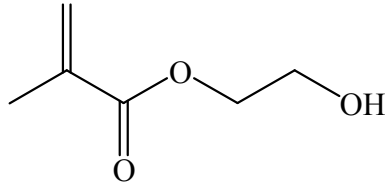
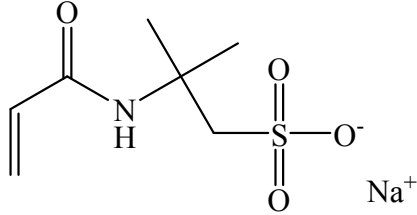
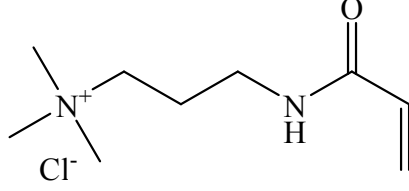
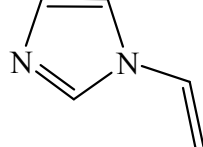
Çapraz Bağlayıcı	Kimyasal Yapısı
Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA)	
<i>N,N'</i> -Metilenbisakrilamid (MBA)	

### 3. 2. 3. Manyetik Alan Duyarlı Makrojellerin Sentezi

Manyetik alan duyarlı makrojellerin sentezi daha önce literatürde rapor ettiğimiz yöntem (Sahiner, 2006; Ozay ve ark., 2009, 2010b) üzerinde bazı değişiklikler gerçekleştirilerek yapılmıştır. Manyetik alan duyarlı makrojellerin sentezi için kuru halde miktarı bilinen p(4-VP) ya da kopolimerik makrojel toplam 50 mL 0,5 M Fe(II) ve 50 mL 1,0 M Fe(III) çözeltisi karışımında 24 saat boyunca bekletilmiştir. Süre sonundaki Fe(II) ve Fe(II) iyonları absorpsiyonundan sonra saf suya transfer edilen makrojellere bağlanmamış ya da fiziksel olarak bağlanmış Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının desorpsiyonu sağlanmıştır. Metal iyonu absorblanmış makrojeller yıkandıktan sonra 0,5 M 100 mL sodyum hidroksit çözeltisine transfer edilmiştir. Sodyum hidroksit çözeltisinde 24 saat tutulan makrojellerin ağ yapılarında manyetik partiküllerin oluşumu sağlandıktan sonra saf suya transfer edilen manyetik alan duyarlı makrojeller 24 saat boyunca her 8 saatte bir suyu değiştirilerek yıkanmıştır. Temizlenen manyetik alan duyarlı makrojeller 40 °C’de vakum etüvünde

kurutulduktan sonra karakterizasyon, kuarternizasyon ve diğer uygulamalar için nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

Çizelge 2: Makrojel sentezi için kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları

Monomer	Kimyasal Yapısı
4-Vinil piridin (4-VP)	
2-Hidroksietil metakrilat (HEMA)	
2-Akriiloamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit sodyum tuzu (AMPSNa)	
(3-Akriiloamidopropil) trimetil amonyum klorür (APTMACl)	
1-Vinil imidazol (VI)	

Çizelge 3: 4-VP Esaslı makrojellerin sentezine ait reaksiyon şartları

Kopolimer	Çapraz Bağ Oranı (%)	Başlatıcı Oranı (%)	TEMED Miktarı (µL)	Reaksiyon Süresi (saat)
p(4-VP-ko-HEMA)	0,125–1	1	100	12
p(4-VP-ko-AMPSNa)	0,5–1,5	1	20	12
p(4-VP-ko-APTMACl)	0,5–2	1	250	12
p(4-VP-ko-VI)	0,125–1	1	100	12



**3. 2. 4. P(4-VP) Mikrojellerinin Sentezi**

Makrojellere göre daha küçük boyutta p(4-VP) mikrojellerinin sistematik sentezi için mikro emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Yağ banyosunda 75 °C sıcaklıkta ve 500 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirilen p(4-VP) mikrojellerinin sentez reaksiyonunda değişik derişimlerde (0,05-0,2 M) SDS çözeltileri kullanılmıştır. Mikro emülsiyon polimerizasyonu için SDS (15 mL) içerisine değişen miktarlarda (0,2-0,35 mL) 4-VP monomeri ilave edilmiştir. Vorteksle homojen olarak karıştırılan sisteme monomerin mol oranına göre değişen oranlarında (% 5-20) çapraz bağlayıcı (EGDMA) ilave edilmiştir. Tekrar homojen olarak karıştırılan reaksiyon karışımı yağ banyosuna transfer edilerek 30 dakika daha ısı altında karıştırıldıktan sonra 1 mL su içerisinde çözünmüş başlatıcı (APS, monomerin mol sayısına göre molce % 1'lik) ilave edilmiştir. 6 saatlik reaksiyon sonrasında oluşan p(4-VP) mikrojelleri Whatman filtre kağıdından (>2,5 µm) süzöldükten sonra saf su: aseton (hacimce 50:50) karışımında 20 °C'de ve 20 dakika santrifüjle (14000 rpm) çöktürölmüştür. Aynı işlem 5 kez tekrarlanarak reaksiyona girmemiş SDS, monomer ve çapraz bağlayıcının ortamdan yıkanarak uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkanan p(4-VP) mikrojelleri liyoflizatörde gece boyu kurutulduktan sonra kurutulan mikrojeller karakterizasyon, kuarternizasyon ve uygulama denemelerinde kullanmak üzere nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

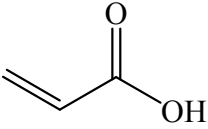
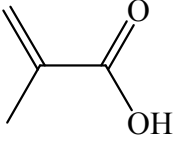
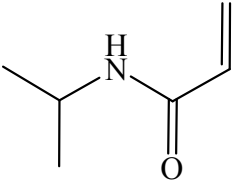
**3. 2. 5. P(AAm-ko-p(4-VP)) Mikrojel-İç İçe Geçmiş Ağ Yapılarının Hazırlanması**

P(4-VP) mikrojelleri, suda çözünmüş AAm monomeri içerisinde süspanse edilerek p(AAm-ko-p(4-VP)) mikrojel içi içe geçmiş ağ yapıları cam plakalar arasında film şeklinde ve serbest radikal katılma polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Kontrol amaçlı kullanmak üzere film halinde p(AAm) boş olarak da sentezlenmiştir. Sentez için genel prosedür ise şu şekildedir. 1 g AAm monomeri 1 mL suda çözüldükten sonra çözeltilinin içerisine 25 mg p(4-VP) mikrojeli, çapraz bağlayıcı (MBA, monomerin mol oranına göre % 0,05), 1 µL TEMED ve 1 mL % 1'lik (AAm mol oranına göre) redoks başlatıcısı (APS) ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı enjektör yardımıyla cam plakalar arasına dökölmüş ve 1 saatlik süre sonunda yıkanan mikrojel-IPN hidrojel absorpsiyon uygulamalarında kullanılmak üzere nem almayacak ortamda saklanmıştır.

### 3. 2. 6. 4-VP Esaslı Kopolimerik Mikrojellerin Sentezi

P(4VP) esaslı kopolimerik mikrojeller mikroemülsiyon polimerizasyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon 30 mL hacimli vialler içerisinde 15 mL SDS (0,05-0,2 M) kullanılarak sıcaklık kontrollü yağ banyosunda ve 75 °C'de yapılmıştır. SDS çözeltisi içerisinde süspanse edilmiş 4-VP monomeri (0,15-0,3 mL) içerisinde monomer oranına göre molce % 5-10 çapraz bağlayıcı (EGDMA) ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı vorteks ile iyice karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamına Çizelge 2'de kimyasal yapısı verilmiş monomerlerden bazılarına (HEMA, VI) ek olarak Çizelge 4'de kimyasal yapısı verilmiş monomerler (NIPAM, AAc, MAAc) değişik mol oranlarında (4-VP mol sayısına göre 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2) ilave edilmiştir. Polimerizasyon öncesi 75 °C ve 500 rpm de 30 dakika karıştırılan reaksiyon karışımına daha sonra toplam monomer oranına göre molce % 1'lik 1 mL APS çözeltisi ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. Reaksiyon 6 saat sonra sonlandırılarak reaksiyon karışımı Whatman filtre kağıdından (>2,5 µm) süzülmüştür. Süzüntü daha sonra 20 °C'de ve 20 dakika santrifüjlendikten (14000 rpm) sonra 5 kez saf su: aseton (hacimce 50:50) karışımında yıkanarak reaksiyona girmemiş monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkanan p(4-VP) esaslı mikrojeller liyoflizatörde gece boyu kurutulmuş ve kurutulan mikrojeller karakterizasyon, kuarternizasyon ve uygulama denemelerinde kullanmak üzere nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

Çizelge 4: 4-VP Esaslı mikrojellerin sentezinde kullanılan bazı monomerlerin kimyasal yapıları

Monomer	Kimyasal Yapısı
Akrilik asit (AAc)	
Metakrilik asit (MAAc)	
N-izopropilakrilamid (NIPAM)	

**3. 2. 7. Manyetik Ferrit Nanopartiküllerinin Hazırlanması**

Manyetik ferrit nanopartikülleri literatürde rapor edilen metoda göre hazırlanmıştır (Liu ve ark., 2004). Literatüre göre sentez reaksiyonu kısaca şöyledir. FeCl<sub>2</sub> (0,43 g) ve FeCl<sub>3</sub> (1,168 g) 20 mL saf suda ultrasonik banyo kullanılarak çözülmüştür. Çözelti içerisine 85 °C’de ve azot atmosferi altında vorteks ile sürekli karıştırılarak 1,5 mL amonyak çözeltisi (% 26) yavaş yavaş (yaklaşık 2 dakika sürede) ilave edilmiştir. Karışımın rengi turuncu renkten siyah renge dönünce sentezlenen manyetik ferrit nanopartikülleri mıknatıs vasıtasıyla toplanarak dekantasyon ile çözeltisinden ayrılmıştır. Daha sonra 2 kez saf su ve bir kez 0,02 M NaOH çözeltisi ile yıkanan manyetik ferrit nanopartiküllerinin yapısının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri olduğu ve boyutlarının da 8-10 nm olduğu literatürde rapor edilmiştir (Liu ve ark., 2004).

**3. 2. 8. Manyetik Alan Duyarlı Mikrojellerinin Sentezi**

Manyetik alan duyarlı p(4-VP), p(4-VP-ko-NIPAM) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojelleri su-yağ mikro emülsiyon sistemi kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu 15 mL 0,1 M SDS çözeltisinde ve 75 °C’de gerçekleştirilmiştir. Manyetik alan duyarlı p(4-VP) mikrojellerinin sentezi için Bölüm 3.2.3 ve manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-NIPAM) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin sentezi için Bölüm 3.2.4’de verilen deney prosedürüne uygun olarak hazırlanan reaksiyon karışımına son aşamada (başlatıcı eklenmeden önce) 100 µL manyetik ferrit nanopartiküllerinden ilave edilerek başlatılan reaksiyon 6 saat 500 rpm’de devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda manyetik dekantasyon ile ayrılan manyetik alan duyarlı mikrojeller beş kez saf su: aseton (hacimce 50:50) karışımında yıkanarak 20 °C’de ve 20 dakika santrifüjlenmiştir (14000 rpm). Yıkanan manyetik alan duyarlı mikrojeller liyoflizatörde gece boyu kurutulmuştur. Kurutulan manyetik alan duyarlı mikrojeller karakterizasyon, kuarternizasyon ve uygulama denemelerinde kullanmak üzere nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.

**3. 2. 9. Makrojel, Mikrojel ve Manyetik Kompozitlerinin Kuarternizasyonu**

P(4-VP) esaslı homopolimer ya da kopolimerik makrojel ve mikrojelleri ile onların manyetik kompozitleri daha önce literatürde rapor edilen yöntem (Sahiner, 2009) üzerinde bazı değişiklikler yapılarak modifiye (kuarternize) edilmiştir. Kuarternizasyon için miktarı bilinen p(4-VP) makrojel ve mikrojel ya da bunların manyetik kompozitleri 0,5 M 50 mL (tekrarlayan 4-VP sayısına göre en az üç kat fazla) BE (bromoetan), 1-BB (1-bromobütan), 1-BH (1-bromohegzan), 1-BO (1-bromooktan), 2-BEA (2-bromoetil amin) bileşikleri ile

etanol: aseton (hacimce 50:50) içerisinde HCl ile suda 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak (750 rpm) kuarternizasyon reaksiyona tabi tutulmuştur (HCl ile kuarternizasyon işlemi sadece manyetik alan duyarlı makrojel ve mikrojelere yapılarında bulunan manyetik ferrit nanopartikülleri asidik ortamda çözülmesinden dolayı uygulanamamıştır). Süre sonunda yıkandıktan sonra çöktürülen mikrojel ile süzölmüş makrojeller ve bunların manyetik kompozitleri kurutularak karakterizasyon ve uygulamalarda kullanılmak üzere saklanmıştır.

### **3. 2. 10. Makrojel ve Mikrojel Ağ Yapıları İçerisinde Stabilize Edilmiş Metal Nanopartiküllerin ve Klorokromat Komplekslerinin Hazırlanması**

P(4-VP) makrojellerinin ağ yapılarında stabilize edilmiş Cu(0) nanopartikülleri ile p(4-VP) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojelere ağ yapılarında stabilize edilmiş Cu(0) ya da Ag(0) nanopartiküllerin sentezi literatürde daha önce rapor edilmiş yöntem kullanılarak yapılmıştır (Sahiner, 2006; Sahiner ve ark., 2010a,b, 2011a,b; Ozay ve ark., 2011a,d). Buna göre 100 mg p(4-VP), p(4-VP-ko-VI) makrojeline veya p(4-VP), p(4-VP-ko-VI) mikrojeline (100 mL) 100 mg L<sup>-1</sup> derişimli metal çözeltisinden metal iyonu absorpsiyonu yapması sağlanmıştır (Makrojeller: 24 saat, mikrojelere: 3 saat). Absorpsiyon sonunda üç kez 100 mL saf su ile yıkanan makrojel ya da mikrojelere yüzeylerinde bulunan ve absorblanmamış metal iyonlarının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Metal iyonlarını tutmuş makrojel ya da mikrojelere 0,5 M 100 mL NaBH<sub>4</sub> çözeltisine transfer edildikten sonra makrojeller 24 mikrojelere ise 3 saat bekletilerek metal nanopartiküllerin hidrojel ağ yapılarında oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra makrojel ve mikrojelere metal kompozitleri tekrar üç kez 100 mL saf su ile yıkanmıştır. Son aşamada ise süzme ve santrifüj işleminden sonra elde edilen polimer-metal kompozitleri kurutularak analiz ve uygulamalar için nem almayacak ortamda depolanmıştır.

P(4-VP) ve p(4-VP-ko-APTMACl) makrojelleri içerisinde sentezlenecek pridinyum klorokromat kompleksinin sentezi için 6 M HCl (100 mL) de çözönmüş 0,02 mol (2 g) CrO<sub>3</sub> çözeltisi içerisine 250 mg makrojel ilave edilmiştir. 12 saat oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon karışımından alınan makrojeller önce saf su sonrada CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde 3 saat yıkandıktan sonra doğrudan alkollerin yükseltgenmesi reaksiyonunda kullanılmıştır.

**3. 2. 11. P(4-VP) Esaslı Makrojel, Mikrojel ve Kompozitlerin Karakterizasyonu**

Serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenen bazı makrojellerin şişme karakterizasyonları saf su, nehir suyu (Kocabaş çayı/Çanakkale), çeşme suyu (Çanakkale şebeke suyu) ve deniz suyunda (Çanakkale Boğazı, yeni kordon) yapılmıştır. Bu amaçla kütlesi bilinen (~50 mg) makrojel zamana bağlı şişme kinetiğinin belirlenebilmesi için 50 mL saf su içerisine atılmıştır. Belirli zamanlarda su içerisinden çıkarılan makrojelin kütlesi (yüzeyindeki fazla su bir süzgeç kağıdı ile uzaklaştırıldıktan sonra) tartılarak kaydedilmiştir. Makrojellerin çeşme, nehir suyu ve deniz suyundaki şişme miktarlarının belirlenmesi için başlangıç kütlesi bilinen makrojel 50 mL çeşme, nehir suyu ya da deniz suyunun içerisine atılarak 24 saat bekletilmiştir. Süre sonunda kütledeki artış ölçülmüş ve denge şişme değeri (%  $S_e$ ) hesaplanmıştır.

Makrojellerin değişik pH'larda şişme miktarlarının belirlenebilmesi için yine kütlesi bilinen makrojel ile pH 2-12 ölçüm aralığında çalışılmıştır. Çalışılan pH 2-12 çözeltileri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH'ın 0,01 M (50 mL) NaCl çözeltisi içerisine damla damla ilave edilmesi ile ayarlanmıştır. Kütlesi bilinen makrojeller hazırlanan bu çözeltilerin içine atılarak 24 saat bekletilmiştir. Süre sonunda makrojellerin kütlelerindeki artış ölçülmüştür. Ölçülen değerler formül (2.1) kullanılarak kütlece % şişme değerlerine dönüştürülmüştür.

Mikrojellerin partikül boyut dağılımı ve zeta potansiyel analizleri ise 0,01 M  $KNO_3$  çözeltisinde dokuz tekrar olarak ölçülmüş ve ortalaması alınarak standart sapmaları ile hesaplanmıştır. Mikrojelilerin ortam pH'ına bağlı partikül boyut dağılımı ölçümlerinde çözeltilerin pH'ları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltilerinin 0,01 M (20 mL)  $KNO_3$  çözeltisi içerisine damla damla ilavesi ile ayarlanmıştır.

**3. 2. 12. P(4-VP) Esaslı Makrojel ve Mikrojel İle Metal Kompozitlerine Ait Uygulamalar****3. 2. 12. 1. Biyomedikal Alanlardaki Uygulamaları****3. 2. 12. 1. 1. Antibakteriyel Test**

Suda çözünmeyen ve değişik kuarternizasyon ajanları ile (HCl, BE (bromoetan), 1-BB (1-bromobütan), 1-BH (1-bromoheksan), 2-BEA (2-bromoetilamin)) kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojel ile p(4-VP)-Cu(0) ve p(4-VP)-Ag(0) kompozitleri ile literatürde rapor edilen yöntem kullanılarak (Sambhy ve ark., 2006) *Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027, *Bacillus subtilis* ATCC6633 ve *Escherichia coli* ATCC8739 patojenik bakterileri için MIC (minimum inhibasyon konsantrasyonu) ve MBC (minimum bakteri konsantrasyonu) testleri yapılmıştır. Kısaca

LB (Luria-Bertani, Lennox modification) broth çözeltisinde hazırlanmış  $5 \times 10^5$  CFU/mL (colony-forming unit) derişimindeki bakteri süspansiyonuna testler için 50, 100, 250, 500, 1000, 10 000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  derişimi oluşturacak şekilde mikrojel yada mikrojel-metal kompoziti ilave edilmiştir. Kontrol tüpleri ise sadece broth ile hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar 18-24 saat boyunca 35 °C'de çalkalamalı su banyosunda inkübe edilmiş süre sonunda vorteks ile karıştırılan örneklerden 10  $\mu\text{L}$  alınarak 1/1000 ve 1/1000000 oranlarında seyreltilen numuneler tekrar 18-24 saat boyunca 35 °C'de çalkalamalı su banyosunda inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında kolonilerin MIC ve MBC değerleri hesaplanmıştır.

### **3. 2. 12. 1. 2. İlaç Salım Çalışmaları**

Mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlendikten sonra hem kuarternize edilen hemde manyetik olarak modifiye edilmiş p(4-VP), p(4-VP-ko-NIPAM) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojellerine model ilaç olarak kullanılan naproksen sodyum (NS) ilacının yüklenmesi için 0,25 g mikrojel ya da manyetik kompoziti kullanılmıştır. 1500 mg  $\text{L}^{-1}$  (100 mL) derişimli NS çözeltisi içerisinde 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan mikrojeller 14000 rpm'de santrifüjle çöktürüldükten ve üç kez saf su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde (40 °C) kurutulmuştur. NS ilacının in-vitro salım çalışmalarında önceden ilaç yüklenmiş 100 mg p(4-VP), p(4-VP-ko-NIPAM) ve p(4-VP-ko-VI) esaslı mikrojeller kullanılmıştır. İlaç salım çalışmaları dializ membran (<12000 Da, Aldrich) kullanılarak 50 mL fosfat tampon çözeltisinde (PBS) ve pH 7,4'de (25 ve 37° C) çalışılmıştır. Mikrojellerin PBS'de ilaç salım miktarları EK 1'de verilmiş kalibrasyon grafiği kullanılarak UV-Vis spektrofotometrede 330 nm'de zamanın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. İlaç salım çalışmaları üç tekrar halinde gerçekleştirilerek ortalamaları ve standart sapmaları kullanılarak grafiğe geçirilmiştir.

### **3. 2. 12. 2. Katalizör Uygulamaları**

#### **3. 2. 12. 2. 1. 4-NP'ün 4-Aminofenole (4-AP) İndirgenmesi Reaksiyonu**

4-NP'ün yapısında bulunan  $-\text{NO}_2$  grubunun  $-\text{NH}_2$ 'ye indirgenmesi için 50 mL saf su içerisinde hazırlanmış 600 mM ( $3,0 \times 10^{-3}$  mol)  $\text{NaBH}_4$  ve 15 mM ( $7,5 \times 10^{-4}$  mol) 4-NP çözeltileri kullanılmıştır. Reaksiyonda katalizör olarak 0,08 mmol Cu nanopartikülü içeren 75 mg p(4-VP-co-VI) mikrojelleri kullanılmıştır.

Uygulamada ise bir reaksiyon balonunda 50 mL saf su içerisinde 4-NP,  $\text{NaBH}_4$  ve p(4-VP-co-VI)-Cu(0) makro veya mikrojel kompoziti ilave edildikten sonra 30 °C'de (750

rpm) reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi EK 2’de verilmiş kalibrasyon grafiği kullanılarak UV-Vis spektrofotometre ile 400 nm dalga boyunda takip edilmiştir. Ayrıca reaksiyon kontrol amaçlı olarak katalizör kullanılmadan da tekrar edilmiştir. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonu üç tekrar halinde yapılarak ortalamaları ve standart sapmaları kullanılarak grafiğe geçirilmiştir.

### **3. 2. 12. 2. 2. Alkollerin Aldehite Yükseltgenmesi Reaksiyonu**

Reaksiyonda HCl ve Cr(VI) oksit ile muamele edilmiş 50 mg p(4-VP), p(4-VP-ko-APTMACl) ve p(APTMACl) makrojelleri kullanılmıştır. 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de 30 °C ve 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen reaksiyonda 2 mM (0,1 mmol) benzil alkol çözeltisi kullanılmıştır. Uygun hacimli bir reaksiyon balonuna 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülmüş benzil alkol ve p(4-vinilpiridinyumkolorkromat) makrojelleri ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. 5 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonun ilerleyişi ise GC (gaz kromatografisi) ile takip edilmiştir.

### **3. 2. 12. 2. 3. Metilen Mavisinin Bozunması Reaksiyonu**

Metilen mavisinin NaBH<sub>4</sub> varlığında bozunma reaksiyonu 30 °C ve 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda 2,0 x 10<sup>-5</sup> M MB ve 2,0 x 10<sup>-2</sup> M NaBH<sub>4</sub> çözeltileri (200 mL) ile 0,1 mmol Cu içeren 190 mg p(4-VP) makrojeli ve 0,1 mmol Cu içeren 150 mg p(4-VP) mikrojeli katalizör olarak kullanılmıştır. Uygun hacimli bir reaksiyon balonuna 200 mL saf su içerisinde çözülmüş MB ve katalizör ilave edildikten sonra 1 mL saf suda çözülmüş NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi EK 3’de verilmiş kalibrasyon grafiği kullanılarak UV-Vis spektrofotometre ile 664 nm dalga boyunda takip edilmiştir. Bunun yanında reaksiyon kontrol amaçlı olarak katalizör kullanılmadan da tekrar edilmiştir. MB’nun bozunma reaksiyonu üç tekrar halinde gerçekleştirilerek ortalamaları ve standart sapmaları kullanılarak grafiğe geçirilmiştir.

### **3. 2. 12. 3. Çevresel Uygulamaları**

#### **3. 2. 12. 3. 1. Sulu ortamdan UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> İyonları Absorbsiyonu**

Uranyum (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) ve toryum (Th<sup>4+</sup>) iyonlarının sulu ortamdan absorpsiyon çalışmalarında 250 mg (p(4-VP), p(HEMA) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojel kullanılmıştır. Tüm absorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları makrojeller için 24 saat süreyle çalkalamalı su banyosunda ve 30 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Bunun yanında tüm

absorbsiyon ve desorbsiyon çalışmaları üç tekrar halinde gerçekleştirilerek ortalamaları ve standart sapmaları kullanılarak grafiğe geçirilmiştir.

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> iyonları absorpsiyonunda başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisini belirlemek için 50-2000 mg L<sup>-1</sup> (100 mL) derişimleri aralığında çalışılmıştır. Zamana bağlı absorpsiyon izoterminin belirlenmesi için makrojel ve manyetik alan duyarlı makrojeller 1500 mg L<sup>-1</sup> (100 mL) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> iyon derişimlerinden belirli zamanlarda alınan numunelerin ICP-AES ile iyon konsantrasyonlarının ölçülmesi ile belirlenmiştir. İyon ölçümleri sırasında iyonlar arası girişimlerin en az düzeye indirilebilmesi için uranyum 263,553 nm, toryum ise 374,118 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

Absorpsiyon prosesinde absorban madde miktarının etkisinin belirlenebilmesi için 30 °C'de sıcaklıkta 0,1 g ile 1,0 g aralığında kullanılan makrojeller 50 mg L<sup>-1</sup> (100 mL) iyon derişimindeki çözeltide bekletilerek makrojellerin maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşması sağlanmıştır.

Makrojellerin UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> iyonları için seçimliliğinin test edilebilmesi için her iki iyonun karışımından hazırlanmış 100 mL hacim ve 1500 mg L<sup>-1</sup> derişimli çözeltileri kullanılmıştır. Bunun yanında absorpsiyon prosesine sıcaklık etkisinin belirlenebilmesi için 1500 mg L<sup>-1</sup> (100 mL) iyon çözeltisi içerisinde bekletilen makrojellerin ve çözeltilerin sıcaklıkları 20-50 °C'ler arasında 10 °C'lik artışlarla çalışılarak maksimum absorpsiyon miktarları belirlenmiştir.

Tez çalışmalarında gerçekleştirilen tüm absorpsiyon çalışmalarında olduğu gibi elde edilen verilere göre gram başına maksimum iyon absorpsiyonu aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{V} W \quad (3.1)$$

Formülde kullanılan (C<sub>0</sub>) ve (C<sub>e</sub>) sırasıyla başlangıç ve denge iyon konsantrasyonunu (mg L<sup>-1</sup>), (V) iyon çözeltisinin hacmini, (W) ise makrojel yada mikrojinin kütlesini (g) göstermektedir.

Absorpsiyon çalışmalarına ait izotemler, absorbent madde ile absorblanan maddeler arasındaki etkileşimi ya da bağlanma türünü değerlendirebilmek için Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) absorpsiyon modelleri seçilmiştir. Absorpsiyon modellerine ait parametreler aşağıda verilmiş eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m} K_L \quad (3.2)$$



Burada ( $C_e$ ) denge konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ ), ( $q_e$ ) gram başına iyon miktarı absorpsiyonu miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ), ( $q_m$ ) maksimum iyon absorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve ( $K_L$ ) Langmuir absorpsiyon denge sabitini ( $\text{L mg}^{-1}$ ) göstermektedir. Diğer bir izoterm olan Freundlich izotermi için;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

İzotermde kullanılan ( $q_e$ ) gram başına iyon miktarı absorpsiyonu ( $\text{mg g}^{-1}$ ), ( $C_e$ ) denge konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  ve  $n$  ise sırasıyla absorpsiyon kapasitesi ve absorpsiyon şiddeti ile ilgili olan Freundlich absorpsiyon izotermi için fiziksel sabitleri göstermektedir

$\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının desorpsiyon denemeleri ise yine çalkalamalı su banyosunda ve  $30^\circ\text{C}$ 'de yapılmıştır. Desorpsiyon amacıyla 100 mL hacminde 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , 0,1 M  $\text{HCl}$ , 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 0,5 M  $\text{HNO}_3$  çözeltileri kullanılmıştır. Desorpsiyon denemelerinden sonra aynı hidrojeller saf suda yıkandıktan sonra 2 M  $\text{NaOH}$  çözeltisinde (100 mL) bekletilerek tekrar absorpsiyon denemeleri için kullanılmıştır.

Tez kapsamında çalışma boyunca yapılan desorpsiyon miktarları ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Desorpsiyon Oranı} = \frac{\text{Desorpsiyon miktarı}}{\text{Absorpsiyon miktarı}} \times 100 \quad (3.4)$$

### **3. 2. 12. 3. 2. Sulu Ortamdan Aromatik Organik Bileşiklerinin Absorpsiyonu**

Aromatik organik bileşiklerin (4-NP, 2-NP, Ph ve NB) absorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında ve çalkalamalı su banyosunda yapılmıştır. Tüm absorpsiyon çalışmalarında p(4-VP) makrojel ve mikrojeller için  $1 \text{ g L}^{-1}$  absorban derişimi kullanılmıştır. Ancak makrojellerde 100 mL absorpsiyon çözeltisi için 100 mg makrojel, mikrojellerde ise 50 mL absorpsiyon çözeltisi için 50 mg mikrojel kullanılmıştır. Tüm absorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında maksimum absorpsiyon ve desorpsiyon miktarının belirlenebilmesi için mikrojeller 2 saat makrojeller ise 24 saat çözeltilerin içerisinde ve çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Fenolik bileşiklerin spektrofotometrik ölçümlerinde asidik ve bazik ortamlar için ayrı ayrı kalibrasyon yapılmıştır (EK 1, 2, 4-9). Çözeltilerinin pH ayarlamaları için 0,1 M  $\text{HCl}$  ve 0,1 M  $\text{NaOH}$  çözeltileri kullanılmıştır.

Absorbsiyon ve desorbsiyon sonrasında makrojellerden alınan numuneler doğrudan spektrofotometrede ölçülürken, mikrojellerden alınan numunelerin spektrofotometrik ölçüm işlemi ise santrifüj işleminden (14000 rpm) sonra 0,22 µm lik filtrelerden süzülerek yapılmıştır. Tüm absorbsiyon ve desorbsiyon çalışmaları üç tekrar halinde gerçekleştirilerek ortalamaları ve standart sapmaları kullanılarak grafiğe geçirilmiştir.

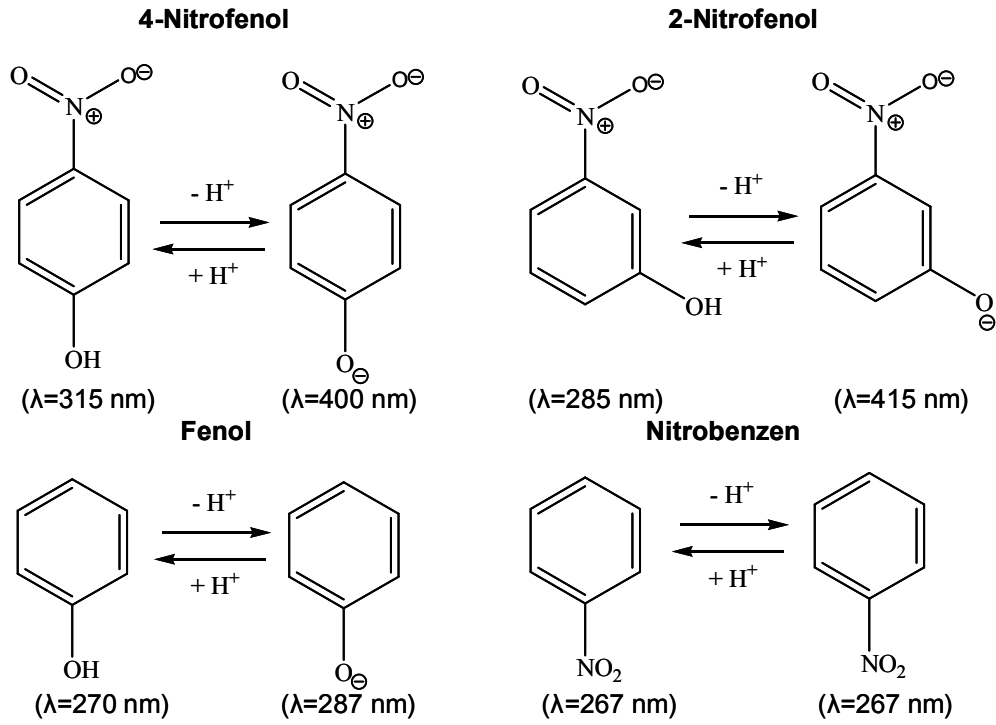
Aromatik nitrofenollerin absorbsiyon prosesinde her iki absorban türünde pH etkisini incelemek için oda sıcaklığında yapılan çalışmada pH 2-10 aralığında çalışılmıştır. pH değişimine karşılık değişik boyutlu p(4-VP) makrojel ve mikrojellerinin maksimum absorbsiyon kapasitelerini belirlemek için sırasıyla 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki çözeltilerde 100 mL ve 50 mL hacimlerinde çalışılmıştır.

Oda sıcaklığında ve çalkalamalı su banyosunda yapılan absorbsiyon denemelerinde başlangıç konsantrasyonun absorbsiyona etkisini belirlemek için pH 6'da ve 8 farklı (50-1250 mg L<sup>-1</sup>) başlangıç derişiminde çalışılmıştır. Bunun yanında absorbsiyon prosesine sıcaklık etkisini incelemek amacıyla pH 6'da 20-50 °C'ler arasında (10 °C artışla) ve çalkalamalı su banyosunda dört farklı sıcaklıkta absorbsiyon denemeleri yapılmıştır. Çalışmalarda hem makrojel hemde mikrojeller için 1500 mg L<sup>-1</sup> derişiminde çözeltiler kullanılmıştır.

Değişik boyutlu p(4-VP) makrojel, mikrojelleri ve IPN yapılarının zamana karşılık absorbsiyon miktarının belirlenmesi için 1000 mg L<sup>-1</sup> çözelti derişimlerinde (pH 6) çalışılmıştır. Absorbsiyon süresince belirli zamanlarda alınan numuneler Şekil 3.1'de gösterilen dalga boylarında ve ortamlarda (asidik ve bazik) UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Mikrojellerin absorbsiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi amacıyla p(AAm) ağ yapıları içinde hazırlanan p(AAm-ko-p(4-VP)) IPN polimerik yapısının zamana bağlı absorbsiyonu için IPN içerisinde bulunan p(4-VP) mikrojellerinin miktarı 25 mg g<sup>-1</sup> AAm olarak kabul edilmiştir.

Absorban madde miktarının absorbsiyon prosesine etkisini incelemek için pH 6'da 50 mg L<sup>-1</sup> lik 4-NP çözeltisi kullanılmıştır. Oda sıcaklığı ve çalkalamalı su banyosunda yapılan deneylerde p(4-VP) mikrojel ve makrojelleri için dört farklı (1-10 g L<sup>-1</sup>) derişimde çalışılmıştır.

Her iki absorban türü (makrojel ve mikrojel) ve dört farklı organik kirletici (4-NP, 2-NP, Ph, NB) için desorbsiyon çalışmaları oda sıcaklığında ve çalkalamalı su banyosunda yapılmıştır. Maksimum kapasitede absorbsiyon yapmış p(4-VP) makrojel ve mikrojelleri için desorbsiyon çözeltisi olarak 100 mL metanol kullanılmıştır.



Şekil 3. 1. Aromatik bileşiklerin ortamın pH'ına bağlı kimyasal yapısı ve UV-Vis spektrofotometrede ölçüm yapılan dalga boyu değerleri.

### 3. 2. 12. 3. 3. Sulu Ortamdan Arsenik İyonları Absorbsiyonu

Sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonu ve desorpsiyonu için tüm çalışmalar sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda (300 rpm), 30 °C sıcaklıkta ve üç tekrar halinde yapılmıştır. Denemelerde 1 g kuarternize p(4-VP) esaslı makrojel, mikrojel ya da manyetik kompoziti (pH 6) 1000 mL As(V) çözeltisi için absorban olarak kullanılmıştır. Tüm absorpsiyon çalışmalarında makrojeller 12 saat, mikrojeller ise 1 saat As (V) çözeltisinde bekletilmiştir. Makrojeller için kullanılan As(V) çözeltileri ICP-AES ile doğrudan okunurken, mikrojeller için kullanılan çözeltiler 14000 rpm'de santrifüjlendikten sonra 0.22  $\mu\text{m}$ 'lik filtrelerden süzülmüştür. Tüm absorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları üç tekrar halinde gerçekleştirilerek ortalamaları ve standart sapmaları kullanılarak grafiğe geçirilmiştir.

As (V) absorpsiyonuna kuarternizasyon bileşiği (karbon zinciri uzunluğu) etkisini belirlemek için 10 mg L<sup>-1</sup> lik (As(V)) çözeltisinde 1 g L<sup>-1</sup> absorban madde (makro ve mikro p(4-VP), p(4-VP)-H, p(4-VP)-BE, p(4-VP)-1-BB, p(4-VP)-1-BH, p(4-VP)-1-BO, p(4-VP)-2-BEA, p(4-VP)-2-BEA-HCl)) kullanılmıştır.

As(V) çözeltisinin başlangıç derişiminin absorpsiyon prosesine etkisini belirlemek için 5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında beş farklı derişimde çalışılmıştır. Absorban olarak kullanılan makro ve mikro p(4-VP)-HCl derişimi 1 g L<sup>-1</sup> olarak ayarlanmıştır.

pH duyarlı kuarterize makro ve mikro jellerin As(V) absorpsiyonu üzerine pH etkisini belirlemek için pH 2-8 aralığında 10 mg L<sup>-1</sup> (1000 mL) As(V) çözeltisi ile p(4-VP)-HCl makro ve mikro jelleri kullanılmıştır.

Absorpsiyon prosesinde sıcaklık etkisini belirlemek için 30, 35 ve 40 °C sıcaklık değerlerinde ve pH 6'da çalışılmıştır. Absorpsiyonda 1000 mL 10 mg L<sup>-1</sup> As(V) çözeltisi için 1 g makro ve mikro jel absorban madde olarak kullanılmıştır.

Absorpsiyon denemelerinde klorür ve sülfat konsantrasyonu etkisini incelemek için 0-20 mg L<sup>-1</sup> NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti derişimlerinde çalışılmıştır. Değişik derişimde tuz çözeltilerinin içerisinde hazırlanan 10 mg L<sup>-1</sup> (1000 ml) As(V) çözeltisinde pH 6'da yapılan çalışmalarda makro ve mikro p(4-VP)-HCl derişimi 1 g L<sup>-1</sup> olarak ayarlanmıştır.

Absorpsiyon prosesindeki temas süresinin absorpsiyona etkisini belirlemek için makro ve mikro p(4-VP)-BE'nin yanı sıra manyetik alan duyarlı makro ve mikro p(4-VP)-BE hidro jellerinden 1 g kullanılmıştır. Başlangıç derişimi olarak seçilen 10 mg L<sup>-1</sup> (1000 mL) (pH 6) As(V) çözeltisinden belirli zamanlarda alınan numuneler ICP-AES ile ölçülmüştür.

Hem mikro jel hemde makro jeller için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 10 mg L<sup>-1</sup> 1000 ml As(V) (pH 6) çözeltisinde maksimum kapasitede absorpsiyon yapmış 1 g makro ve mikro p(4-VP)-esaslı hidrojel için desorpsiyon çözeltisi olarak 2 M NaOH çözeltisi (100 mL) kullanılmıştır. Desorpsiyon miktarının belirlenebilmesi için mikro jeller 2 saat makro jeller ise 24 saat NaOH çözeltisi içerisinde ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda (300 rpm) bekletilmiştir. Desorpsiyon sonrası makro ya da mikro jeller kullanılmadan önce tekrar kuarternize edilmiştir.

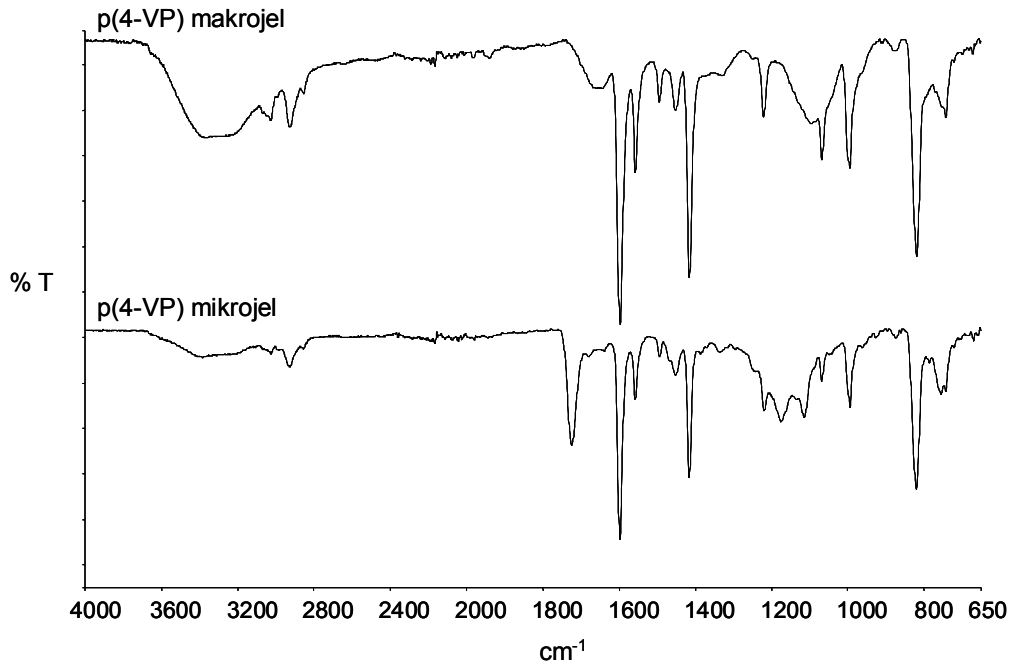
## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 4. 1. Makrojellerin ve Mikrojellerin Karakterizasyonu

##### 4. 1. 1. P(4-VP) Makrojellerinin Karakterizasyonu

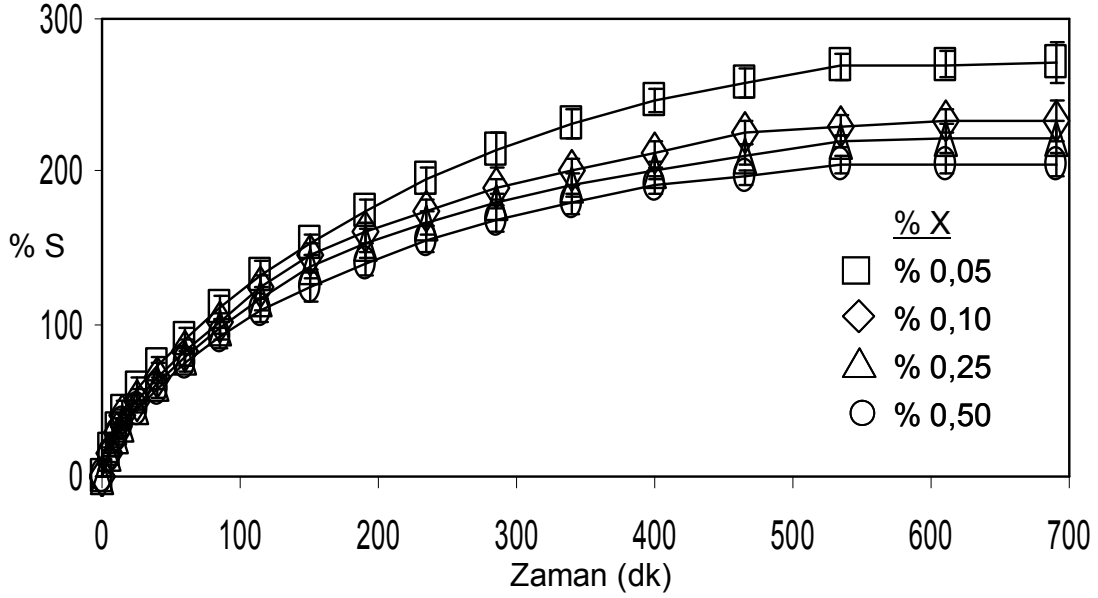
Tez kapsamında serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenen p(4-VP) makrojellerinin Şekil 4.1’de görülen FT-IR spektrumunda 1655  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MBA’nın amit gruplarına ait C=O gerilme titreşimine aittir. Bunun yanında 1597  $\text{cm}^{-1}$  ve 1557  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pikler ise 4-VP’e ait aromatik halkanın C=C gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda görülen 1415  $\text{cm}^{-1}$  ve 1220  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler ise pridin halkasına ait karakteristik halka gerilme titreşimine aittir. Bunun yanında 3361  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik ise yapıda kalmış ya da ölçüm sırasında makrojelin nemlenmesi sonucu oluşan suyun O-H gerilme titreşimine aittir. Spektrumda hem 4-VP’in hemde MBA’nın karakteristik piklerinin gözlenmesi p(4-VP) makrojellerinin sentezlendiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4. 1. P(4-VP) makro ve mikrojellerine ait FT-IR spektrumu.

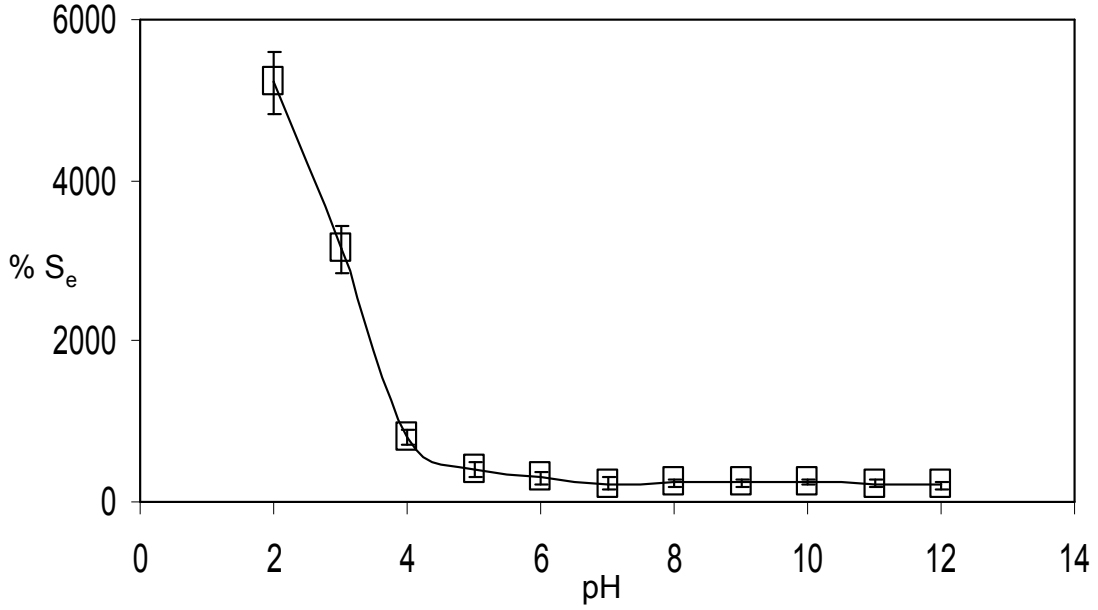
Çevre, biyomedikal ya da diğer başka alanlarda kullanılacak makrojeller için şişme karakterizasyonları oldukça önemlidir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi molce değişik oranlarda (% 0,05, % 0,10, % 0,25 ve % 0,5) çapraz bağ kullanılarak sentezlenmiş p(4-VP)

makrojelleri saf su içerisinde yaklaşık olarak 10 saatte denge şişme değerine ulaşmıştır. Buna göre p(4-VP) makrojelleri çapraz bağ oranına göre sırasıyla kütlece %  $204 \pm 8$ , %  $221 \pm 11$ , %  $233 \pm 12$  ve %  $271 \pm 12$  oranlarında şişmektedir.



Şekil 4. 2. P(4-VP) makrojellerine ait zamana bağlı (kütlece %) şişme karakterizasyonu.

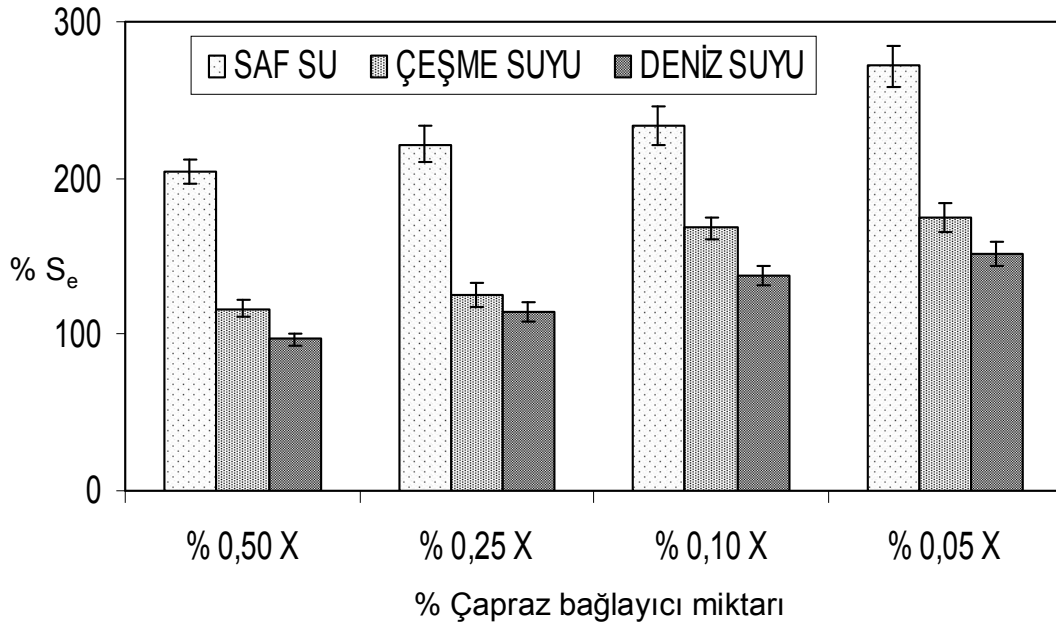
Aromatik halkada üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bir azot atomu bulunduran p(4-VP) makrojelleri pH duyarlı hidrojelldir. Asidik ortamda aromatik halkadaki azot atomunun protonlanmasıyla kuarternize olabilen makrojeller katyonik makrojeller gibi oldukça yüksek oranlarda su tutabilirler. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi pH 6-12 aralığında kütlece %  $200 \pm 30$  ile %  $300 \pm 50$  aralığında şişen p(4-VP) makrojelleri pH 5'de kütlece %  $407 \pm 83$  ve pH 4'de %  $812 \pm 95$  oranlarında su tutmuştur. Ortamın pH değerinin dahada düşürülmesi ile maksimum şişme değerlerine ulaşan p(4-VP) makrojelleri pH 3 ve 2 için sırasıyla kütlece %  $3140 \pm 284$  ve %  $5220 \pm 387$  oranlarında şişmiştir.



Şekil 4. 3. P(4-VP) makrojellerine ait pH şişme değerleri (0,01 M NaCl içerisinde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ilavesi).

Polimerik materyallerin çevresel uygulamalar amacıyla üretildiği düşünüldüğünde makrojellerin saf suyun yanı sıra diğer yeryüzü sularında da şişebilmesi gerekir. Bu amaçla molce % 0,05 ile % 0,50 oranları arasında çapraz bağlı p(4-VP) makrojellerinin değişik sulu ortamlarda (saf su, çeşme suyu ve deniz suyu) maksimum şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi % 0,50 oranında çapraz bağlı makrojeller deniz suyunda bile küttelece %  $97 \pm 4$  oranında şişmiştir. Çapraz bağ oranı azaldıkça tüm yeryüzü sularında % şişme değerleri artmıştır. Buna göre çapraz bağ oranındaki azalışa göre p(4-VP) makrojelleri deniz suyunda sırasıyla %  $114 \pm 6$ , %  $137 \pm 6$ , %  $151 \pm 8$  oranlarında şişmiştir. Çeşme suyu şişme değerleri ise çapraz bağ azalış oranına göre sırasıyla %  $116 \pm 5$ , %  $125 \pm 7$ , %  $168 \pm 7$  ve %  $175 \pm 9$  olmuştur.

Makrojellere ait saf su şişme değerleri ise Şekil 4.2'de verildiği gibi küttelece %  $204 \pm 8$ , %  $221 \pm 11$ , %  $233 \pm 12$  ve %  $271 \pm 12$  oranlarındadır. P(4-VP) makrojellerinin çeşme suyu ve deniz suyunda daha az şişmesinin sebebi bu tür suların çözünmüş anyon ve katyon içermesidir. Suyun yapısında çözünmüş halde bulunan anyon ve katyonlar az da olsa p(4-VP) makrojellerinin yapısında bulunan azot atomunun ortaklanmamış elektronları tarafından absorblanmaktadır. Gerçekleşen bu absorpsiyon olayı ise makrojelin şişme oranının azalmasına sebep olmuştur (Özay ve ark., 2011c; Sahiner ve ark., 2011c,e).



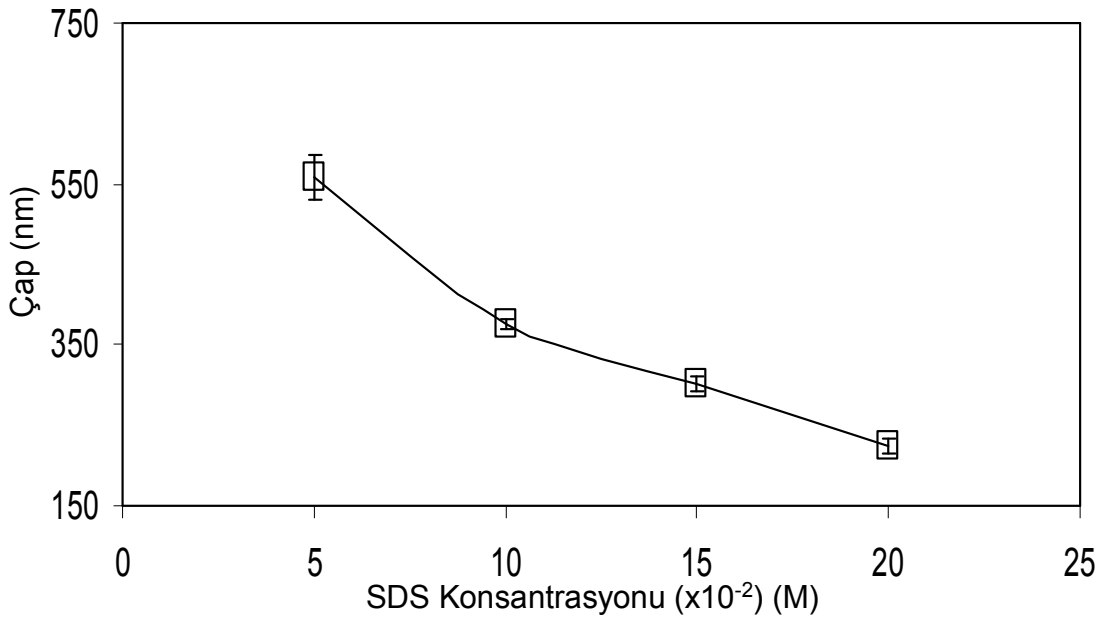
Şekil 4. 4. P(4-VP) makrojellerine ait değişik su ortamlarındaki denge şişme değerleri.

#### 4. 1. 2. P(4-VP) Mikrojellerinin Karakterizasyonu

Su-yağ mikro emülsiyon sistemi ile SDS ortamında, 75 °C’de ve çapraz bağlayıcı olarak da molce % 10 oranında EGDMA’nın kullanılması ile sentezlenen p(4-VP) mikrojellerinin senteze ait şematik gösterim Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.1’de verilen FT-IR spektrumunda makrojellere ve mikrojellere ait spektrumlardaki tek fark değişik çapraz bağlayıcıların kullanılması sonucu çapraz bağlayıcıdan gelen piklerin farklı olmasıdır. Spektruma göre 3023 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik aromatik C-H gerilmesine aittir. Bunun yanında 2929 cm<sup>-1</sup>’deki pik ise alifatik CH gerilmelerine titreşimine aittir. 1724 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik mikrojellerin sentezinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan etilen glikoldimetakrilat’ın C=O gerilmesine aittir. Ayrıca spektrumda 1219 cm<sup>-1</sup>, 1173 cm<sup>-1</sup> ve 1113 cm<sup>-1</sup>’de görülen piklerde ester gruplarına özgü C-O-C gerilmesine aittir. Bunların yanında 1597 cm<sup>-1</sup> ve 1557 cm<sup>-1</sup>’de görülen pikler ise 4-VP’e ait aromatik halkanın C=C gerilme titreşimlerine aittir (Ozay ve ark., 2010a; Sahiner ve Ozay, 2011a,b).

