

AKRİLONİTRİL / 4-VİNİL PİRİDİN KOPOLİMERİNİN  
VE AMİDOKSİM TÜREVİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU, ALGİSİT ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ VE AĞIR METAL  
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

EBRU ŞAHİN YILDIRIM

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2010

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLONİTRİL / 4-VİNİL PİRİDİN KOPOLİMERİNİN  
VE AMİDOKSİM TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,  
ALGİSİT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE AĞIR METAL  
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

EBRU ŞAHİN YILDIRIM

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI  
PROF. DR. DURSUN SARAYDIN  
PROF. DR. OLGUN GÜVEN

SİVAS  
2010

Bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Dursun SARAYDIN	_____
Üye	Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK	_____
Üye	Doç. Dr. A. Yasemin ÖZTOP	_____
Üye	Y. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN	_____
Üye	Y. Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER	_____

#### ONAY

Bu tez çalışması, / /2010 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24-09-2008 tarihli ve 9 sayılı toplantısında kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Çalışma sırasında bana destek olan sevgili eşime ve aileme...

## ÖZET

### AKRİLONİTRİL / 4-VİNİL PİRİDİN KOPOLİMERİNİN VE AMİDOKSİM TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ALGİSİT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Ebru ŞAHİN YILDIRIM

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışmanlar: Prof. Dr. Dursun SARAYDIN

Prof. Dr. Olgun GÜVEN

2010, 119 sayfa

Bu çalışmada akrilonitril (AN) ve 4-vinil piridin (4VP) monomerlerinden amidoksim ve kuaternize türevli yeni bir kopolimerik malzeme sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla monomerlerden belirli oranlarda karıştırılarak 2,2'-azo-bis(izobutironitril) (AIBN) kimyasal başlatıcısı ile benzende azot atmosferinde 70°C ta kopolimerleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerlerde akrilonitril birimi üzerindeki nitril (-CN) grupları hidroksilamin hidroklorür çözeltisi kullanılarak amidoksim (-C=N-OH) gruplarına dönüştürülmüştür. Özellikleri belirlenen kopolimer örneklerine adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Bu işlem, belirli derişimlerdeki ağır metal çözeltilerinin ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$ ) kopolimerlerle belirli süre etkileştirildikten sonra, adsorplanmadan kalan metal iyonlarının miktarının belirlenmesine dayanmaktadır. Adsorpsiyon çalışmaları ile ilgili ölçümlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin algisit özelliğinin belirlenmesi için, *Microcystis aeruginosa* alg kültürü ile kuaternize kopolimerler etkileştirilmiş ve bu süre içerisinde belirli aralıklarla alg sayımı yapılmıştır. Alg sayımları farklı alkil halojenür bileşikleri kullanılarak sentezlenen kuaternize kopolimer tuzlarıyla da gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, sentezlenen kopolimer ve türevlerinin ağır metal iyonları için iyi bir adsorbent ve zararlı alg türleri için etkin bir algisit olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyosit, poli(AN/4VP), kopolimer, amidoksim, algisit, *Microcystis aeruginosa*

## ABSTRACT

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND AMIDOXIMATION OF ACRYLONITRILE / 4-VINYL PYRIDINE COPOLYMER, THE DETERMINATION OF ALGICIDE PROPERTIES AND USE OF THE COPOLYMER FOR HEAVY METALS ADSORPTION FROM AQUEOUS SYSTEMS

Ebru ŞAHİN YILDIRIM

PhD Thesis, Department of Chemistry

Supervisors: Prof. Dr. Dursun SARAYDIN

Prof. Dr. Olgun GÜVEN

2010, 119 pages

In this study, a new copolymeric material was synthesized that made of amidoximated and quaternized derivatives of acrylonitrile (AN) and 4-vinyl pyridine (4VP) monomers.

For this purpose, copolymers derived from the binary mixture of acrylonitrile (AN) and 4-vinyl pyridine (4VP) monomers have been synthesized with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator in benzene at 70 ° C in nitrogen atmosphere. For the heavy metal ions ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption, these copolymers were reacted with hydroxylamine hydrochloride to convert -CN groups to  $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  (amidoxime) groups. The equilibrium concentrations of the heavy metal ions in the solution were determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry. To determine properties of copolymers synthesized algicide, aqueous environment of *Microcystis aeruginosa* algal culture were prepared and interacted with them during copolymers. Algal count was made at regular intervals. Algal experiments were carried out with copolymers salts that quaternized with different alkyl halide compounds.



As a result, the synthesized copolymers and their derivatives a good adsorbent for heavy metal ions and harmful algal species were found to be an effective algicide.

**Key words:** Biocide, poly(AN/4VP), copolymer, amidoxime, algicide, *Microcystis aeruginosa*

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım çok değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Dursun SARAYDIN ve Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e yaptıkları katkılardan dolayı çok teşekkür ederim.

Polimer Kimyası ile ilgili gerçekleştirdiği birçok çalışmayla bizlere örnek olan, benim de bu alana giriş yapmamı sağlayan, polimer kimyası konusunda kendisi gibi çok değerli birçok araştırmacı ve araştırmacı grubuyla tanışmamı sağlayan ve bundan sonraki akademik çalışmalarım süresince de deneyimlerinden yararlanacağım çok değerli hocam Prof. Dr. Dursun SARAYDIN'a ayrıca teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarları olanaklarını kullanımımıza sunan, gerektiğinde her türlü madde malzeme desteği sağlayan, programının çok dolu olduğu günlerde bile zaman ayırıp gerekli bilgileri aktaran, sevgi ve bilgi dolu yaklaşımları ile bizleri cesaretlendiren Prof. Dr. Olgun GÜVEN hocama ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarını ve Termal Analiz Laboratuvarını kullanabilme olanağı sağlayan Prof. Dr. Turgay SEÇKİN hocama ve çalışma grubundakilere teşekkür ederim.

İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden ve tez savunma sınavımda jüri üyesi olan Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK hocama, onu tanıdığım günden beri ve örneklerin analizleri süresince her ne zaman görüşüp konuştuysak bilgilerini aktardığı, yardımlarını ve güleryüzlülüğünü hiç esirgemediği için çok teşekkür ederim.

İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden çok değerli insan Y. Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye ve bu tez çalışması vesilesiyle tanıştığım çok değerli bir dost olan Araştırma Görevlisi Sema VURAL'a, örneklerin analizleri konusundaki katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında çıkmaz noktalardan biri haline gelen ve tezin hiç bitmeyeceğini düşündüren polimerin alglerle olan etkileşimiydi. Alg kültürlerini sağlayarak sayımlarını gerçekleştirmeme yardımcı olan, bu konuda bilgilerini ve laboratuvarlarını paylaşan İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Temel Bilimler Bölümü İç Sular Biyolojisi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden değerli hocam Prof. Dr. Meriç ALBAY'a ve çalışma arkadaşlarına gösterdikleri dostluk için çok teşekkür ederim.

Yine aynı bölümde doktora öğrencisi olan Latife KÖKER'e alg sayımları konusunda yardımlarını ve orada bulunduğum süre içerisinde güleryüzlülüğünü hiç eksik etmediği için ayrıca teşekkür ederim.

Üniversitemiz Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Uzman Hasan PINAR'a her zaman gösterdiği inceliği, dostluğu ve FAAS ölçümlerindeki titizliği için çok teşekkür ederim.

Bölüm öğretim üyelerimizden ve aynı zamanda bu çalışmada tez izleme komitesi üyesi olan Y. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN'e değerli önerileri ve desteği için çok teşekkür ederim.

Her konuda sabırla yardımcı olan sevgili eşim Kani YILDIRIM'a ve aileme desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1 GİRİŞ	1
2 POLİMERLER	3
2.1. Genel Kavramlar	3
2.1.1. Polimer	3
2.1.2. Monomer	3
2.1.3. Yapısal Yinelenen Birim	3
2.1.4. Oligomer	4
2.1.5. Makromolekül	4
2.1.6. Polimerleşme Tepkimesi	4
2.1.7. Ana Zincir	4
2.1.8. Yan Grup	4
2.1.9. Homopolimer	4
2.1.10. Kopolimer	4
2.1.10.1. Kopolimer Türleri	4
2.2. Polimerleşme Tepkimeleri	5
2.2.1. Basamaklı Polimerleşme	6
2.2.2. Katılma Polimerleşmesi	6
2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi	7
2.2.2.1.1. Başlama Basamağı	7
2.2.2.1.2. Yayılma (büyüme) Basamağı	8
2.2.2.1.3. Sonlanma Basamağı	8
2.2.3. Katılma Polimerleşmesinde Uygulanan Süreçler	9
2.2.3.1. Kütle (Yığın) Polimerleşmesi	9
2.2.3.2. Çözelti Polimerleşmesi	9
2.2.3.3. Süspansiyon Polimerleşmesi	10
2.2.3.4. Emülsiyon Polimerleşmesi	10
2.3. Kopolimerleşme	10
2.3.1. Radikalik Kopolimerleşme	10
2.3.1.1. Radikalik Kopolimerleşme Kinetiği	11
2.3.1.2. Reaktiflik Oranları ve Kopolimer Bileşimi İlişkisi	14
2.3.1.3. Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi	16
2.3.1.4. Alfrey-Price Eşitliği	16
2.3.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Kopolimerleşmesi	18
2.3.2.1. Anyonik Kopolimerleşme	18
2.3.2.2. Katyonik Kopolimerleşme	18

2.4. Polimerlerde Yan Grup Dönüşümü	19
2.4.1. Kimyasal Dönüşümler	19
2.4.1.1. Amidoksimleştirme	19
2.4.1.2. Kuaternizasyon	21
2.4.2. Fiziksel Dönüşümler	22
3 POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU	23
3.1. Spektroskopik Yöntemler	23
3.1.1. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi	23
3.1.1.1. Fourier Dönüşümlü Spektrometreler	24
3.1.1.2. Azalan (Zayıflatılmış) Tam Yansıma FTIR Spektroskopisi	24
3.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	25
3.2. Isısal Analiz Yöntemleri	27
3.2.1. Termogravimetri	27
3.2.2. Diferansiyel Termal Analiz	28
3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	30
4 ADSORPSİYON	33
4.1. Genel Kavramlar	33
4.1.1. Adsorpsiyon	33
4.1.2. Desorpsiyon	33
4.1.3. Adsorplanan/Adsorben	33
4.1.4. Adsorplayıcı/Adsorbent	33
4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	34
4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	34
4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	34
4.2.3. Değişim Adsorpsiyonu	34
4.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar	34
4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler	35
4.4.1. pH Etkisi	35
4.4.2. Derişim Etkisi	35
4.4.3. Sıcaklık Etkisi	35
4.4.4. Adsorplayıcı Miktarı ve Yüzey Alanı	35
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	35
4.5.1. Langmuir İzotermi	36
4.5.2. BET İzotermi	36
4.5.3. Freundlich İzotermi	37
4.6. Giles Adsorpsiyon İzotermi	37
5 CANLI ORGANİZMALAR VE BİYOSİTLER	39
5.1. Genel Kavramlar	39
5.1.1. Canlıların Üç Domaini	39
5.1.2. Mikroorganizmalar	39
5.1.3. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması	40
5.1.3.1. Hücrealtı Mikroorganizmalar	40
5.1.3.1.1. Prionlar	40
5.1.3.1.2. Viroidler	40

	5.1.3.1.3. Viruslar	40
	5.1.3.2. Prokaryot Mikroorganizmalar	40
	5.1.3.2.1. Bakteriler	40
	5.1.3.3. Ökaryot Mikroorganizmalar	41
	5.1.3.3.1. Mantarlar	41
	5.1.3.3.2. Protozoonlar	41
	5.1.3.3.3. Algler	41
	5.2. Mikroorganizmaların Çoğalması ve Denetimi	41
	5.3. Biyositler ve Zararlı Organizmaların Denetiminde Kullanımı	42
	5.3.1. Biyosit	42
	5.3.2. Biyosit Gereksinimi ve Kullanım Alanları	42
	5.3.3. Biyositlerin Sınıflandırılması	45
	5.3.3.1. Polimerik Kuaterner Amonyum Malzemeler	46
	5.3.3.2. Polimerik Fosfonyum Malzemeler	47
	5.3.3.3. Halojenlenmiş Poli(stiren-divinil benzen)	48
Sülfonamidler	5.3.3.4. Polimerik N-halaminler	49
	5.3.3.5. Diğer Polimerik Biyosidal Malzemeler	50
	5.4. Biyosidal Polimerlerin Kullanım Alanları	50
	5.5. Biyosidal Polimerlerle İlgili Yapılan Çalışmalar	51
	5.6. Biyosidal Polimerlerin Özellikleri	55
	5.7. Biyosidal Maddelerin Etki Mekanizması	56
	5.8. Su Ekosistemleri ve Algler	56
	5.9. Alglerin Sayımı	59
	5.10. Sularda Ötrofikasyon	61
	5.11. Algisidal Maddeler	63
6	DENEYSEL TEKNİK	64
	6.1. Giriş	64
	6.2. P(AN/4VP) Kopolimerinin Sentezi	64
	6.3. P(AN/4VP) Kopolimerinin Amidoksimleştirilmesi	66
	6.4. P(AN/4VP) Kopolimerinin Kuaternizasyonu	67
	6.5. Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) Kopolimerinin Ağır Metal İyonları ile Etkileşimleri ve Adsorpsiyonu	67
	6.5.1. pH Etkisi	68
	6.5.2. Cu <sup>2+</sup> İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği	68
	6.5.3. Derişim Etkisi	68
	6.5.4. Sıcaklık Etkisi	68
	6.5.5. P(AN/4VP) Kopolimeri Kütlesinin Etkisi	69
	6.6. Algisidal Özelliklerin Belirlenmesi	69
	6.7. P(AN/4VP) Kopolimerleri ve Türevlerinin Karakterizasyonu	69
	6.7.1. Spektroskopik Analizler	70
	6.7.1.1. FTIR Analizleri	70
	6.7.1.2. NMR Analizleri	70
	6.7.2. Isısal Analizler	70
7	BULGULAR VE TARTIŞMA	71
	7.1. Giriş	71

7.2. P(AN/4VP) Kopolimerinin Sentezi	72
7.2.1. P(AN/4VP) Kopolimerinin Bazı Fiziksel Özellikleri	76
7.2.1.1. Görsel Özellikler	76
7.2.1.2. Çözünme	77
7.2.1.3. Yoğunluk	78
7.2.1.4. Viskozite Özellikleri	79
7.2.1.5. Isısal Özellikler	79
7.3. P(AN/4VP) Kopolimerinin Amidoksimleştirilmesi	83
7.4. P(AN/4VP) Kopolimerinin Kuaternizasyonu	88
7.5. P(AN/4VP) Kopolimeri ile Ağır Metal İyonlarının Tutulması	96
7.5.1. Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) Kopolimerinin Ağır Metal İyonları ile Etkileşimi	96
7.5.2. Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) Kopolimerinin Ağır Metal İyonlarını Adsorpsiyonu	100
7.5.2.1. pH Etkisi	100
7.5.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği	102
7.5.2.3. Derişim Etkisi	103
7.5.2.4. Sıcaklık Etkisi	104
7.5.2.5. P(AN/4VP) Kopolimeri Kütlesinin Etkisi	104
7.6. P(AN/4VP) Kopolimerinin Algisidal Özelliklerin Belirlenmesi	105
8 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	110
9 DEĞERLENDİRME	112
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	119

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Çoklu yansıtımlı ATR sistemi	25
Şekil 3.2 Polimerlerde karşılaşılan tipik TG ve DTG eğrileri	27
Şekil 3.3 Yaygın bazı polimerik maddelerin termogramları	28
Şekil 3.4 Isısalan ve ısıılan pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi	29
Şekil 3.5 Polimerik maddelerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren diferansiyel termogram	30
Şekil 3.6 DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler	31
Şekil 3.7 DSC eğrisi ile $T_g$ 'nin bulunması	31
Şekil 4.1 Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	38
Şekil 5.1 Plastik malzemede fungusit etkinliği	44
Şekil 5.2 Polimerik kuaterner amonyum biyosidal malzemelerin genel yapıları	47
Şekil 5.3 Polimerik fosfonyum biyosidal malzemelerin genel yapıları	48
Şekil 5.4 Polimerik N-halamin biyosidal malzemelerin genel yapıları	49
Şekil 5.5 Diğer polimerik biyosidal malzemelerin genel yapıları	50
Şekil 5.6 Tatlı su alglerinin tek hücreli ve koloni yapıları	58
Şekil 5.7 <i>Microcystis</i> 'lerde koloni oluşumu ve hücre yapıları	59
Şekil 5.8 Geliştirilmiş Neubauer tip sayma lamı kamaraları	60
Şekil 5.9 Thoma lamı yapısı	60
Şekil 5.10 Sulardaki besin piramidi	61
Şekil 7.1 P(AN/4VP) kopolimerinin hazırlanması	72
Şekil 7.2 P(AN/4VP) kopolimerinin olası sentez tepkimesi	73
Şekil 7.3 PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait FTIR spektrumları	73
Şekil 7.4 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları	74
Şekil 7.5 PAN polimerine ait NMR spektrumu	75
Şekil 7.6 P4VP polimerine ait NMR spektrumu	75
Şekil 7.7 P(AN/4VP) kopolimerine ait NMR spektrumu	76
Şekil 7.8 P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları	77
Şekil 7.9 PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait TG termogramları	80
Şekil 7.10 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait TG termogramları	80
Şekil 7.11 PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait DSC eğrileri	81
Şekil 7.12 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait DSC eğrileri	82
Şekil 7.13 P(AN/4VP) kopolimerinin amidoksimleştirme tepkimesi	83
Şekil 7.14 Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları	83
Şekil 7.15 P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim dönüşümüne ait FTIR spektrumları	84
Şekil 7.16 Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümüne ait FTIR spektrumları	84
Şekil 7.17 P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim dönüşümüne ait TG termogramları	85
Şekil 7.18 Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümüne ait TG termogramları	86
Şekil 7.19 P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim dönüşümüne ait DSC eğrileri	87
Şekil 7.20 Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümüne ait DSC eğrileri	87



Şekil 7.21 P(AN/4VP) kopolimerinin kuaternizasyon tepkimesi	88
Şekil 7.22 Kuaternize P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları	89
Şekil 7.23 P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları	90
Şekil 7.24 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları	90
Şekil 7.25 Farklı alkil halojenür bileşikleri ile yapılan kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları	91
Şekil 7.26 P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternizasyon dönüşümüne ait TG termogramları	92
Şekil 7.27 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin kuaternizasyon dönüşümüne ait TG termogramları	92
Şekil 7.28 Farklı alkil halojenür bileşikleri ile yapılan kuaternizasyon dönüşümüne ait TG termogramları	93
Şekil 7.29 P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternizasyon dönüşümüne ait DSC eğrileri	94
Şekil 7.30 Farklı oranlardaki kuaternize kopolimer tuzlarına ait DSC eğrileri	94
Şekil 7.31 Farklı alkil halojenür bileşikleri ile elde edilen kuaternize kopolimer tuzlarına ait DSC eğrileri	95
Şekil 7.32 Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimeri ile $Cu^{2+}$ iyonunun olası etkileşim tepkimesi	97
Şekil 7.33 Metal iyonlarını adsorplamış P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları	97
Şekil 7.34 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları tutmuş yapılara ait FTIR spektrumları	98
Şekil 7.35 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları tutmuş yapılara ait TG termogramları	99
Şekil 7.36 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları tutmuş yapılara ait DSC eğrileri	99
Şekil 7.37 Adsorplanan madde miktarının pH ile değişimi	102
Şekil 7.38 $Cu^{2+}$ iyonunun amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimeri ile adsorpsiyon denge eğrisi	102
Şekil 7.39 $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ iyonlarının adsorpsiyon izotermeleri	103
Şekil 7.40 $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ iyonlarının tutulma oranının amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimeri kütlesi ile değişimi	105
Şekil 7.41 Kontrol grubu ve kuaternize kopolimer örnek grubundaki <i>Microcystis aeruginosa</i> sayısının ölçüm süresince değişimi	106
Şekil 7.42 Farklı oranlardaki kuaternize kopolimer tuzlarının alg canlılığı üzerine etkisi	107
Şekil 7.43 Hem kuaternize hem de amidoksimleştirilmiş farklı oranlardaki kopolimer örneklerinin alg canlılığı üzerine etkisi	108
Şekil 7.44 Farklı alkil halojenürlerle kopolimerin kuaternize tuzlarının alg canlılığı üzerine etkisi	108
Şekil 7.45 Kuaternizasyonun ve kuaternize–amidoksim dönüşümlü kopolimer örneklerinin alg canlılığı üzerine etkisi	109

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı monomerler ve bunların polimerlerinin yapısal yinelenen birimleri	3
Çizelge 6.1 Deneylerde kullanılan bazı kimyasal maddeler ve özellikleri	65
Çizelge 6.2 Kopolimer örneklerinin monomer bileşim oranları ve bu oranlar için hesaplanan monomer hacimleri	66
Çizelge 7.1 P(AN/4VP) kopolimerinin bazı yaygın çözücülerde çözünmesi	78
Çizelge 7.2 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerinin görünür yoğunluk değerleri	78
Çizelge.7.3 DMSO, homopolimer ve farklı mol oranlarındaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin akış süreleri ve viskozite bilgileri	79
Çizelge 7.4 PAN, P4VP ve farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler	82
Çizelge 7.5 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim türevlerine ait bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler	88
Çizelge 7.6 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternize türevlerine ait bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler	95
Çizelge 7.7 Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimerinin farklı metal iyonlarını adsorplama miktarı	96
Çizelge 7.8 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları adsorplamış yapılara ait bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler	100
Çizelge 7.9 Farklı pH'larda P(AN/4VP) kopolimerinin amidoksim türevinde gözlenen değişiklikler	101
Çizelge 7.10 Alg kültürü ekiminde kullanılan BG11 çözeltilisinin bileşenleri ve miktarları	105
Çizelge 7.11 Alg sayımı yapılan süre içerisinde kontrol grubu ve kuaternize kopolimer örnek grubundaki <i>Microcystis aeruginosa</i> sayısının değişimi	106
Çizelge 7.12 Alg sayımı yapılan örneklerin ve kontrol grubunun % canlılık oranları	107

## KISALTMALAR DİZİNİ

AN	Akrilo nitril
PAN	Poli(akrilo nitril)
4VP	4-Vinil piridin
P4VP	Poli(4-vinil piridin)
AIBN	2,2'-azo-bis(izobutironitril)
Poli Quat	Polimerik Kuaterner Amonyum Malzemeler
$M_w$	Kütlece Ortalama Mol Kütle
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
PVC	Poli(vinil klorür)
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
PS	Polistiren
PMA	Polimetakrilat
PVAc	Poli(vinil asetat)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PVA	Poli(vinil alkol)
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared
ATR	Attenuated Total Reflectance
IRS	İç Yansıma Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV	Ultraviyole
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
P(S-DVB)	Poli(stiren-divinil benzen)
DDAC	Didesildimetilamonyum klorür
ADBAC	Alkil dimetil benzil amonyum bileşiği
TBTO	Tribütikalay oksit
TBT	Tribütikalay
SSA	Özgül Yüzey Alanı
PU	Poliüretan
MAPD	Myristamidopropil dimetilamin
DVB	Divinilbenzen
MMA	Metilmetakrilat
DMAEMA	Dimetilaminoetil metakrilat
BC	Benzil klorür
BB	Bütil bromür
DB	Dodesil bromür
HB	Hekzil bromür
HDB	Hekzadesil bromür
VBC	Vinilbenzil klorür
CEVE	2-kloroetil vinil eter
MI	2-metil-4-isotiazolin-3-on
CMI	5-kloro-2-metil-4-isotiazolin-3-on

DBNPA  
DMSO

2,2-dibromo-3-nitropropionamid  
Dimetilsülfoksit

## GİRİŞ

Polimerlerin günümüzde gittikçe artan kullanım alanları onların yeni işlevsel gruplar kazandırılarak karşımıza çıkmaları ile sonuçlanmaktadır. Çevre kirliliği gideriminden uzay teknolojisine, sağlık alanından tekstile, elektronik cihazlardan yapay organlara, tarihi eserlerin antimikrobiyal filmlerle kaplanarak korunmasından boya sektörüne, akıllı malzemelerden gıda ambalajlarına, oyuncaklardan çocuk bezlerine (kişisel bakım ürünlerine) kadar birçok alanda çok geniş kullanım alanı bulmuş olan polimerler, değişen teknoloji ile birlikte daha yeni kullanım alanları bulmayı hızla sürdürmektedir.

Teknolojik gelişmelere paralel olarak kendini gösteren, insan ve canlı faaliyetleri için çok önemli olan hava, su ve toprak üçgeninden oluşan çevrenin, kirlenmesinin önlenmesi veya oluşan kirliliğin giderilmesi için yeni yöntemler ve malzemeler geliştirilmesi gerekliliği son derece önemli bir hale gelmiştir. Bu noktada özellikle biyosidal polimerlerin üretiminin geliştirilmesi ve çeşitlendirilmesi polimer alanı ile ilgili çalışmaların değerini daha da artırmaktadır.

Kimyasal ya da biyolojik anlamda zararlı olan mikroorganizmaların oluşma ve çoğalmalarını engellemekte kullanılan biyosidal polimerlerle ilgili araştırmalar henüz çok yenidir (Worley ve Sun, 1996). Biyosit; tarım, ormancılık, zararlı böceklerin denetimi, havuz ve endüstriyel su sistemleri gibi alanlarda kullanılan, farklı formlardaki canlı organizmaları öldürebilen herbisit, insektisit, algisit, fungusit, bakterisit, mitisit veya rodentisit olarak bilinen pestisitlere verilebilecek genel bir isimdir (Karsa ve Ashworth, 2002). Pestisitler daha çok tarımda, istenmeyen organizmaları engellemek, yok etmek veya üremesini yavaşlatmak amacıyla kullanılan kimyasal madde veya madde karışımlarıdır. Bu tür organizmalarla mücadelede organokalay bileşikleri, bromlanmış salisilanilitler, merkaptanlar, biyosidal polimerler, civa, bakır ve arsenik bileşikleri, tribütil kalay, hipoklorit ve klorür bileşikleri gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Ancak bu bileşiklerden kalay, civa, bakır ve arsenik gibi ağır metalleri içerenler hedef organizma yanında diğer faydalı organizmalar için toksik etki göstermekte ve bu açıdan zararlılarla mücadelede istenmeyen bir görüntü oluşturmaktadır. Bu durum göz önünde tutularak zararlı organizmalar dışındaki canlılara zarar vermeyecek nitelikte yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve bunların ilgili

alanlarda kullanılması ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada genel özellikleri yukarıda belirtilen bir polimerik yapının sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda, akrilonitril ve 4-vinil piridin monomerlerinden belirli oranlarda karıştırılarak 2,2'-azo-bis(izobutironitril) (AIBN) kimyasal başlatıcısı ile benzende azot atmosferinde 70 °C ta kopolimerleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerlerde akrilonitril birimi üzerindeki nitril (-CN) grupları hidroksilamin hidroklorür çözeltisi kullanılarak amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür.

Özellikleri belirlenen kopolimer örneklerine adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Bu işlem, belirli derişimlerdeki ağır metal tuzu çözeltilerinin ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$ ) kopolimerlerle belirli süre etkileştirildikten sonra, adsorplanmadan kalan metal iyonlarının miktarının belirlenmesine dayanmaktadır. Adsorpsiyon çalışmaları ile ilgili ölçümlerde FAAS yöntemi kullanılmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin algisit özelliğinin belirlenmesi için, *Microcystis aeruginosa* alg kültürleri hazırlanıp bunlarla kopolimerler etkileştirilmiş ve bu süre içerisinde belirli aralıklarla alg sayımı yapılmıştır.

Bu tez çalışması yeni polimerik malzeme sentezlenmesinin yanı sıra, sentezlenen bu polimerik malzemenin hem algisit özellik hem de sularda kirlilik oluşturan eser düzeydeki metal iyonlarını tutma özelliği göstermesinin planlanması ve yukarıda bahsedilen sakıncaları taşınamaması açısından da önemlidir.

# POLİMERLER

## 2.1. Genel Kavramlar

### 2.1.1. Polimer

Yunanca'da poly ve meros kelimelerinden türetilmiş çok parça anlamına gelmektedir. Polimer, çok sayıda aynı ya da farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek mol kütleli bileşikler olarak tanımlanır (Saçak, 2002).

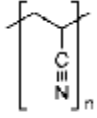
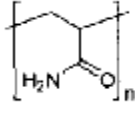
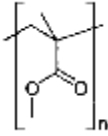
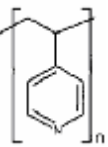
### 2.1.2. Monomer

Yunanca'da mono ve meros kelimelerinden türetilmiş tek parça anlamına gelmektedir. Polimeri elde etmek için kullanılan küçük moleküllerdir (Nicholson, 2006).

### 2.1.3. Yapısal Yinelenen Birim

Polimer içindeki yinelenen birimlerdir (Beşergil, 2008; Saçak, 2002). Çizelge 2.1'de bazı monomerler ve onlardan elde edilen polimerlerin yapısal yinelenen birimleri verilmiştir (Braun vd., 2005).

Çizelge 2.1 Bazı monomerler ve bunların polimerlerinin yapısal yinelenen birimleri

Monomer	Polimerin yapısal yinelenen birimi
Akrilonitril	
Akrilamit	
Metil metakrilat	
4-Vinilpiridin	

#### **2.1.4. Oligomer**

Mol kütlesi 500-5000 arasında değişen, gerçek anlamda polimer sınıfına girmeyen bir ara polimerik büyüklüktür. Saçak (2005)'a göre dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerleşme ürünlerine oligomer adı verilir.

#### **2.1.5. Makromolekül**

Mol kütlesi  $1 \times 10^6$  dan büyük, yüksek mol kütleli polimerik yapılardır.

#### **2.1.6. Polimerleşme Tepkimesi**

Monomerlerden polimer elde etme tepkimelerine polimerleşme tepkimesi denir.

#### **2.1.7. Ana Zincir**

Polimer molekülü boyunca birbirine bağlanarak molekülün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir (Saçak, 2002).

#### **2.1.8. Yan Grup**

Polimerlerin ana zincirlerindeki atomlara bağlı gruplara yan grup denir (Saçak, 2002).

#### **2.1.9. Homopolimer**

Tek bir tür monomerden oluşan polimerlerdir (Saçak, 2002).

#### **2.1.10. Kopolimer**

İki ya da daha fazla farklı tür monomerden oluşan polimerlerdir (Saçak, 2002).

##### **2.1.10.1. Kopolimer Türleri**

Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerleşme mekanizmasından etkilenir. Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanıldığında elde edilecek polimerin ana zincirinde üç düzenlenme beklenir (Saçak, 2002).

i) Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur ve rastgele dizilmiştir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-A-B-

rastgele kopolimer

ii) Ardışık kopolimer: Ardışık kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

ardışık kopolimer

iii) Blok kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu bulunur. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimer özellikleri arasındadır.

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-

iki bloklu kopolimer

-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-

üç bloklu kopolimer

## 2.2. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; basamaklı polimerleşme ve katılma polimerleşmesi adları verilen iki temel polimerleşme yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerleşme mekanizmasının, özellikle polimerleşmenin zamanla davranışının bilinmesi (polimerleşme kinetiği), istenilen türde ve özelliklerde polimer üretimi açısından önemlidir.

Basamaklı polimerleşme üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerleşmesiyle elde edilen polimerlere ise katılma polimeri denir (Saçak, 2002; Nicholson, 2006).

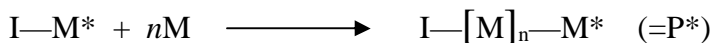
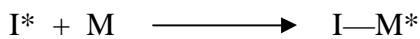
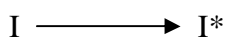
### 2.2.1. Basamaklı Polimerleşme

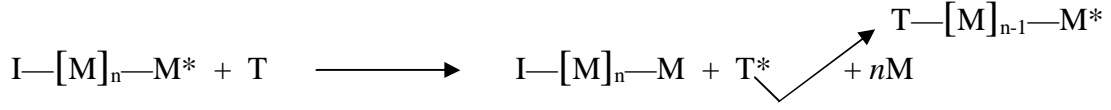
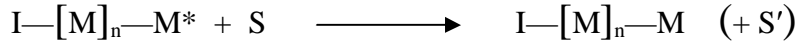
Basamaklı polimerleşme genellikle uygun fonksiyonel gruplar taşıyan monomer molekülleri arasında kondenzasyon tepkimeleri ile gerçekleşir (Nicholson, 2006). Büyüme, çoğu kez kondenzasyon tepkimeleri ile bazen de katılma tepkimeleri ile gerçekleşir (Beşergil, 2008; Braun vd., 2005).

Bu polimerleşme türünde tepkime, monomer moleküllerinin azar azar kademeli olarak birleşmeleri şeklinde gerçekleşmektedir. Yüksek mol kütleli ürünler elde etmek için iki fonksiyonel gruplu tepkenler kullanılır. Örneğin, poliamitleri elde etmek için diaminlerle dikarboksilik asitler, poliesterleri oluşturmak için de diollerle dikarboksilik asitlerin karakteristik tepkimelerinden yararlanılır (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001).

### 2.2.2. Katılma Polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesi aynı zamanda zincir büyüme polimerleşmesi olarak adlandırılır. Bu tür polimerleşme, etkin merkezlerin varlığı ile karakterize edilir (Braun vd., 2005). Zincir mekanizmasıyla oluşan polimerleşme tepkimeleri özellikle doymamış işlevsel grup taşıyan monomerleri içerir. Karakteristik tepkime, seçilen monomer molekülleri üzerinde etkin merkezlerin kimyasal olarak veya yüksek enerjili ışınlar, sıcaklık ya da katalizörlerin etkisiyle oluşturulmasıyla başlar (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001). Bu etkin merkezler, bir monomer molekülünden diğer monomer molekülüne aktarılır. Bu sırada her defasında yeni etkin merkezler oluşturularak monomer moleküllerinin oluşan zincir moleküle katılması şeklinde bir yol izlenir (Braun vd., 2005). Etkin merkezler genellikle serbest radikallerdir. Bu merkezler anyonlar ya da katyonlar da olabilir. Etkin merkezler, etkinliğini kaybetmeden kolaylıkla diğer monomer molekülleri ile tepkimeye girebilir. Elde edilen etkin merkez çok sayıda monomer molekülünün büyüyen polimer zincirine eklenmesinden sorumludur. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrarlanır. Böylece polimerin mol kütlesi gittikçe artar (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001). Zincir polimerleşmesi genellikle başlama, yayılma (büyüme) ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur. Bu basamaklar aşağıda verilen tepkimelerle gösterilebilir (Braun vd., 2005).





I: Başlatıcı

M: Monomer

P: Polimer

S: Zincir sonlandırıcı reaktif (durdurucu)

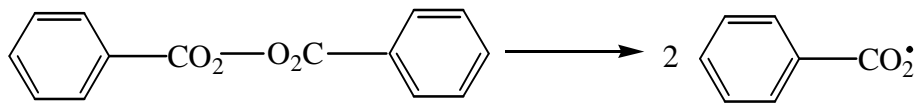
T: Zincir aktarım reaktifi (çözücü, monomer, başlatıcı, polimer, düzenleyici,...)

Zincir polimerleşmesi, serbest radikal polimerleşmesi, iyonik polimerleşme ve koordinasyon polimerleşmesi olmak üzere üç grupta incelenir.

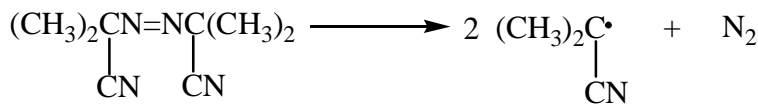
### 2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

#### 2.2.2.1.1. Başlama Basamağı

Zincir polimerleşmesinde kullanılan monomerler vinil monomerleri olarak da adlandırılan karbon atomları arasında doymamış bağlar (ikili veya üçlü bağlar) içeren moleküllerdir ve  $\pi$  bağının homolitik kırılması ile serbest radikaller oluşur. Bu tip polimerleşme tepkimesinin gerçekleştirilmesi için çok az miktarda bir başlatıcı madde gereklidir. Bu maddeler ısıtıldığı ya da ışınlandığı zaman kolaylıkla serbest radikallere parçalanırlar. Bu tepkimeler için yaygın olarak kullanılan serbest radikal başlatıcılar benzoil peroksit ve azobisisobütironitril (AIBN)'dir. Bunlarla ilgili tepkimeler aşağıdaki gibidir (Nicholson, 2006).



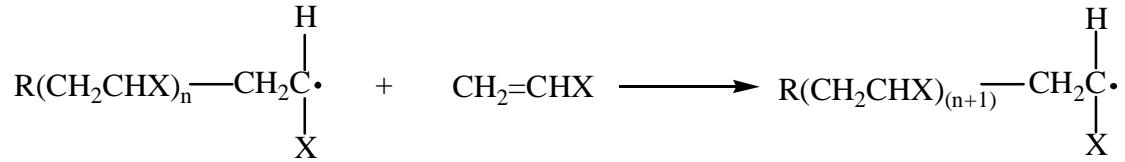
Benzoil peroksit



AIBN

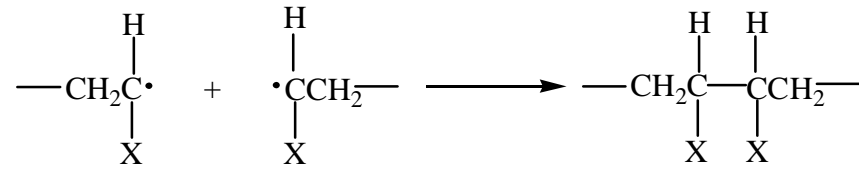
### 2.2.2.1.2. Yayılma (büyüme) Basamağı

Polimer zincirinin uzunluğunu artırmak için, büyüyen polimer molekülünün sonundaki serbest radikal ucu ile monomerler arasında süren tepkimelerin tamamını içeren basamaktır. Bu adım aşağıdaki tepkime ile gösterilebilir.

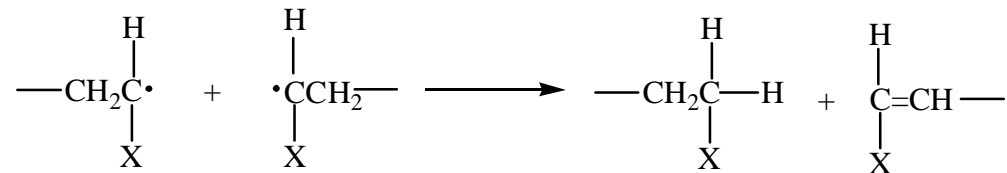


### 2.2.2.1.3. Sonlanma Basamağı

Polimerleşme tepkimesi monomerlerin tamamı kullanılıncaya kadar sürmeyebilir. Tepkimede yer alan serbest radikaller etkinliklerini çeşitli yollarla yitirebilirler. Radikal polimerleşmesinde birleşme ve orantısız sonlanma olmak üzere iki şekilde sonlanma olur. Birleşme ile sonlanmada iki radikalik uç birbiriyle tepkimeye girerek aralarında tekli bir bağ oluşturur ve aşağıda verilen tepkimedeki gibi bir ürün oluşur.



Orantısız sonlanmada ise tepkime sonucu biri doymuş diğeri doymamış bağ içeren iki ürün oluşmaktadır. Bu ise iki radikalik uç arasında hidrojen atomu aktarımı ile gerçekleşmektedir. Orantısız sonlanma ile ilgili tepkime aşağıdaki gibidir.



Tepkime zincirinin sonlanma basamağının birleşme ile veya orantısız sonlanma ile gerçekleştiği, C<sup>14</sup> izotoplu başlatıcı kullanılarak aydınlatılabilmektedir. Bu işlem

polimerlerde uç grup analizi yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001).

### **2.2.3. Katılma Polimerleşmesinde Uygulanan Süreçler**

Katılma polimerleşmesi tepkimeleri ticari olarak önemli, yüksek mol kütleli çeşitli polimerleri sentezlemede kullanılır. Bu tepkimeler kütle (yığın), çözelti, süspansiyon ve emülsiyon yöntemi olmak üzere dört şekilde uygulanabilirler.

#### **2.2.3.1. Kütle (Yığın) Polimerleşmesi**

Kütle (yığın) polimerleşmesi genellikle;

- 1) Monomerin saf halde ısıtılması ile
- 2) Monomere ışık ya da yüksek enerjili ışınların etkisi ile
- 3) Monomere uygun başlatıcı eklemekle gerçekleştirilir. Polimer bir yığın halinde (monolit katı kütle) oluşmaktadır. Polimer kütlelerinde az miktarda katalizör ya da tepkimeye girmemiş monomer kalabilir. Bu yöntemle kolayca ve saf halde polimer sentezlenebilir. Ancak bu tip sistemlerle ilgili bir takım problemler de vardır. Örneğin, polimerleşme sırasında viskozite artmakta ve bu durumda da ürünün işlenmesi zorlaşmaktadır. Tepkime sırasında ortamdan uzaklaştırılması çok zor olan ısının sistemde yerel ısınmalara ve bu aşırı ısınmanın polimerlerin bozunmasına neden olması, elde edilen polimerik ürünlerin reaktörün çeperine yapışması vb. istenmeyen oluşumlar kütle polimerleşmesini ekonomik anlamda amaca uygun olmaktan uzaklaştırmakta ve sanayide pratik olarak uygulanmasını kısıtlamaktadır (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001).

#### **2.2.3.2. Çözelti Polimerleşmesi**

Kütle polimerleşmesi ile ilgili problemlerin bazılarını aşmak için monomerin uygun bir çözücüde çözülmesi seçilen bir yoldur. Bu şekilde özellikle polimerleşme sırasında açığa çıkan ısı ile ilgili zorluklar yığın polimerleşmesinde olduğundan daha kolay bir şekilde denetlenebilir. Çözelti polimerleşmesinin kütle polimerleşmesinden diğer bir üstünlüğü de tepkime sona erdiğinde oluşan polimerin çözünmüş halde eldesidir ki bu daha sonraki işlemler için kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntem polimerleşme kinetiğinin araştırılması için çok uygundur. Uygun çözücüler kullanarak ve monomer derişimini belirli ölçülerde değiştirerek polimerleşme hızının monomerin derişimine bağlılığı, zincirin çözücü yardımı ile aktarım yeteneği vb. etkenler incelenebilir. Çözelti polimerleşmesi ile ilgili bazı olumsuzluklar da vardır. Birincisi, tepkime sıcaklığının

kullanılan çözücünün kaynama noktası ile sınırlandırılmasıdır. Bu durum tepkime hızının da sınırlandırılması anlamına gelmektedir. İkincisi, ürün içerisinde çözücü kalıntılarının olmasıdır. Son olarak da zincir aktarımının çözücüye olmasıyla birlikte ortaya çıkan ve ürünün mol kütlesini sınırlandırması anlamına gelen tam olarak inert bir çözücü seçiminin yapılamamasıdır.

### **2.2.3.3. Süspansiyon Polimerleşmesi**

Bu yöntem, monomerin inert bir sıvıda (genellikle su) çözülmesinden çok süspansiyon edilmesi (dağıtılması) işlemi dışında çözelti polimerleşmesine çok benzemektedir. Polimerleşme esnasında açığa çıkan ısının aktarımı ve viskozitenin azaltılması çözelti polimerleşmesindeki ile karşılaştırılabilir durumdadır. İnert sıvı içinde asılı partiküllerin çapı 0.1 mm'den birkaç milimetreye kadar değişmektedir. Başlatıcı monomer damlasında çözünmekte ve tepkime çözelti damlasının içinde oluşmaktadır. Monomerin ve suyun karşılıklı çözünürlüğünü azaltmak, su fazının yoğunluğunu ve yüzey gerilimini düzenlemek için sisteme sık sık elektrolit eklenmektedir (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001).

