T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL HİBRİT POLİMERLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLAY COŞKUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL HİBRİT POLİMERLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLAY COŞKUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL HYBRID POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

GÜLAY COŞKUN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gülay COŞKUN'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ
ÜYE	: DOÇ. DR. FERDA HACIVELİOĞLU
ÜYE	: DOÇ. DR. BÜNYAMİN KARAGÖZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Hibrit polimerler genellikle yapısında organik ve inorganik kısımlardan oluşan kompozit materyallerdir. Organik ve inorganik komponentlerin tek bir malzemede birleşmesi ile tamamen yeni özelliklere ve avantajlara sahip malzemeler oluşmaktadır. Bu yeni özellikler de hibrit malzemeler için yeni kullanım alanları ortaya çıkarmaktadır. Jeller çapraz bağlı ağ yapıya sahip viskoelastik yapıda materyallerdir. Ağ yapıdaki boşlukları sayesinde solventlerde şişme özelliğine sahiptirler. Organik solventleri bünyesine alarak şişebilen jeller organojellerdir ve yüksek solvent absorpsiyon kapasiteleri sayesinde absorbent olarak kullanılabilirler.

Bu tez çalışması kapsamında; 1,10-dekandiol monomeri ile farklı fonksiyonel uç gruplara sahip çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Sentezler herhangi bir katalizör, solvent ya da aktive edici bir madde kullanılmaksızın tek basamaklı kondenzasyon tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen jellerin petrol kökenli 10 farklı solventteki şişme testleri yapılıp absorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Aynı zamanda jellerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile yapılmıştır. Polimerlerin termal özellikleri ise Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemiyle, yüzey morfolojileri ise SEM-EDS ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağlı polimer, absorpsiyon, şişme, desorpsiyon, organik solvent, petrol, organojel, hibrit polimer.

SUMMARY

Hybrid polymers are mostly composite materials consisting of organic and inorganic parts. The combination of organic and inorganic components into a single material results in completely new properties and advantages. These new properties also create new uses for hybrid materials. Gels are viscoelastic materials with a crosslinked network. Due to their spaces in the network structure, they have the property of swelling in solvents. Gels that can swell by incorporating organic solvents are called as organogels, and because of their high solvent absorption capacity, they can be used as absorbents.

Within the scope of this thesis; 1,10-decanediol monomer and crosslinkers with different functional end groups were used. The syntheses were carried out by a single step condensation reaction without the use of any catalyst, solvent or activating agent. The swelling tests of these synthesized gels in ten different petroleum based solvents were performed and their absorption capacities were determined. Structural characterizations of the gels were conducted by FT-IR, solid state ^{13}C and ^{29}Si CPMAS NMR. Thermal properties of polymers were investigated by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and surface morphologies were examined by SEM-EDS.

Key Words: Crosslinked polymer, absorption, swelling, desorption, organic solvent, oil, organogel, hybrid polymer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansımın ilk gününden itibaren bu yoldaki gelişimim için bilgi birikimi ile her zaman yol gösterici ve destekleyici olan, karşılaştığımız zorluklar karşısında da hep olumlu tarafa yönlenmemizi sağlayan sevgili hocam Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda tüm tecrübelerini paylaşarak sonsuz yardımını gördüğüm ve aynı zamanda yeri geldiğinde manevi olarak da bana çok desteği olan Gülşah OZAN AYDIN'a, yine özellikle teknik konular da sıkça desteğine başvurduğum ve hiçbir zaman geri çevirmeden sürecime katkı sağlayan İlker YATI'ya, dönem arkadaşı olup birlikte güzel anılar biriktirdiğimiz sevgili arkadaşlarım Yağmur TEZCAN, Rahim DÖNMEZ ve Merve KORANOZ'a, yetişemediğim noktalarda her türlü yardımıma koşan Seda BAYRAKTAROĞLU'na ve tüm grup arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim.

Son olarak da bu süreçte ve tüm hayatım boyunca beni her türlü konuda destekleyen anne ve babama, gelişimim konusunda hayatta atacağım adımlarda her zaman beni cesaretlendiren ve bana yürekten inanan ablama, birlikte bir hayatı paylaştığım ve bu ortak süreçlerimizde de her türlü desteği ile yükümü hafifleten sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Polimerler ve Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.2. Polimerik Jeller ve Sınıflandırılması	4
2.2.1. Polimerik Jellere Genel Bakış	4
2.2.2. Polimer Jellerin Sınıflandırılması	4
2.3. Organojeller ve Uygulama Alanları	5
2.3.1. Organojellerin Sorbent Olarak Kullanımı	6
2.4. Organosilanlar ve Uygulama Alanları	7
2.5. Organik-İnorganik Hibrit Malzemeler	10
2.5.1. Sol-Jel Yöntemi	11
2.5.2. Yığın (Kütle) Polimerizasyonu	14
2.6. Literatür Taraması	14
3. MATERYAL METOT	19
3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar	19
3.1.1. Kullanılan Monomer ve Çapraz Bağlayıcılar	19
3.1.2. Kullanılan Solventler	20
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	21
4. DENEYSEL KISIM	22
4.1. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Sentezi	22
4.1.1. DEKAN-IPMS Hibrit Organojelinin Sentezi	22
4.1.2. DEKAN-MPMS Hibrit Organojelin Sentezi	22

4.1.3. DEKAN-ICPE Hibrit Organojelin Sentezi 23
4.1.4. DEKAN-BTMS Hibrit Organojelin Sentezi 23
4.2. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması 24
4.3. Organojellerin Şişme Kapasitesinin Belirlenmesi 25
4.4. Organojellerin Absorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi 26
4.5. Organojellerin Desorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi 27
4.6. Hibrit Sorbentlerin Su Yüzeyinden Absorbsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi 27
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 28
5.1. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Karakterizasyonu 28
5.1.1. DEKAN-IPMS Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu 28
5.1.2. DEKAN-MPMS Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu 31
5.1.3. DEKAN-ICPE Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu 35
5.1.4. DEKAN-BTMS Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu 38
5.2. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi 42
5.2.1. DEKAN-IPMS Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi 42
5.2.2. DEKAN-MPMS Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi 45
5.2.3. DEKAN-ICPE Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi 48
5.2.4. DEKAN-BTMS Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi 51
5.3. Hibrit Organojellerin Su Ortamındaki Organik Solvent Absorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi 54
5.3.1. DEKAN-ICPE Organojelinin Su Yüzeyinden Organik Solvent Absorplama Davranışı 55
5.3.2. DEKAN-BTMS Organojelinin Su Yüzeyinden Organik Solvent Absorplama Davranışı 56
5.3.3. DEKAN-ICPE Organojelinin Sulu Ortamdan Diklorometanı Absorplaması 57
5.4. Hibrit Organojellerin Petrol ve Petrol Türevlerindeki Absorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi 58
6. SONUÇLAR 60

KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
TGA	:	Termo Gravimetrik Analiz
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
THF	:	Tetrahidrofuran
DCM	:	Diklorometan
MTBE	:	Metil tersiyer bütil eter
DEKAN	:	1,10-Dekandiol
IPMS	:	(3-İyodopropil)trimetoksisilan
MPMS	:	(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan
ICPE	:	(3-İzosiyanatpropil)trietoksisilan
BTMS	:	n-Butiltrimetoksisilan
W_0	:	Ekstraksiyon öncesi jelin ağırlığı
W	:	Ekstraksiyon sonrası jelin ağırlığı
W_s	:	Şişmiş polimerin kütlesi
W_d	:	Kuru polimerin kütlesi
Q_{max}	:	Organojelin maksimum absorpsiyon kapasitesi
Q	:	Organojelin t anındaki absorpsiyon kapasitesi
k	:	Absorpsiyon kinetik hız sabiti
dk	:	Dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Yapılarına göre polimerler.	3
2.2:	Polimerik Jellerin Sınıflandırılması.	5
2.3:	Organosilan molekülü.	7
2.4:	Alkoksisilanların reaksiyon prosesi.	8
2.5:	Alkoksisilan kullanılan bir sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar.	11
2.6:	Sol-jel oluşumun genel gösterimi.	12
4.1:	1,10-Dekandiol-IPMS polimerinin sentezi.	22
4.2:	1,10-Dekandiol-MPMS polimerinin sentezi.	22
4.3:	1,10-Dekandiol-ICPE polimerinin sentezi.	23
4.4:	1,10-Dekandiol-BTMS polimerinin sentezi.	24
5.1:	DEKAN-IPMS hibrit organojelinin FTIR spektrumu.	28
5.2:	DEKAN-IPMS organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	29
5.3:	DEKAN-IPMS organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	29
5.4:	DEKAN-IPMS hibrit organojelinin TGA termogramı.	30
5.5:	DEKAN-IPMS hibrit organojelinin SEM görüntüsü.	31
5.6:	DEKAN-IPMS hibrit organojelinin EDS grafiği.	31
5.7:	DEKAN-MPMS hibrit organojelinin FTIR spektrumu.	32
5.8:	DEKAN-MPMS organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	32
5.9:	DEKAN-MPMS organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	33
5.10:	DEKAN-MPMS hibrit organojelinin TGA termogramı.	33
5.11:	DEKAN-MPMS hibrit organojelinin SEM görüntüsü.	34
5.12:	DEKAN-MPMS hibrit organojelinin EDS grafiği.	34
5.13:	DEKAN-ICPE hibrit organojelinin FTIR spektrumu.	35
5.14:	DEKAN-ICPE organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	35
5.15:	DEKAN-ICPE organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	36
5.16:	DEKAN-ICPE hibrit organojelinin TGA termogramı.	37
5.17:	DEKAN-ICPE hibrit organojelinin SEM görüntüsü.	37
5.18:	DEKAN-ICPE hibrit organojelinin EDS grafiği.	38
5.19:	DEKAN-BTMS hibrit organojelinin FTIR spektrumu.	39
5.20:	DEKAN-BTMS organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	39

5.21: DEKAN-BTMS organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu. 40
5.22: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin TGA termogramı. 40
5.23: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin SEM görüntüsü. 41
5.24: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin EDS grafiği. 41
5.25: DEKAN-IPMS organojeline ait şişme grafiği. 42
5.26: DEKAN-IPMS organojeline ait kinetik grafiği. 43
5.27: DEKAN-IPMS organojeline ait kinetik model grafiği. 44
5.28: DEKAN-IPMS organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği. 44
5.29: DEKAN-IPMS organojeline ait yeniden kullanım grafiği. 45
5.30: DEKAN-MPMS organojeline ait şişme grafiği. 46
5.31: DEKAN-MPMS organojeline ait kinetik grafiği. 46
5.32: DEKAN-MPMS organojeline ait kinetik model grafiği. 47
5.33: DEKAN-MPMS organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği. 47
5.34: DEKAN-MPMS organojeline ait yeniden kullanım grafiği. 48
5.35: DEKAN-ICPE organojeline ait şişme grafiği. 49
5.36: DEKAN-ICPE organojeline ait kinetik grafiği. 49
5.37: DEKAN-ICPE organojeline ait kinetik model grafiği. 50
5.38: DEKAN-ICPE organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği. 50
5.39: DEKAN-ICPE organojeline ait yeniden kullanım grafiği. 51
5.40: DEKAN-BTMS organojeline ait şişme grafiği. 52
5.41: DEKAN-BTMS organojeline ait kinetik grafiği. 52
5.42: DEKAN-BTMS organojeline ait kinetik model grafiği. 53
5.43: DEKAN-BTMS organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği. 53
5.44: DEKAN-BTMS organojeline ait yeniden kullanım grafiği. 54
5.45: DEKAN-ICPE organojelinin su yüzeyinden organik solvent temizleme prosesi: a) Kuru jel ve su yüzeyindeki renklendirilmiş benzen, b) Kuru jelin benzen-su ortamına eklenmesi, c) Jelin benzeni absorplayarak şişmeye başlaması, d) Jelin tüm benzeni absorplayarak tamamen şişmesi, e) Şişmiş ıslak jel ve benzenden temizlenmiş su. 56
5.46: DEKAN-ICPE organojelinin sulu ortamdaki benzen absorplama değerleri. 56
5.47: DEKAN-BTMS organojelinin su yüzeyinden organik solvent temizleme prosesi: a) Kuru jel ve su yüzeyindeki renklendirilmiş benzen, b) ve c) Kuru jelin benzen-su ortamına eklenmesi, d) Jelin benzeni absorplayarak şişmeye başlaması, e) Jelin tüm benzeni absorplayarak tamamen şişmesi, 58

f) Şişmiş jelin üstten görünümü, g) Şişmiş ıslak jel ve benzenden temizlenmiş su.
5.48: DEKAN-ICPE organojelinin su dibinden organik solvent temizleme prosesi: a) Kuru jel ve su dibindeki renklendirilmiş DCM, b) Kuru jel ve DCM-su üstten görünümü c) ve d) Kuru jelin DCM-su ortamına eklenmesi, e) Jelin dipte DCM'yi absorplaması, f) DCM'yi absoprlamış olan jelin su yüzeyine çıkması, g) Şişmiş ıslak jel. 59
5.49: DEKAN-BTMS organojelinin petrol ve türevlerindeki şişme değerleri. 59
6.1: Sentezlenen fonksiyonel organojellere ait genel reaksiyon şeması. 60
6.2: DEKAN-BTMS jeline ait çapraz bağlı ağ yapı. 61
6.3: Sentezlenen organojellere ait toplu TGA grafiği. 61
6.4: Sentezlenen organojellere ait toplu şişme grafiği. 62
6.5: Sentezlenen organojellere ait toplu kinetik grafiği. 63
6.6: Sentezlenen organojellere ait toplu desorpsiyon grafiği. 63
6.7: Sentezlenen organojellere ait toplu yeniden kullanım grafiği. 64
6.8: Sentezlenen organojellere ait zamana karşı t/Q grafiği. 65
6.9: Sentezlenen organojellerin sulu ortamlardaki solvent temizleme prosesine ait görseller ve şişme grafikleri. 67

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Jellerin genel kullanım alanları.	4
3.1:	Kullanılan monomer ve çapraz bağlayıcıların özellikleri.	19
3.2:	Kullanılan solventler ve özellikleri.	20
6.1:	İkinci derece kinetik model parametreleri.	66

1.GİRİŞ

Petrol ekosistemde doğal şekilde oluşan bir maddedir ve farklı hidrokarbonlardan oluşan bileşenlerin kompleks bir karışımıdır. Hayvanlar ve bitkilerin çürümelerinden meydana gelen organik kalıntılar ısı ve basınç ile petrole dönüştürülürler. Aynı zamanda petrol en önemli enerji kaynağı olup dünya çapındaki kimyasallar ve sentetik polimerler için hammadde olarak kullanılmaktadır [1].