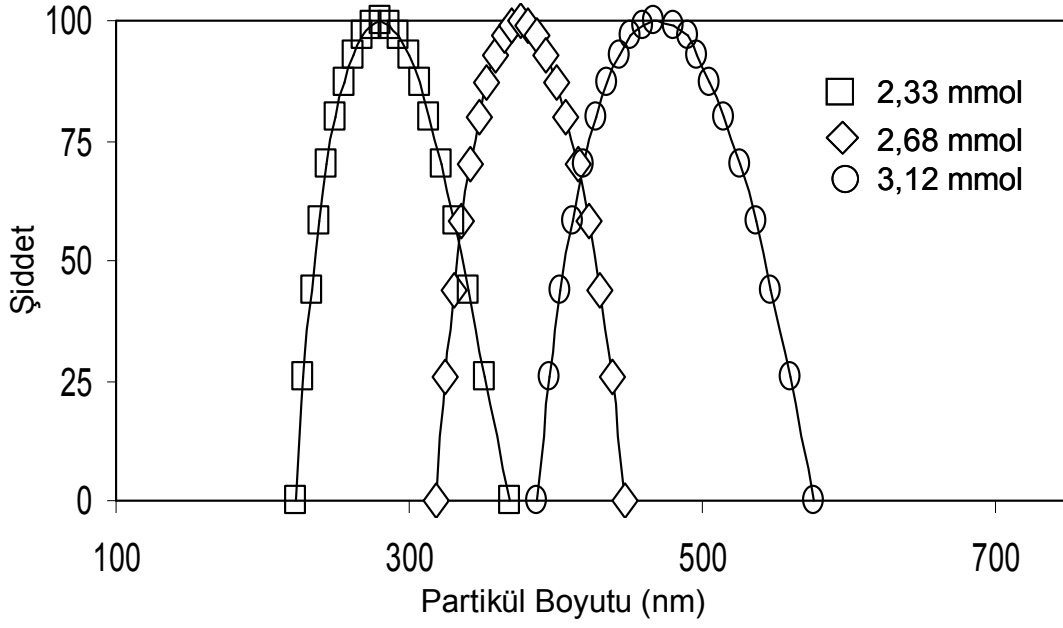






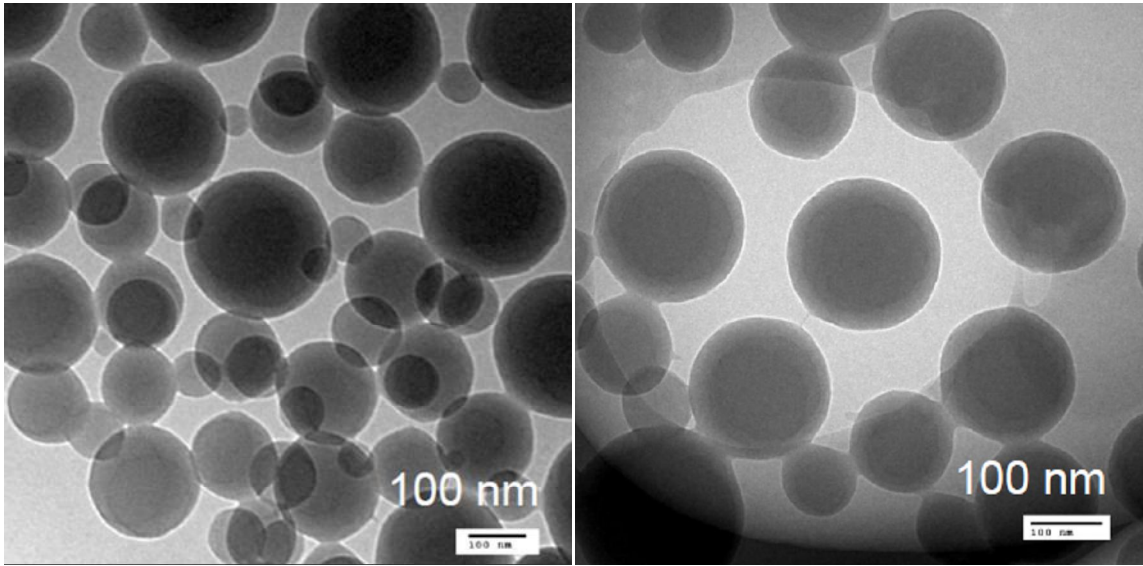
Şekil 4. 6. P(4-VP) mikrojellerinin sentezinde SDS konsantrasyonu etkisi (molce % 10 EGDMA, % 1 APS, 2,68 mmol 4-VP, 15 mL SDS).

SDS konsantrasyonunun yanı sıra p(4-VP) mikrojellerinin ortalama boyutunu etkileyen diğer bir bileşende monomerin başlangıç miktarıdır. Şekil 4.7’de reaksiyon ortamına eklenen monomer (molce) miktarının sentezlenen p(4-VP) mikrojellerinin ortalama partikül boyutuna etkisi görülmektedir. 0,1 M (15 mL) SDS ortamında çapraz bağlayıcı miktarı sabit tutulmuş (% 10) buna karşın monomer miktarının değiştirilmiştir. 2,33 mmol 4-VP monomeri kullanımı ile sentezlenen mikrojellerin ortalama boyutları  $280 \pm 8$  nm ve reaksiyon verimi  $\% 38,3 \pm 4,8$  olmuştur. 4-VP miktarının önce 2,68 mmole sonrada 3,12 mmol’e arttırılması ile sentezlenen mikrojellerin boyutları sırasıyla  $376 \pm 6$  nm (verim:  $\% 64,3 \pm 5,8$ ) ve  $467 \pm 14$  (verim:  $\% 80,7 \pm 6,1$ ) nm olarak ölçülmüştür. 4-VP konsantrasyonunun arttırılması beklendiği gibi reaksiyon sonucu elde edilen ortalama partikül boyutunun artmasına sebep olmuştur. P(4-VP) mikrojellerinin ortalama boyutlarının artması daha çok 4-VP monomerinin jelleşmesini sağlamış ve dolayısıyla da reaksiyonların verimleri artmıştır (Sahiner ve Ozay, 2011a).



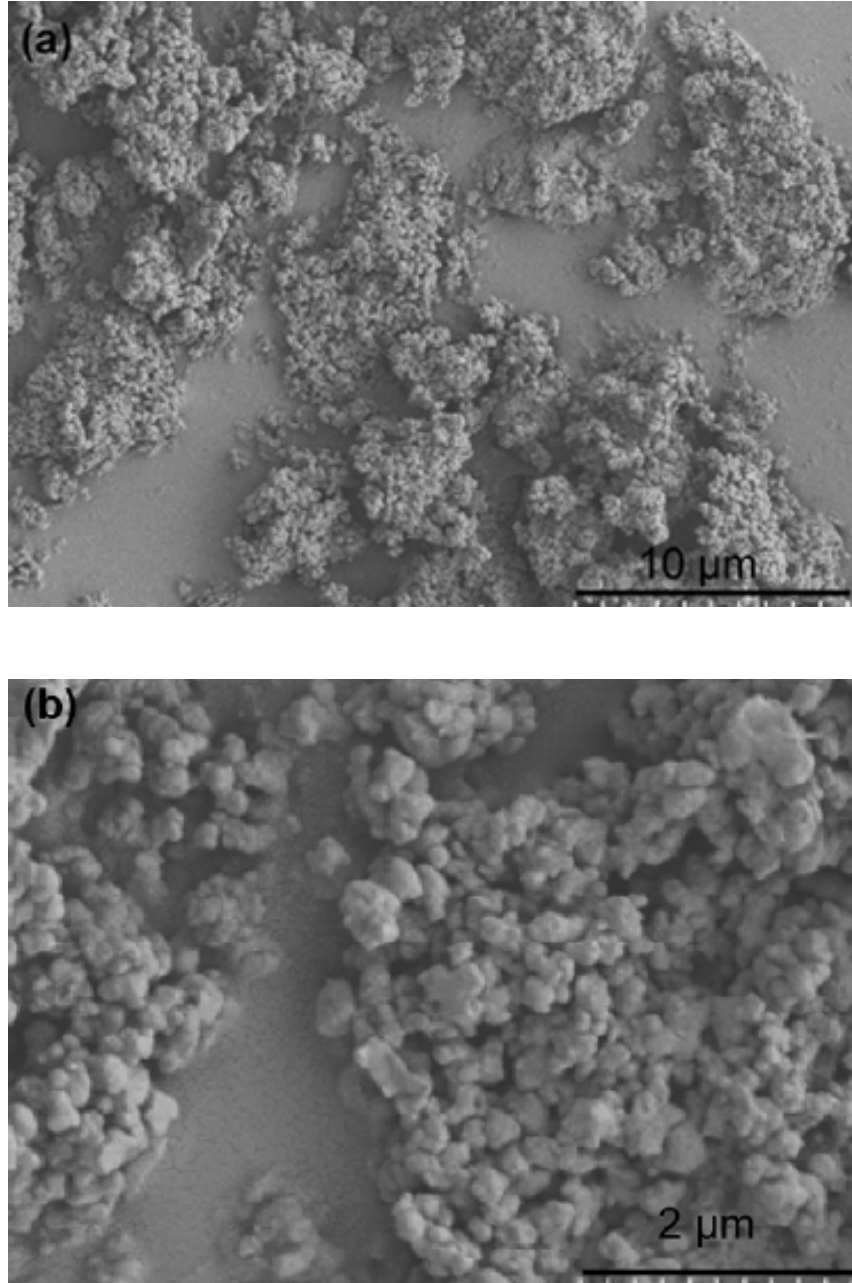
Şekil 4. 7. P(4-VP) mikroenjellerinin sentezinde başlangıç monomer konsantrasyonu etkisi (molce % 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS).

Su-yağ mikro emülsiyon sistemi kullanılarak 0,1 M 15 mL SDS çözeltisinde ve monomer oranına göre molce % 5 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen p(4-VP) mikroenjelleri Şekil 4.8'de görüldüğü gibi küresel formdadır. Partikül boyutları ise yaklaşık olarak 50-200 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4. 8. P(4-VP) mikroenjellerine ait TEM görüntüleri (% 5 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).

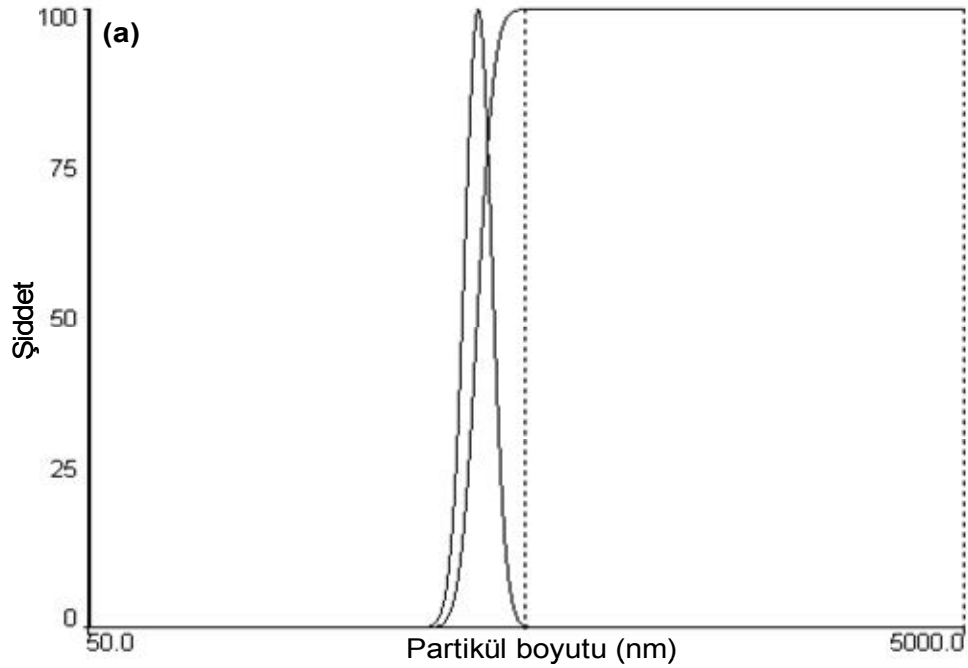
Şekil 4.9'da gösterilen p(4-VP) mikrojjellerine (% 10 EGDMA) ait değişik büyütme oranları ile çekilmiş SEM görüntüleri incelendiğinde ise mikrojjellerin kuru hallerinin yaklaşık 200 nm olduğu ve p(4-VP) mikrojjellerinin monodispers bir yapıya yakın olduğu görülmektedir.

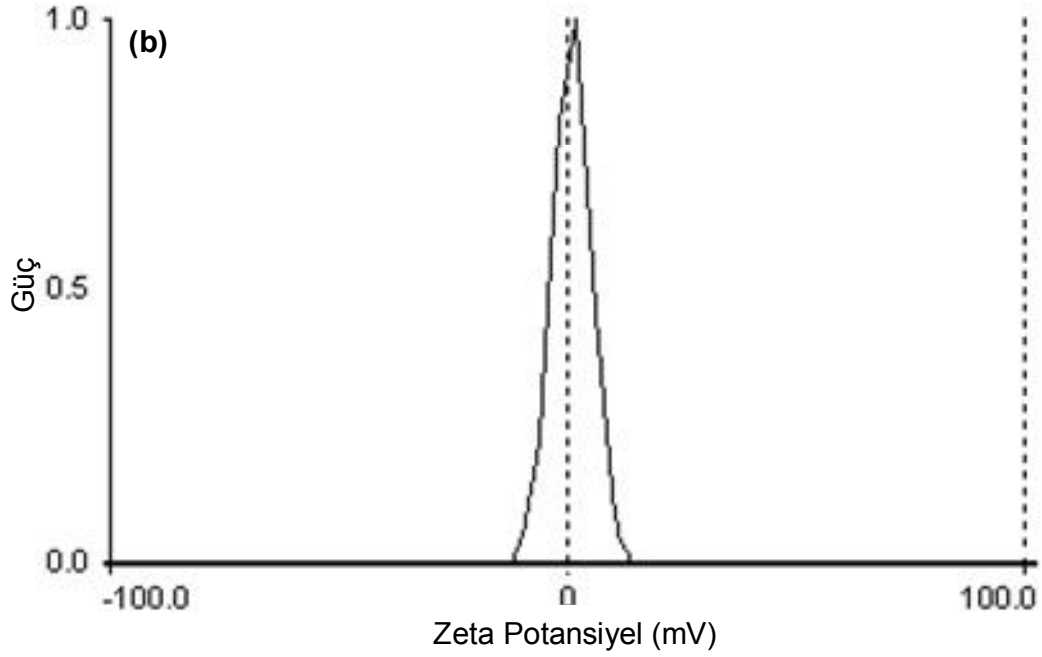


Şekil 4. 9. P(4-VP) mikrojjellerine ait değişik büyütme oranları ile alınmış SEM görüntüleri (a ve b) (% 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).

P(4-VP) mikroenjellerinin SEM resimlerinde kuru haldeki boyutlarının yaklaşık olarak 200 nm olduğu dikkate alınırsa mikroenjellerin boyutları 0,01 M KNO<sub>3</sub> çözeltisinde yaklaşık olarak 2 katına çıkmıştır. Şekil 4.10 (a)'da su-yağ mikro emülsiyon sisteminde 0,1 M (15 mL) SDS içerisinde ve 2,68 mmol 4-VP kullanılarak sentezlenmiş p(4-VP) mikroenjellerinin partikül boyut dağılımlarının ortalama  $376 \pm 6$  nm olduğu görülmektedir (Ozay ve ark., 2010a; Sahiner ve Ozay, 2011a).

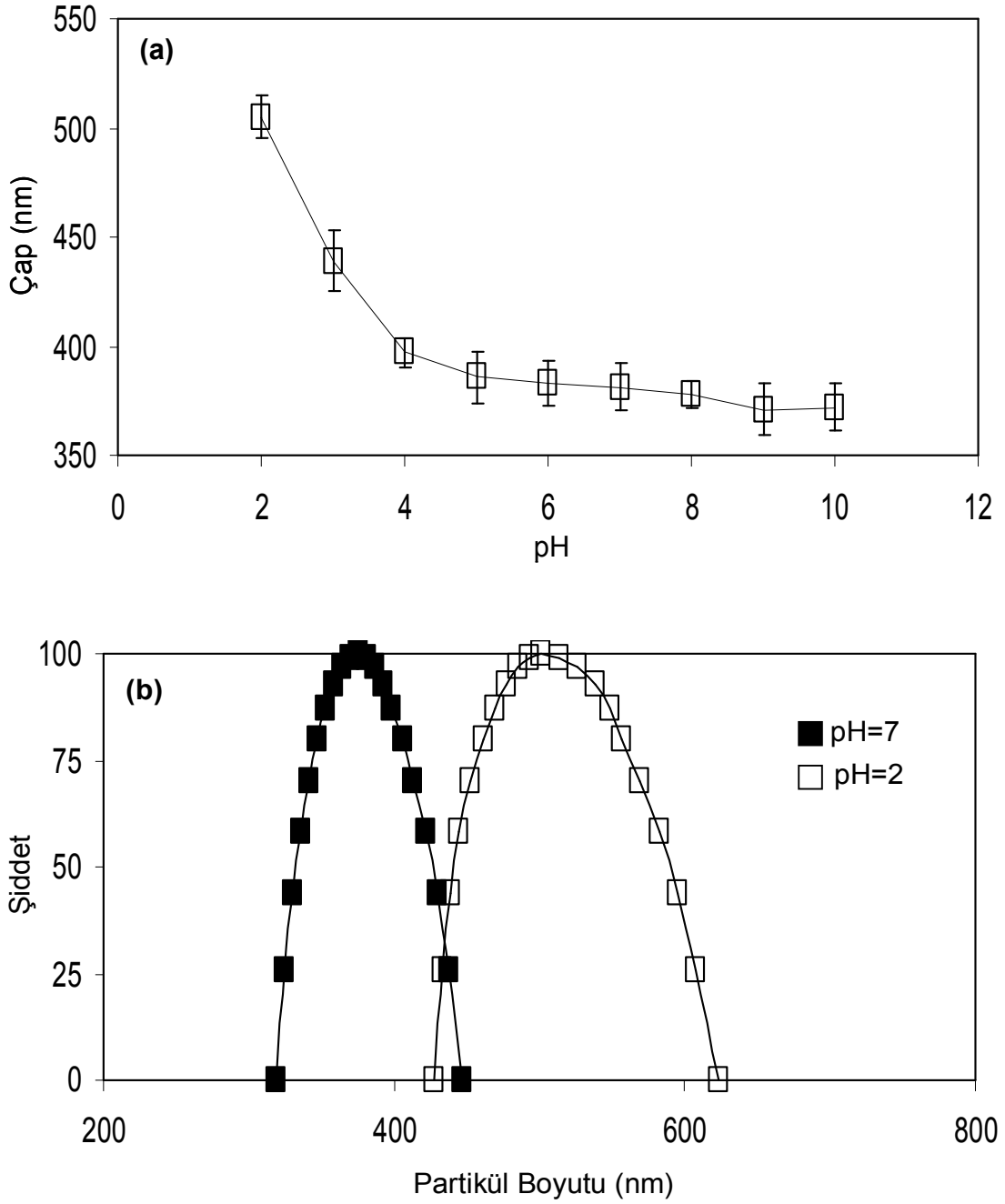
Bunun yanında p(4-VP) mikroenjelleri aromatik halkada bir azot atomu ve azot atomunda ortaklanmamış elektronlar içerdiğinden dolayı zeta potansiyellerinin 0 mV ya da çok düşük negatif bir değer olması beklenir. Amfoterik özelliğinden dolayı suda zayıf baz gibi davranan 4-VP'nin ( $K_b=1,5 \times 10^{-9}$ ) sudan proton transferi ile zeta potansiyelinin 1,8 mV düzeyine çıktığı ve az miktarda pozitif yük içerdiği (Ozay ve ark., 2010a; Sahiner ve Ozay, 2011a,c,d,e) Şekil 4.10 (b)'de görülmektedir.





Şekil 4. 10. (a) P(4-VP) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımı ( $376 \pm 6$  nm) ve (b) zeta potansiyel ölçümü ( $1,8 \pm 0,4$  mV) (b) (0,01 M  $KNO_3$ ) (% 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).

P(4-VP) mikrojellerinin pH şişme davranışları Şekil 4.11 (a ve b)'de görüldüğü gibi makrojellere benzerdir. pH 2'de çapları yaklaşık olarak  $505 \pm 10$  nm (heterojenlik indeksi: 0,334) olan mikrojellerin pH 3'de ortalama çapları  $439 \pm 14$  nm (heterojenlik indeksi: 0,261) olmuştur. Bazik pH'larda ise çapları değişmeyen mikrojellerin ortamdaki proton varlığından kolayca kuarternize olduğu söylenebilir. Şekil 4.11 (b)'de gösterildiği gibi pH 7 ve pH 2'de sırasıyla kuarternize olmamış ve protonlanarak kuarternize olmuş p(4-VP) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımları görülmektedir. Şekil 4.11 (b)'ye göre kuarternize olarak pozitif yüklenen pH duyarlı mikrojeller Şekil 2.10'da gösterildiği gibi katyonik yüklerinden dolayı sulu ortamlarda şişmektedir (Sahiner ve Ozay, 2011a). P(4-VP) mikrojellerinin pH 2'de makrojellere oranla daha az şişmesinin sebebi mikrojellerin daha yüksek oranda çapraz bağ oranı (% 10) kullanılarak sentezlenmesidir.



Şekil 4. 11. (a) P(4-VP) mikrojellerinin boyutları üzerine pH etkisi (b) Değişik pH değerlerinde p(4-VP) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımı (0,01 M KNO<sub>3</sub> içerisinde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ilavesi) (% 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).

**4. 2. Kopolimerik Makrojellerin ve Mikrojellerin Karakterizasyonu****4. 2. 1. P(4-VP) Esaslı Kopolimerik Makrojellerin Karakterizasyonu**

4-VP esaslı olmak üzere p(4-VP), p(4-VP)-ko-HEMA), p(4-VP-ko-VI), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-APTMACl) kopolimerik makrojelleri değişik mol oranlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen makrojellerin molce 1:1 oranlı olanlarının sentezlerine ait reaksiyon verimleri sırasıyla % 73,4 ± 2,0; % 89,3 ± 3,0; % 83,4 ± 2,8; % 80,2 ± 4,4 ve % 86,7 ± 4,9'dur.

4-VP monomeri ile VI, AMPSNa, HEMA ve APTMACl ile sentezlenen değişik kopolimerik makrojellere ait FT-IR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. Spektruma göre tüm kopolimerik yapılardaki 1655 cm<sup>-1</sup>'deki pik çapraz bağlayıcının (MBA) amit grubunun C=O gerilmesine aittir. Bunun yanında yine tüm makrojellerin spektrumlarında 1597 cm<sup>-1</sup> ve 1557 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise 4-VP'nin spektrumunda da görülen halka C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir. Spektrumlarda gözlemlenen ve 4-VP'den kaynaklanan diğer pikler ise 822 cm<sup>-1</sup>'de ve 746 cm<sup>-1</sup>'de görülen piklerdir ve monosüstitüe aromatik bileşikler için karakteristik aromatik C-H eğilme titreşimine aittir.

Kopolimerik makrojellerden p(4-VP-ko-VI) makrojelinin spektrumunda 4-VP ve VI'e benzer şekilde 1494 cm<sup>-1</sup>'de C-C/N-C gerilme titreşimi, 1415 cm<sup>-1</sup> ve 1223 cm<sup>-1</sup>'de ise karakteristik halka gerilme titreşimleri görülmektedir. VI'ün spektrumunda da görülen ve halka sistemine ait düzlem dışı C-H eğilme titreşimlerine ait pikler 1109 cm<sup>-1</sup> ve 1069 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

P(4-VP-ko-AMPSNa) makrojeline ait spektrumda 3420 cm<sup>-1</sup> ve 3321 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler amit gruplarına ait N-H gerilme titreşimine aittir ve AMPSNa'nın yapısındaki amit grubundan kaynaklanmaktadır. Yine spektrumda 1650 cm<sup>-1</sup>, 1548 cm<sup>-1</sup> ve 1296 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla amit gruplarına ait C=O gerilmesine, N-H eğilmesine ve C-N gerilmesine, 1182 cm<sup>-1</sup> ve 1040 cm<sup>-1</sup>'de ki pikler ise -SO<sub>2</sub>-ONa grubu için karakteristik SO<sub>2</sub> gerilme titreşimlerine aittir.

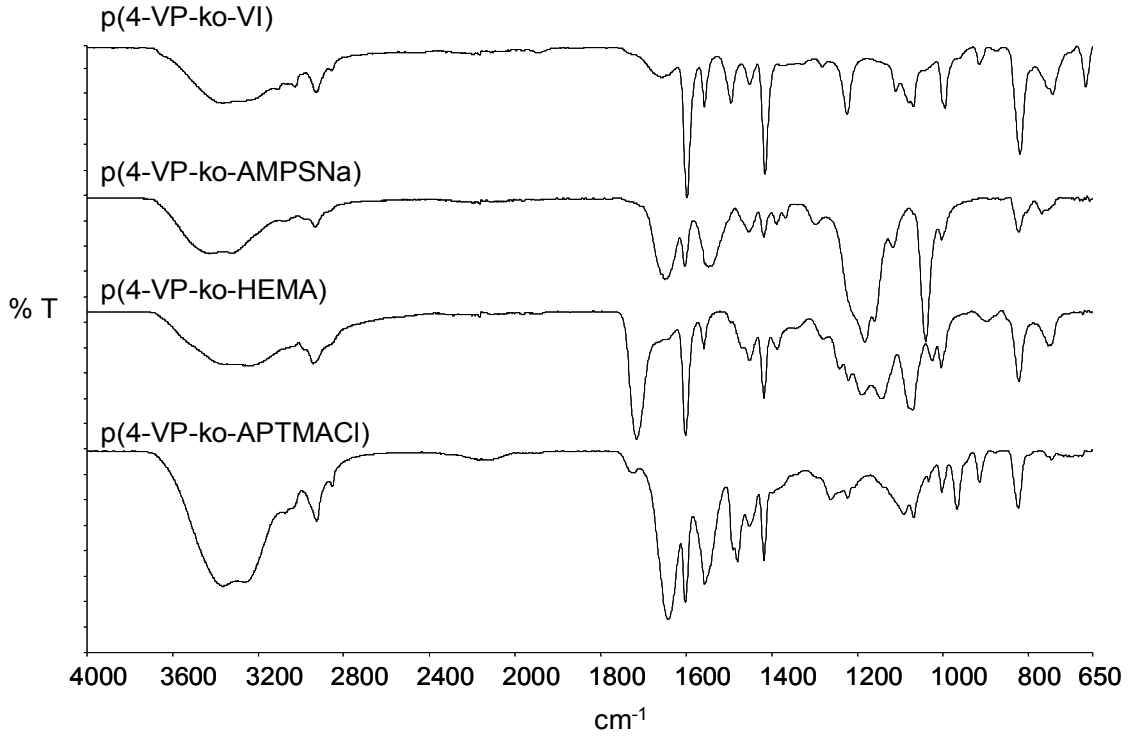
Diğer bir kopolimerik yapı olan p(4-VP-ko-HEMA) hidrojelinin FT-IR spektrumunda 1715 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik ise HEMA'ya ait ester grubunun C=O gerilmesine aittir.

Son olarak p(4-VP-ko-APTMACl) makrojelinin FT-IR spektrumunda ise 3365 cm<sup>-1</sup> ve 3265 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler amit grubuna ait N-H gerilme titreşimine aittir ve APTMACl'den kaynaklanmaktadır. Spektrumda gözlenen diğer piklerden 1642 cm<sup>-1</sup>, 1556 cm<sup>-1</sup> ve 1262 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise sırasıyla C=O gerilmesi, N-H eğilmesi ve C-N gerilmesine aittir ve yine katyonik monomerin yapısındaki amit grubundan



kaynaklanmaktadır. Spektruma göre pozitif yüklü azot grubunun varlığını gösteren pik ise  $1479\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Sonuç olarak spektrumlara ait piklerin değerlendirilmesi ile tüm kopolimerik makrojellerin oluştuğu söylenebilir.



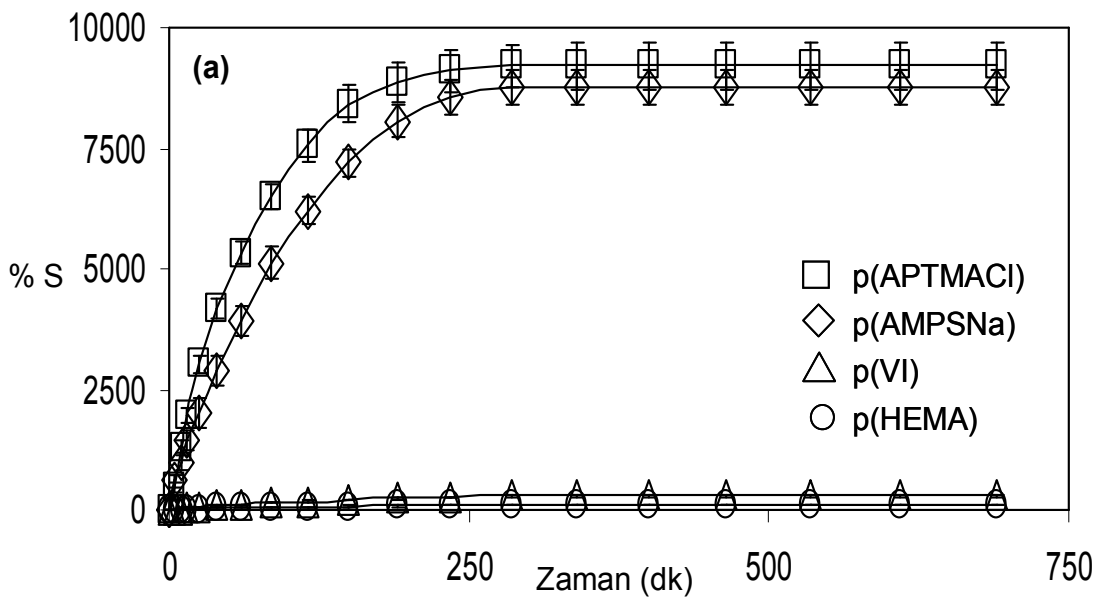
Şekil 4. 12. P(4-VP) esaslı kopolimerik makrojellere ait FT-IR spektrumu.

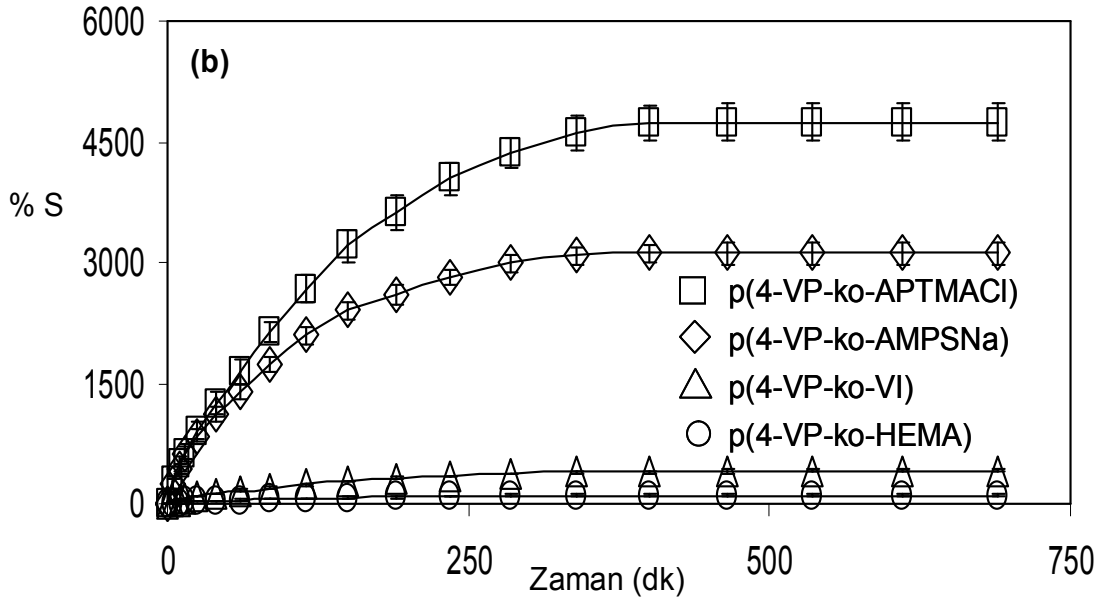
Tez çalışması kapsamında sentezlenen ve literatüre kazandırılarak değişik uygulama alanlarında kullanım imkanı olabilecek makrojellerden p(4-VP) pH duyarlı olduğu ve kuarternize edilebilir yapısından dolayı seçilmiştir. Bunun yanında APTMAcI monomeri ile yine pH duyarlı yapısı ve katyonik grubundan yararlanmak için p(4-VP-ko-APTMAcI) makrojeli sentezlenmiştir. AMPSNa'nın seçilmesinin sebebi ise hem katyonik hemde anyonik grupların aynı makrojel üzerinde bulundurulmak istenmesidir. Sentezlenen p(4-VP-ko-AMPSNa) makrojeli poliamfoterik bir yapıda olacaktır. Diğer monomerlerden VI, hem kuarternize edilebilir olduğu hemde 4-VP'e göre daha hidrofilik olduğu için sentezlenen jellerin su tutma kapasitelerini arttıracaktır. HEMA ise biyoyumlu özelliğinden dolayı seçilerek p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri değişik çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenmiştir.

Sentezlerde kullanılan monomerlerden APTMAcI, AMPSNa, VI ve HEMA öncelikle homopolimer halde sentezlenmiş ve saf suda şişme özellikleri ve miktarları

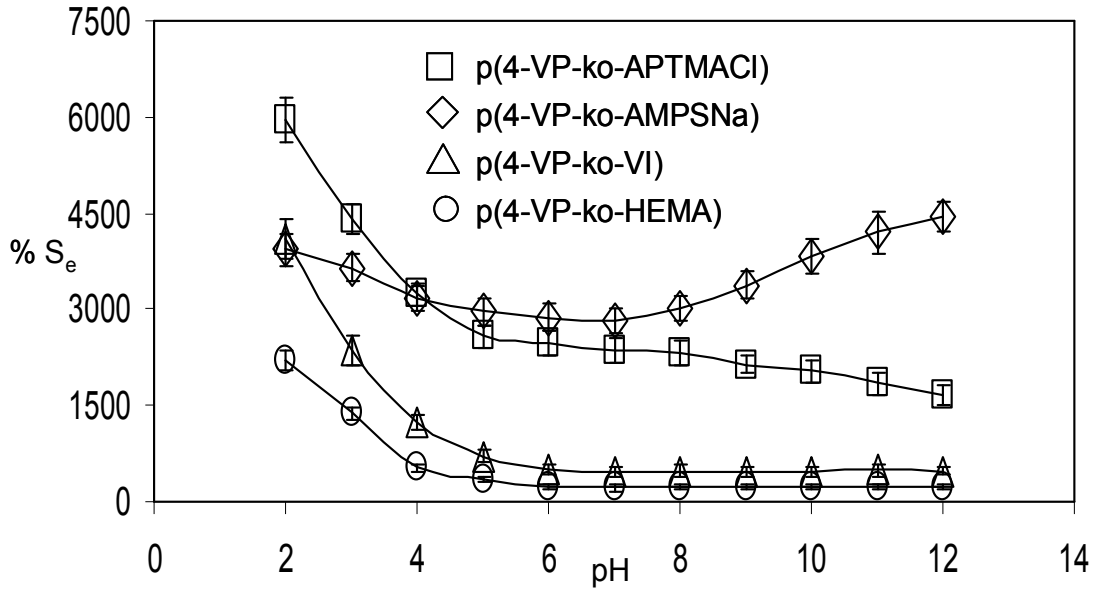
incelenmiştir. Şekil 4.13 (a)'da görüldüğü gibi  $p(\text{APTMACl}) > p(\text{AMPSNa}) > p(\text{VI}) > p(\text{HEMA})$  sıralamasına göre su tutan makrojellerden molce % 0,5 oranda çapraz bağlı olarak sentezlenen iyonik  $p(\text{APTMACl})$  ve  $p(\text{AMPSNa})$  makrojelleri saf suda sırasıyla (kütlece) %  $9214 \pm 478$  ve %  $8762 \pm 348$  oranlarında yaklaşık 250 dakikada şişmektedir. % 1 oranında çapraz bağlı olarak sentezlenen  $p(\text{VI})$  makrojeli ve molce % 0,1 çapraz bağ oranında sentezlenen  $p(\text{HEMA})$  makrojeli ise sırasıyla (kütlece) %  $297 \pm 15$  ve %  $107 \pm 10$  oranlarında ve yaklaşık 500 dakikada şişmektedir. Şekil 4.13 (b)'de ise molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş kopolimerik makrojellerin saf suda kütlece şişme miktarları verilmiştir. Homopolimerik makrojellerin şişme oranları ve sıralaması yukarıda verilen sıralamaya benzer şekilde şişme davranışı göstermiştir. Buna göre  $p(4\text{-VP-ko-APTMACl})$ ,  $p(4\text{-VP-ko-AMPSNa})$ ,  $p(4\text{-VP-ko-VI})$  ve  $p(4\text{-VP-ko-HEMA})$  makrojellerinin 1:1 kopolimerleri saf suda sırasıyla %  $4741 \pm 236$ , %  $3111 \pm 134$ , %  $407 \pm 18$  ve %  $208 \pm 11$  oranlarında şişmektedir. APTMACl ve AMPSNa monomerleri ile sentezlenmiş 4-VP esaslı kopolimerler yaklaşık 300 dakikada ve hızlıca denge şişme değerine ulaşırken, VI ve HEMA ile 1:1 mol oranlarında sentezlenen kopolimerik makrojeller ise homopolimerlerine göre daha kısa sürede ve daha fazla oranlarda su tutabilmektedir.

pH duyarlı 4-VP'in kopolimerik yapıya girmesi ile sentezlenen tüm kopolimerik makrojeller ( $p(4\text{-VP-ko-APTMACl})$ ,  $p(4\text{-VP-ko-AMPSNa})$ ,  $p(4\text{-VP-ko-VI})$  ve  $p(4\text{-VP-ko-HEMA})$ ) düşük pH'lar için duyarlı olmuştur. Buna göre Şekil 4.14 incelendiğinde  $p(4\text{-VP-ko-VI})$  ve  $p(4\text{-VP-ko-HEMA})$  pH 2-5 aralığında pH duyarlı iken iyonik kopolimerler  $p(4\text{-VP-ko-APTMACl})$  ve  $p(4\text{-VP-ko-AMPSNa})$  pH 2-5 ve 8-12 aralığında pH duyarlıdır.



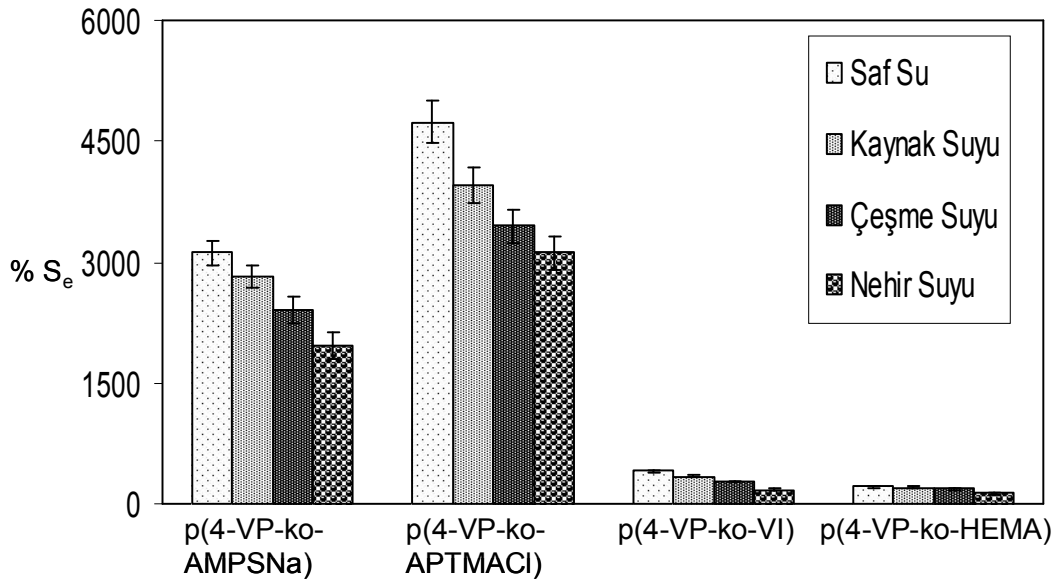


Şekil 4. 13. (a) Çapraz bağlı p(APTMACl), p(AMPSNa), p(VI) ve p(HEMA) makrojellerine ait zamana bağlı (kütlece %) şişme karakterizasyonu. (b) Çapraz bağlı p(4-VP-ko-APTMACl), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1 mol oranlarında sentezlenmiş) makrojellerine ait zamana bağlı (kütlece %) şişme karakterizasyonu.



Şekil 4. 14. Çapraz bağlı p(4-VP-ko-APTMACl), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1 mol oranlarında sentezlenmiş) makrojellerine ait pH şişme değerleri.

Daha çok çevresel uygulamalar ve sulu ortamdan organik ya da inorganik kirleticilerin absorpsiyonu amacıyla hazırlanan kopolimerik makrojellerin kirlilik bulunabilecek değişik sulu ortamlarda şişebilme özellikleri göstermesi istenir. Bu amaçla saf suyun yanı sıra doğal kaynak suyu, çeşme ve nehir sularında denge şişme değerleri ölçülen makrojellerden p(4-VP-ko-AMPSNa) için sırasıyla denge şişme değerleri %  $3111 \pm 134$ , %  $2817 \pm 135$ , %  $2408 \pm 158$  ve %  $1966 \pm 161$  dir. Yine p(4-VP-ko-APTMAcI) makrojeli için değişik sulu ortamlarda maksimum denge şişme değerleri sırasıyla %  $4741 \pm 236$ , %  $3963 \pm 221$ , %  $3445 \pm 198$  ve %  $3112 \pm 219$  dur. İyonik esaslı kopolimerlere göre daha az şişen p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojellerinden p(4-VP-ko-VI) makrojeli için %  $407 \pm 18$ , %  $338 \pm 12$ , %  $279 \pm 10$  ve %  $172 \pm 8$  olan şişme değerleri p(4-VP-ko-HEMA) makrojeli için sırasıyla %  $208 \pm 11$ , %  $200 \pm 10$ , %  $186 \pm 11$  ve %  $128 \pm 13$  dür.

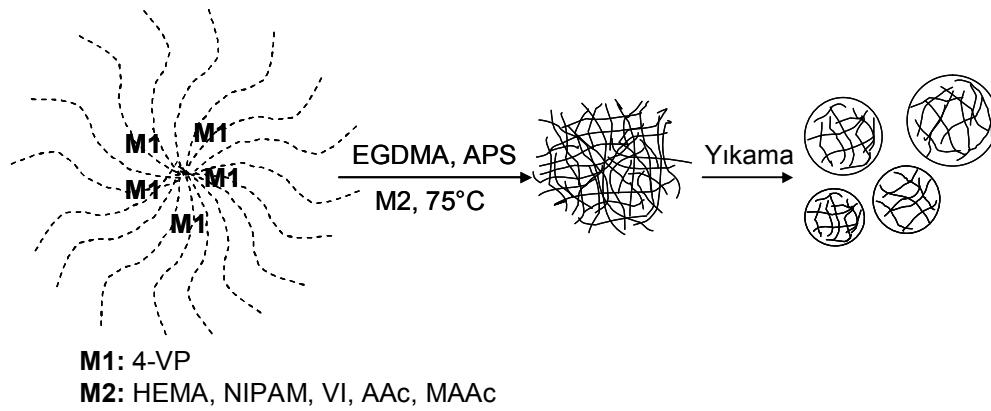


Şekil 4. 15. Molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş çapraz bağlı p(4-VP-ko-APTMAcI), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojellerine ait pH şişme değerleri.

#### 4. 2. 2. P(4-VP) Esaslı Kopolimerik Mikrojjellerin Karakterizasyonu

P(4-VP) esaslı pH ve sıcaklık duyarlı kopolimerik mikrojjellerin sentezine ait şematik gösterim Şekil 4.16'da verilmiştir. Öncelikle p(4-VP) esaslı olmak üzere NIPAM, HEMA, AAc, MAAc ve VI monomerleri kullanılarak yapısında değişik özellikler barındıran çekirdek-kabuk mikrojjeller sentezlenmiştir. Sentezlenen p(4-VP-ko-NIPAM), p(4-VP-ko-HEMA), p(4-VP-ko-AAc), p(4-VP-ko-MAAc) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojjellerinde seçilen

ve sentez sırasında kabuk olarak sarılacak olan monomerler belirli özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Bu özelliklere göre biyomedikal alanlarda ilaç salım sistemi olarak uygulama olanağı olan sıcaklık duyarlı NIPAM, biyouyumlu özelliğinde dolayı HEMA seçilmiştir. Genelde AAc ve MAAC gibi anyonik grup içeren hidrojeller metal iyon absorpsiyonu ya da mikrojel ağ yapılarında metal nanopartikül/nanokümler hazırlamak için kullanılabilirler. Absorblanan metal iyonları  $\text{NaBH}_4$  gibi bir indirgeyici ile indirgenerek metal nanokümler sentezlenebilir. Yapısında karboksilli asit grupları içeren ve pH duyarlı AAc, MAAC'in yanı sıra hem 4-VP'e göre daha hidrofilik olan hemde Cu iyonları seçimli olan ve kuarternize edilebilen VI'de kopolimerik mikrojellerin sentezi için kullanılmıştır.

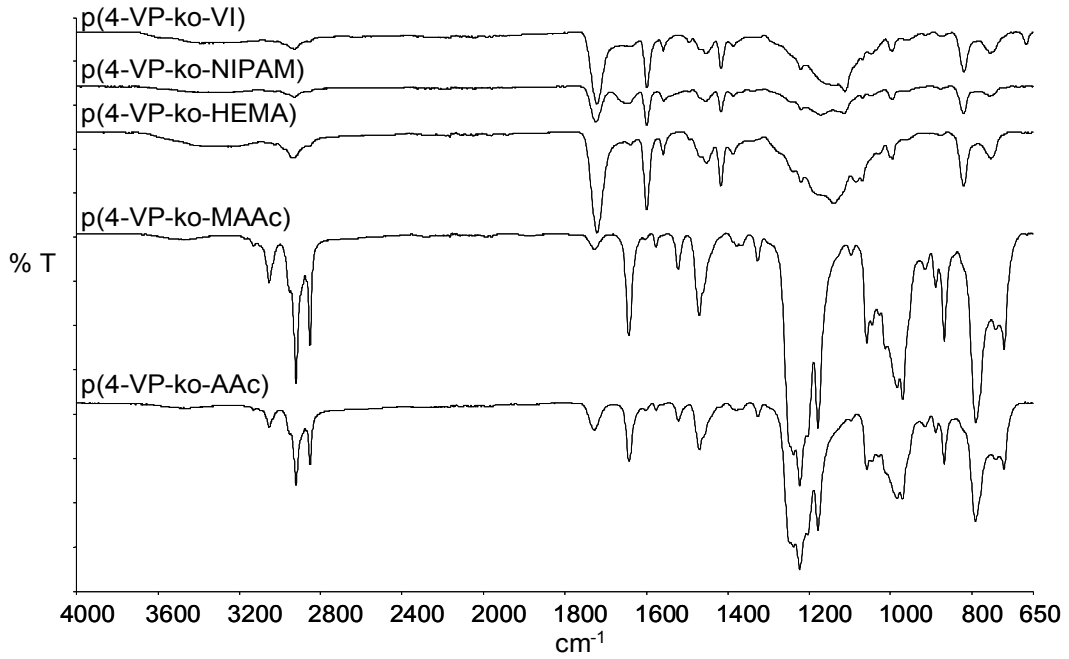


Şekil 4. 16. P(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojellerin sentezine ait şematik gösterim.

Sentezlenen kopolimerik mikrojellerin Şekil 4.17'de verilmiş FT-IR spektrumları incelendiğinde  $1598 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1557 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler 4-VP'e ait aromatik halka gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.1). P(4-VP-ko-NIPAM)'in FT-IR spektrumunda  $1598 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1557 \text{ cm}^{-1}$ 'de 4-VP'e ait piklerin ve aynı zamanda  $1643 \text{ cm}^{-1}$ 'de NIPAM'in amit grubuna ait C=O pikinin görülmesi kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. P(4-VP-ko-HEMA)'nın FT-IR spektrumunda  $3369 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik HEMA'nın O-H gerilme titreşimine aittir. P(4-VP-ko-AAc) ve p(4-VP-ko-MAAC) mikrojellerinin FT-IR spektrumlarında ise  $1642 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik karboksilli asitin C=O gerilmesine,  $3052 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik C-H gerilmesine aittir. Bu piklerin yanında  $2920 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler ise alifatik C-H gerilmesine aittir. Elde edilen FT-IR spektrumu sonuçlarına göre p(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojellerin oluştuğu söylenebilir.

Monomer miktarlarına göre molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş p(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojellere ait çap, heterojenlik indeks ve zeta potansiyel değerleri Çizelge

5'de verilmiştir. Çizelgeye göre anyonik karakterli AAc ve MAAC ile sentezlenen kopolimer mikrojellerin zeta potansiyelleri sırasıyla  $-18,2 \pm 2,3$  ve  $-20,3 \pm 1,7$  mV'dur. P(4-VP) mikrojellerinin zeta potansiyelleri  $1,8 \pm 0,4$  mV (Şekil 4.18) olduğu için sentezlenen mikrojellerde çekirdek 4-VP, kabuk ise diğer fonksiyonlu monomerce daha zengindir (NIPAM, VI, HEMA, AAc, MAAC). Çizelgeye göre yapıya iyonik karakterli monomerlerin girmesi mikrojel boyutunu büyütürken yapısında iyonik olmayan NIPAM ve HEMA'nın bulunduğu mikrojellerin sulu ortamdaki şişmiş haldeki boyutları nispeten daha küçük olmuştur (Sahiner ve ark., 2011b,d).



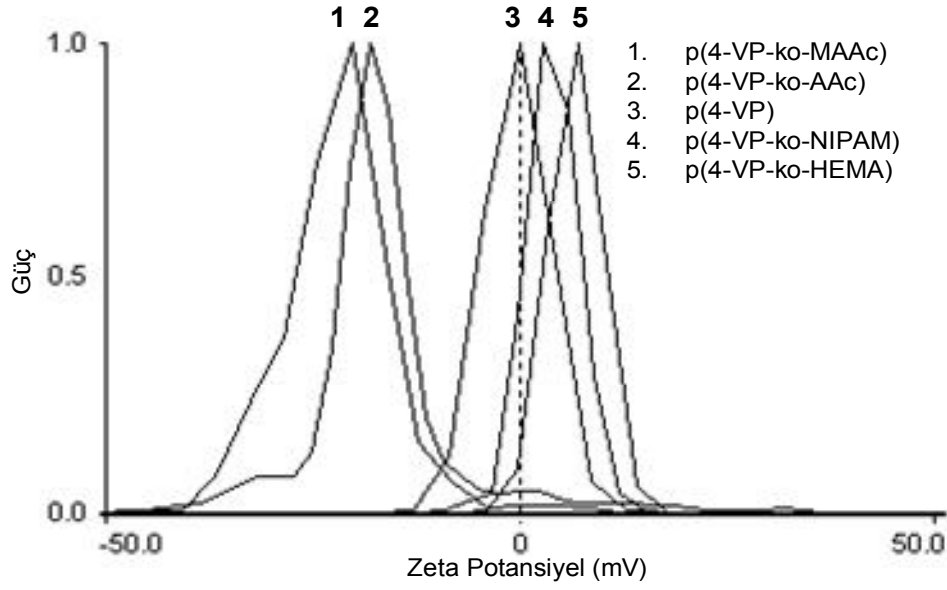
Şekil 4. 17. P(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojellere ait FT-IR spektrumu.

Çizelge 5: P(4-VP) esaslı mikrojellerin partikül boyut ve zeta potansiyel değerleri

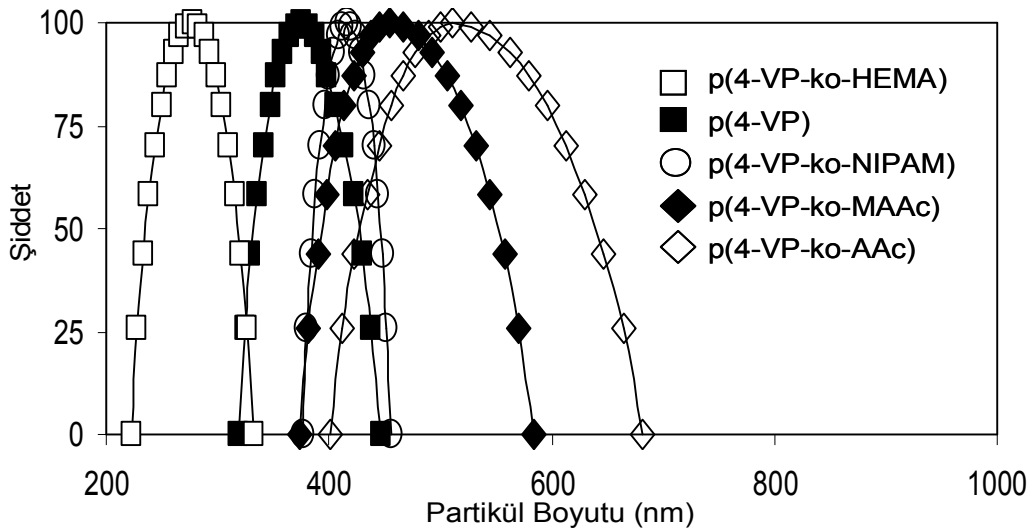
Mikrojel	Çap (nm)	Heterojenlik indeksi	Zeta Potansiyel (mV)
p(4-VP)*	$376 \pm 6$	0,172	$1,8 \pm 0,4$
p(4-VP-ko-NIPAM)**	$416 \pm 9$	0,114	$2,4 \pm 0,7$
p(4-VP-ko-VI)**	$588 \pm 18$	0,182	$1,1 \pm 0,3$
p(4-VP-ko-HEMA)***	$277 \pm 5$	0,139	$4,9 \pm 1,1$
p(4-VP-ko-AAc)***	$454 \pm 12$	0,152	$-18,2 \pm 2,3$
p(4-VP-ko-MAAc)***	$511 \pm 15$	0,148	$-20,3 \pm 1,7$

Reaksiyon Şartları: \*4VP= 2,680 mmol \*\*4VP= 1,563 mmol \*\*\*4VP= 1,340 mmol, 30 mL 0,1 M SDS, % 10 EGDMA, % 1 APS.

P(4-VP) kopolimerik mikrojellerin partikül boyut dağılımlarını ayrıntılı olarak inceleyecek olursak, molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş p(4-VP-ko-NIPAM), p(4-VP-ko-VI), p(4-VP-ko-HEMA), p(4-VP-ko-AAc) ve p(4-VP-ko-MAAc) için sırasıyla Şekil 4.19’da verildiği gibi  $416 \pm 9$  nm,  $588 \pm 18$ ,  $277 \text{ nm} \pm 5$ ,  $454 \pm 12$  nm ve  $511 \pm 15$  nm dir. Şekil 4.19’a göre iyonik olmayan monomerlerin kullanması ile sentezlenen mikrojeller ortalama partikül boyut dağılımı bakımından daha monodispers özellik gösteriyor iken yapısında iyonik monomerlerin bulunduğu mikrojellerin partikül boyut dağılımı daha geniş bir aralığı kapsamaktadır.



Şekil 4. 18. Molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş p(4-VP) esaslı mikrojellere ait zeta potansiyel değerleri (30 mL 0,1 M SDS, % 10 EGDMA, % 1 APS).



Şekil 4. 19. Molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş p(4-VP) esaslı mikrojellere partikül boyut dağılımı (30 mL 0,1 M SDS, % 10 EGDMA, % 1 APS).

P(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojenlerin sentezlenmesi için molce 1:1 oranında monomerler kullanılmasına karşın monomer besleme miktarının ve çapraz bağ oranının değiştirilmesi ile sentezlenen partiküllerin boyutları ve reaksiyonların verimleri değişmiştir. Çizelge 6'da verilen değerler incelendiğinde monomerin başlangıç miktarının azaltılması sentezlenen mikrojenin sulu ortamdaki ortalama partikül boyut dağılımının düşmesine sebep olmuştur. Aynı zamanda çapraz bağ oranının azalması da mikrojenlerin boyutlarının azalmasına sebep olmuştur. Partikül boyutunun azalmasının yanında hem monomer besleme miktarının hemde çapraz bağ oranının azaltılması reaksiyonun verimini de düşürmüştür.