### **2.2.3.4. Emülsiyon Polimerleşmesi**

Bu polimerleşme türünde monomer damlacıkları genellikle sentetik deterjanlarla oluşturulmuş misellerin içerisine dağılır. Bu deterjanlar 10-100  $\mu\text{m}$  boyutunda, süspansiyon polimerleşmesinde mekanik çalkalama ile oluşturulan damlacıklardan çok daha küçük boyutta olan miselleri oluşturur. Böyle bir sisteme suda çözünmeyen veya az çözünen monomerlerin eklenmesi durumunda, monomer molekülleri misellerin içerisine girer ve hidrofob monomer suda kısmen çözünür. Bu miseller monomerin çok az bir miktarını içerir. Emülsiyon polimerleşmesi potasyum persülfat gibi suda çözünebilen bir başlatıcı kullanılarak başlatılır. Su fazında oluşan radikaller misel içerisindeki monomer molekülleri ile çarpışmakta ve polimerleşme tepkimesini başlatmaktadır (Nicholson, 2006; Tsuruta, 2001).

## **2.3. Kopolimerleşme**

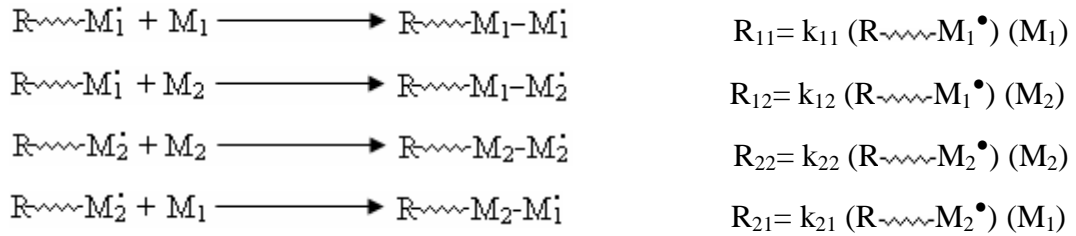
### **2.3.1. Radikalik Kopolimerleşme**

Radikalik kopolimerleşme, radikalik homopolimerleşmenin başlatılmasında kullanılan etkenlerle başlatılabilir. Radikalik kopolimerleşmeye yatkın iki monomerin bulunduğu

ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla kopolimer elde etmek olasıdır (Saçak, 2002).

### 2.3.1.1. Radikalik Kopolimerleşme Kinetiği

Kimyasal başlatıcıların kullanıldığı polimerleşme ortamında,  $M_1$  ve  $M_2$  simgeleriyle gösterilen radikalik yolla polimerleşmeye yatkın iki monomer bulunursa, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin ( $R^\bullet$ ), bu monomerlere etkisiyle ilk monomerik etkin birimler oluşur ( $R-M_1^\bullet$  ve  $R-M_2^\bullet$ ). Monomerik etkin birimler her iki monomeri de katabilecekleri için polimerleşme sisteminde dört olası büyüme tepkimesinin ilerlemesi beklenir (Saçak, 2002; Bağda, 1976).



Hız sabiti  $k_{11}$  ile verilen ilk tepkime, ucu  $M_1$  monomerinden türemiş bir radikal olan zincirin  $M_1$  monomerini katmasını;  $k_{12}$  hız sabitiyle verilen ikinci tepkime, aynı zincirin diğer monomeri ( $M_2$ ) katmasını gösterir. Benzer tanımlar  $M_2$  monomerinin büyüme tepkimeleri için de geçerlidir.

Büyüme tepkimelerinden ikisi homopolimerleşme tepkimesidir (birinci ve üçüncü tepkime). Bu tepkimeler radikal türlerinin sayısını ve bağıl oranlarını değiştirmez. Diğer iki tepkimede de (ikinci ve dördüncü tepkime) toplam radikal sayısı değişmez, ancak her bir etkin tür diğer monomeri kattığı için radikal türlerinin oranı değişir (Saçak, 2002).

Kopolimerleşmeye yönelik kinetik eşitlikler çıkarılırken radikalik homopolimerleşme de yapılan varsayımlara benzer bazı varsayımlar yapılır. Bunlardan birisi, etkin polimer zincirlerinin etkinliğinin zincir boyundan bağımsız olduğu varsayımdır. Bu varsayımla, her boy zincirin vereceği büyüme tepkimesi hız sabitleri birbirine eşitlenir ve tek bir hız sabiti ile gösterilir ( $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  gibi). Ayrıca, monomerlerin yalnızca büyümekte olan uzun etkin polimer zincirleri tarafından harcandığı varsayımla başlama adımında harcanan monomer miktarı göz önüne alınmaz.

Bu yaklaşımlara dayanarak,  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin harcanma hızları büyüme tepkimelerinden,

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (2.2)$$

bağıntıları ile yazılır. Eşitliklerde;  $[M_1^\bullet]$ , etkin merkezi  $M_1$  monomerinden türemiş;  $[M_2^\bullet]$ , etkin merkezi  $M_2$  monomerinden türemiş her boy zincirin derişimini gösterir. Bu iki hız bağıntısının oranlanmasıyla,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left( k_{11}[M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet] \right)}{[M_2] \left( k_{12}[M_1^\bullet] + k_{22}[M_2^\bullet] \right)} \quad (2.3)$$

şeklinde monomer birimlerinin harcanma hızı oranını veren  $d[M_1]/d[M_2]$  ilişkisi elde edilir. Harcanan monomerler kopolimer yapısında yer alacağı için, bu oran aynı zamanda elde edilecek olan kopolimerin bileşimine karşılık gelir.

Eşitlik (2.3) te ölçülemeyecek ya da belirlenemeyecek değerler olan  $[M_1^\bullet]$  ve  $[M_2^\bullet]$  derişimlerini yok etmek için kararlı-hal ilkesinden yararlanır. Kararlı-hal koşullarında  $M_1^\bullet$  ve  $M_2^\bullet$  radikal türlerinin derişimi ve bağıl miktarları değişmez. Dolayısıyla her iki radikalın oluşma ve harcanma hızları birbirine eşittir.

Mekanizmadaki birinci tepkime  $M_1^\bullet$  radikalinin sayısını etkilemez.  $M_1^\bullet$  radikali dördüncü tepkimeyle oluşurken ikinci tepkimeyle harcanır.

$$\frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] - k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = 0 \quad (2.4)$$

Mekanizmadaki üçüncü tepkime  $M_2^\bullet$  radikalinin sayısını etkilemez. İkinci tepkime ile  $M_2^\bullet$  radikali oluşur, dördüncü tepkimeyle harcanır. Bu nedenle kararlı halde  $M_2^\bullet$  radikalinin birim zamanda derişimindeki değişim  $M_1^\bullet$  radikali ile aynıdır.



$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{21}[M_2]M_1 - k_{12}[M_1]M_2 = 0 \quad (2.5)$$

Son iki ilişkinin birisinden yazılabilecek,

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1] + k_{21}[M_2][M_1] \quad (2.6)$$

eşitliğinden  $[M_1]$  değeri (veya  $[M_2]$ ),

$$[M_1] = \frac{k_{21}[M_2]M_1}{k_{12}[M_2]} \quad (2.7)$$

şeklinde çekilip, (2.3) bağıntısında kullanılmasıyla  $d[M_1]/d[M_2]$  oranı için aşağıdaki bağıntıya geçilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{k_{11} \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} + k_{21}[M_2]}{k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2]} \right) \quad (2.8)$$

Bağıntının sağ tarafının pay ve paydası  $k_{21}$  ile bölüldüğünde,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2]} \right) \quad (2.9)$$

bağıntısı elde edilir.

Son eşitlikte yer alan  $k_{11}/k_{12}$  ve  $k_{22}/k_{21}$  oranları ayrıca,

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.10)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.11)$$

şeklinde *reaktiflik oranı* olarak bilinen  $r_1$  ve  $r_2$  simgeleri ile gösterilir.

Bağıntı (2.9) in reaktiflik oranları kullanılarak yeniden yazılmasıyla kopolimer eşitliği (veya kopolimer bileşimi eşitliği) türetilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)}{[M_2] \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)} \quad (2.12)$$

Kopolimer eşitliği yardımıyla, sentezlenecek kopolimerin reaktiflik oranlarına ve başlangıçta alınan (veya ortamda bulunan) monomer derişimlerine bağılı olarak bileşimi hesaplanır. Eşitlik üzerinde aşağıdaki genellemeler yapılabilir:

- i) Derişim oranlarının değeri birimsiz olduğundan, kopolimerleşme ortamının seyreltilmesi ya da deriştirilmesi bağıntıyı etkilemez (kopolimer bileşimi değışmez)
- ii) Eşitlikte başlama ve sonlanma tepkimelerine ilişkin bir terim bulunmadığı için, kopolimerleşmenin başlatılma ve sonlanma türü kopolimer bileşimini etkilemez
- iii) Bağıntıda ortam özelliklerine yönelik bir terim de bulunmaz, bu nedenle sisteme dışarıdan katılan maddelerin  $r_1$  ve  $r_2$  nin sayısal değeri üzerine etkisi önemsizdir (Saçak, 2002).

### 2.3.1.2. Reaktiflik Oranları ve Kopolimer Bileşimi İlişkisi

Kopolimer bileşimini gösteren  $d[M_1]/d[M_2]$  oranının bağıntı (2.12) yardımıyla hesaplanabilmesi için, bağıntının sağ tarafında yer alan monomer derişimlerinin ( $[M_1]$  ve  $[M_2]$ ) bilinmesi gerekir. Aşağıda, bazı özel  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri için elde edilecek kopolimerlerin bileşimleri genel olarak incelenmiştir (Saçak, 2002).

- i)  $r_1 \cong r_2 \cong 1$ , *rastgele kopolimer, ideal kopolimerleşme*

Her iki monomerin reaktiflik oranının yaklaşık 1 olması,  $k_{11} \approx k_{12}$  ve  $k_{22} \approx k_{21}$  anlamına gelir. Bu koşulda etkin merkezler monomer katma açısından seçici değildirlir. Bir etkin merkez kendi türünü ya da diğeri tür monomeri aynı olasılıkla katar. İdeal kopolimerleşme olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirlerine  $M_1$  ve  $M_2$  monomerleri gelişigüzel girerler ve bir rastgele kopolimer elde edilir.

- ii)  $r_1 \cong 0$  ve  $r_2 \cong 0$ , *ardışık kopolimer*

Bu koşulda,  $k_{11}/k_{12} \cong k_{22}/k_{21} \cong 0$  (veya  $k_{12} \gg k_{11}$  ve  $k_{21} \gg k_{22}$ ) ilişkisi geçerlidir ve etkin merkezler her zaman diğer tür monomeri katma eğilimindedirler.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerleri zincir boyunca değişmeli dizilirler ve bir ardışık kopolimer elde edilir.

iii)  $r_1 \gg 1$  ve  $r_2 \gg 1$

Her iki reaktiflik oranının 1 den çok büyük değerler alması,  $k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 0$  (veya  $k_{11} \gg k_{12}$  ve  $k_{22} \gg k_{21}$ ) anlamına gelir.  $M_1^\bullet$  etkin uçlu zincirlerin  $M_1$  monomerlerini,  $M_2^\bullet$  etkin uçlu zincirlerin ise  $M_2$  monomerlerini katma eğilimi yüksektir. Polimerleşme sonunda bir blok kopolimer oluşumu veya reaktiflik oranlarının yeterince büyük olması halinde iki türün homopolimerinin oluşması beklenir.

iv)  $r_1 \gg 1$  ve  $r_2 \ll 1$

Bu koşullarda hız sabitleri arasındaki ilişkiler  $k_{11} \gg k_{12}$  ve  $k_{21} \gg k_{22}$  şeklindedir.  $k_{22} \cong 0$  varsayılarak kopolimer eşitliğinde  $r_2=0$  değeri kullanıldığında,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir.

$M_1^\bullet$  ve  $M_2^\bullet$  etkin uçlu zincirler yalnız  $M_1$  monomerini katma eğilimindedirler. Polimerleşmenin başlangıcında hızla  $M_1$  monomerleri harcanarak uzun  $M_1$  birimleri arasına serpiştirilmiş  $M_2$  monomeri içeren zincirler oluşur. Tepkime süresince kopolimer bileşimi değişir ve kopolimerdeki  $M_2$  miktarı artar. Tepkime sonlarına doğru ortam  $M_2$  monomerince zenginleşeceği için,  $M_2$  birimleri arasına serpiştirilmiş  $M_1$  monomerinden oluşan zincirler elde edilir.

v)  $r_1 \cong 1/r_2$  (veya  $r_1 r_2 \cong 1$ )

Kopolimer eşitliğinin sağ tarafının pay ve paydası  $r_1$  ile çarpılarak,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_1[M_1] + r_1 r_2 [M_2]} \right) \quad (2.14)$$

bağıntısına ve  $r_1 r_2 \cong 1$  değeri de kullanılarak,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \quad (2.15)$$

ilişkinine geçilir.

Kopolimer bileşimi  $r_1$  değerine yakından bağlıdır. Örneğin, başlangıç derişimleri eşit alınan monomerlerle başlatılan tepkimede  $r_1=2$  ise, polimerleşme başlarında oluşan kopolimerde  $M_1$  monomeri iki kat fazla yer alacaktır (Saçak, 2002).

### 2.3.1.3. Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

Monomer reaktiflik oranlarının sayısal değerleri farklı yaklaşımlarla bulunabilir. Hangi yaklaşım kullanılırsa kullanılsın, farklı monomer besleme oranlarında deneyler yapılarak kopolimer örneklerinin hazırlanması ve daha sonra kopolimer örneklerindeki monomerlerden birisinin miktarının uygun bir yöntemle belirlenmesi gereklidir. Böylece, monomer besleme oranı-kopolimer bileşimi ilişkisi kurulur (Saçak, 2002).

Monomer reaktiflik oranlarının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden birisi, deneysel verilerden yararlanılarak çizilecek monomer besleme oranı-kopolimer bileşimi grafiğinin kuramsal eğrilerle karşılaştırılmasıdır. Deneysel eğrinin çaktığı kuramsal eğrideki  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri çalışılan sistemin reaktiflik oranları olarak alınır. Monomer besleme oranı-kopolimer bileşim eğrileri,  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerindeki küçük değişmelere karşı duyarlı olmadığı için sözü edilen yöntemle yeterince sağlıklı sonuçlar elde edilemez (Saçak, 2002).

### 2.3.1.4. Alfrey-Price Eşitliği

Monomerlerin reaktiflik oranlarının önceden bilinmesi, henüz kopolimeri hazırlanmamış bir monomer çiftinin vereceği kopolimerin bileşiminin kestirilebilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, reaktiflik oranlarının uygun bir bağıntıyla hesaplanabilmesine yönelik bazı kuramsal yaklaşımlar yapılmıştır. Bilinen en iyi yaklaşım Alfrey ve Price tarafından 1947 de önerilen *Alfrey-Price eşitliği*dir. *Q-e eşitliği* olarak da bilinen bu yaklaşımda, büyüme tepkimelerinin hız sabitleri için aşağıdaki genel ilişki önerilir.

$$k_{ij} = P_i Q_j e^{-e_i e_j} \quad (2.16)$$

Bağıntıda;  $P_i$ ,  $i$  radikalinin etkinliğini;  $Q_j$ ,  $j$  monomerinin etkinliğini;  $e_i$  ve  $e_j$  ise, sırasıyla, radikal ve monomerlerin polarlıklarının ölçüsünü gösteren sabitlerdir.

Reaktiflik oranlarını veren (2.10) ve (2.11) bağıntılarındaki hız sabitleri yerine; radikal etkinliğinin, radikal türünden bağımsız olduğu varsayılarak (2.16) eşitliğine uygun hız sabitleri yazılırsa aşağıdaki bağıntılar elde edilir (monomer ve radikal polarlıkları aynı varsayılarak  $M_1$  ve  $M_1^\bullet$  polarlıkları  $e_1$ ,  $M_2$  ve  $M_2^\bullet$  polarlıkları  $e_2$  ile gösterilmiştir).

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-[e_1(e_1 - e_2)]} \quad (2.17)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-[e_2(e_2 - e_1)]} \quad (2.18)$$

Her iki reaktiflik oranının çarpımıyla,

$$r_1 r_2 = e^{-(e_1 - e_2)^2} \quad (2.19)$$

ilişisine geçilir.

Alfrey-Price eşitliğinin kullanılabilmesi için bir *referans monomer* seçilmelidir. Bu amaçla, stiren seçilmiş ve deneysel sonuçlarla en iyi uyumu sağlayan  $Q_{\text{stiren}} = 1$ ,  $e_{\text{stiren}} = -0,8$  sayısal değerleri standart olarak alınmıştır. Etilen referans alınarak seçilen  $Q_{\text{etilen}} = 1$ ,  $e_{\text{etilen}} = 0,0$  standart değerleri de belli dereceye kadar deneylerle uyumlu sonuçlar vermektedir.

Alfrey-Price eşitliğinden yararlanarak bir monomerin reaktiflik oranı şu işlemlerle bulunur. Stiren, A gibi bir monomerle kopolimerleştirilir ve  $r_{\text{stiren}}$ ,  $r_A$  deneylerle belirlenir. Daha sonra bulunan  $r_{\text{stiren}}$  ve  $r_A$  ile birlikte standart değerler olan  $Q_{\text{stiren}} = 1$  ve  $e_{\text{stiren}} = -0,8$  değerleri de kullanılarak bağıntı (2.17) ve (2.18) in ortak çözümünden A monomerinin  $Q_A$  ve  $e_A$  değerleri hesaplanır. Stirenin, B gibi bir başka monomerle

kopolimerleşmesinden benzer işlemlerle  $Q_B$  ve  $e_B$  ayrıca bulunur. A ve B monomerlerinin  $Q$  ve  $e$  değerleri belli olduğu için bağıntı (2.17) ve (2.18) yardımıyla B monomerinin reaktiflik oranı ( $r_B$ ) veya kopolimer bileşimi deney yapılmadan hesaplanır (Saçak, 2002).

### **2.3.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Kopolimerleşmesi**

Zincir kopolimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyonlar) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise katyonik mekanizma üzerinden yürür. İyonik kopolimerleşme de serbest radikal kopolimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür. Anyonik ve katyonik kopolimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır. Etkin merkezin yükü eksi ise anyonik kopolimerleşme; artı ise katyonik kopolimerleşme tanımlamaları kullanılır (Saçak, 2002).

#### **2.3.2.1. Anyonik Kopolimerleşme**

İki farklı monomerin ( $M_1$  ve  $M_2$  gibi) anyonik kopolimerleşmesinde gözlenebilecek büyüme tepkimeleri, radikalik kopolimerleşmeye benzer şekilde, dört ayrı adım üzerinden ilerler.

Radikalik kopolimerleşmede reaktiflik oranlarını veren (2.10) ve (2.11) eşitlikleri anyonik kopolimerleşmede de geçerlidir. Reaktiflik oranları kopolimer bileşiminden yararlanılarak bulunabilir. Ancak, anyonik polimerleşmede büyüme basamağı serbest iyonlar, iyon çiftleri üzerinden ya da her ikisi üzerinden ilerleyebilmektedir. Bu nedenle, kinetik incelemelerden elde edilen hız sabiti değerleri (dolayısıyla reaktiflik oranları) her üç tür büyümenin etkilerini birlikte taşır.

#### **2.3.2.2. Katyonik Kopolimerleşme**

Anyonik kopolimerleşmeye yönelik büyüme tepkimeleri katyonik kopolimerleşme için de geçerlidir. Tepkimelerde zincir uçlarındaki etkin merkezin işareti değişir. Benzer şekilde, anyonik kopolimerleşmede reaktiflik oranları üzerine yapılan yorumlar ve sınırlamalar katyonik kopolimerleşmede de yapılabilir. Genelde katyonik kopolimerleşme sistemleri anyonik polimerleşmeden daha az çalışılmıştır (Saçak, 2002).

## 2.4. Polimerlerde Yan Grup Dönüşümü

Polimerlerin ana zincirlerindeki atomlara yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Polietilen ve poli(etilen oksit)te yan gruplar hidrojen atomları, politetrafloretilede flor atomlarıdır. Bu örneklerdeki gibi yan grupları benzer olan polimer sayısı fazla değildir, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Örneğin, hidrojenle birlikte polistirende fenil, poliakrilonitrilde siyano, polipropilende metil yan grupları vardır (Saçak, 2002).

Doğal ya da sentetik polimerlerde mekanik, kimyasal ya da ısıl özellikler kullanılması düşünülen alan için yeterli olmayabilir. Bu özelliklerin istenilen yönde iyileştirilebilmesi için polimerik madde de bir takım değişikliklerin yapılması gerekir. Bu işlemler kimyasal ya da fiziksel olabilir.

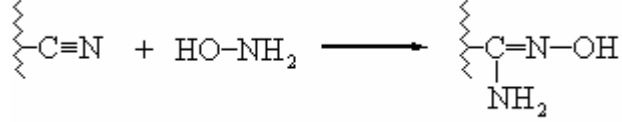
### 2.4.1. Kimyasal Dönüşümler

Kimyasal olarak yapılan değişiklikler, polimerin ana zincir yapısı değişmeksizin yan gruplarda gerçekleştirilen hidroliz, esterleşme, eterleşme, çapraz bağlanma, amidoksimleştirme, kuaternizasyon vb. tepkimeleri içermektedir (Braun vd., 2005).

#### 2.4.1.1. Amidoksimleştirme

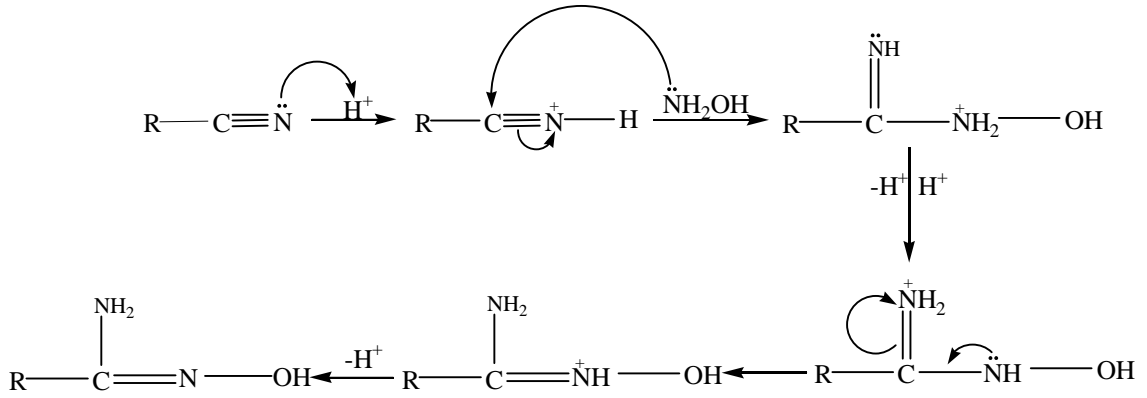
Akrilonitril (vinilsiyani), genelde akrilik ve modakrilik liflerin üretiminde kullanılan poliakrilonitrilin monomeridir (Saçak, 2002). Akrilonitrilin homopolimeri ya da kopolimerlerinin ana zincirine bağlı nitril ( $-C \equiv N$ ) grupları amidoksim ( $-C(NH_2) = N - OH$ ) gruplarına dönüştürülebilmektedir. Amidoksimleştirilmiş polimerik yapılar, uranil ( $UO_2^{2+}$ ) gibi radyoaktif element iyonlarının (Pekel ve Güven, 2003; Pekel vd., 2001; Kavaklı vd., 2004, Badawy vd., 2005; Şahiner vd., 1998; Choi ve Nho, 2000) ve  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  gibi eser düzeydeki ağır metal iyonlarının (Saeed vd., 2008; Zohuriaan-Mehr vd., 2004; Saliba vd., 2002; Kitamura vd., 2004) adsorpsiyonu ve geri kazanımı konusunda etkinlikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık sulardan ve deniz suyundan ağır metal iyonlarının ve özellikle uranil ( $UO_2^{2+}$ ) iyonlarının seçici olarak tutulması ve zenginleştirilmesi ile ilgili pek çok çalışma vardır (Pekel vd., 2001). Nanoteknolojik denetimli ilaç salınımı alanında da amidoksimleştirilmiş yapılardan yararlanılmaktadır (Şahiner vd., 2007).

Polimer zincirindeki nitril gruplarının hidroksilamin çözeltisi ile amidoksimleştirilme tepkimesi,

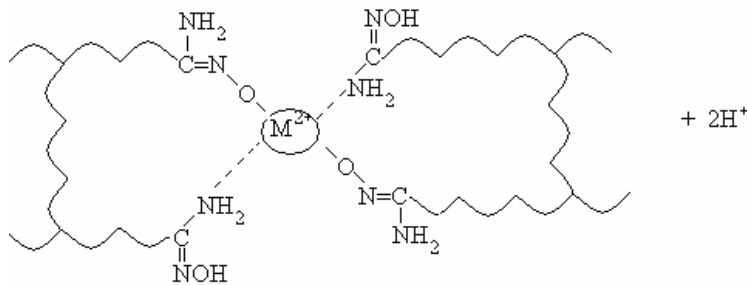


şeklinindedir.

Bu genel tepkimeye ait tepkime mekanizması ise şöyledir:



$\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  gibi iyonlar, dört amidoksim grubuyla etkileşerek oluşturdukları koordinasyon yapısıyla polimerde tutunmaktadırlar. Amidoksimleştirilmiş polimerlerle metal iyonları ( $\text{M}^{2+}$ ) arasındaki bağlanma tepkimesi;



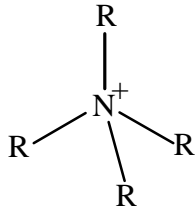
şeklinde gösterilebilir (Pekel vd., 2001).



### 2.4.1.2. Kuaternizasyon

Polimerlerde karşılaşılan bir diğer yan grup dönüşümü de kuaternizasyondur. Tersiyer azot ve fosfor atomu içeren monomerik birimler veya 2-Vinil piridin (2VP), 4-Vinil piridin (4VP) gibi monomerlerden oluşan homopolimerler ya da kopolimerlerde, ana zincire bağlı azot ve fosfor atomları kuaternize edilerek artı yüklü poliatomik iyonlara dönüştürülebilir. Bu dönüşüm işlemi iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir;

i) Monomer önce kuaternize edilip sonra polimerleştirilir.



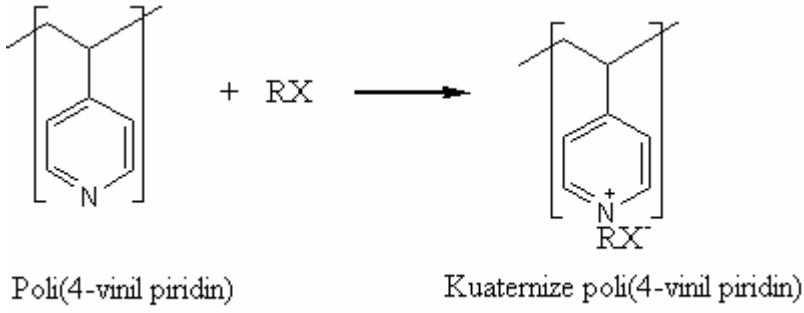
Genel yapısı yukarıda gösterildiği gibi olan bu monomerik yapılar, kuaterner amonyum katyonları ya da kuatlar olarak adlandırılmaktadır. Genel yapıda gösterilen R grupları birbirleri ile aynı ya da farklı olabilmektedir.

ii) Monomer polimerleştirildikten sonra kuaternize edilir. Bu şekilde elde edilen yapılara ise polikuatlar denilmektedir.

Kuaterner amonyum tuzları ya da kuaterner amonyum bileşikleri denilen yapılar ise, bir anyonla kuaterner amonyum katyonlarının oluşturduğu tuzlara verilen addır.

Poli(4-vinil piridin) (P4VP) polimeri, yapısal yinelenen birimindeki piridin halkalarından dolayı enzimleri ve diğer organik molekülleri bağlayabilir. Bunun için P4VP biyosensörleri hazırlamada mükemmel bir liganttır. Buna ek olarak P4VP, heterohalkalı gruplarından dolayı metallerle iyi elektroetkin polimer kompleksi oluşturur (Wang vd., 2008).

2VP ve 4VP monomerleri kullanılarak elde edilen homopolimer ya da kopolimerler genellikle alkil halojenürler olarak adlandırılan ve R-X şeklinde gösterilen n-bütil bromür, benzil klorür, hekzil bromür vb. gibi bileşiklerle kuaternize edilirler. Bu işleme ait genel tepkime aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Kuaternize polimerler su sertliklerinin giderimi, antibakteriyel etkinlik, metal iyonu adsorpsiyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır (Chauhan vd., 2004).

#### 2.4.2. Fiziksel Dönüşümler

Fiziksel dönüşümler endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşır. Fiziksel dönüşümlere polimerik malzemenin işlenebilirliğini artırmak için kullanılan işleme reaktifleri veya malzemenin oksijen ya da ışığa karşı direncini artırmak için eklenen oksidasyon inhibitörleri ve fotokararlaştırıcı maddeler girmektedir. Bunların dışında polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için bazı yöntemler kullanılır. İnorganik dolgu maddelerinin eklenmesi, diğer polimerlerle karıştırılarak kullanılması gibi işlemler bunlardan bazılarıdır (Braun vd., 2005).

## POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

Polimerlerin kimyasal analizleri temelde, küçük mol kütleli maddelerin analizlerine benzemektedir. Ancak polimerik madde tek bir molekül olmayıp uzun zincirlerin bir karışımı olduğundan, analiz yöntemlerinde çözünürlük veya analize uygun ortamların hazırlanması gibi bazı ön işlemlere gereksinim vardır.

Polimerlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan analizler arasında ısısal ve mekanik analizler, spektroskopik analizler, yüzey ve morfolojik yapı analizleri, fiziksel özellikler ve mol kütlesi dağılımına yönelik analiz yöntemleri sayılabilir. Bunlardan en yaygın olanları ise şunlardır:

- Ø Spektroskopik yöntemler
- Ø Isısal analiz yöntemleri

### 3.1. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Ayrıca, bir örneğin manyetik alana yerleştirilmesi ile oluşan enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin ölçülmesi de bazı spektroskopik yöntemlerin temel ilkesidir (Yıldız vd.,1997).

#### 3.1.1. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

Spektrumun infrared (IR) bölgesi, ışımın  $12800$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı veya  $0,78$  ile  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boylu kısmını kapsar. Yani IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir. Çağdaş infrared spektrometri her tip moleküler türün nitel ve nicel belirlemelerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. Fourier dönüşümlü IR spektrometreleri ile hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları sağlanmıştır (Skoog vd., 1998).

### 3.1.1.1. Fourier Dönüşümlü Spektrometreler

İnfrared bölge için iki çeşit çok amaçlı cihaz tanımlanmıştır. Birinde kodlama, kaynaktan gelen ışını, ışın yolu uzunluğu girişim deseni vermek üzere periyodik olarak değişebilen iki ayrı ışın demetine ayırarak yapılır. Bundan sonra verilerin işlenmesinde Fourier dönüşümü kullanılır. İkinci tip cihaz, spektral verileri kodlamak için monokromatörün odak düzleminde hareketli bir maske kullanan ve dispersif bir cihaz olan Hadamard dönüşümlü spektrometredir.

FTIR cihazı organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili doğrudan bilgiler sağlar. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişmeler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir. Cam infraredi kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl veya CaF<sub>2</sub>'den yapılmış kaplar veya prizmalar kullanılır. Katı maddeler KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek, nujol ya da çözültide IR spektrumu alınır. Çözücü olarak yalnızca CCl<sub>4</sub> veya CS<sub>2</sub> gibi çok az absorpsiyon bandları gösteren çözücüler kullanılır. IR spektrometresi üç kısımdan oluşur:

- Ü Işın kaynağı,
- Ü Monokromatör,
- Ü Alıcı.

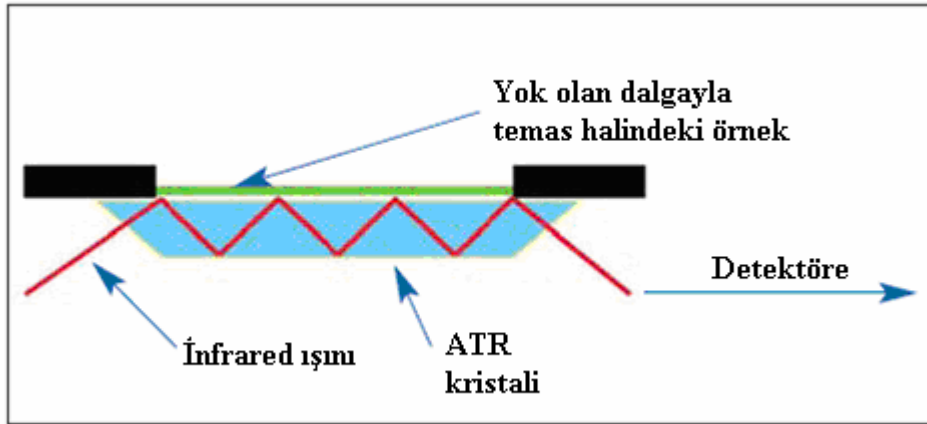
Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer. Böylece elektrik sinyaline çevrilir.

Çözelti hazırlamanın zor olduğu bileşikler için ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği uygulanır. Bu teknik örneğin kalınlığından bağımsızdır. Dolayısıyla uygulanması kolay ve soğurganlığı çok fazla olan maddeler açısından çok yararlıdır. ATR tekniği, polimer, köpük, dokuma maddesi, boya gibi kaplama maddesi ve baskı mürekkebi vb. maddelerin analizinde çok yararlıdır (Skoog vd., 1998).

### 3.1.1.2. Azalan (Zayıflatılmış) Tam Yansıma FTIR Spektroskopisi

Azalan tam yansıma (Attenuated Total Reflectance, ATR) tekniği, IR analizlerinin örnek hazırlama ve spektral yinelenebilirlik gibi en zorlu yönleri ile mücadele

edilebilmesinden dolayı, katı ve sıvı örneklerin analizinde son yıllarda ortaya çıkan devrim niteliğindeki yeniliktir. Şekil 3.1’de ATR tekniğinde kullanılan düzenek görülmektedir (Perkin-Elmer, 2005). Bazı katı ve sıvı maddelerin infrared spektrumları, kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle, TlBr-TlI karma kristali veya ZnSe kristali kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her arayüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilebilmektedir. Bu yöntem, *iç yansımaya spektroskopisi* (IRS) veya *azalan tam yansımaya spektroskopisi* (ATR) adı verilir. İç yansımaya spektroskopisi ile plastik, organik kaplama maddeleri, boyalar, yapışkanlar gibi maddelerin nitel analizleri yapılır (Yıldız vd.,1997).



Şekil 3.1 Çoklu yansıtımlı ATR sistemi

### 3.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, kimyada bir molekülün yapısı hakkında detaylı ve kesin bilgi edinmede yardımcı olan bir spektroskopik yöntemdir. NMR spektroskopisi ile bir bileşikte atomların birbirlerine bağlanışının belirlenmesinin yanı sıra konfigürasyon ve konformasyonu da belirlenebilir. NMR spektrometreleri dört ana bölümden oluşur;

Ü Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs,

- ü Çok kararlı bir radyo frekans vericisi,
- ü Radyo frekans alıcısı,
- ü Kaydedici (monitör).

Ölçülecek olan örnek bir tüp içerisine yerleştirildikten sonra, mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda var olan heterojenliğin giderilmesi için tüp, ölçüm sırasında sürekli olarak döndürülür. Ayrıca her ölçümden önce, shim bobinleri aracılığı ile manyetik alanın homojenliği denetlenir. Doğal ve elektromıknatıslarda alan sık sık değişirken, süper iletken mıknatıslarda alan çok daha kararlıdır (Balcı, 2004).

<sup>1</sup>H -NMR için, 20-50 mg aralığında örnek 0,5 mL çözücüde çözülerek 15 cm uzunluğunda ve 0,5 cm çapında bir tüp içinde manyetik alana yerleştirilir. NMR spektrumları daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde ve yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Nitel analizde kimyasal kayma değerleri çizelgelerdeki değerlerle karşılaştırılır. Ayrıca spin-spin yarıma sabitleri ve piklerin altındaki alan değerleri kullanılarak nitel analiz gerçekleştirilir. Elde edilen spektrumlar, şüphelenilen maddenin kataloglardaki spektrumu ile de karşılaştırılır. Ayrıca IR, raman, kütle, UV-VIS spektrumlarının ve kaynama noktası, erime noktası ve kapalı formül gibi bilgilerin değerlendirilmesi de nitel analizi kolaylaştırır (Yıldız vd.,1997).

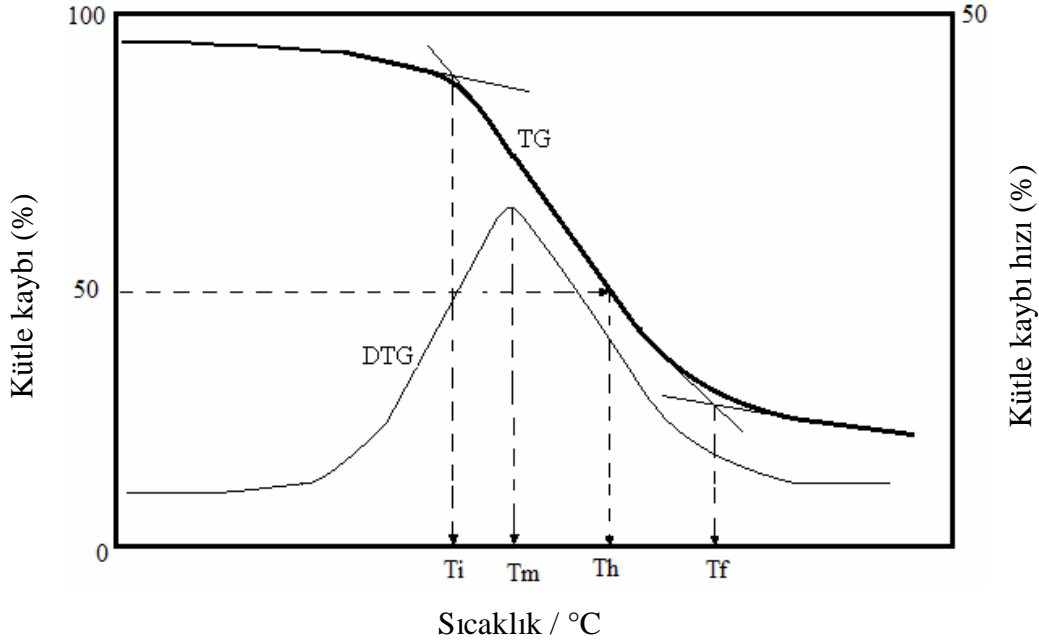
NMR yöntemi ile maddeler genellikle çözelti içinde incelenir. Maddenin çözücü içinde yaklaşık %10 kadar çözünebilmesi gereklidir. Çözücüler proton içermeyen türdendir. Bunlar arasında karbontetraklorür (CCl<sub>4</sub>), karbon disülfür (CS<sub>2</sub>), döterokloroform (CDCl<sub>3</sub>), döterobenzen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), heksadöterodimetilsulfoksit ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), heksadöteroaseton ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) veya heksakloroaseton ((CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) sayılabilir. Bu çözücülerin polarlık dereceleri birbirinden oldukça farklı olduğundan, bir maddenin bir çözücüde elde edilen spektrumu başka bir çözücüde elde edilene göre bazı küçük değişiklikler gösterebilir. Bu nedenle, spektrumun hangi çözücü kullanılarak elde edildiğinin belirtilmesi gerekir. Örneğin CHCl<sub>3</sub> molekülündeki proton için sikloheksan çözücüsünde  $\delta=7,3$  ppm, benzen çözücüsünde ise  $\delta=6,74$  ppm kimyasal kayma değerleri ölçülür. Burada benzen kloroforma karşı Lewis bazı olarak etki göstermekte ve bu yüzden perdeleme derecesi artmaktadır (Yıldız vd.,1997).

### 3.2. Isısal Analiz Yöntemleri

Isısal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları termogravimetri, diferansiyel termal analiz, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)'dir.

#### 3.2.1. Termogravimetri

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine *termogram* adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetriye *türevsel termogravimetri* (DTG) denir. Tipik bir TG ve DTG eğrisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

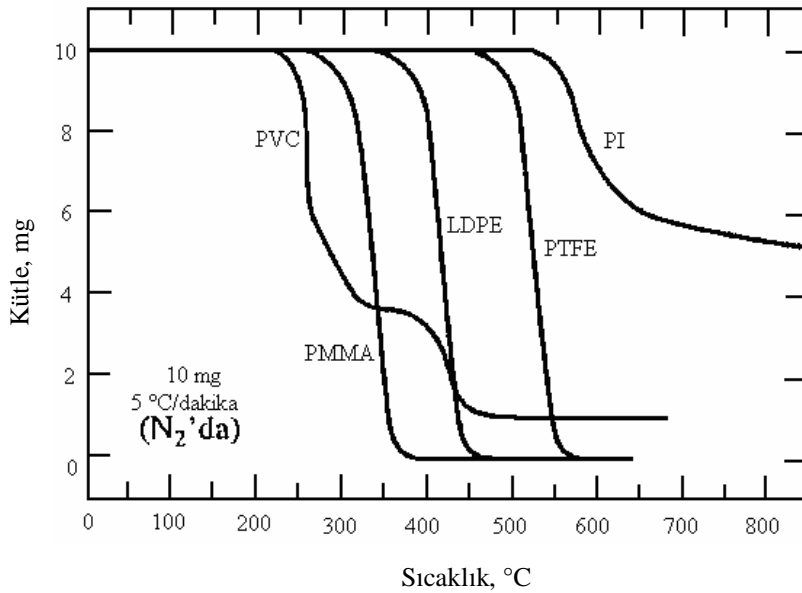


Şekil 3.2 Polimerlerde karşılaşılan tipik TG ve DTG eğrileri

Bir termogramda analitik açıdan iki önemli bulgu vardır. Bunlardan birincisi, termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin gerçekleştiği sıcaklıklardır. Kütle değişimlerinin olduğu sıcaklıklar deney koşullarından önemli ölçüde etkilendiğinden, nitel analiz çalışmalarında kütle değişimlerinin kullanılması daha çok tercih edilir. Çünkü kütle değişimleri, sıcaklıktan bağımsız olup

sadece tepkimenin stokiyometrisine bağlıdır. Termogravimetri ile, nitel bileşimi bilinen örneklerin kesin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir (Yıldız vd.,1997).

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilinmektedir. Şekil 3.3, beş ayrı polimer için termogravimetriden elde edilen bozunma eğrilerini göstermektedir (Skoog vd., 1998).



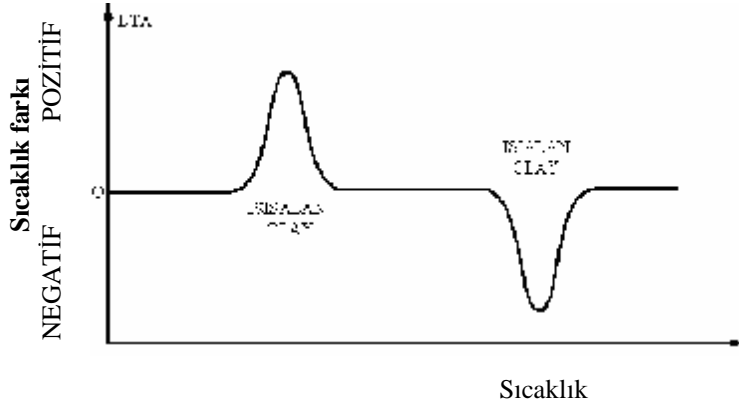
Şekil 3.3 Yaygın bazı polimerik maddelerin termogramları

### 3.2.2. Diferansiyel Termal Analiz

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile ısı olarak inert olan bir karşılaştırma maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir.