Petrol ve petrol ürünlerinin keşfi, üretimi ve tüketimi dünya genelinde artmakta ve buna bağlı olarak petrol kirliliği tehdidi de artmaktadır. Petrolün petrol alanlarından tüketiciye ulaşımı; tankerler, boru hatları ve vagonlar dahil olmak üzere birçok farklı taşıma yolu ile yapılmaktadır. Petrol ve petrol türevi ürünler, ulaşım rotaları boyunca transfer noktalarında, terminallerde ve rafinerilerde depolanır. Petrol ve organik solventlerin dökülme kazaları üretim ve nakliye aşamaları veya depolama zamanlarında meydana gelebilir [2]. Son yıllarda Çin'deki Songhua Nehri'ndeki organik sızıntı, Meksika Körfezi'ndeki petrol sızıntısı gibi birçok dünya çapında kazalar meydana gelmiştir. Bu kazalar sonucu aromatik bileşikler, ester, keton, benzin, dizel, gaz yağı gibi bazı organik solventler ve petrol ürünlerinin toksik, kanserojenik ve mutajenik etkileri sonucunda su ekosistemindeki tüm su canlıları olumsuz olarak etkilenmişlerdir. Bu yüzden sudaki organik kirliklerin temizlenmesi için etkili yöntemlerin kullanılması önem taşımaktadır.

Yakın yıllarda, organik döküntülerin temizlemesinde temel olarak 3 farklı metot uygulanmaktadır: dispersiyon, yerinde yakma ve katılaştırma gibi kimyasal metotlar, organiklerdeki hidrokarbonları mikroorganizmalar yoluyla ayrıştırmayı içeren biyolojik iyileştirme metodu, döküntüyü toplamak için kullanılan deniz süpürücülerinin ve boomların kullanımı da fiziksel metotlar arasındadır. Ancak bu kullanılan metotların düşük saflaştırma etkinliği, yüksek enerji tüketimi, ekipmanların karmaşıklığı, yüksek uygulama maliyetleri gibi birçok dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan kaynaklı olarak petrol ve organik solventlerin temizlenmesinde sorbentlerin kullanımı ön plana çıkmıştır [3].

Sorbentler sıvıları emen materyallerdir ve adsorpsiyon, absorpsiyon ya da her iki mekanizma aracılığıyla petrol döküntülerinin toplanmasında kullanılabilirler. Absorbentler yapıldıkları malzemenin gözeneklerine petrolün girmesine imkan sağlarken adsorbentler ise petrolün materyallerinin içerisine girişine izin vermezler

ve sadece yüzeylerinde bir etkileşim olmaktadır. Sorbentlerin petrol döküntülerini temizleyebilmeleri için oleofilik ve hidrofobik yapıda olmaları gerekmektedir. Sorbentler sıvı olan petrolün yarı-katı ya da katı faza geçişi sağlarlar ve sonrasında önemli miktarda bir petrol kaybı olmadan sudan uzaklaştırılabilirler. Petrol ve türevlerinin temizlenmesinde en ekonomik ve etkili yöntem sorbentlerin kullanılmasıdır [1].

Jeller; polimer zincirlerinden oluşan üç boyutlu çapraz bağlı ağ yapılardır. Yapılarında bulundurdukları çapraz bağlardan dolayı sıvılarda çözünmezler ancak ağ yapıdaki boşluklar sayesinde sıvıları bünyelerinde tutabilme özellikleri bulunmaktadır. Ortamdaki organik solventleri absorplama yeteneği olan jeller organojel olarak adlandırılırlar. Organojellerin kullanım alanlarından biri de yüksek absorpsiyon kapasitelerinden dolayı absorbent olarak kullanımlarıdır. Bu tez çalışması kapsamında da hibrit yapıda ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organojeller sentezlenerek bunların organik solvent ve petrol/petrol türevlerinde gösterdikleri absorpsiyon davranışları incelenmiş olup bu tip kirliliklerin temizlenmesinde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Polimerler ve Polimerlerin Sınıflandırılması

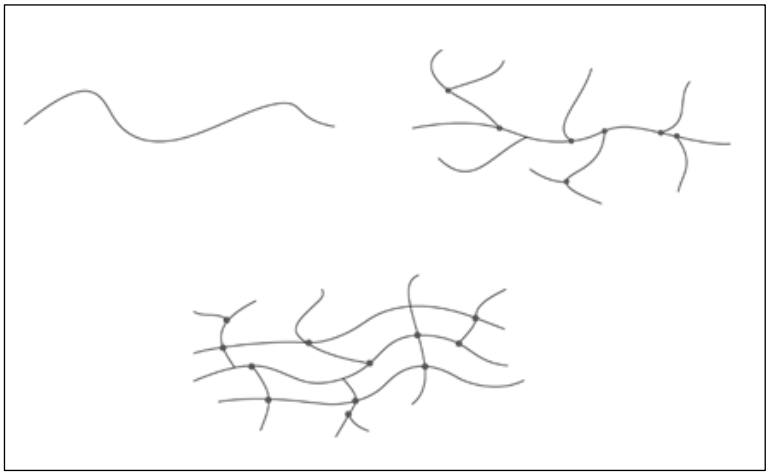
Polimerler; monomer adı verilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanması ile oluşan yapılardır. Bu yapılar yüzlerce, binlerce ya da daha fazla monomer molekülünden oluştuğu için yüksek molekül ağırlıklarına sahip makromoleküller olarak da tanımlanabilir [4].

Polimerlerin sınıflandırılması birçok farklı şekilde yapılabilmektedir. Bu sınıflandırmalar;

- Polimer orijini
- Polimer zincir yapısı,
- Polimer oluşum mekanizması,
- Polimer termal davranışı,
- Polimer taksisitesi,
- Polimer kristalinitesi,
- Polimerin uygulama alanı

gibi birçok özellik baz alınarak oluşturulmuştur [5].

Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar.



Şekil 2.1: Yapılarına göre polimerler.

2.2. Polimerik Jeller ve Sınıflandırılması

2.2.1. Polimerik Jellere Genel Bakış

Jel; polimer zincirlerinin çapraz bağlarla oluşturduğu elastik ve üç boyutlu bir ağ yapıdır. Jelin sahip olduğu bu ağ yapıdaki boşluklar sıvı moleküllerini bünyesinde tutma özelliğine sahiptir [6]. Bu özelliklerinden dolayı da jeller; viskoelastik yapıda katı-sıvı arasında özellik taşıyan materyaller olarak kabul edilirler [7]. Jeller günlük yaşantımızda sabun, şampuan, diş macunu, saç jölesi, kozmetikler, kontak lensler ve jel kalem gibi ticari ürünler şeklinde karşımıza çıkmaktadırlar. Jellerin uzun yıllardır bilinen en yaygın kullanım alanları da gıda, tıp, malzeme bilimi, kozmetik ve farmakoloji şeklindedir.