Çizelge 6: Değişik çapraz bağ oranı ve monomer miktarları ile sentezlenen 4-VP esaslı mikrojenlere ait özellikler

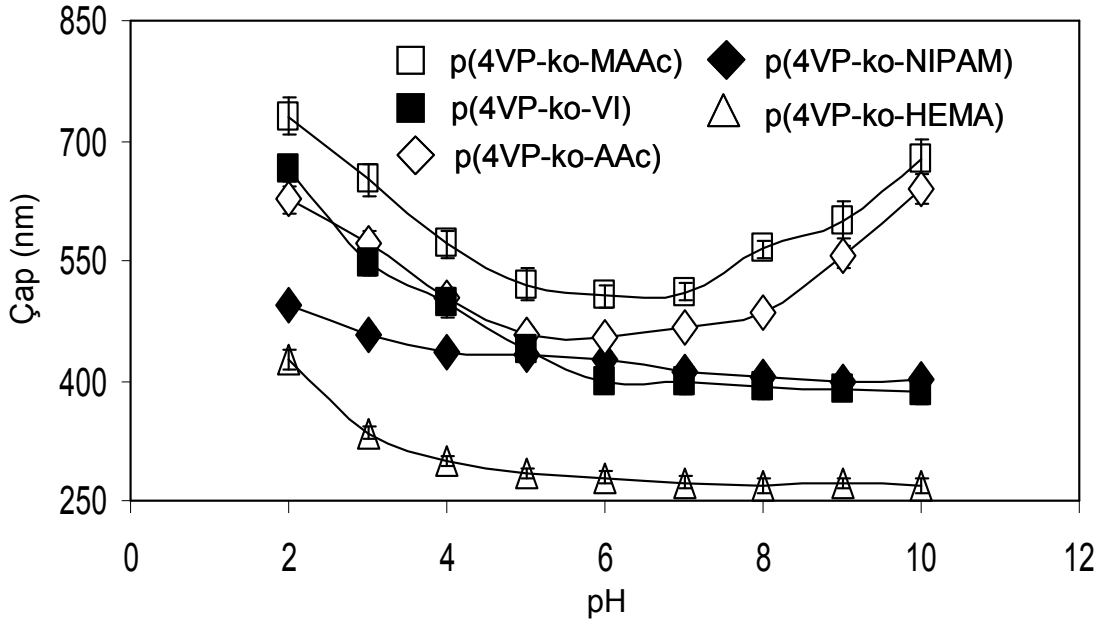
4-VP (mmol)	NIPAM (mmol)	HEMA (mmol)	AAc (mmol)	MAAc (mmol)	VI (mmol)	X (%)	Çap (nm)	Verim (%)
1,787	1,787	-	-	-	-	10	608 ± 14	67,6 ± 2,9
1,787	1,787	-	-	-	-	5	497 ± 11	39,9 ± 3,8
1,563	1,563	-	-	-	-	10	416 ± 9	36,1 ± 3,6
1,563	1,563	-	-	-	-	5	286 ± 4	10,8 ± 1,1
1,340	1,340	-	-	-	-	10	297 ± 7	18,3 ± 1,9
1,340	1,340	-	-	-	-	5	-	-
1,787	-	1,787	-	-	-	10	519 ± 16	60,1 ± 4,3
1,787	-	1,787	-	-	-	5	401 ± 11	32,7 ± 5,3
1,340	-	1,340	-	-	-	10	277 ± 5	41,3 ± 3,7
1,340	-	1,340	-	-	-	5	-	-
1,787	-	-	1,787	-	-	10	688 ± 29	87,6 ± 4,8
1,787	-	-	1,787	-	-	5	493 ± 18	66,5 ± 7,5
1,340	-	-	1,340	-	-	10	454 ± 12	73,2 ± 6,3
1,340	-	-	1,340	-	-	5	368 ± 8	39,7 ± 3,2



1,787	-	-	-	1,787	-	10	747 ± 11	75,6 ± 5,5
1,787	-	-	-	1,787	-	5	481 ± 10	40,3 ± 3,0
1,340	-	-	-	1,340	-	10	511 ± 15	63,8 ± 3,7
1,340	-	-	-	1,340	-	5	367 ± 16	39,2 ± 4,2
1,787	-	-	-	-	1,787	10	419 ± 15	33,7 ± 3,9
1,787	-	-	-	-	1,787	5	352 ± 13	11,5 ± 4,1

Reaksiyon Şartları: 30 mL 0,1 M SDS, % 1 APS, 75 °C).

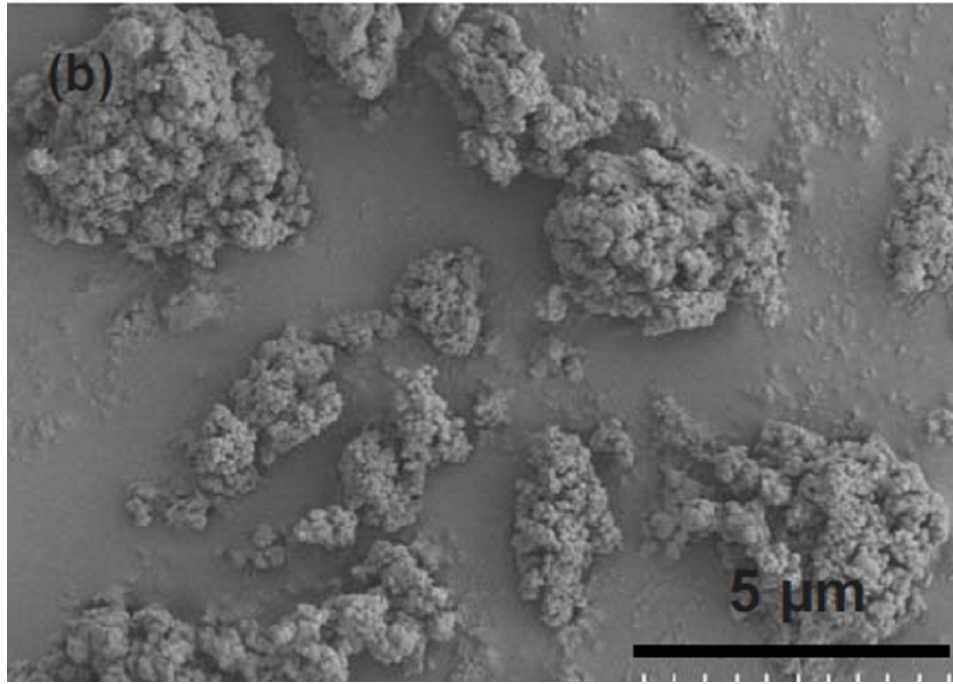
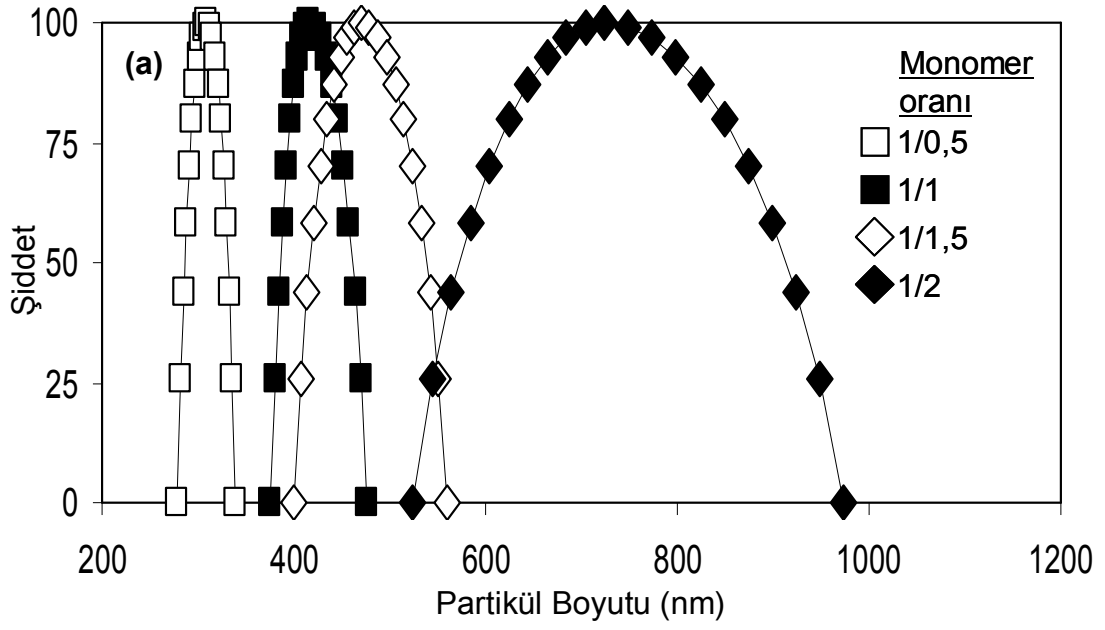
Şekil 4.20’de verildiği gibi pH duyarlı 4-VP monomerinin yapıda bulunması sebebiyle sentezlenen çekirdek-kabuk mikrojeller pH duyarlıdır. Yapıya pH duyarlı olmayan monomerlerin (HEMA, NIPAM) katılması ile sentezlenen p(4-VP-ko-HEMA) ve p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojelleri ise 4-VP’den dolayı sadece pH 2-5 aralığında pH duyarlı olurlar. 0,01 M KNO<sub>3</sub> çözeltisinde boyutları sırasıyla 277 ± 5 nm ve 416 ± 9 nm olan p(4-VP-ko-HEMA) ve p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerin pH 2’deki çapları ise 427 ± 12 nm ve 493 ± 10 nm olmuştur. İyonik monomerlerce (AAc, MAAC) zengin kabuk yapıların olduğu mikrojellerde ise hem asidik hem bazik pH’lara duyarlı mikrojeller elde edilmiştir. Şekil 4.20’de gösterildiği gibi p(4-VP-ko-MAAC) için pH 2’de 730 ± 24 nm olan partikül boyutu pH 7’ye doğru azalmakta ve pH 7’nin üstünde artarak pH 10’da 676 ± 27 nm’ye çıkmıştır. Aynı durum p(4-VP-ko-AAc) içinde geçerlidir. Buna göre (4-VP-ko-AAc) mikrojelleri pH 2’de 626 ± 18 nm boyutlarında iken, pH 10’da 640 ± 17 nm boyutundadır. P(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin pH davranışları ise aynen p(4-VP) mikrojellerine benzemektedir. pH 6-10 aralığında ortalama 390 nm olan mikrojeller ortama asit ilavesi ile protonlanarak şişmekte ve pH 5’de 438 ± 16 nm, pH 4’de ise 496 ± 18 nm boyutlarına ulaşmıştır. Mikrojellerin boyutları pH’ın daha da azalması ile pH 3 ve pH 2’de sırasıyla 546 ± 14 nm ve 644 ± 16 nm olmuştur (Sahiner ve ark., 2011b,d).



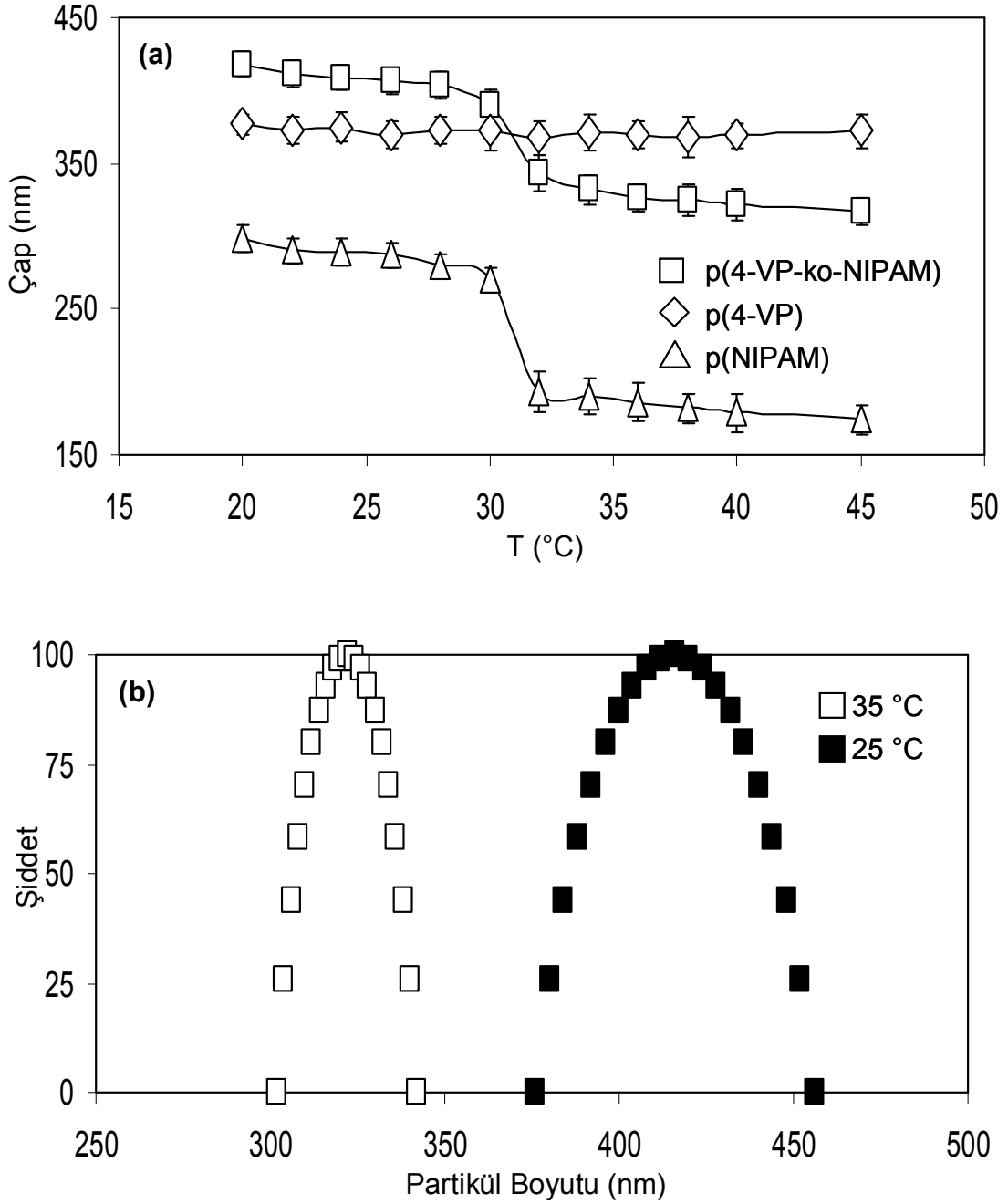
Şekil 4. 20. Çizelge 4’de verilen şartlara göre sentezlenmiş p(4-VP) esaslı mikrojellerin boyutları üzerinde pH etkisi.

Sıcaklık duyarlı bir yapıya sahip olan NIPAM’in yanı sıra pH duyarlı 4-VP monomerinden dolayı sentezlenen 4-VP çekirdek NIPAM kabuk yapısına sahip mikrojeli hem sıcaklık hemde pH duyarlı olmuştur. Şekil 4.21 (a)’da görüldüğü gibi 4-VP miktarı sabit tutulup (1,563 mmol) NIPAM miktarı 4-VP’in mol miktarına göre molce yarısından (0,781 mmol) molce 2 katına (3,126 mmol) arttırıldığında partikül boyutu sırasıyla  $307 \pm 10$  nm,  $416 \pm 9$  nm,  $470 \pm 13$  nm ve  $724 \pm 39$  nm olmuştur. Bunun yanında değişik mol oranlarında hazırlanmış p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerinde NIPAM miktarının artması ile partikül boyut dağılım aralığı da artmıştır. Kabuk polimer olarak da adlandırılabilen NIPAM miktarının arttırılması reaksiyon veriminin de  $\% 31,4 \pm 4,2$ ’den  $\% 76,8 \pm 4,4$ ’e çıkmasını sağlamıştır. Şekil 4.21 (b)’de görüldüğü gibi çözelti ortamında ortalama partikül boyutu  $416 \pm 9$  nm olan p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojelleri kuru halde küresel forma yakın, çapları yaklaşık 200 nm ve çökmüş formdadır.

P(4-VP) mikrojelleri sıcaklık duyarlı değildir. Şekil 4.22 (a ve b)’ye göre molce % 10 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanmış p(NIPAM) mikrojellerinin ortalama partikül boyutları  $25^\circ\text{C}$ ’de  $289 \pm 8$  nm iken  $34^\circ\text{C}$ ’de  $199 \pm 12$  nm’ye düşmüştür. Yine 4-VP ve NIPAM monomerlerinin molce 1:1 oranında kullanılması ile hazırlanmış p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerinin ortalama partikül boyutları ise sıcaklığın arttırılması ile  $412 \pm 9$  nm’den  $332 \pm 11$  nm’ye azalmış yani mikrojeller büzülmüştür (Sahiner ve ark., 2011d).



Şekil 4. 21. (a) Farklı monomer besleme oranlarında sentezlenmiş p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımı (b) p(4-VP-ko-NIPAM) (1:1) mikrojellerine ait SEM görüntüsü.



Şekil 4. 22. (a) P(4-VP), p(NIPAM) ve p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerinin partikül boyut dağılımlarında sıcaklık etkisi. (b) Molce 1:1 oranlarda hazırlanmış p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerinin değişik sıcaklıklardaki ortalama partikül boyut dağılımı (15 mL 0,1 M SDS, % 10 X, 1,563 mmol 4-VP, % 1 APS).

Çekirdek-kabuk türünde sentezlenmiş kopolimerik mikrojellerin monomer besleme oranları sentez aşamasında değiştirilerek hem çekirdekteki mikrojelin hemde kabuktaki mikrojelin miktarı ve ortalama partikül boyutu değiştirilebilir. Çizelge 7’de verildiği gibi

4-VP esaslı olmak üzere NIPAM, HEMA, AAc ve MAAC monomerleri kullanılarak sentezlenen kopolimerik mikrojellerde 4-VP oranı (her bir kopolimerde farklı olmak üzere) sabit tutularak diğer monomerin molce oranı arttırılmıştır. Böylece Çizelge 7’den de görüleceği gibi 4-VP’in üzerine sarılan kopolimerin kalınlığının arttığı mikrojelin çapının artması ile belirlenmiştir. Bunun yanında ortamdaki monomer ya da monomerlerin miktarlarının artması reaksiyonun verimini de arttırmıştır (Sahiner ve ark., 2011d).

Çizelge 7: Değişik monomer besleme oranlarında sentezlenen kopolimerik mikrojellere ait ortalama mikrojel boyutu ve verimleri

4-VP (mmol)	NIPAM (mmol)	HEMA (mmol)	AAc (mmol)	MAAc (mmol)	Monomer oranı	Çap (nm)	Verim (%)
1,563	0,781	-	-	-	1:0,5	307 ± 10	31,4 ± 4,2
1,563	1,563	-	-	-	1:1	416 ± 9	36,1 ± 3,6
1,563	2,344	-	-	-	1:1,5	470 ± 13	59,2 ± 6,2
1,563	3,126	-	-	-	1:2	724 ± 39	76,8 ± 4,4
1,340	-	0,670	-	-	1:0,5	183 ± 8	27,7 ± 2,8
1,340	-	1,340	-	-	1:1	277 ± 5	41,3 ± 3,7
1,340	-	2,010	-	-	1:1,5	393 ± 7	59,8 ± 3,2
1,340	-	-	0,670	-	1:0,5	357 ± 11	64,8 ± 5,9
1,340	-	-	1,340	-	1:1	454 ± 12	73,2 ± 6,3
1,340	-	-	2,010	-	1:1,5	544 ± 18	81,6 ± 4,9
1,340	-	-	-	0,670	1:0,5	347 ± 19	50,2 ± 5,2
1,340	-	-	-	1,340	1:1	511 ± 15	63,8 ± 3,7
1,340	-	-	-	2,010	1:1,5	682 ± 17	71,7 ± 7,3

Reaksiyon Şartları: 15 mL 0,1 M SDS, % 10 X, % 1 APS.

Kopolimerik mikrojellerin sentezinde ortalama mikrojel boyutu üzerinde değişik parametreler etkili olmuştur. Bunlardan SDS derişiminin artması ortalama mikrojel

boyutunu azaltırken monomer derişiminin arttırılması ile ortalama mikrojel boyutu artmıştır. Mikrojellerin ortalama partikül boyutunu etkileyen diğer bir faktörde çapraz bağ oranıdır. Çapraz bağ oranının azaltılması ortalama mikrojel boyutu ve reaksiyon verimini azaltırken çapraz bağ oranının arttırılması her ikisinin de artmasına sebep olmuştur. Ancak apraz bağ oranının izelge 8’de görüldüğü gibi belirli oranlarında üzerine çıkması ile mikrojel oluşumunu engellemekte ve reaksiyon sonucu makrojel oluşumuna sebep olmuştur (Sahiner ve ark., 2011d).

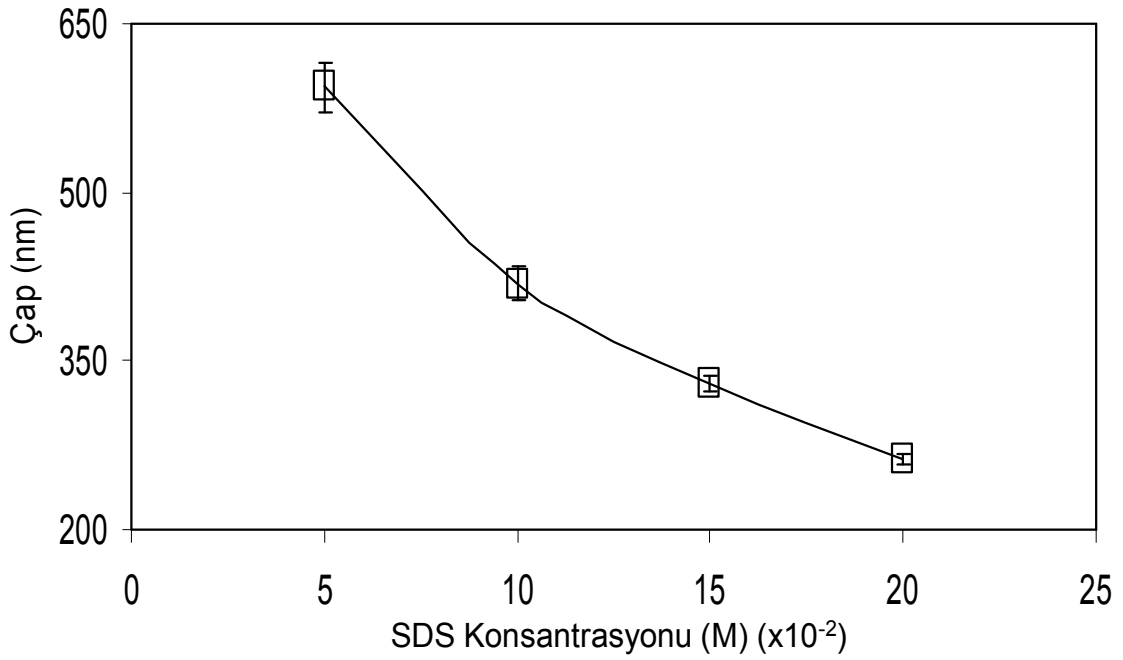
Çizelge 8: 4-VP esaslı mikrojellerin jelleşme çapraz bağ oran ve şartları

4-VP (mmol)	NIPAM (mmol)	HEMA (mmol)	AAc (mmol)	MAAc (mmol)	X (%)	ap (nm)	Jelleşme apraz bağ oranı
1.787	1,787	-	-	-	10	608 ± 14	% 20
1.787	-	1,787	-	-	10	519 ± 16	% 25
1.787	-	-	1,787	-	10	688 ± 29	% 20
1.787	-	-	-	1,787	10	747 ± 11	% 15

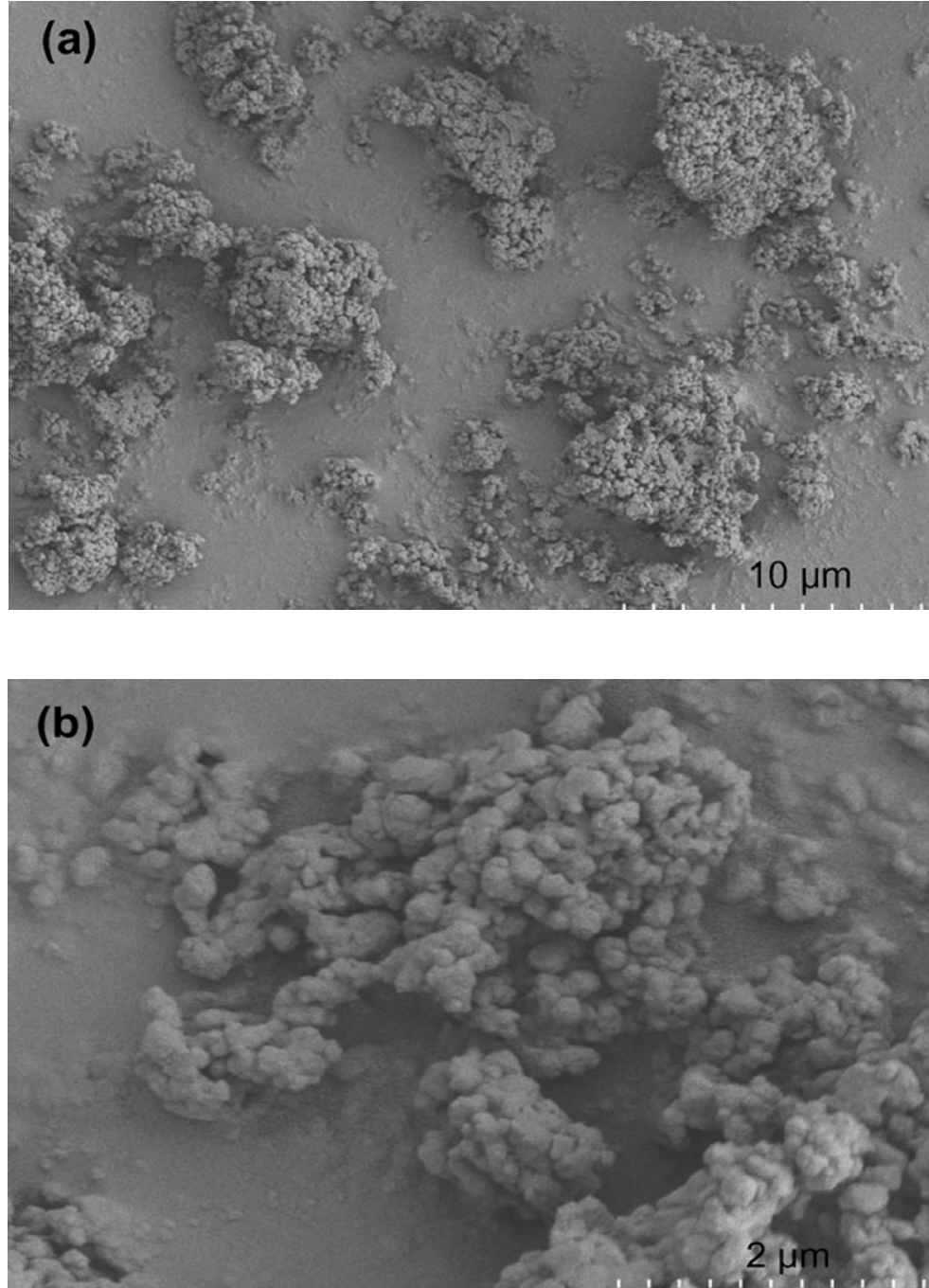
Reaksiyon Şartları: 15 mL 0,1 M SDS, % 1 APS.

P(4-VP-ko-VI) mikrojelleri diğer kopolimerik mikrojeller gibi su yağ mikroemülsiyon sisteminde 10 % EGDMA kullanılarak Şekil 4.16’da gösterildiği gibi sentezlenmiştir (Sahiner ve Ozay, 2011b). 4-VP pH duyarlı kısmen hidrofobik monomerdir. P(4-VP) homopolimer halinde ve 10 % EGDMA kullanılarak sentezlediğinde 376 ± 6 nm çapında % 64,3 ± 5,8 verimle sentezlenmiştir. Bunun yanında p(VI) mikrojelleri aynı şartlarda sentezlendiğinde % 57,0 ± 4,8 verimde ve 588 ± 18 nm çapındadır. Üzerinde nükleofilik iki azot atomu içeren kısmen daha hidrofilik VI’ün mikrojinin yapısına girmesiyle elde edilen p(4-VP-ko-VI) mikrojelleri homopolimer p(4-VP) mikrojellerine oranla sulu ortamda daha fazla şişmektedir. Çalışma kapsamında değişik monomer besleme oranlarında her iki monomerden 2,64 mmol, 2,20 mmol ve 1,76 mmol kullanılarak sentezlenen p(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin boyutları ve verimleri sırasıyla 1056 ± 58 nm (verim= % 71,7 ± 6,3), 586 ± 17 nm (verim= % 53,1 ± 4,0) ve 419 ± 15 nm (verim= % 33,7 ± 3,9) dir. P(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin sentezine SDS özeltisi konsantrasyonun etkisinin belirlenebilmesi için monomer miktarları sabit (1,762 mmol) tutularak SDS özeltisi konsantrasyonu 0,05-0,20 M’lar arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.23’de görüldüğü gibi SDS konsantrasyonu arttıkça sentezlenen p(4-VP-ko-VI)

mikrojellerinin boyutları küçülmüş ve reaksiyon verimleri azalmıştır. Artan SDS konsantrasyonuna göre mikrojellerin ortalama çapları ve verimleri sırasıyla  $594 \pm 22$  nm (verim= %  $54,2 \pm 5,1$ ),  $419 \pm 15$  nm (verim= %  $33,7 \pm 3,9$ ),  $329 \pm 7$  nm (verim= %  $28,0 \pm 3,6$ ) ve  $263 \pm 5$  nm (verim= %  $17,1 \pm 2,2$  %) olarak elde edilmiştir. Elde edilen p(4-VP-ko-VI) mikrojellerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.24'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre molce 1:1 oranlarında sentezlenen p(4-VP-ko-VI) mikrojelleri kuru halde yaklaşık 200-250 nm boyutlarında küresel forma yakın ve çökmüş haldedir (Sahiner ve Ozay, 2011b).



Şekil 4. 23. P(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin sentezinde SDS konsantrasyonu etkisi (molce % 10 EGDMA, % 1 APS, 1,762 mmol 4-VP ve VI, 15 mL SDS).



Şekil 4. 24. P(4-VP-ko-VI) mikrojellerine ait değişik büyütme oranları ile alınmış SEM görüntüleri (a ve b) (molce % 10 EGDMA, % 1 APS, 1,762 mmol 4-VP ve VI, 15 mL SDS).

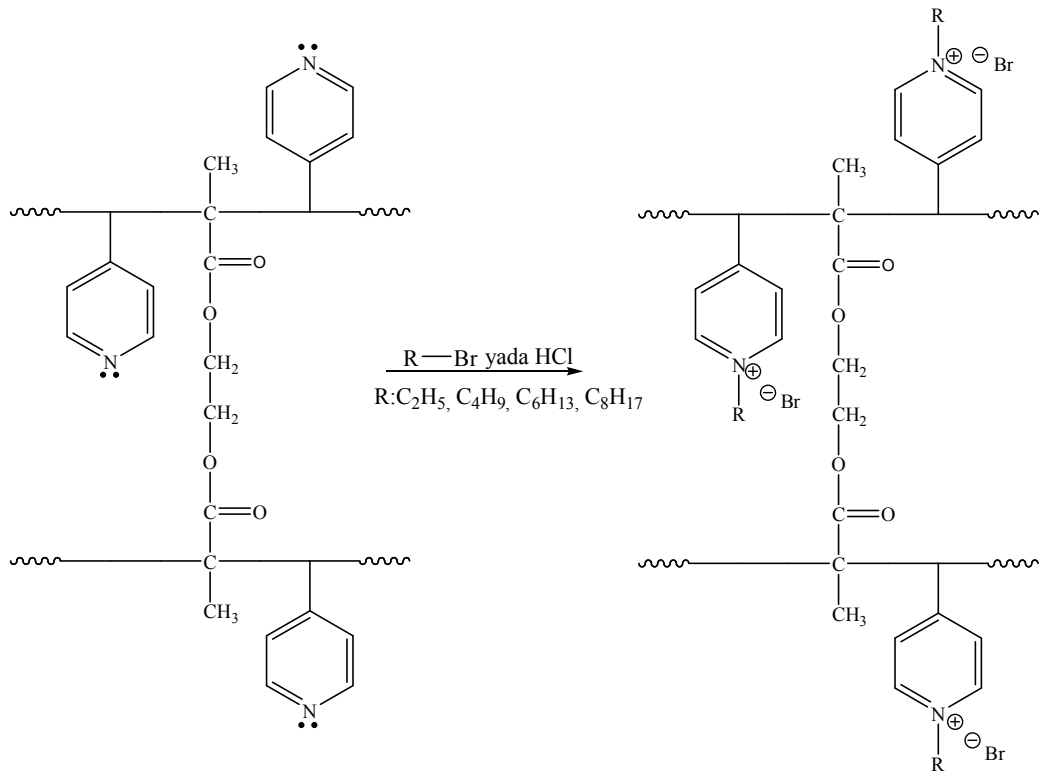
#### 4. 3. Kuarternize Makrojel ve Mikrojellerin Karakterizasyonu

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi p(4-VP) esaslı polimerik hidrojel yapılarında yük bulundurmazlar. Ancak piridin halkasında olan azot atomunda ortaklanmamış elektron bulundururlar. Bu özelliklerinden dolayı makrojel ya da mikrojel



polimerik halde bile uygun kuarternizasyon ajanları ile oda sıcaklığında *N*-alkil kuarternize halde yapılarında değişik uygulama alanlarında kullanılabilir pozitif yük oluştururlar. Burada kuarternizasyon bileşiğinin yapısında alkil zinciri üzerinde brom ya da klor gibi kolaylıkla reaksiyon verebilen bir halojenin olması yeterlidir.

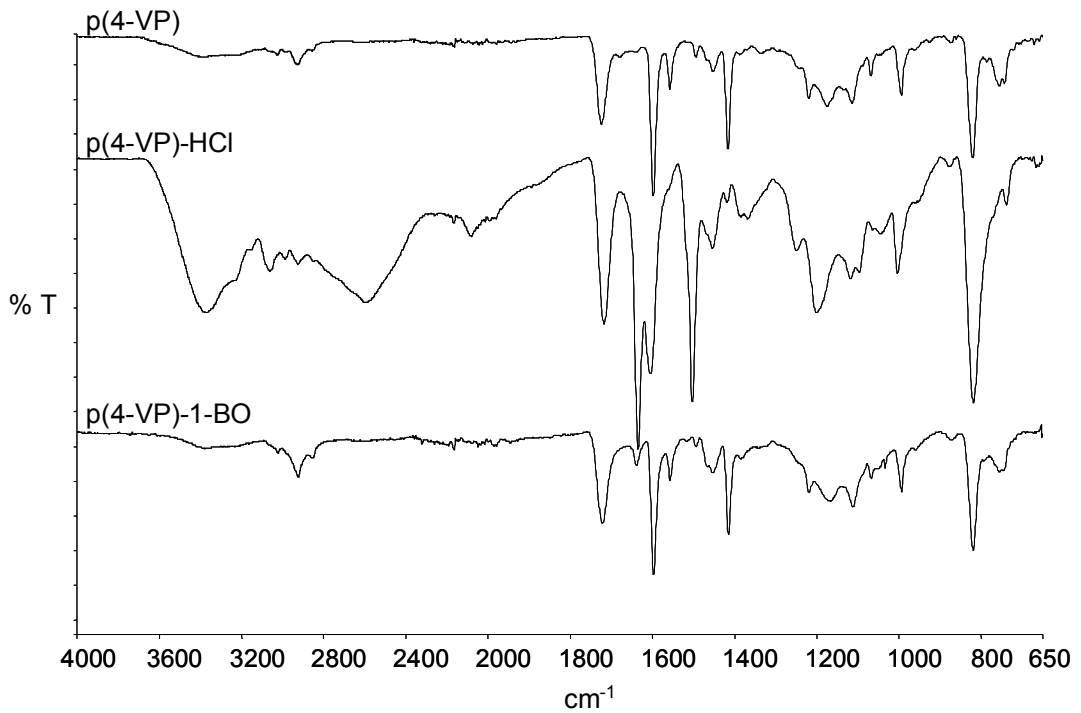
Bu amaçla p(4-VP) makrojel ya da mikrojelere değişik zincir uzunluğuna sahip (R= 2, 4, 6, 8) bromo alkanlar ile Şekil 4.25’de gösterildiği gibi kuarternize edilmiştir. Bromo alkanların yanı sıra HCl ile de kuarternize edilen p(4-VP) makro ve mikrojelere değişik uygulamalar (çevre, biyomedikal ve katalizör) için kullanılmıştır (Sahiner, 2009; Ozay ve ark., 2010a; Sahiner ve ark., 2011a-d).



Şekil 4. 25. P(4-VP) esaslı makrojel ve mikrojelere modifikasyonu ile kuarternizasyon reaksiyonunun şematik gösterimi.

Kuarternizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen kuarternize p(4-VP) mikrojelere ait bazı ürünlerinin (p(4-VP)-HCl ve p(4-VP)-1-BO) FT-IR spektrumu Şekil 4.26’da verilmiştir. P(4-VP) mikrojelere HCl ile kuarternize edilmesi ile elde edilen p(4-VP)-HCl mikrojelere FT-IR spektrumunda, kuarternizasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesi olan ve R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> gruplarına özgü 3600–2400 cm<sup>-1</sup> aralığındaki geniş bant pridinyum katyonundaki N-H gerilmesine aittir. P(4-VP)-HCl mikrojelere pikleri ile

kuarternize edilmemiş p(4-VP) mikrojuellerinin FT-IR spektrumundan ayirt edilebilecek bir diğer pikde 1631  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen N-H eğilme titreşimine ait piktir. Bromo alkanlarla kuarternize edilen mikrojuellerin FT-IR spektrumları hemen hemen aynıdır. Şekil 4.26'da sekiz karbon sayısıyla sadece en uzun zincirli bromo alkan ile kuarternize edilen mikrojuelin spektrumu verilmiştir. P(4-VP)-1-BO'nun FT-IR spektrumunu diğer kuarternize mikrojuellerin spektrumundan ayıran tek fark ise 2924  $\text{cm}^{-1}$ 'deki alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikin şiddetinin piridin halkasındaki azot atomuna bağlanan karbon sayısı ile doğru orantılı olarak artmasıdır. Bunun yanında spektrumdaki 1636  $\text{cm}^{-1}$ 'deki kuarternize piridin azotuna ait pikin varlığı kuarternizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini desteklemektedir (Ozay ve ark., 2010a; Sahiner, 2009; Sahiner ve ark., 2011a-c).

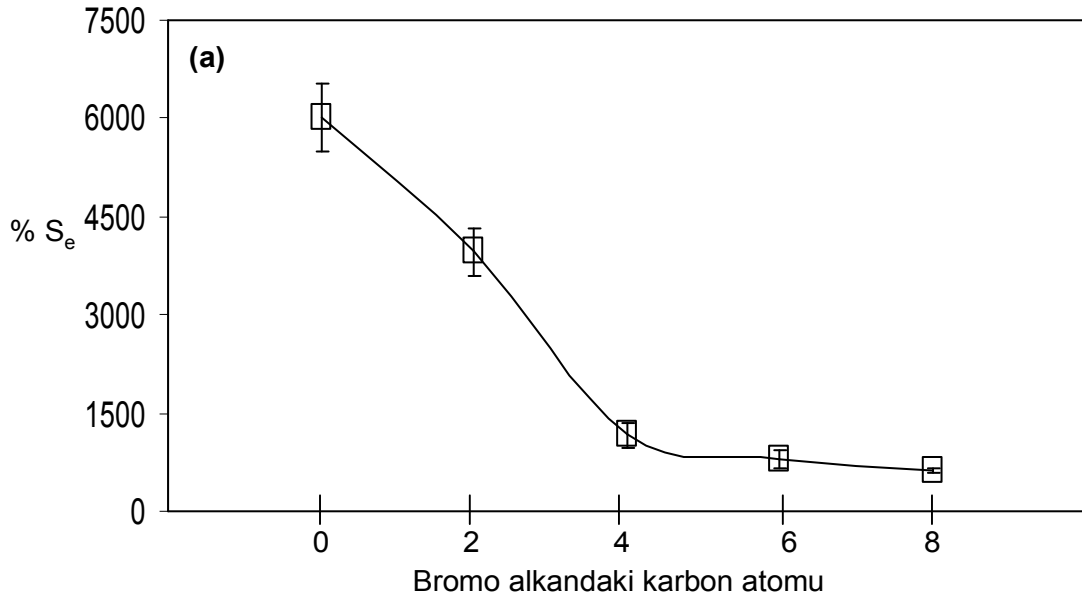


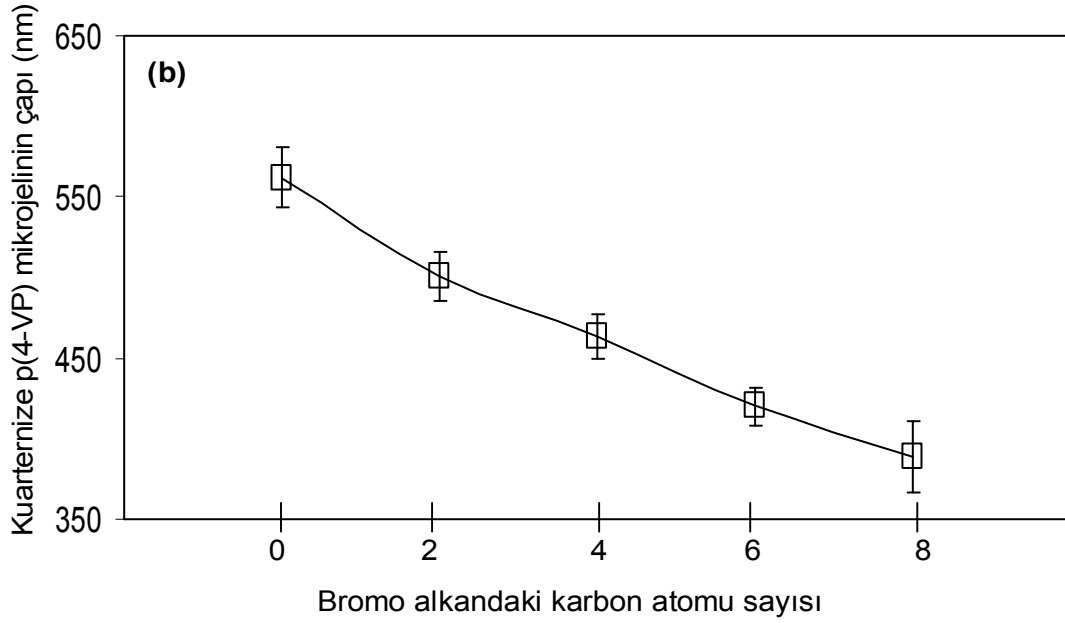
Şekil 4. 26. Kuarternize p(4-VP)-HCl ve p(4-VP)-1-BO mikrojuellerine ait FT-IR spektrumu.

p(4-VP) makro ve mikrojuellerinin yapısına değişik karbon uzunluğundaki alkil gruplarının katılmasıyla hidrofilik-hidrofobik etkileşimleri zincirdeki karbon uzunluğunun artmasıyla hidrofobik yöne doğru kaymakta ve pozitif yüklü makrojel yada mikrojueller kısa zincir uzunluklu olanlara göre daha az şişmektedir (Şekil 4.27 (a) ve (b)). Şekil 4.27 (a)'da kuarternize makrojellere ait % şişme miktarları incelendiğinde p(4-VP)-HCl makrojelleri saf suda kütlece %  $6012 \pm 511$  şişerken BE, 1-BB, 1-BH ve 1-BO ile

kuarternize edilen makrojeller sırasıyla %  $3965 \pm 367$ , %  $1165 \pm 188$ , %  $789 \pm 134$  ve %  $618 \pm 38$  oranlarında şişmektedir (Sahiner ve ark., 2011c).

Şekil 4.27 (b)'de ise ortalama boyutları verilen kuarternize mikrojellerin alkil zinciri uzunluklarına göre çapları değerlendirildiğinde (p(4-VP) mikrojellerinin çapı  $376 \pm 6$  nm) yapısında karbon zinciri bulundurmayan sadece pozitif yük bulduran p(4-VP)-HCl mikrojellerinin  $562 \pm 19$  nm olduğu görülmektedir. Şekil 4.27 (b)'ye göre azalan karbon zinciri uzunluğuna göre (p(4-VP)-1-BO, p(4-VP)-1-BH, p(4-VP)-1-BB, p(4-VP)-BE) mikrojellerin ortalama partikül boyutları sırasıyla  $389 \pm 22$  nm,  $420 \pm 12$  nm,  $463 \pm 14$  nm ve  $501 \pm 15$  nm'dir (Sahiner ve Ozay, 2011a). Kuarternize makrojellerin yapılarındaki yük ölçülememiştir (Sahiner ve ark., 2011c). Ancak pozitif yüklü mikrojellerin yapılarındaki yük miktarları incelendiğinde şişme miktarlarına benzer biçimde olduğu görülür. Çizelge 9'daki verilere göre p(4-VP) mikrojellerin zeta potansiyelleri  $1,8 \pm 0,4$  mV iken p(4-VP)-HCl, p(4-VP)-1-BO, p(4-VP)-1-BH, p(4-VP)-1-BB ve p(4-VP)-BE için zeta potansiyel değerleri sırasıyla  $39,8 \pm 2,1$  mV  $15,2 \pm 3,5$  mV,  $21,9 \pm 2,3$  mV,  $35,9 \pm 2,8$  mV,  $29,6 \pm 1,7$  mV'dur (Ozay ve ark., 2010a; Sahiner ve ark., 2011c; Sahiner ve Ozay, 2011a).



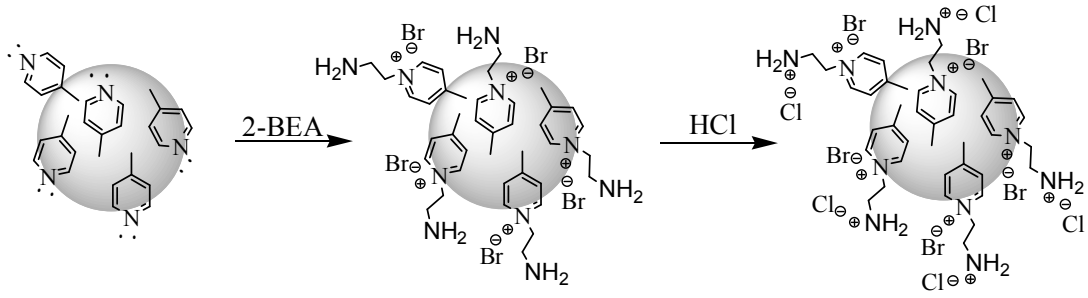


Şekil 4. 27. Değişik zincir uzunluğuna sahip bromo alkanlarla kuarternize edilen p(4-VP) makro (a) ve mikrojellerine (b) ait şişme karakterizasyonu.

Çizelge 9: Kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojellerin ortalama boyut ve zeta potansiyel değerleri

Mikrojel	Boyut (nm)	Zeta Potansiyel (mV)
p(4-VP)	370 ± 6	1,8 ± 0,4
p(4-VP)-BE	501 ± 15	29,6 ± 1,7
p(4-VP)-1-BB	463 ± 14	35,9 ± 2,8
p(4-VP)-1-BH	420 ± 12	21,9 ± 2,3
p(4-VP)-1-BO	389 ± 22	15,2 ± 3,5
p(4-VP)-HCl	562 ± 19	39,8 ± 2,1
p(4-VP)-2-BEA	783 ± 23	24,9 ± 2,7
p(4-VP)-2-BEA-HCl	1086 ± 57	42,6 ± 3,8

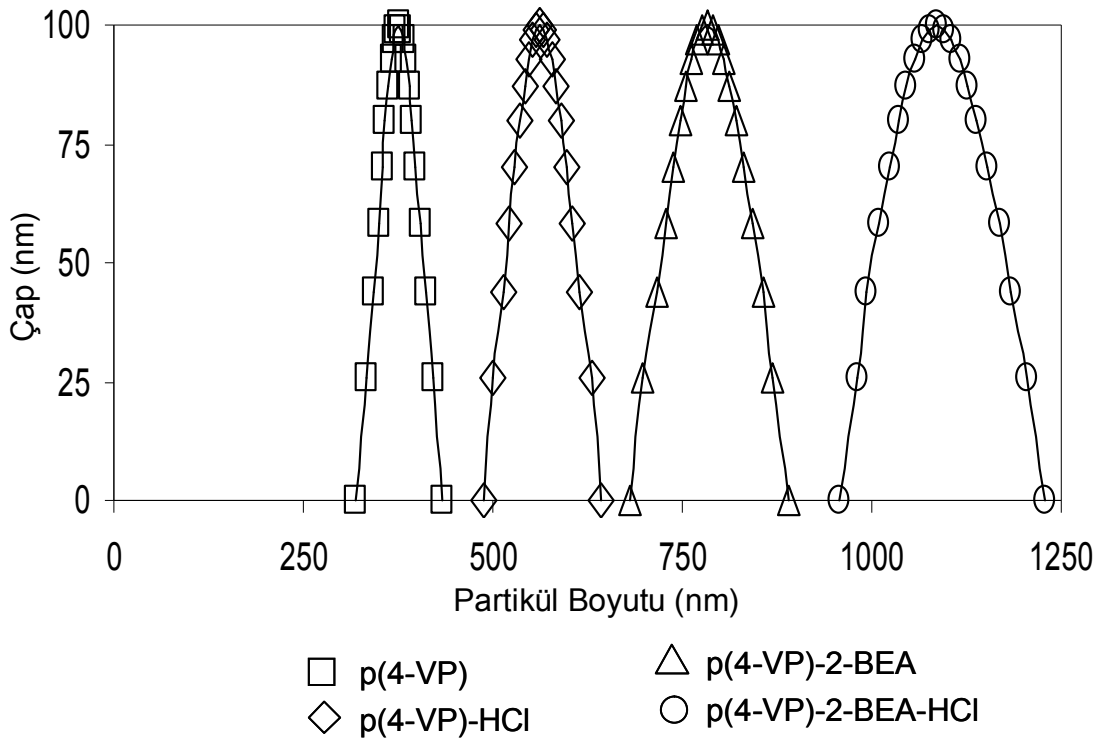
Çeşitli kuarternizasyon ajanları ile pozitif yüklenen p(4-VP) makro ve mikrojellerinin yapısında Şekil 4.28'de gösterildiği gibi iki kez pozitif yük oluşturulabilir. Bunun için önce 2-BEA ve daha sonra HCl ile reaksiyona sokulan p(4-VP) makro ve mikrojelleri iki kez pozitif olarak yüklenmiş olur. Buda makro ve mikrojellerin çevre ve biyomedikal alanlarda daha da verimli kullanılmasını sağlar (Sahiner ve ark., 2011c).



Şekil 4. 28. P(4-VP) esaslı mikrojellerin iki kez kuarternizasyonunun şematik gösterimi.

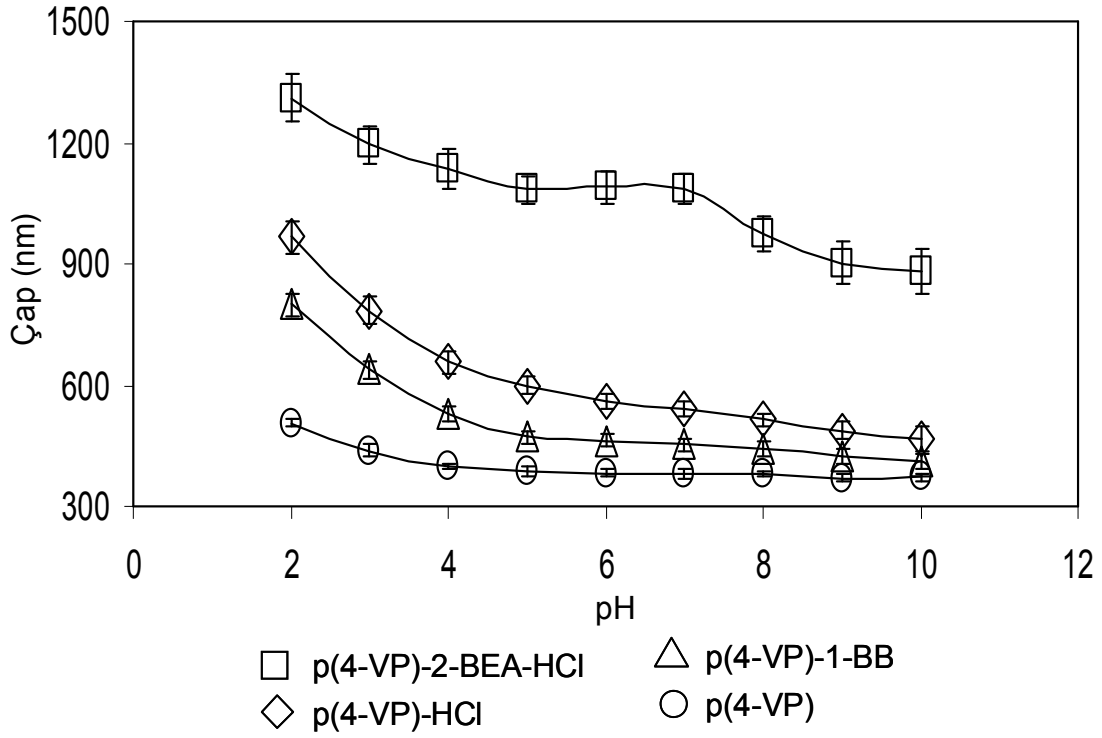
Yapısında 4-VP içeren makro ve mikrojeller iki kez kuarternize edilmiştir. Şekil 4.29’da gösterildiği gibi ardı ardına iki kez kuarternize edilmiş mikrojeller bir kez kuarternize edilenlere göre daha fazla şişmiştir. Yani yapıda var olan yük sayısı ile kütlece şişme miktarları doğru orantılı olarak değişmiştir. Bunun yanında kuarternize edilmeden önce homojen partikül boyutuna sahip p(4-VP) mikrojeller iki kez kuarternize edildikten sonra Şekil 4.29’da gösterildiği gibi daha heterojen bir partikül boyut dağılımına sahip olurlar. Çizelge 9’da gösterildiği gibi 2-BEA ile kuarternize edilen p(4-VP) mikrojellerinin boyutu  $783 \pm 23$  nm iken iki kez kuarternizasyon ile mikrojellerin şişme yeteneği yaklaşık % 50 daha artarak  $1086 \pm 57$  nm’ye ulaşmıştır. Çaplarının yanı sıra zeta potansiyelleride artan mikrojellerin 2-BEA ile ilk kuarternizasyonu sonucu  $24,9 \pm 2,7$  mV olan zeta potansiyelleri ikinci bir kuarternizasyondan sonra  $42,6 \pm 3,8$  mV olmuştur (Ozay ve ark., 2010a; Sahiner ve ark., 2011c; Sahiner ve Ozay, 2011a).

Tamamen kuarternize edilmiş p(4-VP) makro ve mikrojellerininin zeta potansiyellerindeki farklılığın sebebini kuarternizasyon reaksiyonundan sonraki hidrofobik etkileşimler ile açıklamak mümkündür. Makro ya da mikrojel üzerinde bağlı karbon zinciri uzunluğu arttıkça zincirlerin hidrofobik davranışı ile mikrojellerin yüzeylerindeki yüklerin ölçülmesi engellemektedir (Sahiner ve ark., 2011c).



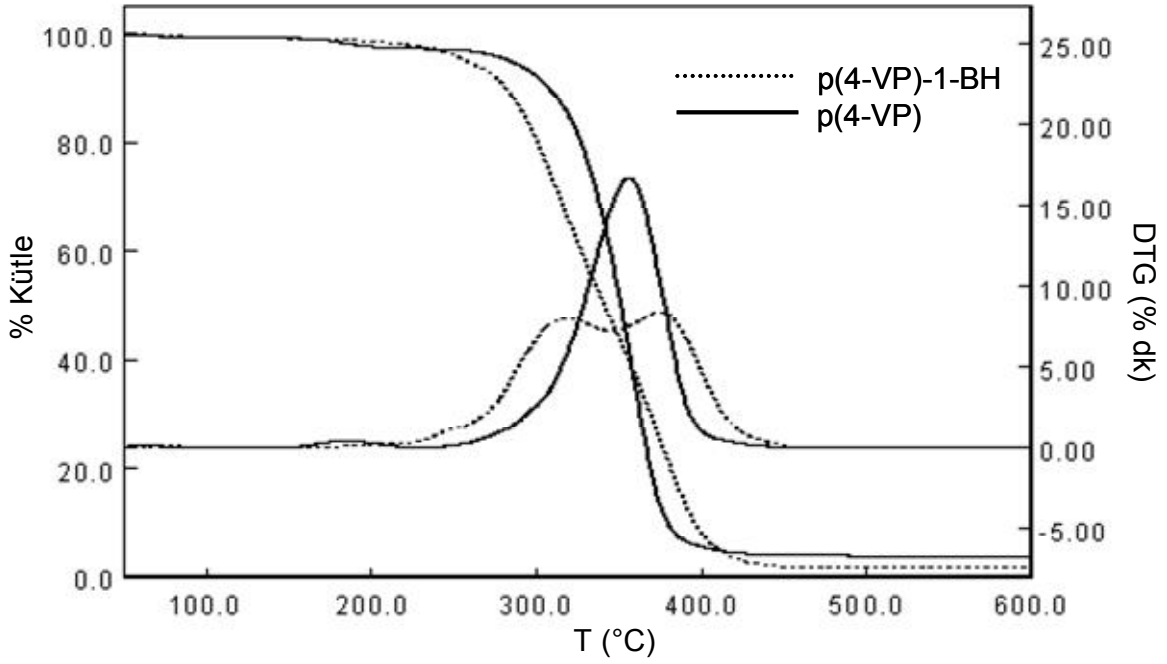
Şekil 4. 29. Kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojjelerin ortalama boyut dağılımı.