Örnek ile karşılaştırma maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Eğer bu olaylarda  $\Delta H$  pozitif ise (ısılanan tepkime), örnek sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak,  $\Delta H$  değeri negatif ise (ısıtılan tepkime), örnek sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığını aşacaktır (Şekil 3.4).

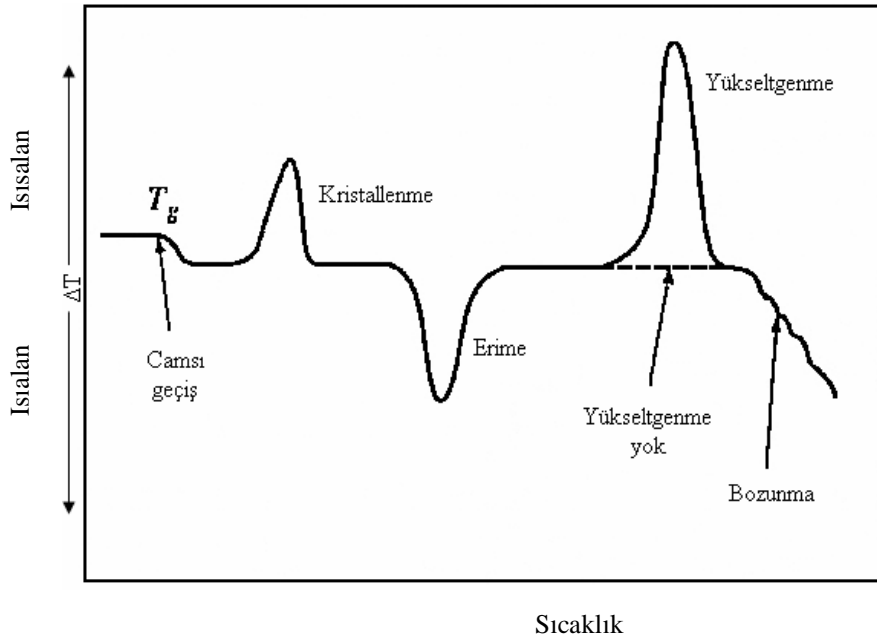




Şekil 3.4 Isısalan ve ısıalan pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin gözlemlendiği sıcaklık ve şekli örnek maddesinin bileşiminin belirlenmesinde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, örnek maddesinin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine de yardımcı olur.

Şekil 3.5, bir polimerin uygun sıcaklık aralığında ısıtılması ile bozunması sonucunda elde edilen ideal bir diferansiyel termogramı göstermektedir.  $\Delta T$ 'deki ilk azalma *camsı geçiş* yüzünden olup, bu olay birçok polimerin ısıtılması sırasında gözlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  karakteristik olup, bu noktada camsı amorf polimerler, yapılarındaki moleküllerinin büyük kısımlarının birlikte hareketleri nedeniyle, esneklik kazanırlar. Polimerler, camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması sonucunda, camsı yapıdan lastik yapıya geçerler. Bu geçiş bir ısı alışverişi ile ilgili olmadığından, sonuçta entalpi değişimi olmaz ve bu nedenle de  $\Delta H=0$ 'dir. Ancak, lastiğin ısı kapasitesi camkinden farklı olduğundan, şekilde görüldüğü gibi eğrinin taban çizgisinde (baseline) bir düşme gözlenir. Bu geçiş sırasında entalpi değişimi olmaması yüzünden de bir pik gözlenmez. Camsı geçiş bir faz değişimi değildir.



Şekil 3.5 Polimerik maddelerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren diferansiyel termogram

Şekil 3.5'teki termogramda iki maksimum ve bir minimum gözlenir ki, bunlara *pik* denir. Şekildeki iki maksimum, ısısalan sürecin bir sonucu olup örnekten açığa çıkan ısı, sıcaklığının yükselmesine neden olur. Erime ile ilgili aşağıya doğru olan pik, ısının analit tarafından absorplandığı ısısalan süreç sonucudur. Birçok amorf polimer belirli bir karakteristik sıcaklığın üstünde ısıtıldığında, mikro kristaller halinde kristallenmeye başlar ve ısı açığa çıkar. Kristal oluşumu Şekil 3.5'te gösterilen ilk ısısalan pikin oluşmasına neden olur. Pikin altındaki alan ısıtma hızı yavaşladıkça daha büyük olur. Çünkü bu şartlarda kristal oluşumu ve büyümesi için daha fazla zaman vardır.

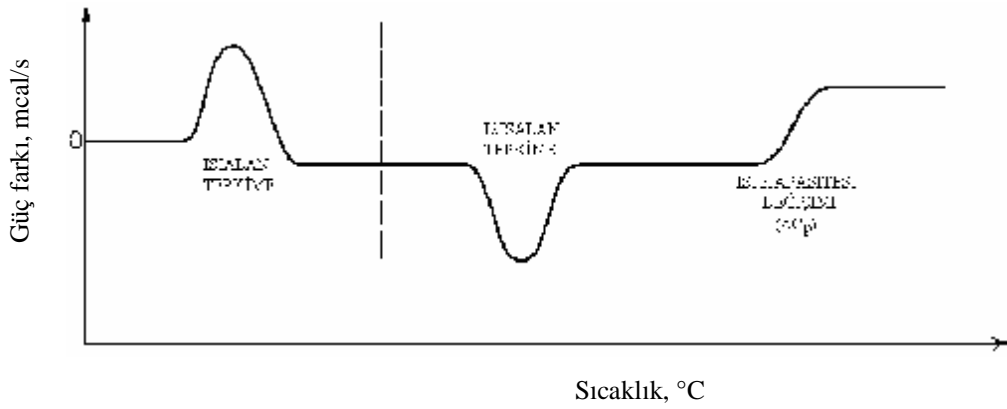
Şekildeki ikinci pik ısısalandır ve daha önce ısısalan süreç sonucu oluşan mikro kristallerin erimesi ile ilgilidir. Üçüncü pik ısısalan olup ısıtma işleminin hava veya oksijen varlığında yapılması sonucunda gözlenmektedir. Bu pik polimerin ısısalan yükseltgenmesi sonucunda oluşmaktadır. Son olarak ısıl bozunma eğrisinde görülen negatif  $\Delta T$  değişimleri, polimerin değişik ürünlere ısısalan bozunmalar sonucu oluşmaktadır (Skoog vd., 1998).

### 3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde, örneğe veya karşılaştırma maddesine bir elektrik devresi yardımıyla dışarıdan ısı verilerek her

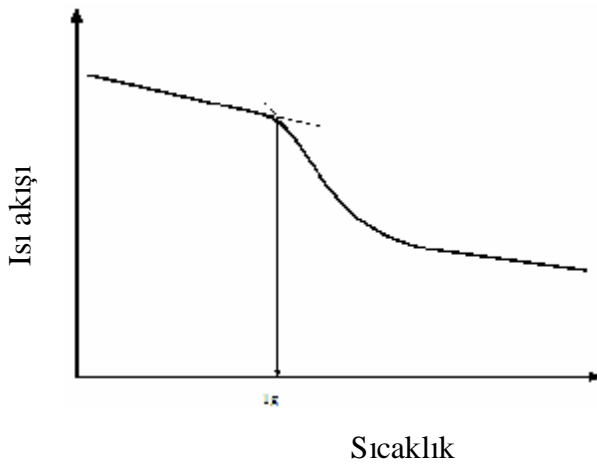
ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri, verilen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 3.6). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır.

$\Delta H$  pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı verilir ve pozitif bir sinyal elde edilir.  $\Delta H$  negatif ise, karşılaştırma maddesinin ısıtıcısına ısı verilir ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.



Şekil 3.6 DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler

DSC analizleri ile polimerlerin camsı durumdan kauçuğumsu duruma geçişini karakterize eden camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve ısı etkisi ile polimerlerde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler açıklanabilmektedir. DSC eğrilerinden  $T_g$ 'nin bulunması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 DSC eğrisi ile  $T_g$ 'nin bulunması

DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil aynı zamanda örnek ile karşılaştırma maddesinin ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da duyarlıdır. Örnek maddesinin veya karşılaştırma maddesinin ısı kapasitesindeki bir değişim DSC eğrilerinde taban çizgisinin yer değiştirme şeklinde görülecektir. Gerçek taban çizgisi ile aletin sıfır çizgisi arasındaki farkın (cal/s), ısıtma hızına (°C/s) oranı, örnek ile karşılaştırma maddesinin ısı kapasiteleri arasındaki farka,  $\Delta C_p$  (cal/°C) eşittir. Birçok büyük polimerin yapılarındaki değişmeler için  $\Delta H$  çok küçük,  $\Delta C_p$  ise DSC ile nicel olarak ölçülebilir büyüklüktedir.

Bu yöntemde örnek ve karşılaştırma maddesi, birbirlerinden yalıtılmış ayrı kaplara yerleştirilir. Isıtıcılar örnek ve karşılaştırma maddesinin hücrelerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmiştir. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık eşitleninceye kadar ısı verilir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Diferansiyel termogramın y eksenini milivat/s veya milikalori/s birimleri ile verilir (Yıldız vd.,1997).

## ADSORPSİYON

### 4.1. Genel Kavramlar

#### 4.1.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması ya da bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde derişiminin artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağılı olarak o yüzeyle birleşmesidir.

#### 4.1.2. Desorpsiyon

Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına denir.

#### 4.1.3. Adsorplanan/Adsorben

Yüzeye tutunan maddeye adsorplanan denir.

#### 4.1.4. Adsorplayıcı/Adsorbent

Tutunulan madde veya adsorplayan madde diye tanımlanabilir. Katı veya sıvı olabildiğı gibi doğal ya da yapay olarak da sınıflandırılabilir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizler, yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler, bazı özel seramikler ve polimerler şeklinde sıralanabilir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiğı için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değışimi yani *adsorpsiyon serbest entalpisi*  $\Delta G$  her zaman negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değışimi yani *adsorpsiyon entropisi*  $\Delta S$  de her zaman negatif işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin her zaman negatif işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani *adsorpsiyon entalpisi*  $\Delta H$  nin her zaman negatif işaretli olmasını gerektirir. *Adsorpsiyon ısı* da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması adsorpsiyon olayının her zaman ısısalan olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

## 4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Tutunulan ve yüzeye tutunan maddeler arasındaki etkileşimlere göre adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak sınıflandırılabilir.

### 4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı adsorpsiyon çeşididir.

### 4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasında karşılıklı elektron alış verişi ya da paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir.

### 4.2.3. Değişim Adsorpsiyonu

Zıt elektrik yüklerine sahip adsorplayıcı ile adsorplanan yüzeyinin birbirini çekmesi ile gerçekleşmektedir.

## 4.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

### n Fiziksel Adsorpsiyon

- ü Zayıf van der Waals etkileşimleri etkilidir.
- ü Tamamen tersinirdir.
- ü Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır.
- ü Adsorpsiyon ısı  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır.
- ü Etkinleşme enerjisi gerekmez.
- ü Sıcaklık ile azalır.
- ü Tek ya da çok tabakalı olabilmektedir.

### n Kimyasal Adsorpsiyon

- ü Daha kuvvetli kimyasal bağlar (genellikle kovalent bağ) vardır.
- ü Tersinmezdir.
- ü Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
- ü Adsorpsiyon ısı  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır.
- ü Etkinleşme enerjisi gerekir.
- ü Sıcaklıkla artar.
- ü Tek tabakalıdır.

#### **4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler**

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken vardır. Bunlardan en önemlileri pH, adsorplananın derişimi, sıcaklık, adsorplayıcının miktarı ve yüzey alanıdır.

##### **4.4.1. pH Etkisi**

Çoğu polimerin ana zincirine bağlı yan gruplarda iyonlaşabilen asidik gruplar ya da baz özelliği gösteren atomların bulunduğu bilinmektedir. Ortamın pH değişimine bağlı olarak yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır. Bu etkileşimlere bağlı olarak da yüzeye tutunan madde miktarı değişmektedir. Ayrıca asidik ve bazik grupların iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir.

##### **4.4.2. Derişim Etkisi**

Adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal oluşuna göre adsorplanan madde miktarı değişecektir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olduğu için, bu tabaka kaplandıktan sonra adsorplama olmayacağından belli bir derişimin üstünde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

##### **4.4.3. Sıcaklık Etkisi**

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ısı veren süreçler olduğu için genellikle adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Açığa çıkan ısının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ya da kristalleşme ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları düzeyinde olduğu bilinmektedir.

##### **4.4.4. Adsorplayıcı Miktarı ve Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü adsorplayıcının miktarı ve özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

#### **4.5. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorplayıcı ve adsorplananla birlikte sıcaklığın da sabit tutulduğu şartlarda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, yani sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanırlar. Bu izoterm, birim kütle adsorplayıcı katıda tutunmuş olan çözünmüş madde mol sayısı ve sabit sıcaklıkta, dengede çözültide kalan çözünmüş madde derişimi arasındaki ilişkidir. İzoterm, deneysel olarak, adsorplayıcının bilinen bir miktarının, başlangıçtaki çözünmüş madde derişimi bilinen bir çözültinin belirli bir hacmiyle etkileştirilmesi ile elde edilir. Sistemin belirlenen bir sıcaklıkta dengeye gelmesi sağlanır ve çözülti fazındaki çözünmüş madde derişimi uygun bir yöntemle ölçülür. Derişim değışimi, adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısını hesaplamak için kullanılır.

$$x = (C_i - C_d)(V) \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte;  $x$ , adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısını,  $C_i$  ve  $C_d$  sırasıyla, başlangıç ve dengedeki çözünmüş maddenin molar derişimlerini ve  $V$ , çözülti hacmini göstermektedir. Bağntı (4.2) den elde edilen mol sayıları ( $x$ ), adsorplayıcının kütesine ( $m$ ) bölünerek denge derişimine ( $C_d$ ) karşı grafiğı çizilir. Denge verileri en yaygın kullanılan üç modelden birisine uygulanır. Bunlar; Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), ve Freundlich izotermidir. BET izotermi çok, Langmuir izotermi ise tek tabakalı adsorpsiyona dayanmaktadır.

#### 4.5.1. Langmuir İzotermi

Adsorbentin yüzeyinde adsorpsiyon olayı için etkin merkezlerin olduğu ve her etkin merkezin sadece bir molekül adsorplayabileceğı kabul edilir. Böylece adsorplayıcının yüzeyinde oluşan tabaka bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorplayıcı yüzeyindeki tüm etkin noktaların adsorplanan moleküllere karşı aynı ilgiye sahip olduğu ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimin olmadığı kabul edilir. Bu izotermde adsorpsiyon olayı; adsorplananın başlangıç derişimi ile doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk derişiminde, yüzey adsorplananın tek tabakası ile kaplanmakta ve yüzeydeki bu moleküller hareketsiz kalmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon enerjisi sabittir.

#### 4.5.2. BET İzotermi

BET adsorpsiyon izoterminde, moleküllerin önceden adsorbe olan moleküllerin üzerine adsorbe oldukları kabul edilir. Her bir tabaka, Langmuir modeline uygun olarak adsorbe olur.



### 4.5.3. Freundlich İzotermi

Üstel bir model olan Freundlich adsorpsiyon modeli, özellikle çözelti ve gaz adsorpsiyonunda oldukça yaygın kullanım alanı bulmuştur.

Bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünen türler arasındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonuna ilişkin izotermelerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Bu nedenle çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında Giles sınıflandırması kullanılmaktadır.

### 4.6. Giles Adsorpsiyon İzotermi

Giles ve arkadaşları (1974), seyreltik çözeltilerdeki çözünenlerin adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında çözücü ve diğer çözünen maddelerin etkilerini de içine alan kuramsal bir temel ortaya koymuştur.

Bir çözelti adsorpsiyonu sisteminde, çözünen maddenin derişimleri arasında;

$$C_i = C_b + C_d \quad (4.3)$$

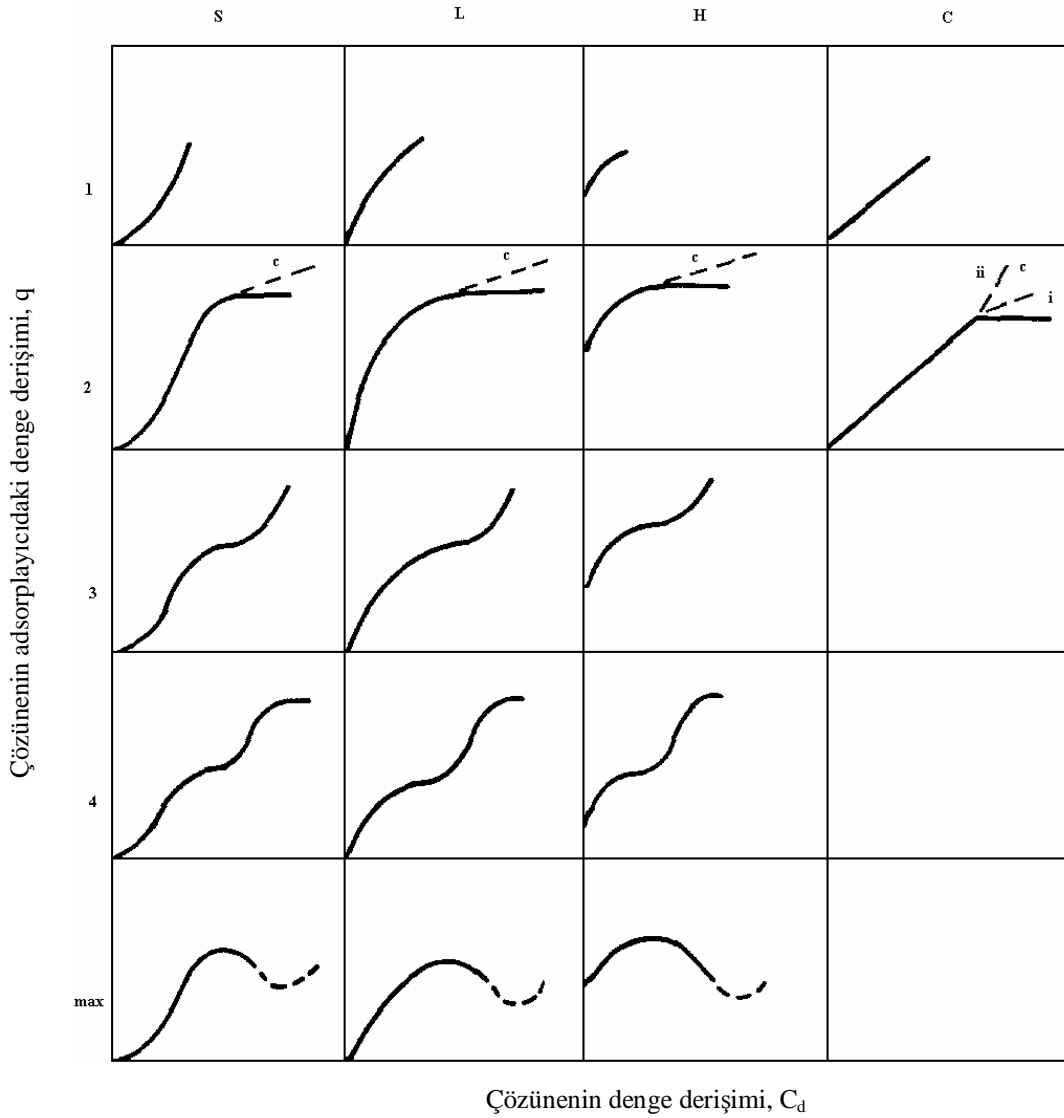
ilişkisi vardır. Bu bağıntıda  $C_i$  adsorplanan çözünenin başlangıç (toplam) derişimi,  $C_d$  serbest çözünen (denge) derişimi ve  $C_b$  ise bağlı çözünen (adsorplanmış) derişimidir (Saraydın ve Karadağ, 2001).  $C_i$  ve  $C_d$  kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi ( $C_b$ ) bulunur. Bu değerden yararlanılarak adsorplanan madde miktarı ( $q$ ) bulunur.

$$q = \frac{C_b V}{m} \quad (4.4)$$

Burada  $V$ , çözelti hacmini,  $m$ , adsorplayıcı maddenin kütlesini göstermektedir.

Adsorplanan madde miktarına ( $q$ ) karşı çözünenin çözeltideki denge derişiminin ( $C_d$ ) grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon izotermi elde edilir. Elde edilen bu izoterm, başlangıç eğimlerine göre dört ana sınıfa ve eğrinin üst kısımlarının şekline göre de her bir sınıf kendi içinde alt sınıflara ayrılmaktadır. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Giles adsorpsiyon izotermelerinin ana sınıfları; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek ilgili) ve C (sabit dağılım) olarak

isimlendirilmiştir. S tipi izoterm adsorpları katının çözücüye karşı yüksek ilgisinin olduğu, L tipi izoterm ise çözüne karşı yüksek ilgiye sahip olduğu adsorpsiyon tepkimelerini temsil etmektedir. C tipi eğri aynı zamanda sabit dağılım izotermi olarak bilinmektedir. Bu tipteki adsorpsiyon işlemleri, çözünenin çözelti ve adsorpları katı arasında sabit bir dağılım göstermesi ile karakterize edilir. Bu adsorpsiyon tipi, çözeltiden adsorplanan çözünen gibi yeni adsorpsiyon merkezleri bulunabildiği zaman söz konusu olmaktadır. Aynı zamanda yüksek ilgili eğri olarak adlandırılan H tipi adsorpsiyon izotermi, çözünenin adsorpları katıya yüksek ilgisinin olduğu adsorpsiyon tepkimelerini temsil etmektedir. H tipi eğri L tipi eğrinin özel bir çeşididir. Seyreltik çözeltilerden bu tip adsorpsiyonlarda çözünen neredeyse tamamen adsorplanır ve çözeltide ölçülemeyecek miktarda kalır (Giles vd., 1974; Tan, 1998).



Şekil 4.1 Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması (Giles vd., 1974)

## CANLI ORGANİZMALAR VE BİYOSİTLER

### 5.1. Genel Kavramlar

#### 5.1.1. Canlıların Üç Domaini

On yıl öncesine kadar, birçok biyolog canlı çeşitlerini beş ana gruba ya da aleme ayırıyordu. Bunların en bilinen iki tanesi bitki ve hayvan alemleridir. Ancak, organizmaların DNA'larını karşılaştırma yöntemleri gibi yeni yaklaşımlar, alemlerin sayı ve sınırlarının yeniden değerlendirilmesine yol açmıştır. Günümüzde çeşitli sınıflandırma şemaları altı, sekiz ya da daha fazla sayıda alemi temel alabilmektedir. Alem düzeyi konusundaki tartışmalar sürmekle birlikte, canlı alemlerinin, bir üst sınıflandırma düzeyi olan üç domaine dahil edilebileceği konusunda geniş bir fikir birliği vardır. Bu üç domain Bakteriler (Bacteria), Arkealar (Archaea) ve Ökaryalar (Eukarya) olarak adlandırılır. Bacteria, Archaea ve Eukarya domainleri, temel olarak birbirlerinden farklı üç tip organizmayı temsil etmektedir. Bacteria ve Archaea domainleri çoğu bir hücreli olan prokaryotik organizmaları içerir. Geleneksel beş alemlilik sınıflandırma sistemi bütün prokaryotları tek bir alem içine dahil eder. Eukarya (ökaryotik hücreli organizmalar) domaini içinde Monera, Protista, Plantae (Bitkiler), Fungi ve Animalia (Hayvanlar) alemi yer almaktadır (Campbell ve Reece, 2008).

Bu çalışmada konu edinilen algler, üç domain temeline göre yapılan sınıflandırmada Protista denilen alem içerisinde yer almaktadır.

Mikrobiyal organizmaların yer aldığı mikrobiyal dünyanın keşfiyle birlikte mikrobiyologlar tarafından bu tür canlılarla ilgili sınıflandırmalar da yapılmıştır. Çalışmada yer alan alglere (mikroalgler) bu açıdan bakıldığında mikroorganizmalarla ilgili bazı tanım ve sınıflandırmaların bilinmesi gerekmektedir.

#### 5.1.2. Mikroorganizmalar

Mikroorganizma, Yunanca küçük anlamındaki *micro* ve canlı formu anlamına gelen *organism* kelimelerinden türetilmiş olup çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük canlı yapılar olarak tanımlanmaktadır. Bu yapılar öyle küçüktürler ki ancak mikroskoplarla büyütme yapılarak görülebilirler (Atlas, 1995).

### **5.1.3. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması**

Mikroorganizmalar hücrealtı, prokaryot ve ökaryot yapılar olmak üzere üç ana grupta incelenebilirler. Bunlar da genel özellikleri ve morfolojik yapılarına göre alt gruplara ayrılmaktadır.

#### **5.1.3.1. Hücrealtı Mikroorganizmalar**

Hücrealtı mikroorganizmalar grubu prionlar, viroidler ve viruslardan oluşmaktadır. Bu yapılar hücrelerden oluşan organizmaların aksine bir hücre yapısına sahip değildirler.

##### **5.1.3.1.1. Prionlar**

Protein yapısında olan enfeksiyon partikülleridir. Prionlar, merkezi sinir sisteminin bazı dejeneratif hastalıklarının etkeni olan protein molekülleridir.

##### **5.1.3.1.2. Viroidler**

Viroidler, düşük mol kütleli ( $10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) çıplak nükleik asitler olup özellikle faydalı bitkilerde hastalık etkenidirler. İnsanda sadece Hepatit-D-ajanı (Delta ajanı) viroid olarak tanımlanmaktadır.

##### **5.1.3.1.3. Viruslar**

Viruslar, ultramikroskopik zorunlu hücre içi parazitleri olup;

- DNA veya RNA olmak üzere tek tip nükleik asit içerirler,
- Enerji kazanımına yönelik enzim sistemine ve protein sentez aygıtına sahip değildirler,
- Enfekte ettikleri konak hücrelerini virus partiküllerinin sentezine zorlarlar.

#### **5.1.3.2. Prokaryot Mikroorganizmalar**

Prokaryot mikroorganizmaların hücre çekirdekleri bir zarla çevrili değildir. Bakteriler bu grubu oluşturan mikroorganizmalardır.

##### **5.1.3.2.1. Bakteriler**

Bakteriler, bağımsız yaşayabilen en küçük organizmalardır. Prokaryot hücre yapıları ve boyutlarıyla diğer mikroorganizmalardan ayrılırlar. Boyutları  $0.3-5 \mu\text{m}$  arasında değişir. Optik incelemelerde görülmeleri ancak ışık mikroskopunun sahip olduğu büyütme ve çözünürlük yeteneği sınırlarında yer alan 500-1000 kez büyütmelerde olanaklıdır.

### 5.1.3.3. Ökaryot Mikroorganizmalar

Ökaryot mikroorganizmaların hücre çekirdekleri prokaryotların aksine bir zarla çevrilidir. Bu mikroorganizma grubunu mantarlar, protozoonlar ve algler oluşturur.

#### 5.1.3.3.1. Mantarlar

Sert bir hücre çeperine, vakuollere ve çekirdeğe sahip, hareket yeteneği olmayan ökaryotlar olup fotosentetik pigmentleri yoktur ve heterotrof olarak yaşarlar. Yani değişik organik besin maddeleriyle beslenirler. 50000'den fazla mantar cinsinden sadece yaklaşık 300'ü insanda hastalık yapabilir.

#### 5.1.3.3.2. Protozoonlar

Protozoonlar serbest veya parazit yaşayan, değişik boyut ve şekildeki mikroorganizmalardır. Hücre zarı, kromozomları içeren bir hücre çekirdeği ve mitokondriler, endoplazmik retikulum gibi organellere sahiptirler. Bunlardan başka bazı ilave organeller, hareket (psödopodlar, kamçılar, siller) veya metabolizma gibi bazı hücre işlevlerinde görevlidirler.

#### 5.1.3.3.3. Algler

Algler (latince: alga) veya fikofitler (Yunanca: phykos: alg, phyton: bitki) bitki sistematğinde eğrelti otları, kara yosunları, mantarlar ve likenlerle (mantarlarla alglerin ortak yaşamı) birlikte Yunanca *kryptos*: gizli, *gamos*: evlilik kelimelerinden oluşan ve Türkçe'de *çiçeksiz bitkiler* olarak ifade ettiğimiz *Kriptogamae* grubunda yer alırlar. Algleri inceleyen bilim dalı *algoloji*, bu konuda çalışan araştırmacılar *algolog* olarak birçok ülkede isimlendirilmekle birlikte algoloji terimi ağırlıklı olarak tıpta da kullanılmaktadır. Algos ağırlıklı ve sızıyı tanımlamaktadır. Bu nedenle günümüzde Algoloji yerine *Fikoloji*, Algolog yerine *Fikolog* tanımları daha uygun görülmüştür (Cirik ve Gökpınar, 2006).

*Algler*; tatlı ve tuzlu sularda yaşayan, içerdiği klorofil sayesinde güneş enerjisini kullanarak oksijen üreten ve inorganik maddeleri basit şekere dönüştürerek sulardaki küçük canlılar için besin kaynağı olan, tek hücreli ya da çok hücreli basit bitkilerdir.

## 5.2. Mikroorganizmaların Çoğalması ve Denetimi

Mikroorganizmaların, insanlar ve diğer karmaşık canlı sistemleri için yararlı olanları olduğu gibi aşırı çoğaldığında toksik etki gösteren ve özellikle insanlar arasında salgın

hastalıklara neden olan türleri de vardır. Mikroorganizmaların denetimi denilince bu toksik etki ve salgın hastalık oluşturan türlere karşı yapılan mücadele işlemleri anlaşılmaktadır. Dezenfeksiyon, sterilizasyon, pastörizasyon, aşılama, koruyucu katkı maddelerinin eklenmesi, otoklavlama, biyosit maddelerin kullanımı gibi bazı fiziksel ve kimyasal işlemler, zararlı mikroorganizmaların çoğalmasını ve yayılmasını engellemekte kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Biyosit maddelerin kullanımı gibi kimyasal işlemler, mikroorganizmalar yanında zararlı bitki ve böcek türlerinin çoğalmasına karşı da kullanılmaktadır.

### **5.3. Biyositler ve Zararlı Organizmaların Denetiminde Kullanımı**

#### **5.3.1. Biyosit**

Biyosit, biyolojik canlı anlamına gelen *bio-* ve öldürmek, yok etmek, tahrip etmek anlamlarına gelen *-cide* kelimelerinden oluşturulmuş biyobozucu-biyosavar yapılar olarak tanımlanmaktadır. Sözcük anlamının yanı sıra, tarım, ormancılık, zararlı böceklerin kontrolü, havuz ve endüstriyel su sistemleri gibi alanlarda kullanılan, farklı formlardaki canlı organizmaları öldürebilen herbisit, insektisit, algisit, fungusit, bakterisit, mitisit ya da rodentisit olarak bilinen pestisitlere verilebilecek genel bir isimdir. Pestisitler daha çok tarımda, istenmeyen organizmaları engellemek, yok etmek veya üremesini yavaşlatarak denetim altına almak amacıyla kullanılan kimyasal madde ya da madde karışımlarıdır. Canlı organizmaları öldürmek amacıyla kullanılan herhangi bir madde olarak da tanımlanabilir (Duffus ve Worth, 1996). Biyosit, fungusit, algisit ve bakteriositleri gösteren bir terimdir (May ve Jones, 2006). Biyositler, endüstriyel (kaplama malzemeleri, metal çalışma sıvıları, kağıt, ahşap, plastik, tekstil vb.) ve tüketim ürünlerindeki (kişisel bakım ürünleri, evsel temizlik maddeleri, dezenfeksiyon ürünleri vb.) canlı organizmaların gelişmesini engellemek ya da onları öldürmek amacıyla kullanılan çeşitli maddelerdir (Karsa ve Ashworth, 2002). Biyositler çeşitli mikroorganizmaların etkinliklerini gidermek için kullanılan geniş bir kimyasal madde grubundan oluşur (Sreenivasan ve Gaffar, 2002). Biyosit, mikroorganizmaları öldürmek için formüle edilen bir üründür (Little ve Lee, 2007).

#### **5.3.2. Biyosit Gereksinimi ve Kullanım Alanları**

Bir toplu iğne başında bile bir milyon bakterinin bulunabildiği düşünülürse mikroorganizmalarla diğer sistemlerin ne kadar iç içe olduğu daha iyi anlaşılacaktır. Bu sistemlerden özellikle insanların üretime yönelik olarak geliştirdiği alanlarda,

mikroorganizmaların etkilerinin değişik şekillerde ortaya çıkması mümkündür. Bu alanlardan bazılarında biyosit kullanımının nedenleri şu şekilde açıklanabilir:

Boya, polimer emülsiyonları ve yapı malzemelerini içeren geniş bir aralıktaki su bazlı ürünler, kolaylıkla çok sayıda farklı mikroorganizmanın zararlı etkisine açıktır. Bu tip etkiler büyük ekonomik kayıplarla sonuçlanabilir ve bunları önleyecek olan kurum ölçümleri çok gerekli hale gelir. Biyositlerin kullanımı, boya ve diğer endüstriyel ürünlerde ortaya çıkan ekonomik zararları önlemek için çok önemlidir. Eğer kaplamalar doğru biyositlerle korunmazsa mikrobiyal bozunmalar oluşabilir (Davison ve Lane, 2003).

Kağıt üretim sürecinde mikroorganizmaların çoğalması özellikle balçık oluşumundan dolayı önemli teknik, ekonomik ve hijyen problemlerine sebep olabilir. Biyositler, balçık oluşumunu önlemek için yaş işlemin sonunda eklenir. Biyositler aynı zamanda kağıt hamuru ve kağıt sanayinde işlemler sırasında kullanılan malzemeleri korumak için kullanılır (Karsa ve Ashworth, 2002).

Aerosollerin oluştuğu su sistemlerinde *Legionella Pneumophila*'nın varlığıyla ilgili potansiyel sağlık riskleri çalışmalarla belirlenmiştir. Binalardaki sıcak ve soğuk su tesisatları *Legionella*'nın hızla çoğalma kaynaklarıdır. Böyle sistemlerde *Legionella*'nın hızla çoğalma riski, iyi sistemlerin yapılmasıyla azaltılabilmesine rağmen, uygulamada çoğu sistemin gerekli ölçülere uymadığı ve onların yeniden düzenlenmesinin ekonomik olarak zor olduğu belirlenmiştir. *Legionella*'nın hızla çoğalma riskini azaltmak için, sürekli sistemler kullanım sırasında bir takım işlemlerle uygun hale getirilmiştir. En yaygın uygulama, sisteme klor (genellikle hipoklorit formunda) vermektir. Çoğu durumda bu işlem etkinlik sağlar. Bununla birlikte klorun kullanımı birçok sorunu da doğurur; klorun etkinliğinin pH'la değişmesi, yüksek miktarlardaki klorun su sistemlerinin inşasında kullanılan malzemeleri aşındırması gibi (Karsa ve Ashworth, 2002).

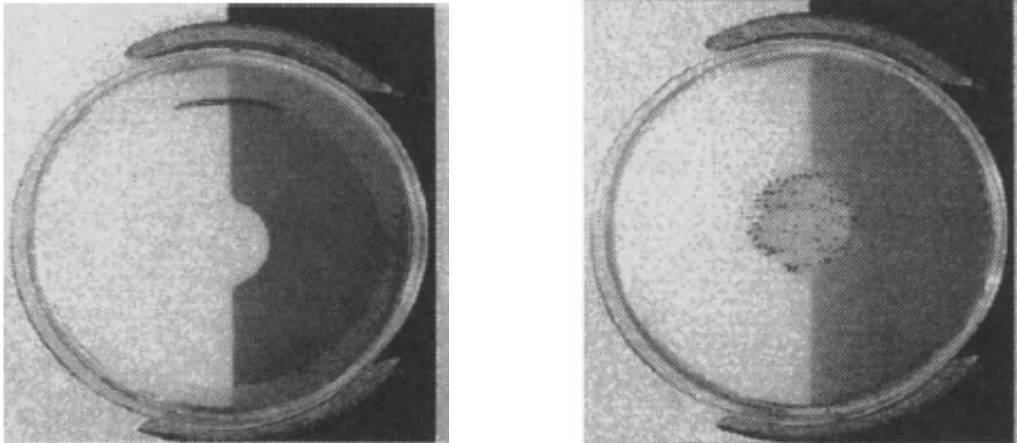
Su bazlı boyalar ham madde, üretim ve saklandığı şartlara bağlı olarak mikrobiyolojik etkilere ve çürümeye karşı daha dayanıksızdır. Mikrobiyal bulaşmalar bu ürünlerde viskozite azalması, pH değişimi, gaz açığa çıkması, kötü koku oluşumu ve yüzeyde gözle görülür şekilde değişikliklere neden olur. Bunlardan başka, renk kaybı, üretim formülünün değişmesi ve ürünün müşteri tarafından kabul edilmemesi gibi sonuçlar doğurabilir. Bu problemleri ortadan kaldırmak için etkin biyositlerin derişiminin artırılarak kullanılması bile yetmez. Bunun yerine, biyosit üreticilerinin yardımıyla üretim aşamalarını mikrobiyolojik açıdan dikkatlice değerlendirmek gerekir. Üretim

alanının temizliğindeki gelişmeler, alanla ilgili olası iyileştirmeler, biyosidal ürünlerle yıkama vb., sorunları gidermede yardımcı olacaktır (Karsa ve Ashworth, 2002).

Yüzey kaplamaları yapısal malzemelerin performansını ve kullanım ömrünü artırmak için uygulanır. Su bazlı kaplamalarda bir değişiklik, özellikle bu koruyucu malzemelerin kimyasal bileşimlerinin değişimi mikrobiyal saldırılardan kolaylıkla etkilenir hale gelmelerine neden olur. Biyositler, bu malzemelerin etkinliklerini artırmak için kaplamanın içine veya yüzeye yakın kısımlarına eklenmelidir (Karsa ve Ashworth, 2002).

Polivinilklorür (PVC) ve diğer polimerlerde mikrobiyositlerin kullanımı için iki temel yaklaşım vardır. Bunlardan klasik yaklaşımda çabuk bozunabilen plastik malzemenin korunması ön planda iken diğer yaklaşımda biyosidal yüzeylerin oluşturulması amaçlanmaktadır. PVC, poliüretan ya da silikon gibi belirli plastik malzemelerde, renk değişimi veya mekanik dayanımının azalması gibi belirtiler mikroorganizmalar tarafından kolayca bozunmaya uğrayabildiklerini göstermektedir. Bu mikrobiyal etkilerin temel nedeni, stabilizör veya antioksidan gibi katkı maddelerinin yanı sıra malzemenin plastikleştirici içeriği de olabilir.

Plastik malzemeler, etkin bir fungusidin yardımıyla mikrobiyal saldırılara karşı korunabilir. Fungusitler plastikler üzerinde mantarların gelişmesini ve çoğalmasını önleyen maddelerdir (Karsa ve Ashworth, 2002).



Şekil 5.1 Plastik malzemedeki fungusit etkinliği; fungusitli (solda), fungusitsiz (sağda)

Metal çalışma sıvıları, birçok üretim sanayinde makinelerin akıcı şekilde çalışmasında çok önemlidir. Metal çalışma sıvıları genellikle üç amaç için kullanılır. Bunlar; iki metal parça arasındaki sürtünmeyi azaltmak, ısınan parçaları soğutmak ve kesme



işlemleri sonucu oluşan metal tozlarını uzaklaştırmaktır. Bu sıvılar, uygulamalarda hem bakterilerin hem de mantarların saldırılarına uğrarlar. Bu nedenle metal çalışma sıvıları mikroorganizma saldırılarına karşı etkin bir formüle sahip olmalıdır. Geniş ölçekte antimikrobiyal etkinlik sağlamak için bakterisit ve fungusitlerin bir karışımı ya da bakteri ve mantarlara karşı etkili olan geniş spektrumlu bir biyosit kullanılmalıdır (Karsa ve Ashworth, 2002).

Suya mikroskop altında bakıldığında, suyun pek çok mikrobiyolojik canlıının gelişip çoğalabildiği bir sıvı olduğu görülür. Bu organizmalar bakteriler, mantarlar ve alglerdir. Alglerin hem yararları hem de zararları olabilir. Yararları arasında şunlar sayılabilir:

- Japonya, Çin, Hawaii ve Filipinler’de gıda maddesi (özellikle deniz algleri) olarak,
- Agar-agar üretiminde,
- Farmasötik ve kozmetik sanayinde kullanılır.

Zararları arasında ise yüzme havuzlarında çoğalmalarının can sıkıcı ve rahatsız edici olması, filtre sistemlerini tıkamaları ve toksik olabilmeleri sayılabilir. Bunun için soğutma suyu kulelerinde ve yüzme havuzlarında algisitler kullanılır (Karsa ve Ashworth, 2002).

Kişisel bakım ürünlerinde (kozmetik ürünleri, saç ve cilt bakımı ürünleri, losyonlar, kremler vb.), tuvalet temizliğinde kullanılan ürünlerde (antibakteriyel tuvalet sabunları, el ve yüz sabunları vb.) ve evsel temizlik ürünlerinde kullanılan çeşitli koruyucu maddeler mikrobiyal bozunmalara karşı kullanılmaktadır (Karsa ve Ashworth, 2002).

### **5.3.3. Biyositlerin Sınıflandırılması**

Karsa ve Ashworth’e (2002) göre biyositler beş gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

- Bakteriostatlar: Cilt ve yüzeylerdeki bakterileri kontrol etmek için.
- Bakterisitler: Bakteriyel bozunmalardan korumak için.
- Fungusitler: Mantarların saldırılarından ve bozundurmalarından korumak için.
- İnsektisitler: Böceklere karşı korumak için.
- Algisitler: Algere karşı korumak için.

May ve Jones’a (2006) göre mikrobiyal çoğalmalara karşı etkin olan biyositlerin beş temel türü vardır. Bunlar:

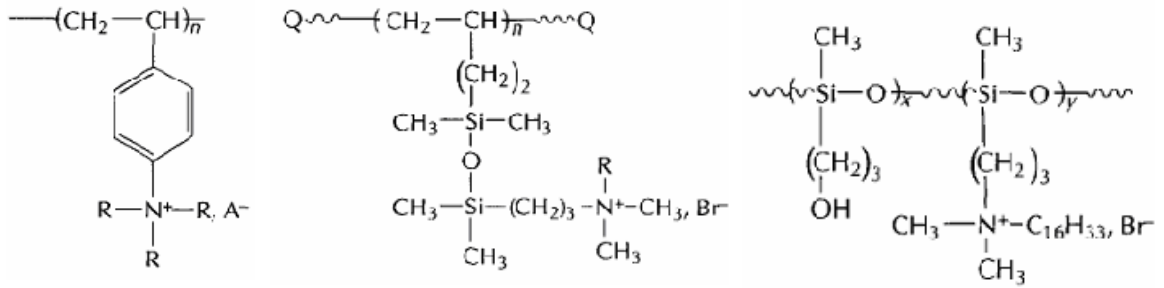
- § Kuaterner amonyum bileşikleri,
- § Aminler,
- § Klorofenoller,
- § Fenoksitler,
- § Metallerdir.

Kimyasal ya da biyolojik anlamda zararlı olan mikroorganizmaların oluşma ve çoğalmalarını engellemekte kullanılan biyosidal polimerlerle ilgili araştırmaların literatürdeki yeri henüz çok yenidir. Zararlı organizmalarla mücadelede organokalay bileşikleri, bromlanmış salisilanilitler, merkaptanlar, biyosidal polimerler, civa, bakır ve arsenik bileşikleri, tribütil kalay, hipoklorit ve klorür bileşikleri gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Worley ve Sun'a (1996) göre bu türdeki kimyasal maddelerden olan biyosidal polimerler beş grupta incelenmektedir. Bunlar:

1. Polimerik kuaterner amonyum malzemeler,
2. Polimerik fosfonyum malzemeler,
3. Halojenlenmiş poli(stiren-divinil benzen) sülfonamidler,
4. Polimerik N-halaminler,
5. Diğer polimerik biyosidal malzemelerdir.