Tablo 2.1: Jellerin genel kullanım alanları.

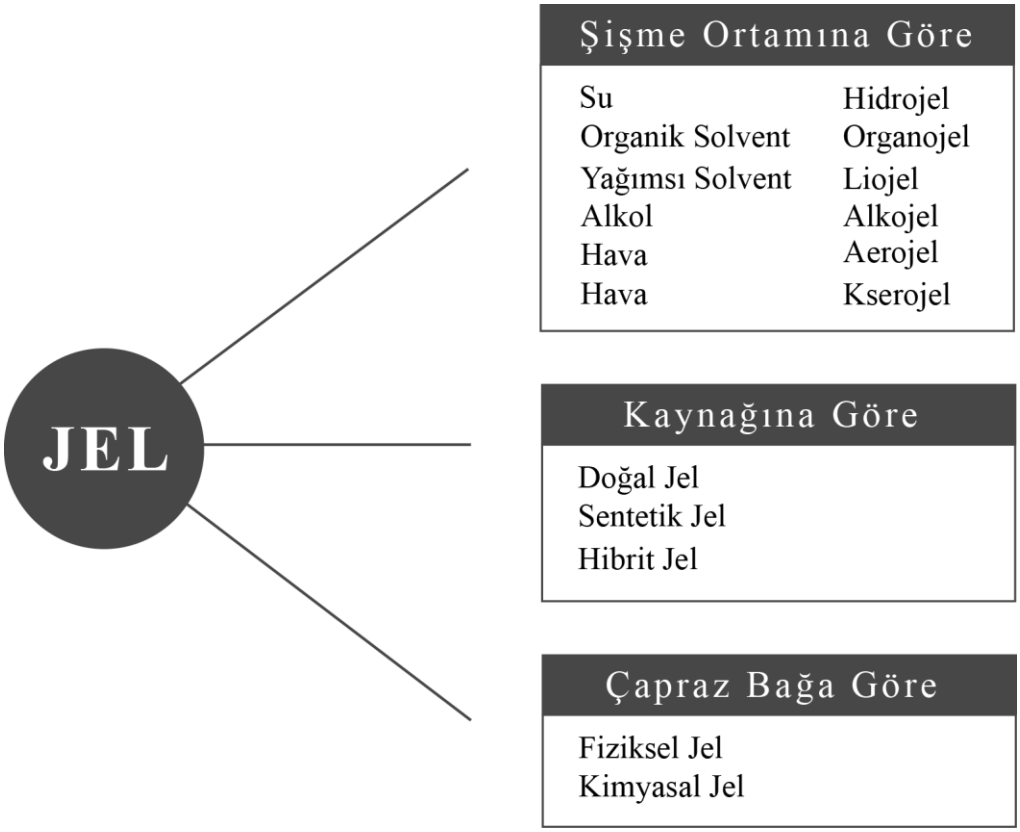
Alan	Ürünler
Tüketim	Parfümeri, Kozmetik, Oyuncak, Peçete, Çocuk Bezi
Gıda	Jelatin, Tatlandırıcı
Tarım	Pestisit, Herbisit, Su Absorbenti
Kimya	Gübre, Temizleme Kimyasalları, Yapıştırıcılar,
Çevre	Metal giderimi, Yangın Söndürücü, Petrol Absorbenti
Elektronik	Sensör, Elektrot, Aktüatör

2.2.2. Polimerik Jellerin Sınıflandırılması

Polimerik jellerin sınıflandırılması çeşitli yollarla yapılabilmektedir. Bunlar; jelin kaynağına, jelin ağ yapısında bulundurduğu sıvı ortama ve jelin sahip olduğu çapraz bağlanma özelliğine göre yapılabilmektedir. Ortamında su moleküllerini tutarak şişebilen jellere hidrojel, organik solventleri tutarak şişebilen jellere ise organojel denilmektedir. Ortamındaki sıvı fazın hava ile değiştirilmesi sonucu elde edilen jele aerojel, dondurularak kurutulan jele kriyojel, geleneksel kurutma yöntemleri kullanılarak elde edilen jele de kserojel adı verilmektedir.

Yapısında bulundurduğu çapraz bağa göre de kimyasal ve fiziksel jel olarak iki grup söz konusudur. Kimyasal jelde kovalent bağlar etkiliyken, fiziksel jellerde ise

hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik ve iyonik etkileşimler etkin rol oynamaktadır [6], [8].



Şekil 2.2: Polimerik Jellerin Sınıflandırılması.

2.3. Organojeller ve Uygulama Alanları

Ortamdaki organik solventleri absorplayarak üç boyutlu ağ yapıya alma eğiliminde olan jeller organojel olarak adlandırılır. Organojeller hidrofobik yapılarından dolayı organik solventlere karşı yüksek ilgi gösterirler. Ağ yapılarında bulundurdukları çapraz bağlar nedeniyle organik solventlerde çözünmezler ancak difüzyon mekanizması ile bu solventleri absorplayarak şişme özelliği göstermektedirler.

Son yıllarda organojeller; fiziksel ve morfolojik özellikleri sayesinde farklı kullanım alanları sunduklarından dolayı giderek artan bir ilgiye sahiptirler. Sahip oldukları organik yapı ve çapraz bağlardan dolayı gösterdikleri şişme özellikleri spesifik alanlarda absorbent olarak kullanımlarını doğurmuştur. Organojeller; kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, sürfaktan endüstrisinde, kozmetik endüstrisinde

kullanılmaktadırlar. Bunların yansıra alkol-absorblayan organojeller; özellikle dış mekan uygulamalarında ısıtma, pişirme ve su kaynatmak için yakıt jeli olarak kullanılabilirler. Ayrıca alkol absorbentleri el dezenfektanı olarak, susuz el temizleme sağlayarak nesnelerden temas yoluyla bulaşan hastalıklardan korunulmasına da yardımcı olur [9], [10].