Yapısında pozitif yük oluşturulduktan sonra katyonik bir hidrojel gibi davranan mikrojjelerin boyutlarının pH ile değişimi Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekle göre ortalama  $1086 \pm 57$  nm boyuta sahip p(4-VP)-2-BEA-HCl mikrojjeleri pH 10'da  $884 \pm 54$  nm boyutlarında iken pH 2'de  $1310 \pm 59$  nm boyutuna ulaşmıştır. Yine p(4-VP)-HCl mikrojjelerinin pH 10 ve pH 2 için partikül boyut değerleri sırasıyla  $466 \pm 30$  nm,  $966 \pm 39$  nm iken p(4-VP)-2-BEA mikrojjeleri için aynı pH'larda ortalama partikül boyutları  $411 \pm 20$  nm ve  $798 \pm 28$  nm'dir (Sahiner ve Ozay, 2011a).



Şekil 4. 30. Kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojjelerin boyutları üzerinde pH etkisi.

Şekil 4.31’de p(4-VP) mikrojjeleri ve altı karbon içeren p(4-VP)-1-BH mikrojjelerinin ısı altında bozunma termogramları görülmektedir. Her iki mikrojjelde tek basamakta bozunmaktadır. P(4-VP) mikrojjeleri için bozunma sıcaklığı aralığı 258,5 °C-446,4°C dir. Bozunma hızının en yüksek oranda olduğu onset sıcaklığı ise ( $T_0$ ) 324,2 °C’dir. Buna karşın p(4-VP)-1-BH mikrojjeleri yapısında bulunan altı karbonlu zincirden dolayı daha düşük sıcaklıkta zincirin kopması ile bozunmaya başlamakta ve 219,1 °C-437,6 °C’ler arasında bozunma gerçekleşmektedir. P(4-VP)-1-BH mikrojjelerinin DTG termogramı incelendiğinde 280,7 °C ve 361,7 °C’de iki onset sıcaklığının varlığı görülmektedir. Buda p(4-VP)-1-BH mikrojjelerinin yapısında bulunan ancak p(4-VP) mikrojjelerinin yapısında bulunmayan bir grubun varlığını doğrulamıştır (Sahiner ve Ozay., 2011a).



Şekil 4. 31. P(4-VP) ve p(4-VP)-1-BH mikrojellerinin termal analizi.

P(4-VP) mikrojellerinin yapısına yukarıda verilen diğer monomerlerin (NIPAM, HEMA, AAc ve MAAC) katılması ile elde edilen mikrojellerde kuarternize edilmiştir (Sahiner ve ark., 2011d). Ancak kuarternizasyon p(4-VP) esaslı mikrojellerde sadece 4-VP üzerinden gerçekleştirilebilmekte ve elde edilen mikrojellerin zeta potansiyelleri p(4-VP) homopolimer mikrojelleri ile karşılaştırıldığında çok yüksek olmamaktadır. Ancak mikrojellerinin yapısına daha hidrofilik monomer olan VI'ün katılması ile hem sulu ortamda daha çok şişebilen hem de tamamıyla 4-VP gibi kuarternize edilebilecek mikrojeller elde edilmiş olur.

Buna göre aynı şartlar altında kuarternize edilen p(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin kuarternize edilmiş türevlerine ait ortalama partikül boyutları ve zeta potansiyelleri Çizelge 10'da verilmiştir. Buna göre aynı p(4-VP) mikrojellerinde olduğu gibi kuarternizasyon reaksiyonuyla yapıya katılan alkil grubunun uzunluğu arttıkça kuarternize p(4-VP-ko-VI) esaslı mikrojellerin hidrofobik özelliği artmakta buda alkil zinciri bağlı mikrojellerin p(4-VP-ko-VI)-HCl mikrojellerine oranla daha az şişmelerine sebep olmuştur.  $419 \pm 15$  nm boyutunda olan p(4-VP-ko-VI) mikrojelleri HCl ile kuarternize edildiğinde  $817 \pm 31$  nm boyutlarında iken 1-BO ile kuarternize edilen mikrojellerin boyutları  $414 \pm 15$  nm olarak ölçülmüştür. Bunun yanında diğer bromo alkanlardan BE, 1-BB ve 1-BH ile kuarternize edilen mikrojellerin boyutları sırasıyla  $695 \pm 23$  nm,  $549 \pm 18$  nm ve  $453 \pm 11$  nm olmuştur (Sahiner ve Ozay, 2011b).



Çizelge 10: Kuarternize edilmiş p(4-VP-ko-VI) esaslı mikrojjellerin ortalama boyut ve zeta potansiyel değeri

<b>Mikrojel</b>	<b>Boyut (nm)</b>	<b>Zeta Potansiyel (mV)</b>
p(VI)	588 ± 18	1,1 ± 0,3
p(4-VP-ko-VI)	419 ± 15	1,6 ± 0,9
p(4-VP-ko-VI)-HCl	817 ± 31	37 ± 1,8
p(4-VP-ko-VI)-1-BE	695 ± 23	25 ± 2,1
p(4-VP-ko-VI)-1-BB	549 ± 18	30 ± 2,4
p(4-VP-ko-VI)-1-BH	453 ± 11	19 ± 1,6
p(4-VP-ko-VI)-1-BO	414 ± 15	16 ± 2,8
p(4-VP-ko-VI)-2-BEA	744 ± 25	26 ± 2,3
p(4-VP-ko-VI)-2-BEA-HCl	1088 ± 44	41 ± 3,4

#### **4. 4. P(4-VP) Esaslı Makrojel ve Mikrojjeller İle Metal Kompozitlerine Ait Uygulamaları**

##### **4. 4. 1. Biyomedikal Alanlardaki Uygulamaları**

###### **4. 4. 1. 1. Antibakteriyel Test**

Partikül boyutunun makro boyuttan mikrometre ve nanometre boyutuna inmesi partiküllerin özelliklerini etkiler (Ren ve ark., 2009). Daha büyük ve spesifik yüzey alanı ile (Ehre ve ark., 2009) nano ve mikro boyutlu partiküller makro boyutlu olanlara göre farklı özellikler gösterdikleri için fotoelektronik, katalizör, sensör ve özellikle biyomedikal gibi çok farklı alanlarda kullanılabilir (Lu ve ark.,2007; Luong ve ark., 2008).

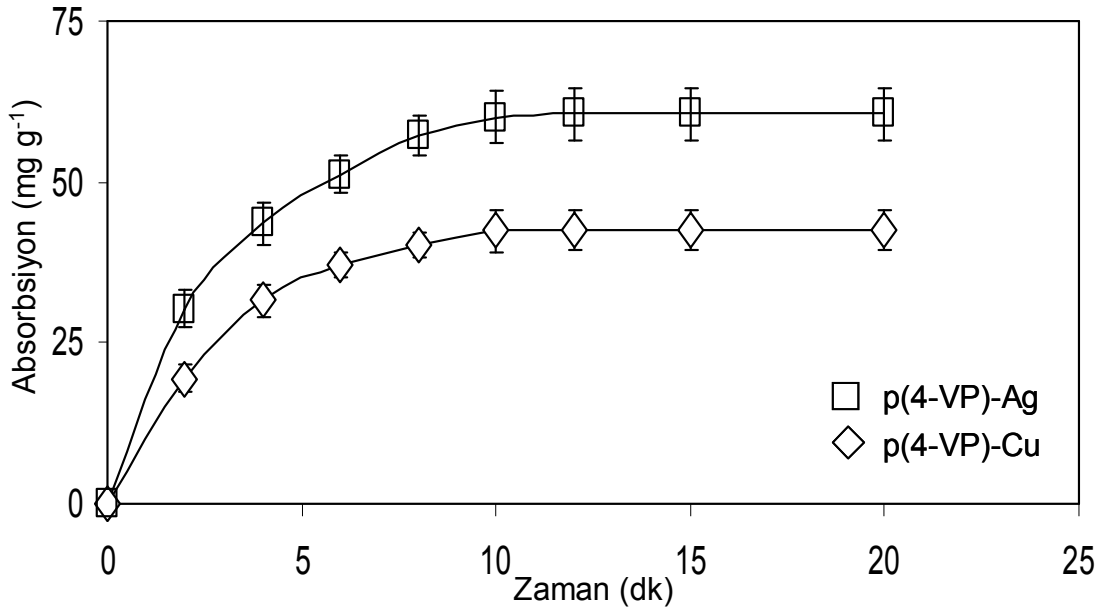
Özellikle son yirmi yılda inorganik-polimer nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar (Chen ve ark., 2006) biyomedikal, kataliz (Ramirez ve ark., 2009), çevre (Chen ve ark., 2008) ve biyosensör (Ramanathan ve ark., 2009) alanlarında daha da hızlanmıştır. Metal nanopartikül içeren polimer nanokompozitleri farklı şekillerde hazırlanabilir. Burada amaç polimeri destek materyal olarak kullanıp metal nanopartiküllerinin topaklaşması engellemektir (Ozay ve ark., 2010a; Ozay ve ark., 2011d; Sahiner ve ark., 2011a,b). Polimer yapısında metal nanopartiküllerinin hazırlanması için en çok kullanılan metot polimerik yapıya absorblanmış metal tuzlarının sodyum bor hidrür gibi bir indirgeyici ile indirgenmesidir. Bunun yanında biyolojik makromoleküller, latex partiküller, gözenekli inorganik materyaller, dendrimerler, mikrojel ya da hidrojeller ve kolloidal sistemlerde bu amaçla kullanılabilir (Maneerung ve ark., 2008). Metal-polimer

kompozitlerinin uygulama alanına bağlı olarak çapraz bağlı ve ağ yapılı nanojellerin içinde hazırlanması, özellikle gözenekli yapısından dolayı nanojellerin biyolojik sistemler ve doku mühendisliği için uygulama alanlarını eşsiz kılar (Sahiner, 2009).

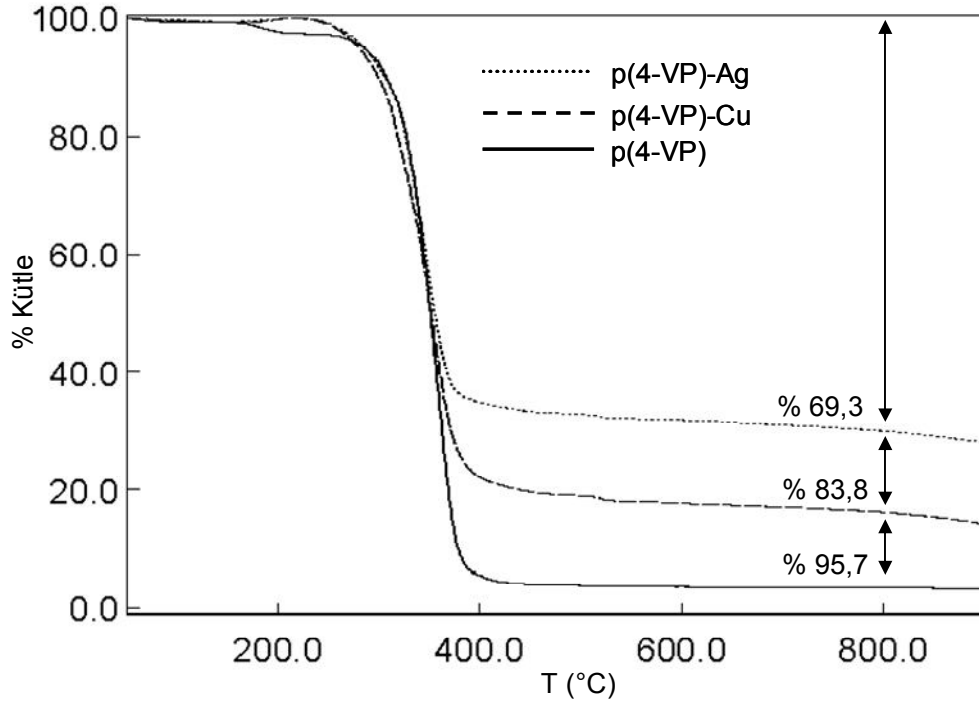
Çok farklı oksidasyon basamaklarına sahip gümüş ( $Ag^+$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Ag^{3+}$ ) ve elementel gümüş ( $Ag^0$ ) (Jiang ve ark., 2004), eski çağlardan beri çok etkili antimikrobiyal ajan olarak bilinmektedir. Aynı şekilde bakır nanopartikülleride gümüşe oranla daha az çalışma yapılmasına rağmen antibakteriyel olarak iyi sonuçlar vermiştir. Her iki metal nanopartikülde iyi bilinen bu özelliklerinden dolayı gıda prosesleri, su ve atık su endüstrisi ve medikal cihaz endüstri ve uygulamalarında kullanılmaktadır (Ruparelia ve ark., 2008). Metal-polimer nanopartiküllerinin yanı sıra kuarternize edilmiş sistemler, katyon ile bakteri membranındaki negatif yükün elektrostatik etkileşimi sonucu antibakteriyel özellik gösterirler (Allison ve ark., 2007; Sambhy ve ark., 2008). Her iki şekilde de fonksiyonlaştırılabilen nanopartiküller farklı bakteri, fungi ve virüslere karşı kullanılabilirler (Sambhy ve ark., 2006).

Hem pozitif yük içeren partiküllerin hemde kompozit materyallerin antimikrobiyal özelliklerinin olası varlığından dolayı hazırlanan p(4-VP) mikrojenlerinin yanı sıra kuarternize p(4-VP) mikrojenleri (p(4-VP)-BE, p(4-VP)-1-BB, p(4-VP)-1-BH, p(4-VP)-2-BEA ve p(4-VP)-2-BEA-HCl) ile p(4-VP)-Ag ve p(4-VP)-Cu kompozit mikrojenlerinin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir.

Mikrojel-metal kompozitlerinin sentezi için Şekil 4.32'de gösterildiği gibi p(4-VP) mikrojenleri yaklaşık 15 dakikada  $60,6 \pm 4,1 \text{ mg g}^{-1} \text{ Ag(I)}$  ve  $42,5 \pm 3,2 \text{ mg g}^{-1} \text{ Cu(II)}$  iyonu absorpsiyonu yapmıştır. P(4-VP) mikrojenleri tarafından absorblanan metal iyonları  $NaBH_4$  ile indirgenerek kompozit mikrojenler sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit mikrojenlere ait TG termogramı Şekil 4.33'de görülmektedir. Buna göre p(4-VP) mikrojenleri  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de kütlece % 4,3 kalıntı bırakmaktadır. P(4-VP)-M (M=Ag(0) ve Cu(0)) kompozitlerinin termogramı incelendiğinde yine  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıcaklıkta % 11,9 Cu % 26,4 oranında Ag kalıntısı içerdiği görülmektedir. Termogramda gözlenen metal kalıntılarının metal iyonu absorpsiyon miktarlarına göre fazla olmasının sebebi ise  $NaBH_4$  ile indirgenme sırasında mikrojel-metal kompozitinin yanı sıra ortamda bor ve sodyumunda olmasıdır (Ozay ve ark., 2010a).



Şekil 4. 32. P(4-VP) mikrojellerinin sulu çözeltiden Ag(I) ve Cu(II) iyonlarının absorpsiyonu (100 mL 100 mg L<sup>-1</sup> M<sup>+n</sup>; 100 mg p(4-VP)).



Şekil 4. 33. Kompozit p(4-VP) mikrojellerine ait TG spektrumu.

P(4-VP) esaslı mikrojel ve kompozitlerinin değişik gram pozitif ve gram negatif bakterileri ile etkileştirilmesi sonucu MIC ve MBC değerleri belirlenmiştir. P(4-VP), p(4-VP)-BE, p(4-VP)-1-BB ve p(4-VP)-2-BEA'nın kullanılan derişimlerinin antimikrobiyal

etkileri gözlenmezken, p(4-VP)-1-BH, p(4-VP)-2-BEA-HCl, p(4-VP)-Ag ve p(4-VP)-Cu'nun antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu gösteren MIC değerleri Çizelge 11'de verilmiştir. Pozitif yüklü p(4-VP)-1-BH mikrojelinin antimikrobiyal etkiye sahip olmasının sebebi hidrofobik özelliği ve uzayan karbon zincirin etkisi olarak değerlendirilebilir. *Staphylococcus aureus* ATCC6538 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 üzerinde en çok antibakteriyel etki gösteren kompozit mikrojel p(4-VP)-Ag'dir. P(4-VP)-1-BH, p(4-VP)-2-BEA-HCl *Bacillus subtilis* ATCC 6633 üzerinde aynı antimikrobiyal etki göstermiştir. *Escherichia coli* ATCC8739 üzerinde ise sadece iki kez kuarternize edilmiş p(4-VP)-2-BEA-HCl mikrojellerinin antimikrobiyal etkisi gözlenmiştir (Ozay ve ark., 2010a).

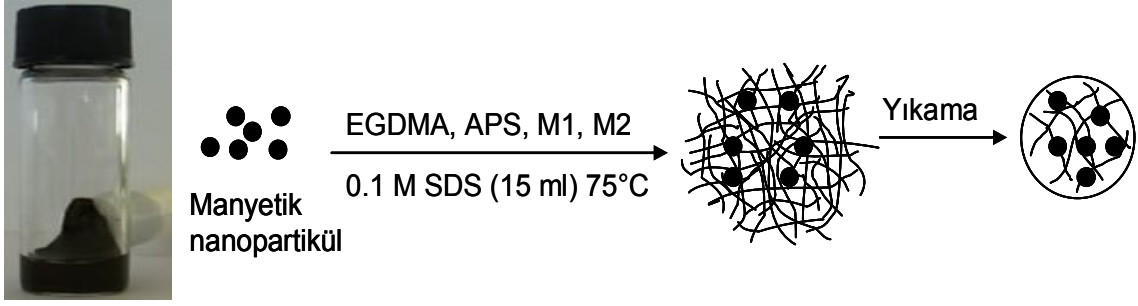
Çizelge 11: P(4-VP) esaslı mikrojel ve kompozitlerinin test bakterilerine karşı belirlenen MIC değerleri

Mikrojel/ Mikrojel Kompozit	MIC Değerleri ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )			
	S. aureus ATCC 6538	P. aeruginosa ATCC 9027	B. subtilis ATCC 6633	E. coli ATCC 8739
p(4-VP)*	>10000	>10000	>10000	>10000
p(4-VP)-BE*	>10000	>10000	>10000	>10000
p(4-VP)-1-BB*	>10000	>10000	>10000	>10000
p(4-VP)-1-BH	10000	>10000	10000	>10000
p(4-VP)-2-BEA*	>10000	>10000	>10000	>10000
p(4-VP)-2-BEA-HCl	10000	10000	10000	10000
p(4-VP)-Ag	500	1000	10000	>10000
p(4-VP)-Cu	10000	>10000	>10000	>10000

\* Antibakteriyel etki gözlenmedi

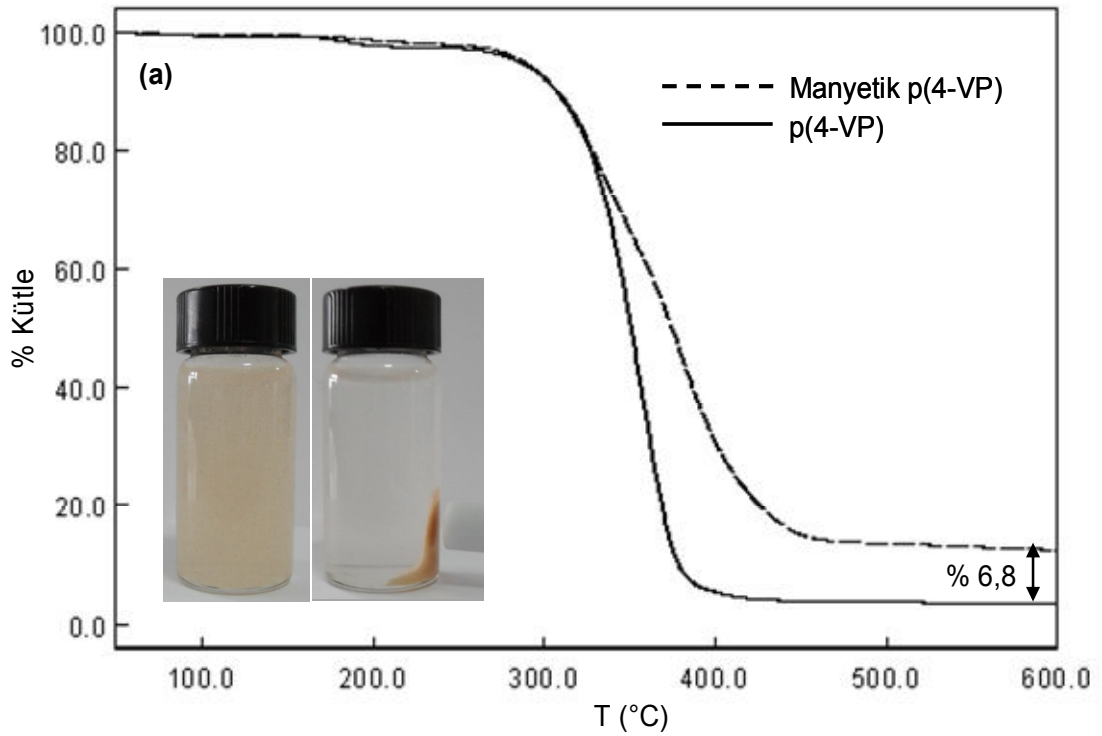
#### 4. 4. 1. 2. İlaç Salım Çalışmaları

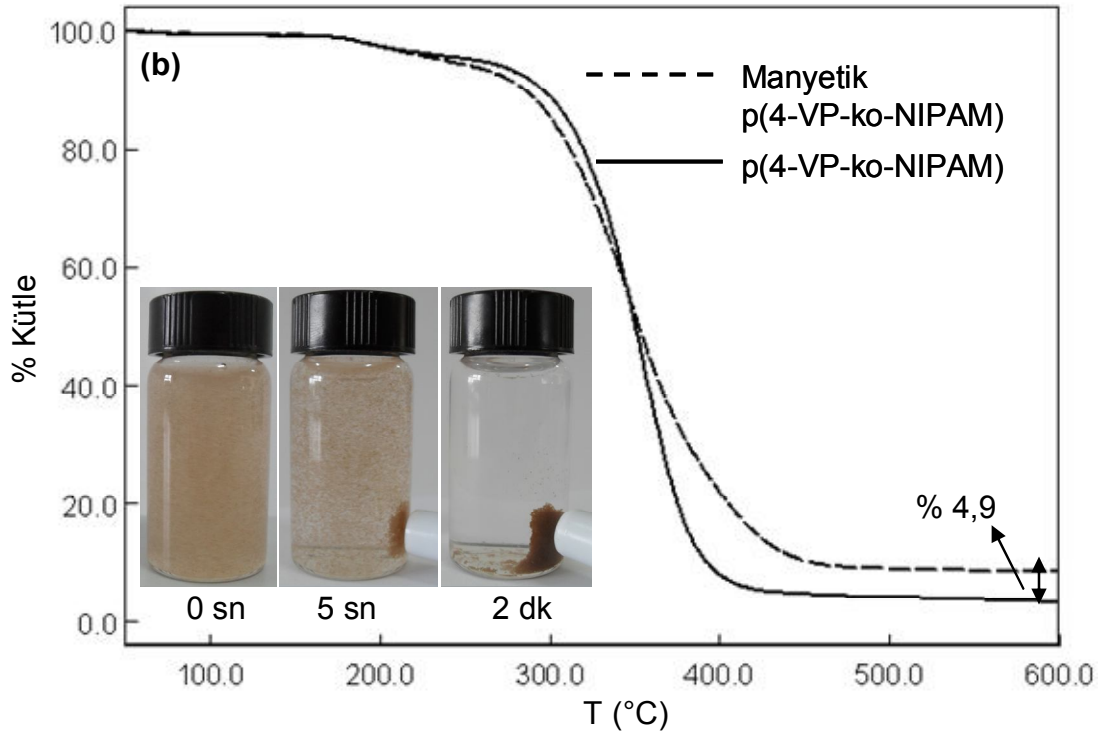
Literatürde rapor edildiği gibi (Liu ve ark., 2004) sentezmiş 8-10 nm boyutunda manyetik ferrit nanopartikülleri p(4-VP), p(4-VP-ko-NIPAM) (Sahiner ve ark., 2011d) ve p(4-VP-ko-VI) mikrojelleri (Sahiner ve Ozay, 2011b) ile kapsüllenecek pH, sıcaklık ve manyetik alan duyarlı mikrojeller Şekil 4.34'de gösterildiği gibi sentezlenmiştir.



Şekil 4. 34. Manyetik alana duyarlı p(4-VP) esaslı mikrojellerin sentezine ait şematik gösterim.

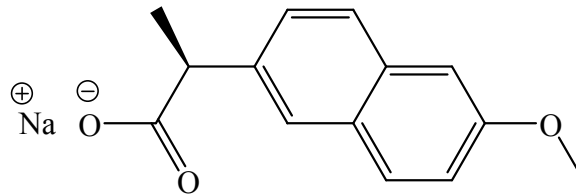
Şekil 4.35 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi basit bir mıknatıs etkisiyle hedefe yönlendirilebilen ya da istenen bölgede toplanabilen mikrojeller denetimli ilaç salım sistemlerinde kullanılabilir. Bu amaçla sentezlenen p(4-VP), p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojelleri Şekil 4.35'de gösterildiği gibi sırasıyla % 6,8 ve % 4,9 oranında manyetik ferrit nanopartikülleri içermektedir (Sahiner ve Ozay, 2011a; Sahiner ve ark., 2011d).





Şekil 4. 35. Manyetik alan duyarlı (a) p(4-VP) (b) p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerine ait termal analiz termogramı.

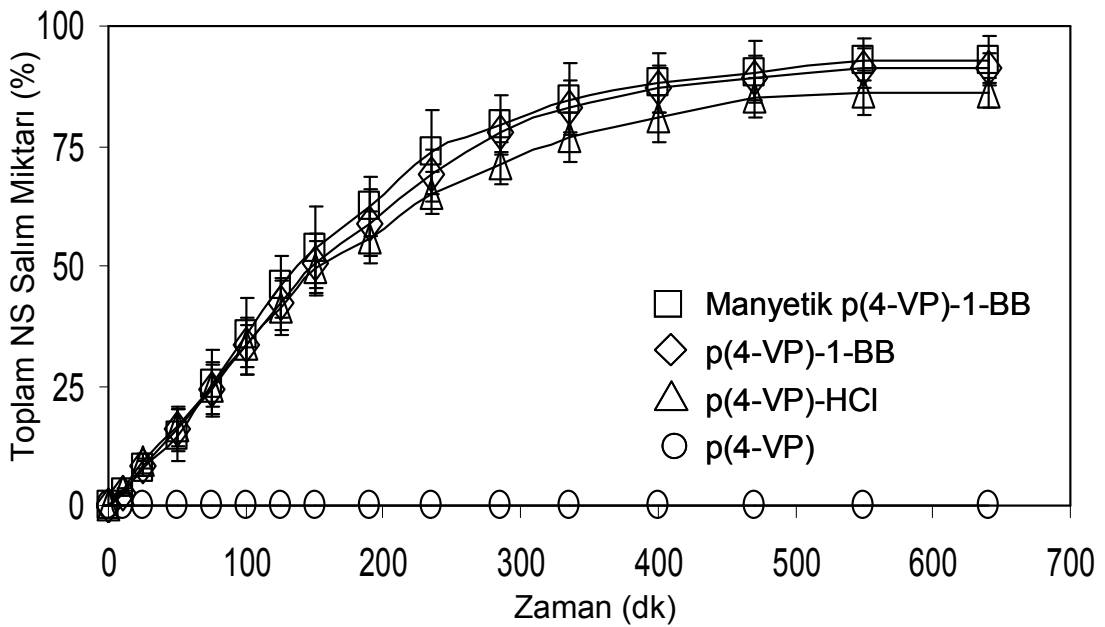
Açık yapısı Şekil 4.36'da verilmiş Naproksen sodyum nonsteroidal bir ilaçtır. Yapısındaki negatif yük bulunduğu için yükleneceği ilaç taşıyıcı kargo sisteminin pozitif yük içermesi gerekmektedir. Bu tür ilaçlara karşı pH, sıcaklık ve manyetik alan duyarlı olarak sentezlenen aynı zamanda da modifiye edilen ve pozitif yüklenen p(4-VP) esaslı mikrojeller eşsiz taşıyıcı sistemlerdir (Sahiner ve Ozay, 2011a).



Şekil 4. 36. Naproksen sodyum (NS) ilacının kimyasal yapısı.

Tıpkı boş p(4-VP) mikrojelleri gibi kuarternize edilebilen ve manyetik alan duyarlı p(4-VP) mikrojellerinin yapısında bulunan  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin asit içerisinde çözünmesi sebebiyle ilaç salımında kullanılmak üzere en yüksek zeta potansiyeline sahip mikrojellerden 1-BB ile kuarternize edildi. Bu amaçla denetimli ilaç salım sistemi olarak tasarlanan p(4-VP) esaslı (p(4-VP)-HCl, p(4-VP)-1-BB ve manyetik alan duyarlı modifiye

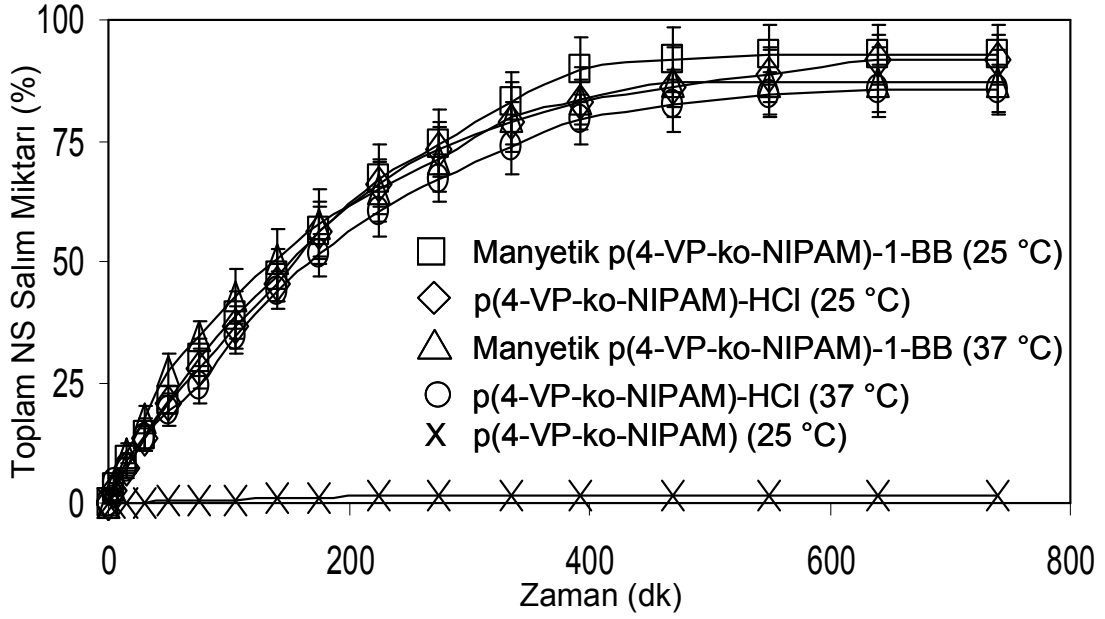
p(4-VP)-1-BB) mikrojjeller NS ilacının PBS’de (pH 7,4) in-vitro salımında kullanılmıştır. Şekil 4.37’de gösterildiği gibi kuarternize edilmemiş p(4-VP) mikrojjelleri NS ilacını hiç tutmazken p(4-VP)-HCl mikrojjeli  $45,86 \pm 4,2 \text{ mg g}^{-1}$  ilaç absorblamış ve ilacın %  $86 \pm 2,8$ ’ini yaklaşık 500 dakikada kontrollü olarak salmıştır. Diğer bir pozitif yüklü partikül p(4-VP)-1-BB ise  $37,72 \pm 4,7 \text{ mg g}^{-1}$  ilaç ile yüklenmiş ve %  $91 \pm 4,4$ ’lük kısmını aynı sürede salmıştır. Manyetik alan duyarlı olarak modifiye edilen ve daha sonra 1-BB ile kuarternize edilen manyetik alan duyarlı modifiye mikrojjeller ise diğerlerine göre daha azda olsa  $33,14 \pm 3,9 \text{ mg g}^{-1}$  NS ilacı ile yüklenmiş ve  $30,82 \pm 3,5 \text{ mg g}^{-1}$ ’ını (% 93’ünü) 500 dakikada PBS’de ve oda sıcaklığında salmıştır.



Şekil 4. 37. Manyetik alan ve pH'a duyarlı p(4-VP) esaslı mikrojjeller ile NS ilacının in-vitro salımı.

Kuarternize edilerek yapısında pozitif yük oluşturulan sıcaklık duyarlı p(4VP-ko-NIPAM) ve manyetik p(4VP-ko-NIPAM) mikrojjellerinin bu özellikleri de onları denetimli ilaç salım sistemi uygulamaları için önemli kılar. Şekil 4.38’de gösterildiği gibi p(4VP-ko-NIPAM) mikrojjelleri kuarternize edilmeden önce  $1,5 \text{ mg g}^{-1}$  NS ilacı absorblamıştır. Bununla birlikte kuarternize p(4VP-ko-NIPAM)-HCl mikrojjelleri  $27,4 \pm 4,9 \text{ mg g}^{-1}$  ilaç absorblamış ve bu miktarın %  $91 \pm 5,1$ ’ini  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de yaklaşık 10 saatte 50 mL PBS’de salmıştır. Aynı mikrojjellerin  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ’deki salım kinetiği incelendiğinde ilk 30 dakikada daha hızlı bir salım yaptığı ve ilacın %  $86 \pm 3,3$ ’ünü yine yaklaşık 10 saatte 50 mL PBS’de salmıştır. Manyetik fonksiyonlu partiküller ise 1-BB ile kuarternize edildiğinde  $20,8 \pm 3,1$

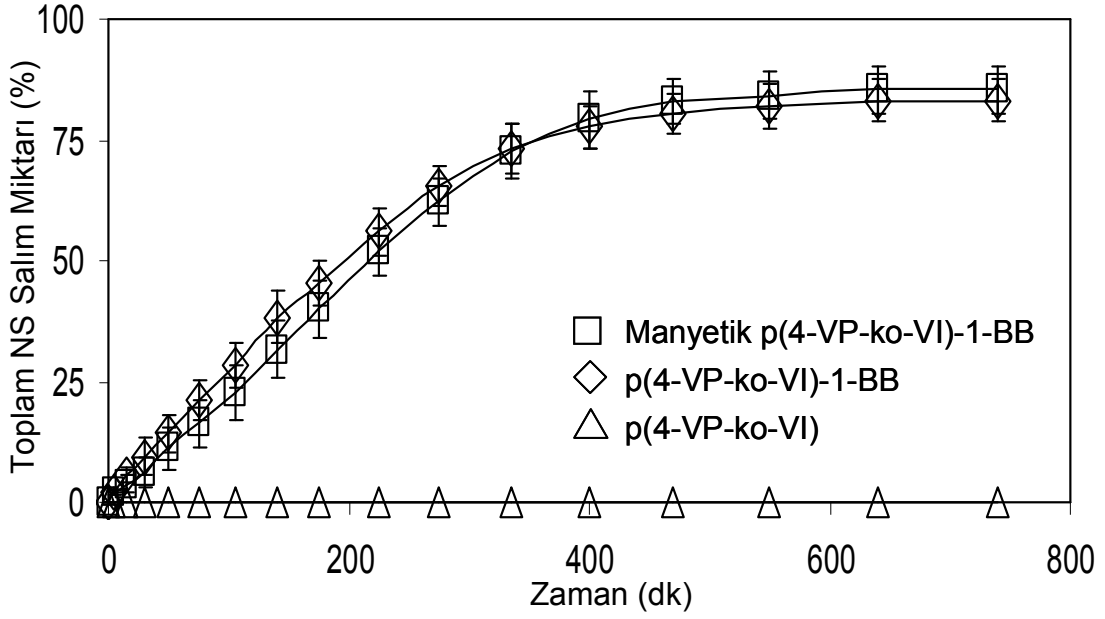
mg g<sup>-1</sup> NS ilacı ile yüklenmiş ve ilacın % 92,8 ± 5,7'sini yaklaşık olarak 8 saatte denetimli olarak salınmıştır (Sahiner ve ark., 2011d).



Şekil 4. 38. Sıcaklık, pH ve manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-NIPAM) esaslı mikrojel ile NS ilacının in-vitro salımı.

Denetimli ilaç salım sistemi olarak kullanılan son mikrojelle ise p(4-VP) mikrojellerine göre daha hidrofilik bir yapıya sahip p(4-VP-ko-VI) mikrojelleridir. Şekil 4.39'da görüldüğü gibi kuarternize edilmemiş p(4VP-ko-VI) mikrojelleri NS ilacını yapısından dolayı hiç tutmazken p(4VP-ko-VI)-1-BB partikülleri 49,7 ± 6,4 mg g<sup>-1</sup> NS ilacı ile yüklenmiş ve ilacın % 83 ± 5,2'sini yaklaşık 500 dakikada salınmıştır. Manyetik olarak modifiye edilen ve daha sonra 1-BB ile kuarternize edilen manyetik alan duyarlı mikrojeller 41,1 ± 4,2 mg g<sup>-1</sup> NS ilacından tutmuş ve % 94 ± 3,8'ini aynı sürede PBS'de ve oda sıcaklığında salınmıştır (Sahiner ve Ozay, 2011b).





Şekil 4. 39. pH ve manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-VI) esaslı mikrojeller ile NS ilacının in-vitro salımı.

#### 4. 4. 2. Katalizör Uygulamaları

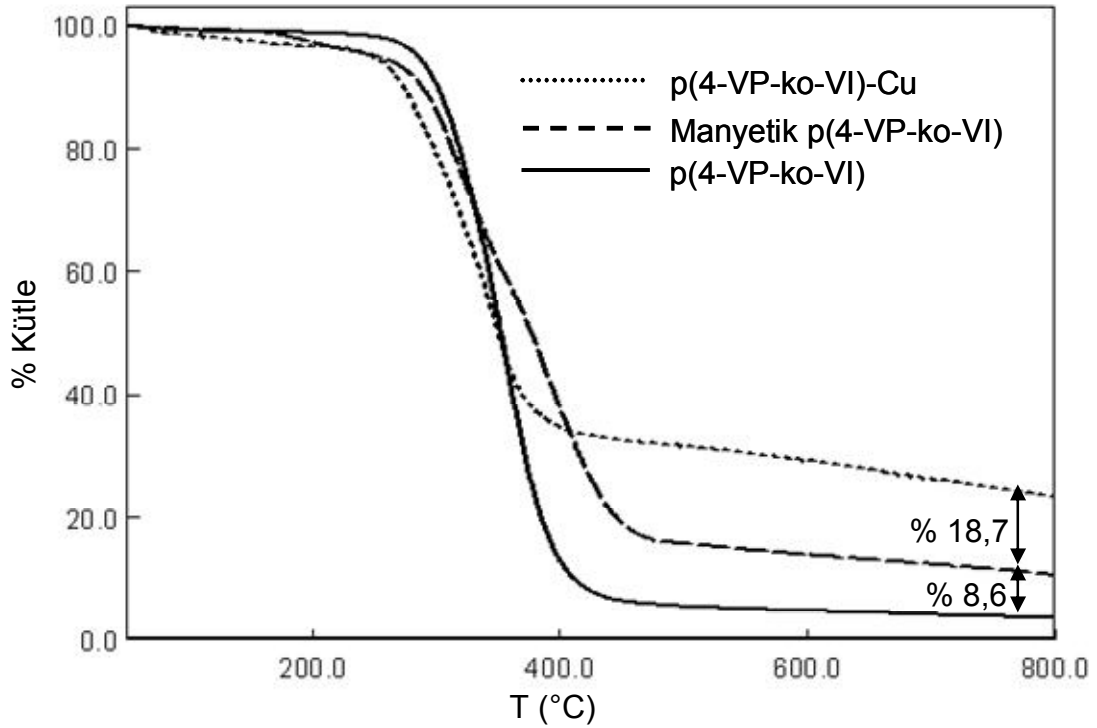
##### 4. 4. 2. 1. 4-NP'ün 4-Aminofenole İndirgenmesi Reaksiyonu

Yağ rafinerileri, kömür işletmeleri, kimyasal ve plastik endüstrisi, tarımsal faaliyetler ve boya endüstrisi tarafından çevreye salınan ve United States Environmental Protection Agency (EPA) tarafından da önemli organik kirleticiler sınıfına dahil edilen aromatik nitrofenoller (4-nitrophenol, 2-nitrophenol, phenol v.b.) yer altı ve yer üstü su kaynaklarının kirlenmesine sebep olan önemli çevre sorunlarından (Burleigh ve ark., 2002; Calace ve ark., 2002; Daneshvar ve ark., 2007; Modirshahla ve ark., 2007; Marais ve Nyokong, 2008). Aromatik nitrofenoller (4-NP, 2-NP)  $\text{NaBH}_4$  varlığında oda sıcaklığında aminofenollere indirgenebilmektedir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için bir katalizöre (Cu, Ni, Co, Au, Ag v.b.) ihtiyaç vardır (Wang ve ark., 2009; Sahiner ve ark., 2010 a,b).

Makro ve mikrojeller katalizör ve çevre uygulamaları amacıyla kullanılacak metal nanokümler için iyi birer destek materyaldir ve metal nanokümlerin topaklanmalarını önler (Sahiner, 2006; Butun ve Sahiner, 2011). Makrojin boyutunun mikro ve nanoya taşınması hidrojel ağ yapılarında sentezlenmiş metal nanopartiküllerinin boyutlarının küçülmesini sağlar.

Bu amaçla mikro boyutlu ve Cu iyonuna karşı seçimli olduğu bilinen p(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin ağ yapılarında indirgenme yöntemi ile (Sahiner, 2006)  $\text{Cu}(0)$

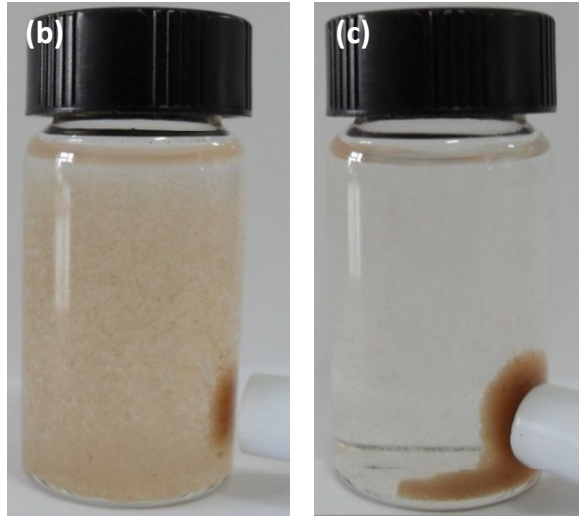
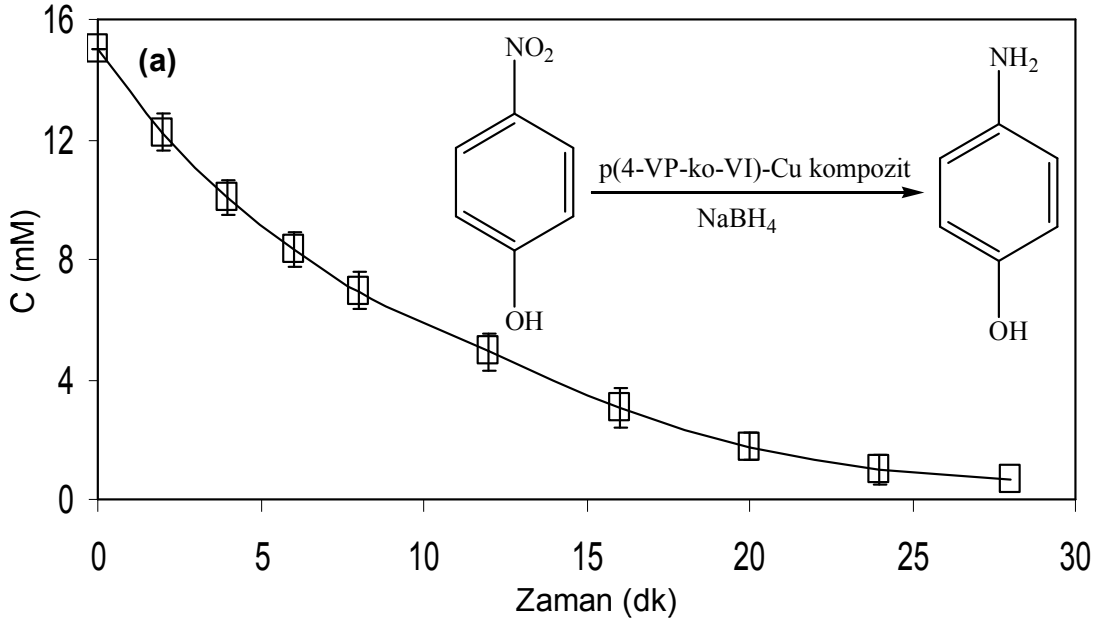
nanopartikülleri sentezlenmiştir. P(4-VP-ko-VI) mikrojuellerinin ağ yapılarında stabilize olmuş Cu(0) miktarı iki farklı yolla belirlenmiştir. İlk olarak boş ve p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozitinin termal analizi ile % 18,7 oranında metal, metal oksit yada indirgenme sırasında oluşan B ve Na kompoziti içerdiği belirlenmiştir (Şekil 4.40). İkinci yöntem ise p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozitinin metal içeriğinin çözünürleştirilerek Cu(II) iyon miktarının ICP-AES ile ölçülmesidir. Burada 100 mg kompozitin içerdiği Cu(0) nanopartikülleri 5 M 100 mL asit (HNO<sub>3</sub>) çözeltisinde çözünürleştirilerek p(4-VP-ko-VI) mikrojuellerinin 67,2 ± 6,3 mg g<sup>-1</sup> Cu (II) içerdiği bulunmuştur. 4-NP ün indirgenmesi için kullanılan katalizör miktarı hesaplamalarında 67,2 ± 6,3 mg g<sup>-1</sup> değeri kullanılmıştır.



Şekil 4. 40. Manyetik p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikrojuellerine ait termal analiz termogramı.

UV-Vis spektrofotometrede 400 nm dalga boyunda takip edilen reaksiyon Şekil 4.41 (a)'da görüldüğü gibi 30 °C'de yaklaşık 28 dakikada ve % 96 verimle tamamlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra katalizörün ortamdaki uzaklaştırılması sorununa karşılık Şekil 4.34'de görüldüğü gibi manyetik olarak modifiye edilen ve Şekil 4.40'da gösterildiği gibi % 8,6 oranında manyetik ferrit nanopartikülü içeren p(4-VP-ko-VI) mikrojuelleri Cu(0) nanokümelerinin sentezlenmesi içinde kullanılabilir. Böylece manyetik duyarlı katalizör, reaksiyon sırasında bile ortamdaki çekilerek reaksiyonun durması

sağlanabileceği gibi reaksiyon bitiminde basit bir mıknatıs vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılabilir (Şekil 4.41 (b ve c)).



Şekil 4. 41. (a) P(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikroenjelleri ile NaBH<sub>4</sub>'lü ortamda 4-NP'ün indirgenmesinde 4-NP konsantrasyonunun zamanla değışimi (b) manyetik p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikroenjelleri manyetik alan etkisinde (c) p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikroenjelleri manyetik alan etkisinde reaksiyondan uzaklaştırılırken.

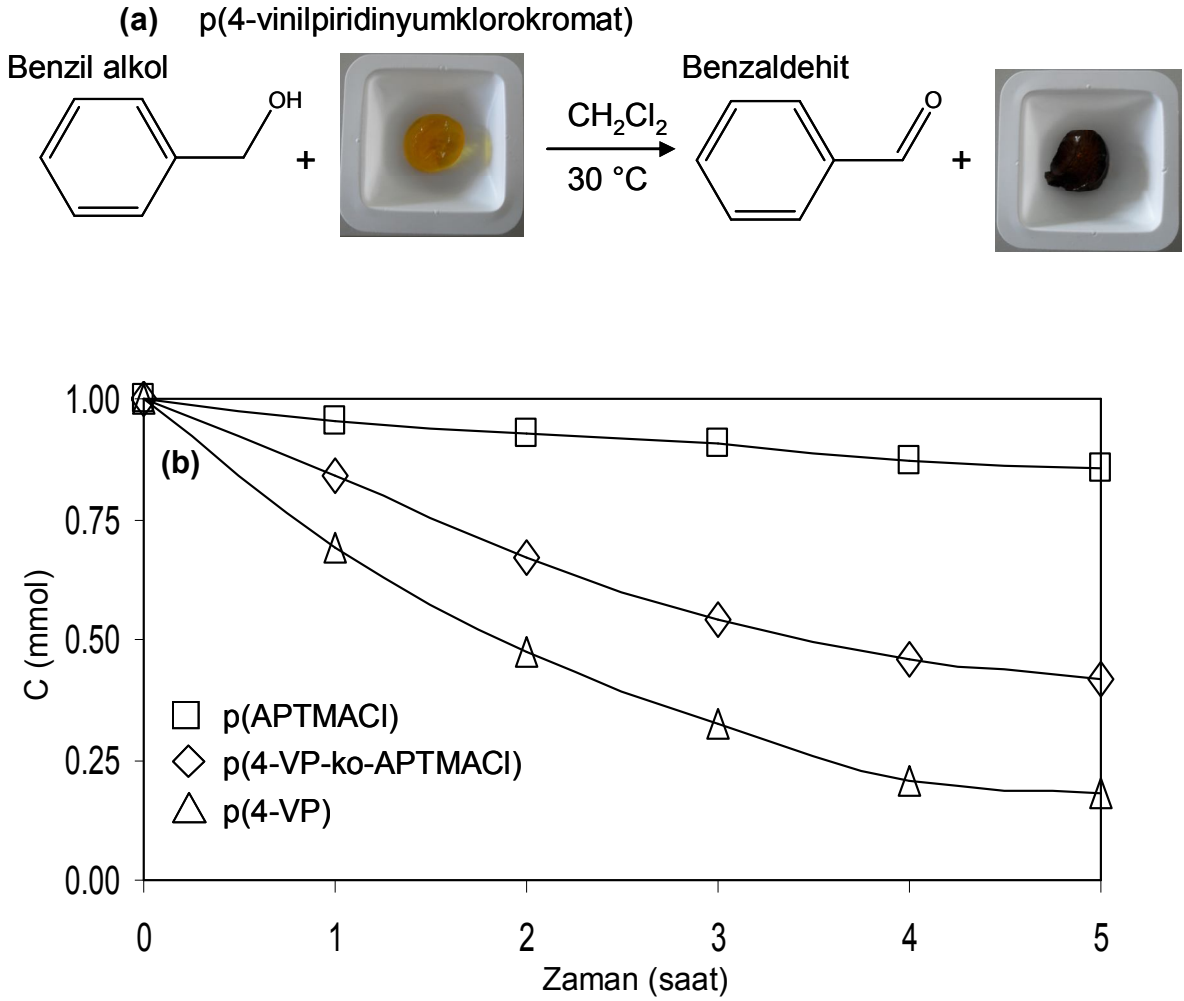
**4. 4. 2. 2. Alkollerin Aldehite Yükseltgenmesi Reaksiyonu**

Piridinyumklorokromat, alkollerin aldehit yada ketonlara yüksek verimlerle yükseltgenmesi sırasında kullanılabilen bir reaktiftir (Fernandes ve Kumar, 2003). Ancak hem toksik olması hemde yükseltgenme reaksiyonu sonrasında ortamda çözünmüş halde bulunduğu için reaksiyon bileşenlerinin kromatografik yöntemler ile ayrılması sırasında bazı problem ve zorluklar yaratabilmektedir. Bunu engellemek için p(4-VP) ve p(4-VP-ko-APTMACl) makrojel ağ yapılarında klorokromat kompleksi halinde sentezlenmiştir. P(4-vinilpiridinyum klorokromat) şeklinde sentezlenen kompleks Şekil 4.42 (a)'da gösterildiği gibi yükseltgenme reaksiyonu sırasında kullanıldıktan sonra basit bir süzme ile ortamdan uzaklaştırılabilir. Böylece p(4-VP) klorokromat kompleksinin toksik etkisinin yanı sıra reaksiyon ortamından uzaklaştırma ile ilgili problemlerin çözümünde oldukça aktif bir rol oynamaktadır.

P(4-VP) ve p(4-VP-ko-APTMACl) makrojelleri ile kompleks halinde sentezlenen klorokromat miktarının belirlenmesinde ICP-AES kullanılmıştır. 2 M (100 mL) NaOH ile desorbsiyon yaptırılan kompleksde toplam Cr miktarının belirlenmesi 1 g makrojel ağ yapısında oluşmuş kompleks miktarının belirlenmesi için en ideal yöntemdir. Yapılan ICP-AES ölçümlerine göre p(4-VP) için  $89 \pm 7,3 \text{ mg g}^{-1}$  krom ve p(4-VP-ko-APTMACl) için  $102 \pm 5,4 \text{ mg g}^{-1}$  krom hesaplanmıştır.

Yükseltgenme reaksiyonunda p(4-VP) ve p(4-VP-ko-APTMACl) makrojelleri kullanılırken homopolimer p(APTMACl) makrojelleri kontrol amacıyla kullanılmıştır. Şekil 4.42 (b)'de gösterildiği gibi oda sıcaklığında 5 saat süreyle yapılan ve reaksiyonlarda 0,085 mmol Cr içeren 50 mg makrojel-klorokromat kompleksi kullanılmıştır. Kontrol reaksiyonun verimi % 6 iken p(4-VP-ko-APTMACl) ve p(4-VP) makrojellerinin klorokromat kompleksleri ile gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri sırayla % 59 ve % 82 olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyonlarının verimlerinin ve hızlarının arttırılması için reaksiyonda kullanılan makrojel-klorokromat komplekslerinin miktarının arttırılması denenebilir. Bunun yanında reaksiyon sıcaklığının arttırılmasında reaksiyonun hızı ve verimini üzerinde önemli avantajlar sağlayabilecektir.



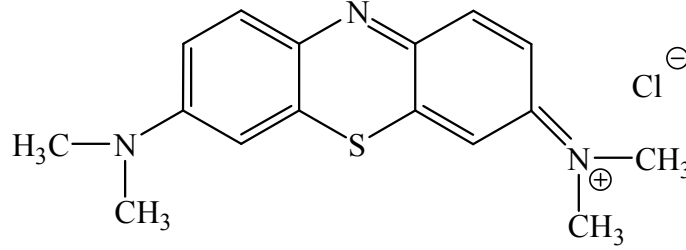
Şekil 4. 42. (a) Alkollerin p(4-vinilpiridinyum klorokromat) ile aldehite yükseltgenmesine ait reaksiyon şeması. (b) Benzil alkol miktarının zamana bağlı değişimi (0,1 mmol benzil alkol, 0,085 mmol Cr içeren makrojel, 5 saat, 500 rpm).

#### 4. 4. 2. 3. Metilen Mavisinin Bozunması Reaksiyonu

Metilen mavisini ve diğer boyar maddelerin son zamanlarda genişleyen kullanım alanları ile birlikte boya, doku uygulamaları, deri ve baskı endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Sanayide kullanım alanlarının artması sonucu atık miktarıda artan boyar maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için pek çok yöntem denenmektedir. Bunlardan en önemlileri absorpsiyon ve bozundurmadır. Bozunma reaksiyonlarında pek çok metal katalizör olarak kullanılmaktadır (Xia ve ark., 2011).