### **5.3.3.1. Polimerik Kuaterner Amonyum Malzemeler**

Bu alanda *Poli quat*lar olarak bilinen polimerik kuaterner amonyum malzemeler, en dikkat çekici biyosidal polimer sınıfını oluşturmaktadır. Poli quatlarla ilgili genel yapılar Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Poli quat biyositler genellikle anyon değiştirici reçine formunda hazırlanır. Örneğin, Dowex 1-X8 gibi ticari bir kuaterner amonyum anyon değiştirici reçine, bütün değiştirici sitelerinin tam olarak kuaternizasyonunu sağlamak için etanolde dimetil sülfatla etkileştirilir. Potasyum iyodür ve elementel iyotla tepkimesinden sonra biyosidal özellikteki triiyodüre dönüştürülür (Şekil 5.2, 1. yapı). Alternatif olarak, poli quatlar aşılama işlemleri kullanılarak hidroksi-teleklik polibütadienden poliüretan kaplamalar (Şekil 5.2, 2. yapı) ya da birincil alkol gruplarıyla polisiloksanlar (Şekil 5.2, 3. yapı) şeklinde sentezlenebilirler (Worley ve Sun, 1996).



$\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}_3^-$        $\text{R} = \text{Alkil grubu (C}_8\text{-C}_{16}\text{)}$

$\text{R} = \text{Alkil grubu}$        $\text{Q} = \text{OH, poliüretan}$

1

2

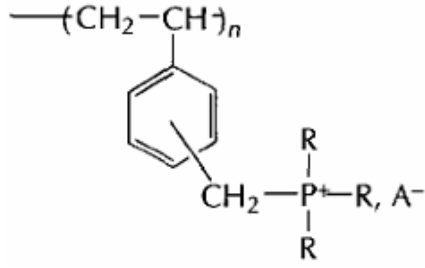
3

Şekil 5.2 Polimerik kuaterner amonyum biyosidal malzemelerin genel yapıları

### 5.3.3.2. Polimerik Fosfonyum Malzemeler

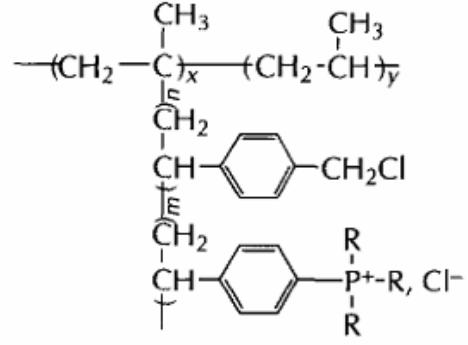
Polimerik fosfonyum malzemeler, bir önceki kısımda açıklanan polimerik kuaterner amonyum tuzlardakine benzer şekilde pozitif yüklü kuaterner fosfor parçacıkları içerir. Bu polimerlerin bazılarının genel yapıları Şekil 5.3'te verilmiştir (Worley ve Sun, 1996).

Şekil 5.3'teki 4 nolu genel yapıdaki polimerler oda sıcaklığında, azot atmosferinde bir trialkilfosfinle klorometilstiren monomerinin tepkimesiyle hazırlanır. 5 nolu genel yapıdaki polimerler, foto-aşılınmış polipropilen filmler üzerine fosfonyum tuzlarının immobilizasyonu ile elde edilir. 6 nolu yapıdaki poliesterler, 180 °C sıcaklıkta 5-sülfoizoftalik asit dimetilester tetraalkil fosfonyum tuzu, etilen glikol, dimetil teraftalat, kalsiyum asetat dihidrat ve antimon trioksidin bir karışımının polimerleştirilmesinden sentezlenebilir. Şekil 5.3'te gösterilen 7 nolu genel yapıyı elde etmek için, polimerik fosfonyum tuzlar kondenzasyon işlemiyle pamuk liflerine (selüloz) bağlanmıştır (Worley ve Sun, 1996).

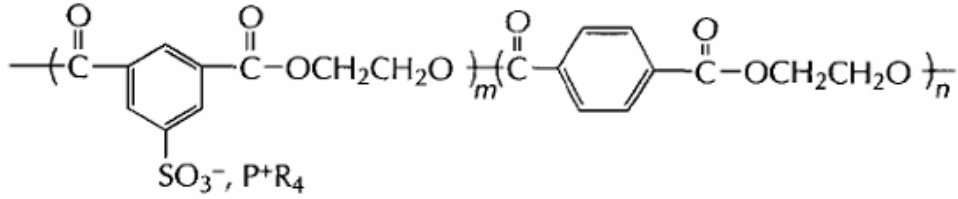


$A^- = \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$   
 $R = \text{Alkil grubu}$

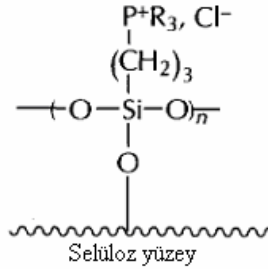
4



5



6

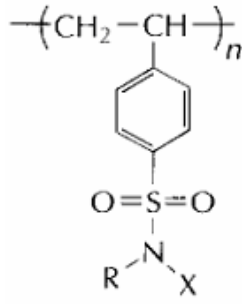


7

Şekil 5.3 Polimerik fosfonyum biyosidal malzemelerin genel yapıları

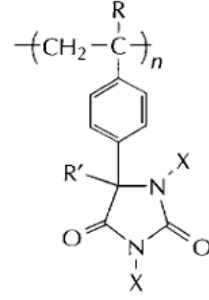
### 5.3.3.3. Halojenlenmiş Poli(stiren-divinil benzen) Sülfonamitler

Şekil 5.4'te 8 nolu yapı ile gösterilen halojenlenmiş poli(stiren-divinil benzen) sülfonamitler diğer bir biyosidal polimer grubudur. Amberlyst veya Dowex ticari adları ile bilinen sülfolanmış çapraz bağlı polistiren katyon değiştirici reçineler, yeterince halojenlenmiş biyosidal polimer reçinelerini üretmek için klorosülfonik asitle ve daha sonra reçine üzerinde sülfonamitleri oluşturmak için amonyakla etkileştirilir. Halojenlenme adımı, serbest halojen içeren sulu çözeltinin reçineyi içeren bir kolon boyunca akmasıyla gerçekleştirilebilir (Worley ve Sun, 1996).



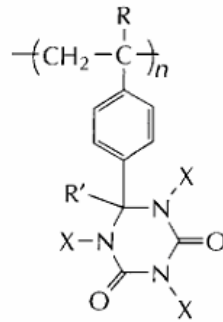
X = Cl, Br  
R = H, Na, Cl, alkil grubu

8



X = Cl, Br  
R = H, CH<sub>3</sub>  
R' = Alkil grubu

9



X = Cl, Br  
R = H, CH<sub>3</sub>  
R' = Alkil grubu

10

Şekil 5.4 Polimerik N-halamin biyosidal malzemelerin genel yapıları

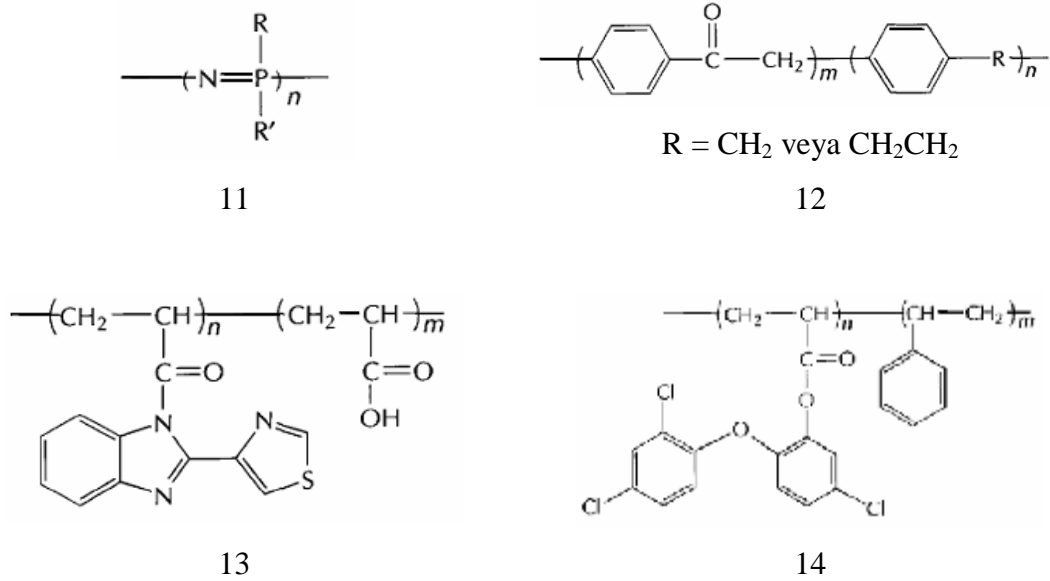
#### 5.3.3.4. Polimerik N-halaminler

Polimerik N-halaminler, monomerik N-halamin biyosidal bileşiklerin (N-halamin oksazolidonlar ve imidazolidinonlar) polimerleştirilmesi ile elde edilir. Şekil 5.4'te 9 nolu genel yapıdaki maddeler *polistiren hydantoin*lerdir. Suda çözünebilir N-halohydantoin monomerleri biyosit olarak özellikle yüzme havuzlarında ve kaplıcalarda yıllardır kullanılmaktadır. 9 nolu polimer molekülü, üç adımda ve yüksek verimle sentezlenebilir. Birinci adım Friedel-Crafts açillemesidir. Örneğin poli(4-vinilasetofenon) veya poli(4-isopropenilasetofenon), alüminyum klorür varlığında asetil klorür gibi bir asit klorür kullanılarak ticari polistiren veya poli( $\alpha$ -metilstiren) üzerinde oluşturulur. Yüksek sıcaklık ve basınçta potasyum siyanür ve amonyum karbonatlı sonraki tepkime hydantoin halkasını oluşturur. Son olarak, bir tepkime kabında ya da kolonda, serbest halojen içeren (klor veya brom) sulu çözelti ile etkileştirilerek N-halojenlenmiş polistiren hydantoin oluşturulur (Worley ve Sun, 1996).

10 nolu genel yapıdaki polimerler, *polistiren triazindion*lardır. Triklorosiyanat monomeri yıllardır kaplıca sularının dezenfeksiyonu ve diğer sağlık uygulamalarında serbest klor kaynağı olarak kullanılmaktadır. 10 nolu yapıdaki bu polimerler aynı zamanda ticari polistiren veya poli( $\alpha$ -metilstiren)'den sentezlenir. İlk basamak polistiren hidantoin sentezindeki ile aynıdır. Oluşan polistiren keton, polistiren triazintiyon oluşturmak için kuru HCl varlığında ditiyobiüretle tepkimeye sokulur. Tiyon, bazik ortamda hidrojen peroksit kullanılarak ketona yükseltgenir. Halojenlenme, polistiren hidantoinde olduğu gibi gerçekleştirilir (Worley ve Sun, 1996).

### 5.3.3.5. Diğer Polimerik Biyosidal Malzemeler

Şekil 5.5'te 11 ve 12 nolu yapılar sırasıyla suda çözünür fosfazen yüksek polimerlerine ve poliketonlarına aittir. 13 ve 14 nolu yapılar ise benzimidazol, polieter-poliester kopolimerlerini göstermektedir (Worley ve Sun, 1996).



Şekil 5.5 Diğer polimerik biyosidal malzemelerin genel yapıları

### 5.4. Biyosidal Polimerlerin Kullanım Alanları

Biyosidal polimerler, mikroorganizmalara karşı etkin olmalarından dolayı şu alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır:

-Sulardaki mikroorganizmaların giderilmesi amacıyla filtre üretiminde,

- Sağlık alanında ve hijyenik malzemelerin üretiminde (Cerrahi işlemlerde kullanılan eldivenler, elbiseler ve steril bandajlar, merhem ve jeller, sporcular için mantar önleyici çoraplar gibi),
- Tekstil ürünlerinde,
- Boya sanayisinde (özellikle su bazlı boya üretiminde),
- Metal ve ahşap gibi yüzeylerin mikrobiyal bozunmalarını önlemek amacıyla yüzey kaplamalarında,
- Kağıt ve gıda sektöründe,
- Petrol ürünlerinin korunmasında,
- Kozmetik ve saç bakım ürünlerinin üretiminde.

### **5.5. Biyosidal Polimerlerle İlgili Yapılan Çalışmalar**

Kenawy ve arkadaşları (1998), poli(glisidil metakrilat)'ın kimyasal modifikasyonu ile antibakteriyel aktiviteli polimerleri sentezlemişlerdir. Elde ettikleri polimerler mantarlar kadar gram negatif (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sp.* ve *Salmonella typhae*) ve gram pozitif (*Bacillus subtilis* ve *B. cereus*) bakterilerin gelişimini engellemiştir.

Gu ve arkadaşları (2006), serbest radikal polimerizasyon süreciyle poliakrilonitril-co-3-alil-5,5-dimetilhydantoin (Cop7-1)'i sentezlemişlerdir. PAN fiberlerin iyi bir antibakteriyel özellik gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Vogl ve arkadaşları (2005), malzemelerin korunması için bisiklik amin ve türevlerinden geniş spektrumlu yeni bir bakterisit sentezlemişlerdir.

Grapski ve Cooper (2001), bir seri kuaternize poliüretanın *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı biyosidal etkinliklerini incelemişlerdir.

Böttcher ve arkadaşları (1999), modifiye edilmiş silika filmlere katılmış biyositlerin (benzoik, sorbik ve borik asit) salınımını, salınım hızlarını, bu hızların *Escherichia coli*, *Lactobacillus plantarum* ve *Penicillium sp.* gibi mikroorganizmaların büyümesi üzerine etkilerini araştırmışlardır.

Panangala ve arkadaşları (1997), suda çözünmez iki yeni polimerik maddenin bir biyosidal filtre uygulamasında, akan sulardaki rotavirüsleri gidermedeki etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Bu iki polimer, ticari polistirenden hazırlanan polistiren hydantoin'in N-kloro ve N-bromo türevleridir.

Laopaiboon ve diğeri (2002), bir kuarterner amonyum biyosit olan didesildimetilamonyum klorür (DDAC)'ün laboratuvar ölçeğinde dönen biyolojik temasçılar (RBC) üzerine etkisini çalışmışlardır.

Ettorre ve arkadaşları (2003), 5-kloro-2-metil-4-isotiazolin-3-on (CMI) ve 2-metil-4-isotiazolin-3-on (MI) ile kozmetik ürünlerinin korunması konusunda çalışmalar yapmışlardır.

Rusin ve arkadaşları (2003), kütlece (w/w) % 2.5 gümüş (Ag) ve % 14 çinko (Zn) iyonları içeren zeolit seramik kaplamalı paslanmaz çelik yüzeyler tarafından *Legionella pneumophila*'nın indirgenme hızını belirlemek için çalışmalar yapmışlardır.

Trombetta ve diğeri (2002), yaptıkları çalışmalarında altı ayrı 2E-alkenal [ (E)-2-hekzenal, (E)-2-heptenal, (E)-2-oktenal, (E)-2-nonenal, (E)-2-dekenal ve (E,E)-2,4-dekadienal ]'in antibakteriyel etki mekanizmalarını araştırmışlardır.

Laopaiboon ve arkadaşları (2001)'nin yaptıkları başka bir çalışmada, laboratuvar ölçeğinde dönen biyolojik temasçılar (RBC) ve bunların bileşen biyofilmlerinin performansı üzerine isotiazolon biyosidin (Kathon WT) etkisini araştırmışlardır.

Poole (2002), bakteriyel biyosit mekanizmaları ve antibiyotik direnci üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir.

Grobe ve diğeri (2002), klor, glutaraldehid, 2,2-dibromo-3-nitropropionamid (DBNPA), ve bir alkil dimetil benzil amonyum bileşiği (ADBAC) tarafından öldürülen *Pseudomonas aeruginosa*'ya dirençli suni biyofilmler oluşturmak için aljinat jel küreciklerinde tutuklanması konusunda bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Szostak-Kotowa (2004), tekstil ürünlerinin kolayca mikroorganizmaların saldırılarına uğrayabildiği, bunların korunması için çevresel fiziki şartların denetlenmesi ve biyositlerle etkileştirilmeleri konusunda çalışmışlardır.

Davoren ve Fogarty (2005), fenolik esaslı dezenfektanların ekotoksikolojik etkilerini değerlendirmişlerdir.

Sondi ve Salopek-Sondi (2004), gram-negatif bakteri olarak *E. Coli*'ye karşı gümüş nano parçacıklarının antimikrobiyal etkinliğini araştırmışlardır. Bu parçacıkların etkin bir bakterisit olduğunu yaptıkları çalışma ile göstermişlerdir.

Cloete (2003), bakterisitler ve antibiyotiklere karşı bakteriyel direncin temelleri ve mekanizması konusunda çalışmışlardır.

Kobayashi ve Okamura (2002), tribütül kalay oksit (TBTO)'in bir biyosit olarak denizle ilgili kirlilik giderici boyalarda kullanıldığı, bu maddenin özellikle deniz suyu ve deniz sediment ekosistemlerindeki toksik etkileri üzerine çalışma yapmışlardır. Ayrıca



çalışmalarını, TBTO ile karşılaştırmalı olarak alternatif ve/veya yeni antifoling biyositlerin toksitesi konusunu bir biyolojik yöntemle desteklemiştir.

De Souza ve Gaylarde (2002), ahşap yüzeylerin verniklenmesinde piridin esaslı bir biyosid (2,3,5,6-tetrakloro-4{metilsülfolil}-piridin)'in eklenmesiyle vernik tabakasının hasarını yaklaşık % 62 oranında azalttığını belirlemiştir.

Voulvoulis ve diğerleri (2002), akuatik çevrelerde organokalay atıkları ve zararları, kullanımının askıya alınması, tribütikalay (TBT) boyalarına alternatif bakır esaslı organik biyositlerin etkinliğinin artırılması konusunda çalışma yapmışlardır.

Leeming ve arkadaşları (2002), fotoproses (fotoğrafçılıkta kullanılan) çözeltilerinin mikrobiyal çoğalma için ideal bir ortam oluşturduğunu ve biyosit koruması gerektirdiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında, hidrofobik boncuklarda tutuklanmış isotiazolin-3-on biyosidal reaktiflerin tekrarlı sistemlerde antimikrobiyal denetimi sağladıklarını göstermişlerdir.

Edge ve diğerleri (2001), mikrobiyal bozunmaları önlemek için kaplama malzemelerine film biyositlerin katılması gerektiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında, tipik kaplama biyositlerinin modifiye edilmiş silika kafeslere yerleştirilebildiğini göstermişlerdir. Çalışmalarında, böylesi kapsüllerde tutulan biyosidin daha uzun süre etkili olduğunu göstermişlerdir.

Kumar ve Münstedt (2005), gümüş yüklü poliamit kompozit sisteminden düzenli ve uzun süreli, çok kullanışlı antimikrobiyal bir tür olan gümüş iyonu ( $Ag^+$ ) salınımı konusunda bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Chen ve arkadaşları (2004), N-klorlanmış polimerik kürecikler ve poli quat küreciklerin biyosidal etkinlikleri arasında bir karşılaştırma çalışması yapmışlardır.

Sun ve Sun (2001), yeni bir vinil hidantoin monomeri olan 3-(4'-vinilbenzil)-5,5-dimetilhidantoin'i sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Bu monomerin homopolimeri ve vinil asetat, akrilonitril ve metil metakrilat gibi yaygın akrilik ve vinil monomerleri ile kopolimerlerini de sentezlemişlerdir. Çalışmada, ilgili kopolimerlerin halojenlenmiş ürünlerinin *Escherichia coli*'ye karşı güçlü antibakteriyel özellikler gösterdiği, antibakteriyel özelliklerinin uzun ömürlü olduğu ve rejenere edilebilirliği de ortaya konulmuştur.

Makal ve arkadaşları (2006), yarı florlanmış ( $-CH_2OCH_2CF_3$ ) ve 5,5-dimetilhidantoin gruplarını içeren poliüretanları (PU) sentezlemişler ve polimerik yüzey koruyucusu olarak kullanmışlardır.

Brill ve diğeri (2006), yaptıkları çalışmada, katyonik aktif bileşiklerin (benzalkonyum klorür, klorheksidin diglukonat ve oktenidin dihidroklorür) farklı çoğalma şartlarındaki *S. aureus* ve *P. aeruginosa* kültürlerine etkisini araştırmışlardır.

Seçkin ve arkadaşları (1997), yaptıkları çalışmada polivinilpiridinyum tuzlarını bir kil ortamına tutturmuşlar ve sonrasında bu yapının antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Kil-polivinilpiridinyum yapısı, kile kovalent olarak bağlı  $\gamma$ -metakriloksipropiltrioks silan'ın 4-vinilpiridinle kopolimerizasyonu ve son olarak da benzil halojenürlerle kuaternizasyonu sonucu elde edilmiştir. İmmobilize edilmiş bakterisinin *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel özelliklerinin belirlenmesi için yapılan süspansiyon testleri, piridinyum tuzlarının yüksek etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Codling ve diğeri (2005), kontak lens dezenfeksiyon çözeltilerinde ticari olarak kullanılan polikuaternyum-1 (PQ-1) ve myristamidopropil dimetilamin (MAPD) biyositleri üzerine bir çalışma yapmışlardır.

Kenawy ve arkadaşları (2006), sağlık uygulamalarında en ciddi komplikasyonlardan birinin, mikrobiyal bulaşmanın olduğu tıbbi aygıtların kullanımı ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB)'i kullanarak vinilbenzil klorür (VBC)'ün hem 2-kloroetil vinil eter (CEVE) hem de metilmetakrilat (MMA) ile çapraz bağlı kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Çalışmalarının devamında çapraz bağlı bu kopolimerleri, trifenilfosfin ve trietilamin'le kuaternize ederek modifikasyon işlemi uygulamışlardır. Modifiye edilen kopolimerlerin antimikrobiyal özelliklerini, çeşitli mikroorganizmalara (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium oxysporum* ve *Candida albicans*) karşı test ederek belirlemişlerdir.

Jiang ve diğeri (2005), bir dizi farklı kuaterner amonyum grubu içeren çapraz bağlı polistiren sentezlemiş ve koloni sayım yöntemiyle *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)'a karşı antibakteriyel etkinliklerini araştırmışlardır.

Lu ve diğeri (2007), dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA)'ın sırasıyla benzil klorür (BC), bütil bromür (BB), dodesil bromür (DB) ve hekzadesil bromür (HDB) ile kuaternize ederek dört ayrı kuaternize amonyum monomer tuzunu ve polimerlerini sentezlemişlerdir. Bakteriyel etkinlikleri ise gram-pozitif bakteri (*S. aureus*) ve gram-negatif bakteri (*E. coli*)'ye karşı, sırasıyla minimum bakterisid derişim (MBC)\* değerleri ve inhibisyon zon çaplarının\*\* saptanmasıyla değerlendirilmiştir.

\* Minimum bakterisid derişim (MBC): Bir maddenin, bakteri hücrelerinin % 99.9'unu öldüren en düşük derişimidir (Kayser vd., 2002).

\*\* İnhibisyon zon çapları: Agarda difüzyon testi uyarınca jeloz besiyeri üzerine incelenecek suş yayılarak ekilir. Daha sonra kemoterapötik emdirilmiş diskler besiyeri yüzeyine yerleştirilir. İnkübasyondan sonra, suşun özelliğine göre, antibiyotik diskleri çevresinde farklı çapa sahip üreme inhibisyon zonlarının oluşup oluşmadığı incelenerek, suşun antibiyotiklere karşı özelliği saptanır. Hiç üreme inhibisyon zonu olmaması suşun o antibiyotiğe dirençli olduğunu gösterir. Üreme inhibisyon zonu çapıyla log<sub>2</sub> MIC (minimum inhibitör derişimi) arasında doğrusal bir ilişkinin olması bu testin çıkış noktasıdır (Kayser vd., 2002).

Agarda difüzyon deneyi: "Disk difüzyon deneyi" olarak da adlandırılan bu deney ile bir bakteri suşunun çeşitli antimikrobiyal maddelere duyarlılığı saptanır. Bu deney sonucunda oluşan üreme inhibisyon zonlarının çap ölçülerine göre, bir suş ilgili antibiyotiğe "duyarlı", "dirençli" veya "orta duyarlı" olarak nitelendirilir (Kayser vd., 2002).

### **5.6. Biyosidal Polimerlerin Özellikleri**

Worley ve Sun'a (1996) göre, ideal biyosidal polimerlerin en azından aşağıda verilen karakteristik özelliklere sahip olması gerekir:

- Kolaylıkla ve pahalı olmayacak şekilde sentezlenebilmelidir.
- Kullanılması düşünülen alandaki sıcaklıklarda dayanıklı ve uzun süreli kullanımlar için kararlı bir yapıya sahip olmalıdır.
- Suda çözünür olmaması gerekir (özellikle sudaki mikroorganizmaların gideriminin de kullanılması planlanıyorsa).
- Toksik ürünler salmamalı ve toksik ürünlere dönüşmemesi gerekir.
- Elle kullanıldığında tahriş edici ve zehirli olmamalıdır.
- Etkinliği kayb olduğunda veya azaldığında yeniden kullanılabilir hale getirilebilmelidir.
- Etkileşime başladığı andan itibaren geniş bir patojenik mikroorganizma spektrumuna karşı biyosidal özellik göstermelidir.

### **5.7. Biyosidal Maddelerin Etki Mekanizması**

Worley ve Sun'a (1996) göre, poli quatlar ve N-halamin polimerlerinin mikroorganizmalara karşı etkinliği sırasıyla suya serbest iyot ve klor salınımı ve bunların biyosit olarak hipoyodöz ve hipokloröz asit oluşturmaları şeklindedir. Serbest klorun, mikroorganizmaların hücre duvarlarını tahrip etmesi ve sonrasında hücrenin oksitlenmesi şeklinde bir mekanizmayla işleyen mükemmel bir biyosit olduğu bilinir.

Worley ve Sun'a (1996) göre, poli quat parçacıklar içeren poliüretan ve polisiloksan filmlerin biyosidal etkinliğinde kabul gören yaklaşım mikroorganizmaların hücre zarları ile doğrudan temasıdır. Biyosidal kısım (kuaterner azot) herhangi bir şekilde bozunmadan polimerik filmde difüzyonlanır.

Prescott vd. (1999), antibakteriyel maddelerin değişik yollarla hedef organizma üzerinde etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Hücre duvarı, protein ve nükleik asit sentezinin inhibe edilmesi, hücre zarının bozundurulması ve metabolik tepkimelerdeki bileşiklerin sentezinin engellenmesi bu yollardan bazılarıdır.

### **5.8. Su Ekosistemleri ve Algler**

Sucul ortamlarda organik madde sentezleyen temel üreticiler fitoplankton veya mikroalg türleridir. Mikroalgler alışlagelmiş karasal bitkilerden daha karmaşık karbon molekülleri oluşturur. Çeşitli kaynaklardan gelen besin maddelerini (nutrient) bünyelerine alırlar ve bir ışık kaynağı yardımıyla (güneş veya lamba gibi) bunları yaşamsal aktiviteleri için gerekli kompleks moleküller halinde birleştirirler (Cirik ve Gökpinar, 2006).

Mikroalgler son derece zengin, karbonhidrat ve özellikle yağ asidi içeriğine sahiptirler. Besin değeri yüksek olan bu organizmalar sucul komüniteler için makronutrient, vitamin ve iz elementlerin en önemli kaynağıdır. Aynı zamanda balık ve omurgasızlarda renklenmenin gelişmesinde gerekli olan temel pigmentleri sağlarlar. Dolayısıyla mikroalglerin sucul ortamlardaki temel organik üreticiler olmaları, yüksek besin değerine sahip olmaları, besin döngüsünde önemli bir role sahip olmaları, bunların ekolojik, fizyolojik ve biyokimyasal özelliklerini çalışmak için yeterli nedenlerdir (Cirik ve Gökpinar, 2006).

Gerek doğal ortamda gerekse laboratuvar koşullarında kültürleri yapılan deniz alglerinin ekonomideki önemi büyüktür. Bu önem onların çok çeşitli alanlarda kullanılabilmesinden ileri gelmektedir. Örneğin, besin kaynağı olarak kullanılmaları, bunun yanı sıra arıtma ünitelerinde ve akuakültür sistemlerinde en önemli basamağı

teşkil etmeleri sayılabilir. Kök, gövde ve yaprak farklılaşması göstermeyen bitkiler (*Thallophyta*) grubunda yer alan algler, hücre yapıları ve içerdikleri pigment maddelerine göre gruplara ayrılıp, uluslararası adlandırma kurallarına göre adlandırılır (Cirik ve Gökpınar, 2006).

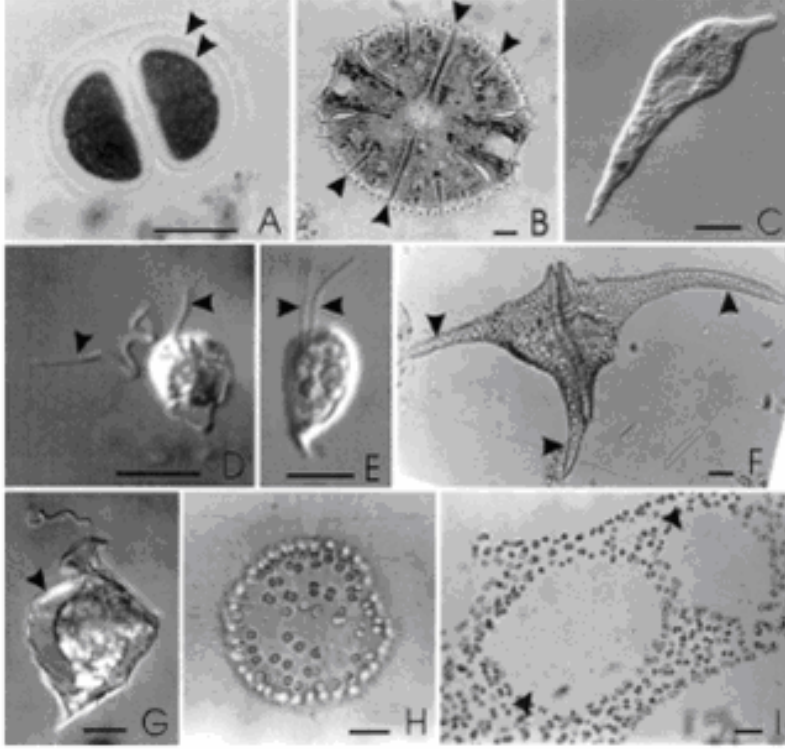
İçerdikleri pigmentlere göre algler temel olarak şu bölümlere ayrılmaktadır:

- I *Cyanophyta* (Mavi-Yeşil Algler)
- I *Euglenophyta* (Yeşil-Kırmızı Algler)
- I *Pyrrophyta* (Ateş Rengi Algler)
- I *Chrysophyta* (Altın Sarısı Algler)
- I *Chlorophyta* (Yeşil Algler)
- I *Phaeophyta* (Kahverengi Algler)
- I *Rhodophyta* (Kırmızı Algler)

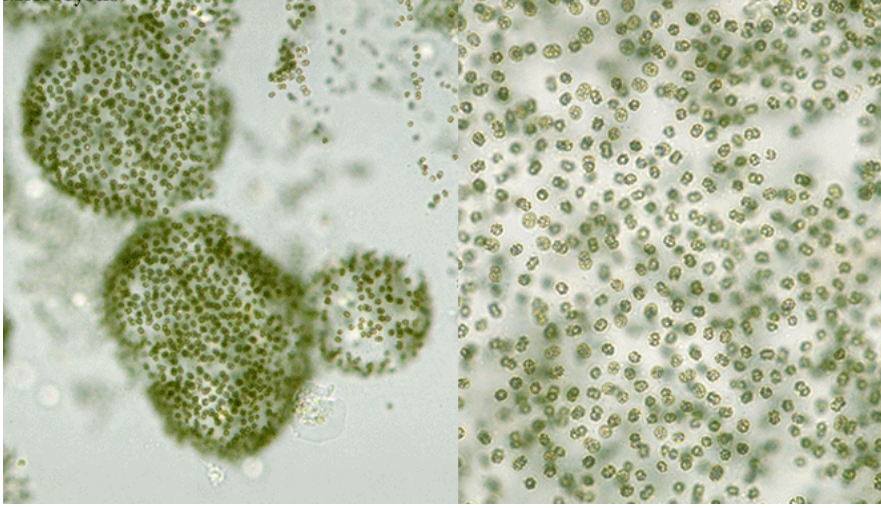
Doğal dengenin korunduğu bir çevrede, alglerin sucul ortamlarda ne kadar önemli bir yere sahip olduğu vurgulanmıştı. Ancak çeşitli kirletici etkenlerle doğal dengenin bozulduğu, besleyici tuzlar bakımından zengin, sıcaklığın da fazla olduğu ortamlarda ilkbahar, yaz veya sonbahar aylarında planktonik canlıların aşırı çoğaldığı görülür. Denizlerde bir veya birden fazla fitoplankton türünün çok çabuk çoğalması sonucu (litrede 1-100 milyon) suyun rengi kırmızı-kahverengi olur. Kırmızı su olayı dediğimiz bu olay İngilizce literatürde *red-tide* veya *red-water* olarak adlandırılır. Topografik (az derin körfez ve lagünler), meteorolojik (yağışlar, yüksek sıcaklık) ve oseanografik faktörler kırmızı su olayının görülmesinde belli başlı etkenlerdir. Kırmızı su olayının sebebi olan organizmalar genellikle tek hücreli olup, *Dinoflagellata* grubundan *Gonyaulax*, *Glenodinium*, *Peridinium* ve *Noctiluca* gibi cinslerdir (Cirik ve Gökpınar, 2006).

Planktonik organizmaların aşırı çoğalmasının sebep olduğu biyolojik olaylardan bir diğeri de deniz, göl ve göletlerde görülen su çiçeği ya da alg patlaması (Fleur d'eau veya Algal Bloom) olarak bilinen oluşumdur. Sulardaki besleyici tuzların artması sonucu bitkisel üretim, özellikle alg üretimi artar ve suyun yüzü mavi-yeşil bir renk alır. Gaz vakuelleri ve lipidleri olan organizmalar bir kitle halinde su yüzeyine çıkar ve birikirler. Su yüzeyi alglerle örtülür. Su çiçeği oluşmasına neden olan organizmalar genellikle *Cyanophyta* grubundan *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis*, *Oscillatoria* cinslerine ait türlerdir. *Diatomophyceae* üyelerinin de zaman zaman bazı göllerde su

çiçeği teşkil ettiği görülmüştür (Cirik ve Gökpınar, 2006). Çeşitli alg türlerine ve alg patlamalarına neden olan *Microcystis* cinsine ait mikroskop görüntüleri sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.6 Tatlı su alglerinin tek hücreli ve koloni yapıları, A. *Gloeocapsa* (cyanobacterium), B. *Micrasterias* (green alga, desmid), C. *Euglena* (euglenoid), D. *Ochromonas* (chrysophycean alga), E. *Pyrenomonas* (cryptomonad), F. *Ceratium* (dinoflagellate), G. *Strombomonas* (euglenoid), H. *Coelosphaerium* (cyanobacterium), I. *Dermatochrysis* (chrysophycean alga), (Wehr ve Sheath, 2003)



Şekil 5.7 *Microcystis*'lerde koloni oluşumu ve hücre yapıları

Su çiçeğinin rolü şüphelidir. Yararlıdır denilebilir. Çünkü zooplanktonlar (özellikle *Entomostraceae-Cladocea*) için besin kaynağıdır. Aşırı miktarda çoğalan algler ya doğrudan ya da yaşamlarını yitirdikten sonra ayrışarak zooplanktonik organizmaların gidasını oluşturur. Su çiçeği oluşumu zararlı da denilebilir. Çünkü fazla sayıdaki bu bitkisel organizmalar kuvvetli sıcak ve alçak basınçta çok çabuk ayrışır. Bu durum oksijen azalışına sebep verir ve balıklar ölür. Oksidasyon olaylarının hızlı bir şekilde geliştiği dip kısımlardan alınan balık örneklerinin ölü veya ölmek üzere oluşu oksijen azlığından olabildiği gibi, balık popülasyonundaki düşüşler toksik etkisi olan *Microcystis aeruginosa*'nın bolluğuna ve balık solungaçlarının yoğun alglerle tıkanmasına bağlanabilir (Cirik ve Gökpinar, 2006).

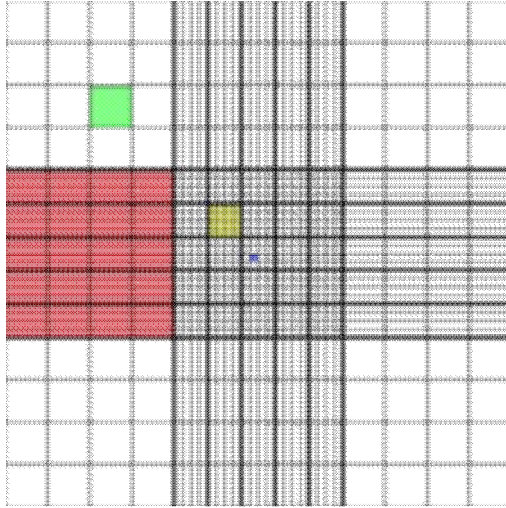
### 5.9. Alglerin Sayımı

Sucul ortamlardan toplanan ya da laboratuvarında hazırlanan kültür ortamlarındaki planktonik organizmaların miktarının belirlenmesi, ortam verimliliğini belirlediğinden önemlidir. Sayma, belli hacimdeki suda bulunan tüm plankton hakkında sayısal değerler elde etmek ya da planktonu oluşturan çeşitli gruplara ilişkin türlerin nicel durumlarını incelemek üzere yapılan işlemdir (Altuner vd., 1999).

Alg kültürlerindeki hücre sayısının bulunmasında ve büyümenin izlenmesinde kullanılan çeşitli sayma kamaraları mevcuttur. Bunlar arasında karelerin büyüklüğü, bunların sıralanışı, toplam derinlik, toplam hacim gibi değişkenlerde farklılıklar vardır. Dolayısıyla farklı sayma kamaraları farklı büyüklükteki ve şekildeki hücreler ile bunların farklı yoğunluktaki kültürlerini saymaya yarar (Cirik ve Gökpinar, 2006).

Sayma işlemi için çeşitli sayma yöntem ve araçları kullanılır. Sayım lamlarının (hemositometre) pek çok tipleri mevcuttur. Bu sayma kamaralarının hacmi 1 mL (Sedgwick-Rafter sayım kamarası) ile 0.1 µL (Thoma sayım kamarası) arasında değişebilir (Cirik ve Gökpınar, 2006).

Sayma işleminde kullanılan lamlardan, farklı ölçüm işlemlerinde esas alınan farklı büyüklüklerdeki kamaralar sırasıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Hemositometre alanı:

**Kırmızı** kare =  $1 \text{ mm}^2$ , 100 nL

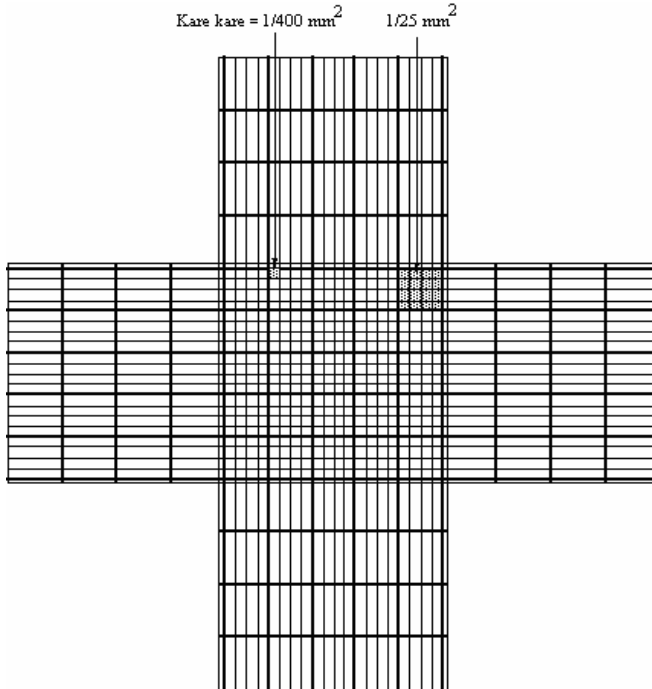
**Yeşil** kare =  $0.0625 \text{ mm}^2$ , 6.25 nL

**Sarı** kare =  $0.04 \text{ mm}^2$ , 4 nL

**Mavi** kare =  $0.0025 \text{ mm}^2$ , 0.25 nL

(0.1 mm derinlikte)

Şekil 5.8 Geliştirilmiş Neubauer tip sayma lamı kamaraları



Şekil 5.9 Thoma lamı yapısı (Cirik ve Gökpınar, 2006)



Sayımlar, her lamelin ortasından geçen bir hat boyunca lamelin bir kenarından diğer kenarına kadar mikroskobun her görüş alanındaki organizmaları kaydetmek suretiyle yapılır. Sayımları değerlendirmek için şu formül kullanılır:

$$Org / cm^2 = \frac{A}{F \cdot dxL} \quad (5.1)$$

Bu formülde:

A: Sayım sonucu bulunan organizma sayısı

F.d: Mikroskobun görüş alanı (cm)

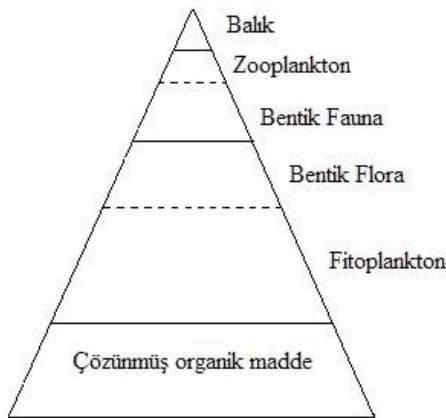
L: Sayım yapılan lamelin uzunluğu (cm)'nu göstermektedir (Altuner vd., 1999).

### 5.10. Sularda Ötrofikasyon

Ötrofikasyon kısaca durgun bir su ortamında, kanalizasyondan verilen aşırı azot ve fosfor etkisiyle fazlaca gelişen alglerin ölmeye başlamasıyla birlikte su ortamındaki oksijeni tüketerek kokuşmaya yol açmasıdır. Ötrofikasyon, su ortamını ekolojik ve ekonomik açıdan olumsuz etkiler (Deep Nature).

A) Ötrofikasyonun ekolojik açıdan olumsuz etkileri:

1- Su yataklarının ötrofik hale gelmesiyle bazı planktonik su altı ve su üstü bitkileri aşırı derecede çoğalmaktadır. Bunun sonucunda bazı türler aşırı derecede artmakta, ekolojik denge bozulmakta ve besin zinciri yoluyla bundan doğan hayat zarar görmektedir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Sulardaki besin piramidi (Cirik ve Gökpınar, 2006)

- 2- Ötrofik düzeyin artmasıyla balıkların beslendikleri organizmalar ve balık türleri azalmaktadır. Bu olumsuz etki ötrofikasyonun düşük seviyede olması durumunda görülür. İleri derece ötrofik hale gelmiş su sonucu zamanla su ortamında canlılara olumsuz etki yapabilecek kirleticiler aşırı derecede çoğalmaktadır. yataklarında balıklar da yaşamamaktadır.
- 3- Su yataklarının tabanında, taban çamurunun birikmesi
- 4- Bakteri sayısı anormal derecede artmaktadır.
- 5- Aşırı derecede çoğalan canlı organizmaların ayrışması sırasında su yataklarının alt tabakalarında aşırı oksijen tüketimi olmakta ve oksijensiz ortam oluşmaktadır.
- 6- Özellikle sahil kesimlerinde bitkiler, çamur oluşumunun hızlanması sonucu yok olmaktadır.
- 7- Su yüzeyi canlılara zehirleyici etki yapan mavi-yeşil alglerle kaplanmaktadır.
- 8- Aşırı derecede çoğalmış alglerin dalgaları kırması sonucu su yatağının atmosferden oksijen kazanımı azalmaktadır.
- 9- Sivrisinek ve böcek üremesinde artış olmaktadır.