2.3.1. Organojellerin Sorbent Olarak Kullanımı

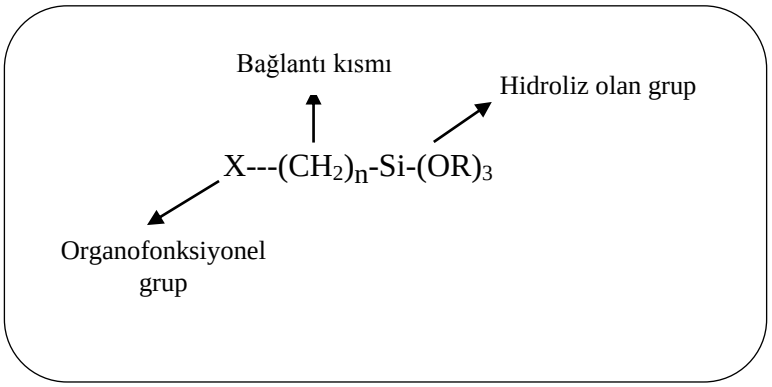
Dünyadaki önemli endüstriler yüzyıllardır ticari yakıtlar, ham petrol, bitkisel yağlar, organik ve inorganik solventler gibi tehlikeli sıvıların taşınmasında ve depolanmasında önemli risklerle karşı karşıya kalmışlardır. Bu riskler; patlama, yangın riski, çevre ve insan sağlığı için toksik maddelerin büyük ölçekli dökülme riski olarak sıralanabilir [11]. Petrol ve kimyasal solventlerin taşınması sırasında çevre ve deniz yaşamını olumsuz etkileyen dünya çapında petrol dökülmesi ve kimyasal sızıntı kazaları yaşanmıştır. Bunlara örnek olarak; Körfez Savaşı sırasında Süveyş Kanalı'na 2.5-4 milyon, Alaska Körfezi'ne 260 bin petrol varilinin atılması, kopan depolama tankı sonucunda Monongahela Nehri'ne 24 bin petrol varilinin dökülmesi verilebilir [12]. Özellikle yakın geçmişte yaşanmış olan kazalar ise; 2010 yılında Meksika Körfezi'nde bir açık deniz petrol platformunda meydana gelen patlama ile yaklaşık 4.9 milyon varil petrol körfez sularına karışmış, 2014 yılında ise bir tanker ile başka bir gemi arasındaki çarpışmadan dolayı Bangladeş'teki dünyaca ünlü Sundarbans doğa rezervinin sularına yaklaşık 3000 varil petrol dökülmüştür. Bu petrol sızıntıları, kıyı şeridini karartmış, ağaçları tehdit ederek, petroldeki zehirli kimyasal maddeler nedeniyle çok sayıda deniz kuşunun, küçük balıkların ve yunusların ölümüne sebep olmuştur [13].

Bu tip kazalar sonucu dökülen petrol ve petrol türevlerinin temizlenmesinde; kimyasal, fiziksel ve biyolojik metotlar olmak üzere üç farklı yol izlenmektedir. Kimyasal metotlar; dispersiyon, yerinde yakma ve katılaştırıcıların kullanımı, fiziksel metotlar; sorbentler, deniz süpürücüleri ve boomların kullanımı, biyolojik metot ise çevresel iyileştirme şeklindedir. Diğerlerinin arasında sorbentlerin kullanımı en umut verici yaklaşımlardan biri olarak düşünülmektedir. Özellikle yüksek absorpsiyon kapasiteleri, yüksek absorpsiyon hızları ve potansiyel geri dönüşüme sahip olmaları emme prosesini kolaylaştırmaktadır.

Geleneksel petrol/petrol türevleri temizleme materyalleri temel olarak; inorganik mineral ürünler, doğal malzemeler, sentetik polimerler ve polimer bazlı kompozitlerden oluşmaktadır. İnorganik mineral ürünler (zeolitler, genleştirilmiş perlit, lületaşı gibi) çeşitli organik kirliklerin uzaklaştırılmasında uzun zamandır kullanılmaktadırlar. Ancak sınırlı maden rezervleri ve geri dönüşüme elverişsiz olmaları bu malzemelerin endüstriyel ve büyük ölçekli uygulamalarını engellemektedir. Doğal malzemeler (karbonlanmış köknar lifleri, yün, bitkisel lifler gibi) bu dezavantajların üstesinden gelebilmektedirler. Ancak bu doğal malzemeler petrol döküntülerinin toplanmasında düşük emme kapasitesi ve zayıf seçimlilik göstermektedirler. Sentetik polimerler ve polimer bazlı kompozitlerin (poliester, poliüretan, bütil kauçuk ve polidimetilsiloksan kaplı malzemeler gibi) emme kapasiteleri önceki bahsedilen iki gruptan önemli derecede daha yüksektir ancak polimerlerin bozunması mineral ürünler ya da doğal malzemelerle kıyaslandığında çok yavaş şekilde gerçekleşir ve bu kalıntıların çevresel ve ekolojik etkileri belirsizdir. Bu nedenle, yüksek emme kapasitesi ve seçiciliği ile geri dönüştürülebilirliği iyi olan ve ekstra sıcaklıklar gibi sert koşullar altında çalışabilen, ekonomik, çevre dostu sorbentlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır [14].

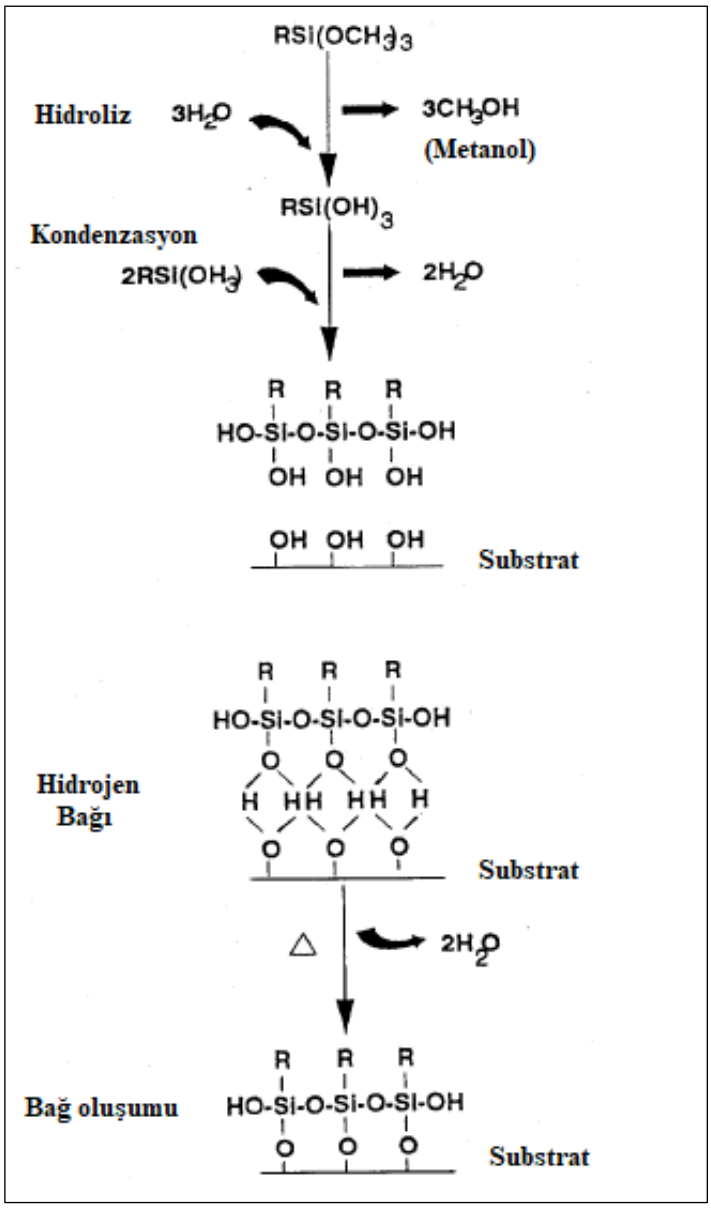
2.4. Organosilanlar ve Uygulama Alanları

Silanlar; silikon atomuna bağlı 4 sübstitüent grup içeren monomerik silikon bileşikleridir. Yapısında en az bir adet karbon-silikon (Si-C) içeren silanlar organosilanlar olarak adlandırılmaktadırlar. Aşağıda Şekil 2.3'te bir organosilan molekülüne ait genel yapı verilmiştir:



Şekil 2.3: Organosilan molekülü.