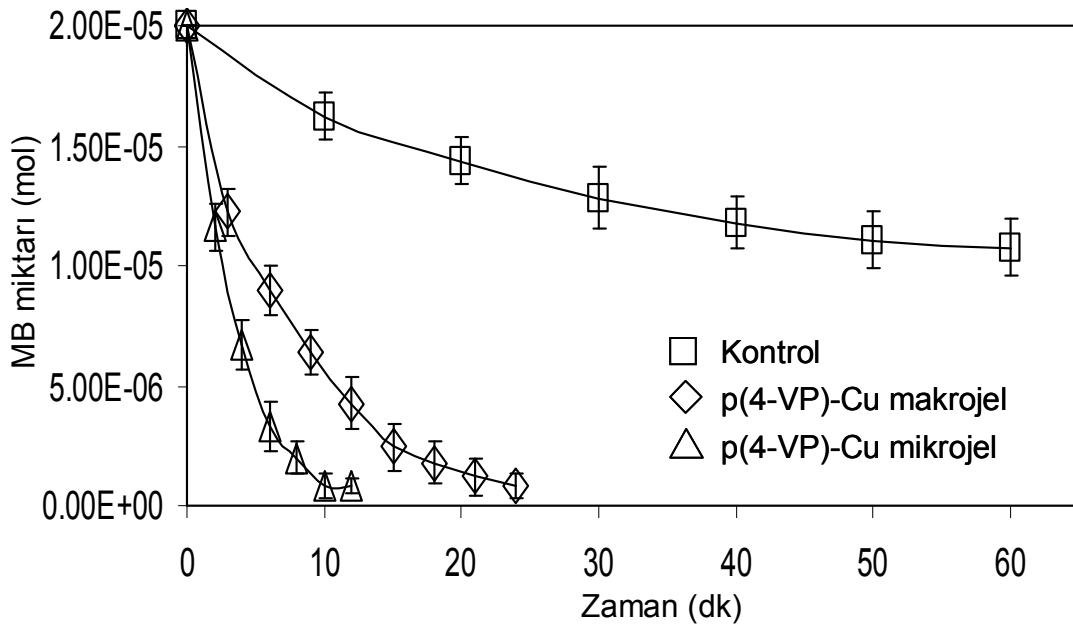
Bilindiği gibi piridin Cu(II) iyonları ile kolaylıkla kompleks oluşturabilir. Makrojellerin katalizör olarak kullanımından önce p(4-VP) makro ve mikrojellerin ağ yapılarında oluşan Cu(0) nanopartiküllerinin miktarları Bölüm 4.4.2.1'de açıklandığı gibi hesaplanmıştır. Buna göre p(4-VP) makrojellerinin  $33,2 \pm 4,6 \text{ mg g}^{-1}$  Cu(II) ve p(4-VP)

mikrojellerinin de  $42,5 \pm 3,2 \text{ mg g}^{-1}$  Cu(II) içerdiği belirlenmiştir. Daha sonra açık yapısı Şekil 4.43’de verilen katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin p(4-VP)-Cu makro ve mikrojelleri ile bozunma reaksiyonu  $\text{NaBH}_4$  ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 43. Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.44’de verildiği gibi metilen mavisinin bozunma reaksiyonu oda sıcaklığında herhangi bir katalizör olmadan da 60 dakikada % 45 verimle gerçekleşmiştir. Reaksiyon ortamında  $\text{NaBH}_4$ ’ün tükenmesi ile reaksiyon kendiliğinden sona ermiştir. Ancak katalizör olarak p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile stabilize edilmiş Cu(0) nanopartikülleri kullanıldığında reaksiyon hızlanmakta makro ve mikrojeller için sırasıyla 25 ve 12 dakikada % 96 verim ile gerçekleşmiştir. Burada reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılan p(4-VP) makro ve mikrojelleri eşit miktarda (1 mmol) Cu nanopartikülleri içermektedir. Buna rağmen mikrojellerin katalizlediği reaksiyonun daha hızlı olmasının sebebi hem metilen mavisinin mikrojellerinin içerisine kolay difüzyonu hemde mikrojellerin ağ yapılarında sentezlenen Cu nanopartiküllerinin daha küçük oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 44. Metilen mavisinin bozunma reaksiyonunda boyar madde derişiminin zamana bağlı değişimi (MB=2 x 10<sup>-5</sup> M; [NaBH<sub>4</sub>]=2 x 10<sup>-5</sup> M; 1 mmol Cu içeren makrojel ya da mikrojel).

#### 4. 4. 3. Çevresel Uygulamalar

##### 4. 4. 3. 1. Sulu Ortamdan UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> İyonları Absorbsiyonu

Uranyum (U) ve toryum (Th) çevreye verdikleri toksik ve radyoaktif etkilerden dolayı oldukça önemli metal iyonlarıdır (Sahiner ve ark., 1998; Pekel ve ark., 2000; Denizli ve ark., 2004; 2007; Ulusoy ve Akaya, 2009). Bu iki iyonun çevreye salımı genellikle nükleer endüstrinin iki kolu olan, nükleer santraller ve nükleer silah sanayinin gelişmesi ile her geçen gün daha da artmaktadır (Donia ve ark., 2009; Kundakci ve ark., 2009). Ortamın pH'ına göre çözeltilerde pek çok türü (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> ve UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>) bulunan (Atun ve Ortaboy, 2009) uranyum doğal kaynaklardan (kaya, toprak v.b.) da sulu ortama geçebilmektedir (Karadağ ve ark., 2007; Donia ve ark., 2009).

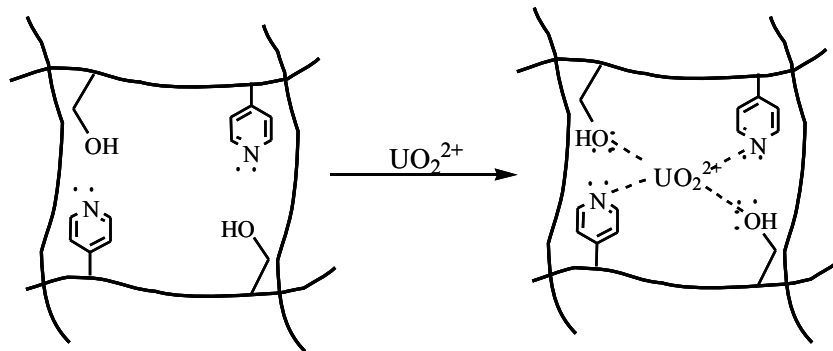
Kolay polimerleşebilen, biyoyumlu yapısından ve yapısındaki -OH grubundan dolayı 4-VP ile kopolimeri hazırlanarak sulu ortamdan UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve Th<sup>4+</sup> iyonlarının absorpsiyonu amacıyla sentezlenen p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri değişik mol oranlarında (1:0 (verim: 73,4 ± 2,0), 1:1 (verim: 89,3 ± 3,0), 1:2 (verim: 94,8 ± 2,7) , 2:1 (verim: 85,8 ± 4,4), 0:1 (verim: 95,7 ± 2,2) ve verimlerde sentezlenmiştir. Farklı mol oranlarında monomerlerin kullanılması ile hazırlanan 0,25 g p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile 1500 mg L<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ve 1500 mg L<sup>-1</sup> Th<sup>4+</sup> iyon derişimlerinde absorpsiyon

yapan makrojellere ait maksimum absorpsiyon kapasiteleri Çizelge 12’de verilmiştir (Elde edilen absorpsiyon verilerinin sonucu olan gram başına maksimum iyon absorpsiyonu miktarının hesaplanması için (3.1) nolu eşitlik kullanılmıştır). Çizelgeye göre makrojelin yapısındaki 4-VP oranı azaldıkça maksimum absorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Ancak teorik olarak hesaplandığında p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojellerinin  $UO_2^{2+}$  iyonu absorpsiyon miktarının yaklaşık  $60 \text{ mg g}^{-1}$  civarında olması beklenmektedir. Çizelgeden de görülebileceği gibi  $80,9 \pm 6,4 \text{ mg g}^{-1}$   $UO_2^{2+}$  iyonu absorblayan p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojellerinin yapısındaki HEMA absorpsiyonda rol almaktadır. Buna göre HEMA’nın yapısında bulunan -OH gruplarının 4-VP’nin yapısındaki ortaklaşmamış elektronlarla kompleks oluşturduğu absorpsiyonun olası mekanizması Şekil 4.45’de gösterilmiştir (Ozay ve ark., 2011c).

Çizelge 12: Değişik mol oranlarında hazırlanmış p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonunda monomerlerin mol oranları etkisi

Metal İyon	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
Türü	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )
$UO_2^{2+}$	$118 \pm 5,7$	$93,0 \pm 4,9$	$80,9 \pm 6,4$	$36,6 \pm 2,8$	$6,42 \pm 2,1$
$Th^{4+}$	$89,3 \pm 5,3$	$66,1 \pm 4,7$	$49,4 \pm 3,9$	$22,9 \pm 3,2$	$5,80 \pm 3,2$

(İyon konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,25 g makrojel, 30 °C)

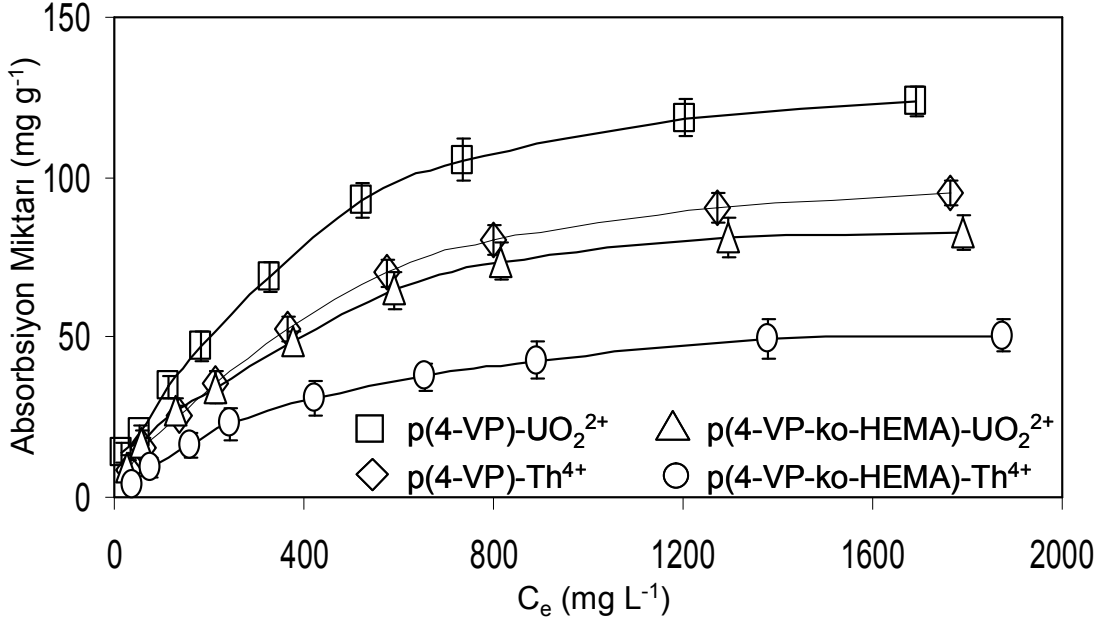


Şekil 4. 45. P(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile  $UO_2^{2+}$  iyonları absorpsiyonuna ait mekanizmanın şematik gösterimi.

Sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının absorpsiyonu için yapılan denge absorpsiyon çalışmalarında  $50\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$  iyon derişimleri arasında 9 farklı iyon derişiminde çalışılmıştır. Şekil 4.46’da gösterildiği gibi 0,25 g makrojel kullanımı ile maksimum

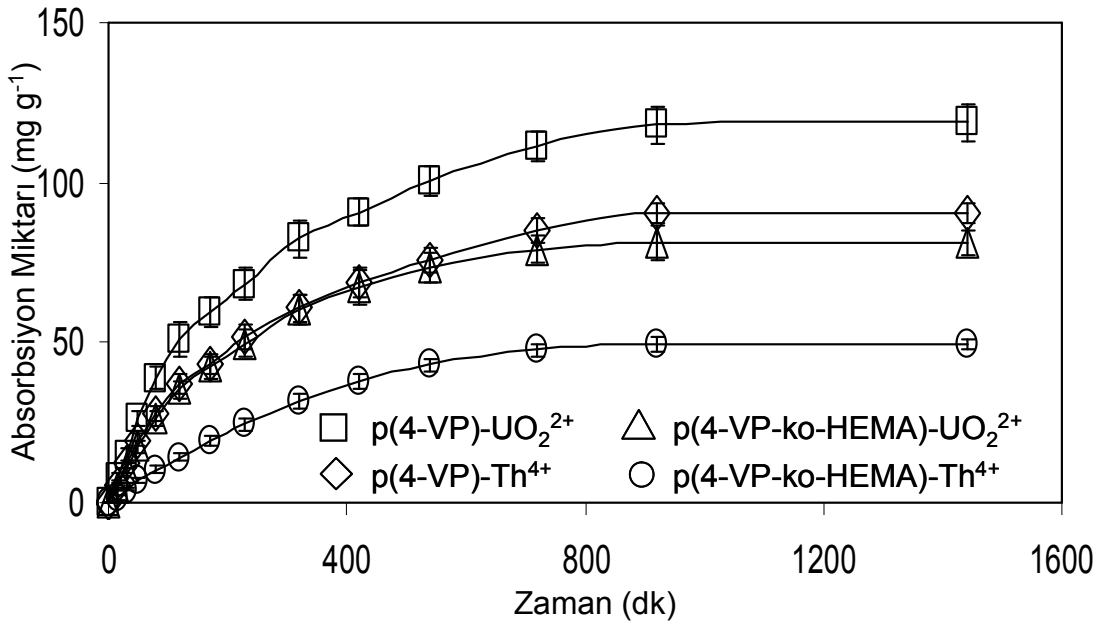


absorbsiyon kapasitesinin en iyi olduğu iyon derişimi  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyon derişimlerinde p(4-VP) makrojelleri  $118 \pm 5,7 \text{ mg g}^{-1}$   $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $89,3 \pm 5,3 \text{ mg g}^{-1}$   $\text{Th}^{4+}$  iyonu absorpsiyonu yapmışlardır. P(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojellerinin ise  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik iyon derişimde maksimum absorpsiyon kapasiteleri  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonları için  $80,9 \pm 6,4 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonları için  $49,4 \pm 3,9 \text{ mg g}^{-1}$ 'dir.



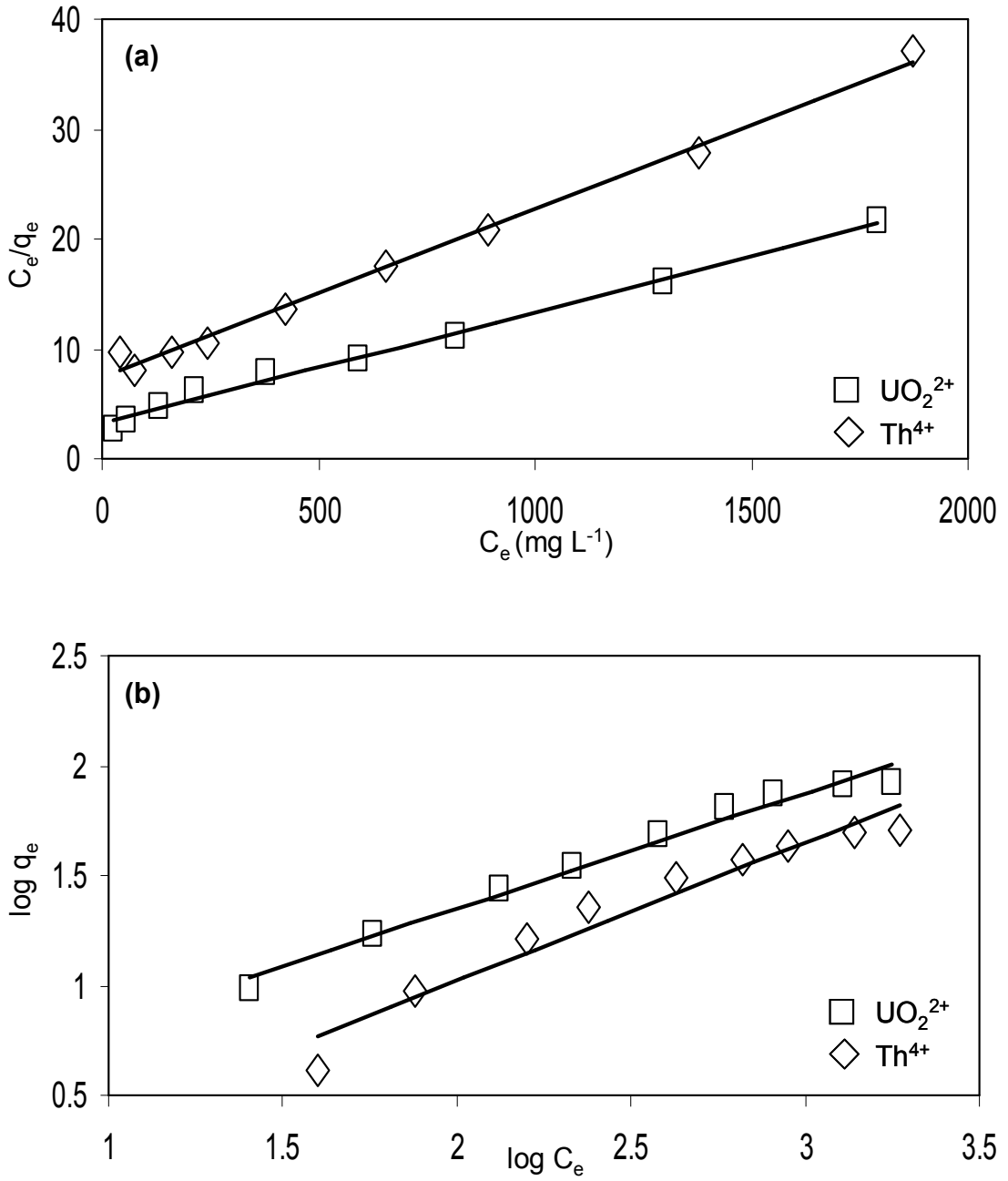
Şekil 4. 46. P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonları absorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi (İyon konsantrasyonu:  $50\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,25 g makrojel,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$30 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik (100 mL) iyon çözeltisinde 0,25 g p(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonlarının absorpsiyonunun zamana karşı izotermi incelendiğinde makrojellerin şişme karakterizasyonuna oranla daha uzun sürede absorpsiyonu gerçekleştirdiği ve maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Şekil 4.47'ye göre p(4-VP) için yaklaşık 900 dakikada gerçekleşen maksimum absorpsiyon denge hali p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri için yaklaşık olarak 600 dakika olmaktadır (Ozay ve ark., 2011c).



Şekil 4. 47. P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonunun zamana bağlı izotermi. (İyon konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,25 g makrojel,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının absorpsiyonuna ait modellemeler için Langmuir ve Freundlich absorpsiyon izotermi eşitlik 3.2 ve 3.3 kullanılarak hesaplandı. Şekil 4.48 (a)'da gösterilen Langmuir modeli için  $C_e/q_e$  ye karşılık  $q_e$  değerleri grafiğe geçirildi. Şekil 4.48 (b)'de ise Freundlich modeli için  $\log q_e$  ye karşılık  $\log C_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen veriler doğrusal grafiklere göre makrojellerin tek tabakalı absorpsiyon yaptığı ve Şekil 4.45'de önerilen olası absorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı absorpsiyona uyduğu görülmüştür. Her iki absorpsiyon modeli ile ilgili diğer veriler Çizelge 13'de verilmiştir.



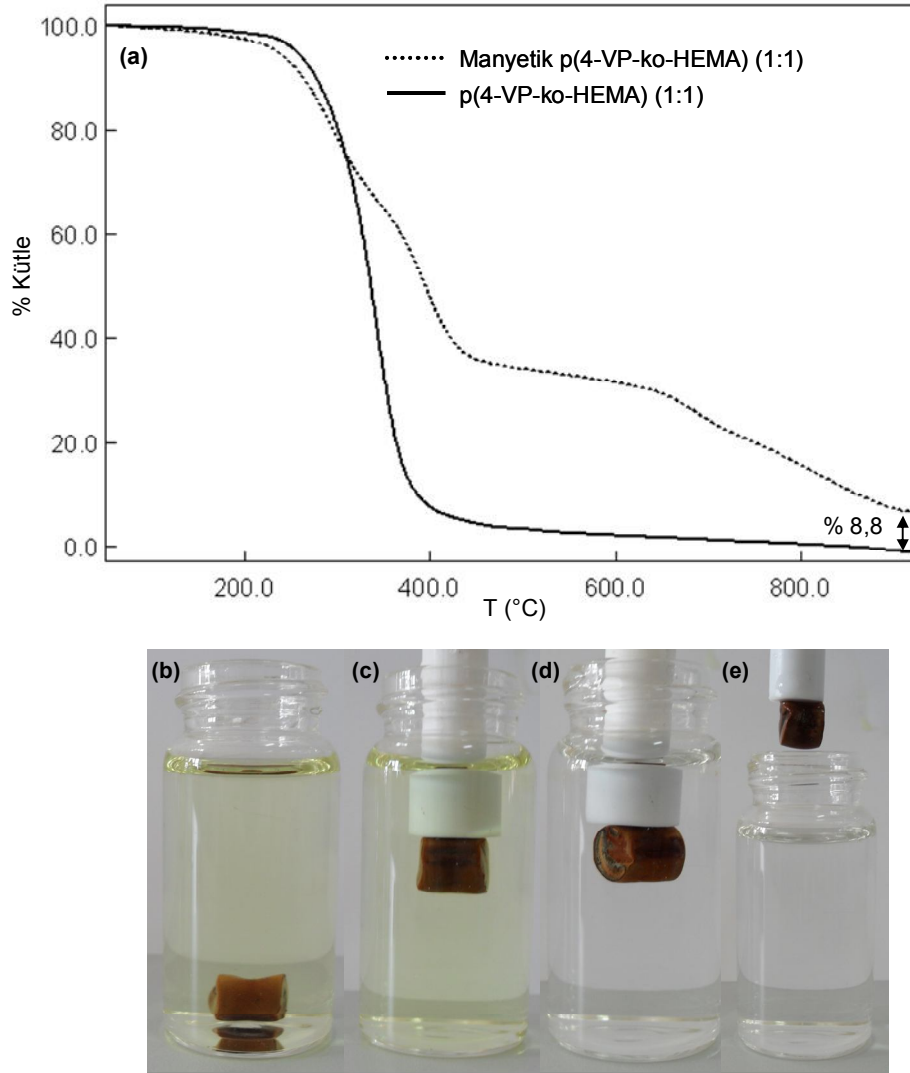
Şekil 4. 48. P(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$  iyonları absorpsiyonuna ait (a) Langmuir ve (b) Freundlich izoterm eğrileri.

Çizelge 13: P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal İyon Türü	Absorban	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
		$K_L$ ( $L^{-1} g$ )	$q_m$ ( $mg g^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
$UO_2^{2+}$	p(4-VP)	0,472	147,06	0,9845	3,154	1,938	0,9768
	p(4-VP-ko-HEMA) (1:1)	0,310	98,98	0,9920	1,992	1,904	0,9785
$Th^{4+}$	p(4-VP)	0,274	120,49	0,9944	1,288	1,651	0,9762
	p(4-VP-ko-HEMA) (1:1)	0,135	64,94	0,9938	0,573	1,585	0,9438

Sulu ortamdan ön derişimi yapılacak ya da kirletici olan türlerin absorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılması sonrasında absorban materyalin sulu ortamdan ayrılması büyük problem yaratabilmektedir. Absorban olarak kullanılan polimerik materyal ayrıca manyetik alan duyarlı olarak dizayn edilerek bu sorun aşılabılır. Şekil 4.49 (a)'da gösterilen termal analiz sonucuna göre %  $8,8 \pm 1,2$  oranında manyetik partikül içeren p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri absorpsiyon prosesi sonrasında Şekil 4.49 (b-e)'de görüldüğü gibi basit bir mıknaıtı vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılabilir.

Burada HEMA'nın -OH grubu, hızlı polimerleşmesi ve reaksiyon veriminden yararlanıldığı gibi 4-VP'nin de metal iyonlarını absorpsiyon kapasitesinden yararlanılmıştır. HEMA tek başına metal iyonu absorpsiyonu yapmadığı için manyetik alan duyarlı makrojel sentezi için 4-VP önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca boş ve manyetik alan duyarlı makrojeller için Çizelge 12 ve 14'de verilmiş maksimum iyon absorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında, manyetik partiküllerin absorpsiyon prosesinde maksimum absorpsiyon kapasitesi açısından bir dezavantajı görülmemektedir. Manyetik alan duyarlı olarak fonksiyonlaştırılmamış p(4-VP)  $118 \pm 5,7 mg g^{-1} UO_2^{2+}$  ve  $89,3 \pm 5,3 mg g^{-1} Th^{4+}$  iyonu absorpsiyonu yaparken manyetik alan duyarlı p(4-VP)'nin absorpsiyon kapasitesi  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları için sırasıyla  $4,0 mg g^{-1}$  ve  $4,2 mg g^{-1}$  azalmıştır. Aynı değerler p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojellerinde  $UO_2^{2+}$  iyonları için  $2,4 mg g^{-1}$  artarken  $Th^{4+}$  iyonları için ve  $3,0 mg g^{-1}$  azalmıştır (Özay ve ark., 2011c).



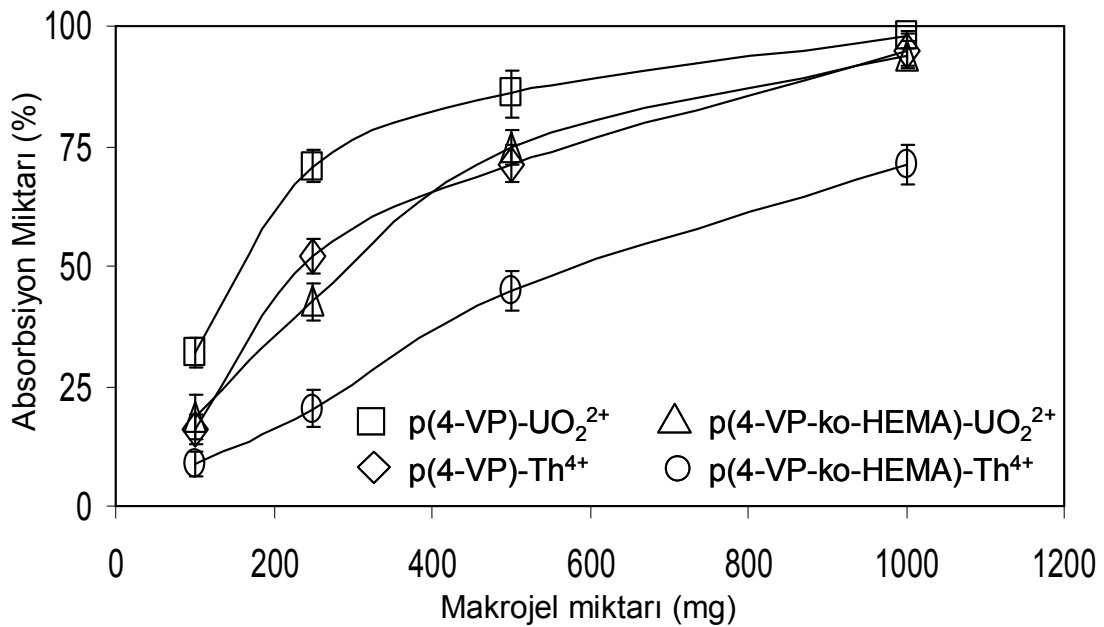
Şekil 4. 49. (a) Manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojeline ait TG termogramı. (b) Manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  iyonları absorpsiyonu. (c) Makrojeller manyetik alan etkisinde. (d) ve (e) Makrojeller absorpsiyon sonrasında manyetik alan etkisi ile çözelti ortamından uzaklaştırılırken. ( $UO_2^{2+}$  konsantrasyonu:  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (20 mL), 0,1 g makrojel,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Çizelge 14: Manyetik alan duyarlı p(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonuna ait maksimum absorpsiyon kapasiteleri

Metal İyon Türü	Manyetik p(4-VP) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Manyetik 1:1 ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$UO_2^{2+}$	$114 \pm 6,3$	$83,7 \pm 5,4$
$Th^{4+}$	$85,1 \pm 6,7$	$46,4 \pm 5,9$

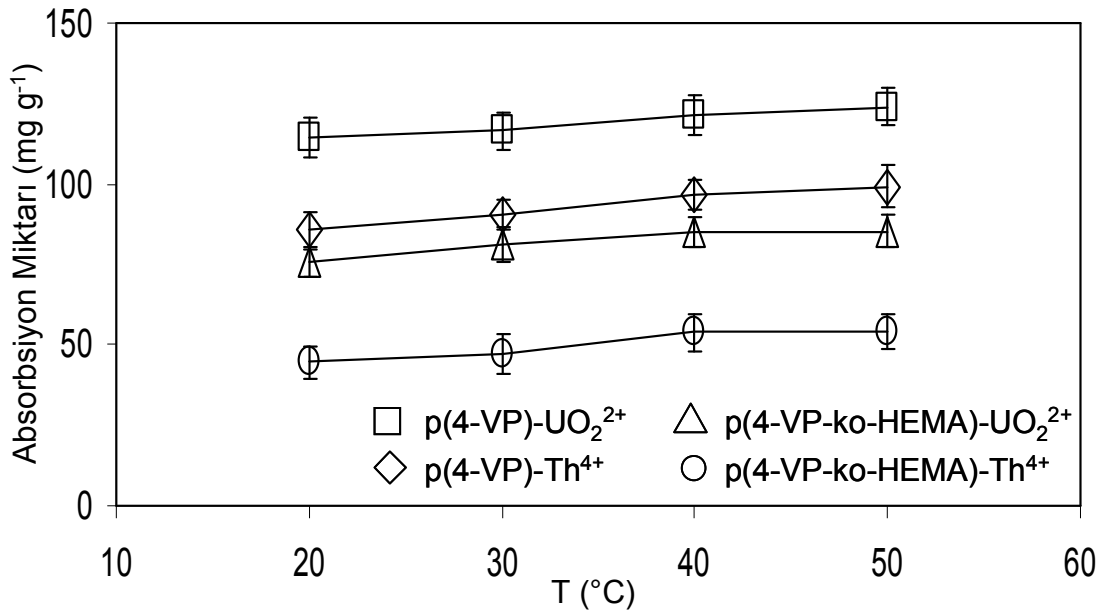
(İyon konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,25 g makrojel,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının absorpsiyonunda absorban derişiminin etkisini inceleyebilmek için  $50 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik (100 mL) iyon derişiminde 4 farklı makrojel konsantrasyonunda çalışılmıştır. Şekil 4.50'de görüldüğü gibi absorpsiyonda 0,25 g p(4-VP) makrojeli kullanıldığında çözeltideki iyonlardan uranyum için  $\% 70,8 \pm 3,5$  ve toryum için  $\% 42 \pm 3,8$  lik bir absorpsiyon oranı gözlenirken makrojel miktarı 1,0 g'a çıkarıldığında  $\% 90$ 'ların üzerinde absorpsiyon oranları elde edilmiştir. P(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri içinde 1,0 g hidrojel aynı çözeltiden  $\% 94,8 \pm 3,7$  oranında uranyum ve  $\% 72,3 \pm 4,2$  oranında toryum iyonlarını absorblamaktadır (Ozay ve ark., 2011c).



Şekil 4. 50. P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonuna makrojel miktarı etkisi. (İyon konsantrasyonu:  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL),  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Absorpsiyon prosesine etki eden diğer bir parametrede sıcaklıktır. Bunun için  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL) iyon çözeltisinde ve 0,25 g makrojel kullanılarak  $20\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$  aralığında denemeler yapılmıştır. Şekil 4.51 incelendiğinde sıcaklığın absorpsiyon prosesine çok fazla etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Absorpsiyon denemelerinde sıcaklığın  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  artırılması ile p(4-VP) makrojelinde  $UO_2^{2+}$  için  $9,3 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $Th^{4+}$  için  $13,6 \text{ mg g}^{-1}$  absorpsiyon kapasitesi artışı görülmüştür. P(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri için ise  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları için maksimum absorpsiyon kapasitesiteleri sırasıyla  $9,5 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $9,2 \text{ mg g}^{-1}$  artmıştır (Ozay ve ark., 2011c).



Şekil 4. 51. P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonunda sıcaklık etkisi. (İyon konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,25 g makrojel,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Makrojellerin  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$  iyonlarına karşı seçimliliğinin incelenmesi için bu iki iyonun karışım halinde olduğu ortamda yapılan denemeler sonucu Çizelge 15'de görüldüğü gibi makrojellerin tam olarak seçimli davranmadığı ancak  $UO_2^{2+}$  iyonlarına karşı daha ilgili olduğu görülmüştür. Sonuçlara göre p(4-VP) ve p(HEMA) makrojelleri iyon seçimli değildir. Bunun için kopolimer halinde hazırlanan (4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojeli sulu ortamdan aynı anda  $23,6 \pm 3,4 \text{ mg g}^{-1}$  toryum ve bunun yaklaşık üç katı uranyum iyonu absorpsiyonu gerçekleştirmiştir.

Çizelge 15: P(4-VP), (4-VP-ko-HEMA) (1:1) ve p(HEMA) makrojelleri ile  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyon karışımından  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonları absorpsiyonuna ait maksimum absorpsiyon kapasiteleri

İyon	p(4-VP) Absorpsiyon ( $\text{mg g}^{-1}$ )	p(4VP-ko-HEMA) Absorpsiyon ( $\text{mg g}^{-1}$ )	p(HEMA) Absorpsiyon ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$UO_2^{2+}$	$79,2 \pm 4,4$	$68,9 \pm 5,3$	$3,1 \pm 1,2$
$Th^{4+}$	$33,6 \pm 3,2$	$23,6 \pm 3,4$	$2,6 \pm 1,0$

(İyon konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 L), 0,25 g makrojel,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Absorbent maddelerin hem verim hemde prosesin maliyetinin düşük olması ve endüstriyel alanlarda kullanılabilmesi açısından yüksek oranlarda desorbsiyon yapımları istenir ki  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$  iyonları gibi ticari değeri yüksek ya da diğer ağır metaller gibi toksik türlerin absorbent yapısından uzaklaştırılıp tekrar değerlendirme imkanı elde edilebilsin. Bazik yapıya sahip p(4-VP) makrojelleri asidik ortamda kolayca protonlanıp piridinyum iyonu oluşturabilecekleri daha önce gösterilmişti. Buda desorbsiyon prosesi için p(4-VP) esaslı makrojellere ekstra bir avantaj sağlar. Çizelge 16’da gösterildiği gibi 3 farklı asidin 0,1 M’lık derişimlerinde yapılan desorbsiyon değerlerine göre % 90’lara varan oranlarda absorblanan iyonlar geri kazanılabilmekte ve absorban maddeye tekrar kullanım olanağı sağlanabilmektedir (Ozay ve ark., 2011c).

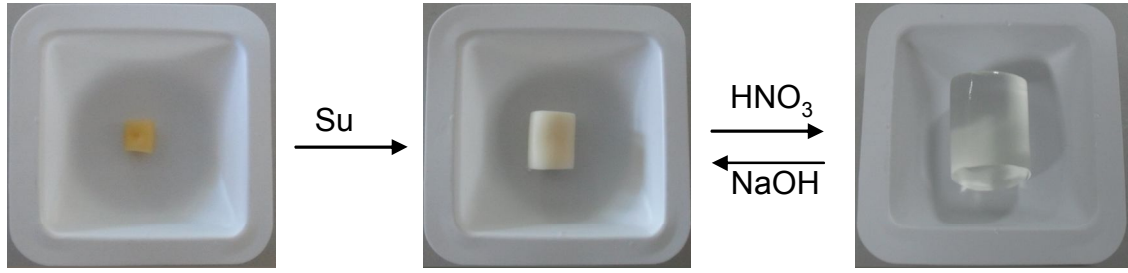
Çizelge 16: Makrojellerin absorbsiyon sonrası asidik ortamda  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarını salım değerleri

<b>Metal İyon Türü</b>	<b>Asit</b>	<b>p(4-VP) % Desorbsiyon</b>	<b>p(4VP-ko-HEMA) % Desorbsiyon</b>	<b>p(HEMA) % Desorbsiyon</b>
$UO_2^{2+}$	HNO <sub>3</sub>	88 ± 3,1	83 ± 3,7	83 ± 2,6
	HCl	81 ± 3,9	85 ± 4,0	81 ± 5,4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76 ± 4,8	77 ± 3,7	69 ± 4,1
$Th^{4+}$	HNO <sub>3</sub>	87 ± 4,2	87 ± 2,0	77 ± 2,9
	HCl	79 ± 4,1	90 ± 2,8	73 ± 3,6
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70 ± 4,4	84 ± 4,9	77 ± 5,8

(Başlangıç konsantrasyonu: 1500 mg L<sup>-1</sup> (100 mL), 0,1 M asit (100 mL), 0,25 g makrojel)

Desorbsiyonda kullanılan asidin derişimi 0,1 M’den 0,5 M’a çıkarılırsa desorbsiyon verimlerinde artmaktadır. HNO<sub>3</sub> kullanılarak test edilen sonuçlara göre desorbsiyon oranı p(HEMA) makrojellerinde % 99 ± 0,5, p(4-VP) için % 95 ± 2,7’ye, kopolimer içinde % 96 ± 2,2’ye yükselmektedir (Çizelge 17). Ancak burada p(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojellerinin bir dezavantajı ortaya çıkmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi asidik ortamda desorbsiyon sırasında protonlanan makrojellerin tekrar kullanılabilmesi için Şekil 4.52’de gösterildiği gibi 2 M NaOH çözeltisi ile muamele edilmesi gerekir.





Şekil 4. 52. P(4-VP) makrojelleri üzerinde asit ve baz etkisi.

Çizelge 17. Makrojellerin absorpsiyon sonrası derişik asidik ortamda  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarını salım değerleri

Metal İyon Türü	Asit	p(4-VP) % Desorpsiyon	p(4VP-ko-HEMA) % Desorpsiyon	p(HEMA) % Desorpsiyon
$UO_2^{2+}$	$HNO_3$	$95 \pm 2,7$	$96 \pm 2,2$	$99 \pm 0,5$
$Th^{4+}$	$HNO_3$	$93 \pm 3,8$	$97 \pm 2,1$	$95 \pm 3,8$

(Başlangıç konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,5 M asit (100 mL), 0,25 g makrojel)

Çevresel teknolojiler için kullanılacak absorban materyallerin kullanım sayılarının kısıtlı olmaması prosesin ekonomik olması açısından desorpsiyon yapabilmesi kadar önemlidir. P(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri için Çizelge 18’de görüldüğü gibi aynı makrojelin beş kez üst üste kullanımlarında (absorpsiyon-desorpsiyon) maksimum absorpsiyon kapasitesinin yaklaşık % 10-25 oranında azaldığı ve  $UO_2^{2+}$  için  $80,9 \text{ mg g}^{-1}$ ’den  $59,7 \text{ mg g}^{-1}$ ’a  $Th^{4+}$  için ise  $49,4 \text{ mg g}^{-1}$ ’den  $35,2 \text{ mg g}^{-1}$ ’a düştüğü görülmektedir. Bu değerlerde makrojellerin defalarca kullanımının prosesin ekonomik olması açısından sorun yaratmadığını göstermektedir (Ozay ve ark., 2011c).

Çizelge 18. P(4-VP-c-HEMA) (1:1) makrojellerinin çoklu kullanımına ait maksimum absorpsiyon kapasitesi değerleri

İyon	Absorpsiyon Sayısı/Absorpsiyon Miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )				
	1	2	3	4	5
$UO_2^{2+}$	$80,9 \pm 6,4$	$74,2 \pm 5,8$	$71,1 \pm 7,2$	$62,8 \pm 5,8$	$59,7 \pm 4,9$
$Th^{4+}$	$49,4 \pm 3,9$	$48,2 \pm 6,4$	$44,7 \pm 6,9$	$38,2 \pm 5,5$	$35,2 \pm 6,1$

(İyon konsantrasyonu:  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  (100 mL), 0,25 g makrojel)

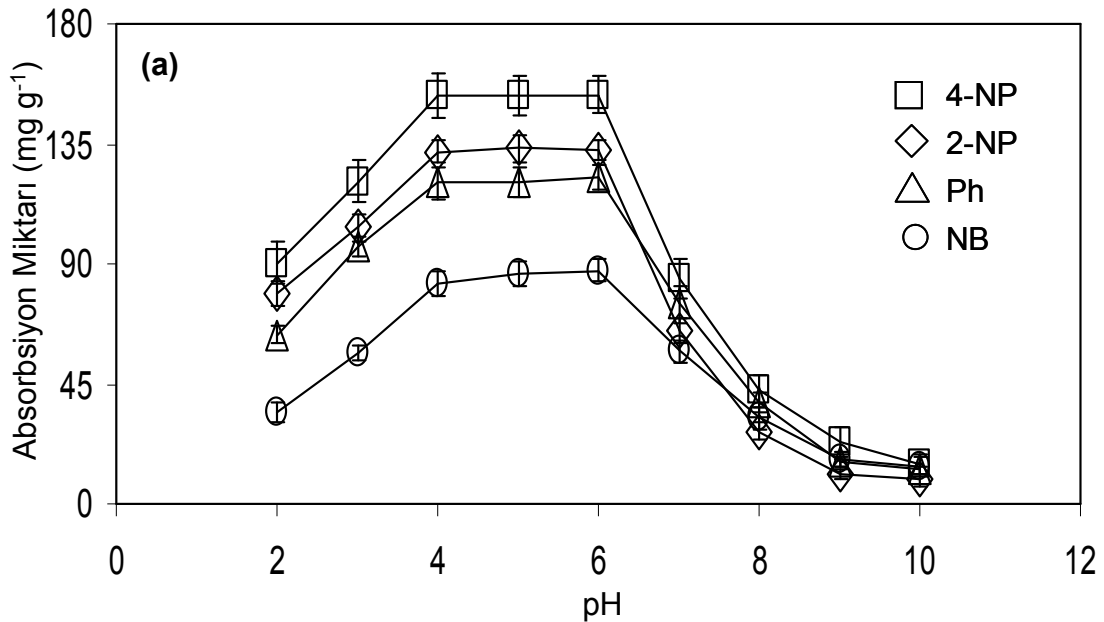
**4. 4. 3. 2. Sulu Ortamdan Aromatik Organik Bileşiklerinin Absorbsiyonu**

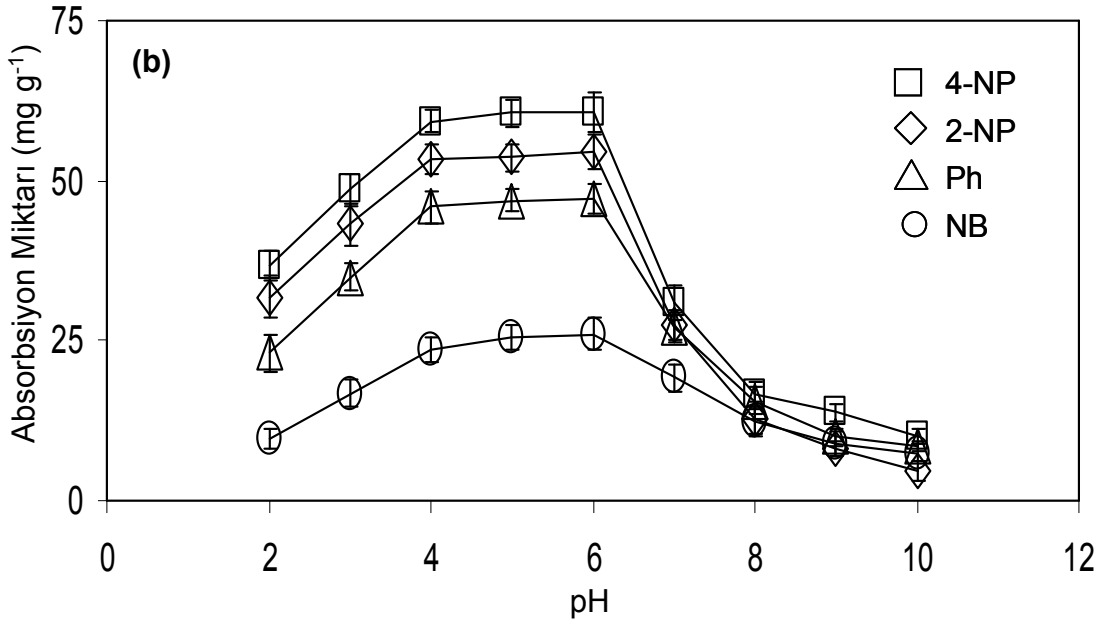
Endüstriyel faaliyetlerin artması sonucu sular organik ve inorganik kirleticiler ile yoğun olarak kirletilmektedir (Salipira ve ark., 2007). Fenolik bileşikler, poliklorobifenil, poli aromatik hidrokarbonlar, dioksinler, doğal organik maddeler en önemli organik kirleticilerdendir (Kumar ve ark., 2007; Salipira ve ark., 2007). Organik kirleticiler grubundan olan nitrofenoller petrol rafinerileri, kömür sanayi, kimya ve plastik endüstrisi (Modirshahla ve ark., 2008), tarımsal faaliyetler, boya endüstrisi (Burleigh ve ark., 2002; Hernandez ve ark., 2009), herbisit ve reçineler (Subramanyam ve Das, 2009) tarafından çevreye salınmaktadır. Önemli organik su kirleticileri sınıfında yer alan nitrofenollerin sudan uzaklaştırılması için son zamanlarda pek çok çalışmalar yapılmaktadır (Pan ve ark., 2007). Bu tür organik kirleticilerin sudan giderilmesi için kullanılan metotlar ise fotokimyasal metot (Kavitha ve Palanivelu, 2004; Tomei ve ark., 2008; Vinu ve Madras, 2008), elektroliz, kimyasal oksidasyon (Pan ve ark., 2007), metal katalizör ile amin bileşiklerine indirgeme (Zheng ve ark., 2008; Sahiner ve ark., 2010a,b) ve absorpsiyondur (Denizli ve ark., 2002; Ersöz ve ark., 2004). Ucuz ve basit bir yöntem olan absorpsiyon ile nitrofenollerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında aktif karbon, kağıt endüstrisi atıkları (Calace ve ark., 2002), polimerik materyaller (Pan ve ark., 2007), zeolitler (Sayılkan ve ark., 2004) v.b. absorban materyaller kullanılmaktadır.

4-NP, 2-NP ve Ph bazik ortamda fenolat anyonu oluşturmakta (Şekil 3.1) buda spektrofotometrik ölçümlerde  $\lambda_{max}$  değerinin değişmesine sebep olmaktadır. Absorpsiyon çalışmalarında derişimlerin ölçülebilmesi için asidik ve bazik ortamda olmak üzere 4-NP, 2-NP ve Ph bileşikleri için ayrı ayrı kalibrasyon eğrileri oluşturuldu (EK 2-8). Şekil 3.1'de gösterildiği gibi 4-NP için 315 ve 400 nm'de, 2-NP için 285 ve 415 nm'de ve Ph için 270 ve 287 nm  $\lambda_{max}$  değerlerinde ölçümler yapılmıştır. Absorpsiyon çalışmasında aromatik halkaya bağlı -NO<sub>2</sub> grubunun prosese etkisini incelemek için çalışılan NB miktarı 267 nm  $\lambda_{max}$  değerinde UV-Vis ölçümleri ile belirlenmiştir.

P(4-VP) mikro ve makrojeller ile fenolik bileşiklerinin absorpsiyonu için pH önemli bir faktördür. pH 2-10 aralığında yapılan absorpsiyon çalışması sonucu elde edilen maksimum absorpsiyon kapasitesi değerleri her dört bileşik için incelendiğinde pH 4-6 aralığında mikrojel ve makrojellerin maksimum absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.53 (a) incelendiğinde pH 6'da mikrojel için maksimum absorpsiyon kapasiteleri 4-NP, 2-NP, Ph ve NB için sırasıyla  $153,43 \pm 7,17 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $132,51 \pm 4,00 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $122,65 \pm 4,61 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $87,66 \pm 4,12 \text{ mg g}^{-1}$  dır. Makrojeller mikrojellere oranla daha az fenolik bileşik absorblamaktadır. Aynı absorpsiyon kapasiteleri makrojeller

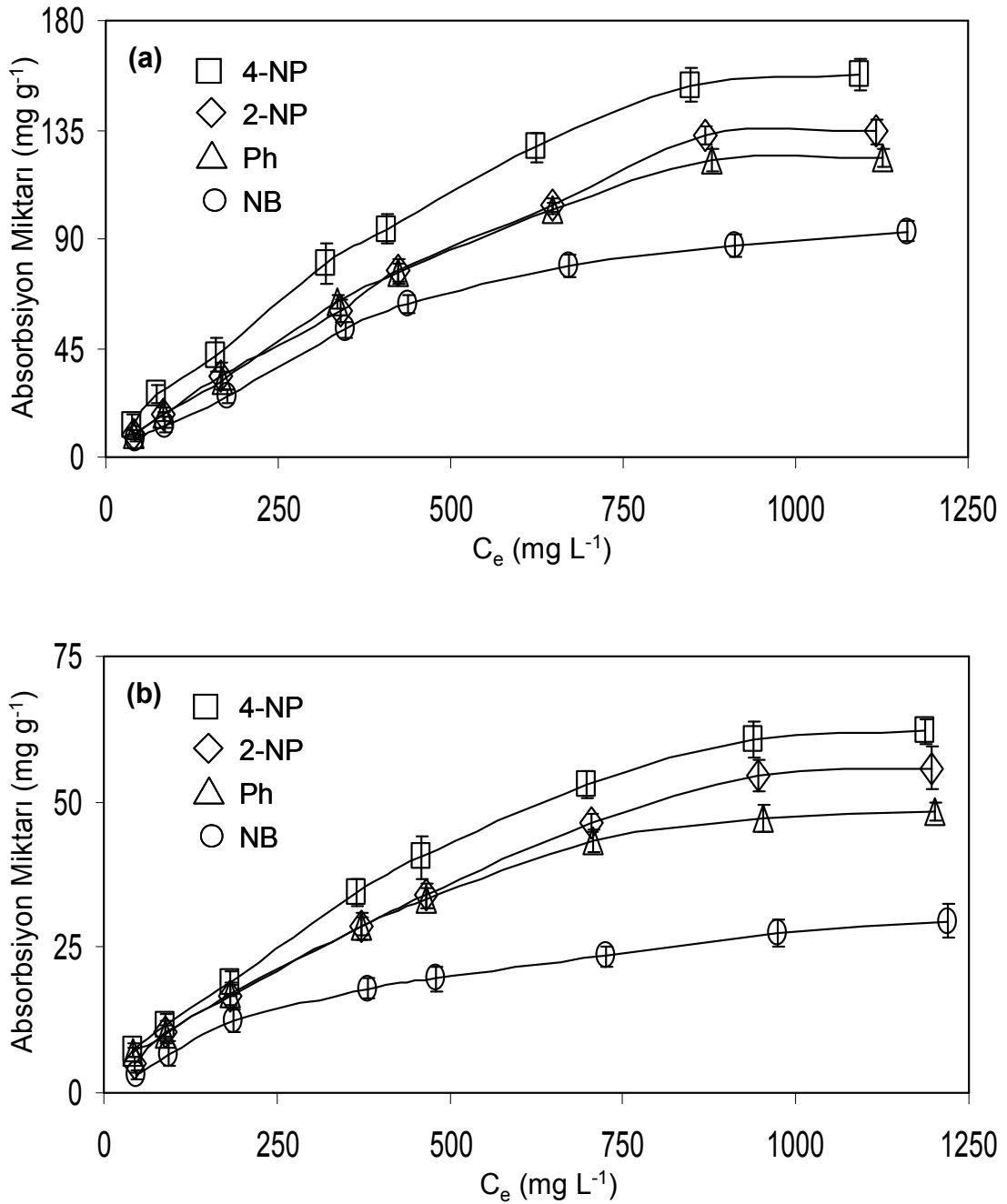
için değerlendirildiğinde (pH 6) maksimum absorpsiyon kapasiteleri 4-NP, 2-NP, Ph ve NB için sırasıyla  $60,70 \pm 2,97 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $54,36 \pm 2,70 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $47,25 \pm 2,25 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $26,06 \pm 2,39 \text{ mg g}^{-1}$  dir (Şekil 4.53 (b)). pH 2-4 aralığında p(4-VP) esaslı mikrojel ve makrojeller beklenenden daha az miktarda aromatik fenol bileşikleri absorpsiyonu yapmaktadır. Literatürde gerçekleştirilen pek çok çalışmada aromatik nitro bileşikleri için pH 2-6 aralığında maksimum absorpsiyon kapasitesi elde edilirken (4-VP) mikrojel ve makrojelleri için düşük pH değerlerinde maksimum absorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Bunun sebebi olarak ortamda bulunan  $\text{H}^+$  iyonunun 4-VP’i kuarternize etmesi ve polimerik materyal üzerinde pozitif yük oluşturması gösterilebilir. Oluşan yük aromatik nitro fenoller ile absorban polimerin azot atomu arasında oluşacak hidrojen bağıni engellediği ve bu durumda maksimum absorpsiyon kapasitesini azalttığı söylenebilir. Ancak pH 2-4 aralığında absorpsiyon kapasiteleri 0 olmamaktadır. Bu durumda Şekil 3.1’de gösterilen - $\text{NO}_2$  grubunun varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca mikrojel ve makrojellerin yapısında bulunan aromatik halkadaki elektronlarında absorpsiyona katkı sağladığı düşünülebilir. Bazik pH’larda ise reaksiyon ortamında Şekil 3.1’de gösterilen fenolat anyonları oluşturmakta bu anyonlar olası hidrojen bağıni engellemektedir. Buda p(4-VP) makro ve mikrojellerinin absorpsiyon kapasitelerinin düşmesine sebep olmaktadır (Sahiner ve ark., 2011e).





Şekil 4. 53. Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan (a) mikrojel ve (b) makrojeller ile absorpsiyonunda pH etkisi (Çözelti derişimi: 1000 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>).

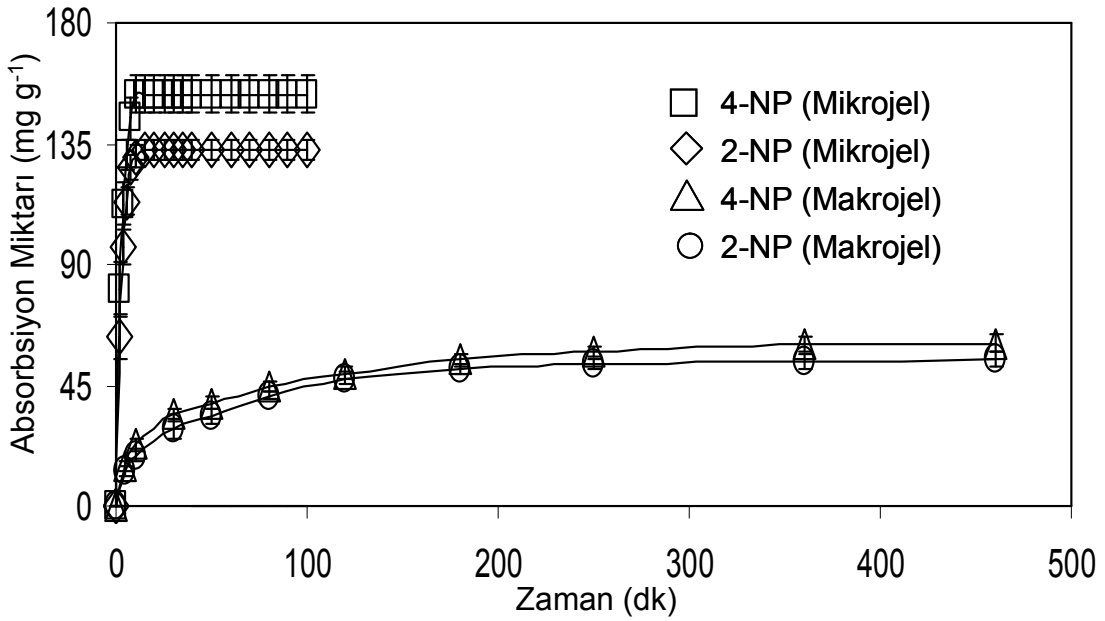
Değişik boyuttaki p(4-VP) hidrojelileri ile sulu çözeltiden aromatik nitro bileşiklerinin absorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek için sekiz farklı (50-1250 mg L<sup>-1</sup>) başlangıç derişimli çözelti kullanılmıştır. Değişik boyutta hazırlanmış p(4-VP) hidrojelilerinin aromatik nitro fenollerin absorpsiyon kapasitesindeki artış lineer artışa yakındır. Absorpsiyon için optimum pH 6 olarak belirlenmiş ve diğer çalışmalar pH 6'da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan aromatik nitro fenol çözeltilerinin pH'ları yaklaşık 5-6 aralığında olduğu için pH 6 başlangıç şartlarına da oldukça yakındır. Şekil 4.54 (a) incelendiğinde 4-NP, 2-NP, Ph ve NB için mikrojelilerin maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $157,70 \pm 6,50$  mg g<sup>-1</sup>,  $134,33 \pm 4,93$  mg g<sup>-1</sup>,  $123,80 \pm 3,71$  mg g<sup>-1</sup> ve  $88,50 \pm 4,11$  mg g<sup>-1</sup> dir. P(4-VP) makrojelleri için aynı değerler Şekil 4.54 (b)'de verildiği gibi sırasıyla  $62,16 \pm 2,07$  mg g<sup>-1</sup>,  $55,80 \pm 3,77$  mg g<sup>-1</sup>,  $48,52 \pm 1,56$  mg g<sup>-1</sup> ve  $29,46 \pm 2,90$  mg g<sup>-1</sup> dir.