#### B) Ötrofikasyonun içme suyu ve halk sağlığı açısından olumsuz etkileri:

- 1- Ötrofik düzey arttıkça daha fazla sayıda zararlı alg türü gelişmektedir.
- 2- Suyun renk, tat ve koku gibi özellikleri bozulmaktadır.
- 3- Fitoplankton, zooplankton ve bakteri gibi mikroorganizmaların sayısında aşırı derecede artışlar meydana gelmektedir.
- 4- Alg özellikli kompleks bileşikler meydana gelmektedir.
- 5- Sıcaklık tabakalaşması olan göllerin alt kısımlarında anaerobik ortamlar oluşmakta ve sudan  $CH_4$  (metan),  $H_2S$  (hidrojen sülfür) gibi oksijensiz ortam ayrışma ürünü gazlar çıkmaktadır.  $H_2S$  çürük yumurta kokusunda olup çevreyi rahatsız etmektedir.
- 6- Ötrofik seviye ilerledikçe su kaynağındaki amonyak artmakta, bu da zehirlenme ve guatr hastalıklarına yol açmaktadır.
- 7- Demir ve mangan derişimi artarak suyun renk ve tadını bozmaktadır.
- 8- Su iletim hatlarında asidik yapıya sahip olan  $CO_2$  (karbondioksit) nedeniyle hasarlar oluşmaktadır.
- 9- Kanser ve ülser hastalıklarında artış görülmektedir.
- 10- Alerjik hastalıklar artmaktadır.
- 11- Ortaya çıkan parazitler yeni hastalıklara yol açmaktadır.

### **5.11. Algisidal Maddeler**

Algleri öldürmekte ya da çoğalmasını engellemekte kullanılan maddelere algisit (algicide veya algaecide) denildiği daha önce belirtilmişti (Karsa ve Ashworth, 2002). Kimyasal algisitler, zararlı su çiçeklerini (algal bloom) denetlemek ve onların hem insanlar hem de yabani hayata olan etkilerini azaltmak için sıkça kullanılırlar (Hudnell vd., 2008). Bu maddeler de biyosidal maddelerde açıklanan özelliklere ve işlevlere sahip olmak zorundadır. Algisit madde seçiminde ve yönetiminde şunlara dikkat edilmesi gerekir:

- İnsan sağlığına olan etkilerinin,
- Çevreye olan etkilerinin,
- Toplumsal açıdan etkilerinin iyi değerlendirilmesi gerekir.

## DENEYSEL TEKNİK

### 6.1. Giriş

Bu çalışmada, başlatıcı olarak 2,2'-azo-bis(izobutironitril) (AIBN) ve çözücü olarak benzen kullanılarak akrilonitril (AN) ve 4-vinil piridin (4VP) monomerlerinden, 70°C ta azot atmosferinde serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle AN-4VP kopolimeri sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimerde akrilonitril birimi üzerindeki nitril (-CN) yan grupları hidroksilamin hidroklorürün sulu çözeltisi kullanılarak amidoksim gruplarına dönüştürülmüştür (Pekel vd., 2000, Şahiner vd., 2000). Kopolimer zincirindeki diğer işlevsel yan grup olan piridin halkasının azot atomu farklı alkil halojenür bileşikleri kullanılarak kuaternize edilmiştir. Kopolimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli yöntemlerle belirlenmeye çalışılmıştır. FTIR, NMR ve TGA gibi analiz yöntemleri ile özellikleri belirlenen kopolimer örneklerine adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Bu işlem, belirli derişimlerdeki ağır metal çözeltilerinin ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$ ) amidoksimleştirilmiş kopolimerlerle belirli süre etkileştirildikten sonra, adsorplanmadan kalan metal iyonlarının miktarının belirlenmesine dayanmaktadır. Hazırlanan kopolimer ve türevlerinin algisit özelliğinin belirlenmesi için, sulu ortamda alg kültürleri hazırlanıp polimer örnekleri ile etkileştirilmiştir. Etkileşim sırasında da belirli zaman aralıklarında alg sayımı yapılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan bazı kimyasalların özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

### 6.2. P(AN/4VP) Kopolimerinin Sentezi

Akrilonitril/4-Vinil piridin (AN/4VP) kopolimerinin sentezi için gerekli olan monomerlerden 4VP, vakum damıtması yöntemiyle yeterli miktarda damıtılıp taze olarak kullanılmıştır. Damıtma sırasında damıtılmış 4VP bozunmaması için sıvı azot ortamında tutulmuştur. AN monomeri ise satın alındığı gibi kullanılmıştır.

AIBN, metil alkolde çözülüp kaynatıldıktan sonra yeniden kristallendirilmiştir. Kristaller süzülüp ayırt edilmiş ve etüvde 35 °C de kurutulduktan sonra ağzı kapaklı renkli şişede saklanmıştır.

Kopolimerdeki monomerlerin mol oranlarına bağlı olarak, toplam monomer miktarının % 0.1'i kadar AIBN tartılıp benzende çözülmüştür. Yine kopolimerdeki monomerlerin mol oranına bağlı olarak, hesaplanan miktarlarda monomerlerden alınıp başlatıcı çözeltisi ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Denemeler plastik kapaklı deney

tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Bu kapaklar şırınga iğnesi batırılabilir yumuşaklıktadır. Şırınga iğneleri yardımıyla tepkime sisteminden belirli süre azot gazı geçişi sağlandıktan sonra 70 °C'a ayarlanan sıcaklık denetimli su banyosuna yerleştirilip bekletilmiştir. Ön deneme çalışmalarında tepkimenin gerçekleşmesi için 45 dakikanın yeterli olduğu belirlenmiştir. Tüm sentez çalışmaları bu süreye göre gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneylerde kullanılan bazı kimyasal maddeler ve özellikleri

Bileşik Adı	Formül	Firma	Mol Kütle g mol <sup>-1</sup>	Yoğunluk g mL <sup>-1</sup>	Saflık (%)
4-Vinil piridin	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N	Aldrich	105,14	0,98	95
Akrilonitril	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	Merck	53,06	0,81	99
2,2'-Azo-bis(isobutironitril)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	Fluka	164,21		98
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Merck	78,11	0,88	99,5
n-Hekzan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Merck	86,18	0,66	95
Dimetilsulfoksit	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	Merck	78,13	1,10	99
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck	32,04	0,79	99,9
Hekzil bromür	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	Merck	165,08	1,18	98
Bütil bromür	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	Merck	137,03	1,27	98
Benzil klorür	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	Merck	126,59	1,10	99
Kloroform	CHCl <sub>3</sub>	Teknik	119,38	1,47	97
Poli(4-Vinil piridin)	-(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>n</sub> -	Sigma- Aldrich	160,000 (kütlece)		
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	40,00		97
Hidroksilamin hidroklorür	NH <sub>2</sub> OH.HCl	Sigma	69,50		99
Kadmiyum nitrat tetra hidrat	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Fluka	308,47		99
Bakır II nitrat tri hidrat	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Merck	241,60		99
Kurşun nitrat	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	331,21		99
Kobalt nitrat hekza hidrat	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	291,04		97
Çinko nitrat tetra hidrat	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Merck	261,44		98,5
Nikel nitrat hekza hidrat	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	290,81		99

70 °C ta 45 dakikalık süre sonunda elde edilen kopolimerler n-hekzan'a aktarılarak çöktürülmüştür. Hekzanda çöktürülen beyaz renkteki polimerik yapının, hekzandan süzülüp ayırt edildikten sonra kurutulması sırasında kararlı bir yapı göstermemesinden dolayı, polimerleşme tepkimesi sonrası elde edilen polimerik yapı dimetilsülfoksit (DMSO)'e aktarılarak çözülmüştür. Daha sonra damıtık su eklenerek çöktürülmüştür. Beyaz renkte ve farklı boyutlarda elde edilen kopolimer parçacıkları süzülüp ayırt edildikten sonra oda sıcaklığında ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Kapaklı renkli şişelere alınarak diğer işlemler için hazır hale getirilmiştir.

Çalışmada sentezlenen kopolimerlerin mol oranı bileşimi ve alınan monomer hacimleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Kopolimer örneklerinin monomer bileşim oranları ve bu oranlar için hesaplanan monomer hacimleri

Kopolimer besleme bileşimi (AN:4VP)	AN hacmi/mL	4VP hacmi/mL
3:1	14,9	8,0
2:2	10,0	15,9
1:3	5,0	23,9

### 6.3. P(AN/4VP) Kopolimerinin Amidoksimleştirilmesi

Amidoksimleştirme işlemi Pekel vd.'ne (2000) göre şu şekilde yapılmıştır: Farklı mol oranlarındaki kopolimerler için hesaplanan AN kütesinin iki katı kadar hidroksilamin hidroklorür tuzu tartılıp alınmıştır. Hidroksilamin hidroklorür tuzunun mol sayısı ile eşit mol sayısında olacak şekilde, gerekli sodyum hidroksit miktarı hesaplanmış ve tartılıp alınmıştır. Hidroksilamin hidroklorür ve sodyum hidroksit 50 mL damıtık suda çözülmüştür. Bu çözelti üzerine 2:2 oranındaki kopolimer örnekleri eklenip çalkalayıcı etüvde 50 °C sıcaklıkta 50 saat süreyle 120 U dk<sup>-1</sup> çalkalama hızında amidoksim dönüşümünün gerçekleşmesi sağlanmıştır. 50 saat sonra polimer parçacıkları süzülüp ayırt edilmiştir. Etil alkolle birkaç kez yıkandıktan sonra petride açık havada, daha sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Özellikle yüzey kısımları açık kahve-sarı renkli, farklı büyüklükteki parçacıklar kapaklı renkli şişelere alınarak adsorpsiyon işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Benzer işlemlerle 3:1 ve 1:3 oranındaki kopolimer örnekleri de amidoksimleştirilmiştir.

#### **6.4. P(AN/4VP) Kopolimerinin Kuaternizasyonu**

Kuaternizasyon işleminde, özgün AN/4VP kopolimer örnekleri ve amidoksim dönüşümü yapılmış örneklerden 0,5-1,0 g arası kısımlar alınmıştır. Bu örnekler geri soğutucu bağlantılı 100 mL hacmindeki rodajlı balonlara konulmuştur. 75,0 mL hacminde kloroform ve kuaternizasyon işleminde kullanılan hekzil bromür, benzil klorür ve bütil bromürden 8,5-10 mL arası kısımlar eklenerek 50 °C'a ayarlanmış su banyosunda 5 gün süreyle tepkimenin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda açık sarı-koyu kahve renkteki katı kısımlar süzülüp ayırt edildikten sonra belirli hacimlerde asetonla birkaç kez yıkanarak açık havada kurutulmuştur.

#### **6.5. Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) Kopolimerlerinin Ağır Metal İyonları ile Etkileşimleri ve Adsorpsiyonu**

Amidoksimleştirilmiş polimerik yapılar, uranil ( $UO_2^{2+}$ ) gibi radyoaktif element iyonlarının (Pekel ve Güven, 2003; Pekel vd., 2001; Kavaklı vd., 2004, Badawy vd., 2005; Şahiner vd., 1998; Choi ve Nho, 2000) ve  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  gibi eser düzeydeki ağır metal iyonlarının (Saeed vd., 2008; Zohuriaan-Mehr vd., 2004; Saliba vd., 2002; Kitamura vd., 2004) adsorpsiyonu ve geri kazanımı konusunda çok etkin olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sentezlenen ve amidoksim dönüşümü yapılan bu polimerik yapının  $UO_2^{2+}$  gibi radyoaktif bir iyonu ve  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  gibi metal iyonlarını tutması konusunda ön çalışmalar yapılmıştır. Ölçüm yöntemi nedeniyle  $UO_2^{2+}$  adsorpsiyonu çalışmalarının daha sonra yapılmasına karar verilmiştir. Ağır metal iyonlarının ön çalışmalarında belirlenen adsorplanma miktarlarına göre,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarının adsorplanma miktarı daha yüksektir. Hem bu nedenle hem de ölçümlerinin alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) yöntemi ile kolayca yapılabilmesinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarında  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonları seçilerek kullanılmıştır. Bu iyonların adsorpsiyonuna pH, derişim, sıcaklık ve adsorplayıcı miktarının etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetikleri de değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde, metal iyonu derişimini belirlemek için Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ve Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Merkezi Araştırma Laboratuvarı (Kimal)'ndaki sırasıyla Shimadzu AA-6300 model (Shimadzu Corporation, Japonya) ve GBC A4382 model (GBC Scientific, ABD) alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri kullanılmıştır.

### 6.5.1. pH Etkisi

Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimerinde ağır metal iyonu adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi deneylerinde, 6 M HCl ve 6 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH'ı 3-7 arasında değişen sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle ayrı ayrı her pH'da, derişimi  $250 \text{ mg L}^{-1}$  olacak şekilde 20'şer mL metal iyonu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere  $\sim 0,05 \text{ g}$  lık 2:2 oranındaki amidoksimleştirilmiş kopolimer örneklerinden konularak  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $150 \text{ U dk}^{-1}$  çalkalama hızındaki çalkalayıcı etüvde 24 saat süreyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda kopolimer süzülüp ayırt edilmiştir. Süzüntüdeki metal iyonları derişimi FAAS kullanılarak belirlenmiştir.

### 6.5.2. $\text{Cu}^{2+}$ İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, bir önceki başlıkta belirlenen pH değerindeki çözelti kullanılarak,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu derişimi  $100 \text{ mg L}^{-1}$  olacak şekilde 100 mL çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilere  $\sim 0,04 \text{ g}$  2:2 oranındaki amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimer örneği konularak  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $150 \text{ U dk}^{-1}$  çalkalama hızındaki çalkalayıcı etüvde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon başlatıldıktan sonra belirli zaman aralıklarında, belli hacimlerde örnek alınarak  $\text{Cu}^{2+}$  derişimi FAAS ile belirlenmiştir.

### 6.5.3. Derişim Etkisi

Adsorpsiyon üzerine metal iyonları derişimi etkisi için, belirlenen pH'da  $20\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$  arasında değişen derişimlerde 20'şer mL metal iyonu çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere  $\sim 0,05 \text{ g}$  lık 2:2 oranındaki amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimer örneklerinden konularak  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $150 \text{ U dk}^{-1}$  çalkalama hızındaki çalkalayıcı etüvde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonra kopolimer süzülerek ayırt edilmiştir. Dengedeki metal iyonu derişimleri FAAS ile ölçülmüştür.

### 6.5.4. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi için, belirlenen pH'da,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişiminde ve 20 mL hacminde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere  $\sim 0,03 \text{ g}$  2:2 oranındaki amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimer örneği konularak  $150 \text{ U dk}^{-1}$  çalkalama hızındaki çalkalayıcı etüvde  $25$  ve  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklar için adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonra kopolimer süzülerek ayırt edilmiştir. Dengedeki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu derişimi FAAS ile ölçülmüştür.



### **6.5.5. P(AN/4VP) Kopolimeri Kütlesinin Etkisi**

P(AN/4VP) kopolimeri kütlesinin etkisi çalışmalarında, belirlenen pH'da 100 mg L<sup>-1</sup> derişiminde ve 20 mL hacminde metal iyonu çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere ~ 50-300 mg arasında değişen miktarlarda 2:2 oranındaki amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimer örneklerinden konularak 25 °C sıcaklık ve 150 U dk<sup>-1</sup> çalkalama hızındaki çalkalayıcı etüvde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonra kopolimer süzülerek ayırt edilmiştir. Dengedeki metal iyonu derişimleri FAAS ile ölçülmüştür.

### **6.6. Algisidal Özelliklerin Belirlenmesi**

Sentezlenen ve yan grup dönüşümleri gerçekleştirilen kopolimer örneklerinin algisidal özelliklerinin belirlenmesi için *Microcystis aeruginosa* PCC 7806 sertifikalı referans alg kültürü kullanılmıştır. *Microcystis aeruginosa* siyanobakteriler yani mavi-yeşil algler olarak adlandırılan alg sınıfına ait bir toksik alg türüdür. Referans alg kültüründen BG11 besi çözeltilisine ekim işlemi yapılarak stok alg kültürü hazırlanmıştır. Stok alg kültüründen yine BG11 besi çözeltisi kullanılarak 10 katlık seyreltmelerle kontrol ve polimerik örnekler için kültür çözeltileri hazırlanmıştır. Kontrol grubu hariç seyreltik alg çözeltilerine 5'er mg kopolimer örneklerinden konularak kültür odasında (belirli şartlar altında) çalkalayıcı tabla üzerinde çalkalanarak etkileşmeleri sağlanmıştır. Sayım işlemi ilk dört gün boyunca her 24 saatte bir ve 15. gün için yapılmıştır. Bu işlemler iki tekrarlı çalışma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçların ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Alg sayım işlemi, İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Temel Bilimler Bölümü İç Sular Biyolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir. Sayım işleminde Nikon YS100 model mikroskop ve Neubauer tip sayma lamı kullanılmıştır.

### **6.7. P(AN/4VP) Kopolimerleri ve Türevlerinin Karakterizasyonu**

Sentezlenen P(AN/4VP) kopolimeri ve türevlerinin yapılarının aydınlatılması için spektroskopik ve ısısal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Örneklerin spektroskopik analizlerinde FTIR ve NMR; ısısal analizlerinde ise TGA ve DSC cihazları kullanılmıştır.

## **6.7.1. Spektroskopik Analizler**

### **6.7.1.1. FTIR Analizleri**

P(AN/4VP) kopolimerleri ve türevlerinin infrared analizi için Perkin Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresi kullanılmıştır. ATR tekniği ile örneklerin 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında FTIR spektrumları alınmıştır. ATR tekniğinde örneklerden ince bir kesit alınarak FTIR cihazında spektrumları alınmaktadır. Bu analizler, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

### **6.7.1.2. NMR Analizleri**

P(AN/4VP) kopolimerleri ve türevlerinin  $^1\text{H}$  -NMR analizleri, Bruker 300 MHz UltraShield model yüksek çözünürlüklü dijital 300 MHz sıvı NMR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Çözücü olarak döterolanmış DMSO kullanılmıştır. Bu analizler, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

## **6.7.2. Isısal Analizler**

P(AN/4VP) kopolimerleri ve türevlerinin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri Shimadzu DSC-60 ve termogravimetri analizleri (TGA) Shimadzu TGA-50 model cihazlarla yapılmıştır. Analizler hava atmosferinde 10  $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ve 5  $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızları uygulanarak TGA'da 35-900  $^{\circ}\text{C}$ , DSC'de ise 35-450  $^{\circ}\text{C}$  aralığında gerçekleştirilmiştir. TGA'da platin kroze DSC'de ise alüminyum kroze kullanılmıştır. Bu analizler İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### 7.1. Giriş

Polimerler, kullanım yerleri ve amaçlarına göre çeşitli etkin birimleri yapılarında bulunduracak şekilde hazırlanabilmektedir. Bu etkin merkezlerin işlevlerine göre iletken, kompleksleştirici, iyon değiştirici, biyosidal ya da akıllı polimerler şeklinde değişik adlarla tanımlanırlar. Bu adlandırmalardan biri olan biyosidal polimerler, farklı ortamlardaki ve yapılardaki zararlı organizmaların oluşumunu engellemede etkindirler. Polimerler dışında biyosit amaçlı kullanılan birçok kimyasal madde vardır. Bu maddeler arasında organokalay bileşikleri, civa, bakır ve arsenik bileşikleri sayılabilir. Bu maddelerin kullanıldıkları ortamlarda özellikle su ekosistemlerinde toksik etkilerinin olduğu belirlenmiştir (Kobayashi ve Okamura, 2002; Voulvoulis vd., 2002).

Dünyadaki doğal kaynakların hızla tükenmesi, gelişen teknolojiyle paralel olarak çevre kirliliği ve enerji tüketiminin artması gibi sorunların iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar artık daha da önemli hale gelmiştir. Çevreci, etkin ve yenilenebilir özellikler gösteren malzeme ve yöntemlerin geliştirilmesi şu an uygulanan çevre yönetimi politikalarının en önemli unsurlarıdır.

Endüstri atık suları, yeraltı ve doğal su kaynaklarında kirlilik oluşturan ağır metal ve radyoaktif iyonların giderimi için amidoksimleştirilmiş polimerler kullanılmaktadır (Badawy vd., 2005; Pekel vd., 2001; Kavaklı vd., 2004; Zohuriaan-Mehr vd., 2004).

Evsel ve endüstriyel atık suların göl, akarsu, deniz ve okyanuslara ulaşmasıyla oluşan alg patlamaları bu ekosistemlerin bozulması ve yok olmasında önemli bir tehdittir. Alg patlamalarında görülen siyanobakteriler ya da mavi-yeşil algler sınıfına ait *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria* ve *Nostoc* türü alglerin ikincil metabolizma bileşiklerinin diğer canlılar (özellikle insanlar) için zararlı etkileri olduğu belirlenmiştir (Carmichael, 1992; Dittmann vd., 2001).

Bu çalışmada, sentezlenen kopolimerin hem çevre kirliliği oluşturan ağır metal iyonlarının giderimi ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  vb.) hem de sucul ortamlardaki zararlı alglerin (*Microcystis aeruginosa* vb.) oluşumunu engellemedeki etkinliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan kopolimerde kullanılan akrilonitril monomerinin amidoksim türevinin metal iyonları ile, 4-vinil piridin monomerinin de kuaternize formununun alglerle etkileşme özellikleri birleştirilmiştir. İki fonksiyonel grup taşıyan kopolimerin farklı mol oranlarındaki bileşimleri hazırlanmış, daha sonra yan

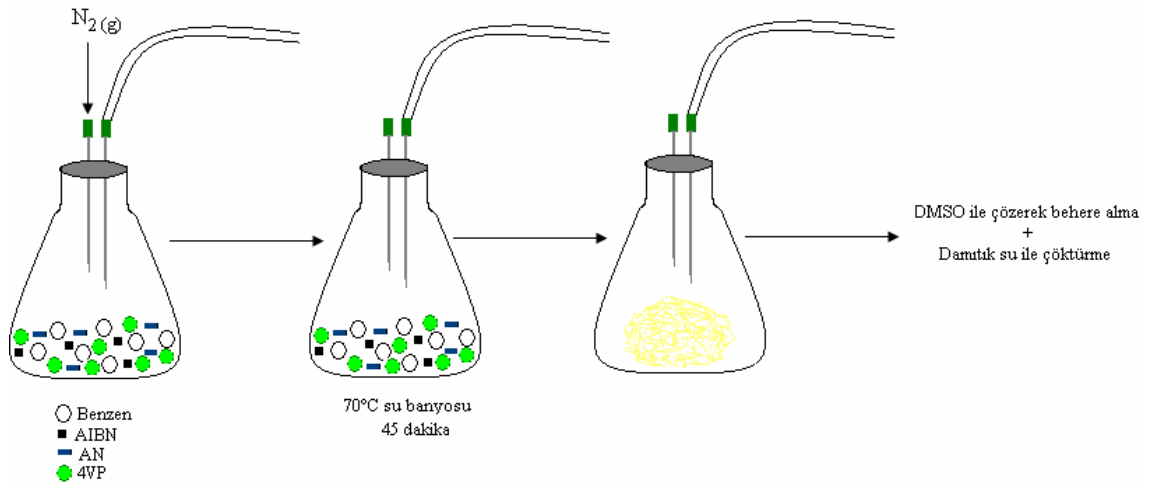
grup dönüşümleri gerçekleştirilmiştir. Fiziksel, spektroskopik ve ısısal analizler yardımıyla kopolimer ve türevlerinin bazı özellikleri belirlenmiştir. Metal iyonlarını tutma ve algisidal özellikleri de sırasıyla adsorpsiyon deneyleri ve alg sayım işlemleriyle ortaya konulmuştur.

## 7.2. P(AN/4VP) Kopolimerinin Sentezi

2:2 oranındaki kopolimerin sentezi şu şekilde yapılmıştır:

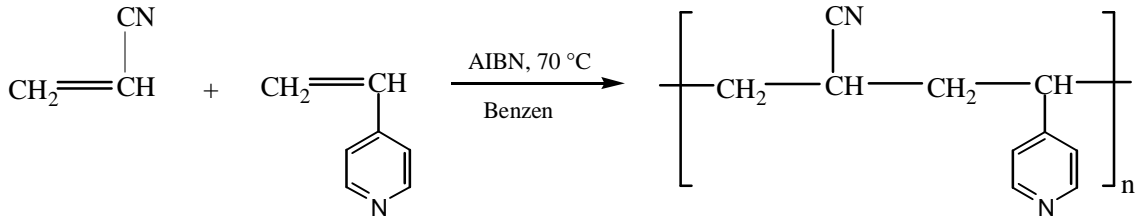
77,7 mL hacminde AIBN çözeltisi alınmıştır. Üzerine 10,0 mL AN ve 15,9 mL damıtılmış 4VP eklenmiş ve iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Plastik kapak kapatılarak yaklaşık 5 dk süreyle N<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Daha sonra 70 °C'a ayarlanan su banyosuna konularak polimerleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. 45 dakikanın sonunda beyaz renkli yığın halinde polimer elde edilmiştir. Bu polimer kütlesi, azar azar DMSO ile çözülerek behere aktarılmış ve tamamen çözünmesi için beklenmiştir. Çözündükten sonra damıtık su ile çöktürülmüştür. Çöktürme sırasında irili ufaklı parçalar halinde olan kopolimerler, spatülle ortamdan alınarak bol miktarda damıtık su ile yıkanmıştır. Süzülerek ayırt edildikten sonra açık havada ve vakum etüvünde kurutulmuştur.

P(AN/4VP) kopolimerinin hazırlanmasında uygulanan işlemler Şekil 7.1'de şematize edilmiştir.



Şekil 7.1 P(AN/4VP) kopolimerinin hazırlanması

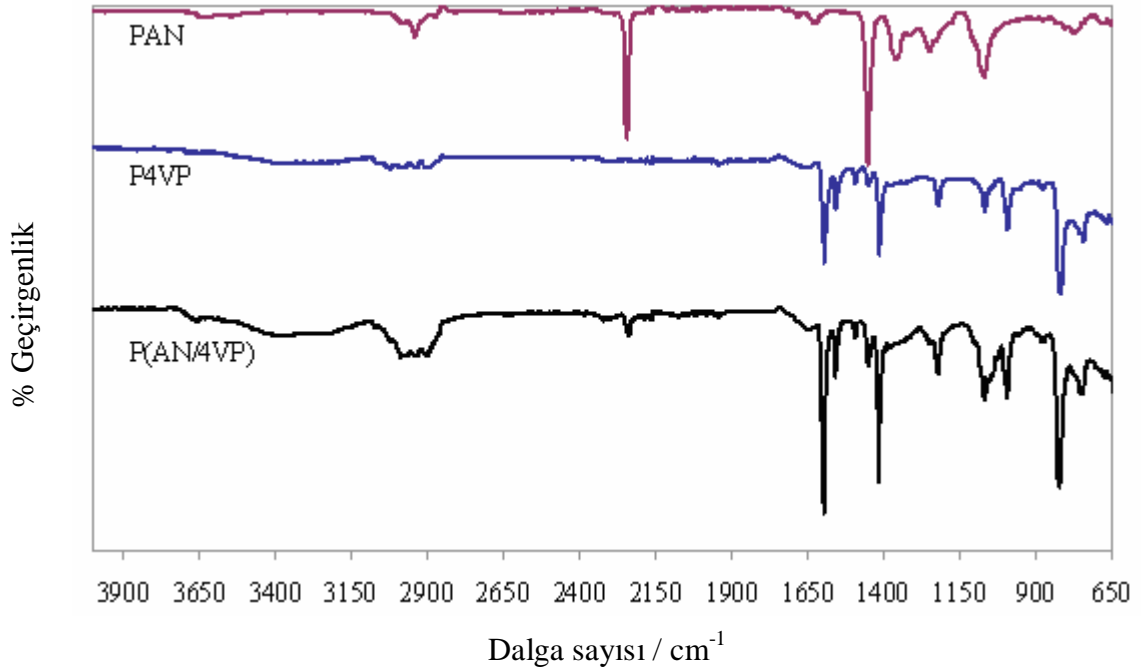
Akrilonitril ile 4-Vinil piridinin olası tepkimesi ise Şekil 7.2'de sunulmuştur.



Şekil 7.2 P(AN/4VP) kopolimerinin olası sentez tepkimesi

Sentez adımları ve olası tepkimesi verilen P(AN/4VP) kopolimeri ile ilgili spektroskopik analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

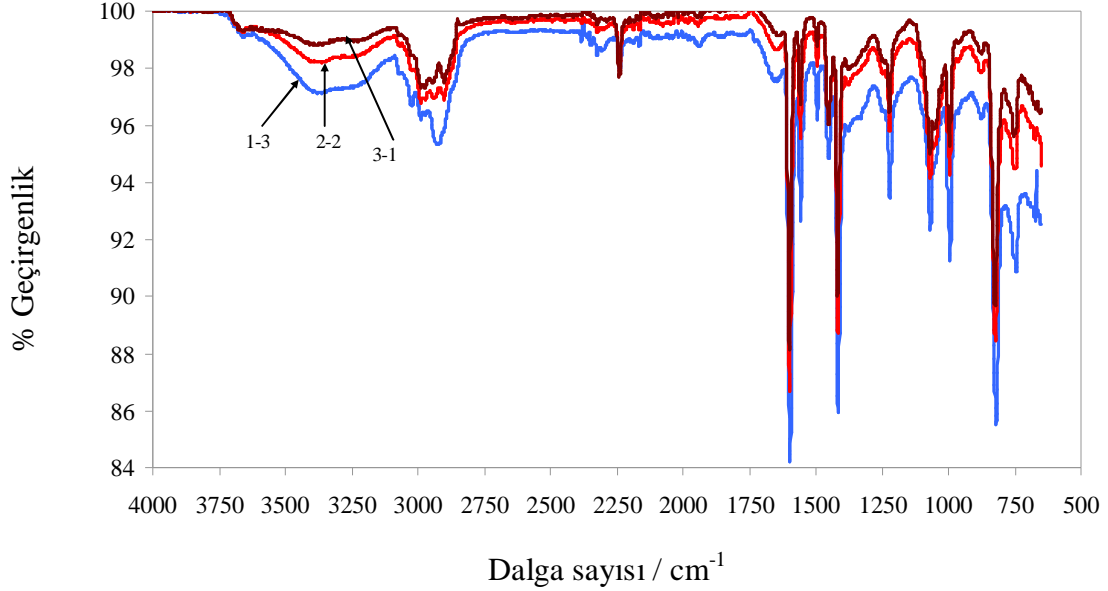
Spektroskopik analizleri yapılan PAN polimeri laboratuvarında kopolimerleşme tepkimesine benzer işlemlerle sentezlenmiştir. P4VP polimeri ise ticari olarak satın alınmıştır. PAN, P4VP homopolimerleri ve farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.3 PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait FTIR spektrumları

Şekil 7.3'teki FTIR spektrumları şu şekilde açıklanabilir: PAN daki  $2240 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki karakteristik nitril ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) grubuna ait keskin bant  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilmesine,  $2940 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki C-H gerilmesine,  $1470 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki ise C-H eğilmesine ait banttır.

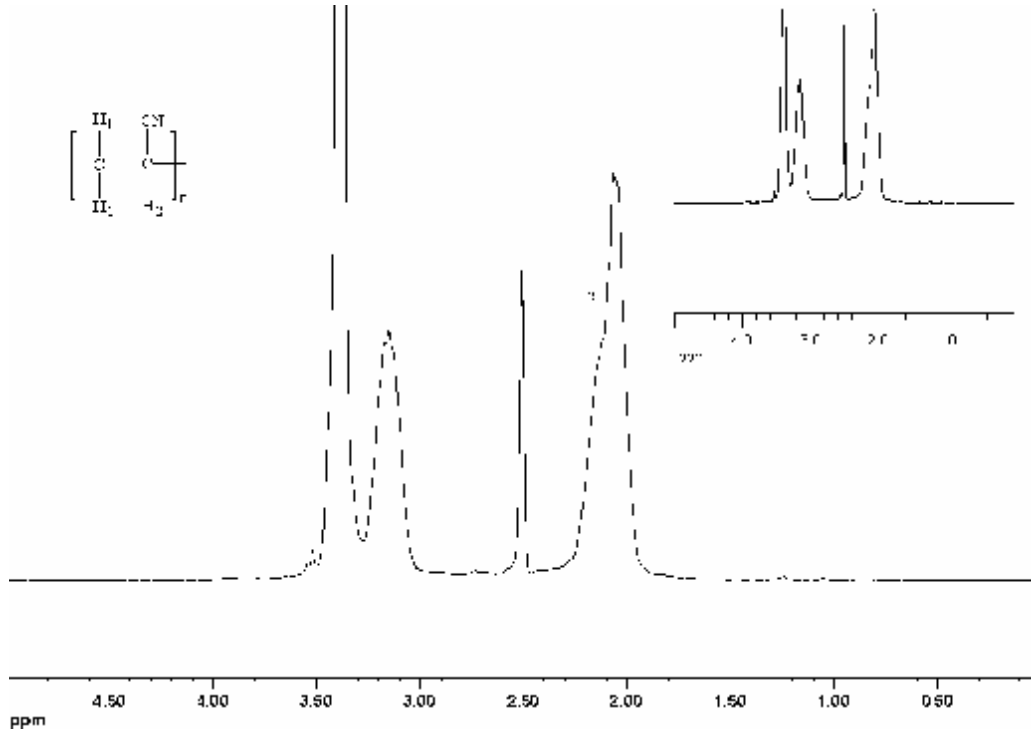
P4VP de ise,  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik piridin halkasındaki C=C bağına ait gerilme,  $1410\text{ cm}^{-1}$  civarındaki band C-N gerilmesine ait bantlardır. P(AN/4VP) kopolimerinde ise karakteristik C≡N ve piridin halkasındaki C=C bağına ait bandlar spektrum üzerinde görülmektedir.



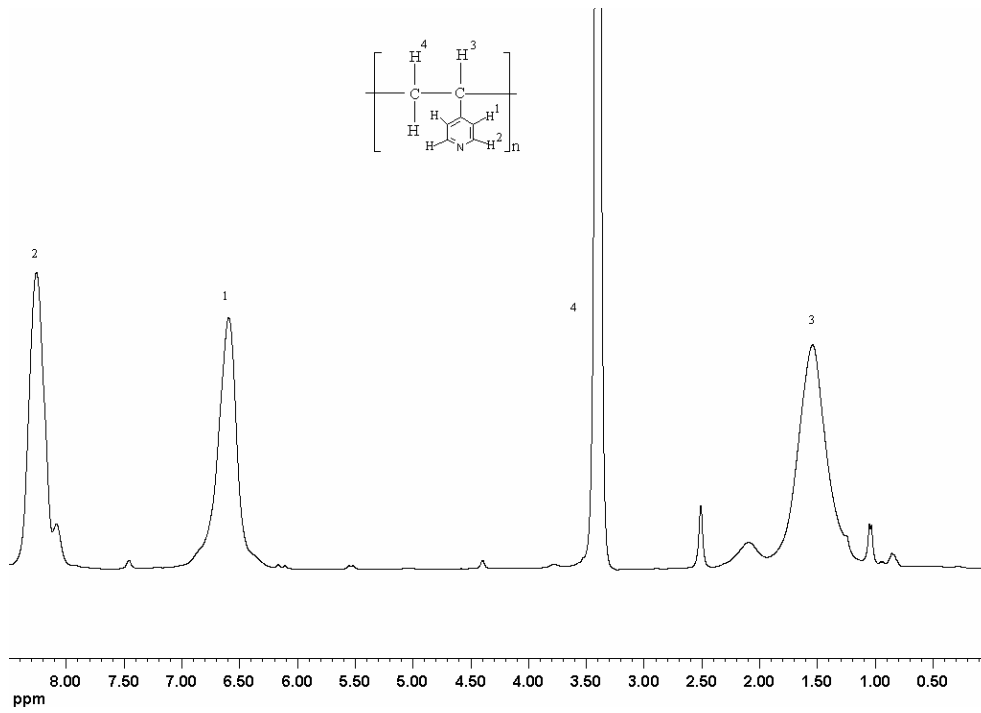
Şekil 7.4 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları

Şekil 7.4'teki spektruma bakıldığında 4VP oranı arttıkça  $3100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen banttaki genişleme artmakta,  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bandlar ise şiddetlenmektedir. Bu duruma sırasıyla piridin halkasının aromatikliği, C=C ve C=N neden olmaktadır. Tersisi durumda yani AN oranı arttıkça da  $2240\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen karakteristik C≡N bandı şiddetlenmektedir.

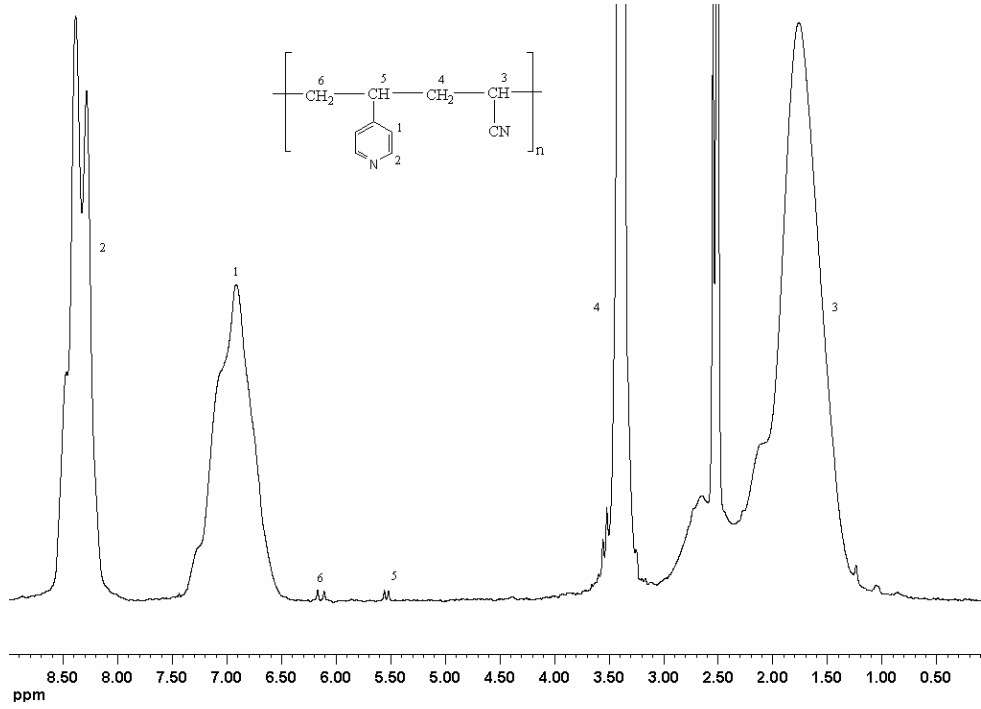
Hazırlanan homopolimer ve kopolimerler için yapılan spektroskopik analizlerden bir diğeri de NMR'dır. Yüksek ayırım gücüne sahip bir NMR cihazının çözeltideki polimerlerin özellikle mikro yapılarının incelenmesinde faydalı bir araç olduğu bilinmektedir. NMR cihazından alınan PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları, sırasıyla Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.5 PAN polimerine ait NMR spektrumu



Şekil 7.6 P4VP polimerine ait NMR spektrumu



Şekil 7.7 P(AN/4VP) kopolimerine ait NMR spektrumu

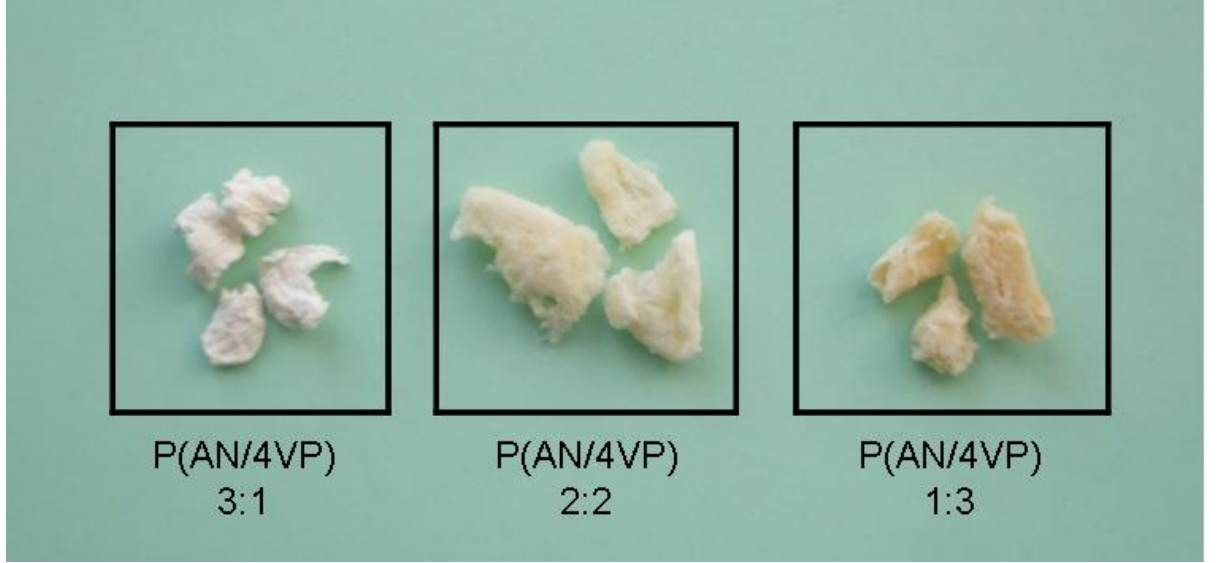
Homopolimer ve kopolimere ait kimyasal yapılar NMR spektrumları üzerinde gösterilmiştir. Bu yapılardaki farklı kimyasal çevreye sahip hidrojen atomları numaralandırılarak NMR spektrumlarındaki tahmini yerleri ve kimyasal kayma değerleri de belirtilmiştir.

## 7.2.1. P(AN/4VP) Kopolimerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

### 7.2.1.1. Görsel Özellikler

Hazırlanan P(AN/4VP) kopolimer örnekleri genellikle beyaz renklidirler. Bileşiminin değişmesine bağlı olarak renk, öğütülebilme ve sertlik gibi özelliklerinin de değiştiği gözlenmiştir. AN oranı arttıkça daha kolay toz haline getirilebilmekte ve daha beyaz renktedir. 4VP oranı arttıkça da çöktürme sırasında lastik gibi uzama özelliği artmakta, kurutulduktan sonra kırılma ve öğütülmesi daha zor olmaktadır. Renk olarak da beyazdan sarımsı bir hale dönmektedir. Bu renk değişimini gösteren fotoğraflar Şekil 7.8'de sunulmuştur.





Şekil 7.8 P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları

#### 7.2.1.2. Çözünme

Görsel özellikleri açıklanan P(AN/4VP) kopolimerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri de değerlendirilmiştir. Bunun için, 2:2 oranındaki kopolimerden belirli miktarlarda alınıp oda sıcaklığında, belirli hacimlerdeki yaygın bazı çözücülerde çözünüp çözünmediğine bakılmıştır. Çizelge 7.1, P(AN/4VP) kopolimerinin çözünürlüğü ile ilgili bu bilgileri içermektedir.