- Organosilan molekülündeki -X grubu hidroliz olmayan organik kısımdır. Bu kısım başka kimyasallara karşı reaktif (amino, epoksi, vinil, metakrilat, sülfür gibi) özellikte olabilir ya da reaktif olmayan (alkil gibi) özellik gösterebilir.
- Moleküldeki -OR kısmı ise; polimer ya da mineral dolguların bünyesindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girerek alkol (metanol,etanol, propanol) ya da asit (asetik asit) açığa çıkararak hidroliz reaksiyonu gösteren bir alkoksi (metoksi, etoksi, izopropoksi) ya da asetoksi grubudur. Bu gruplar inorganik ya da organik substratlarla bu şekilde bir bağ oluşturabilirler. Şekil 2.4'te alkoksi grubuna sahip bir organosilana ait reaksiyon şeması görülmektedir.



Şekil 2.4: Alkoksisilanların reaksiyon prosesi.

Reaksiyon 4 basamaktan oluşmaktadır. Başlangıçta yapıdaki alkoksi gruplarının hidrolizi gerçekleşir. Üçüncü alkoksi grubunun da hidrolizi olmasıyla birlikte substrat yüzeyindeki hidroksil gruplarına doğru oluşan yönlenme ile hidrojen bağı oluşmaktadır ve son olarak ısıtma ya da kürleme sırasında substrat ile bir kovalent bağ oluşumu gerçekleşir ve su açığa çıkar.

Organosilanlar; bağlantı ajanı, çapraz bağlama ajanı, dispersiyon ajanı ve yapışkanlık arttırıcı ajan olarak çok çeşitli uygulamalarda kullanılan çok yönlü malzemelerdir.

- Bağlantı Ajanı Olarak Kullanımı

Organosilanlar çift yönlü reaktiviteleri sayesinde organik ya da inorganik substratlar ile organik/polimerik matrisler arasında köprü görevi görürler ve inorganik malzemelerle organik polimerleri birbirlerine bağlarlar. Bu uygulamaya örnek olarak; plastik ve kauçuklarla birleştirilen cam elyafı ve mineral dolgular verilebilir [15]-[17].

- Yapışkanlık Arttırıcı Olarak Kullanımı

Organosilanlar; boyalar, mürekkepler, kaplamalar ve sızdırmazlık malzemeleri için astar ya da katkı maddesi olarak kullanıldıklarında etkili bir yapışkanlık arttırıcı olarak karşımıza çıkarlar. Doğru seçilen bir organosilan yapıştırıcılara ilave edildiğinde ya da substratlar üzerine bir astar olarak uygulandığında ara yüzeydeki nem saldırılarını azaltarak yapışmada olumlu bir gelişim sağlar. Bu tip organosilan ilaveleri ile zayıf özellikteki bir boya, kaplama ya da sızdırmazlık malzemesi ağır çevre koşullarına (yüksek nem, sıcaklık ve kimyasallar) karşı daha dayanıklı hale gelmektedir [15]-[17].

- Dispersiyon / Hidrofobik Ajan Olarak Kullanımı

Silisyum atomuna bağlı hidrofobik organik bir grup taşıyan organosilanlar hidrofilik inorganik bir yüzeye aynı hidrofobik karakteri katarlar. Köprü ve güverte uygulamaları dahil olmak üzere inşaat uygulamalarında dayanıklı hidrofobik ajanlar olarak kullanılırlar. Aynı zamanda organik polimer ya da sıvılarda dispers olabilmesi için inorganik tozları hidrofob hale getirmek için de kullanılmaktadırlar [15]-[17].

- Çapraz Bağlayıcı Ajan Olarak Kullanımı

Organofonksiyonel alkoksisilanlar trialkoksisilil gruplarının polimer iskeleti üzerine aşılanması sonucunda organik polimelerle reaksiyona girebilirler. Silanlar; akrilatlar, polieterler, poliüretanlar ve poliesterler gibi polimerlerin yırtılma mukavemeti, kopma anında uzama, aşınma direnci gibi özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadırlar [15]-[17].

2.5. Organik-İnorganik Hibrit Malzemeler

Hibrit malzemeler genellikle organik ve inorganik olmak üzere iki farklı komponentten oluşan kompozit malzemelerdir [18]. Organik-inorganik hibrit malzemeler, komponentlerinin özellikleri arasındaki sinerjiden kaynaklanan üstün özelliklerinden dolayı giderek önem kazanmışlardır [19]. Farklı malzemelerin özelliklerini birleştirmeye yönelik klasik yaklaşım, birbirini tamamlayıcı fiziksel özelliklere sahip iki farklı fazın birleştirildiği kompozit malzemelerin veya karışımların geliştirilmesine yol açmıştır. Organik ve inorganik komponentlerin ve bu komponentlerdeki özelliklerin tek malzeme içerisinde birleştirilmesi tamamen yeni özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine izin vermektedir [20]. Örneğin; inorganik malzemelerin yüksek sertlik, yüksek termal stabilite, yüksek kırılma indisi, kimyasal stabilite vb. gibi avantajlarının organik polimerlerin işlenebilirlik, esneklik, düşük ağırlık vb. gibi avantajlarıyla potansiyel birleşimi tasarlanan hibrit malzeme için geniş uygulama alanları doğurmaktadır.

Hibrit malzemede yeni ortaya çıkan özellikler ara yüzeydeki organik ve inorganik komponentler arasındaki etkileşimlere bağlanabilir. Hibrit malzemeler, bu etkileşimlerin niteliğine ve kuvvetine bağlı olarak iki sınıfa ayrılabilir: Sınıf I hibritlerinde, organik ve inorganik bileşenler arasında sadece zayıf bağlar (örneğin, van der Waals veya hidrojen bağları) bulunur. Sınıf II hibritlerinde ise güçlü kimyasal bağlar (kovalent bağ) ara yüzlerde yaygındır [21]. Aralarında kovalent bağ bulunmayan hibrit malzemelerin oluşumu genellikle, iki bileşen arasındaki uyumluluğun arttırılması için polimer iskeleti üzerinde bulunan benzer kimyasal kısımları içeren organik olarak modifiye edilmiş silikatların kullanımına odaklanır. Kovalent bağlı hibrit malzemelerin oluşumu ise sol-jel kimyasına dayanmaktadır [19].

2.5.1. Sol-Jel Yöntemi

Bir yüzyıldan fazla süredir seramik malzemelerin üretimi için kullanılan bir yöntem olan sol-jel prosesi, inorganik-organik hibrit materyalleri oluşturma kabiliyetinden dolayı yıllar içerisinde hızla gelişmiştir. "Sol-jel", büyük ölçüde inorganik polimerlerin sentezlendiği bir işlemi ifade eder.

Sol-jel prosesi önceden tanımlanmış bir bileşimin sıvı sol fazdan katı bir jel fazına geçişi içeren çok yönlü bir tekniktir. Proseste “Sol” kolloidal parçacıkların bir dispersiyonu, “Jel” ise solün birleşimi ile oluşmuş olan birbirine bağlanmış polimerik bir ağ yapıdır [22], [23].