Şekil 4. 54. Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan (a) mikrojel ve (b) makrojeller ile absorpsiyonunda başlangıç derişimi etkisi (Absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6).

Çevre teknolojilerinde toksik türlerin absorpsiyonu amacıyla kullanılacak olan absorban materyalin absorpsiyon kapasitesinin yanı sıra absorpsiyon hızında toksik türün çevreyi çok fazla etkilemeden toplanabilmesi için oldukça önemlidir. Şekil 4.55 incelendiğinde mikrojellerin makrojellere oranla 45 kat daha hızlı absorpsiyon yaptığı görülmektedir. Buna göre mikrojelcer aromatik nitrofenolleri yaklaşık 8 dakikada

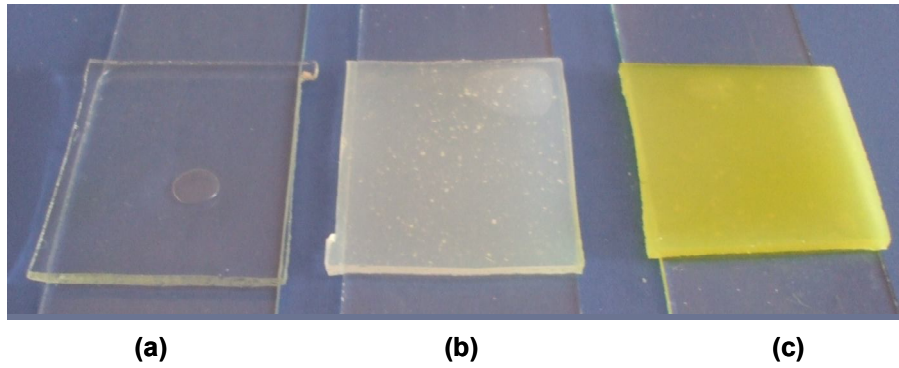
absorblarken makrojellerde bu süre 6 saat gibi oldukça uzun bir süredir. Mikrojuellerin makrojellere göre daha hızlı absorpsiyon yapmasının sebebi  $16,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'lik yüzey alanlarıdır. Şekil 4.55'de görüldüğü gibi absorpsiyon prosesinin ilk 2 dakikasında p(4-VP) mikrojuelleri  $80 \pm 10 \text{ mg g}^{-1}$  gibi yüksek bir absorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. P(4-VP) makrojelleri ise absorpsiyon prosesinin ilk 120 dakikasında  $49 \pm 4,05 \text{ mg g}^{-1}$ 'lik absorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Atık sularda var olabilecek olası 4-NP ya da Ph derişimleri düşünülüğünde mikrojueller ile absorpsiyon prosesinin sadece 2 dakikada tamamlanabileceği söylenebilir.



Şekil 4. 55. Makro ve mikro p(4-VP) hidrojuelleri ile sulu ortamdan 4-NP ve 2-NP absorpsiyonununun ait zamana bağlı izotermi (Çözelti derişimi:  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi:  $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6).

Mikrojuellerin absorpsiyon kapasiteleri ve hızları makro materyallere oranla daha iyidir. Ancak onları çözelti ortamından uzaklaştırmak kullanım alanlarını kısıtlayan en büyük problemlerden biridir. Mikro boyutlu olan materyalleri çözelti ortamından uzaklaştırmak için bir destek materyali içinde hazırlamak bu problemi büyük ölçüde ortadan kaldırır. Bu amaçla yapılan şey p(4-VP) mikrojuellerinin aynı absorpsiyon özelliklerini kaybetmeden bir destek materyal içinde hazırlanarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Şekil 4.56 (a)'da mikrojueller için hazırlanan destek materyali olan çapraz bağlı p(AAm) (b)'de ise p(4-VP) mikrojuellerinin makrojuelin içine ilave edilmesi ile hazırlanmış p(4-VP)-ko-p(AAm) iç içe geçmiş ağ (IPN) yapısı görülmektedir. Şekil 4.56

(c)'de ise hazırlanan bu IPN ile sulu ortamdan 4-NP'in giderimine ait fotoğraf görülmektedir. Bu sayede sulu ortamdan 4-NP, 2-NP, Ph ve NB absorblandıktan sonra film halindeki absorban materyal kolayca uzaklaştırılabilir. Bunun yanında içerisinde p(4-VP) mikrojeli içeren IPN yapı daha gözenekli hazırlanarak bir membran olarak da kullanılabilir. Bu sayede içinde organik kirlilik içeren su akış sırasında bile temizlenebilecektir. Fotoğraflarda (a)'da görülen ve destek materyal olarak kullanılan p(AAm) makrojeli de film şeklinde hazırlanmış ve 4-NP çözeltisinde bekletilmiştir. Yani p(AAm) makrojeli 4-NP absorblamamıştır.

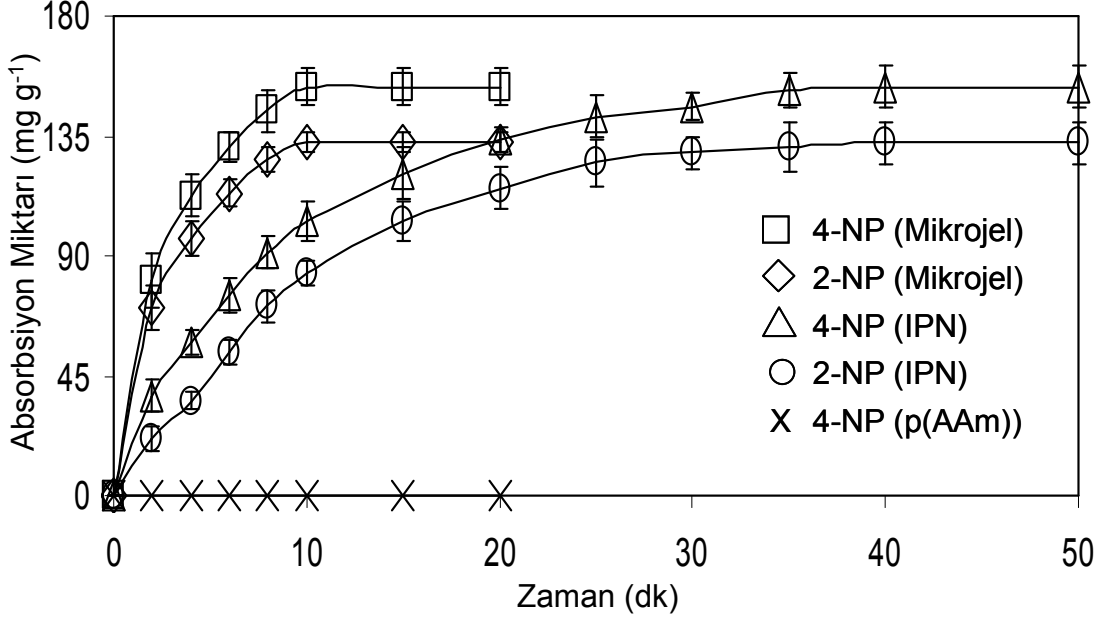


Şekil 4. 56. P(4-VP) esaslı IPN yapılarına ait dijital kamera görüntüleri (a) film halinde hazırlanmış p(AAm) makrojeli (b) p(4-VP-ko-p(AAm)) IPN yapısı (c) 4-NP absorpsiyonu yapmış p(4-VP-ko-p(AAm)) IPN yapısı.

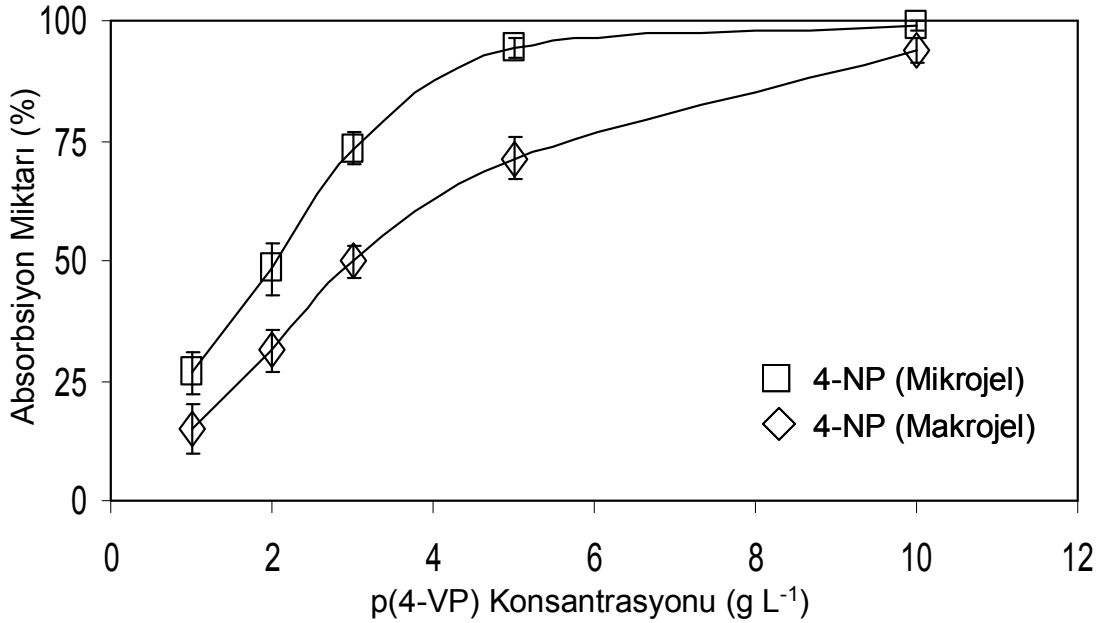
P(4-VP) mikrojelleri 8 dakikada 4-NP ve 2-NP absorpsiyonunu tamamlarken IPN halinde hazırlanmış p(4-VP) mikrojelleri absorpsiyon prosesini 25 dakikada tamamlamaktadır. Yani atık suyun temizlenmesi için deşarj kanallarında 25 dakika kalması yeterlidir. Absorpsiyon prosesinin yaklaşık olarak üç katına uzamasının sebebi ise aromatik nitro bileşiklerinin matriks olarak kullanılan p(AAm) makrojeli içine daha yavaş difüzyonudur (Şekil 4.57).

Absorpsiyon prosesine absorban madde derişiminin etkisi kirliliğin sulu ortamdan hangi % ile uzaklaştırılabileceğinin belirlenebilmesi için oldukça önemlidir. Bu amaçla atık sularda olabilecek fenolik bileşik değerinin çok üzerinde bir derişim olan  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (pH 6) derişiminde 4-NP çözeltisi kullanıldı. Oda sıcaklığı ve çalkalamalı su banyosunda yapılan denemelerde p(4-VP) mikrojel ve makrojelleri için değişik ( $1-10 \text{ g L}^{-1}$ ) derişimlerinde çalışıldı. Şekil 4.58'de görüldüğü gibi  $1 \text{ g L}^{-1}$ lik absorban derişiminde mikrojeller çözeltinin  $\% 26,6 \pm 4,5$ 'ini temizlerken, makrojeller çözeltinin  $\% 14,8 \pm 5,1$ 'ini temizlemiştir. Absorban madde derişiminin artırılması yani  $5 \text{ g L}^{-1}$ 'ye çıkarılması ile

absorbsiyon değerleri mikro ve makrojeller için sırasıyla %  $94,3 \pm 2,1$  ve %  $71,3 \pm 4,2$  olmaktadır. P(4-VP) makrojelleri ile %  $>90$  absorpsiyon değeri elde edebilmek için  $10 \text{ g L}^{-1}$ 'lik makrojel derişiminin kullanılması gerekmektedir.



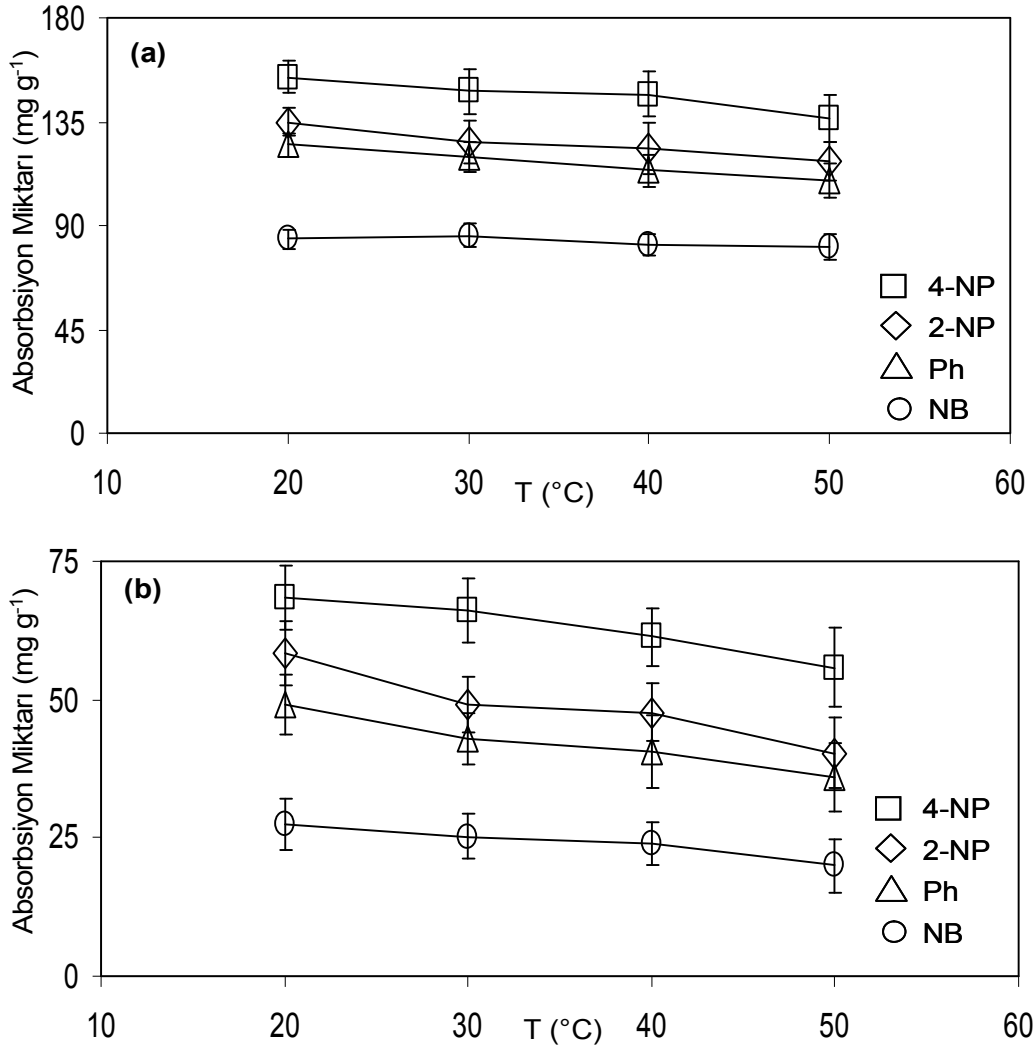
Şekil 4. 57. P(4-VP) mikrojel ve IPN yapıya ait 4-NP ve 2-NP absorpsiyonunun zamana bağlı izoterm (Çözelti derişimi:  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi:  $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6).



Şekil 4. 58. 4-NP absorpsiyonunda absorbant madde miktarı etkisi (Çözelti derişimi:  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6).

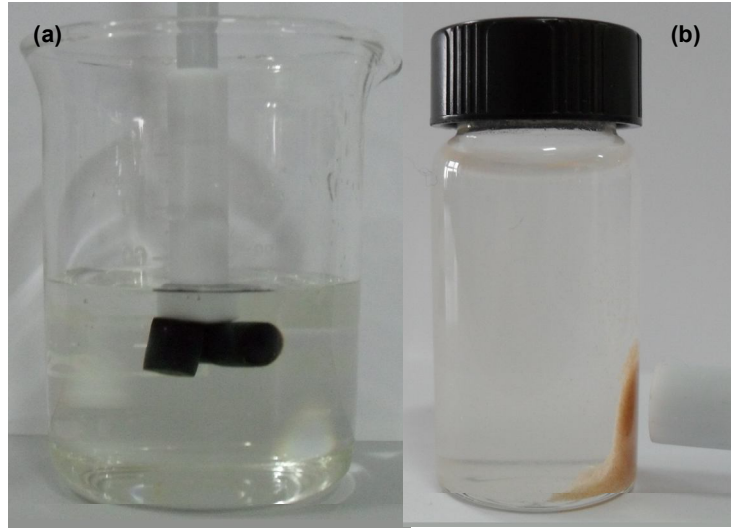


Kirletici türün başlangıç derişimi, pH etkisi, absorpsiyon zamanı ve absorban konsantrasyonunun yanı sıra absorpsiyon prosesi için sıcaklıkta önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla 20-50 °C arasında ve pH 6'da 4-NP, 2-NP, Ph ve NB için absorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 4.59'da gösterildiği gibi sıcaklığın toplam 30 °C artırılması ile maksimum absorpsiyon miktarının sürekli olarak azaldığı görülmüştür. Buna göre mikrojel için 4-NP, 2-NP, Ph ve NB için maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla % 12, % 11, % 13 ve % 5 oranında azalmıştır. Aynı maksimum absorpsiyon değerleri ise makrojeller için sırasıyla % 20, % 31, % 26 ve % 25 oranlarında azalmıştır. Bu azalış absorpsiyonun fiziksel olarak (hidrojen bağı ve moleküler arası etkileşimler) gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.59).



Şekil 4. 59. Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan (a) mikrojel ve (b) makrojeller ile absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (Çözelti derişimi: 1000 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6).

Absorban materyalin sulu ortamdan uzaklaştırılması için IPN olarak hazırlanabileceği gösterilmiştir. Bunun yanında diğer bir öneride makrojel ve mikrojellerin manyetik olarak dizayn edilmesidir. Şekil 4.60 (a ve b)'de görüldüğü gibi absorpsiyon sonrası doğrudan çözelti ortamından ayrılabilen makro ve mikrojellerin maksimum absorpsiyon kapasiteleri gram başına sadece % 10-15 oranında azalmaktadır (Çizelge 19). Bu miktarda makro ya da mikrojelin yapısında bulunan manyetik partiküllerden ileri gelmiştir (manyetik alan duyarlı makro ve mikrojeller kompozitleri halinde tartılarak kullanılmıştır).



Şekil 4. 60. Aromatik organik bileşiklerin absorpsiyonu sonrası (a) manyetik alan duyarlı makrojellerin ve (b) manyetik alan duyarlı mikrojellerin sulu ortamdan mıknatıs vasıtası ile uzaklaştırılmasına ait dijital kamera görüntüleri.

Çizelge 19: Aromatik organik bileşiklerin boş/manyetik alan duyarlı makrojel ve mikrojeller ile absorpsiyonunda maksimum absorpsiyon miktarlarının karşılaştırılması

Fenolik Bileşik	p(4-VP) Mikrojel		p(4-VP) Makrojel	
	Absorpsiyon (mg g <sup>-1</sup> )		Absorpsiyon (mg g <sup>-1</sup> )	
	Boş	Manyetik	Boş	Manyetik
<b>Ph</b>	122,65 ± 4,61	106,15 ± 5,84	47,25 ± 2,25	40,13 ± 5,23
<b>NB</b>	87,24 ± 4,88	75,49 ± 6,36	27,40 ± 2,45	22,72 ± 3,12

(Çözelti derişimi: 1000 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6)

Çevresel uygulamalarda absorban olarak kullanılan maddelerin tekrar kullanılabilirliği önemli olduğunu daha önce belirtilmişti. Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan absorpsiyonu denemelerinde kullanılan absorban materyallerin desorpsiyon miktarlarının belirlenebilmesi için maksimum kapasitede absorpsiyon yapmış p(4-VP) makro ve mikrojel için 100 mL (x 3) metanol çözeltisi desorpsiyon amacıyla kullanılmıştır. Çizelge 20’de verildiği gibi mikrojel için desorpsiyon oranları % >90, makrojeller için % >67 olarak bulunmuştur. Mikrojellerin absorpsiyon gibi desorpsiyon oranlarında fazla olmasında en önemli rol toplam hacmine oranla yüzey alanlarının daha fazla olmasıdır.

Çizelge 20: Aromatik organik bileşiklerin p(4-VP) makro ve mikrojel ile absorpsiyonu sonrası metanoldeki desorpsiyon değerleri

Tekrar No	p(4-VP) Mikrojel				p(4-VP) Makrojel			
	4-NP	2-NP	Ph	NB	4-NP	2-NP	Ph	NB
1	98	99	97	90	94	95	91	83
2	93	97	97	86	90	91	85	81
3	95	94	95	86	89	88	82	77
4	92	94	93	85	91	85	84	69
5	90	92	94	83	92	82	77	67

(Çözelti derişimi: 1000 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6), (Desorpsiyon ortamı: 3 x 100 mL metanol)

#### 4. 4. 3. 3. Sulu Ortamdan Arsenik İyonları Absorpsiyonu

Arsenik oldukça toksik ve kanserojen bir kirliliktir (Guan ve ark., 2009; Ramos ve ark., 2009). Arsenik ya da arsenik kirliliğine uzun süreli maruz kalınması durumunda akciğer, deri, böbrek, karaciğer, prostat kanserleri ile (Chen ve ark., 2007) anemi, iştahsızlık gibi çeşitli hastalıklara yakalanılması söz konusu olabilmektedir (Sarkar ve ark., 2010). Bu yüzden Dünya Sağlık Örgütü içme sularındaki maksimum arsenik konsantrasyonunun 10 µg L<sup>-1</sup> seviyesini aşmamasını gerektiği uyarılarında bulunmuştur (Hassan ve ark., 2009; Jegadeesan ve ark., 2010).

Sulardaki arsenik kirliliği daha çok maden endüstrisi, topraz erezyonu (Gang ve ark., 2010; Su ve ark., 2011) endüstriyel atıkların içme sularına bulaşması, değişik kimyasal

prosesler, kimyasal madde ve gübre üretimi, cam seramik sanayi (Pan ve ark., 2010), biyomedikal ve tarımsal faaliyetler (Feo ve ark., 2007) sonucu olmaktadır. İçme sularındaki arsenik seviyesi Hindistan, Bangladeş, Şili, Arjantin, Meksika, Nepal, Tayvan, Tayland, Moğolistan ve Amerika Birleşik Devletleri için oldukça büyük sorunlar yaratmaktadır (Gupta ve ark., 2009; Halem ve ark., 2009; Deng ve ark., 2010; Figoli ve ark., 2010).

Ortamin pH'ına göre suda farklı oksidasyon basamaklarında (As(V), As(III) ve As(0)) bulunan arsenik (Perez-Sicairos ve ark., 2009) sularda öncelikli olarak arsenat (As(V)) ve arsenit As(III)) (Chang ve ark., 2009) formlarında bulunur. Arseniği sulardan uzaklaştırmak için koagulasyon, iyon değişimi, membran süzmesi, çöktürme, absorpsiyon ve adsorpsiyon teknikleri uygulanır (Shingley ve ark., 2010; Zhao ve ark., 2010). En ucuz yöntemlerden biri olan absorpsiyon ya da adsorpsiyon için hidrojeller (Barakat and Sahiner, 2008), magnetit oksit (Chandra ve ark., 2010), demir-titanyum oksit (Gupta ve ark., 2008), goehit, aktif kırmızı çamur (Bayer prosesi atık ürünü) (Sahu ve ark., 2010), demir modifiye edilmiş aktif karbon (Chen ve ark., 2007), TiO<sub>2</sub> (Jegadeesan ve ark., 2010), zeolitler, killer, biokütle (Su ve ark., 2011), demir ile baskılanmış kitosan mikro küreler (Gang ve ark., 2010), Ce-Ti oksit (Deng ve ark., 2010) ve magnetit nanopartikülleri kullanılır (Shingley ve ark., 2010). İşte canlı organizmalar için bu kadar tehlikeli bir iyon türün sulu ortamdan temizlenmesi temiz su sıkıntısının giderek arttığı dünyamız için şimdi önemli olduğu kadar gelecekte daha önemli olacaktır.

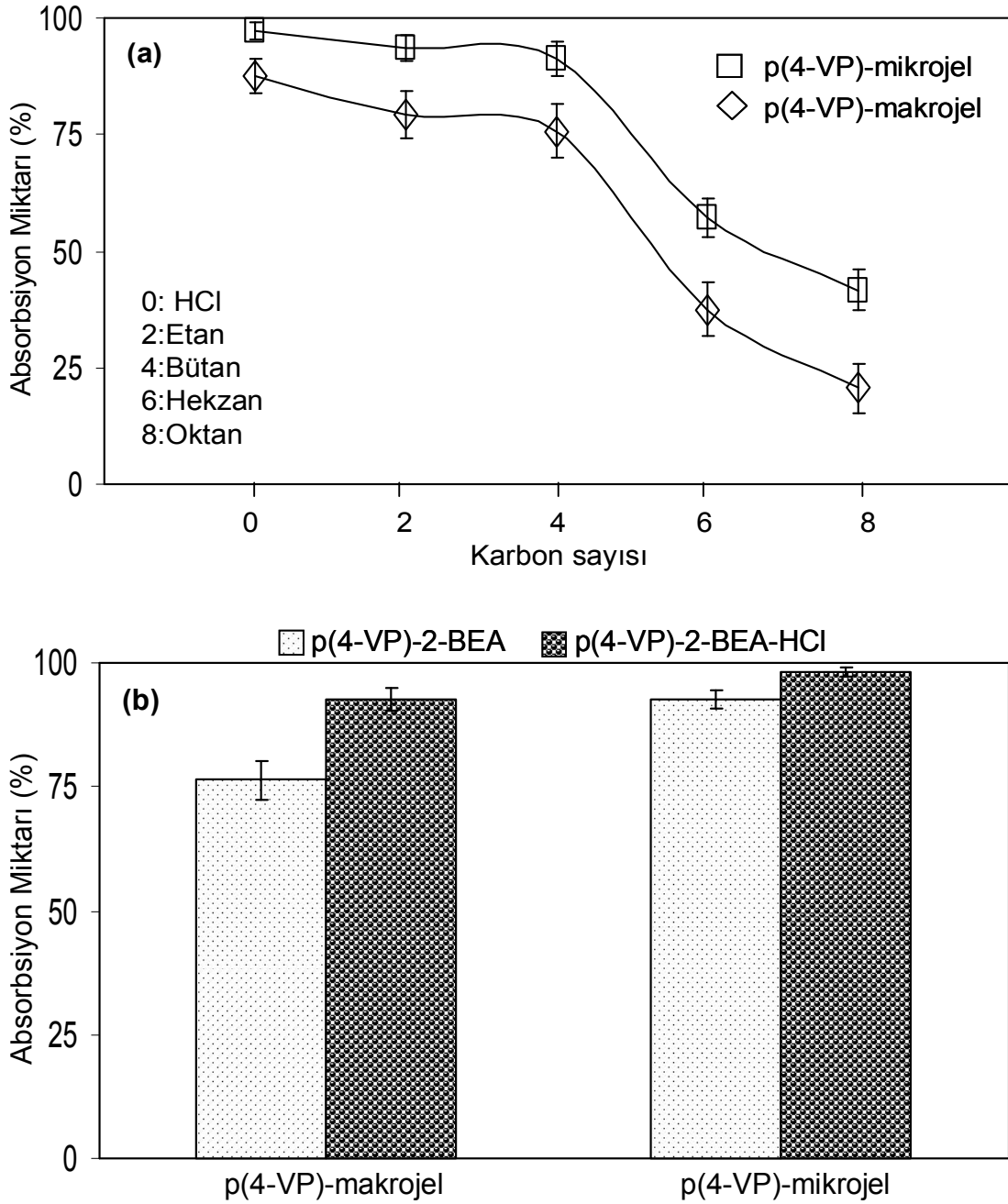
Dünyada pek çok yer altı ve yer üstü suyunda kirliliğe sebep olan As(V) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için dizayn edilen pozitif yüklü p(4-VP) esaslı makrojel ve mikrojeller ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonu için çalışmalar yapılmıştır.

İyon değişim mekanizması üzerinden yürütülmesi (Neagu and Mikhalovsky, 2010) planlanan ve absorban olarak kuarternize p(4-VP)'nin kullanıldığı absorpsiyon prosesinde absorban materyal üzerindeki Br anyonu verilmekte karşılığında eksi yüklü As(V) anyonu tutulmaktadır. Makrojellerin absorbladığı As(V) iyon miktarı mg g<sup>-1</sup> olarak eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

30 °C de 1 g kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojel ile yapılmış absorpsiyon denemelerinde 1000 mL 10 mg L<sup>-1</sup> (pH 6) derişiminde As(V) çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen absorpsiyon sonuçları jellerin boyutu, şişme değerleri ve zeta potansiyellerine göre değerlendirildiğinde uyumlu olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.61'de görüldüğü gibi yaklaşık 376 nm çapındaki mikrojeller ile 5x6 mm boyutlarında hazırlanan makrojeller absorpsiyon kapasitesi bakımından karşılaştırıldığında aromatik nitro bileşiklerinin absorpsiyonu

çalışmalarında elde edilen sonuçlara benzer veriler elde edilmiştir. Buna göre mikrojel ve makrojellere göre As(V) iyonları için daha iyi absorbandır.

Saf suda daha iyi şişen p(4-VP)-HCl makrojelleri ve mikrojel ve mikrojel ve mikrojel için 1000 mL 10 mg L<sup>-1</sup>'lik (pH 6) As(V) çözeltisini sırasıyla % 87,6 ± 3,5 ve % 97,1 ± 1,8 oranında As(V) kirliliğinden temizlemiştir (Şekil 4.61 (a)). Karbon zinciri uzunluğu arttıkça daha öncede bahsedildiği gibi hidrofobik özelliği de artan p(4-VP) esaslı makro ve mikrojel için en düşük % absorpsiyon değerleri makro ve mikro p(4-VP)-1-BO hidrojel için elde edilmiştir. P(4-VP)-1-BO mikrojel için % 41,6 ± 4,4 olan % absorpsiyon değeri p(4-VP)-1-BO makrojelleri için % 20,7 ± 5,3'dür. Şekil 4.61 (b)'de gösterildiği gibi amin bileşiği olan ve yapısındaki -NH<sub>2</sub> grubundan dolayı bromoalkanlardan ayrı olarak değerlendirilen 2-BEA ve HCl ile kuarternizasyonundan sonra iki kez pozitif yüklenmiş p(4-VP)-2-BEA-HCl mikro ve makrojelleri için 1000 mL 10 mg L<sup>-1</sup>'lik As (V) çözeltisinde elde edilen % absorpsiyon değerleri sırasıyla % 98,1 ± 1,0 ve % 92,7 ± 2,2 dir. Burada iki kez kuarternize edilen mikro ve makrojellerin diğer türevlerine (HCl, BE, 1-BB, 1-BH ve 1-BO) göre daha iyi absorban olduğu görülmektedir. Bunun sebebi de daha önce açıklandığı gibi hem yüksek zeta potansiyel değerleri hemde hidrojel ve mikrojel yapıdır. Absorpsiyon çalışmalarının ilerleyen aşamalarında hangi kuarternize bileşiğin kullanılacağını belirlemek için yapılan desorpsiyon çalışması için makrojel ve mikrojel bazla (NaOH) muamele edilmiştir. Desorpsiyon değerlerine göre en yüksek (% 97) desorpsiyon oranı orani p(4-VP)-HCl türevleri için elde edilmiştir. Bu yüzden çalışmanın ilerleyen kısımlarında ağırlıklı olarak p(4-VP)-HCl mikrojel ve makrojel absorban materyal olarak seçilmiştir.

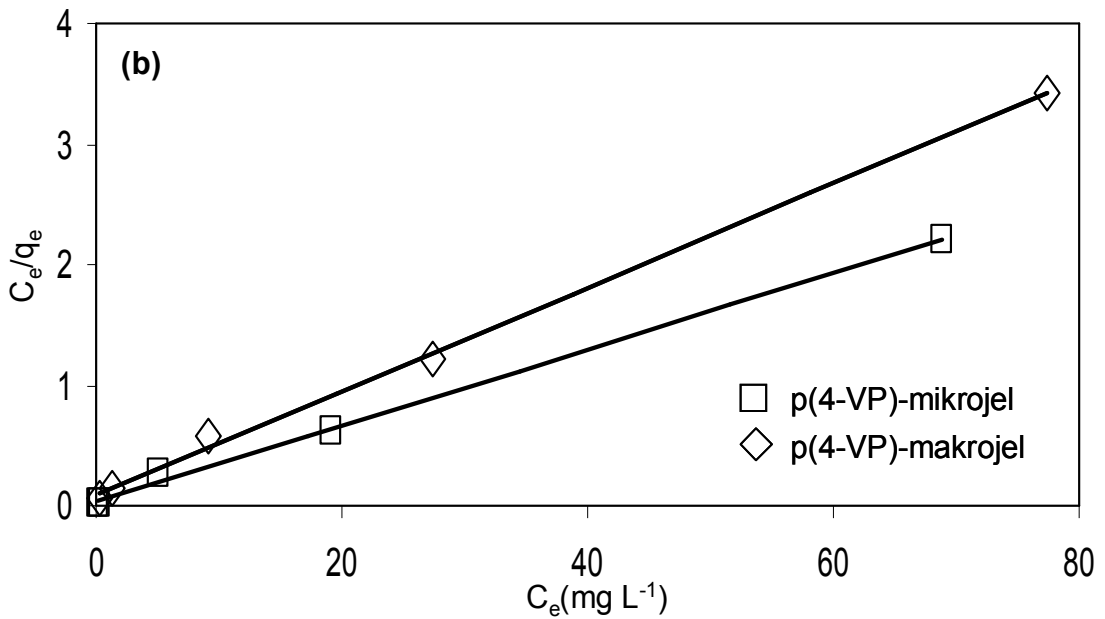
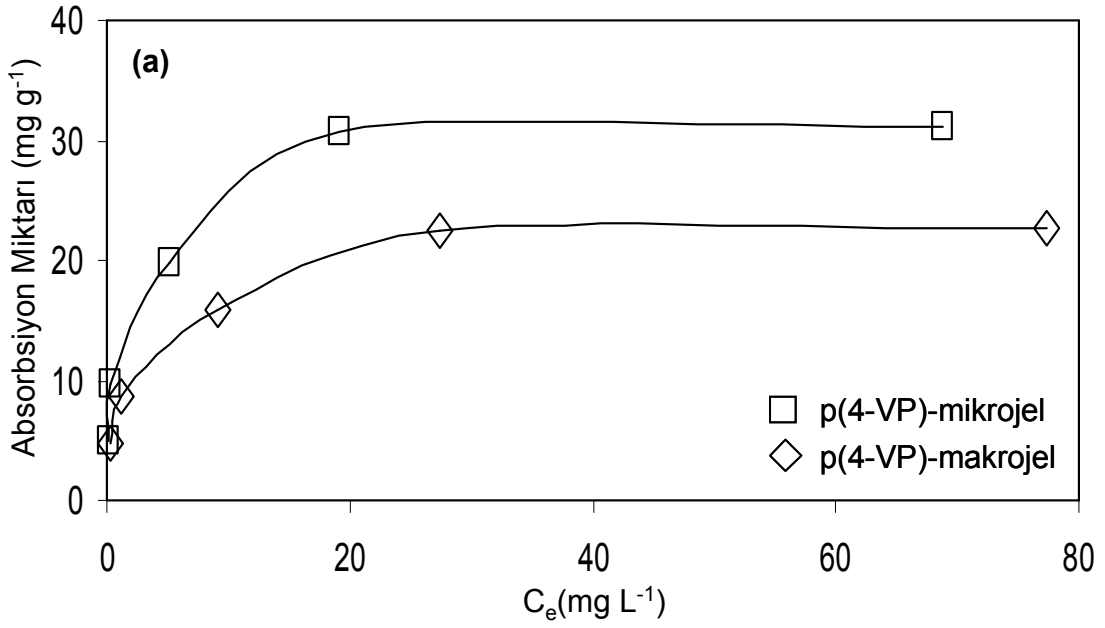


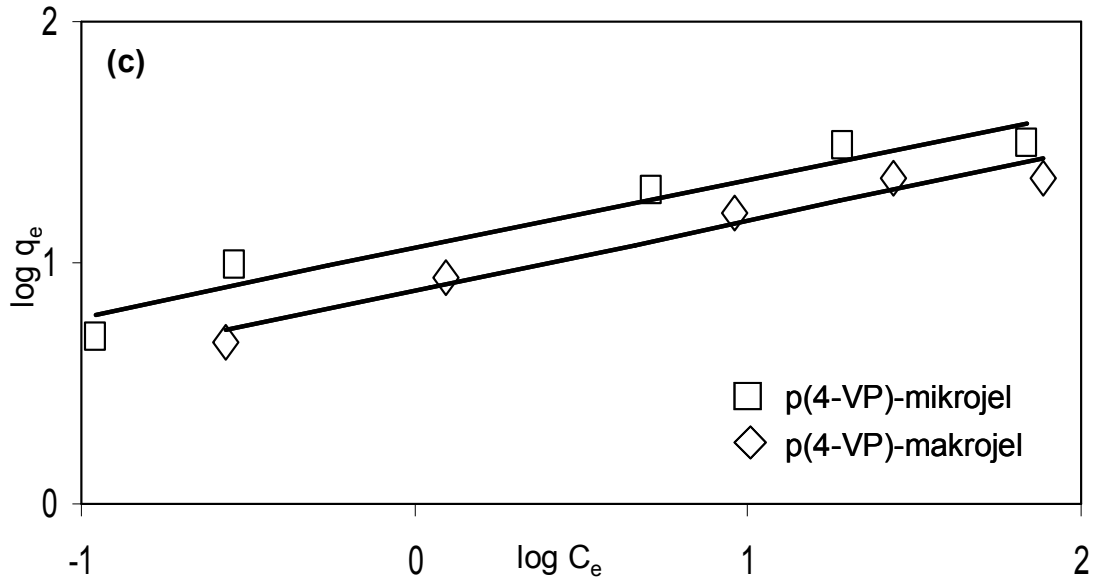
Şekil 4. 61. (a) Hidrokarbon (b) amin bileşiği ile kuarternize edilmiş p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda kuarternizasyon bileşiği etkisi (Çözelti derişimi:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi:  $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda As(V) iyonları derişiminin absorpsiyon prosesine etkisini incelemek için p(4-VP)-HCl makro ve mikrojelleri ile  $5, 10, 25, 50, 100 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1000 \text{ mL}$ ) derişimlerinde ve pH 6'da çalışılmıştır. Proses ile ilgili olarak maksimum absorpsiyon kapasitesinin yanı

sıra Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) izotermine ait absorpsiyon parametreleri denklem 3.2 ve 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.62 (a)'da görüldüğü gibi p(4-VP)-HCl makrojellerine ait As(V) iyonları için maksimum absorpsiyon kapasitesi  $22,6 \pm 3,4 \text{ mg g}^{-1}$  iken p(4-VP)-HCl mikrojellerine ait maksimum absorpsiyon kapasitesi ise  $31,2 \pm 2,2 \text{ mg g}^{-1}$  dir. Sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyon prosesine Langmuir (Şekil 4.62 (b)) ve Freundlich (Şekil 4.62 (c)) modelleri uygulandığında her iki absorban ile As(V) absorpsiyonunun tek tabakalı olduğu söylenebilir. İzotermelere ait sabitler Çizelge 21'de verilmiştir.





Şekil 4. 62. (a) P(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda As(V)'in başlangıç derişimi etkisi (b) Langmuir izotermi (c) Freundlich izoterm eğrileri.

Çizelge 21: P(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

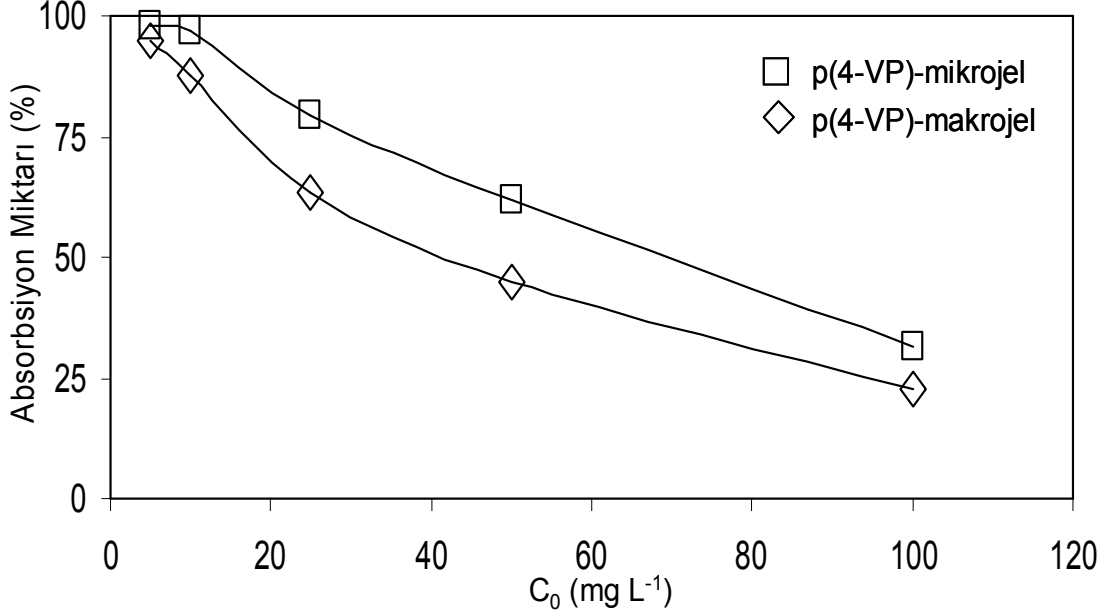
Absorban	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
p(4-VP)-HCl Makojel	11,07	23,26	0,998	7,680	3,468	0,962
p(4-VP)-HCl Mikrojel	25,45	31,75	0,998	11,45	3,518	0,940

(Absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6, 30 °C)

As(V) iyonlarının başlangıç derişimlerinin hem makro hemde mikrojel için temizleme yüzdeleri hesaplandığında Şekil 4.63'de gösterildiği gibi p(4-VP)-HCl makrojel ve mikrojeller için düşük derişimlerde (10 mg L<sup>-1</sup>) % 97,8 ± 1,1 oranında As(V) iyonu absorpsiyonu yapılabilirken derişim arttıkça (100 mg L<sup>-1</sup>) sulu ortamdan As(V) absorpsiyonunun oranı düşmektedir. Tüm derişim aralıkları dikkate alındığında makrojel sulu ortamdan % 94,6-22,6 aralığında, mikrojel ise % 97,8-31,2 aralığında As(V) iyonu absorpsiyonu yapmaktadır. Bu verilere göre sudaki As(V) iyonları kirliliğinin



5 mg L<sup>-1</sup> olması durumunda kirliliğin % 99 ± 0,5'inin mikrojel ile yapılan ilk absorpsiyon sonunda temizleneceği ve As(V) derişiminin 0,025 mg L<sup>-1</sup>'ye indirebileceği söylenebilir.

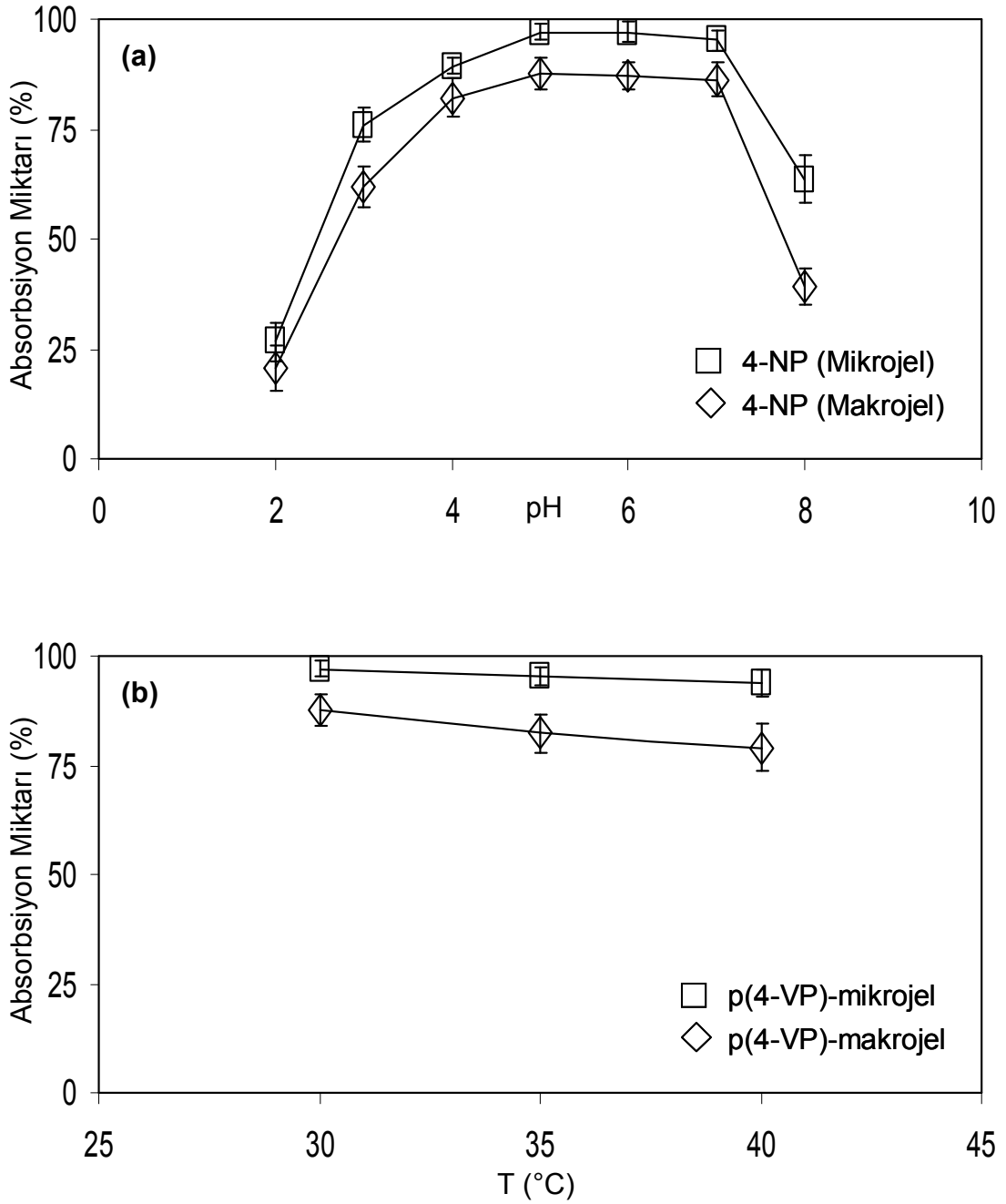


Şekil 4. 63. Kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojel ile sulu ortamdaki As(V) iyonlarının absorpsiyonunda absorban madde miktarının etkisi (Çözelti derişimi: 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 6, 30 °C).

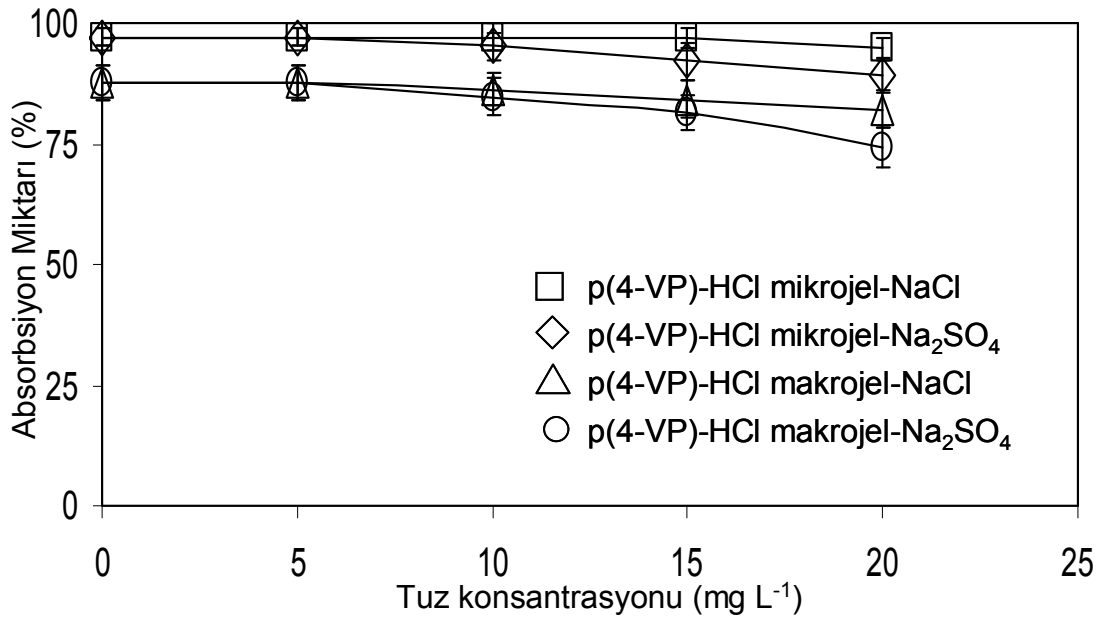
İyon değişim mekanizması üzerinden yürüyen absorpsiyon prosesine ait pH ve sıcaklık etkisi Şekil 4.64'de gösterildiği gibidir. pH 0-2 aralığında H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, pH 2-7 aralığında H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, pH 7-12 aralığında HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve pH 12-14 aralığında AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> olmak üzere değişik formlarda bulunan As(V) (Li ve ark., 2010) absorpsiyonuna ortamın pH'nın etkisi oldukça fazladır. Şekil 4.64 (a) incelendiğinde makrojeller ve mikrojel için 10 mg L<sup>-1</sup> lik As(V) çözeltisine ait % absorpsiyon değerleri pH 5 ve 6'da değişmezken pH değeri azaldıkça maksimum absorpsiyon miktarı da azalmaktadır. Makrojeller için pH 5'deki % absorpsiyon değeri % 87,6 ± 3,5 iken bu değer pH 2'de % 20,7 ± 5,3 ve pH 8'de % 39,1 ± 4,1'dir. Mikrojel için pH 6, pH 2 ve pH 8'de maksimum absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla % 97,1 ± 1,8, % 26,7 ± 4,3 ve % 63,6 ± 5,3 dür. En iyi absorpsiyon değerlerinin elde edildiği pH 5 ve 6'da As(V) sulu çözeltide -1 yüküdür. P(4-VP)-HCl makro ve mikrojel için H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonuna yapılarındaki Br<sup>-</sup> iyonunu vererek karşılık iyon değişimi yapmış ve maksimum absorpsiyon verimi ortaya çıkmıştır. Çözeltinin pH değeri değiştikçe veya 2'nin altına indikçe As(V) iyon türünün yükü değiştikçe için % absorpsiyon değerleri

azalmıştır. HCl kullanılarak kuarternize edilen p(4-VP) makrojel ya da mikrojelere bazik ortamda tekrar proton vererek nötral hale gelirler (Fujii ve ark., 2009). Bu yüzden pH 8'in üzerindeki pH'larda (desorbsiyon ortamı) mikrojel ve makrojeller nötral hale gelmeye başlayacakları için absorpsiyon performansı azalacak ve maksimum absorpsiyon kapasitesi düşecektir. Bazik pH'larda gerçekleşen nötralizasyon reaksiyonundan dolayı desorbsiyon ortamı olarak 2 M NaOH çözeltisi seçilmiştir. Şekil 4.64 (b) incelendiğinde sıcaklığın 30 °C'den 40 °C'ye artırılması ile hem mikrojellerde hemde makrojellerde maksimum absorpsiyon kapasitelerinin az da olsa düştüğü görülmüştür. Mikrojel için 30 °C de  $97,1 \pm 1,8$  olan absorpsiyon değeri 40 °C ise  $93,8 \pm 3,2$  olmuştur. Makrojeller için 30 °C ve 40 °C için maksimum absorpsiyon değerleri % olarak sırasıyla  $87,6 \pm 3,5$  ve  $79,1 \pm 5,2$  dir.

Yeraltı ve yer üstü su kaynaklarında sülfat, klorür, fosfat, nitrat, nitrit gibi negatif yüklü değişik anyonlar bulunmaktadır. Özellikle sülfat ve klorür iyonlarının yüksek derişimlerde bulunduğu (Haritash ve ark., 2008) sulu ortamlardan As(V) iyonlarının absorpsiyona etkisini incelemek için As(V) çözeltilerine belirli derişimlerde tuz ilave edilmiştir. Şekil 4.65'e göre 10 mg L<sup>-1</sup>'lik tuz ilavesine kadar maksimum absorpsiyon kapasitesi değişmezken ilave edilen tuz miktarı 20 mg L<sup>-1</sup> olduğunda maksimum % absorpsiyon değerleri makrojel ve mikrojel için bir miktar azalmıştır. Absorpsiyon kapasitelerindeki azalma miktarlarını % değerler ile ifade etmek gerekirse 20 mg L<sup>-1</sup>'lik Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile makrojeller ve mikrojel için % absorpsiyon değerleri sırasıyla % 13,3 ve % 7,8 oranında azalmıştır. Diğer bir tuz olan NaCl'nin As(V) çözeltilisine ilavesi ile aynı absorpsiyon değerleri makrojeller için % 5,4 ve mikrojel için % 2,5 oranlarında düşmüştür.



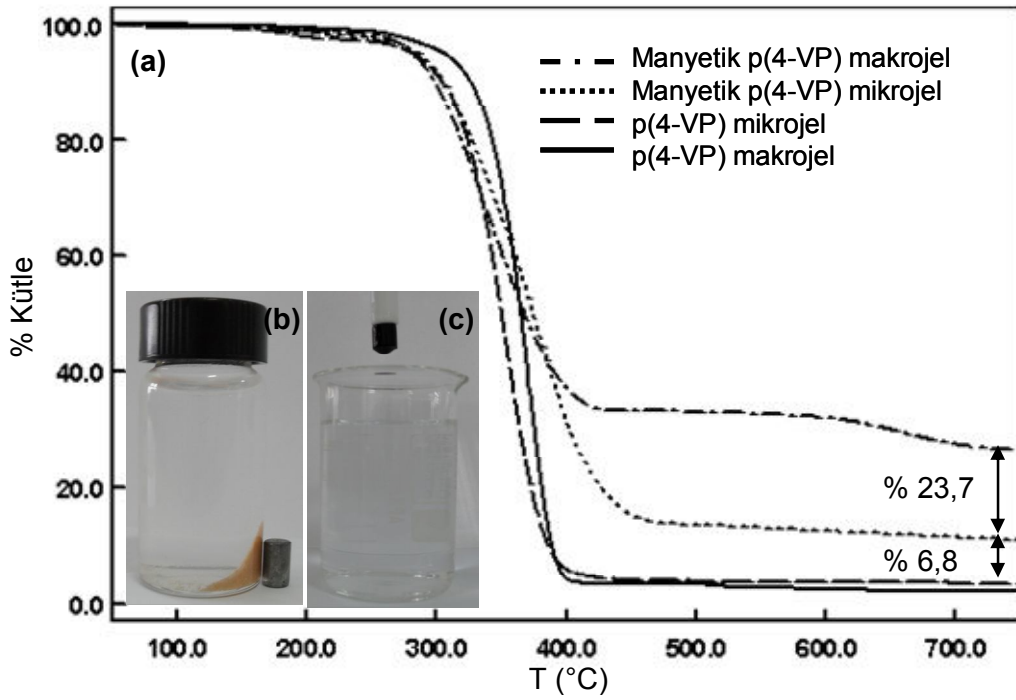
Şekil 4. 64. Kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi (Çözelti derişimi:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorban derişimi:  $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

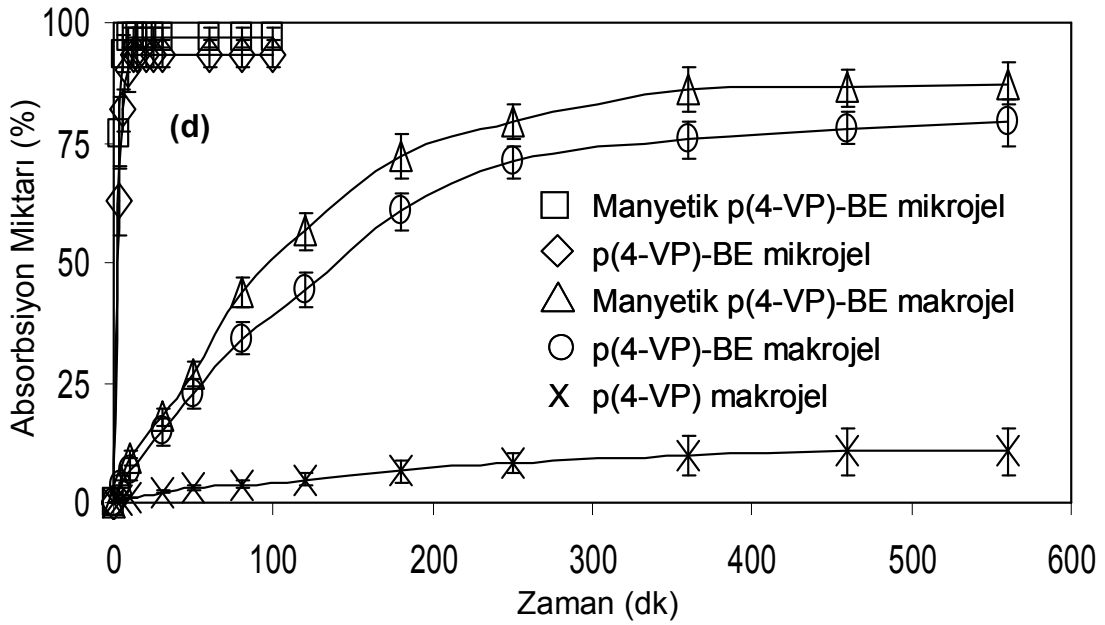


Şekil 4. 65. P(4-VP) makro ve mikro jelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda çözelti ortamında bulunan tuz konsantrasyonu (Çözelti derişimi: 10 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6, 30 °C).