Çizelge 7.1 P(AN/4VP) kopolimerinin bazı yaygın çözücülerde çözünmesi

Çözücü Adı	Çözünme
Damıtık su	çözünme yok
n-Hekzan	çözünme yok
Metil izobütil keton (MIBK)	çözünme yok
Dietil eter	çözünme yok
Tetrahidrofuran (THF)	çözünme yok
Toluen	çözünme yok
Kloroform	çözünme yok
Aseton	Şişme durumu var ama tam bir çözünme olmuyor
Etil alkol	Şişme durumu var ama tam bir çözünme olmuyor
Metil alkol	yavaş çözünüyor
Dimetilsülfoksit (DMSO)	yavaş ama iyi çözünüyor

### 7.2.1.3. Yoğunluk

P(AN/4VP) kopolimerlerinin görünür yoğunluğu ile ilgili sayısal bir değer elde etmek ve bileşim oranından nasıl etkilendiğini gösterebilmek için şöyle bir işlem yapılmıştır:

Üç farklı mol oranındaki kopolimer örneklerinden yaklaşık aynı büyüklükte ve kütlede olan tanecikler seçilmiştir. Bunlar analitik terazide  $\pm 0,0001$  g duyarlılıkla tartılmıştır. Duyar olarak ölçeklendirilmiş 5,00 mL hacmindeki pipete belli hacimde damıtık su doldurulmuş ve pipetin uç kısmı parafilmle iyice kapatılmıştır. Üst kısımdan kopolimer tanecikleri ayrı ayrı pipetin içine bırakılarak suyun hacminde meydana gelen değişim kaydedilmiştir. Bütün bu işlemler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen veriler ve görünür yoğunluk değerleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerinin görünür yoğunluk değerleri

Kopolimer Oranı (AN:4VP)	m / g	$\Delta V$ / mL	$d_g$ /g mL <sup>-1</sup>
3:1	0,0265	0,10	0,265
2:2	0,0247	0,05	0,494
1:3	0,0254	0,05	0,508

Çizelge 7.2’deki görünür yoğunluk değerleri amidoksim dönüşümü sırasında gözlenen bir durumla da uyusmaktadır. Amidoksim dönüşümü için hazırlanan çözeltilere farklı mol oranlarındaki kopolimerlerden atıldığında 3:1 oranındaki kopolimer tanecikleri

çalkalanma sırasında çözelti yüzeyinde birikmişlerdi. Ancak 2:2 ve 1:3 oranındakiler ise dibe batmadan, tam olarak çözelti ile örtülü şekilde asılı halde duruyorlardı.

#### 7.2.1.4. Viskozite Özellikleri

P(AN/4VP) kopolimerinin viskozitesi ile ilgili bilgi edinebilmek için PAN, P4VP ve farklı mol oranlarındaki kopolimer örneklerinden ~ 0,5 g alınmıştır. Bu örneklerin 25 mL DMSO'da tam olarak çözünmesi için bir gece bekletilmiştir. Bu süre sonunda polimer örneklerinin tam bir çözelti oluşturduğu görülmüştür. 25 °C sıcaklıkta Ostwald viskozimetresi ile bu çözeltilerin ve DMSO'nun akış süresi ölçülmüştür. Beşer kez yapılan bu ölçüm sonuçlarının ortalaması, bağıl viskozite ( $\eta_r$ ), spesifik viskozite ( $\eta_{sp}$ ) ve Solomon-Ciuta eşitliğinden hesaplanan limit viskozite sayıları  $[\eta]$  Çizelge 7.3'te verilmiştir.

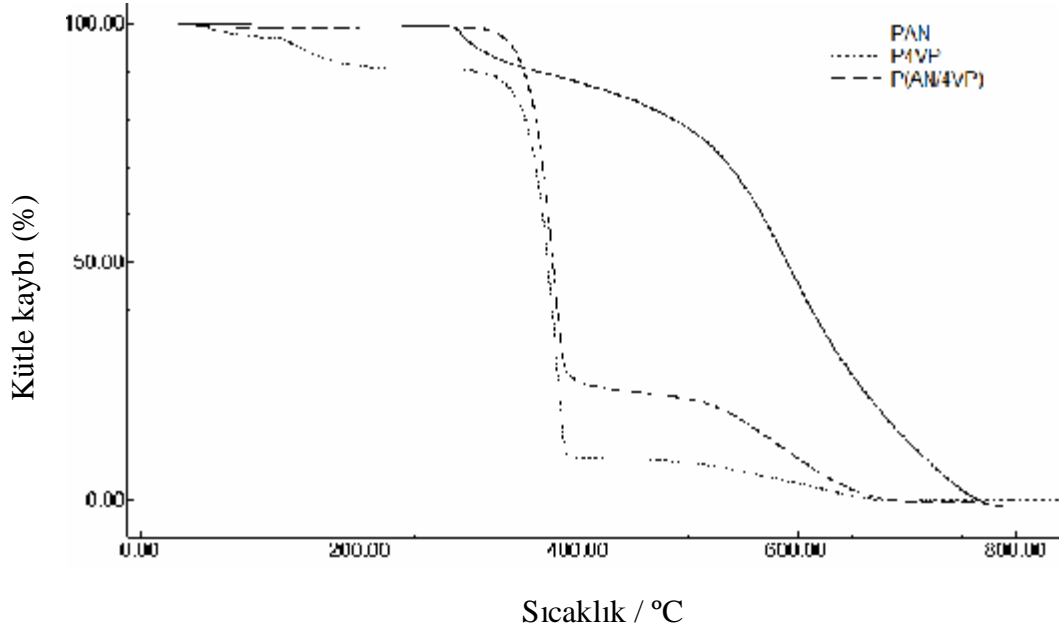
Çizelge 7.3 DMSO, homopolimer ve farklı mol oranlarındaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin akış süreleri ve viskozite bilgileri

Örnek Adı	Akış Süresi / s	Örnek Kütlesi / g	C / g dL <sup>-1</sup>	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$[\eta]$ / dL g <sup>-1</sup>
DMSO	78,30					
PAN	134,16	0,1002	0,4008	1,7134	0,7134	1,4757
P4VP	84,75	0,1004	0,4016	1,0824	0,0824	0,1997
P(AN/4VP) 3:1	138,52	0,1001	0,4004	1,7691	0,7691	1,5741
P(AN/4VP) 2:2	181,27	0,1005	0,4020	2,3151	1,3151	2,4262
P(AN/4VP) 1:3	140,29	0,1003	0,4012	1,7917	0,7917	1,6097

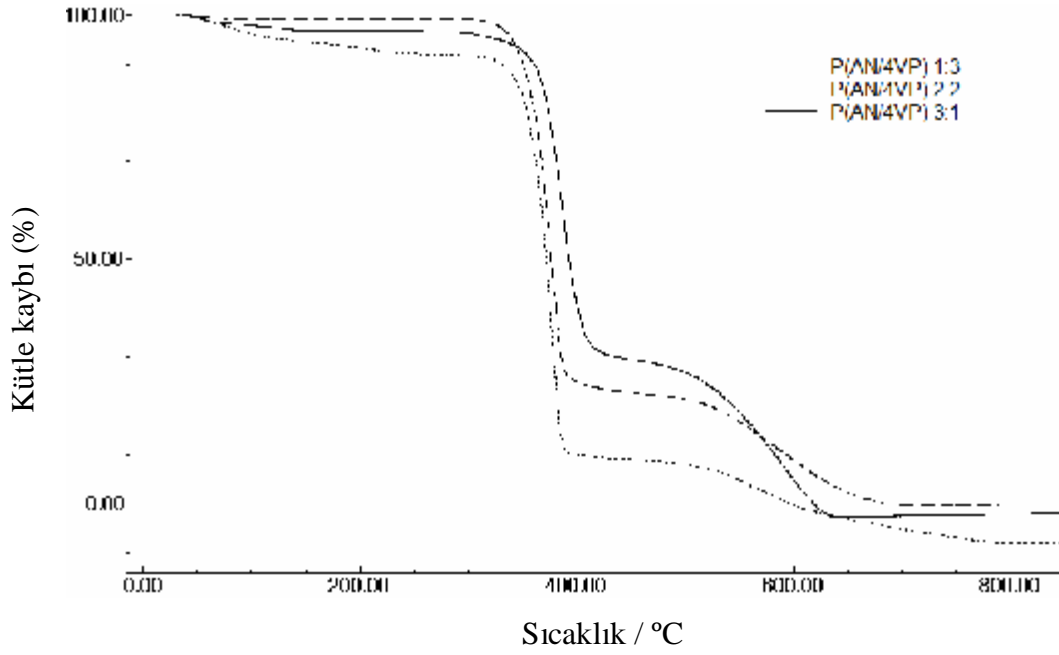
#### 7.2.1.5. Isısal Özellikleri

Polimerik malzemelerin ısısal davranışlarının incelenmesi, polimerin kullanım amacı ve yerine göre seçilmesi açısından önemlidir. Hazırlanan PAN, P4VP, P(AN/4VP) kopolimeri ve türevlerinin ısısal analizleri, termogravimetri (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile yapılmıştır.

AN ve 4VP homopolimerleri ve farklı oranlardaki kopolimerlerinin ısısal kararlılıklarını incelemek için alınan TG termogramları Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da sunulmuştur.



Şekil 7.9 PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait TG termogramları



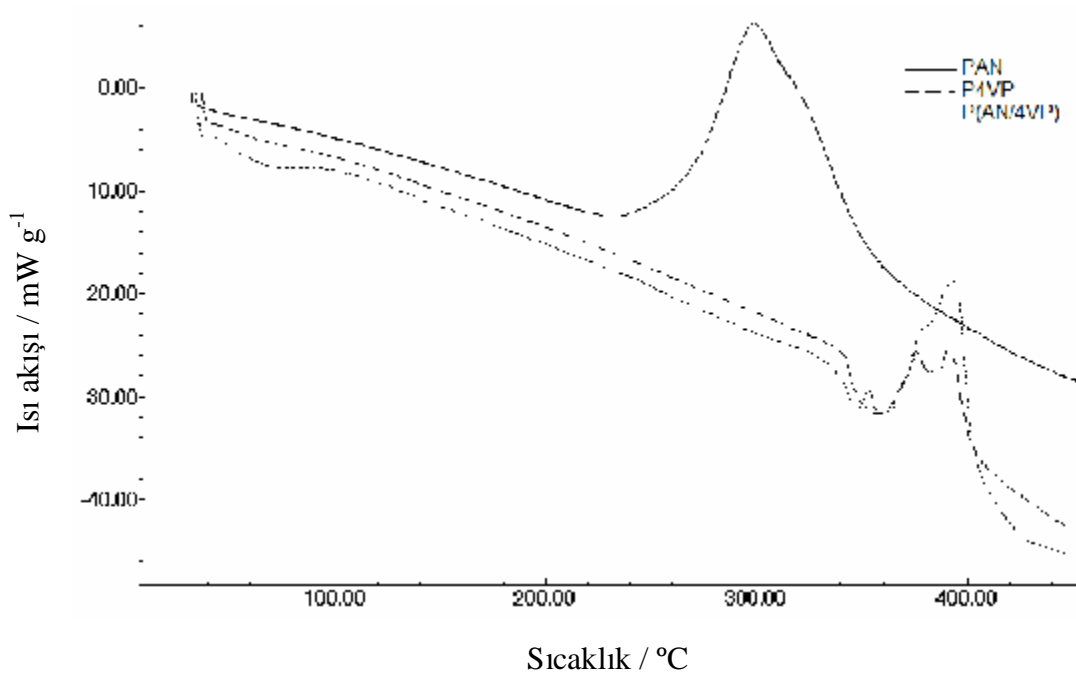
Şekil 7.10 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait TG termogramları

Şekil 7.9'daki termogramlardan % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar göz önünde bulundurulduğunda PAN homopolimerinin P4VP homopolimerinden daha ısı kararlı olduğu görülmektedir. Sentezlenen kopolimerin ısı kararlılığı ise homopolimerlerin ısı kararlılığı arasındadır. Ama P4VP homopolimerinin ısı

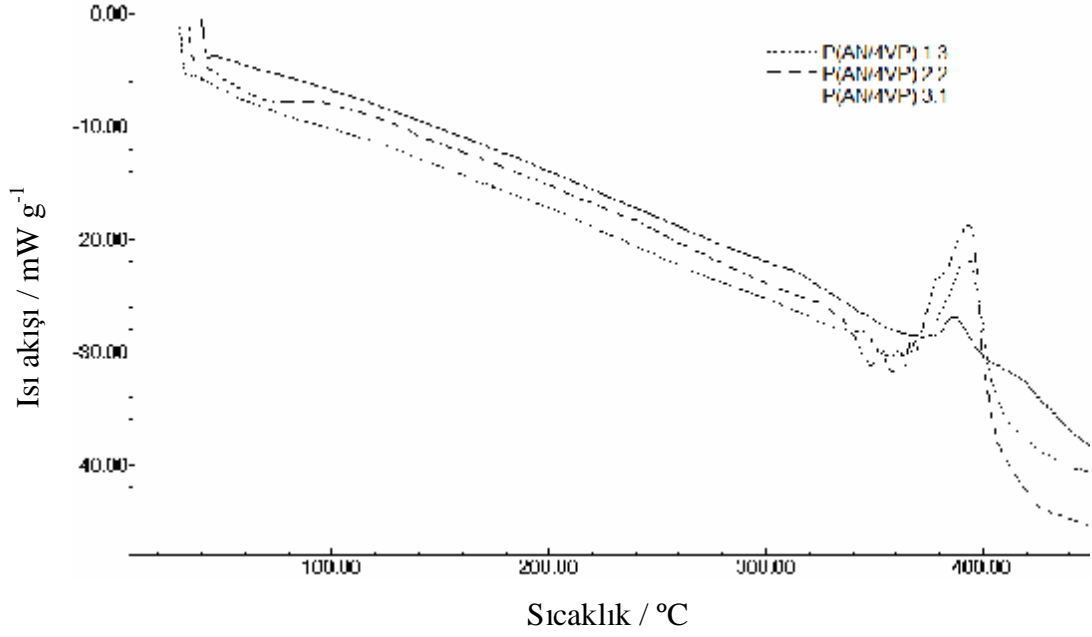
özelliklerine daha çok yakındır. Şekil 7.10'daki termogramlardan da AN oranı arttıkça kopolimerin ısıl kararlılığının arttığı, 4VP oranı arttıkça da azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni piridin halkasının kararlılığının düşük olmasıdır.

DSC analizleri ile polimerlerin camsı durumdan kauçuğumsu duruma geçişini karakterize eden camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve ısı etkisi ile polimerlerde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler açıklanabilmektedir. Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camsı geçiş sıcaklığıdır.

Hazırlanan homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı DSC ile belirlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerlerin DSC ile ilgili termogramları Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de sunulmuştur.



Şekil 7.11 PAN, P4VP ve P(AN/4VP) polimerlerine ait DSC eğrileri



Şekil 7.12 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerine ait DSC eğrileri

Hazırlanan homopolimer ve farklı oranlardaki kopolimerlerin ısısal kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi amacıyla her bir örneğe ilişkin TG termogramlarından alınan bozunmanın başladığı sıcaklık ( $T_i$ ), bozunmanın sonlandığı sıcaklık ( $T_f$ ), yarı ömür sıcaklığı ( $T_h$ ) ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gibi ısısal kararlılık ölçütleri Çizelge 7.4'te verilmiştir.

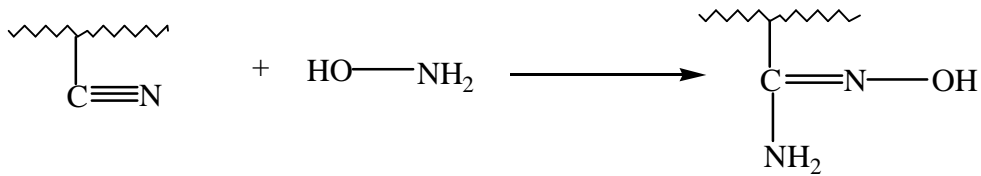
Çizelge 7.4 PAN, P4VP ve farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler

Örnek Adı	$T_i$ / °C	% Kalan	$T_f$ / °C	% Kalan	$T_h$ / °C % 50	$T_g$ / °C
PAN	291	98	765	0	590	93
P4VP	329	88	393	9	372	95
P(AN/4VP) 3:1	393	9	680	0	392	92
	420	31	620	0		
P(AN/4VP) 2:2	334	79	395	25	376	93
	395	25	683	0		
P(AN/4VP) 1:3	333	89	396	10	372	94
	396	10	594	0		

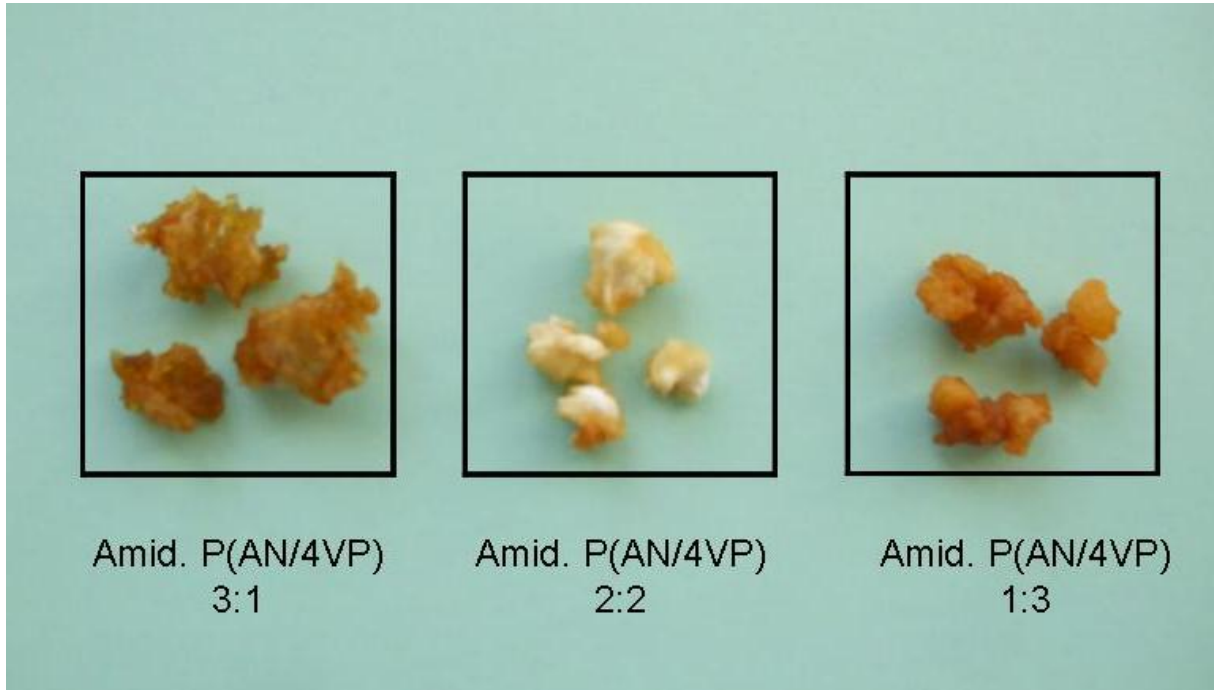
Çizelgedeki sonuçlardan da görüleceği üzere kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığından fazlaca farklı değildir.

### 7.3. P(AN/4VP) Kopolimerinin Amidoksimleştirilmesi

Amidoksimleştirme işlemi Pekel vd.'ne (2000) göre 2:2 oranındaki kopolimer için şu şekilde yapılmıştır: 8,100 g olan AN miktarının iki katı kadar yani 16,200 g hidroksil amin hidroklorür tuzu (HA-HCl) alınmıştır. Bunun mol sayısı (0,2331 mol) ile aynı mol sayıda olan sodyum hidroksit (NaOH) kütlesi 9,324 g olarak hesaplanmıştır. HA-HCl ve NaOH katıları bir beher içerisinde 50 mL damıtık su ile çözüldükten sonra kopolimer örneği eklenip çalkalayıcılı etüvde 50 °C'ta 50 saat süreyle 120 U dk<sup>-1</sup> çalkalama hızında çalkalanarak amidoksim dönüşümü gerçekleştirilmiştir. 50 saat sonra polimer parçacıkları süzülüp ayırt edilmiştir. Etil alkolle birkaç kez yıkandıktan sonra petride açık havada, daha sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Amidoksim dönüşümü ile ilgili tepkime Şekil 7.13'te, fotoğraf görüntüleri ise Şekil 7.14'te verilmiştir.

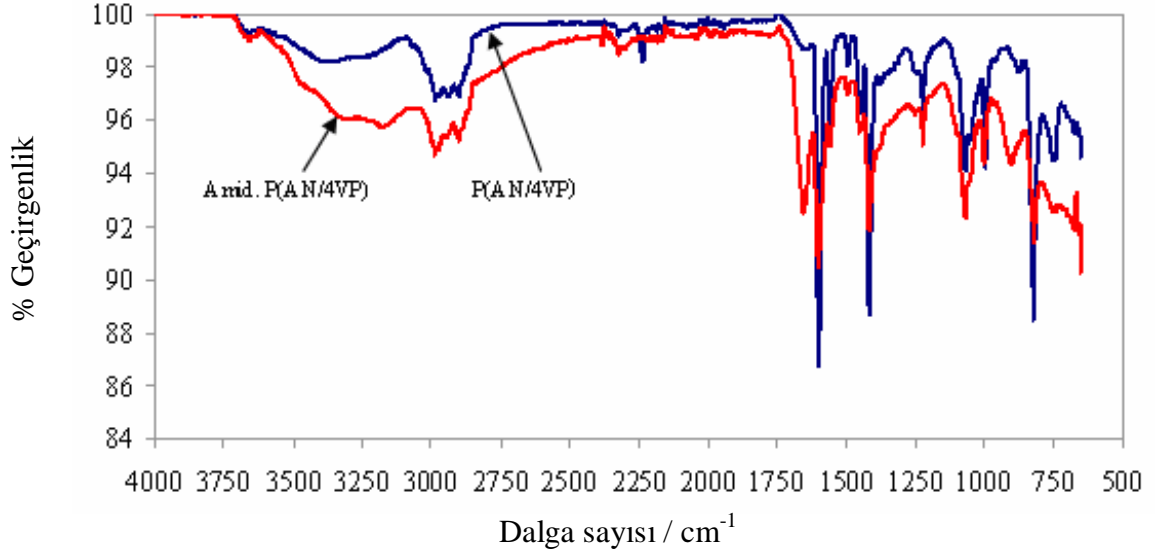


Şekil 7.13 P(AN/4VP) kopolimerinin amidoksimleştirme tepkimesi

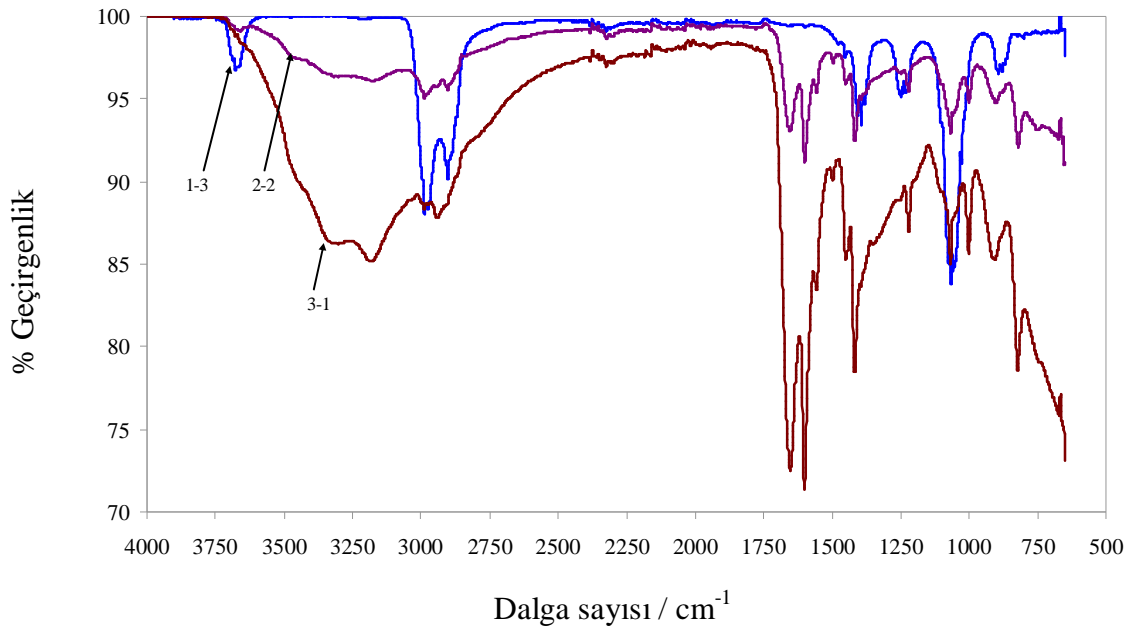


Şekil 7.14 Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları

P(AN/4VP) kopolimer ve farklı oranları için yapılan amidoksim dönüşümünün FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da verilmiştir.



Şekil 7.15 P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim dönüşümüne ait FTIR spektrumları

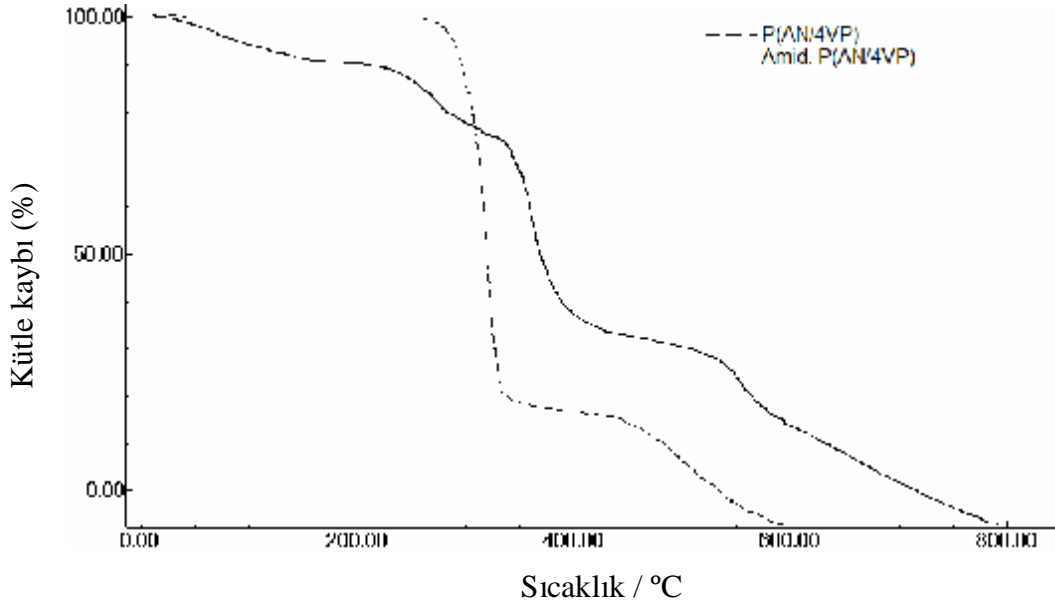


Şekil 7.16 Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümüne ait FTIR spektrumları

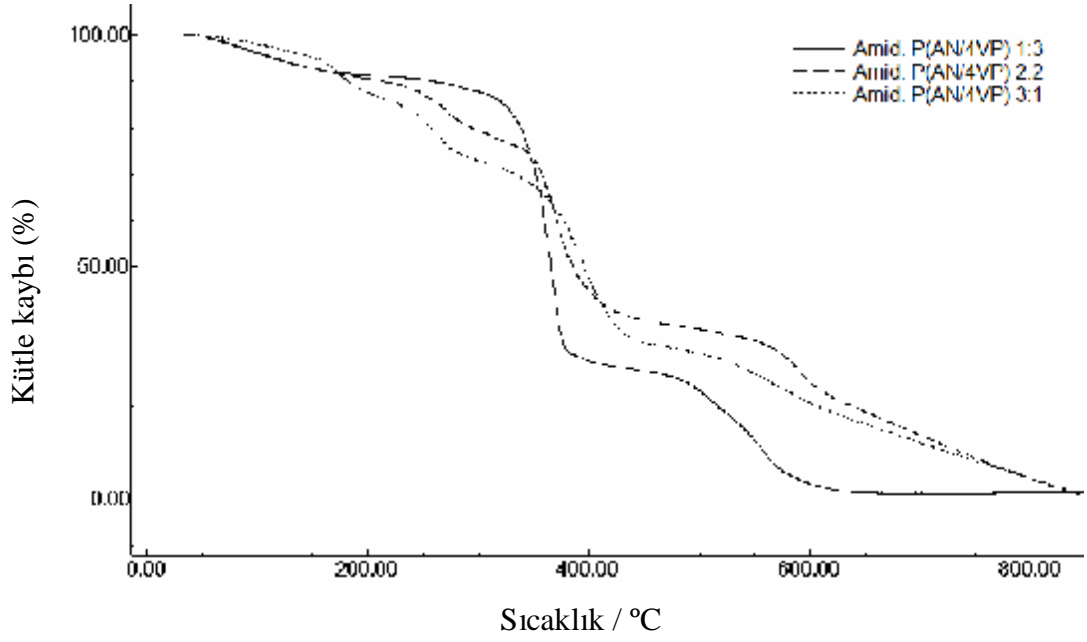


P(AN/4VP) kopolimerlerinde amidoksim dönüşümünün yapılmasıyla spektrumlarda görülen değişimler şu şekilde açıklanabilir: Amidoksim dönüşümünün yapılmasıyla  $2240\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  bandı kaybolmaktadır.  $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki aromatiklikten kaynaklanan bant amidoksim dönüşümüyle elde edilen  $\text{-OH}$  ve  $\text{N-H}$  birimlerinden dolayı daha da genişlemektedir. Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümü spektrumunda, bu genişleme daha açık bir şekilde görülmektedir. Yine amidoksim grubunda yer alan  $\text{C=N}$  gerilmesine ait  $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler spektrumlarda görülebilmektedir. Şekil 7.16'da dikkat çeken bir nokta vardır: 1-3 ile işaretlenen spektrumun  $2750\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$  aralığının diğer oranlardakinden farklı olmasıdır. Bu orana ait spektrumun  $2750\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$  aralığında da geniş bir bandın olması beklenmekteydi. Ancak bunun olmadığı spektrumdan görülmektedir. Bunun nedeni amidoksim dönüşümü yapılırken piridin halkalarındaki azot atomu ile  $\text{NH}_2\text{-OH}$  bileşiğinin etkileşerek yapının değişmesi olarak değerlendirilmiştir.

P(AN/4VP) kopolimeri ve farklı oranları için yapılan amidoksim dönüşümünün TG termogramları sırasıyla Şekil 7.17 ve Şekil 7.18'de verilmiştir.



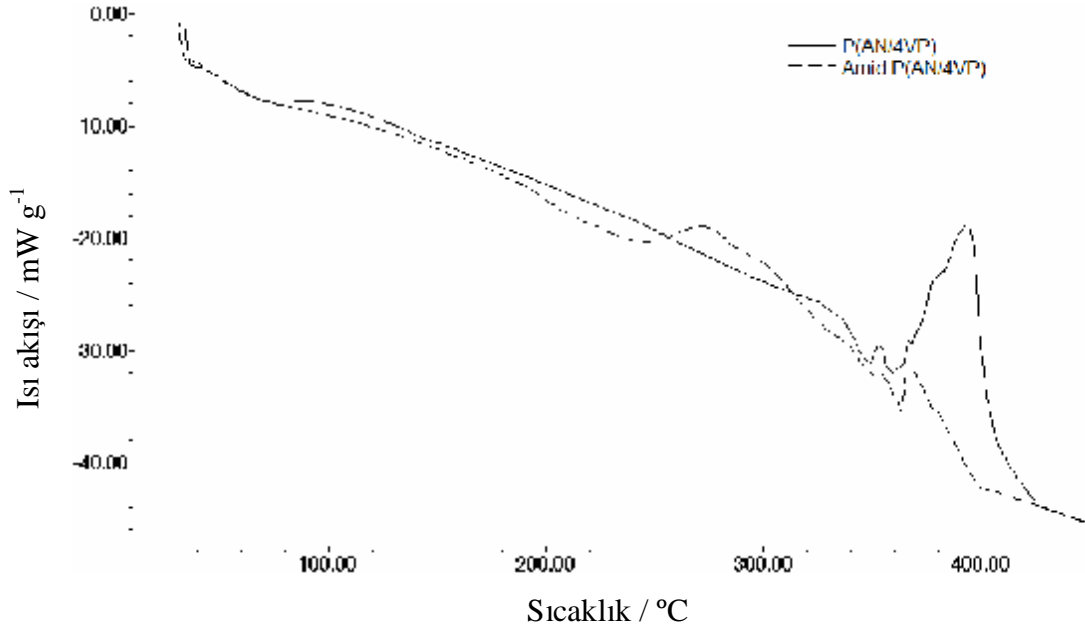
Şekil 7.17 P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim dönüşümüne ait TG termogramları



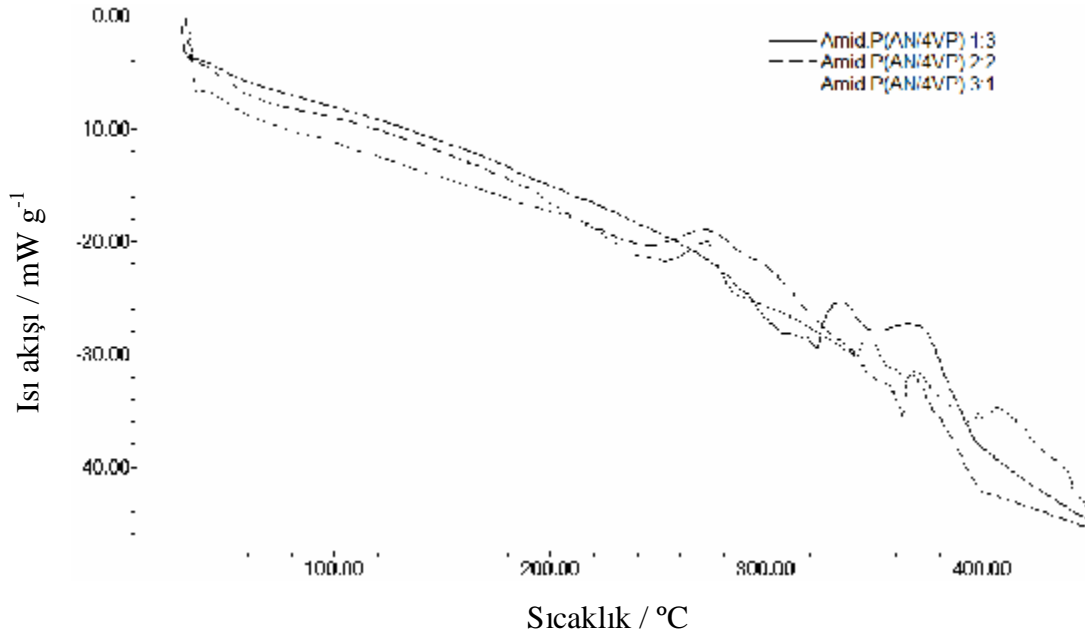
Şekil 7.18 Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümüne ait TG termogramları

Şekil 7.17'deki termogramlardan kopolimerin ısıl kararlılığının amidoksim dönüşümü ile arttığı görülmektedir. Ayrıca, amidoksimleştirme işlemi bozunmanın yavaşlamasına da neden olmaktadır. Şekil 7.18'deki termogramlarda % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar göz önünde bulundurulduğunda, amidoksim oranının artmasıyla ısıl kararlılığın daha da arttığı görülmektedir.

Kopolimer ve farklı oranları için yapılan amidoksim dönüşümünün DSC eğrileri sırasıyla Şekil 7.19 ve Şekil 7.20'de verilmiştir.



Şekil 7.19 P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim dönüşümüne ait DSC eğrileri



Şekil 7.20 Farklı oranlardaki kopolimerlerin amidoksim dönüşümüne ait DSC eğrileri

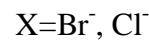
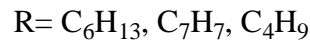
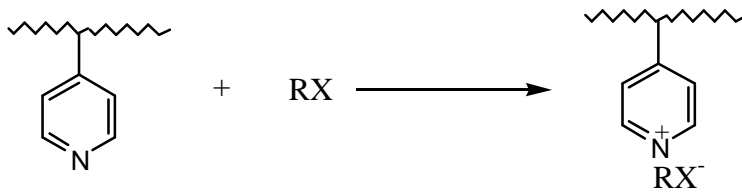
Farklı oranlardaki kopolimerler ve amidoksim türevlerinin ısısal kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi amacıyla her bir örneğe ilişkin TG termogramlarından alınan bozunmanın başladığı sıcaklık ( $T_i$ ), bozunmanın sonlandığı sıcaklık ( $T_f$ ), yarı ömür sıcaklığı ( $T_h$ ) ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gibi ısısal kararlılık ölçütleri Çizelge 7.5'te verilmiştir.

Çizelge 7.5 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimeri ve amidoksim türevlerine ait bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler

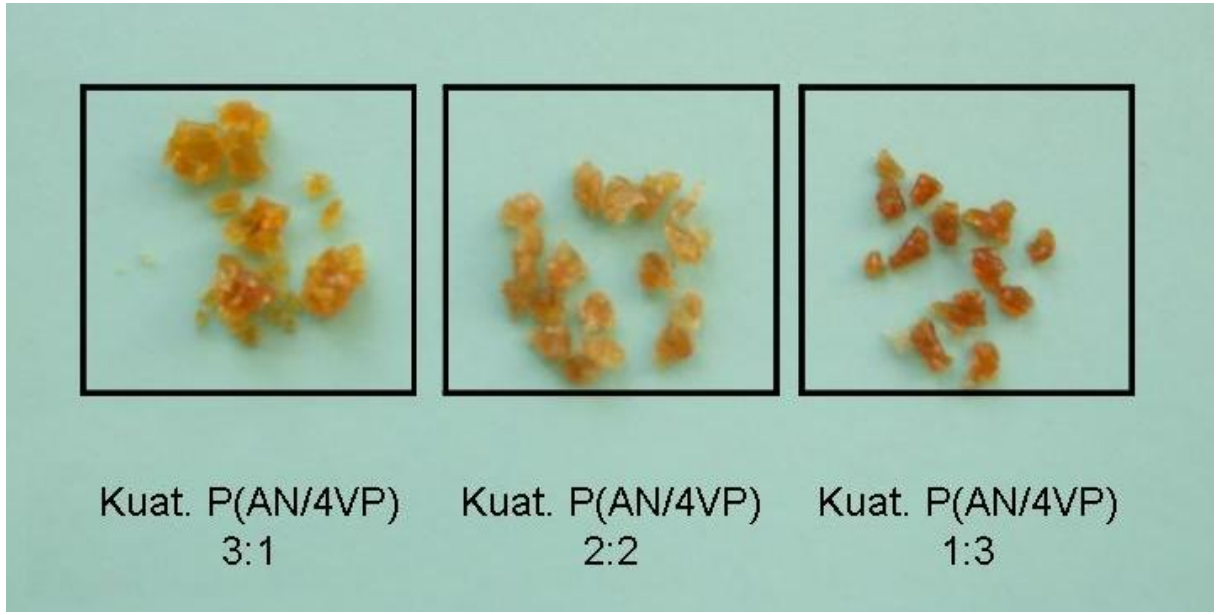
Örnek Adı	T <sub>i</sub> / °C	% Kalan	T <sub>f</sub> / °C	% Kalan	T <sub>h</sub> / °C % 50	T <sub>g</sub> / °C
P(AN/4VP) 3:1	341	94	420	31	392	92
	420	31	620	0		
P(AN/4VP) 2:2	334	79	395	25	376	93
	395	25	683	0		
P(AN/4VP) 1:3	333	89	396	10	372	94
	396	10	594	0		
Amid. P(AN/4VP) 3:1	356	66	445	34	396	
	445	34	855	0		
Amid. P(AN/4VP) 2:2	349	74	426	40	385	
	426	40	846	0		
Amid. P(AN/4VP) 1:3	322	85	390	31	366	
	390	31	900	0		

#### 7.4. P(AN/4VP) Kopolimerinin Kuaternizasyonu

Ortamda kuaternizasyon reaktifinin aşırısı kullanılarak kopolimer ile tepkime başlatılmıştır. Hekzil bromürle (HB) yapılan kuaternizasyonda hem P(AN/4VP) kopolimer örnekleri hem de amidoksim dönüşümü yapılmış kopolimer örnekleri kullanılmıştır. Benzil klorür (BC) ve bütül bromürle (BB) yapılan kuaternizasyonda ise P(AN/4VP) kopolimer örneklerinin sadece 1:3 oranında olanı kullanılmıştır. Bu şekilde, kuaternizasyon dönüşümü yapılmış toplam sekiz örnek elde edilmiştir. Kuaternizasyon dönüşümü ile ilgili tepkime Şekil 7.21’de, fotoğraf görüntüleri ise Şekil 7.22’de verilmiştir.

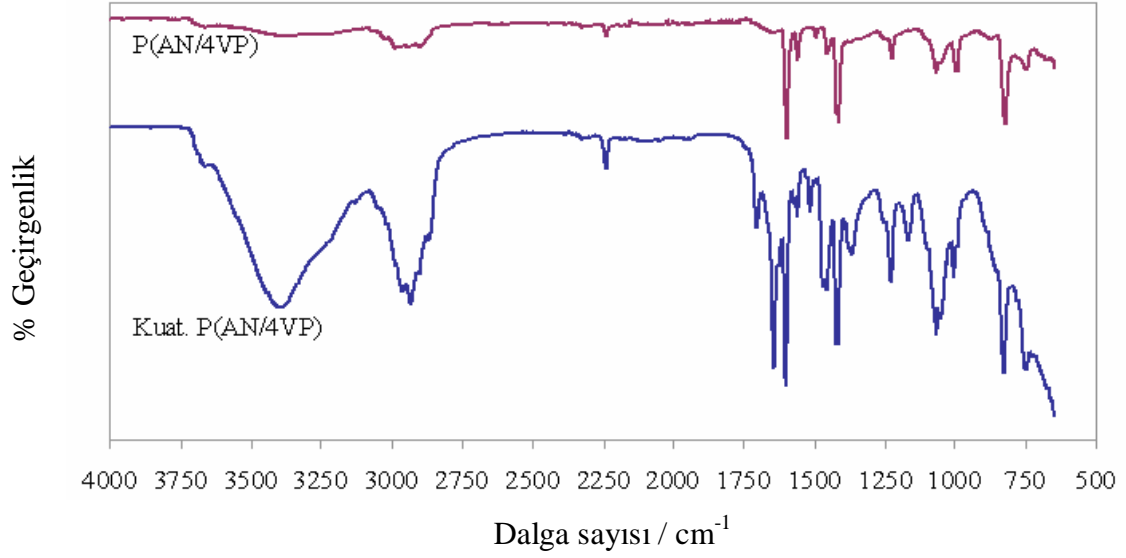


Şekil 7.21 P(AN/4VP) kopolimerinin kuaternizasyon tepkimesi

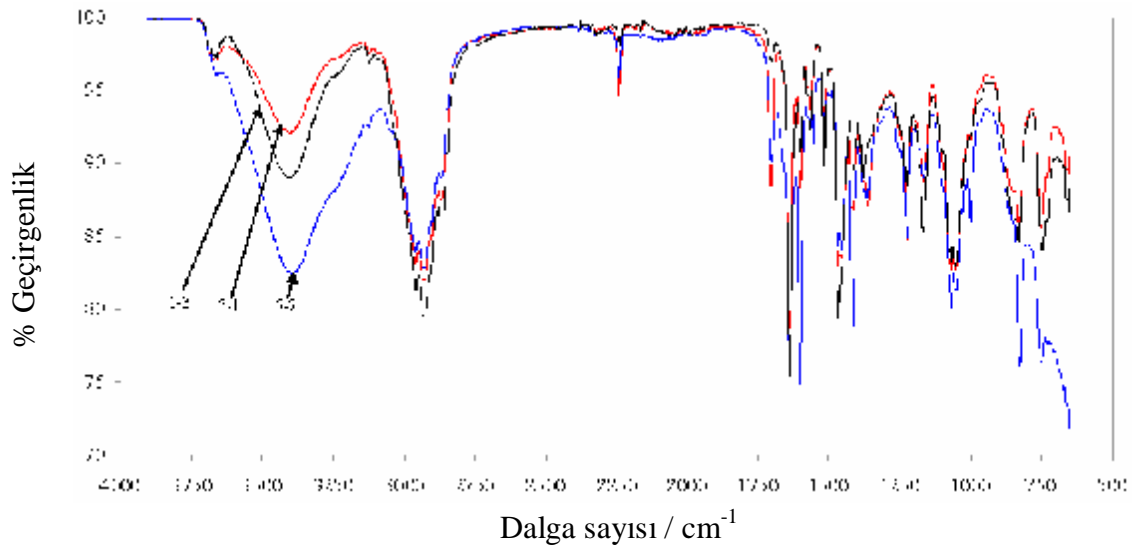


Şekil 7.22 Kuaternize P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları

Hazırlanan P(AN/4VP) kopolimerlerinin algisidal özellik göstermesini sağlamak için farklı alkil halojenür bileşikleri ile kuaternizasyonu gerçekleştirildikten sonra analizleri yapılmıştır. Kopolimer ve farklı oranları için yapılan kuaternizasyon dönüşümünün FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 7.23 ve Şekil 7.24'te verilmiştir.