Sol-jel yöntemi genel olarak aşağıdaki altı adımdan meydana gelmektedir:

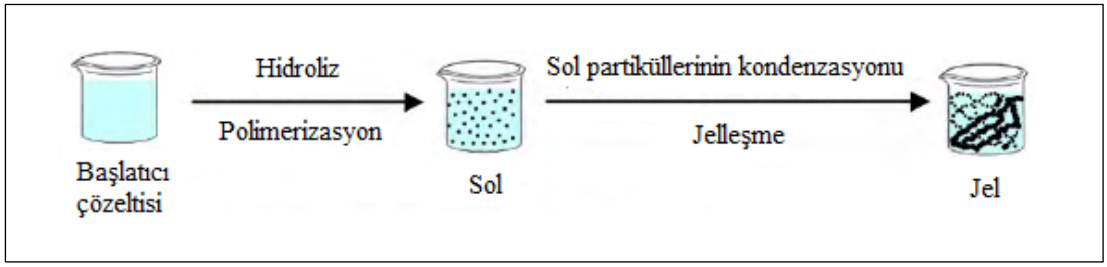
- Moleküler başlatıcının hidrolizi
- Polikondenzasyon reaksiyonları
- Jelleşme
- Yaşlandırma
- Kurutma
- Yüksek ısıl işlem uygulaması

$$\equiv Si - OR + H_2O \underset{\text{Esterifikasyon}}{\overset{\text{Hidroliz}}{\longleftrightarrow}} \equiv Si - OH + ROH \qquad (1)$$

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \underset{\text{Hidroliz}}{\overset{\text{Alkol Kondenzasyon}}{\longleftrightarrow}} \equiv Si - O - Si \equiv + ROH \qquad (2)$$

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \underset{\text{Hidroliz}}{\overset{\text{Su Kondenzasyon}}{\longleftrightarrow}} \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \qquad (3)$$

Şekil 2.5: Alkoksisilan kullanılan bir sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar.



Şekil 2.6: Sol-jel oluşumun genel gösterimi.

Şekil 2.6'da bu iki adıma ait genel reaksiyon aşamaları gösterilmiştir. Moleküler başlatıcı olarak en çok su ile hızlı reaksiyon göstermelerinden dolayı metal alkoksitler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan metal alkoksitler ise tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlardır. Bununla birlikte aluminantlar, titanlar ve sıklıkla TEOS ile karıştırılan boratlar gibi diğer alkoksitler de sol-jel prosesinde kullanılmaktadırlar. Sol-jel reaksiyonunun başlaması; alkoksit bir başlatıcının su ile karışımının oda sıcaklığında bir yardımcı solvent ve asit ya da baz katalizörünün etkileşimi ile gerçekleşmektedir [22], [25]. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla beraber oluşan sol partikülleri jelleşme noktasına ulaşarak viskoz bir sıvı halden katı jel haline dönüşürler. Jelleşme basamağından sonraki adım yaşlandırma aşamasıdır. Yaşlandırma prosesi; jelin daha kararlı bir yapıya ulaşması için yapısındaki kimyasallar arasında gerçekleşen reaksiyonların tamamlanması için beklenen süreyi ifade etmektedir. Oluşan jelin kurutma basamağında ise jelin yapısındaki su, alkol ve diğer uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasını içerir ve bünyedeki sıvının uzaklaştırılması ile jelde büzülme söz konusu olmaktadır. Kurutma basamağı prosesteki en kritik basamaklardan biridir. Çünkü kurutma işlemi yapılırken jelin yapısındaki büyük gözenekler ile küçük gözenekler arasında kapiler basınç farkı oluşumundan dolayı jelin yüzeyinde çatlak oluşumu gibi deformasyonlar gözlenebilir. Kurutma basamağının gerçekleştirme yöntemine bağlı olarak bu basamak sonrası aerojel ya da kriyojel gibi farklı özellikte jeller elde edilebilmektedir. Prosesin son basamağı olan ısıl işlem uygulamasında (sinterleme) jelin içerisinde kalan boşlukların giderilmesi ile yoğunluğun arttırılması söz konusudur.

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Yüksek ısıl işlem (yoğunlaşma) basamağı dışındaki tüm basamaklarda gerekli olan sıcaklıklar düşüktür. Böylece malzemenin termal bozunma riski minimize edilmiş olur ve yüksek saflık elde edilebilmektedir.
- Sol-jel yönteminde başlatıcı olarak kullanılan metal alkoksitler ve alkil / alkoksit karışımları uçucu özelliğe sahip olmalarından dolayı belirli teknikler (örn., damıtma veya süblimasyon yoluyla) kullanılarak yüksek derecelere kadar kolayca saflaştırılabilirler.
- Prosesin kimyasal koşulları ılımandır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları asitler ve bazlar tarafından katalize edilir, ancak asitle katalize edilmiş hidrolizin hızlı nötralizasyon veya tamponlama ile takip edildiği "iki aşamalı" metotlar kullanılarak aşırı pH koşullarından kolayca kaçınılabilir. Bu şekilde, pH'ye duyarlı organik türler (örneğin boyalar) ve enzimler ve bütün hücreler dahil olmak üzere biyolojik türler bile tutulabilir ve işlevlerini koruyabilir.
- Yöntem ile yüksek gözenekli ve nanokristal malzemeler elde edilebilmektedir.
- Sol-jel prosesinde düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi amorf malzeme üretimine de imkan sağlamaktadır. Çünkü genellikle çalışılan sıcaklık dereceleri oksit materyallerin kristalleşmeye başladığı sıcaklıkların altında kalmaktadır ve bu da amorf malzeme üretimine olumlu yönde etki etmektedir.

Sol-jel yönteminin avantajlarının yanı sıra yöntemdeki bazı sınırlamalar da dezavantaj oluşturmaktadır. Bu dezavantajlar:

- Yöntemde kullanılan başlatıcıların yüksek maliyeti ve neme karşı duyarlı oluşları
- Çok basamaktan oluştuğu için yöntemin uzun ve zaman alıcı oluşu
- Özellikle yaşlandırma ve kurutma basamaklarının dikkat gerektirmesi ve kritik önem taşıyor olması
- Yaşlandırma ve kurutma aşamalarında jel üzerinde çatlama, deformasyon gibi problemlerin oluşabilmesi
- Gerçekleşen reaksiyonlarda katalizör ve yardımcı solvent gibi ek kimyasalların kullanılması şeklinde sıralanabilir [26], [27].

Bu tez kapsamında ise sol jel prosesinin aksine alkoksisilan monomerinin doğrudan kondenzasyonu ile ilave katalizör ve çoklu hidroliz basamakları olmadan hibrit jellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu jellerin sentezinde kütle polimerizasyonu tekniği kullanılmıştır.

2.5.2. Yığın (Kütle) Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu diğer polimerizasyon teknikleri içerisinde en yalın polimerizasyon ortamına sahip ve yüksek saflıkta polimerlerin elde edildiği bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Yığın polimerizasyonunda ortamda monomer(ler) ve çözünebilir bir başlatıcı bulunmaktadır. Uygun sıcaklık altında gerçekleşen polimerizasyon sonucunda oldukça yüksek saflıkla polimerler elde edilmektedir. Polimerin saflaştırılması için herhangi bir ek işlem gerektirmediğinden dolayı çevre dostu bir tekniktir. Aynı zamanda reaksiyonların gerçekleşmesi esnasında herhangi bir katalizör ya da yardımcı solvent kullanımı gerekmemesi düşük maliyet ve uygulama kolaylığı gibi avantajlar sağlamaktadır.