Çevresel uygulamalarda kullanılacak absorban materyalin, özellikle mikro ya da nano boyutta dizayn edilen materyallerin absorpsiyon prosesinden sonra ortamdaki uzaklaştırılmasının önemli bir sorun olduğu bilinmektedir. Bu sorunun aşılabilmesi için makrojeller manyetik duyarlı olarak sentezlenmiştir. Şekil 4.66 (a)'da gösterildiği manyetik alana duyarlı mikro jeller % 8,6 makrojeller ise % 23,7 oranında manyetik partikül içermektedir. Burada fonksiyonlaştırılan makrojellerin manyetik partikül içeriği değişmezken (makrojeller maksimum absorpsiyon kapasitesine kadar Fe(II) ve Fe(III) absorpsiyonu yapmaktadır) mikro jellerde manyetik partikül içeriği sentez basamağında değiştirilebilir. Termograma göre p(4-VP) mikro ve makrojellerinin bozunmaya başladıkları sıcaklık yaklaşık 263 °C iken bozunmanın sonlandığı sıcaklık yaklaşık 395 °C'dir. Bozunma ise tek basamakta gerçekleşmektedir. Buna karşın manyetik alana duyarlı p(4-VP) makrojellerinde ve manyetik alan duyarlı p(4-VP) mikro jellerinde bozunmanın sonlandığı sıcaklıklar sırasıyla 404 °C ve 452 °C dir. Absorpsiyon prosesi sonrasında Şekil 4.66 (b ve c)'de gösterildiği gibi sulu ortamdan basit bir mıknatıs etkisi ile bile ayrılabilen manyetik alan duyarlı p(4-VP) makrojel ve mikro jellerin yapısında bulunan manyetik partiküllerin diğer bir avantajı ise jellerin maksimum absorpsiyon kapasitesini arttırmalarıdır.

Magnetit, maghemit partikülleri tek başlarına arsenik türlerinin absorpsiyonunda kullanılabilirler (Ramos ve ark., 2009; Shipley ve ark., 2010; Chowdhury ve Yanful, 2010). Manyetik alan duyarlı kuarternize p(4-VP) mikrojel ve makrojelleri  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik As(V) çözeltisi için mikrojellerde yaklaşık % 3,6 makrojellerde ise % 6,9 absorpsiyon kapasitesi artışı sağlamıştır (Şekil 4.66 (d)). Burada HCl ile kuarternizasyon aşamasında polimer ağ yapılarında kapsüllenen manyetik alan duyarlı mikrojellerin bir dezavantajı ortaya çıkmaktadır. Daha öncede açıklandığı gibi kuarternizasyon ajanı olarak HCl kullanılması manyetik partiküllere zarar vererek manyetik partiküllerin çözünmesine veya manyetik özelliklerinin azalmasına sebep olmaktadır. Bunu engellemek için manyetik hidrojenlerin BE ile kuarternize edilmesi en uygunu olmaktadır. Şekil 4.66 (d)'de gösterildiği gibi  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik As(V) içeren çözelti kuarternize edilmemiş p(4-VP) makrojelleri ile yaklaşık 500 dakikada %  $10,6 \pm 5,1$  oranında temizlenebilmektedir. Yine aynı sürede manyetik alan duyarlı p(4-VP)-BE makrojelleri ile %  $87,2 \pm 4,4$  oranında As(V) iyonu absorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Burada manyetik alan duyarlı mikrojellerin en önemli özelliği olan hızlı absorpsiyon özelliği ortaya çıkmaktadır. Makrojeller ile yaklaşık 6 saat süren absorpsiyon prosesi mikrojeller ile 15 dakikada ve %  $97,1 \pm 2,1$  verimle tamamlanmıştır.





Şekil 4. 66. (a) Boş-manyetik alan duyarlı p(4-VP) makro ve mikrojelere ait termal analiz termogramı. As(V) iyonlarının manyetik alan duyarlı mikrojel ve makrojeller ile absorpsiyonu absorpsiyonu sonrası (b) manyetik alan duyarlı mikrojellerin ve (c) manyetik alan duyarlı makrojellerin sulu ortamdan mıknatıs vasıtasıyla uzaklaştırılmasına ait dijital kamera görüntüleri (d) mikrojel ve makrojellere ait As(V) iyonları absorpsiyonunun zamana bağlı izotermi (Çözelti derişimi: 10 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6, 30 °C).

Kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojellerin desorpsiyon miktarlarının belirlenebilmesi için maksimum kapasitede absorpsiyon yapmış p(4-VP) hidrojelleri için 100 mL 2 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon sonrasında bazik ortamda pozitif yüklerini vererek nötr hale geçen (Fujii ve ark., 2009) p(4-VP)-HCl makrojel ve mikrojelleri tekrar kuarternize edilerek defalarca kullanılabilir. Desorpsiyon denemelerinde kuarternizasyon ajanının etkisi oldukça fazladır. Daha önceki bölümde açıklandığı gibi absorpsiyon prosesinde en etkili olan p(4-VP)-2-BEA-HCl makro ve mikrojellerinin desorpsiyon oranları sırasıyla % 44 ve % 51 dir. Hidrojellerin düşük desorpsiyon yapmasının sebebi makro ve mikrojellerin yapısına katılmış -NH<sub>2</sub> ve iki karbon uzunluğundaki zincirdir. Karbon zinciri uzunluğu arttıkça desorpsiyon oranları düşmekte ve kuarternize polimerik yapılar bazik ortamda nötr hale gelememektedir. Bunun yanında yapıdaki H<sup>+</sup>'nin bazik ortamda çıkması kısmen daha kolaydır. Çizelge 22'de gösterildiği gibi p(4-VP)-HCl mikrojelleri için beş kullanım sonunda desorpsiyon oranları % >93, makrojeller için % >82 olarak hesaplanmıştır. Mikrojellerin toplam hacmine oranla yüzey

alanı oranlarının daha fazla olması % 95-97 oranında desorbsiyon yapmasını sağlamış ve makrojellere göre daha etkin ve hızlı bir absorban olabileceğini göstermiştir.

Çizelge 22: Sulu ortamdan As(V) iyonlarının p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile absorpsiyonu sonrası desorbsiyon değerleri

<b>Absorban/ Kullanım sayısı</b>	<b>(% Desorbsiyon)</b>				
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
p(4-VP)-HCl makrojel	90	90	86	84	82
p(4-VP)-HCl mikrojel	97	96	96	93	95

(Çözelti derişimi: 10 mg L<sup>-1</sup>, absorban derişimi: 1 g L<sup>-1</sup>, pH 6, 30 °C), (Desorbsiyon ortamı: 2 M 100 mL NaOH)

## **BÖLÜM 5**

### **SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

pH duyarlı olan 4-VP monomeri kullanılarak değişik boyut ve yapılarda p(4-VP) makro ve mikrojelleri sentezlenmiştir. Ayrıca manyetik alana duyarlı olarak da sentezlenen makro ve mikrojellerin kuarternize edilmesi ile elde edilen çok yönlü çapraz bağlı p(4-VP) makro ve mikrojelleri değişik uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

Biyouyumlu yapısından ve kolay polimerleşebilmesinden dolayı HEMA, iyonik olmalarından dolayı AMPSNa, AAc, MAAC ve APTMACI monomerleri ile sıcaklık duyarlı NIPAM monomerinin yapıya girmesi ile p(4-VP) esaslı kopolimerik makro ve mikrojeller değişik mol ve çapraz bağ oranlarında sistematik olarak sentezlenmiştir. Kopolimerlerin yapısındaki 4-VP'nin kuarternize edilmesinin yanı sıra manyetik olarak da fonksiyonlaştırılan kopolimerik makro ve mikrojellerin kullanım amacına uygun olarak şişme, SEM, TEM, DLS, IR ve TG analizleri yapılmıştır. Sentezlenen makro ve mikrojellerden boyut, yapı, yük, kütlece şişme oranı ve fonksiyonlu grupları bakımından uygun olanları seçilerek biyomedikal alanlarda antimikrobiyal ajan ve kargo sistemi olarak, katalitik uygulamalarda katalizöre destek materyal olarak ve çevre teknolojilerinde ise absorban materyal olarak kullanılmıştır.

P(4-VP) mikrojellerinin iki kez kuarternize edilmesinin yanı sıra Ag ve Cu kompozitlerinin gösterdikleri antimikrobiyal özelliklerden dolayı günlük kullanımlarda yüzey koruyucu antimikrobiyal materyaller olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra manyetik alan duyarlı p(4-VP) esaslı mikrojeller, iyonik bir ilaç olan ve model ilaç olarak kullanılan Naproksen sodyum ilacını hiç absorblamazken kuarternize edilerek ilaç için uygun kargo materyal haline getirilebilirler. İlaç taşıyıcı sistemler için dizayn edilen 4-VP'nin yanına sıcaklık duyarlı NIPAM ve daha hidrofilik VI'ün girmesi ile kargo sistem daha da fonksiyonlu hale getirilebilir.

Çapraz bağlı hidrojeller katalizör olarak kullanılacak metaller için uygun destek materyalleri olabilirler. Bu amaçla p(4-VP) ve p(4-VP-ko-VI) makro ve mikrojellerinin ağ yapılarında sentezlenmiş Cu nanopartikülleri 4-NP'ün indirgenme ve metilen mavisinin bozunma reaksiyonunda oldukça yüksek verimlerle (% 99) kullanılmıştır. Katalizör destek materyali boyutunun makrodan mikroya indirilmesi ile reaksiyonun daha da hızlanabileceği model olarak seçilebilen metilen mavisinin bozunması reaksiyonunda gösterilmiştir. Piridinyumklorokromat reaksiyon ortamlarında homojen olarak çözündüğü ve toksik etkisinden dolayı alkollerin yükseltgenmesi reaksiyonları için pek tercih



edilmezler. Tercih edilseler bile reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılmaları zordur. Bu amaçla piridinyumklorokromat çapraz bağlı ve katı p(4-VP) makrojellerinin ağ yapılarında sentezlenerek düşük sıcaklıklarda benzil alkolün yükseltgenmesinde % 82 verimle kullanıldıktan sonra basit bir süzme ile reaksiyon ortamından ayrılmıştır.

Makro ve mikrojellerin çevre uygulamaları için ise ticari değere sahip uranyum ve toryum, organik bir kirlilik türü olan aromatik nitro bileşikleri ile çok tehlikeli ve toksik inorganik bir kirletici olan arsenik seçildi. Bu amaçla p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile  $UO_2^{2+}$  ve  $Th^{4+}$  iyonlarının  $50 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli çözeltilerinden sırasıyla %  $94,8 \pm 3,7$  ve %  $72,3 \pm 4,2$  oranlarında ön derişimleri gerçekleştirilmiştir. pH duyarlı p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan 4-NP, 2-NP, Ph ve NB'in absorpsiyonu % 90 verimle gerçekleştirilirken aynı zamanda manyetik alana duyarlı olarak da fonksiyonlaştırılan jellerin absorpsiyon sonrasında ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabileceği gösterildi. Kuarternize edilmiş makro ve mikrojellerin manyetik olarak dizayn edilmesinin As(V) iyonlarının sulu ortamdan absorpsiyonunda diğer bir avantajı ise makro ve mikrojellerin absorpsiyon kapasitelerinin artmasını sağlamasıdır. Yüksek verimlerle sentezlenebilen pH, sıcaklık ve manyetik alan duyarlı olarak fonksiyonlaştırılabilen p(4-VP) esaslı jellerin her üç çevre uygulaması içinde son derece ekonomik ve çevresel prosesler için kullanışlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların yanı sıra p(4-VP) esaslı makro ve mikrojeller biyomedikal, çevre ve katalizör uygulamaları için ilerleyen çalışmalarda daha da geliştirilebilirler. Bu amaçla çeşitli silikalı kompozitleri hazırlanabilecek olan makro ve mikrojellerin yapılarındaki silika kısımları uzaklaştırılarak daha gözenekli bir yapıya kavuşturulmaları mümkün olabilecektir. Gözenekli yapısı ve daha büyük yüzey alanlı olarak sentezlenebilecek olan p(4-VP) esaslı makro ve mikrojeller biyomedikal, çevre ve katalizör alanlarında daha etkili polimerik materyaller olarak kullanılabilirler.

“DEĞİŞİK BOYUTTA VE YAPIDA 4-VİNİLPİRİDİN (4-VP) ESASLI POLİMERİK MATERYALLER VE BUNLARIN UYGULAMA ALANLARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda listesi verilmiş olan SCI kapsamındaki dergilerde yayımlanmıştır.

1. Sahiner N., Ozay O., Aktas N., 2011. Aromatic organic contaminant removal from an aqueous environment by p(4-VP)-based materials. *Chemosphere*, 85 (5): 832-838.
2. Ozay O., Ekici S., Aktas N., Sahiner N., 2011. P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$  from aqueous environments. *J. Environ. Manage.*, 92 (12): 3121-3129.
3. Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Blake D.A., John V.T., 2011. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents. *Desalination*, 279 (1-3): 344-352.
4. Sahiner N., Ozay O., 2011. Highly charged p(4-vinylpyridine-co-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental. *React. Funct. Polym.*, 71 (6): 607-615.
5. Sahiner N., Ozay O., Aktas N., 2011. 4-Vinylpyridine-Based Smart Nanoparticles with N-Isopropylacrylamide, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Acrylic acid, and Methacrylic Acid for Potential Biomedical Applications. *Curr. Nanosci.*, 7 (3): 453-462.
6. Sahiner N., Ozay O., 2011. Responsive tunable colloidal soft materials based on p(4-VP) for potential biomedical and environmental applications. *Colloids Surf. A*, 378 (1-3): 50-59.
7. Ozay O., Akcali A., Otkun M.T., Silan C., Aktas N., Sahiner N., 2010. P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial materials. *Colloids Surf. B*, 79 (2): 460-466.

## KAYNAKLAR

- Acar N., 2001. Synthesis and Swelling Characteristics of Poly(4-vinylpyridine) Gels Crosslinked by Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81 (11): 2609-2614.
- Ahmad F. ve Ghani S.A., 2005. Voltammetric analysis of glucose using poly 4-vinylpyridine modified carbon fiber electrode. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 85 (9-11): 781-793.
- Allison C.M., Applegate B.M. ve Youngblood J.P., 2007. Hemocompatibility of Hydrophilic Antimicrobial Copolymers of Alkylated 4-Vinylpyridine. *Biomacromolecules*, 8 (10): 2995-2999.
- Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A., Dubovik A.S., Grinberg N.V., Burova T.V. ve Grinberg V.Y., 2005. Temperature-sensitive chitosan-poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties. *J. Control. Release*, 102 (3): 629-641.
- Am Ende M.T., Hariharan D. ve Peppas, N.A., 1995. Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels. *React. Polym.*, 25 (2-3): 127-137.
- Arizaga A., Ibarz G. ve Pinol R., 2010. Stimuli-responsive poly (4-vinyl pyridine) hydrogel nanoparticles: Synthesis by nanoprecipitation and swelling behavior. *J. Colloid Interface Sci.*, 348 (2): 668-672.
- Atun G. ve Ortaboy S., 2009. Adsorptive Removal of Uranium from Water by Sulfonated Phenol-Formaldehyde Resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 114 (6): 3793-3801.
- Bader R.A., 2008. Synthesis and viscoelastic characterization of novel hydrogels generated via photopolymerization of 1,2-epoxy-5-hexene modified poly(vinyl alcohol) for use in tissue replacement. *Acta Biomater.*, 4 (4): 967-975.
- Bag D.S., Alam S. ve Mathur G.N., 2004. Terpolymer smart gels: synthesis and characterizations. *Smart Mater. Struct.*, 13 (5): 1258-1262.
- Baggiani C., Anfossi L., Baravalle P., Giovannoli C. ve Giraudi G., 2007. Molecular recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons by pyrene-imprinted microspheres. *Anal. Bioanal. Chem.*, 389 (2): 413-422.
- Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S. ve Kankane S., 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. *Prog. Polym. Sci.*, 33 (11): 1188-1118.
- Barakat M.A. ve Sahiner N., 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. *J. Environ. Manage.* 88 (4): 955-961.

- Berndt I., Pedersen J.S. ve Richtering W., 2005. Structure of multiresponsive "intelligent" core-shell microgels. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (26): 9372-9373.
- Berndt I. ve Richtering W., 2003. Doubly temperature sensitive core-shell microgels. *Macromolecules*, 36 (23): 8780-8785.
- Bessbousse H., Rhlalou T., Verchere J.F. ve Lebrun L., 2009. Novel Metal-Complexing Membrane Containing Poly(4-vinylpyridine) for Removal of Hg(II) from Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, 113 (25): 8588-8598.
- Burleigh M.C., Markowitz M.A, Spector M.S. ve Gaber B.P., 2002. Porous Polysilsesquioxanes for the Adsorption of Phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (11): 2515-2518.
- Butun S. ve Sahiner N., 2011. A versatile hydrogel template for metal nano particle preparation and their use in catalysis. *Polymer*, 52 (21): 4834-4840.
- Bütün V., Atay A., Tuncer C. ve Baş Y., 2011. Novel Multiresponsive Microgels: Synthesis and Characterization Studies. *Langmuir*, 27 (20): 12657-12665.
- Calace N., Nardi E., Petronio B.M. ve Pietroletti M., 2002. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environ. Pollut.*, 118 (3): 315-319.
- Canale F., Cordero C., Baggiani C., Baravalle P., Giovannoli C.ve Bicchi C., 2010. Development of a molecularly imprinted polymer for selective extraction of bisphenol A in water samples. *J. Sep. Sci.*, 33 (11): 1644-1651.
- Cao L., Hu Y., Zhang L., Ma C., Wang X. ve Wang J., 2011. Synthesis of cross-linked poly(4-vinylpyridine) and its copolymer microgels using supercritical carbon dioxide: Application in the adsorption of copper(II). *J. Supercritical Fluids*, 58 (2): 233-238.
- Cao L., Wang G., Shi L., Yang M. ve Sun D., 2010. Preparation and Catalytic Application of Poly 4-Vinylpyridine Microspheres. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116 (6): 3178-3183.
- Cao L., Yang M., Wang G., Wei Y. ve Sun D., 2010. A Green Epoxidation System with Poly(4-vinylpyridine) Microsphere-Supported Molybdenum Catalyst. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48 (3): 558-562.
- Castro I.U., Stüber F., Fabregat A., Font J., Fortuny A. ve Bengoa C., 2009. Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 163 (2-3): 809-815.
- Cen L., Neoh K.G. ve Kang E.T., 2003. Surface Functionalization Technique for Conferring Antibacterial Properties to Polymeric and Cellulosic Surfaces. *Langmuir*, 19 (24): 10295-10303.

- Cen L., Neoh K.G. ve Kang E.T., 2004. Antibacterial activity of cloth functionalized with N-alkylated poly(4-vinylpyridine). *J. Biomed. Mater. Res.*, 71A (1): 70-80.
- Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.C. ve Kim K.S., 2010. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*, 4 (7): 3979-3986.
- Chang F., Qu J., Liu H., Liu R. ve Zhao X., 2009. Fe–Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation. *J. Colloid Interface Sci.*, 338 (2): 353-358.
- Chen Q., Shen X. ve Gao H., 2006. One-step synthesis of silver-poly(4-vinylpyridine) hybrid microgels by gamma-irradiation and surfactant-free emulsion polymerisation. The photoluminescence characteristics. *Colloids Surf. A*, 275 (1-3): 45-49.
- Chen T., Wong Y.S., Zheng W., Bai Y. ve Huang L., 2008. Selenium nanoparticles fabricated in *Undaria pinnatifida* polysaccharide solutions induce mitochondria-mediated apoptosis in A375 human melanoma cells. *Colloids Surf. B*, 67 (1): 26-31.
- Chen Y.S., Li Y. ve Yang M.J., 2007. A Fast Response Resistive Thin Film Humidity Sensor Based on Poly(4-vinylpyridine) and Poly(glycidyl methacrylate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 105 (6): 3470-3475.
- Chen X., An Y., Zhao D., He Z., Zhang Y., Cheng J. ve Shi L., 2008. Core-Shell-Corona Au-Micelle Composites with a Tunable Smart Hybrid Shell. *Langmuir*, 24 (15): 8198-8204.
- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S. ve Dempsey B.A., 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res.*, 41 (9): 1851-1858.
- Chowdhury S.R. ve Yanful E.K., 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management*, 91 (11): 2238-2247.
- Chung H.J., Lee Y. ve Park T.G., 2008. Thermo-sensitive and biodegradable hydrogels based on stereocomplexed Pluronic multi-block copolymers for controlled protein delivery. *J. Control. Release*, 127(1): 22-30.
- Coşkun R., 2011. Removal of cationic dye from aqueous solution by adsorption onto crosslinked poly(4-vinylpyridine/crotonic acid) and its N-oxide derivative. *Polym. Bull.*, 67 (1): 125-140.

- Daneshvar N., Behnajady M.A. ve Asghar Y.Z., 2007. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 139 (2): 275-279.
- Deng S., Li Z., Huang J. ve Yu G., 2010. Preparation, characterization and application of a Ce-Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water. *J. Hazard. Mater.*, 179 (1-3): 1014-1021.
- Denizli A., Ökan G. ve Uçar, M., 2002. Dye-Affinity Microbeads for Removal of Phenols and Nitrophenols from Aquatic Systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, 83 (11): 2411-2418.
- Denizli A., Say R., Garipcan B. ve Patır S., 2004. Methacryloylamidoglutamic acid functionalized poly(2-hydroxyethyl methacrylate) beads for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> removal. *React. Funct. Polym.*, 58 (2): 123-130.
- Donia A.M., Atia A.A., Moussa E.M.M., El-Sherif A.M. ve Abd El-Magied M.O., 2009. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions using glycidyl methacrylate chelating resins. *Hydrometallurgy*, 95 (3-4): 183-189.
- Ehre A.D., Mamane H., Belenkova T., Markovich G. ve Adin A., 2009. Silver nanoparticle-E. coli colloidal interaction in water and effect on E-coli survival. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 339 (2): 521-526.
- El-Hamshary H., El-Garawany M., Assubaie F.N. ve Al-Eed M., 2003. Synthesis of Poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) Hydrogels and Their Application in Heavy Metal Removal. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (9): 2522-2526.
- Ende M.T. ve Peppas N.A., 1996. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. I. Polymer characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 59 (4): 673-685.
- Ende M.T. ve Peppas N.A., 1997. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies. *J. Control. Release*, 48 (1): 47-56.
- Ersöz A., Denizli A., Şener İ., Atılır A., Diltemiz S. ve Say, R., 2004. Removal of phenolic compounds with nitrophenol-imprinted polymer based on  $\pi$ - $\pi$  and hydrogen-bonding interactions. *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2): 173-179.
- Fan P. ve Wang B., 2010. Regulatory Effects of Zn(II) on the Recognition Properties of Metal Coordination Imprinted Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116 (1): 258-266.
- Fang Y., Xiang W., Zhou X., Lin Y. ve Fang S., 2011. High-performance novel acidic ionic liquid polymer/ionic liquid composite polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 13 (1): 60-63.

- Farooqi Z.H., Wu W., Zhou S. ve Siddiq M., 2011. Engineering of Phenylboronic Acid Based Glucose-Sensitive Microgels with 4-Vinylpyridine for Working at Physiological pH and Temperature. *Macromol. Chem. Phys.*, 212 (14): 1510-1514.
- Feo J.C., Ordonez E., Letek M., Castro M.A., Munoz M.I., Gil J.A., Mateos L.M. ve Aller A.J., 2007. Retention of inorganic arsenic by coryneform mutant strains. *Water Res.*, 41 (3): 531-542.
- Fernandes R.A. ve Kumar P., 2003. PCC-mediated novel oxidation reactions of homobenzylic and homoallylic alcohols. *Tetrahedron Letters*, 44 (6): 1275-1278.
- Figoli A., Cassano A., Criscuoli A., Mozumder M.S.I., Uddin M.T., Islam M.A. ve Drioli E., 2010. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Res.*, 44 (1): 97-104.
- Freundlich H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57: 385-471.
- Fujii S., Armes S.P., Binks B.P. ve Murakami R., 2006. Stimulus-Responsive Particulate Emulsifiers Based on Lightly Cross-Linked Poly(4-vinylpyridine)-Silica Nanocomposite Microgels. *Langmuir*, 22 (16): 6818-6825.
- Fujii S., Dupin D., Araki T., Armes S.P. ve Ade H., 2009. First direct imaging of electrolyte-induced deswelling behavior of pH-responsive microgels in aqueous media using scanning transmission X-ray microscopy. *Langmuir*, 25 (5): 2588-2592.
- Gang D.D., Deng B. ve Lin L., 2010. As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent. *J. Hazard. Mater.*, 182 (1-3): 156-161.
- Gang D., Hu W., Banerji S.K. ve Clevenger T.E., 2001. Modified Poly(4-vinylpyridine) Coated Silica Gel. Fast Kinetics of Diffusion-Controlled Sorption of Chromium(VI). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (4): 1200-1204.
- Ganigar R., Rytwo G., Gonen Y., Radian A. ve Mishael Y.G., 2010. Polymer-clay nanocomposites for the removal of trichlorophenol and trinitrophenol from water. *Applied Clay Science*, 49 (3): 311-316.
- Godlewska-Zylkiewicz B., Lesniewska B. ve Wawreniuk I., 2010. Assessment of ion imprinted polymers based on Pd(II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium. *Talanta*, 83 (2): 596-604.

- Guan X., Ma J., Dong H. ve Jiang, L., 2009. Removal of arsenic from waters: Effect of calcium ions on As(III) removal in the  $\text{KMnO}_4$ -Fe(II) process. *Water Res.*, 43 (20): 5119-5128.
- Gupta K., Saha S. ve Ghosh U.C., 2008. Synthesis and characterization of nanostructure hydrous iron-titanium binary mixed oxide for arsenic sorption. *Journal of Nanoparticle Research*, 10 (8): 1361-1368.
- Guo J., Cai J. ve Su Q., 2009. Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition. *Journal of Rare Earths*, 27 (1): 22-27.
- Gupta A., Chauhan V.S. ve Sankararamakrishnan N., 2009. Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Res.*, 43 (15): 3862-3870.
- Güney O. ve Cebeci F.Ç., 2010. Molecularly Imprinted Fluorescent Polymers as Chemosensors for the Detection of Mercury Ions in Aqueous Media. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117 (4): 2373-2379.
- Güven O., Şen M., Karadağ E. ve Saraydın D., 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes, *Radiation Physics and Chemistry*, 56 (4): 381-386.
- Habi A., Djadoun S. ve Grohens Y., 2009. Morphology and Thermal Behavior of Organobentonite Clay/Poly(styrene-co-methacrylic acid)/Poly(isobutyl methacrylate-co-4-vinylpyridine) Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 114 (1): 322-330.
- Halem D.V., Heijman S.G.J., Amy G.L. ve Dijk J.C.V., 2009. Subsurface arsenic removal for small-scale application in developing countries. *Desalination*, 248 (1-3): 241-248.
- Hamidi M., Azadi A. ve Rafiei P., 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (15): 1638-1649.
- Haritash A.K., Kaushik C.P., Kaushik A., Kansal A. ve Yadav A.K., 2008. Suitability assessment of groundwater for drinking, irrigation and industrial use in some North Indian Villages. *Environmental Monitoring and Assessment*, 145 (1-3): 397-406.
- Hassan K.M., Fukuhara T., Hai F.I., Bari Q.H. ve Islam, K.M.S., 2009. Development of a bio-physicochemical technique for arsenic removal from groundwater. *Desalination*, 249 (1): 224-229.



- Heckel J.C., Kisley L.M., Mannion J.M. ve Chumanov G., 2009. Synthesis and Self-Assembly of Polymer and Polymer-Coated Ag Nanoparticles by the Reprecipitation of Binary Mixtures of Polymers. *Langmuir*, 25 (17): 9671-9676.
- Hernandez M.M., Carrera J., Perez J. ve Suarez-Ojeda M.E., 2009. Enrichment of a K-strategist microbial population able to biodegrade p-nitrophenol in a sequencing batch reactor. *Water Res.*, 43(15): 3871-3883.
- Hua J., Wang Z., Zhao J., Zhang J., Li R., Nie H. ve Sun X., 2011. A facile approach to synthesize poly(4-vinylpyridine)/ multi-walled carbon nanotubes nanocomposites: highly water-dispersible carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles. *Colloid Polym. Sci.*, 289 (7): 783-789.
- Hung C.Y., Huang, Y.T., Huang, H.H. ve Hwang C.C., 2006. Preparation of (S) Ibuprofen-Imprinted Polymer and Its Molecular Recognition Study. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (3): 2972-2979.
- Jagur-Grodzinski J., 2010. Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications. *Polym. Adv. Technol.*, 21 (1): 27-47.
- Jegadeesan G., Al-Abed S.R., Sundaram V., Choi H., Sheckel K.G. ve Dionysiou D.D., 2010. Arsenic sorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Size and crystallinity effects. *Water Res.*, 44 (3): 965-973.
- Jiang H., Monolache S., Wong A.C.L. ve Denes F.S., 2004. Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93 (3): 1411-1422.
- Kabiri K., Omidian H. ve Zohuriaan-Mehr M.J., 2011. Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review. *Polym. Compos.*, 32 (2): 277-289.
- Kala R. ve Rao T.P., 2006. Ion imprinted polymer particles for separation of yttrium from selected lanthanides. *J. Sep. Sci.*, 29 (9): 1281-1287.
- Karadağ E., Üzüm Ö.B., Kundakci S. ve Saraydin, D., 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (1): 200-204.
- Karg M. ve Hellweg T., 2009. New “smart” poly(NIPAM) microgels and nanoparticle microgel hybrids: Properties and advances in characterization. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14 (6): 438-450.
- Kavitha V. ve Palanivelu K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55 (9): 1235-1243.

- Kawaguchi H., 2000. Functional polymer microspheres. *Prog. Polym. Sci.*, 25 (8): 1171-1210.
- Kawaguchi S. ve Ito K., 2005. Dispersion polymerization, *Advances in Polymer Science*, 175: 299-328.
- Khajeh M., Heidari Z.S. ve Sanchooli E., 2011. Synthesis, characterization and removal of lead from water samples using lead-ion imprinted polymer. *Chem. Eng. J.*, 166 (3): 1158-1163.
- Khajeh M., Kaykhahi M., Mirmoghaddam M. ve Hashemi H., 2009. Separation of zinc from aqueous samples using a molecular imprinting technique. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 89 (13): 981-992.
- Khajeh M. ve Sanchooli E., 2011. Synthesis of ion-selective imprinted polymer for manganese removal from environmental water. *Polym. Bull.*, 67 (3): 413-425.
- Kim B. ve Peppas N.A., 2002. Synthesis and characterization of pH-sensitive glycopolymers for oral drug delivery systems. *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, 13 (11): 1271-1281.
- Kim K., Ryoo H. ve Shin K.S., 2010. Adsorption and Aggregation Characteristics of Silver Nanoparticles onto a Poly(4-vinylpyridine) Film: A Comparison with Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 26 (13): 10827-10832.
- Kobayashi S., Uyama H., Yamamoto I. ve Matsumoto Y., 1990. Preparation of monodispersed poly(methyl methacrylate) particle in the size of micron range. *Polymer Journal*, 22 (8): 759-761.
- Kondo S., Yamamoto, K., Sawama Y., Sasai Y., Yamauchi Y. ve Kuzuya M., 2011. Characterization of Novel pH-Sensitive Polymeric Micelles Prepared by the Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymer with Poly-4-vinylpyridine Block Synthesized by Mechanochemical Solid-State Polymerization. *Chem. Pharm. Bull.*, 59 (9): 1200-1202.
- Kuckling D., 2009. Responsive hydrogel layers-from synthesis to applications. *Colloid Polym. Sci.*, 287 (8): 881-891.
- Kumar A., Kumar S., Kumar S. ve Gupta D.V., 2007. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 147 (1-2): 155-166.

- Kumerasan R., Sabharwal K.N., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. ve Dhekane G., 2007. Synthesis, Characterization, and Evaluation of Gel-Type Poly(4-Vinylpyridine) Resins for Plutonium Sorption. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25 (4): 515-528.
- Kundakci S., Üzüm Ö.B. ve Karadağ E., 2009. Behaviors of Chemically Crosslinked CAAMPS Hydrogels in Uptake of Uranyl Ions from Aqueous Solutions. *Polym-Plast. Technol.*, 48 (1): 69-74.
- Lacroix-Desmazes P. ve Guillot J., 1998. Dispersion polymerization of styrene in ethanolwater media: Monomer partitioning behavior and locus of polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36 (2): 325-335.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40: 1361-1403.
- Lee S.H. ve Kadam S.T., 2011. Cross-linked poly(4-vinylpyridine/styrene) copolymer-supported bismuth(III) triflate: an efficient heterogeneous catalyst for silylation of alcohols and phenols with HMDS. *Appl. Organometal. Chem.*, 25 (8): 608-615.
- Li D., He Q., Cui Y. ve Li J., 2007. Fabrication of pH-Responsive Nanocomposites of Gold Nanoparticles/Poly(4-vinylpyridine). *Chem. Mater.*, 19 (3): 412-417.
- Li D., He Q., Yang Y., Möhwald H. ve Li J., 2008. Two-Stage pH Response of Poly(4-vinylpyridine) Grafted Gold Nanoparticles. *Macromolecules*, 41 (19): 7254-7256.
- Li J., Qiu J.D., Xu J.J., Chen H.Y. ve Xia X.H., 2007. The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/ Poly(4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing. *Adv. Funct. Mater.*, 17 (9): 1574-1580.
- Li Y., Hong L., Chen Y., Wang H., Lu X. ve Yang M., 2007. Poly(4-vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, 123 (1): 554-559.
- Li Y., Hong L. ve Yang M., 2008. Crosslinked and quaternized poly(4-vinylpyridine)/ polypyrrole composite as a potential candidate for the detection of low humidity. *Talanta*, 75 (2): 412-417.
- Li Y., Wang J., Luan Z. ve Liang Z., 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *J. Hazard. Mater.*, 177 (1-3): 131-137.
- Li Y., Yang M.J. ve She Y., 2005. Humidity sensitive properties of crosslinked and quaternized poly(4-vinylpyridine-co-butyl methacrylate). *Sensors and Actuators B*, 107 (1): 252-257.

- Lim M., Castro K.A.De., Oh S., Lee K., Chang Y.W., Kim H. ve Rhee H., 2011. Pd nanoparticles dispersed on solid supports: synthesis, characterization and catalytic activity on selective hydrogenation of olefins in aqueous media. *Appl. Organometal. Chem.*, 25 (1): 1-8.
- Lin C.C. ve Metters A.T., 2006. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (12-13): 1379-1408.
- Liu R., Fraylich M. ve Saunders B.R., 2009. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. *Colloid Polym. Sci.*, 287 (6): 627-643.
- Liu X., Ma Z., Xing J. ve Liu H., 2004. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. *J. Magn. Magn. Mater.*, 270 (1-2): 1-6.
- Li Z.Q., Qian J., Cao X.L., Song X.W. ve Wu F.P., 2010. pH-Sensitive Vesicles Prepared from Supramolecular Graft Copolymers and the Application in the Controlled Release of Drug. *Acta Chimica Sinica*, 68 (2), 181-186.
- Loncarevic D., Krstic J., Dostanic J., Manojlovic D., Cubic Z. ve Jovanovic D.M., 2010. Cyclohexane oxidation and cyclohexyl hydroperoxide decomposition by poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) supported cobalt and chromium complexes. *Chemical Engineering Journal*, 157 (1): 181-188.
- Lu J., An Y.L., Huang N., Chen X., Li J.B. ve Shi L.Q., 2007. Controlled release for drug by complex micelles of block copolymers with tunable channels. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 28 (5): 982-986.
- Lu Y., Mei Y., Schrunner M., Ballauff M., Möller M.W. ve Breu J., 2007. In situ formation of Ag nanoparticles in spherical polyacrylic acid brushes by UV irradiation. *J. Phys. Chem. C*, 111 (21): 7676-7681.
- Luong N. D., Lee Y. ve Nam J.D., 2008. Highly-loaded silver nanoparticles in ultrafine cellulose acetate nanofibrillar aerogel, *Eur. Polym. J.*, 44 (10): 3116-3121.
- Luo X., Zhan Y., Huang Y., Yang L., Tu X. ve Luo S., 2011. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. *J. Hazard. Mater.*, 187 (1-3): 274-282.
- Maneerung T., Tokura S. ve Rujiravanit R., 2008. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydr. Polym.*, 72 (1) 43-51.

- Mano J.F., 2008. Stimuli-Responsive Polymeric Systems for Biomedical Applications. *Advanced Engineering Materials*, 10 (6): 515-527.
- Marais E. ve Nyokong T., 2008. Adsorption of 4-nitrophenol onto Amberlite (R) IRA-900 modified with metallophthalocyanines. *J. Hazard. Mater.*, 152 (1): 293-301.
- Mansri A., Benabadji K.I., Desbrieres J. ve François J., 2009. Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts. *Desalination*, 245 (1-3): 95-107.
- Matsumoto A., Ikeda S., Harada A. ve Kataoka K., 2003. Glucose-responsive polymer bearing a novel phenylborate derivative as a glucose-sensing moiety operating at physiological pH conditions. *Biomacromolecules*, 4 (5): 1410-1416.
- Michailof C., Manesiotis P. ve Panayiotou C., 2008. Synthesis of caffeic acid and p-hydroxybenzoic acid molecularly imprinted polymers and their application for the selective extraction of polyphenols from olive mill waste waters. *J. Chromatogr., A A*, 1182 (1): 25-33.
- Modirshahla N., Behnajady M.A. ve Aghdam S.M., 2008. Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, 154(1-3): 778-786.
- Mujumdar S.K. ve Siegel R.A., 2004. Introduction of pH sensitivity into mechanically strong nanoclay composite hydrogels based on N-isopropylacrylamide. *J. Polym. Sci.*, 46 (19): 6630-6640.
- Nagasako T., Ogata T., Kurihara S. ve Nonaka T., 2010., Synthesis of Thermosensitive Copolymer Beads Containing Pyridinium Groups and Their Antibacterial Activity. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116 (5): 2580-2589.
- Nayak S. ve Lyon L.A., 2005. Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (47): 7686-7708.
- Neagu V., 2009. Removal of Cr(VI) onto functionalized pyridine copolymer with amide groups. *J. Hazard. Mater.*, 171 (1-3): 410-416.
- Neagu V., Luca C., Ștefan S., Ștefan M. ve Untea I., 2007. Unconventional ion exchange resins and their retention properties for Hg<sup>2+</sup> ions. *React. Funct. Polym.* . 67 (12): 1433-1439.
- Neagu V. ve Mikhalovsky S., 2010. Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines) *J. Hazard. Mater.*, 183 (1-3): 533-540.

- Neri R., Burillo G. ve Castillo-Rojas S., 2011. Gamma radiation synthesis of comb-type graft hydrogels based on poly(acrylic acid) and 4-vinylpyridine. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287 (3): 787-793.
- Nur H., Snowden M.J., Cornelius V.J., Mitchell J.C., Harvey P.J. ve Bence L.S., 2009. Colloidal microgel in removal of water from biodiesel. *Colloids Surf. A*, 335 (1-3): 133-137.
- Ochiai B. ve Endo T., 2007. Polymer-Supported Pyridinium Catalysts for Synthesis of Cyclic Carbonate by Reaction of Carbon Dioxide and Oxirane. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 45 (23): 5673-5678.
- Okutucu B. ve Telefoncu A., 2008. Optimization of serotonin imprinted polymers and recognition study from platelet rich plasma. *Talanta*, 76 (5): 1153-1158.
- Otero-Romani J., Moreda-Pineiro A., Bermejo-Barrera P. ve Martin-Esteban A., 2008. Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater. *Anal. Chim. Acta*, 630 (1): 1-9.
- Ozay O., Akcali A., Otkun M.T., Silan C., Aktas N. ve Sahiner N., 2010a. P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial materials. *Colloids Surf. B*, 79 (2): 460-466.
- Ozay O., Aktas N., Inger E. ve Sahiner N., 2011a. Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (3): 1998-2006.
- Ozay O., Aktas N. ve Sahiner N., 2011b. Hydrogels as a Potential Chromatographic System: Absorption, Speciation, and Separation of Chromium Species from Aqueous Media. *Sep. Sci. Technol.*, 46 (9): 1450-1461.
- Ozay O., Ekici S., Aktas N. ve Sahiner N., 2011c. P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Th}^{4+}$  from aqueous environments. *J. Environ. Manage.*, 92 (12): 3121-3129.
- Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N. ve Sahiner N., 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Res.*, 43 (17): 4403-4411.
- Ozay O., Ekici S., Baran Y., Kubilay S., Aktas N. ve Sahiner N., 2010b. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, 260 (1-3): 57-64.
- Ozay O., Inger E., Aktas N., Sahiner N., 2011d. Hydrogen production from ammonia borane via hydrogel template synthesized Cu, Ni, Co composites. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (14): 8209-8216.

- Palaniappan K., Hundt N., Sista P., Nguyen H., Hao J., Bhatt M.P., Han Y.Y., Schmiedel E.A., Sheina E.E., Biewer M.C. ve Stefan M.C., 2011. Block Copolymer Containing Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-vinylpyridine): Synthesis and Its Interaction with CdSe Quantum Dots for Hybrid Organic Applications. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49 (8): 1802-1808.
- Pan B., Du W., Zhang W., Zhang X., Zhang Q., Pan B., Lv L., Zhang Q. ve Chen J., 2007. Improved Adsorbtion of 4- Nitrophenol onto a Novel Hyper-Cross-Linked Polymer. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (14): 5057-5062.
- Pan Y.F., Chiou C.T. ve Lin T.F., 2010. Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD). *Environmental Science and Pollution Research*, 17 (8): 1401-1410.
- Pardey A.J., Suarez J.D., Gascon G., Ortega M.C., Longo C. ve Moya S.A., 2008. Carbonylation of Naphtha by a Rhodium Complex Immobilized on Poly(4-vinylpyridine). *Catal. Lett.*, 126 (1-2): 112-118.
- Park H.R., Yoon S.D., Lee J.C. ve Chough S.H., 2007. Separation of Hydroxybenzoic Acid Isomers Using the Molecular Imprinting Technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, 105 (5): 2824-2829.
- Pekel N., Sahiner N., Akkas P. ve Guven O., 2000. Uranyl ion adsorptivity of N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile copolymeric hydrogels containing amidoxime groups. *Polym. Bull.*, 44 (5-6): 593-600.
- Pekel N., Sahiner N. ve Güven O., 2004. Thermodynamics of Adsorption of Uranyl Ions onto Amidoximated Poly(acrylonitrile)/Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Interpenetrating Polymer Networks. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42 (6): 986-993.
- Peppas N.A., Bures P., Leobandung W. ve Ichikawa H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50 (1): 27-46.
- Peppas N.A. ve Khare A.R., 1993. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 11 (1-2): 1-35.
- Perez-Sicairos S., Lin S.W., Felix-Navarro R.M. ve Espinoza-Gomez H., 2009. Rejection of As(III) and As(V) from arsenic contaminated water via electro-cross-flow negatively charged nanofiltration membrane system. *Desalination*, 249 (2): 458-465.

- Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R. ve Khokhlov A.R., 1997. pH-responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid). *Macromolecules*, 30 (26): 8278-8285.
- Pich Z.A. ve Adler H.J.P., 2007. Composite aqueous microgels: an overview of recent advances in synthesis, characterization and application. *Polym. Int.*, 56 (3): 291-307.
- Pişkin E., 1987. *Polimer teknolojisine giriş*. İnkılap Kitabevi, 199 sf.
- Preetha C.R. Gladis J.M. ve Rao T.P., 2006. Removal of Toxic Uranium from Synthetic Nuclear Power Reactor Effluents Using Uranyl Ion Imprinted Polymer Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (9), 3070-3074.
- Qian J. ve Wu F., 2009. Preparation of Supramolecular Graft Copolymers and the Subsequent Formation of pH-Sensitive Vesicles. *Chem. Mater.*, 21 (4): 758-762.
- Qui Y. ve Park K., 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53 (3): 321-339.
- Qui J.H., Zhang Y.W., Zhang Y.T., Zhang H.Q. ve Liu J.D., 2011. Synthesis and antibacterial activity of copper-immobilized membrane comprising grafted poly(4-vinylpyridine) chains. *J. Colloid Interface Sci.*, 354 (1): 152-159.
- Ramanathan M., Luckarift H.R., Sarsenova A., Wild J.R., Ramanculov E.K., Olsen E.V ve Simonian A.L. 2009. Lysozyme-mediated formation of protein-silica nanocomposites for biosensing applications. *Colloids Surf. B*, 73 (1): 58-64.
- Ramirez I.M., Bashir S., Luo Z. ve Liu J.L., 2009. Green synthesis and characterization of polymer-stabilized silver nanoparticles. *Colloids Surf. B*, 73 (2): 185-191.
- Ramos M.A.V., Yan W., Li X.Q., Koel B.E. ve Zhang W.X., 2009. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the core-shell structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (33): 14591-14594.
- Ravat M., Singh D., Saraf S. ve Saraf S., 2006. Nanocarriers: Promising Vehicle for Bioactive Drugs. *Biol. Pharm. Bull.*, 29 (9): 1790-1798.
- Ren G., Hu D., Cheng E.W.C., Reus M.A.V., Reip P. ve Allaker R.P., 2009. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Ag.*, 33 (6): 587-590.



- Ren Z., Wang H.L., Cai Y.Q., Chen M. ve Qian D.J., 2011. Construction of Pd(II)-poly(4-vinylpyridine) multilayers on quartz substrate surface as heterogeneous catalyst for selective hydrogenation of aromatic conjugated alkenes. *Materials Chemistry and Physics*, 127 (1-2): 310-315.
- Risbud M.K., Hardikar A.A., Bhat S.V. ve Bhonde R.R., 2000. pH-sensitive freeze-dried chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery. *J. Control. Release*, 68 (1): 23-30.
- Rivas B.L. ve Munoz C., 2007. Removal of Environmentally Impacting Metal Ions Using Functional Resin Poly(4-Styrene Sulfonate-co-4-Vinylpyridine): Synthesis and Metal Ion Retention Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 104 (3): 1769-1774.
- Rivas B.L., Quilodran B. ve Quiroz E., 2004. Trace Metal Ion Retention Properties of Crosslinked Poly(4-Vinylpyridine) and Poly(Acrylic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (5): 2908-2916.
- Ruparelia J.P. Chatterjee A.K., Duttgupta S.P. ve Mukherji S., 2008. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomater.*, 4 (3): 707-716.
- Saçak M., 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara. 525 sf.
- Sadeghi S. ve Mofrad A.A., 2007. Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions. *React. Funct. Polym.*, 67 (10): 966-976.
- Sahiner N., Godbey W.T., McPherson G.L. ve John V.T., 2006. Microgel, nanogel and hydrogel-hydrogel semi-IPN composites for biomedical applications: synthesis and characterization. *Colloid Polym. Sci.*, 284 (10): 1121-1129.
- Sahiner N., Alb A.M., Graves R., Mandal T., McPherson G.L., Reed W.F. ve John V.T., 2007. Core-shell nanohydrogel structures as tunable delivery systems. *Polymer*, 48 (3): 704-711.
- Sahiner N. ve Ilgin P., 2010. Synthesis and Characterization of Soft Polymeric Nanoparticles and Composites with Tunable Properties. *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.*, 48 (22): 5239-5246.
- Sahiner N., Ozay O. ve Aktas N., 2011e. Aromatic organic contaminant removal from an aqueous environment by p(4-VP)-based materials. *Chemosphere*, 85 (5): 832-838.

- Sahiner N., Ozay O. ve Aktas N., 2011d. 4-Vinylpyridine-Based Smart Nanoparticles with N-Isopropylacrylamide, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Acrylic acid, and Methacrylic Acid for Potential Biomedical Applications. *Curr. Nanosci.*, 7 (3): 453-462.
- Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Blake D.A. ve John V.T., 2011c. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents. *Desalination*, 279 (1-3): 344-352.
- Sahiner N., Ozay O., Inger E. ve Aktas N., 2011a. Controllable hydrogen generation by use smart hydrogel reactor containing Ru nano catalyst and magnetic iron nanoparticles. *J. Power Sources*, 196 (23): 10105-10111.
- Sahiner N., Ozay O., Inger E. ve Aktas N., 2011b. Superabsorbent hydrogels for cobalt nanoparticle synthesis and hydrogen production from hydrolysis of sodium boron hydride. *Appl. Catal., B*, 102 (1-2): 201-206.
- Sahiner N., Ozay H., Ozay O. ve Aktas N., 2010a. A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Appl. Catal., B*, 101 (1-2): 137-143.
- Sahiner N., Ozay H., Ozay O. ve Aktas, N., 2010b. New catalytic route: Hydrogels as templates and reactors for in situ Ni nanoparticle synthesis and usage in the reduction of 2- and 4-nitrophenols. *Appl. Catal., A*, 385 (1-2): 201-207.
- Sahiner N. ve Ozay O., 2011b. Highly charged p(4-vinylpyridine-co-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental. *React. Funct. Polym.*, 71 (6): 607-615.
- Sahiner N. ve Ozay O., 2011a. Responsive tunable colloidal soft materials based on p(4-VP) for potential biomedical and environmental applications. *Colloids Surf. A*, 378 (1-3): 50-59.
- Sahiner N., Pekel N. ve Guven O., 1998. Radiation synthesis of N-vinyl 2-pyrrolidone acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recovery from aqueous systems. *Radiation Physics And Chemistry*, 52 (1-6): 271-276.
- Sahiner N. ve Singh M., 2007. In situ micro/nano-hydrogel synthesis from acrylamide derivates with lecithin organogel system. *Polymer*, 48 (10): 2827-2834.
- Sahiner N., 2006. In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonic acid) hydrogel networks. *Colloid Polym. Sci.*, 285 (3): 283-292.

- Sahiner N., 2007a. Colloidal nanocomposite hydrogel particles. *Colloid Polym. Sci.*, 285 (4): 413-421.
- Sahiner N., 2007b. Hydrogel nanonetworks with functional core-shell structure. *Eur. Polym. J.*, 43 (5): 1709-1717.
- Sahiner N., 2008. Hydrogels of versatile size and architecture for effective environmental applications. *Turk. J. Chem.*, 32 (1): 113-123.
- Sahiner N., 2009. A Facile Method for the Preparation of Poly(4-vinylpyridine) Nanoparticles and their Characterization. *Turk. J. Chem.*, 33 (1): 23-31.
- Sahu R.C., Patel R. ve Ray B.C., 2010. Utilization of activated CO<sub>2</sub>-neutralized red mud for removal of arsenate from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 179 (1-3): 1007-1013.
- Salipira K.L., Mamba B.B., Krause R.W., Malefetse T.J. ve Durbach, S.H., 2007. Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water. *Environ. Chem. Lett.*, 5 (1): 13-17.
- Sambe H., Hoshina K. ve Haginaka J., 2007. Molecularly imprinted polymers for triazine herbicides prepared by multi-step swelling and polymerization method-Their application to the determination of methylthiotriazine herbicides in river water. *J. Chromatogr., A*, 1152 (1-2), 130-137.
- Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R. ve Sen A., 2006. Silver Bromide Nanoparticle/Polymer Composites: Dual Action Tunable Antimicrobial Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (30): 9798-9808.
- Sambhy V., Peterson B.R. ve Sen A., 2008. Multifunctional Silane Polymers for Persistent Surface Derivatization and Their Antimicrobial Properties. *Langmuir*, 24 (14): 7549-7558.
- Sanchez-Delgado R.A., Machalaba N. ve Ng-a-qui N., 2007. Hydrogenation of quinoline by ruthenium nanoparticles immobilized on poly(4-vinylpyridine). *Catal. Commun.*, 8 (12): 2115-2118.
- Saraji M. ve Yousefi H., 2009. Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion imprinted polymer from water samples. *J. Hazard. Mater.*, 167 (1-3): 1152-1157.
- Saraydın D., Karadağ E., Işıkver Y., Sahiner N. ve Güven O., 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, A41 (4): 421-433.

- Sarkar P., Pal P., Bhattacharyay D. ve Banerjee S., 2010. Removal of arsenic from drinking water by ferric hydroxide microcapsule-loaded alginate beads in packed adsorption column. *J. Environment. Sci. Health Part A*, 45 (13): 1750-1757.
- Satarkar N.S. ve Hilt J.Z., 2008. Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release. *J. Control. Release*, 130 (3): 246-251.
- Sawahata K., Hara M., Yasunaga H. ve Osada Y., 1990. Electrically controlled drug delivery system using polyelectrolyte gels. *J. Control. Release*, 14 (3): 253-262.
- Sayıllan H., Erdemoğlu S., Şener Ş., Sayıllan F., Akarsu M. ve Erdemoğlu, M., 2004. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2): 530-538.
- Schexnaider P. ve Schmidt G., 2009. Nanocomposite polymer hydrogels. *Colloid Polym. Sci.*, 287 (1): 1-11.
- Sellenet P.H., Allison B., Applegate B.M. ve Youngblood J.P., 2007. Synergistic Activity of Hydrophilic Modification in Antibiotic Polymers. *Biomacromolecules*, 8 (1): 19-23.
- Shiga T., Hirose Y., Okada A. ve Kurauchi T., 1992. Electric Field-Associated Deformation of Polyelectrolyte Gel Near A Phase-Transition Point. *J. Appl. Polym. Sci.*, 46 (4): 635-640.
- ShIPLEY H.J., YEAN S., KAN A.T. ve TOMSON M.B., 2010. A sorption kinetics model for arsenic adsorption to magnetite nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 17 (5): 1053-1062.
- Silva R.A., Urzua M.D. ve Petri D.F.S., 2009. Lysozyme binding to poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium bromide). *J. Colloid Interface Sci.*, 330 (2): 310-316.
- Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., Khademhosseini A. ve Peppas A.N., 2009. Hydrogels in Regenerative Medicine. *Adv. Mater.*, 21 (32-33): 3307-3329.
- Stratton T.R., Howarter J.A., Allison B.C., Applegate B.M. ve Youngblood J.P., 2010. Structure-Activity Relationships of Antibacterial and Biocompatible Copolymers. *Biomacromolecules*, 11 (5): 1286-1290.
- Stratton T.R., Rickus J.L. ve Youngblood J.P., 2009. In Vitro Biocompatibility Studies of Antibacterial Quaternary Polymers. *Biomacromolecules*, 10 (9): 2550-2555.
- Subramanyam B. ve Das A., 2009. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination*, 249 (3): 914-921.