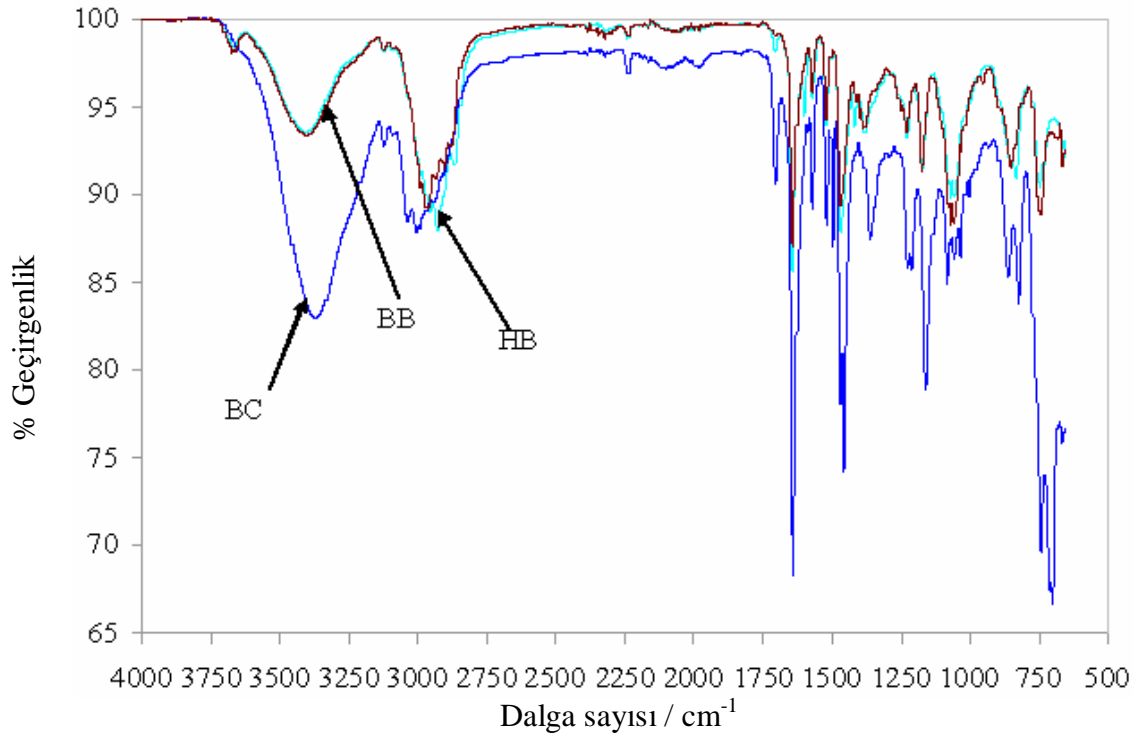
Şekil 7.23 P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları



Şekil 7.24 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları

Şekil 7.23 ve Şekil 7.24'te verilen FTIR spektrumlarında, P(AN/4VP) kopolimerlerinin kuaternizasyonu hekzil bromür ile yapılmıştır. Bu spektrumlarda 3010-3460  $\text{cm}^{-1}$  arası piridinyum iyonuna ait bantlardır.

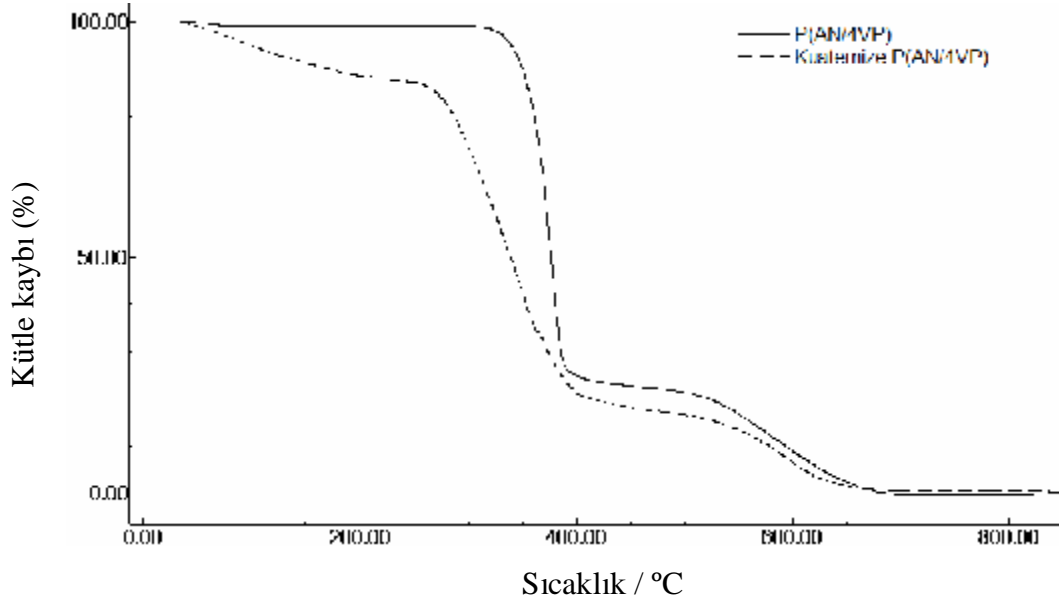
Şekil 7.25'te ise farklı alkil halojenür bileşikleriyle yapılan kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları verilmiştir.



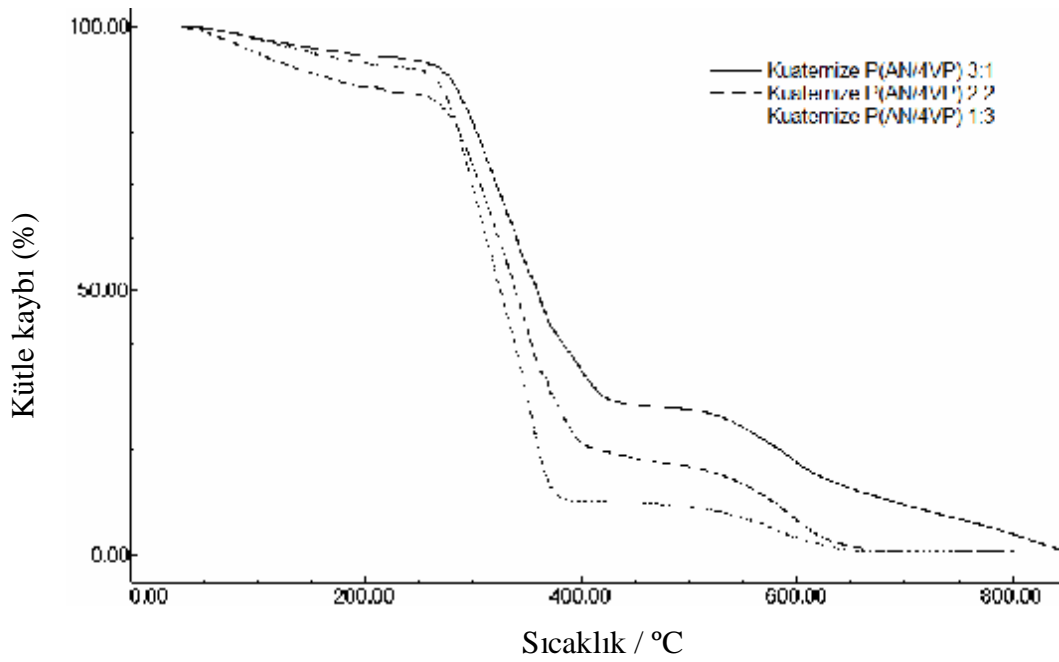
Şekil 7.25 Farklı alkil halojenür bileşikleri ile yapılan kuaternizasyon dönüşümüne ait FTIR spektrumları

Farklı alkil halojenür bileşikleri ile yapılan kuaternizasyonda hekzil bromür (HB) ve bütil bromür (BB)'ün FTIR spektrumları birbiri ile örtüşmüş durumdadır. Benzil klorür (BC) ile yapılan kuaternizasyona ait FTIR spektrumu da karakteristik olarak diğerlerine benzemektedir.

Farklı oranlardaki ve farklı alkil halojenürleri ile kuaternizasyon dönüşümü yapılmış kopolimer tuzlarına ait TG termogramları sırasıyla Şekil 7.26, Şekil 7.27 ve Şekil 7.28'de verilmiştir.



Şekil 7.26 P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternizasyon dönüşümüne ait TG termogramları

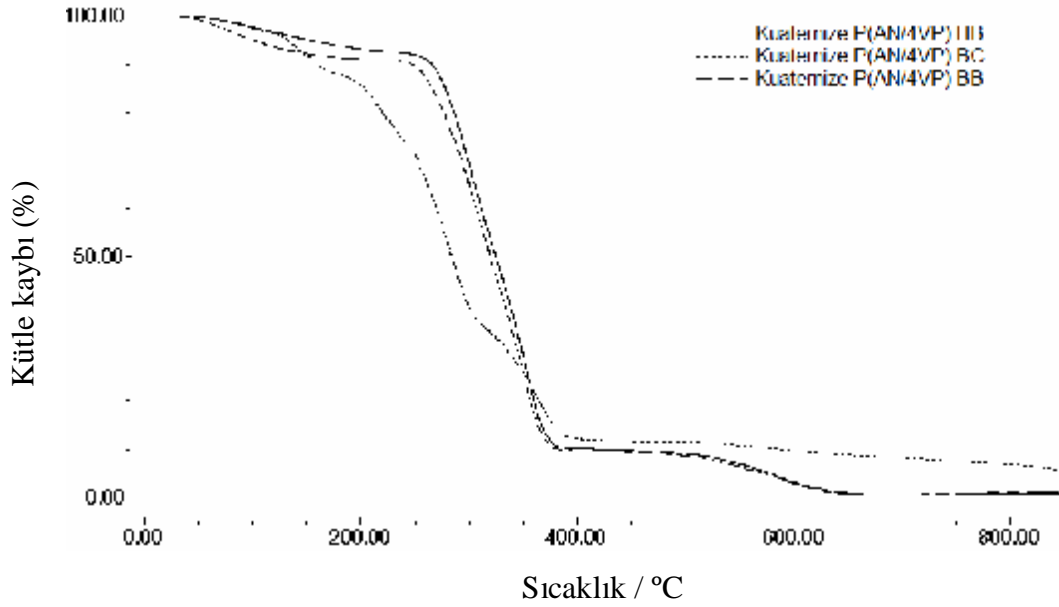


Şekil 7.27 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimerlerinin kuaternizasyon dönüşümüne ait TG termogramları

Şekil 7.26'daki termogramlardan, kopolimerin ısıl kararlılığının kuaternizasyon dönüşümü yapılmakla azaldığı görülmektedir. Kuaternizasyon işlemi aynı zamanda kopolimerin bozunma sürecini hızlandırmıştır. Şekil 7.27'deki termogramlardan ise yapıdaki 4VP oranının artmasıyla artan kuaternize gruplar, kopolimerin ısıl



kararlılığının daha da azalmasına neden olmaktadır. Bu durum 7.2.1.5.'te vurgulandığı gibi piridin halkasının kararlılığının düşük olmasının bir sonucudur.

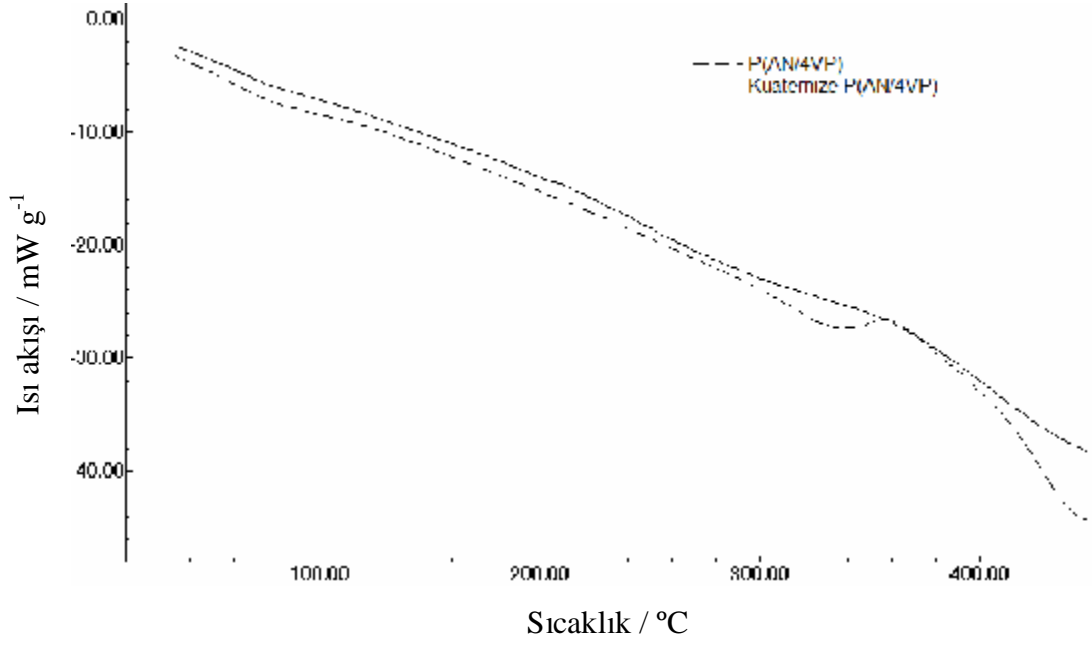


Şekil 7.28 Farklı alkil halojenür bileşikleriyle yapılan kuaternizasyon dönüşümüne ait TG termogramları

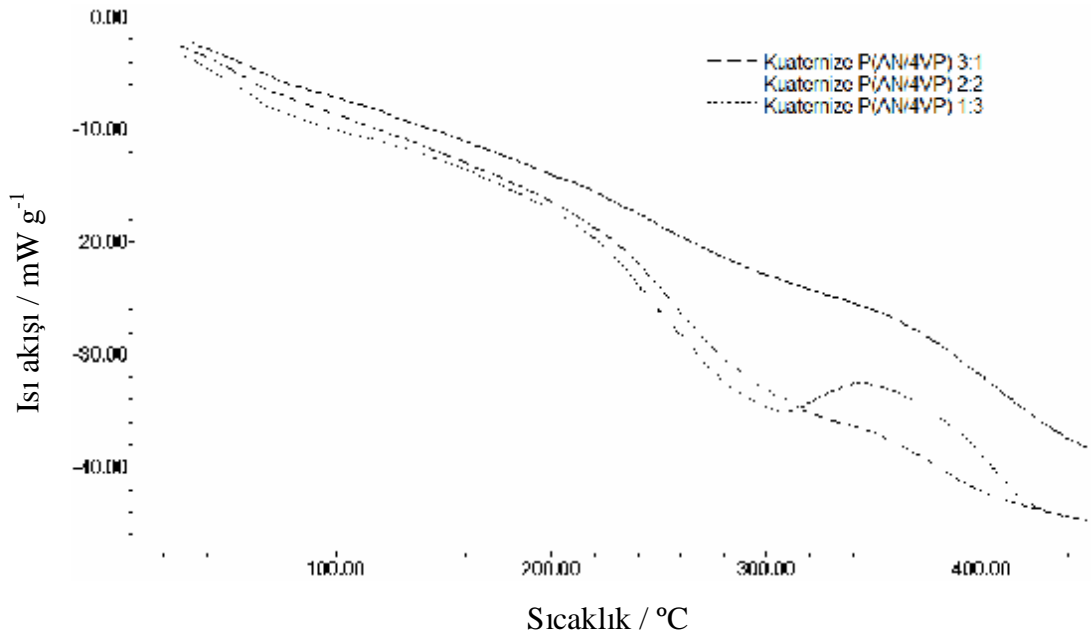
Şekil 7.28'deki termogramlarda, HB ve BB ile elde edilen kuaternize kopolimer tuzlarının benzer ısıl kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Ancak BC ile oluşturulan kopolimer tuzunun ısıl kararlılığı diğerlerine göre daha düşüktür ve bozunma süreci daha da hızlıdır.

Farklı oranlardaki ve farklı alkil halojenürleri ile kuaternizasyon dönüşümü yapılmış kopolimer tuzlarına ait DSC eğrileri sırasıyla Şekil 7.29 ve Şekil 7.30 ve Şekil 7.31'de verilmiştir.

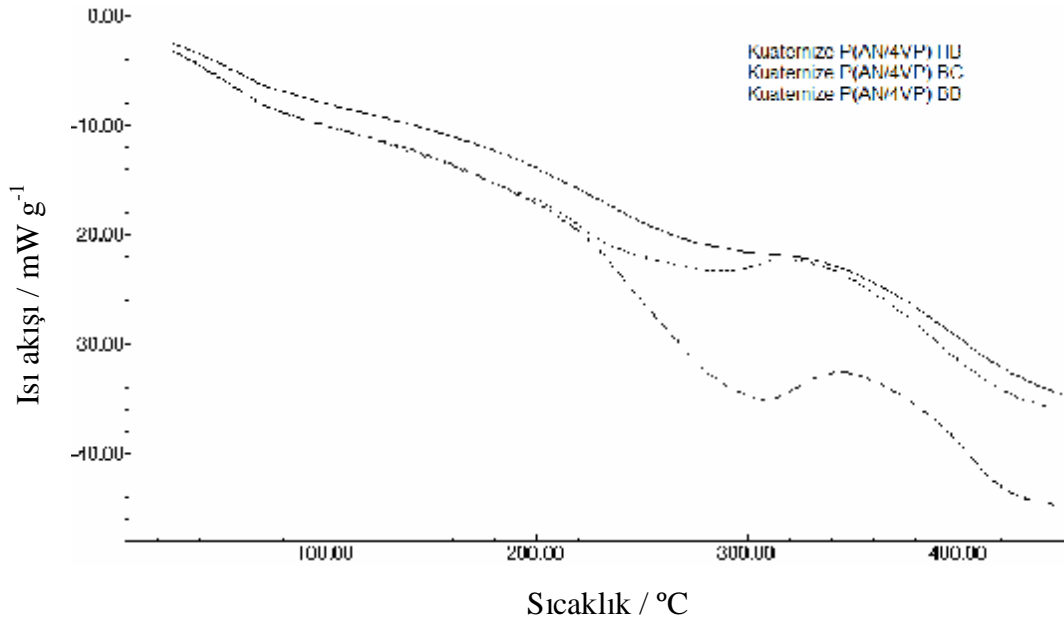
Bu eğrilerden elde edilen her bir örneğe ilişkin bozunmanın başladığı sıcaklık ( $T_i$ ), bozunmanın sonlandığı sıcaklık ( $T_f$ ), yarı ömür sıcaklığı ( $T_h$ ) ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gibi ısıl kararlılık ölçütleri Çizelge 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.29 P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternizasyon dönüşümüne ait DSC eğrileri



Şekil 7.30 Farklı oranlardaki kuaternize kopolimer tuzlarına ait DSC eğrileri



Şekil 7.31 Farklı alkil halojenür bileşikleri ile elde edilen kuaternize kopolimer tuzlarına ait DSC eğrileri

Çizelge 7.6 Farklı oranlardaki P(AN/4VP) kopolimeri ve kuaternize türevlerine ait bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısıl kriterler

Örnek Adı	$T_i / ^\circ\text{C}$	% Kalan	$T_f / ^\circ\text{C}$	% Kalan	$T_h / ^\circ\text{C}$ % 50	$T_g / ^\circ\text{C}$
P(AN/4VP) 3:1	341	94	420	31	392	92
P(AN/4VP) 2:2	420	31	620	0	376	93
P(AN/4VP) 1:3	333	89	396	10	372	94
Kuat. P(AN/4VP) 3:1	270	92	424	30	358	
Kuat. P(AN/4VP) 2:2	266	86	406	20	339	
Kuat. P(AN/4VP) 1:3	260	91	388	10	324	
Kuat.-Amid.	168	95	285	79		
P(AN/4VP) 3:1	285	79	434	43	406	
Kuat.-Amid.	248	87	410	37	369	
P(AN/4VP) 2:2	410	37	880	0	318	
Kuat.-Amid.	246	81	402	9		
P(AN/4VP) 1:3	402	9	900	0		
Kuat. P(AN/4VP) 1:3	219	86	381	7	275	
(BC ile)	381	7	548	0		
Kuat. P(AN/4VP) 1:3	247	90	388	10	319	
(BB ile)	388	10	651	0		

## 7.5. P(AN/4VP) Kopolimeri ile Ağır Metal İyonlarının Tutulması

### 7.5.1. Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) Kopolimerinin Ağır Metal İyonları ile Etkileşimi

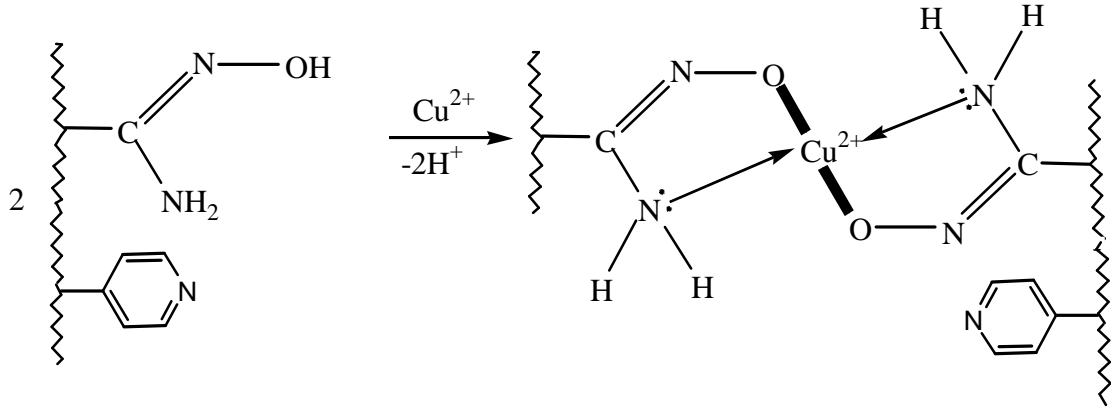
Bu çalışmada sentezlenen ve amidoksim dönüşümü yapılan polimerik yapının,  $UO_2^{2+}$  gibi radyoaktif bir iyonu ve  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarını tutması incelenmiştir.  $UO_2^{2+}$  iyonlarının derişiminin FAAS ile ölçülemediğinden bununla ilgili adsorpsiyon çalışmalarının daha sonra yapılmasına karar verilmiştir. Ağır metal iyonlarının ön çalışmalarında belirlenen adsorplanma miktarlarına göre,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarının adsorplanma miktarı diğer metal iyonlarınkinden daha yüksektir (Çizelge 7.7). Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında yalnızca  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonları seçilerek kullanılmıştır.

Çizelge 7.7 Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimerinin farklı metal iyonlarını adsorplama miktarı

Adsorplanan metal iyonu	Q / mg iyon g <sup>-1</sup> polimer
$Co^{2+}$	~ 0
$Ni^{2+}$	3,385
$Zn^{2+}$	8,851
$Cd^{2+}$	9,840
$Cu^{2+}$	33,858
$Pb^{2+}$	33,984

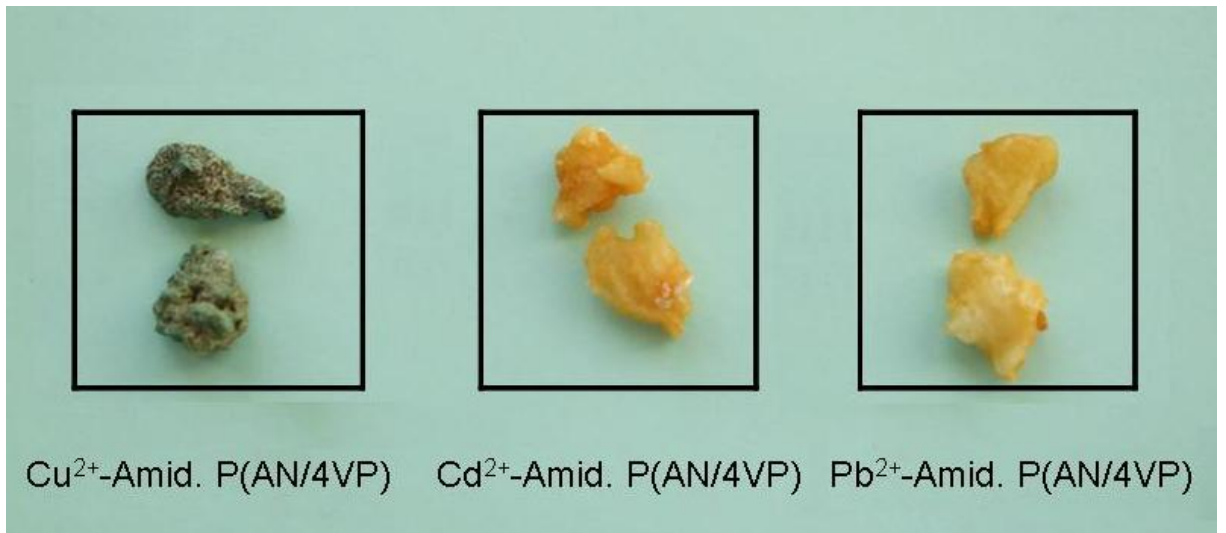
Amidoksim dönüşümü yapılmış kopolimer örnekleri  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarıyla etkileştirilerek onları adsorplaması sağlanmıştır. Adsorpsiyondan sonra süzülüp ortamdan ayırt edilen kopolimer parçaları kurutulduktan sonra analizleri diğer kopolimer örneklerinde olduğu gibi yapılmıştır.

P(AN/4VP) kopolimerinin amidoksim türevi ile adsorpsiyon deneylerinde kullanılan  $Cu^{2+}$  iyonları arasındaki olası etkileşim tepkimesi Şekil 7.32’de gösterilmiştir.



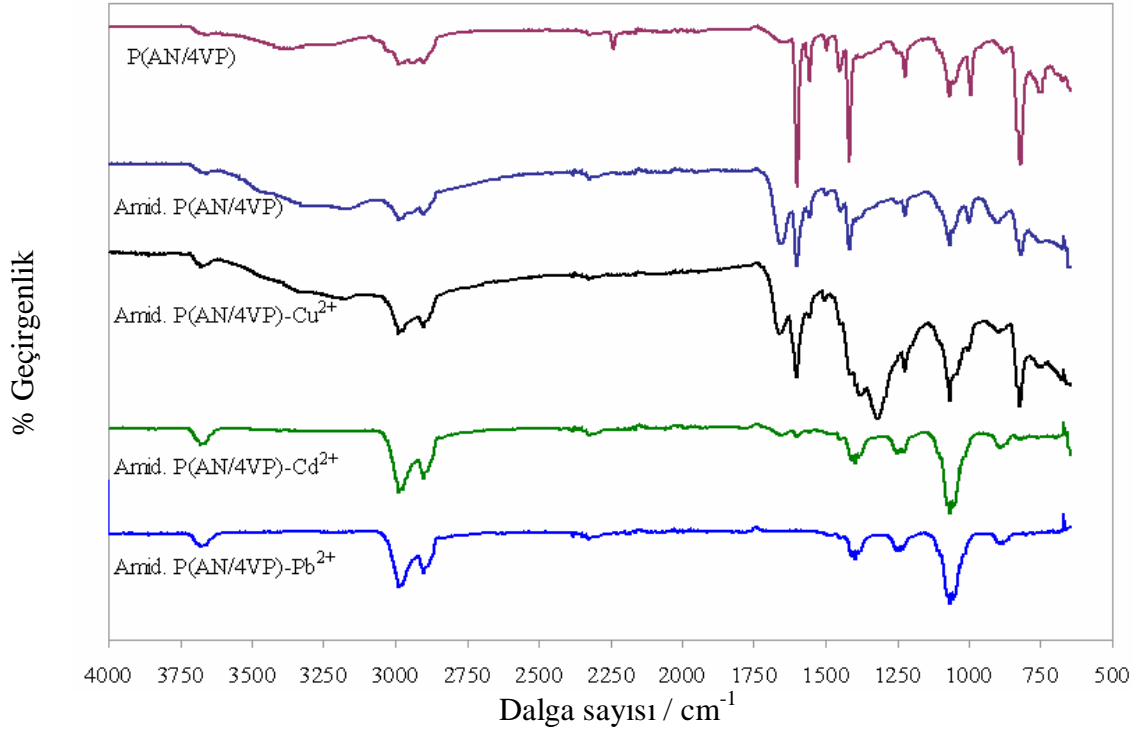
Şekil 7.32 Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimeri ile  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun olası etkileşim tepkimesi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan iyonları ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ ) adsorplamış kopolimer örneklerinin fotoğraf görüntüleri Şekil 7.33'te verilmiştir.



Şekil 7.33 Metal iyonlarını adsorplamış P(AN/4VP) kopolimerlerinin fotoğrafları

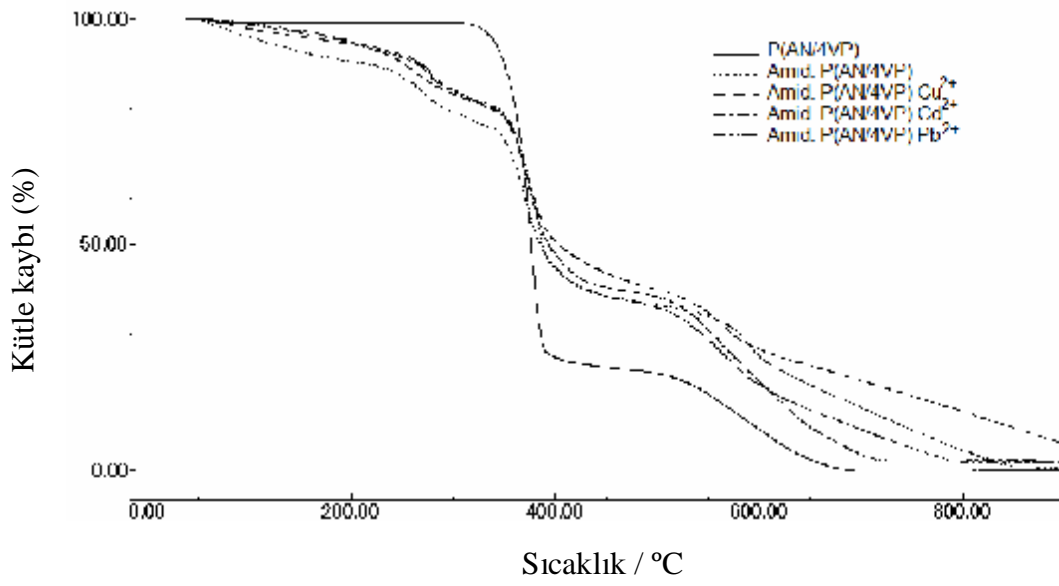
$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları ile etkileştirilen amidoksimeleştirilmiş kopolimer örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 7.34'te verilmiştir.



Şekil 7.34 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksime türevi ve metal iyonlarını tutmuş yapılara ait FTIR spektrumları

Amidoksimeleştirilmiş kopolimerin  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltileri ile etkileştirildikten sonra alınan FTIR spektrumlarının birbirleri ile benzer karakterde olduğu,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları adsorplamış kopolimerin ise 1150-1400 cm<sup>-1</sup> aralığında bir geniş bant oluşturduğu görülmektedir. Yine 3100-3600 cm<sup>-1</sup> aralığında amidoksimeleşmiş kopolimerde bulunan geniş bandın  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarını tutmuş kopolimerde kaybolduğu görülmektedir.

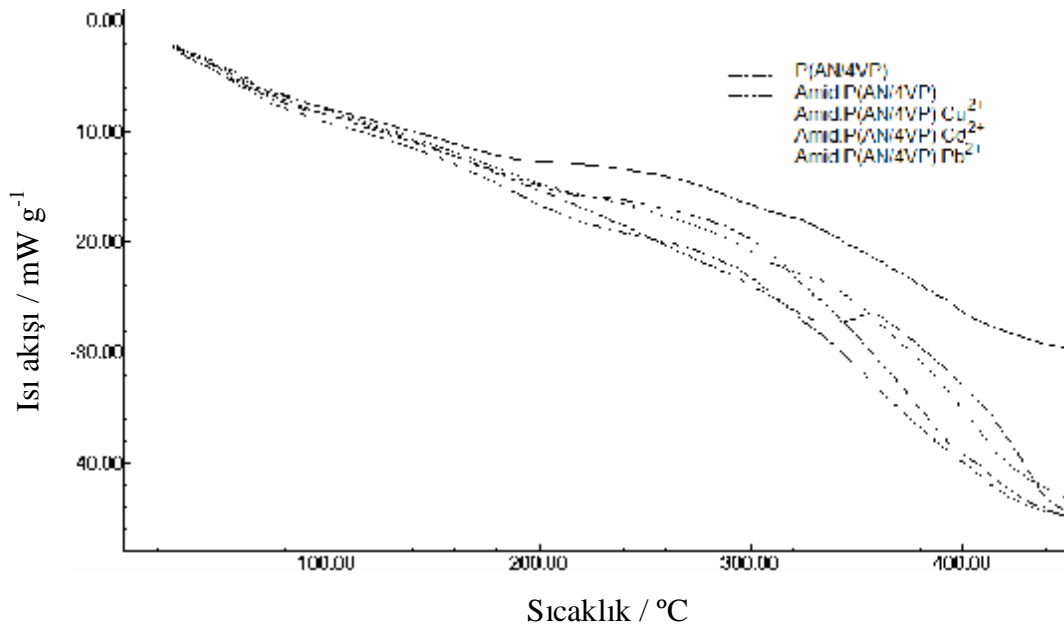
Metal iyonları ile etkileşen amidoksimeleştirilmiş kopolimer örneklerine ait TG termogramları Şekil 7.35'te sunulmuştur.



Şekil 7.35 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları tutmuş yapılara ait TG termogramları

Şekil 7.35'teki termogramlardan metal iyonları ile etkileşmiş amidoksimleşmiş kopolimerin bozunma sürecinin daha da hızlandığı ve ısıl kararlılığın azaldığı görülmektedir.

Metal iyonları ile etkileşen amidoksimleştirilmiş kopolimer örneklerine ait DSC eğrileri Şekil 7.36'da sunulmuştur.



Şekil 7.36 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları tutmuş yapılara ait DSC eğrileri

Bu eğrilerden elde edilen her bir örneğe ilişkin bozunmanın başladığı sıcaklık ( $T_i$ ), bozunmanın sonlandığı sıcaklık ( $T_f$ ), yarı ömür sıcaklığı ( $T_h$ ) ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gibi ısısal kararlılık ölçütleri Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.8 P(AN/4VP) kopolimeri, amidoksim türevi ve metal iyonları adsorplamış yapılara ait bozunma eğrilerinden elde edilen çeşitli ısısal kriterler

Örnek Adı	$T_i / ^\circ\text{C}$	% Kalan	$T_f / ^\circ\text{C}$	% Kalan	$T_h / ^\circ\text{C}$ % 50	$T_g / ^\circ\text{C}$
P(AN/4VP) 2:2	334	79	395	25	376	93
	395	25	683	0		
Amid. P(AN/4VP) 2:2	349	74	426	40	385	
	426	40	846	0		
Amid. P(AN/4VP)-Cu <sup>2+</sup>	236	92	345	79	400	
	345	79	418	47		
	418	47	590	28		
	590	28	900	6		
Amid. P(AN/4VP)-Cd <sup>2+</sup>	353	77	418	43	391	
	418	43	729	2		
Amid. P(AN/4VP)-Pb <sup>2+</sup>	350	79	409	43	386	
	409	43	790	2		

## 7.5.2. Amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) Kopolimerinin Ağır Metal İyonlarını Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen bazı etkenler açısından değerlendirmeler yapılmıştır.

### 7.5.2.1. pH Etkisi

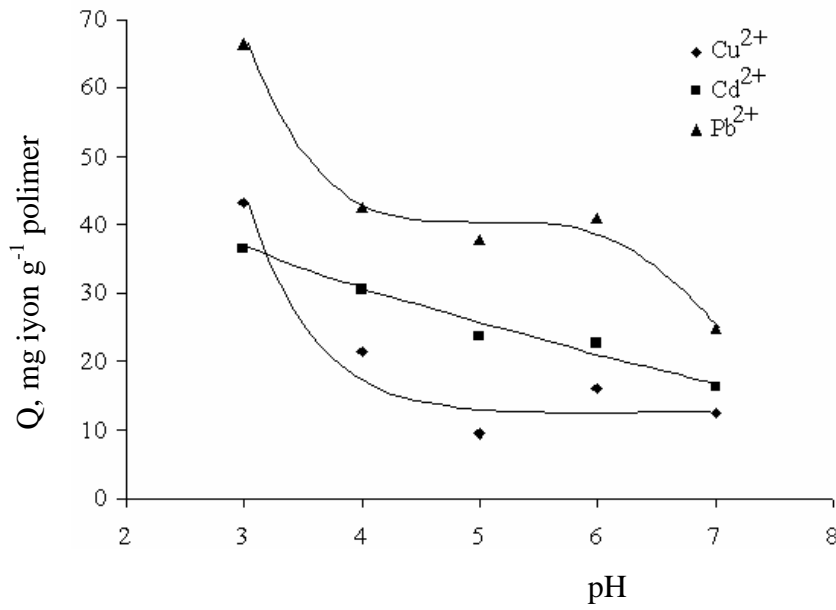
pH etkisi deneylerinde iki işlem yapılmıştır. Birincisinde farklı pH’larda amidoksimleştirilmiş kopolimerin yapısında herhangi bir değişimin olup olmadığı belirlenmiştir. Çizelge 7.9’da bu gözlemlerle ilgili bilgiler verilmiştir. İkincisinde ise belirlenen pH aralığında çözeltiler hazırlanarak metal iyonlarıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Çizelge 7.9 Farklı pH'larda P(AN/4VP) kopolimerinin amidoksim türevinde gözlenen değişiklikler

pH	Örnek Adı	Gözlenen Değişiklikler
1	Amid. P(AN/4VP)	Şişme gözlendi, parçalanmalar oldu
2	Amid. P(AN/4VP)	Şişme gözlendi, parçalanmalar oldu
3	Amid. P(AN/4VP)	Daha yavaş bir şekilde şişme oldu, parçalanma olmadı
4	Amid. P(AN/4VP)	Hafif bir şişme oldu, yapıda parçalanma olmadı
5	Amid. P(AN/4VP)	Değişiklik olmadı
8	Amid. P(AN/4VP)	Değişiklik olmadı
9	Amid. P(AN/4VP)	Değişiklik olmadı
10	Amid. P(AN/4VP)	Değişiklik olmadı

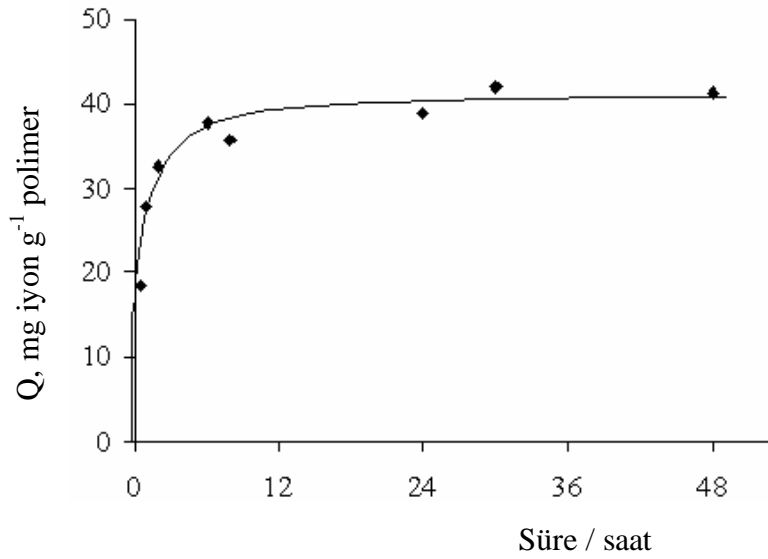
Bu gözlemlere göre metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilir pH aralığı 3-7 olarak seçilmiştir. pH'ı 3-7 arasında değişen çözeltiler kullanılarak 250 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimindeki metal iyonu çözeltileri ile amidoksimleştirilmiş kopolimerler etkileştirildikten sonra çözeltide kalan ve adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır. Şekil 7.37'de adsorplanan madde miktarının pH ile değişimi verilmiştir. Grafikten, pH ile adsorplanan madde miktarının azaldığı ve en yüksek adsorplanmanın pH=3'te olduğu görülmektedir. Farklı pH'larda kopolimerin amidoksim türevinde bozulma ya da çözünme olup olmadığını göstermek için yapılan pH çalışmalarında da bu durumu açıklamaya yönelik bilgiler edinilmiştir. pH=3'te kopolimerin parçalanmadan pamuk gibi açılması metal iyonları ile etkileşimini kolaylaştırmakta ve artırmaktadır. Adsorpsiyon üzerine diğer etkenler değerlendirilirken pH değeri 3 olarak seçilmiştir.



Şekil 7.37 Adsorplanan madde miktarının pH ile değişimi

#### 7.5.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda dengeye ulaşma sürelerinin belirlenmesi için Cu<sup>2+</sup> iyonu model olarak seçilmiştir. pH=3 olan çözelti kullanılarak derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> olan 100 mL Cu<sup>2+</sup> çözeltisi hazırlanmıştır. Amidoksimleştirilmiş kopolimer ile etkileşime başladıktan sonra belli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki Cu<sup>2+</sup> derişimi ölçülmüştür. Bu verilere göre elde edilen denge eğrisi Şekil 7.38'de gösterilmiştir.



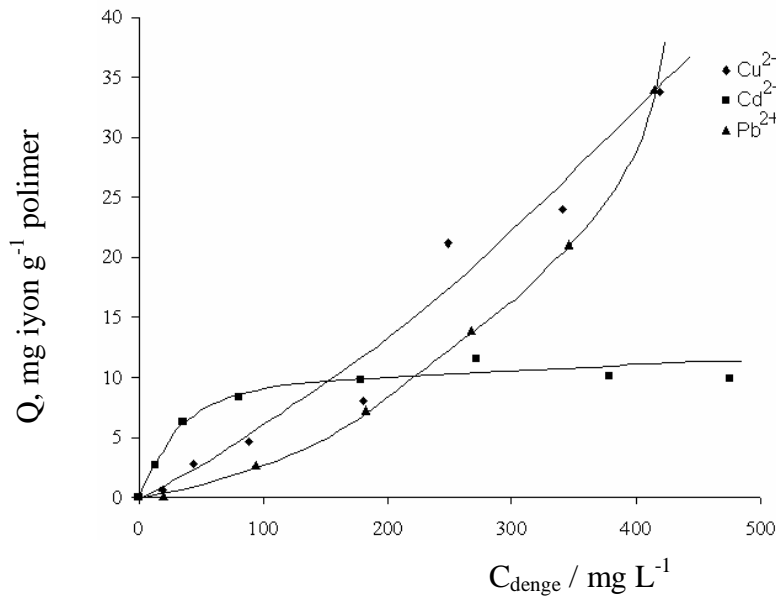
Şekil 7.38 Cu<sup>2+</sup> iyonunun amidoksimleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimeri ile adsorpsiyon denge eğrisi

$\text{Cu}^{2+}$  için yapılan bu çalışmada 24. saatte hemen hemen dengeye ulaşıldığı, sürenin artmasıyla adsorplanma miktarının çok değişmediği görülmektedir. Adsorpsiyonla ilgili diğer çalışmalarda polimer örnekleri ve metal iyonlarının etkileşimi 24 saat boyunca sürdürülmüştür.

### 7.5.2.3. Derişim Etkisi

Adsorpsiyon üzerine metal iyonları derişiminin etkisini belirlemek için, pH=3'te 20-500  $\text{mg L}^{-1}$  arasında değişen derişimlerde 20'şer mL metal iyonu çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle amidoksimleştirilmiş kopolimer örnekleri etkileştirildikten sonra kopolimer parçacıkları süzölüp, adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi FAAS ile ölçölmüştür.

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları için adsorpsiyon izotermi Şekil 7.39'da verilmiştir. Bu izotermi bakıldığında Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun L tipi,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının ise S tipi olduğu görölmektedir. S tipi izotermi de, adsorpsiyonun başlarında  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları çözücü ile yarışma durumundadır. P(AN/4VP) kopolimerleri pH=3 de çözücü etkisi ile şişme gösterdiklerinden, ağır metal iyonu adsorpsiyonu sırasında çözücü ile çözünen adsorpsiyon başlangıcında yarışma durumundadır.  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları adsorpsiyon başlangıcında daha etkin bağlanma yapmakta, dolayısıyla L tipi olmakta, diğer sistemler de ise adsorpsiyon başlangıcında çözücü etkin olmakta ve S tipi izoterm göstermektedir.



Şekil 7.39  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon izotermi

#### 7.5.2.4. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için, pH=3'te 100 mg L<sup>-1</sup> derişiminde ve 20 mL hacminde Cu<sup>2+</sup> iyonu çözeltileri hazırlanarak sırasıyla 25 ve 40 °C'ta adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan Cu<sup>2+</sup> iyonu derişimi FAAS ile belirlendikten sonra M<sup>2+</sup>-Amid. P(AN/4VP) bağlanma sisteminin adsorpsiyon ısı (ΔH),

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte  $T$ , mutlak sıcaklığı;  $C$ , çözeltide kalan serbest metal iyonu derişimini ve  $R$ , evrensel gaz sabitini göstermektedir. Bu eşitlik kullanılarak Cu<sup>2+</sup> için  $\Delta H$  değeri 1,031 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu değere göre adsorpsiyon ısılandır. Bu değer adsorpsiyonun kimyasal olabileceğini göstermektedir. Ancak  $\Delta H$  değerinin çok küçük olmasından dolayı kimyasal olduğu kesin olarak söylenememektedir.

#### 7.5.2.5. P(AN/4VP) Kopolimeri Kütlesinin Etkisi

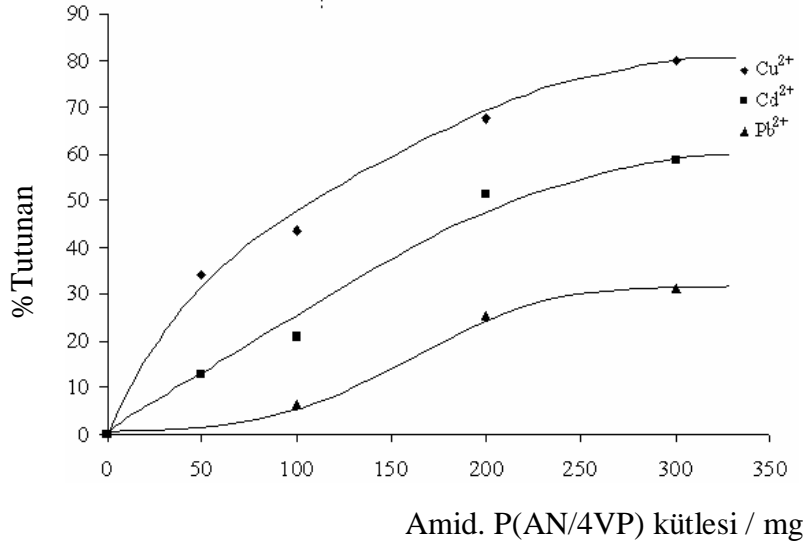
P(AN/4VP) kopolimer kütlesinin etkisi çalışmalarında, pH=3'te 100 mg L<sup>-1</sup> derişiminde ve 20 mL hacminde metal iyonu çözeltileri 50-300 mg arasında değişen miktarlarda amidoksimleştirilmiş kopolimer örnekleriyle etkileştirilmiştir. Çözeltide kalan metal iyonu derişimi FAAS ile belirlenmiştir.

Şekil 7.40'da kütle artışına karşılık %Tutunan metal iyonu oranı eğrileri gösterilmiştir.

$$\%R = \frac{C_b}{C_i} \times 100 \quad (7.2)$$

bağıntısı ile % tutunma hesaplanmıştır. Bu bağıntıda;  $C_b$ , kopolimerde tutunan metal iyonu derişimini;  $C_i$ , başlangıçtaki metal iyonu derişimini göstermektedir.

Eğrilerden adsorplayıcının miktarının artışıyla adsorplanan madde miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 7.40 Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> iyonlarının tutulma oranının amidoksimeleştirilmiş P(AN/4VP) kopolimeri kütlesi ile değişimi

#### 7.6. P(AN/4VP) Kopolimerinin Algisidal Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen ve yan grup dönüşümleri gerçekleştirilen kopolimer örneklerinin algisidal özelliklerinin belirlenmesi için, *Microcystis aeruginosa* PCC 7806 sertifikalı referans alg kültürü kullanılarak alg sayımları yapılmıştır. Referans alg kültüründen BG11 besi çözeltilisine ekim yapılarak stok alg kültürü, bu stok çözeltiliden de belirli oranlarda seyreltme yapılarak çalışma kültürleri hazırlanmıştır. Kültür ekiminde ve seyreltmelerde kullanılan BG11 besi çözeltilisinin içeriği Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.10 Alg kültürü ekiminde kullanılan BG11 çözeltilisinin bileşenleri ve miktarları

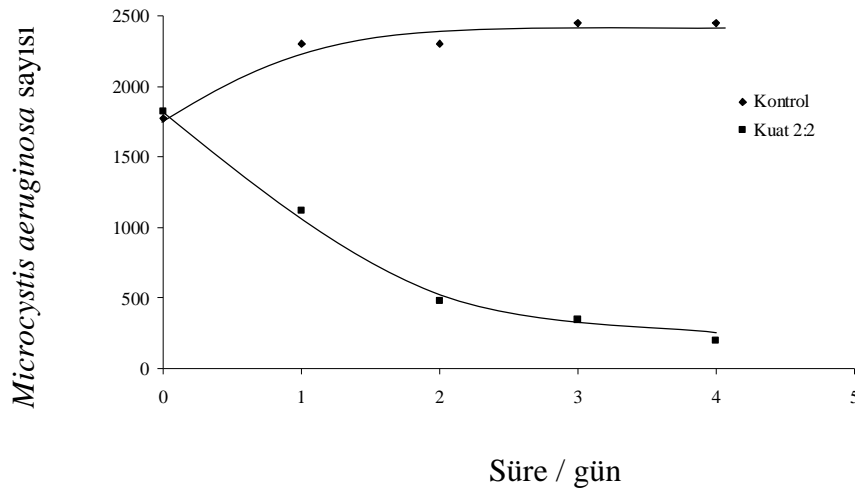
Bileşen	Miktar	Eser element karışımı A5	Miktar
NaNO <sub>3</sub>	1,5 g	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,86 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,04 g	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1,81 g
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,075 g	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,222 g
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,036 g	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,39 g
Sitrik asit	0,006 g	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,079 g
Amonyum demir (III) sitrat	0,006 g	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	49,4 mg
EDTA (disodyum tuzu)	0,001 g	Damıtık su	1,0 L
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,02 g		
Eser element karışımı A5	1,0 mL		
Agar (gerekirse)	10,0 g		
Damıtık su	1,0 L		

Sterilizasyondan sonra pH 7.1 olması gerekir

Seyreltme yapılarak hazırlanan çalışma kültürlerinin alg sayımları yapıldıktan sonra, kontrol grubu hariç diğerlerine ilgili kopolimer örneğinden 5'er mg konularak etkileştirilmeye başlanmıştır. Diğer sayımlar ise dört gün boyunca 24 saat arayla yapılmıştır. Her bir örnek için iki paralel çalışma yapılmış ve bunların ortalamasıyla toplam organizma sayısı hesaplanmıştır. Kontrol grubu ve kuaternize kopolimer (Kuat. 2:2 HB) örnek grubundaki sayım sonuçları Çizelge 7.11'de, bu sonuçlara ait grafikler ise Şekil 7.41'de verilmiştir.

Çizelge 7.11 Alg sayımı yapılan süre içerisinde kontrol grubu ve kuaternize kopolimer örnek grubundaki *Microcystis aeruginosa* sayısının değişimi

Süre / gün	Kontrol grubundaki <i>Microcystis aeruginosa</i> sayısı / tane	Kuaternize kopolimer (Kuat. 2:2 HB) örnek grubundaki <i>Microcystis aeruginosa</i> sayısı / tane
0	1775	1825
1	2300	1125
2	2300	475
3	2450	350
4	2450	200



Şekil 7.41 Kontrol grubu ve kuaternize kopolimer örnek grubundaki *Microcystis aeruginosa* sayısının ölçüm süresince değişimi

Birinci günün sonunda kontrol grubundaki alg sayısı fazlaca artış göstermemiştir. Kontrol grubunun her günü ayrı ayrı 100 kabul edilmiştir. Örnek gruplarının değerleri % canlılık oranlarına dönüştürülerek kuaternize kopolimer örneklerinin algler üzerine etkisi gösterilmiştir.

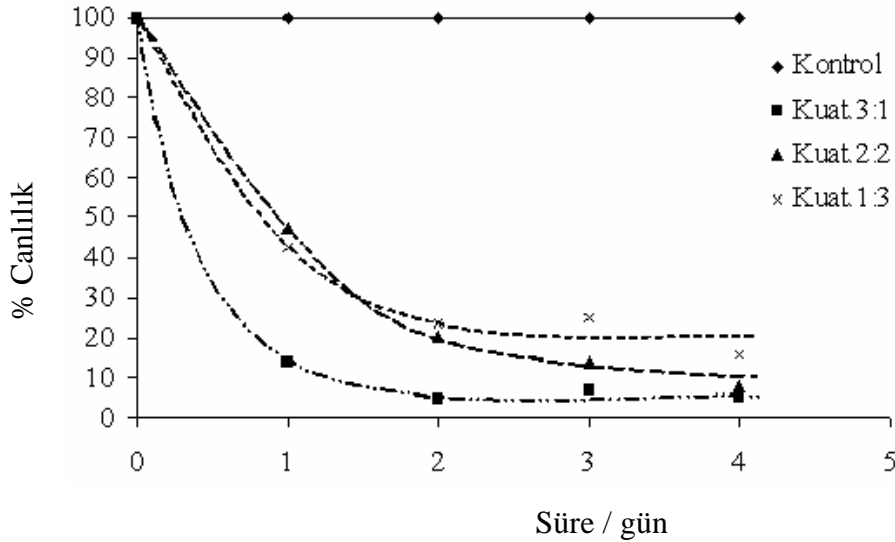
$$\% \text{ CANLILIK} = \left( \frac{\text{ÖCS}}{\text{KCS}} \right) \times 100 \quad (7.3)$$

bağıntısı ile hesaplanan % Canlılık oranları Çizelge 7.12’de sunulmuştur. Bağınıtdaki ÖCS örnekteki canlı sayısını ve KCS ise kontrol grubundaki canlı sayısını göstermektedir.

Çizelge 7.12 Alg sayımı yapılan örneklerin ve kontrol grubunun % canlılık oranları

SayımKontrol günü	Kuat. 3:1 HB	Kuat. 2:2 HB	Kuat. 1:3 HB	Kuat.- Amid. 3:1 HB	Kuat.- Amid. 2:2 HB	Kuat.- Amid. 1:3 HB	Kuat. 1:3 BC	Kuat. 1:3 BB
0	100	100	100	100	100	100	100	100
1	13,8	47,6	42,6	63,7	47,0	37,0	-	77,2
2	4,6	20,1	23,7	54,1	29,2	29,6	27,4	34,2
3	6,9	13,9	25,1	53,0	40,7	37,7	14,5	26,6
4	5,2	8,0	15,8	39,6	35,3	17,9	13,7	21,1

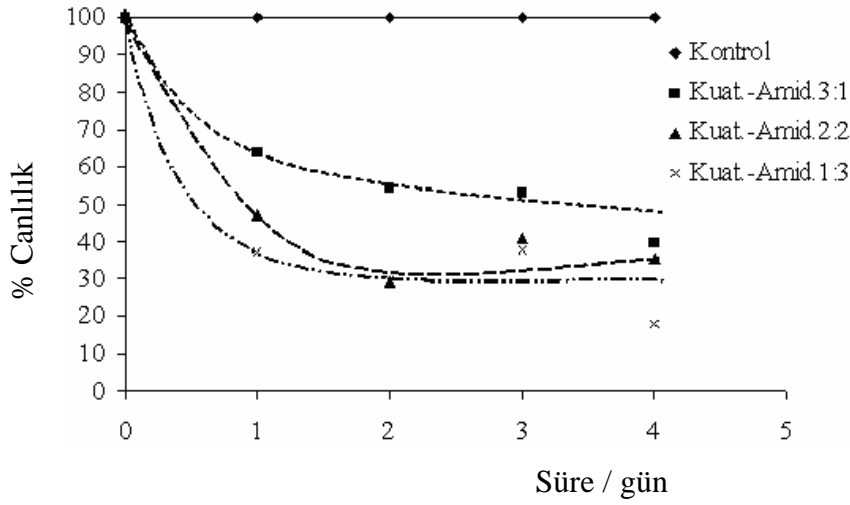
Bu sonuçların polimer örnekleri arasındaki karşılaştırmalı dağılımları ise sırasıyla Şekil 7.42, Şekil 7.43, Şekil 7.44 ve Şekil 7.45’de verilmiştir.



Şekil 7.42 Farklı oranlardaki kuaternize kopolimer tuzlarının alg canlılığı üzerine etkisi

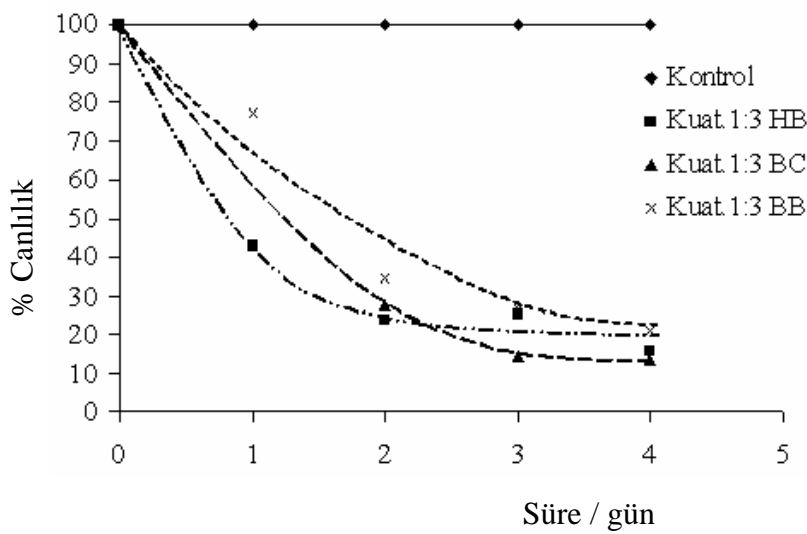
Şekil 7.42’de heksil bromür reaktifi ile elde edilen farklı mol oranlı kuaternize polimer tuzlarının etkisi görülmektedir. Kontrol grubunun canlılığı ölçüm süresince devam

ederken kuaternize kopolimer tuzlarının ortama konulduğu ilk günden itibaren canlılığı azalttığı görülmüştür.



Şekil 7.43 Hem kuaternize hem de amidoksimleştirilmiş farklı oranlardaki kopolimer örneklerinin alg canlılığı üzerine etkisi

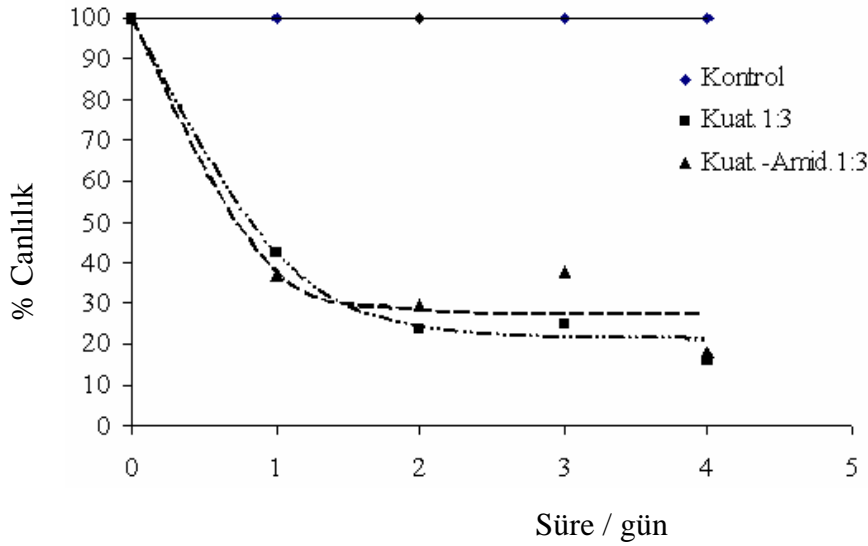
Şekil 7.43'te amidoksim dönüşümü yapıldıktan sonra hekzil bromür reaktifi ile kuaternize edilen farklı mol oranlı polimer tuzlarının etkisi görülmektedir. Yine burada kontrol grubunun canlılığı ölçüm süresince devam ederken her iki yan grup dönüşümü yapılmış kopolimer örneklerinin varlığı canlılığı azaltmaktadır. Canlılık oranındaki bu azalma kopolimerde bulunan 4VP miktarı ile orantılıdır.



Şekil 7.44 Farklı alkil halojenürlerle kopolimerin kuaternize tuzlarının alg canlılığı üzerine etkisi



Şekil 7.44'te farklı alkil halojenür bileşikleri ile kuaternize edilen 1:3 mol oranındaki kopolimer tuzlarının etkisi görülmektedir. Burada düz zincirli alkil halojenürler olan heksil ve bütül bromürle elde edilen kuaternizasyon tuzlarından uzun zincirli olanın algleri öldürmede biraz daha etkin olduğu görülmektedir. Aynı şekil üzerinde benzil klorür bileşiği ile elde edilen kuaternize tuzun da diğerleri gibi etkin olduğu görülmektedir. Bunun etkinliğinin düz zincirli olanlarla karşılaştırılması anyon grubunun farklılığından dolayı sağlıklı olmayabilir. Halkalı alkil ya da düz zincirli alkil gruplarından hangisinin daha etkin olduğu ancak aynı halojenür iyonları varlığında söylenebilir. Benzer şekilde farklı halojenür gruplarından hangisinin daha etkin olduğu aynı alkil gruplarının varlığında karşılaştırılarak söylenebilir.



Şekil 7.45 Kuaternizasyonun ve kuaternize-amidoksim dönüşümlü kopolimer örneklerinin alg canlılığı üzerine etkisi

Şekil 7.45'te heksil bromürle yapılan kuaternizasyonun amidoksim gruplarıyla birlikte algler üzerine nasıl bir etki gösterdiğinin karşılaştırılması yapılmıştır. Şekilden de görüleceği üzere amidoksim dönüşümü olan kuaternize tuzların algler üzerine etkisi biraz azalmış durumdadır. Bu duruma amidoksimleştirme sırasında hidroksil aminle piridin halkasının etkileşimi yol açmış olabilir. Yani polimer zincirindeki piridin halkalarının bazılarındaki azot atomları amidoksimleştirme sırasında doldurularak kapatılmış olabilir.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, AN ve 4VP monomerlerinden üç farklı oranda olmak üzere P(AN/4VP) kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu oranlar sırasıyla, 3:1, 2:2 ve 1:3'tür. Kopolimerler, içeriğindeki bileşenin miktarına göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermiştir.

Hazırlanan kopolimerlerdeki nitril ( $-C\equiv N$ ) yan gruplarının hidroksilamin bileşiği ile amidoksim gruplarına dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Bu dönüşümle su örneklerindeki ağır metal iyonlarının giderimi konusunda kullanılabilmesi için etkin hale getirilmiştir.

Kopolimerin algisidal özellik göstermesini sağlamak amacıyla, kopolimer zincirindeki diğer yan grup olan piridin halkasının azot atomu farklı alkil halojenür bileşikleri kullanılarak kuaternize edilmiştir.

Amidoksim ve kuaternizasyon dönüşümü yapılmış olan kopolimerlerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla spektroskopik ve ısıl analizler yapılmıştır. Spektroskopik analizlerden FTIR ve NMR ile elde edilen kopolimer maddenin yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. TG ve DSC ısıl analizleri ile de kopolimerin ve türevlerinin ısıl özellikleri belirlenmiştir.

Isıl analiz sonuçlarına göre AN oranı arttıkça kopolimerin ısıl kararlılığı artmış, 4VP oranı arttıkça da ısıl kararlılığı azalmıştır. Benzer şekilde amidoksim dönüşümü kopolimerin ısıl kararlılığını artırmış, kuaternizasyon dönüşümü ise ısıl kararlılığını azaltmıştır. Bunun nedeni piridin halkasının kararlılığının düşük olmasıdır.

Amidoksim dönüşümü yapılmış kopolimer örneklerinin sulu ortamlardaki ağır metal iyonları ile etkileşimi gerçekleştirilerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine etki eden etkenler araştırılarak, adsorpsiyon için optimum koşullar belirlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan ağır metal iyonları  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  idi. Bu iyonların bazılarının amidoksimleştirilmiş kopolimer tarafından hiç tutulmadığı ya da çok az tutulduğu deneylerle belirlenmiştir. Belirlenen parametrelere

göre doğal su örneklerindeki kirlilik oluşturan ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal iyonlarının izotermlerine göre,  $Cd^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun Giles adsorpsiyon izotermleri sınıflandırmasına göre L tipi,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarının ise S tipi olduğu belirlenmiştir. S tipi izotermlerde, adsorpsiyonun başlarında çözücü  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarına karşı baskındır. Adsorpsiyon ilerledikçe  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonları çözücü moleküllerine göre baskın hale gelmektedir. L tipi izotermlerde ise adsorpsiyonun başlarında, adsorplanan tanecikler adsorplayıcı katıya karşı daha çok ilgilidir.

Kuaternizasyon dönüşümü ile yapıda pozitif yüklü azot atomları ve negatif yüklü halojenür iyonlarından oluşan bir polimerik tuz elde edilmiştir. Bu polimerik tuz suda kolaylıkla çözünebilmektedir. Bu pozitif ve negatif grupların varlığı, kopolimerin zararlı mikroorganizma denilen mikroskopik canlılara karşı etkili olmasını sağlamaktadır. Çalışmada zararlı bir alg türü olan *Microcystis aeruginosa* kullanılarak, kuaternize kopolimerin bu algelere karşı etkin olduğu yani algisidal özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak sentezlenen kopolimerin amidoksim türevinin çalışılan ağır metal iyonları için iyi bir adsorbent olduğu ve kuaternize türevinin zararlı alg türleri için etkin bir algisit olduğu belirlenmiştir.

## DEĞERLENDİRME

Yaşadığımız dünyadaki bitmez tükenmez zannedilen kaynakların artan nüfus ve buna bağlı olarak artan temiz enerji, temiz gıda, temiz su ve temiz bir atmosfer yani sürdürülebilir ve yenilenebilir bir çevre ihtiyacı karşısında çok hızlı bir şekilde azalması, ancak bu alanlarda yapılan faydalı ve etkin çalışmaların artırılması ile engellenebilir. Bu şekilde, var olan kaynakları tüketmek yerine, bir kaynağın etkin olarak tekrar tekrar kullanımını sağlayarak hızla azalan doğal kaynakların bu gidişatını engellemeye yardımcı olunacaktır.

Enerji ihtiyacı açısından bakıldığında deniz suyundan uranyum kazanımı ile ilgili çalışmaların, çevrenin doğal dengesinin korunması ve sürdürülebilir olması açısından bakıldığında ağır metal iyonlarının geri kazanımının ve bir kirleticinin bir ortamda fazla miktarda olduğu zaman o çevredeki canlı organizmalar üzerine zararlı etkisinin olduğu düşünüldüğünde, bunlarla ilgili yeni ve etkin maddelerin sentezinin daha ayrı bir öneme sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.

İşte bu çalışmada sentezlenen polimerik yapı bu alanlarda kullanılabilmesi için tasarlanmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile bazı ağır metal iyonlarını tutma özelliğinin yüksek olduğu gösterilmiştir.

Amidoksim grubunu içeren polimerik yapıların  $UO_2^{2+}$  iyonlarını adsorplama yeteneğinin çok iyi olduğu bilinmektedir. Bunun için bu polimerik yapının amidoksim türevinin radyoaktif atıkları içeren suların temizlenmesinde ve deniz suyundan uranyum kazanımı çalışmalarında da etkili olması beklenmektedir. Kopolimerin uranyum kazanımı ile ilgili etkinliği yapılacak diğer çalışmalarla gösterilecektir.

Doğal dengenin hızla bozulduğu ve bunun önüne geçilmesi için önlemler alınması gerektiği vurgulanmıştı. Yine bu noktada, çalışmada sentezlenen polimerik yapının ikinci bir etkin grubu yani 4VP monomeri ile yapıya kattığımız piridin halkasındaki azot atomlarının ya doğrudan ya da kuaternizasyon dönüşümünün yapılarak etkin bir biyosit özelliği kazandırılması çalışmanın diğer bir önemli boyutudur. Biyosit özelliği sayesinde, polimerin *zararlı* olarak adlandırdığımız mikroorganizmalarla mücadele

etmede etkin olduğu zararlı bir alg türü olan *Microcystis aeruginosa* ile gösterilmiştir. Hazırlanan kuaternize polimer maddesinin *Microcystis aeruginosa* dışında zararlı olduğu bilinen diğer alg türlerinin gideriminde de kullanılması planlanmaktadır. Bunun dışında bakteri, mantar, virus gibi hastalık yapıcı mikroorganizmalara karşı etkinliğinin de gösterilmesi planlanmaktadır.

Kuaternizasyon dönüşümü sonrası, sulu ortamda çözünmeme özelliğine sahip amidoksimleştirilmiş poli(AN/4VP) kopolimerinin suda çözünür hale gelmesi, sulu ortamlarda yapılacak çalışmalarla ilgili olumsuz bir özellik olarak değerlendirilmiştir. Bunun için suda çözünmeyecek şekilde kuaternizasyonunun yapılması planlanmaktadır.

Çapraz bağlı P(AN/4VP) kopolimerinin ve benzer dönüşümlerinin yapılarak, sulu ortam çalışmalarında rahatlıkla kullanılabilmesi için çalışmanın devamı olacak nitelikte yeni çalışmaların yapılması planlanmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmaları yanında algisit özelliğinden yüzme havuzlarındaki ya da diğer sucul ortamlarda oluşan ve rahatsız edici olan alglerin gideriminde, atık su arıtma tesislerinde oluşan alglerin temizlenmesinde de kullanılabileceği öngörülmektedir.

Sentezlenen kuaternize kopolimerin, kullanıldığında zararlı organizmalar dışındaki canlılar için toksik özellik gösteren biyosidal maddelere karşı bir alternatif olması da düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- 1- Altuner, Z., Pabuçcu, K., Bursalı, A. (1999). Laboratuvar Deney Teknikleri, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları No:6, Ders Notları Serisi No:2, Tokat, 126s.
- 2- Atlas, R.M. (1995). Microorganisms in our World, Mosby-Year Book, Inc., St. Louis ABD, 765p.
- 3- Badawy, S.M., Sokker, H.H., Othman, S.H., Hashem, A. (2005). Cloth filter for recovery of uranium from radioactive waste, Radiation Physics and Chemistry, 73, 125–130.
- 4- Bağda, E. (1976). Polimer Kimyası, Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, Almanya, 253s.
- 5- Balcı, M. (2004). Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 452s.
- 6- Beşergil, B. (2008). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 492s.
- 7- Böttcher, H., Jagota, C., Trepte, J., Kallies, K.-H., Haufe, H. (1999). Sol-gel composite films with controlled release of biocides, Journal of Controlled Release, 60, 57–65.
- 8- Braun, D., Cherdron, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. (2005). Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments, Springer Berlin Heidelberg New York, Almanya, 385p.
- 9- Brill, F., Goroncy-Bermes, P., Sand, W. (2006). Influence of growth media on the sensitivity of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* to cationic biocides, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 209, 89–95.
- 10- Campbell, N. A. ve Reece, J. B. (2008). Biyoloji, Altıncı Baskıdan Çeviri, Çeviri Editörleri: Prof. Dr. Ertunç Gündüz, Prof. Dr. Ali Demirsoy, Prof. Dr. İsmail Türkan, Palme Yayıncılık, Ankara, 1247s.
- 11- Carmichael, W. W. (1992). Cyanobacteria secondary metabolites-the cyanotoxins, Journal of Applied Bacteriology, 72, 445-459.
- 12- Chauhan, G. S., Singh, B., Dhiman, S. K. (2004). Functionalization of Poly(4-vinyl pyridine) Grafted Cellulose by Quaternization Reactions and a Study on the Properties of Postquaternized Copolymers, Journal of Applied Polymer Science, 91, 2454–2464.
- 13- Chen, Y., Worley, S. D., Huang, T. S., Weese, J., Kim, J., Wei, C.-I., Williams, J. F. (2004). Biocidal Polystyrene Beads. III. Comparison of *N*-halamine and Quaternary Functional Groups, Journal of Applied Polymer Science, 92, 363–367.
- 14- Choi, S-H. ve Nho, Y.C. (2000). Adsorption of  $UO_2^{2+}$  by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group, Radiation Physics and Chemistry, 57, 187-193.
- 15- Cirik, S. ve Gökpinar, Ş. (2006). Plankton Bilgisi ve Kültürü, Ege Üniversitesi Yayınları Su Ürünleri Fakültesi Yayın No:47, Ders Kitabı Dizini No:17, Bornova-İzmir, 274s.
- 16- Cloete, T.E. (2003). Resistance mechanisms of bacteria to antimicrobial compounds, International Biodeterioration & Biodegradation, 51, 277–282.
- 17- Codling, C.E., Hann, A.C., Maillard, J-Y., Russell, A.D. (2005). An investigation into the antimicrobial mechanisms of action of two contact lens biocides using electron microscopy, Contact Lens & Anterior Eye, 28, 163–168.

- 18- Davison, G. ve Lane, B. (2003). Additives in Water-borne Coatings, The Royal Society of Chemistry, İngiltere, 88p.
- 19- Davoren, M. ve Fogarty, A.M. (2005). Ecotoxicological evaluation of the biocidal agents sodium o-phenylphenol, sodium o-benzyl-p-chlorophenol, and sodium p-tertiary amylphenol, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60, 203–212.
- 20- De Souza, A. ve Gaylarde, C. C. (2002). Biodeterioration of varnished wood with and without biocide: implications for standard test methods, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 21–25.
- 21- Dittmann, E., Erhard, M., Kaebernick, M., Scheler, C., Neilan, B.A., von Döhren, H., Börner, T. (2001). Altered expression of two light-dependent genes in a microcystin-lacking mutant of *Microcystis aeruginosa* PCC 7806, *Microbiology*, 147, 3113–3119.
- 22- Duffus, J.H. ve Worth, H.G.J. (1996). *Fundamental Toxicology for Chemists*, The Royal Society of Chemistry, İngiltere, 327p.
- 23- Edge, M., Allen, N.S., Turner, D., Robinson, J., Seal, K. (2001). The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings, *Progress in Organic Coatings*, 43, 10–17.
- 24- Ettore, A., Andreassi, M., Anselmi, C., Neri, P., Andreassi, L., Stefano, A.D. (2003). Involvement of Oxidative Stress in Apoptosis Induced by a Mixture of Isothiazolinones in Normal Human Keratinocytes, *The Journal of Investigative Dermatology*, Cilt:121, No:2, 328-336.
- 25- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt:47, No:3, 755-765.
- 26- Grapski, J.A. ve Cooper, S.L. (2001). Synthesis and characterization of non-leaching biocidal polyurethanes, *Biomaterials*, 22, 2239-2246.
- 27- Grobe, K.J., Zahller, J., Stewart, P.S. (2002). Role of dose concentration in biocide efficacy against *Pseudomonas aeruginosa* biofilms, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 29, 10–15.
- 28- Gu, L., Wang, L., Xie, J., Sun, G. (2006). Preparation of antimicrobial polyacrylonitrile fibers: Blending with polyacrylonitrile-co-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, *Polymer Bulletin*, 56, 247–256.
- 29- Hudnell, H.K., Back, N., Cohen, I.R., Lajtha, A., Lambris, J.D., Paoletti, R. (2008). *Advances in Experimental Medicine And Biology Cyanobacterial Harmful Algal Blooms: State of the Science and Research Needs*, Springer Science+Business Media, LLC, ABD, 949p.
- 30- Jiang, S., Wang, L., Yu, H., Chen, Y. (2005). Preparation of crosslinked polystyrenes with quaternary ammonium and their antibacterial behavior, *Reactive & Functional Polymers*, 62, 209–213.
- 31- Karsa, D.R. ve Ashworth, D. (2002). *Industrial Biocides Selection and Application*, The Royal Society of Chemistry, İngiltere, 168p.
- 32- Katz, D.A. (1998). *Polymers*, ABD.
- 33- Kavaklı, P.A., Seko, N., Tamada, M., Güven, O. (2004). A Highly Efficient Chelating Polymer for the Adsorption of Uranyl and Vanadyl Ions at Low Concentrations, *Adsorption*, 10, 309–315.
- 34- Kayser, F.H., Bienz, K.A., Eckert, J., Zinkernagel, R.M. (2002). *Tıbbi Mikrobiyoloji Anlamak, öğrenmek, başvurmak için, Çevirenler: Mine Anğ Küçüker, Emel Tümbay, Özdem Anğ, Zayre Erturan, Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul, 741s.*
- 35- Kenawy, E.R., Abdel-Hay, F.I., El-Shanshoury, A.E.R.R., El-Newehy, M.H. (1998). Biologically active polymers: synthesis and antimicrobial activity of modified

glycidyl methacrylate polymers having a quaternary ammonium and phosphonium groups, *Journal of Controlled Release*, 50, 145–152.

36- Kenawy, E.R., Abdel-Hay, F.I., El-Magd, A.A., Mahmoud, Y. (2006). Biologically active polymers: VII. Synthesis and antimicrobial activity of some crosslinked copolymers with quaternary ammonium and phosphonium groups, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 419–429.

37- Kitamura, A., Hamamoto, S., Taniike, A., Ohtani, Y., Kubota, N., Furuyama, Y. (2004). Application of proton beams to radiation-induced graft polymerization for making amidoxime-type adsorbents, *Radiation Physics and Chemistry*, 69, 171–178.

38- Kobayashi, N. ve Okamura, H. (2002). Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin, *Marine Pollution Bulletin*, 44, 748–751.

39- Kumar, R. ve Münstedt, H. (2005). Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites, *Biomaterials*, 26, 2081–2088.

40- Laopaiboon, L., Smith, R.N., Hall, S.J. (2001). A study of the effect of isothiazolones on the performance and characteristics of a laboratory-scale rotating biological contactor, *Journal of Applied Microbiology*, 91, 93–103.

41- Laopaiboon, L., Hall, S.J., Smith, R.N. (2002). The effect of a quaternary ammonium biocide on the performance and characteristics of laboratory-scale rotating biological contactors, *Journal of Applied Microbiology*, 93, 1051–1058.

42- Leeming, K., Moore, C.P., Denyer, S.P. (2002). The use of immobilised biocides for process water decontamination, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 39–43.

43- Little, B. J. ve Lee, J. S. (2007). *Microbiologically Influenced Corrosion*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ABD, 279p.

44- Lu, G., Wu, D., Fu, R. (2007). Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 355–366.

45- Makal, U., Wood, L., Ohman, D. E., Wynne, K. J. (2006). Polyurethane biocidal polymeric surface modifiers, *Biomaterials*, 27, 1316–1326.

46- May, E. ve Jones, M. (2006). *Conservation Science Heritage Materials*, The Royal Society of Chemistry, İngiltere, 376p.

47- Nicholson, J.W. (2006). *The Chemistry of Polymers Third Edition*, The Royal Society of Chemistry, İngiltere, 177p.

48- Okubo, M., Abe, A., Albertsson A.-C., Duncan, R., Dušek, K., de Jeu, W.H., Joanny, J.-F., Kausch, H.-H., Kobayashi, S., Lee, K.-S., Leibler, L., Long, T. E., Manners, I., Möller, M., Nuyken, O., Terentjev, E.M., Voit, B., Wegner, G. (2005). *Advances in Polymer Science Polymer Particles*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Hollanda, 370p.

49- Panangala, V.S., Liu, L., Sun, G., Worley, S.D., Mitra, A. (1997). Inactivation of rotavirus by new polymeric water disinfectants, *Journal of Virological Methods*, 66, 263–268.

50- Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O. (2000). Development of new chelating hydrogels based on N-vinyl imidazole and acrylonitrile, *Radiation Physics and Chemistry*, 59, 485–491.

51- Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O. (2001). Use of Amidoximated Acrylonitrile/N-Vinyl 2-Pyrrolidone Interpenetrating Polymer Networks for Uranyl Ion Adsorption from Aqueous Systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2324–2329.

52- Pekel, N. ve Güven, O. (2003). Separation of uranyl ions with amidoximated poly(acrylonitrile/N-vinylimidazole) complexing sorbents, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 212, 155–161.



- 53- PerkinElmer, (2005). Technical Note FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR), PerkinElmer Life and Analytical Sciences, ABD, 5p.
- 54- Poole, K. (2002). Mechanisms of bacterial biocide and antibiotic resistance, Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement, 92, 55S–64S.
- 55- Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.A. (1999). Microbiology Fourth Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., ABD, 962p.
- 56- Rusin, P., Bright, K., Gerba, C. (2003). Rapid reduction of *Legionella pneumophila* on stainless steel with zeolite coatings containing silver and zinc ions, Letters in Applied Microbiology, 36, 69-72.
- 57- Saçak, M. (2005). Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara, 431s.
- 58- Saçak, M. (2002). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 483s.
- 59- Saeed, K., Haider, S., Oh, T-J., Park, S-Y. (2008). Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption, Journal of Membrane Science, 322, 400–405.
- 60- Saliba, R., Gauthier, H., Gauthier, R., Petit-Ramel, M. (2002). The use of amidoximated cellulose for the removal of metal ions and dyes from waste waters, Cellulose, 9, 183–191.
- 61- Saraydın, D., Karadağ, E. (2001). Fizikokimya Laboratuvarı, Hatiboğlu Yayınları, Ankara, 178s.
- 62- Sarıkaya, Y. (1993). Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 672s.
- 63- Seçkin, T., Önal, Y., Yeşilada, Ö., Gültek, A. (1997). Preparation and characterization of a clay-polyvinylpyridinium matrix for the removal of bacterial cells from water, Journal of Materials Science, 32, 5993-5999.
- 64- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Çeviri Editörleri: Prof. Dr. Esma Kılıç, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, Ankara, 849s.
- 65- Sondi, I. ve Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, Journal of Colloid and Interface Science, 275, 177–182.
- 66- Sreenivasan, P. ve Gaffar, A. (2002). Antiplatelet biocides and bacterial resistance: a review, Journal of Clinical Periodontology, 29, 965–974.
- 67- Sun, Y. ve Sun, G. (2001). Durable and Refreshable Polymeric N-Halamine Biocides Containing 3-(4'-vinylbenzyl)-5,5-dimethylhydantoin, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 39, 3348–3355.
- 68- Szostak-Kotowa, J. (2004). Biodeterioration of textiles, International Biodeterioration & Biodegradation, 53, 165–170.
- 69- Şahiner, N., Pekel, N., Güven, 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, Nos 1-6, 271-276.
- 70- Şahiner, N., Pekel, N., Akkaş, P., Güven, O. (2000). Amidoximation and characterization of new complexing hydrogels prepared from N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile systems, Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry, A37, 10, 1159-1172.
- 71- Şahiner, N., Alb, A. M., Graves, R., Mandal, T., McPherson, G. L., Reed, W. F., John, V. T. (2007). Core-shell nanohydrogel structures as tunable delivery systems, Polymer, 48, 704-711.
- 72- Tan, K. H. (1998). Principles of Soil Chemistry Third Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., ABD, 521p.

- 73- Trombetta, D., Saija, A., Bisignano, G., Arena, S., Caruso, S., Mazzanti, G., Uccella, N., Castelli, F. (2002). Study on the mechanisms of the antibacterial action of some plant  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, *Letters in Applied Microbiology*, 35, 285–290.
- 74- Tsuruta, T. (2001). *Polimer Kimyası, Çeviren: Prof. Dr. Mehmet Mustafaev, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 210s.*
- 75- Vogl, E., Bruns, R., Kretschik, O., Uhr, H., Kaulen, J., Kugler, M., Wachtler, P., Kreiss, W., Eberz, G. (2005). A new bactericidal lead structure for the protection of materials, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15, 625–629.
- 76- Voulvoulis, N., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. (2002). Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints, *Chemosphere*, 47, 789–795.
- 77- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 506s.*
- 78- Wang, S., Li, Y., Li, J., Du, J., Bai, J., Yang, Q., Chen, X. (2008). Fabrication and Characterization of CdTe Nanoparticles Attached to Poly(4-vinylpyridine) Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 281–286.
- 79- Worley, S.D. ve Sun, G. (1996). *Biocidal Polymers, TRIP, 4, 11, 364-370.*
- 80- Wehr, J. D. ve Sheath, R. G. (2003). *Freshwater Algae of North America Ecology and Classification, Academic Press An imprint of Elsevier Science, ABD, 918p.*
- 81- Zohuriaan-Mehr, M.J., Pourjavadi, A., Salehi-Rad, M. (2004). Modified CMC. 2. Novel carboxymethylcellulose-based poly(amidoxime) chelating resin with high metal sorption capacity, *Reactive & Functional Polymers*, 61, 23–31.

### **İNTERNET ADRESLERİ**

- 82- “<http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>”
- 83- “<http://en.wikipedia.org/wiki/Biocide>”
- 84- “<http://en.wikipedia.org/wiki/Algae>”
- 85- “[http://www.deepnature.com/ekoloji\\_goller.htm](http://www.deepnature.com/ekoloji_goller.htm)”
- 86- “<http://en.wikipedia.org/wiki/Hemocytometer>”
- 87- “<http://www.ruf.rice.edu/~bioslabs/methods/microscopy/cellcounting.html>”
- 88- “<http://en.wikipedia.org/wiki/Algaecide>”

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Ebru Şahin Yıldırım
Doğum Yeri ve Tarihi	Sarıkaya, 05/09/1976
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-Sivas
E-posta Adresi	<a href="mailto:esahin@cumhuriyet.edu.tr">esahin@cumhuriyet.edu.tr</a>

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Fevzi Çakmak Lisesi, 1993
Lisans	Niğde Üniversitesi, 1997
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2001

### İş Tecrübesi

Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma görevlisi, 1998-

### Ödüller, Teşvikler ve Üyelikler

Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü Birinciliği, Fen Edebiyat Fakültesi üçüncülüğü, 1997