- Su J., Huang H.G., Jin X.Y., Lu X.Q. ve Chen Z.L., 2011. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 185 (1): 63-70.
- Su Y., Yan R., Dan M., Xu J., Wang D., Zhang W. ve Liu S., 2011. Synthesis of Hierarchical Hollow Silica Microspheres Containing Surface Nanoparticles Employing the Quasi-Hard Template of Poly(4-vinylpyridine) Microspheres. *Langmuir*, 27 (14): 8983-8989.
- Tanaka Y., Gong J.P. ve Osada Y., 2005. Novel hydrogels with excellent mechanical performance. *Prog. Polym. Sci.*, 30 (1): 1-9.
- Thangamuthu R., Senthilkumar S.M. ve Pillai K.C., 2007. Octacyanomolybdate-doped-poly(4-vinylpyridine) ionomer film electrode for the electrocatalytic oxidation of L-ascorbic acid. *J. Solid State Electrochem.*, 11 (1): 126-133.
- Thomas V., Namdeo M., Mohan Y.M., Bajpai S.K. ve Bajpai M., 2008. Review on Polymer, Hydrogel and Microgel Metal Nanocomposites: A Facile Nanotechnological Approach. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 45 (1): 107-119.
- Tomei M.C., Annesini M.C., Rita S. ve Daugulis, A.J., 2008. Biodegradation of 4-nitrophenol in a two-phase sequencing batch reactor: concept demonstration, kinetics and modelling. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 80 (6): 1105-1112.
- Toral M.I., Gonzalez-Navarrete J., Leiva A., Rios H.E. ve Urzua M.D., 2009, Chromium retention properties of N-alkyl quaternized poly(4-vinylpyridine). *Eur. Polym. J.*, 45 (3): 730-737.
- Tsai H.A. ve Syu M.J., 2005. Synthesis and characterization of creatinine imprinted poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) as a specific recognition receptor. *Anal. Chim. Acta*, 539 (1-2), 107-116.
- Ulusoy U. ve Akkaya R., 2009. Adsorptive features of polyacrylamide-apatite composite for  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$ . *J. Hazard. Mater.*, 163 (1): 98-108.
- Üzüm Ö.B. ve Karadağ E., 2011. Dye Sorption and Water Uptake Properties of Crosslinked Acrylamide/Sodium Methacrylate Copolymers and Semi-Interpenetrating Polymer Networks Composed of PEG. *Sep. Sci. Technol.*, 46 (3): 489-499.
- Vakkalanka S.K., Brazel C.S. ve Peppas N.A., 1996. Temperature and pH sensitive terpolymers for modulated delivery of streptokinase. *J. Biomed. Materials Sci. Polym. Edn.*, 8 (2): 119-129.

- Vinu R. ve Madras G., 2008. Kinetics of Simultaneous Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds and Reduction of Metal Ions with Nano-TiO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (3): 913-919.
- Wang A., Yin H., Lu H., Xue J., Ren M. ve Jiang T., 2009. Effect of Organic Modifiers on the Structure of Nickel Nanoparticles and Catalytic Activity in the Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol. *Langmuir*, 25 (21): 12736-12741.
- Wang S., Zhang M., Wang D., Zhang W. ve Liu S., 2011. Synthesis of hollow mesoporous silica microspheres through surface sol-gel process on polystyrene-co-poly(4-vinylpyridine) core-shell microspheres. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 139 (1-3): 1-7.
- Wen F., Zhang W., Wei G., Wang Y., Zhang J., Zhang M. ve Shi L., 2008. Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Embedded in the Shell Layer of Core-Shell Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Microspheres and Their Application in Catalysis. *Chem. Mater.*, 20 (6): 2144-2150.
- Wichterle O. ve Lim D., 1960. Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 185; 117-118.
- Xi X., Liu Y., Shi J. ve Cao S., 2003. Palladium complex of poly(4-vinylpyridine-co-acrylic acid) for homogeneous hydrogenation of aromatic nitro compounds. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 192 (1-2): 1-7.
- Xia L., Zhao H., Liu G., Hu, X., Liu Y., Li J., Yang, D. ve Wang X., 2011. Degradation of dyes using hollow copper microspheres as catalyst. *Colloids Surf. A*, 384: 358-362.
- Xu F., Kang E. ve Neoh K., 2006. pH- and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical polymerizations. *Biomaterials*, 27 (14): 2787-2897.
- Xu S., Xi X., Shi J. ve Cao S., 2000. A homogeneous catalyst made of poly(4-vinylpyridine-co-N-vinylpyrrolidone)-Pd(0) complex for hydrogenation of aromatic nitro compounds. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 160 (2): 287-292.
- Yang, M.J., She Y. ve Li Y., 2002. Humidity sensitive properties of quaternized poly(4-vinylpyridine-co-butyl methacrylate). *Journal of Materials Science Letters*, 21 (19): 1477-1479.
- Zadaka D., Nir S., Radian A. ve Mishael Y.G., 2009. Atrazine removal from water by polycation-clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. *Water Res.*, 43 (3): 677-683.

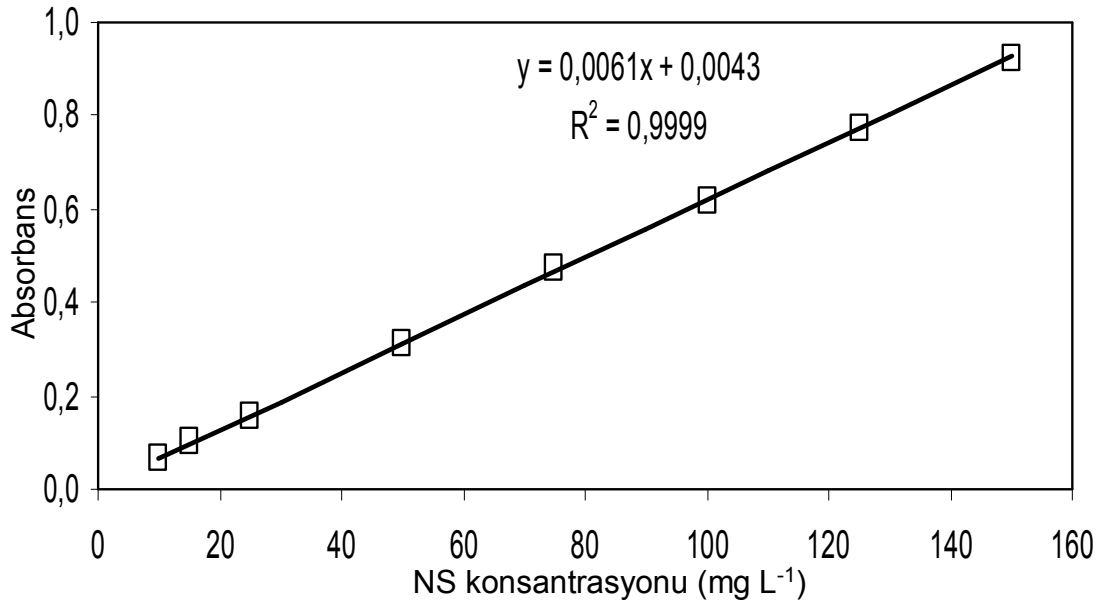
- Zen J.M., Kumar A.S., Lee S.C. ve Shih Y., 2007. Microliter Volume Determination of Cosmetic Mercury with a Partially Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) Modified Screen-Printed Three-Electrode Portable Assembly. *Electroanalysis*, 19 (22): 2369-2374.
- Zentner G.M., McClelland G.A. ve Sutton S.C., 1991. Controlled Porosity Solubility-Modulated and Resin-Modulated Osmotic Drug Delivery Systems for Release Of Diltiazem Hydrochloride. *J. Control. Release*, 16 (1-2): 237-243.
- Zhang J. ve Peppas N.A., 2002. Morphology of poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymeric Networks. *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, 13 (5): 511-525.
- Zhang Y., Furyk S., Bergbreiter D.E. ve Cremer P.S., 2005. Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister series. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (41): 14505-14510.
- Zhao C., Nie S., Tang M., Sun S., 2011. Polymeric pH-sensitive membranes-A review. *Prog. Polym. Sci.*, 36 (11): 1499-1520.
- Zhao C., Zhuang X., He P., Xiao C., He C., Sun J., Chen X. ve Jing X., 2009. Synthesis of biodegradable thermo- and pH-responsive hydrogels for controlled drug release. *Polymer*, 50 (18): 4308-4316.
- Zhao D., Chen X., Liu Y., Wu C., Ma R., An Y. ve Shi L., 2009. Thermosensitive and pH-sensitive Au-Pd bimetallic nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.*, 331 (1): 104-112.
- Zhao X., Zhang B., Liu H. ve Qu J., 2010. Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process. *J. Hazard. Mater.*, 184 (1-3): 472-476.
- Zhao Y., Yang Y., Yang X. ve Xu H., 2006. Preparation and pH-sensitive swelling behavior of physically crosslinked polyampholyte gels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (4): 3857-3861.
- Zheng Y., Ma K., Wang H., Sun X., Jiang, J., Wang C., Li R. ve Ma, J., 2008. A Green Reduction of Aromatic Nitro Compounds to Aromatic Amines Over a Novel Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst Passivated with a Gas Mixture. *Catal. Lett.*, 124 (3-4): 268-276.
- Zhu X.F., Cao Q.E., Yang X.Q., Li F., Wang G.S. ve Ding Z.T., 2009. Preparation and Recognition Mechanism of Gallic Acid Imprinted Polymers, *Helv. Chim. Acta*, 92 (1): 78-87.
- Zou H., Wu S. ve Shen J., 2008. Preparation of Silica-Coated Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Particles and Hollow Particles. *Langmuir*, 24 (18): 10453-10461.

## EKLER LİSTESİ

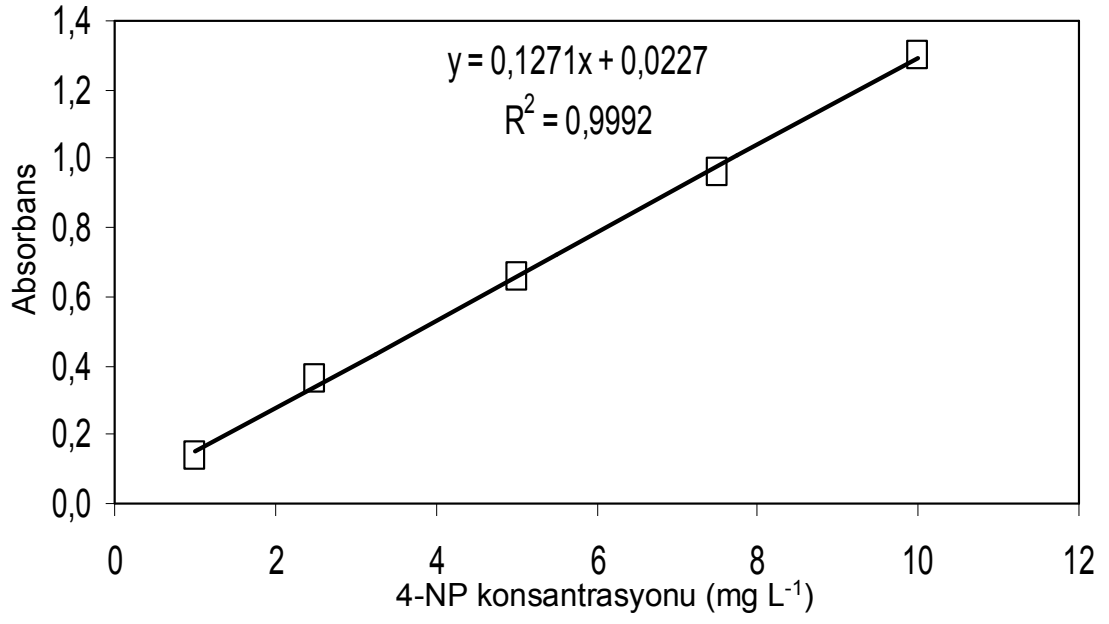
	<b>Sayfa No</b>
Ek 1	Naproksen sodyum ilacına ait UV-Vis kalibrasyon grafiği ..... II
Ek 2	4-Nitrofenol bileşğinin bazik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği..... III
Ek 3	Metilen mavisi bileşğine ait UV-Vis kalibrasyon grafiği ..... IV
Ek 4	4-Nitrofenol bileşğinin asidik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği..... V
Ek 5	2-Nitrofenol bileşğinin bazik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği..... VI
Ek 6	2-Nitrofenol bileşğinin asidik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği..... VII
Ek 7	Fenol bileşğinin bazik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği ..... VIII
Ek 8	Fenol bileşğinin asidik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği ..... IX
Ek 9	Nitrobenzen bileşğine ait UV-Vis kalibrasyon grafiği ..... X



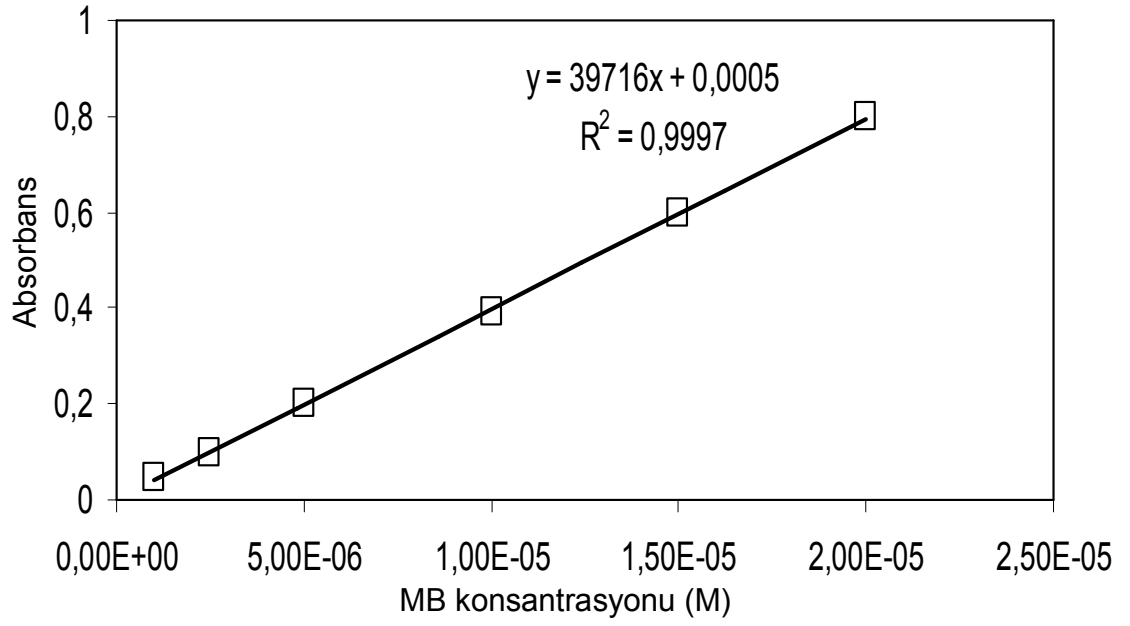
**EK 1: Naproksen sodyum ilacına ait UV-Vis kalibrasyon grafiği.**



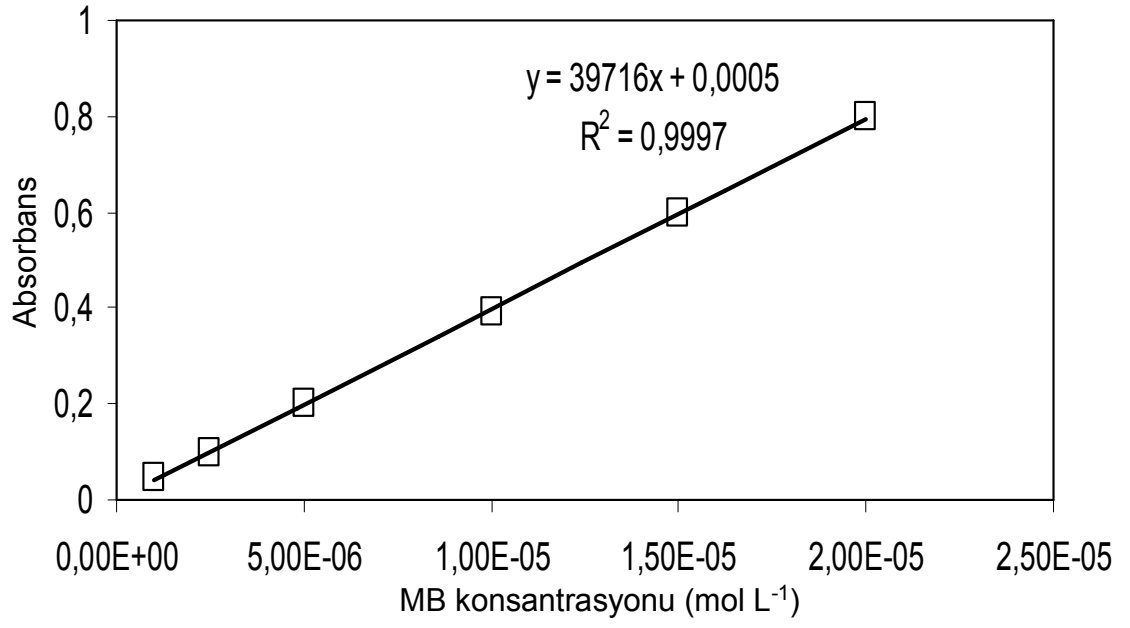
**EK 2: 4-Nitrofenol bileşğinin bazik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği.**



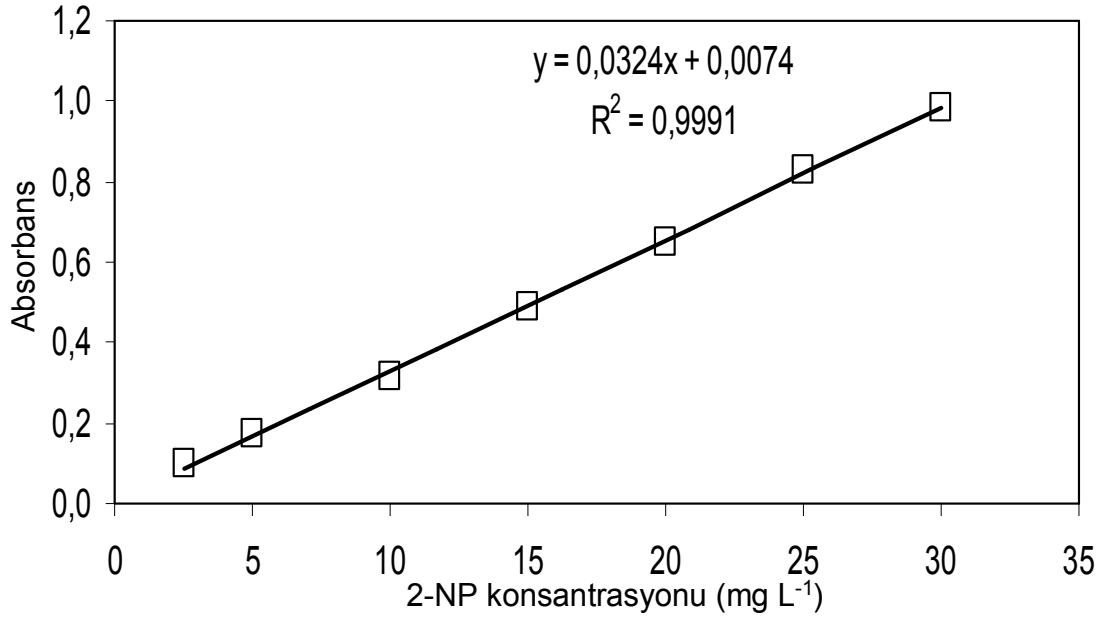
**EK 3: Metilen mavisi bileşğine ait UV-Vis kalibrasyon grafiği**



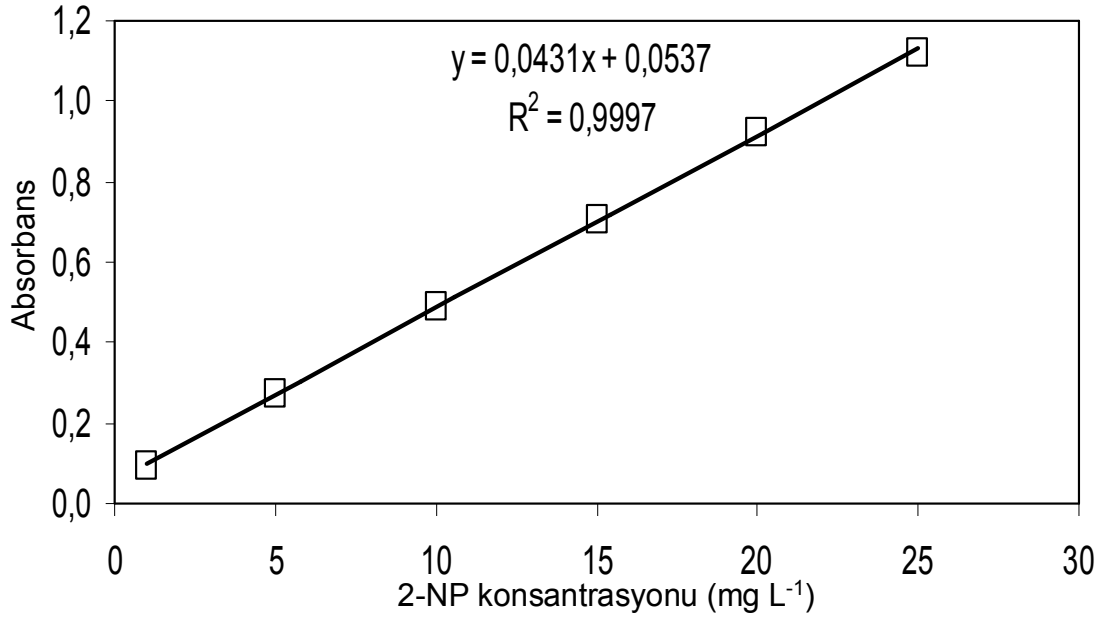
**EK 4: 4-Nitrofenol bileşğinin ait asidik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği.**



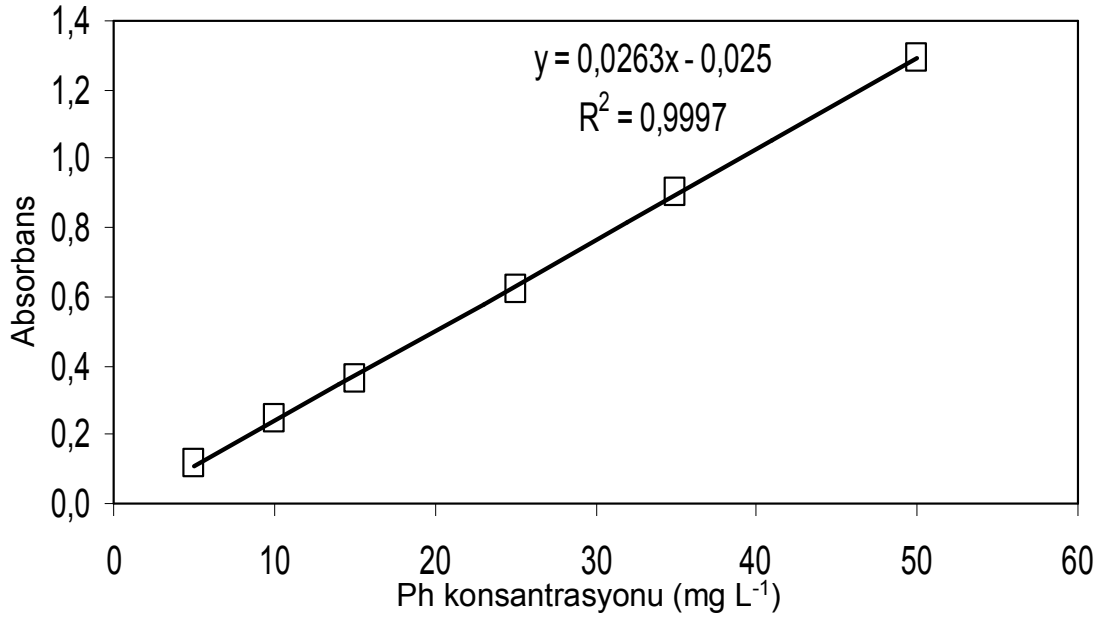
**EK 5: 2-Nitrofenol bileşğinin bazik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği.**



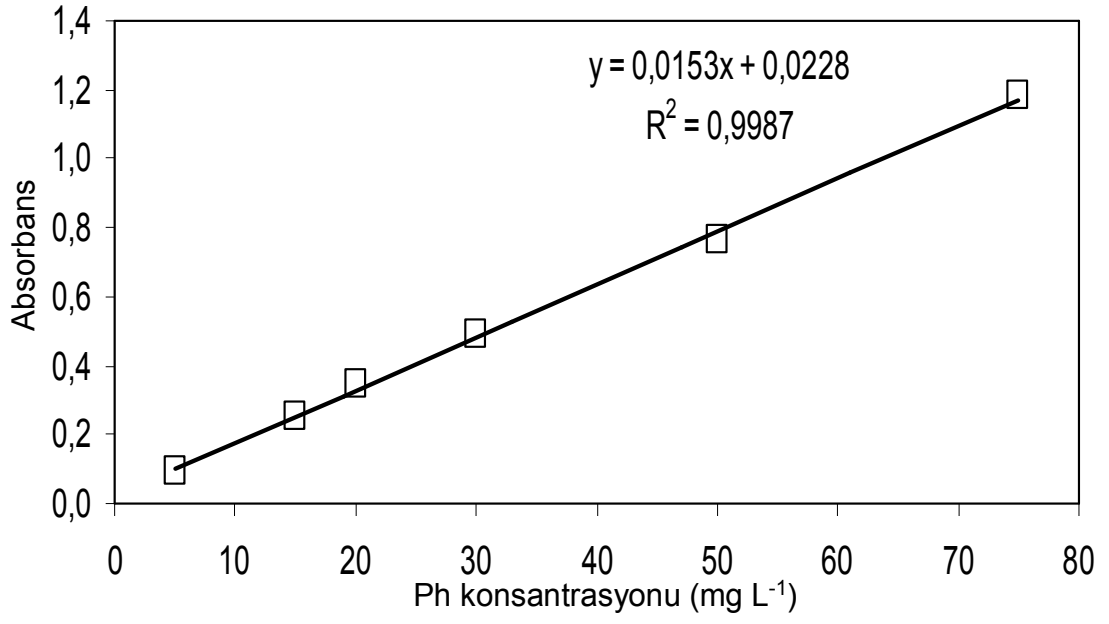
**EK 6: 2-Nitrofenol bileşğinin asidik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği.**



**EK 7: Fenol bileşiminin bazik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği.**

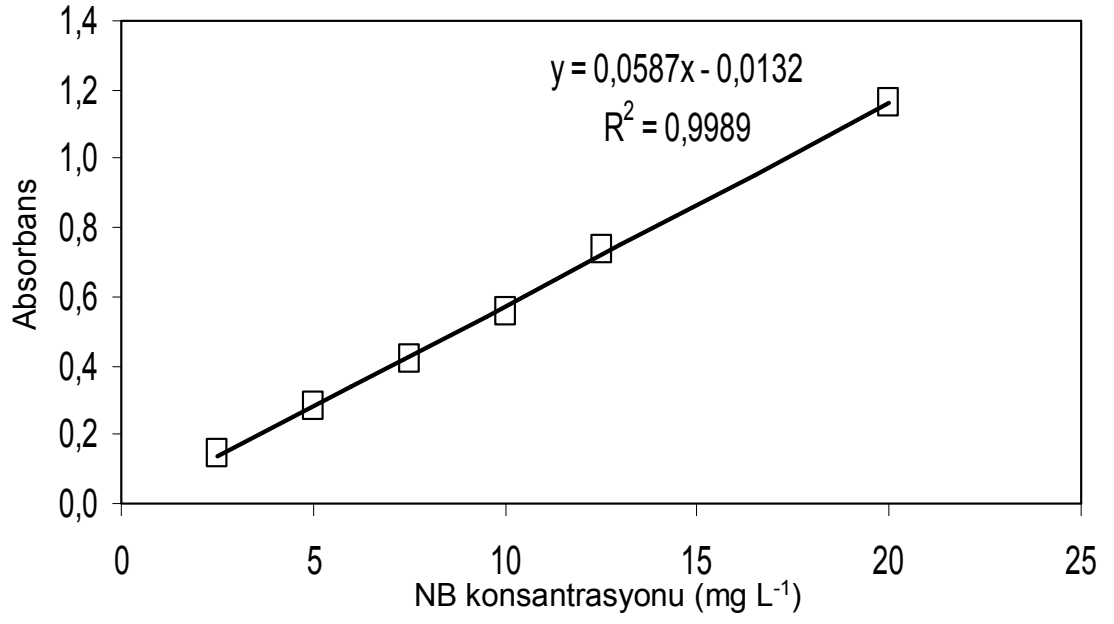


**EK 8: Fenol bileşiminin asidik ortamdaki UV-Vis kalibrasyon grafiği.**





**EK 9: Nitrobenzen bileşğine ait UV-Vis kalibrasyon grafiği.**



## ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 1	Makrojel ve mikrojel sentezlerinde kullanılan çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları .....36
Çizelge 2	Makrojel sentezi için kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları.....37
Çizelge 3	4-VP Esaslı makrojellerin sentezine ait reaksiyon şartları .....37
Çizelge 4	4-VP Esaslı mikrojellerin sentezinde kullanılan bazı monomerlerin kimyasal yapıları. ....39
Çizelge 5	P(4-VP) esaslı mikrojellerin partikül boyut ve zeta potansiyel değerleri..67
Çizelge 6	Değişik çapraz bağ oranı ve monomer miktarları ile sentezlenen 4-VP esaslı mikrojellere ait özellikler .....69
Çizelge 7	Değişik monomer besleme oranlarında sentezlenen kopolimerik mikrojellere ait ortalama mikrojel boyutu ve verimleri .....74
Çizelge 8	4-VP esaslı mikrojellerin jelleşme çapraz bağ oran ve şartları.....75
Çizelge 9	Kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojellerin ortalama boyut ve zeta potansiyel değerleri.....81
Çizelge 10	Kuarternize edilmiş p(4-VP-ko-VI) esaslı mikrojellerin ortalama boyut ve zeta potansiyel değerleri .....86
Çizelge 11	P(4-VP) esaslı mikrojel ve kompozitlerinin test bakterilerine karşı belirlenen MIC değerleri.....89
Çizelge 12	Değişik mol oranlarında hazırlanmış p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonunda monomerlerin mol oranları etkisi ..... 101
Çizelge 13	P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri..... 105
Çizelge 14	Manyetik alan duyarlı p(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonuna ait maksimum absorpsiyon kapasiteleri..... 106
Çizelge 15	P(4-VP), (4-VP-ko-HEMA) (1:1) ve p(HEMA) makrojelleri ile $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyon karışımından $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonuna ait maksimum absorpsiyon kapasiteleri..... 108

Çizelge 16	Makrojellerin absorpsiyon sonrası asidik ortamda $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonlarını salım değerleri .....	109
Çizelge 17	Makrojellerin absorpsiyon sonrası derişik asidik ortamda $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonlarını salım değerleri.....	110
Çizelge 18	P(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojellerinin çoklu kullanımına ait maksimum absorpsiyon kapasitesi değerleri.....	110
Çizelge 19	Aromatik organik bileşiklerin boş/manyetik alan duyarlı makrojel ve mikrojel ile absorpsiyonunda maksimum absorpsiyon miktarlarının karşılaştırılması .....	119
Çizelge 20	Aromatik organik bileşiklerin p(4-VP) makro ve mikrojel ile absorpsiyonu sonrası metanoldeki desorpsiyon değerleri.....	120
Çizelge 21	P(4-VP) makro ve mikrojel ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	125
Çizelge 22	Sulu ortamdan As(V) iyonlarının p(4-VP) makro ve mikrojel ile absorpsiyonu sonrası desorpsiyon değerleri .....	132

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 2. 1	Şişmiş hidrojel ağ yapısının şematik olarak gösterilişi..... 3
Şekil 2. 2	(a) P(4-VP) hidrojelinin kuru ve (b) kuarternize p(4-VP) hidrojelinin şişmiş halleri..... 4
Şekil 2. 3	Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin şematik olarak gösterilmesi ..... 4
Şekil 2. 4	Mikrojel ve nanojellerin bazı kullanım alanları ..... 5
Şekil 2. 5	Hidrojellerin sentezinde kullanılan bazı çapraz bağlanma metotlarına ait şema ..... 6
Şekil 2. 6	Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik olarak gösterimi. a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması. b) Çözelti fazında bir polimerin çapraz bağlanması. c) İki monomerin birlikte kopolimer oluştururken aynı zamanda da çapraz bağlanması .....7
Şekil 2. 7	Emülsiyon polimerizasyonunda (a) Misel yapıcı, yüzey aktif molekül (b) Misel yapıcı (c) İçinde monomer bulunan miselin şematik gösterimleri ..... 9
Şekil 2. 8	IPN tipi hidrojellerin türleri .....13
Şekil 2. 9	Çevreye duyarlı hidrojellerin şekilsel değişimleri.....19
Şekil 2. 10	pH duyarlı hidrojellerin çeşitli pH'larda şişme davranışı .....21
Şekil 2. 11	(a) Manyetik alan duyarlı p(AMPS) hidrojelinin kuru hali. (b) Manyetik p(AMPS) hidrojellerinin Cr(III) iyonları absorpsiyonu sırasında manyetik alan etkisinde .....22
Şekil 2. 12	1-(2-piridilazo)-2-naftol bileşiği ile moleküler olarak baskılanmış p(4-VP) ile Mn(II) iyonlarının ön deriştirilmesi .....25
Şekil 2. 13	Kuarternize edilmiş p(4-VP) hidrojelleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonları giderimine ait reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi .....26
Şekil 2. 14	Düz zincirli p(4-VP-ko-4-vinil-N-hekzilpiridinyumbromür) ile Ag(0) nanopartiküllerinin sentezi.....29
Şekil 2. 15	4-fenoksümetil-1,3-diokzalan-2-on bileşiğinin sentezlenmesi sırasında polimer destekli piridinyum tuzlarının katalizör olarak kullanımı.....32
Şekil 3. 1	Aromatik bileşiklerin ortamın pH'ına bağlı kimyasal yapısı ve UV-Vis spektrofotometrede ölçüm yapılan dalga boyu değerleri.....48

Şekil 4. 1	P(4-VP) makro ve mikrojellerine ait FT-IR spektrumu .....	50
Şekil 4. 2	P(4-VP) makrojellerine ait zamana bağlı (kütlece %) şişme karakterizasyonu.....	51
Şekil 4. 3	P(4-VP) makrojellerine ait pH şişme değerleri (0,01 M NaCl içerisinde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ilavesi) .....	52
Şekil 4. 4	P(4-VP) makrojellerine ait değişik su ortamlarındaki denge şişme değerleri .....	53
Şekil 4. 5	P(4-VP) mikrojellerinin su-yağ mikro emülsiyon sisteminde sentezine ait şematik gösterim.....	54
Şekil 4. 6	P(4-VP) mikrojellerinin sentezinde SDS konsantrasyonu etkisi (molce % 10 EGDMA, % 1 APS, 2,68 mmol 4-VP, 15 mL SDS) .....	55
Şekil 4. 7	P(4-VP) mikrojellerinin sentezinde başlangıç monomer konsantrasyonu etkisi (molce % 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS) .....	56
Şekil 4. 8	P(4-VP) mikrojellerine ait TEM görüntüleri (% 5 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).....	56
Şekil 4. 9	P(4-VP) mikrojellerine ait değişik büyütme oranları ile alınmış SEM görüntüleri (a ve b) (% 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).....	57
Şekil 4. 10	(a) P(4-VP) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımı ( $376 \pm 6$ nm) ve (b) zeta potansiyel ölçümü ( $1,8 \pm 0,4$ mV) (b) (0,01 M KNO <sub>3</sub> ) (% 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).....	59
Şekil 4. 11	(a) P(4-VP) mikrojellerinin boyutları üzerine pH etkisi (b) Değişik pH değerlerinde p(4-VP) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımı (0,01 M KNO <sub>3</sub> içerisinde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ilavesi) (% 10 EGDMA, 15 mL 0,1 M SDS, 2,68 mmol 4-VP).....	60
Şekil 4. 12	P(4-VP) esaslı kopolimerik makrojellere ait FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4. 13	(a) Çapraz bağlı p(APTMAcI), p(AMPSNa), p(VI) ve p(HEMA) makrojellerine ait zamana bağlı (kütlece %) şişme karakterizasyonu. (b) Çapraz bağlı p(4-VP-ko-APTMAcI), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1 mol oranlarında sentezlenmiş) makrojellerine ait zamana bağlı (kütlece %) şişme karakterizasyonu.....	64
Şekil 4. 14	Çapraz bağlı p(4-VP-ko-APTMAcI), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1 mol oranlarında sentezlenmiş) makrojellerine ait pH şişme değerleri.....	64

Şekil 4. 15	Molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş çapraz bağlı p(4-VP-ko-APTMACl), p(4-VP-ko-AMPSNa), p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojellerine ait pH şişme değerleri.....	65
Şekil 4. 16	P(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojellerin sentezine ait şematik gösterim	.66
Şekil 4. 17	P(4-VP) esaslı kopolimerik mikrojellere ait FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 4. 18	Molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş p(4-VP) esaslı mikrojellere ait zeta potansiyel değerleri (1= $-20,3 \pm 1,7$ mV, 2= $-18,2 \pm 2,3$ mV, 3= $1,8 \pm 0,4$ mV, 4= $2,4 \pm 0,7$ mV, 5= $4,9 \pm 1,1$ mV) (30 mL 0,1 M SDS, % 10 EGDMA, % 1 APS).....	68
Şekil 4. 19	Molce 1:1 oranlarında sentezlenmiş p(4-VP) esaslı mikrojellere partikül boyut dağılımı (30 mL 0,1 M SDS, % 10 EGDMA, % 1 APS).....	68
Şekil 4. 20	Çizelge 4'de verilen şartlara göre sentezlenmiş p(4-VP) esaslı mikrojellerin boyutları üzerinde pH etkisi.....	71
Şekil 4. 21	(a) Farklı monomer besleme oranlarında sentezlenmiş p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerine ait partikül boyut dağılımı (b) p(4-VP-ko-NIPAM) (1:1) mikrojellerine ait SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4. 22	(a) P(4-VP), p(NIPAM) ve p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerinin partikül boyut dağılımlarında sıcaklık etkisi (b) Molce 1:1 oranlarda hazırlanmış p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerinin değişik sıcaklıklardaki ortalama partikül boyut dağılımı (15 mL 0,1 M SDS, % 10 X, 1,563 mmol 4-VP, % 1 APS).....	73
Şekil 4. 23	P(4-VP-ko-VI) mikrojellerinin sentezinde SDS konsantrasyonu etkisi (molce % 10 EGDMA, % 1 APS, 1,762 mmol 4-VP ve VI, 15 mL SDS) .....	76
Şekil 4. 24	P(4-VP-ko-VI) mikrojellerine ait değişik büyütme oranları ile alınmış SEM görüntüleri (a ve b) (molce % 10 EGDMA, % 1 APS, 1,762 mmol 4-VP ve VI, 15 mL SDS) .....	77
Şekil 4. 25	P(4-VP) esaslı makrojel ve mikrojellerin modifikasyonu ile kuarternizasyon reaksiyonunun şematik gösterimi .....	78
Şekil 4. 26	Kuarternize p(4-VP)-HCl ve p(4-VP)-1-BO mikrojellerine ait FT-IR spektrumu.....	79
Şekil 4. 27	Değişik zincir uzunluğuna sahip bromo alkanlarla kuarternize edilen p(4-VP) makro (a) ve mikrojellerine (b) ait şişme karakterizasyonu.....	81

Şekil 4. 28	P(4-VP) esaslı mikrojellerin iki kez kuarternizasyonunun şematik gösterimi .....	82
Şekil 4. 29	Kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojellerin ortalama boyut dağılımı .....	83
Şekil 4. 30	Kuarternize edilmiş p(4-VP) esaslı mikrojellerin boyutları üzerinde pH etkisi.....	84
Şekil 4. 31	P(4-VP) ve p(4-VP)-1-BH mikrojellerinin termal analizi .....	85
Şekil 4. 32	P(4-VP) mikrojellerinin sulu çözeltiden Ag(I) ve Cu(II) iyonlarının absorpsiyonu (100 mL 100 mg L <sup>-1</sup> M <sup>+n</sup> ; 100 mg p(4-VP)) .....	88
Şekil 4. 33	Kompozit p(4-VP) mikrojellerine ait TG spektrumu .....	88
Şekil 4. 34	Manyetik alan duyarlı p(4-VP) esaslı mikrojellerin sentezine ait şematik gösterim.....	90
Şekil 4. 35	Manyetik alan duyarlı (a) p(4-VP) (b) p(4-VP-ko-NIPAM) mikrojellerine ait termal analiz termogramı .....	91
Şekil 4. 36	Naproksen sodyum (NS) ilacının kimyasal yapısı .....	91
Şekil 4. 37	Manyetik alan ve pH'a duyarlı p(4-VP) esaslı mikrojeller ile NS ilacının in-vitro salımı .....	92
Şekil 4. 38	Sıcaklık, pH ve manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-NIPAM) esaslı mikrojeller ile NS ilacının in-vitro salımı.....	93
Şekil 4. 39	pH ve manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-VI) esaslı mikrojeller ile NS ilacının in-vitro salımı.....	94
Şekil 4. 40	Manyetik p(4-VP-ko-VI) ve p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikrojellerine ait termal analiz termogramı .....	95
Şekil 4. 41	(a) P(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikrojelleri ile NaBH <sub>4</sub> 'lü ortamda 4-NP'ün indirgenmesinde 4-NP konsantrasyonunun zamanla değişimi (b) manyetik p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikrojelleri manyetik alan etkisinde (c) p(4-VP-ko-VI)-Cu kompozit mikrojelleri manyetik alan etkisinde reaksiyondan uzaklaştırılırken .....	96
Şekil 4. 42	(a) Alkollerin p(4-vinilpiridinyum klorokromat) ile aldehite yükseltgenmesine ait reaksiyon şeması. (b) Benzil alkol miktarının zamana bağlı değişimi (0.1 mmol benzil alkol, 0,085 mmol Cr içeren makrojel, 5 saat, 500 rpm) .....	98
Şekil 4. 43	Metilen mavisi boyasının kimyasal yapısı.....	99

Şekil 4. 44	Metilen mavisinin bozunma reaksiyonunda boyar madde derişiminin zamana bağlı değişimi ( $MB=2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; $[NaBH_4]=2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; 1 mmol Cu içeren makrojel ya da mikrojel).....	100
Şekil 4. 45	P(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile $UO_2^{2+}$ iyonları absorpsiyonuna ait mekanizmanın şematik gösterimi.....	101
Şekil 4. 46	P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi (İyon konsantrasyonu: $50-2000 \text{ mg L}^{-1}$ (100 mL), 0,25 g makrojel, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	102
Şekil 4. 47	P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonunun zamana bağlı izotermi. (İyon konsantrasyonu: $1500 \text{ mg L}^{-1}$ (100 mL), 0,25 g makrojel, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	103
Şekil 4. 48	p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonuna ait (a) Langmuir ve (b) Freundlich izoterm eğrileri.....	104
Şekil 4. 49	(a) Manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojeline ait TG termogramı. (b) Manyetik alan duyarlı p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ iyonları absorpsiyonu. (c) Makrojeller manyetik alan etkisinde. (d) ve (e) Makrojeller absorpsiyon sonrasında manyetik alan etkisi ile çözelti ortamından uzaklaştırılırken. ( $UO_2^{2+}$ konsantrasyonu: $50 \text{ mg L}^{-1}$ (20 mL), 0,1 g makrojel, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	106
Şekil 4. 50	P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonuna makrojel miktarı etkisi. (İyon konsantrasyonu: $50 \text{ mg L}^{-1}$ (100 mL), $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	107
Şekil 4. 51	P(4-VP) ve p(4-VP-ko-HEMA) (1:1) makrojelleri ile sulu ortamdan $UO_2^{2+}$ ve $Th^{4+}$ iyonları absorpsiyonunda sıcaklık etkisi. (İyon konsantrasyonu: $1500 \text{ mg L}^{-1}$ (100 mL), 0,25 g makrojel, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	108
Şekil 4. 52	P(4-VP) makrojelleri üzerinde asit ve baz etkisi.....	110
Şekil 4. 53	Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan (a) mikrojel ve (b) makrojeller ile absorpsiyonunda pH etkisi (Çözelti derişimi: $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi: $1 \text{ g L}^{-1}$ ).....	113



Şekil 4. 54	Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan (a) mikrojel ve (b) makrojeller ile absorpsiyonunda başlangıç derişimi etkisi (Absorban derişimi: $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6).....	114
Şekil 4. 55	Makro ve mikro p(4-VP) hidrojelleri ile sulu ortamdan 4-NP ve 2-NP absorpsiyonunun ait zamana bağlı izotermi (Çözelti derişimi: $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi: $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6).....	115
Şekil 4. 56	P(4-VP) esaslı IPN yapılarına ait dijital kamera görüntüleri (a) film halinde hazırlanmış p(AAm) makrojeli (b) p(4-VP-ko-p(AAm)) IPN yapısı (c) 4-NP absorpsiyonu yapmış p(4-VP-ko-p(AAm)) IPN yapısı.....	116
Şekil 4. 57	P(4-VP) mikrojel ve IPN yapıya ait 4-NP ve 2-NP absorpsiyonunun zamana bağlı izoterm (Çözelti derişimi: $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi: $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6).....	117
Şekil 4. 58	4-NP absorpsiyonunda absorbent madde miktarı etkisi (Çözelti derişimi: $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6).....	117
Şekil 4. 59	Aromatik organik bileşiklerin sulu ortamdan (a) mikrojel ve (b) makrojeller ile absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (Çözelti derişimi: $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi: $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6).....	118
Şekil 4. 60	Aromatik organik bileşiklerin absorpsiyonu sonrası (a) manyetik alan duyarlı makrojellerin ve (b) manyetik alan duyarlı mikrojellerin sulu ortamdan mıknatıs vasıtası ile uzaklaştırılmasına ait dijital kamera görüntüleri.....	119
Şekil 4. 61	(a) Hidrokarbon (b) amin bileşiği ile kuarternize edilmiş p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda kuarternizasyon bileşiği etkisi (Çözelti derişimi: $10 \text{ mg L}^{-1}$ , absorban derişimi: $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	123
Şekil 4. 62	(a) P(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda As(V)'in başlangıç derişimi etkisi (b) Langmuir izoterm (c) Freundlich izoterm eğrileri.....	125
Şekil 4. 63	Kuarternize p(4-VP) makro ve mikrojelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda absorban madde miktarı etkisi (Çözelti derişimi: $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	126

Şekil 4. 64	Kuarternize p(4-VP) makro ve mikroenjelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda sıcaklık etkisi (Çözelti derişimi: 10 mg L <sup>-1</sup> , absorban derişimi: 1 g L <sup>-1</sup> ).....	128
Şekil 4. 65	P(4-VP) makro ve mikroenjelleri ile sulu ortamdan As(V) iyonları absorpsiyonunda çözelti ortamında bulunan tuz konsantrasyonu (Çözelti derişimi: 10 mg L <sup>-1</sup> , absorban derişimi: 1 g l <sup>-1</sup> , pH 6, 30 °C).....	129
Şekil 4. 66	(a) Boş-manyetik alan duyarlı p(4-VP) makro ve mikroenjeller ait termal analiz termogramı. As(V) iyonlarının manyetik alan duyarlı mikrojel ve makrojeller ile absorpsiyonu absorpsiyonu sonrası (b) manyetik alan duyarlı mikroenjellerin ve (c) manyetik alan duyarlı makrojellerin sulu ortamdan mıknatıs vasıtası ile uzaklaştırılmasına ait dijital kamera görüntüleri (d) mikrojel ve makrojellere ait As(V) iyonları absorpsiyonunun zamana bağlı izotermi (Çözelti derişimi: 10 mg L <sup>-1</sup> , absorban derişimi: 1 g L <sup>-1</sup> , pH 6, 30 °C).....	131

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Özgür ÖZAY

Doğum Yeri: Çanakkale

Doğum Tarihi: 03/08/1977

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü (1999)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı (2002)

Doktora: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı (2012)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### a) Yayınlar SCI-Diğer

- 1- Sahiner N., Butun S., **Ozay O.**, Dibek B., Utilization of smart hydrogel–metal composites as catalysis media. *J. Colloid Interface Sci.*, Article In Press. [doi:10.1016/j.jcis.2011.08.080](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.080)
- 2- Silan C., Akcali A., Otkun M.T., Ozbey N., Butun S., **Ozay O.**, Sahiner N., 2012. Novel hydrogel particles and their IPN films as drug delivery systems with antibacterial properties. *Colloids Surf. B*, 89 (1): 248-253.
- 3- Sahiner N., Sel K., Meral K., Onganer Y., Butun S., **Ozay O.**, Silan C., 2011. Hydrogel templated CdS quantum dots synthesis and their characterization. *Colloids Surf. A*, 389 (1-3): 6-11.
- 4- Sahiner N., **Ozay O.**, Aktas N., 2011. Aromatic organic contaminant removal from an aqueous environment by p(4-VP)-based materials. *Chemosphere*, 85 (5): 832-838.
- 5- **Ozay O.**, Ekici S., Aktas N., Sahiner N., 2011. P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$  from aqueous environments. *J. Environ. Manage.*, 92 (12): 3121-3129.

- 6- Sahiner N., **Ozay O.**, Inger E., Aktas N., 2011. Controllable hydrogen generation by use smart hydrogel reactor containing Ru nano catalyst and magnetic iron nanoparticles. *J. Power Sources*, 196 (23): 10105-10111.
- 7- Sahiner N., **Ozay O.**, Aktas N., Inger E., He J., 2011. The on demand generation of hydrogen from Co-Ni bimetallic nano catalyst prepared by dual use of hydrogel: As template and as reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (23): 15250-15258.
- 8- Sahiner N., **Ozay O.**, Aktas N., Blake D.A., John V.T., 2011. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents. *Desalination*, 279 (1-3): 344-352.
- 9- **Ozay O.**, Inger E., Aktas N., Sahiner N., 2011. Hydrogen production from ammonia borane via hydrogel template synthesized Cu, Ni, Co composites. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (14): 8209-8216.
- 10- Sahiner N., **Ozay O.**, 2011. Highly charged p(4-vinylpyridine-co-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental. *React. Funct. Polym.*, 71 (6): 607-615.
- 11- Sahiner N., **Ozay O.**, Aktas N., 2011. 4-Vinylpyridine-Based Smart Nanoparticles with N-Isopropylacrylamide, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Acrylic acid, and Methacrylic Acid for Potential Biomedical Applications. *Curr. Nanosci.*, 7 (3): 453-462.
- 12- Sahiner N., **Ozay O.**, 2011. Responsive tunable colloidal soft materials based on p(4-VP) for potential biomedical and environmental applications. *Colloids Surf. A*, 378 (1-3): 50-59.
- 13- **Ozay O.**, Aktas N., Inger E., Sahiner N., 2011. Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (3): 8209-8216.
- 14- Sahiner N., **Ozay O.**, Inger E., Aktas N., 2011. Superabsorbent hydrogels for cobalt nanoparticle synthesis and hydrogen production from hydrolysis of sodium boron hydride. *Appl. Catal. B*, 102 (1-2): 201-206.
- 15- **Ozay O.**, Aktas N., Sahiner N., 2011. Hydrogels as a Potential Chromatographic System: Absorption, Speciation, and Separation of Chromium Species from Aqueous Media. *Sep. Sci. Technol.*, 46 (9): 1450-1461.
- 16- Sahiner N., Ozay H., **Ozay O.**, Aktas N., 2010. A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Appl. Catal. B*, 101 (1-2): 137-143.

- 17- **Ozay O.**, Ekici S., Baran Y., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N., 2010. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, 260 (1-3): 57-64.
- 18- Sahiner N., Ozay H., **Ozay O.**, Aktas N., 2010. New catalytic route: Hydrogels as templates and reactors for in situ Ni nanoparticle synthesis and usage in the reduction of 2-and 4-nitrophenols. *Appl. Catal. A*, 385 (1-2): 201-207.
- 19- **Ozay O.**, Akcali A., Otkun M.T., Silan C., Aktas N., Sahiner N., 2010. P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial materials. *Colloids Surf. B*, 79 (2): 460-466.
- 20- **Ozay O.**, Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N., 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Res.*, 43 (17): 4403-4411.
- 21- Baba A., Gurdal G., Sengunalp F., **Ozay O.**, 2008. Effects of leachant temperature and pH on leachability of metals from fly ash. A case study: Can thermal power plant, province of Canakkale, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139 (1-3): 287-298.

#### **b) Bildiriler Uluslar Arası-Ulusal**

- 1- Sahiner N., **Ozay O.**, Butun S., Demir V., Dibek B., Aktas N., He J., John V.T. 2011. In situ preparation of various metal nanoparticles within hydrogel networks and their application in catalysis. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*. Volume: 241; Meeting Abstract: 18-PMSE, 241st American Chemical Society National meeting and Exposition, Polymeric Material Science and Engineering, March 27-31, 2011, Anaheim, California, USA.
- 2- **Ozay O.**, Sahiner N., 2010. Poli(4-vinil piridin (p(4-VP) Esaslı Polimerik Nanopartiküller ve Bunların Çeşitli Uygulamaları. *III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 12-14 Mayıs, Kocaeli-Türkiye, SS-064.
- 3- **Ozay O.**, Aktas N., Sahiner N., 2010. Magnetik Hidrojeller ile Sulu Ortamlardan Metal Türlerinin Seçimli Uzaklaştırılması. *III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 12-14 Mayıs, Kocaeli-Türkiye, PS-055.
- 4- **Ozay O.**, Aktas N., Dulger B., Silan C., John V.T., Sahiner, N., 2009. Colloidal p(4-VP) particles and composites for biomedical application. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*. Volume: 238; Meeting Abstract: Coll 490, 238th ACS National Meeting, Washington, DC, USA, August 16-20.

- 5- **Ozay O.**, Onder A., Sahan T., Aktas N, Baran Y., John V.T., Sahiner, N. 2009. Magnetic hydrogel syntheses and their applications in the environment for the removal of toxic metal ions. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*. Volume: 238; Meeting Abstract: 516-PMSE, 238th ACS National Meeting, Washington, DC, USA, August 16-20.
- 6- **Ozay O.**, Baran Y., Sahiner N., 2009. Magnetik Partikül İçeren Hidrojellerin Çevre Uygulamaları. *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, 16-20 Haziran, Sivas-Türkiye, PP-029.
- 7- **Ozay O.**, Sahiner N., 2009. Hidrojel Ağ Yapıları İçerisinde Metal Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, 16-20 Haziran, Sivas-Türkiye, PP-028.
- 8- **Ozay O.**, Aydın F., Ekici S., Yıldız M., Baran Y., Tan G., John V.T., Sahiner N. 2008. Poly(4-vinylpyridine) based nanoparticle synthesis and their applications to functional materials. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*. Volume: 235; Meeting Abstract: 489-PMSE, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA, April 6-10.
- 9- **Ozay O.**, Aykac D., Aydın F., Ekici S., Baran Y., John V.T., Sahiner N., 2008. Utilization of Hydrogel Networks for Catalysis. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, 6-10 Ekim, Mağusa-K.K.T.C., FKP-144.
- 10- **Ozay O.**, Ugurlu Y., Soray N., Ekici S., Aydın F., Baran Y., John V.T., Sahiner N., 2008. In Situ Nanoparticle Syntheses in Hydrogel Networks and their Application in Catalysis and Environmental Remediation. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, 6-10 Ekim, Mağusa-K.K.T.C., FKS-1.
- 11- Kizilkaya B., **Ozay O.**, Yılmaz, S., 2006. Çeşitli Sulardaki Metal Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemlerinin Karşılaştırılması, *III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, 5-7 Temmuz, Çanakkale-TÜRKİYE.
- 12- Topates G., Ustundag C.B., **Ozay O.**, Yıldız M., Baba, A., 2005. Çan termik santral uçucu külünün seramik sırlarında kullanımı, *Seres III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri*, 17-19 Ekim ESKİŞEHİR.
- 13- **Ozay O.**, Ustundağ C.B., Topates G., Yıldız M., Baba, A., 2005. Çan termik santrali uçucu küllerinin incelenmesi ve seramik yapımında kullanımı. *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Ege Üniversitesi, Aydın-Kuşadası-Türkiye, 370.

14- Gulden S., **Ozay O.**, 2002. Amino grubu içeren bileşiklerde radikalik yöntemle gerçekleşen deaminasyon reaksiyonunun incelenmesi. *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Selçuk Üniversitesi, Konya-Türkiye, 710.

### c) Katıldığı Projeler

- 1- Biyouyumlu Ve Biyobozunabilir Özellikteki Mikron Ve Nano Boyutlu Hiyaluronik Asit Hidrojel Partiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve İlaç Salımı Alanlarındaki Uygulamalarının Araştırılması, 2008-2010. TÜBİTAK, 108T133. Bursiyer Öğrenci.
- 2- Metalik Nanopartiküllerin Polimerik Hidrojel Ağ Yapılarında Sentezlenmesi ve Bunların Katalizör Olarak Kullanımı, 2008-2009. TÜBİTAK, 108T222, Bursiyer Öğrenci.
- 3- Değişik Boyutta ve Yapıda 4-Vinilpiridin (4-VP) Esaslı Polimerik Materyaller ve Bunların Uygulama Alanlarının Araştırılması, 2010-Devam Ediyor. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi 2010–187 nolu BAP Projesi, Yardımcı Araştırmacı.

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yılı: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (2004- Devam ediyor.)

### İLETİŞİM

E-posta Adresi: ozgurozay@comu.edu.tr