2005 yılında Sonmez ve Wuld tarafından kütle-yığın polimerimerizasyonu tekniği ile herhangi bir katalizör ve solvent kullanmaksızın tetraetilortokarbonatın çeşitli dioller ile kondenzasyonu sonucu çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezlenmiştir [28].

Kütle-yığın polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, herhangi bir ek maliyet ve ek bir saflaştırma adımı gerektirmeksizin alkoksisilanların dioller (alifatik, sikloalifatik, aromatik) ile kondenzasyonu sol-jel yöntemine alternatif bir yöntem niteliği taşımaktadır ve kararlı Si-O-C bağının oluşturulması adına önemlidir [29]-[31]. Bu sayede bu teknik kullanılarak kararlı çapraz bağlı organik-inorganik hibrit jellerin sentezinin gerçekleştirilmesi mümkündür.

2.6. Literatür Taraması

Karakütük ve Okay'ın 2010 yılında yayınladıkları çalışma kapsamında; benzen içerisinde çeşitli kauçukların çapraz bağlanmaları ile makro gözenekli organojeller sentezlenmiştir. Jel hazırlama işleminde bütil kauçuk (PIB), cis-polibütadien (CBR) and stiren-bütadien kauçuğu (SBR) kauçuk bileşenleri olarak, sülfür monoklorit ise

çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Sorpsiyon testleri, organogellerin ham petrol, benzin, mazot, akaryakıt ve zeytinyağının temizlenmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Jellerin tekrar kullanım özelliği gösterdiği de tespit edilmiştir [32].

2012 yılında Bi ve arkadaşları; şekillenebilir ve nano gözenekli sorbent türleri olarak süngerimsi grafen (SG) elde etmeyi amaçlamışlardır. Çalışma kapsamında elde edilen süngerimsi grafen herhangi bir ön işlem gerektirmeksizin sadece petrol ürünleri ve yağlara karşı değil aynı zamanda toluen, kloroform gibi toksik solventlere karşı da yüksek absorpsiyon ilgisi göstermiştir. Süngerimsi grafenin ısıl işlem uygulaması ile 10'dan daha fazla defa rejenere edilebileceği tespit edilmiş ve çevreyi korumaya yönelik temizleme işlemlerinde kullanılabileceği önerilmiştir [33].

2006 yılında Atta ve diğerlerinin yayınladığı çalışmada; 5 farklı reaktif makromonomer sentezlenmiştir. Sentezlenen makromonomerler bir aktivatör ve bir başlatıcı varlığında trimetilolpropan triakrilat (TPT) çapraz bağlayıcısı ve oktadesil akrilat ile yığın polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir ve çapraz bağlanmış kopolimerlerin petrol absorpsiyon özellikleri incelenmiştir [34].

2015 yılında Alayande ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; hidrofobik ve oleofilik yüzey özelliklerine sahip, petrol seven elektro eğirilmiş polistiren grafit lifi üretimi yapılmıştır. Lif, su üzerine ham petrol döküntüsü simüle edilerek buradan seçici ham petrol adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Sentezlenen lifin maksimum yağ emme kapasitesi 20 dakikada 1.15 kg/g iken, en düşük yağ tutma kapasitesi 10 dakikada 0.81 kg/g olarak bulunmuştur [35].

2018 yılında Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; selüloz oksidasyonu, çapraz bağlama, dondurarak kurutma ve soğuk plazma modifikasyonu yoluyla yeni bir tür selüloz aerojel elde edilmiştir. Elde edilen aerojel yüksek petrol/su seçiciliği ve çeşitli petrol ve organik solventlerde yüksek absorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Absorpsiyon-desorpsiyon işlemi en az 50 döngü boyunca tekrar edilmiştir. Kinetik analizler sayesinde, ikinci mertebeden kinetik davranışı gösterdiği tespit edilmiştir [36].

2013 yılında Zhen-Yu Wu ve diğerleri tarafından yüksek sorpsiyon ve iyi bir geri dönüşüm kapasitesine sahip yeni bir karbon nano fiber aerojel sentezlenmiştir. Sentezlenen aerojellerin petrol emme kapasiteleri sıvı azot sıcaklığından 400°C'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığında etkin olabildiği bu sayede sert koşullar altında da petrol temizlemeye uygun olduğu raporlanmıştır [14].

Karadağ ve diğerlerinin 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada; sulardan organik sıvı kirliliklerin temizlenmesinde kullanılmak için; solventsiz bir ortamda ve yüksek sıcaklıklarda herhangi bir katalizör gerekmeksizin ve tek adımlı olarak gerçekleştirilen bir sentez ile yeni çapraz bağlı poli(alkoksisilan)lar elde edilmiştir. Sentezlerde farklı lineer alifatik diol monomerleri ile 1,8-bis(trietoksisilil)oktan monomeri kullanılmıştır. Sentezlenen poli(alkoksisilan)ların şişme özellikleri bazı organik solventler ve petrol türevlerinde incelenmiştir ve tüm polimerlerin yüksek emme kapasitesine, yeniden kullanılabilirlik ve iyi termal dayanıma sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda çapraz bağlı poli(alkoksisilan)ların su yüzeyinden organik ve petrol kirliklerini temizlemeye uygun olduğu sonucuna varılmıştır [29].

2015 yılında Yatı ve diğerlerinin yaptığı çalışmada; farklı molekül ağırlıklarına sahip bir seri poli(tetrahidrofuran) (PTHF) ile tris[3 (trimetoksisilil)propil]izosiyanurat (ICS) çapraz bağlayıcısı arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile çapraz bağlı ve üç boyutlu yapıya sahip, yüksek şişme kapasiteli organik solvent/petrol sorbentleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu sorbentler, diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), aseton, t-butilmetil eter (MTBE), benzin, dizel ve ham petrolde yüksek ve hızlı şişme kapasitesi göstermişlerdir. Çalışmada sentezlenen sorbentler için absorpsiyon, desorpsiyon, kinetik çalışmaları yapılmıştır. Aynı zamanda sorbentin sulu ortamdan organik kirlilikleri temizleme davranışı ve sorbentin tekrar kullanılanabilirliği incelenmiştir. Bu sayede PTHF'ler için yeni bir kullanım alanı önerilmiştir [30].

2017 yılında Durgun ve diğerlerinin yayınladığı çalışma kapsamında; siklo alifatik glikol (UNOXOL) monomeri ile çapraz bağlayıcı olarak çeşitli aromatik yapıdaki alkoksisilanların kondenzasyonu ile aromatik alkoksisilan bazlı hibrit polialkoksisilan organojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen organojellerin sorbent olarak kullanımını belirleyebilmek için; çeşitli toksik organik solvent, dizel ve ham petrol ortamında denemeler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemeler neticesinde sentezlenen organojellerin yüksek absorpsiyon kapasiteleri, yüksek absorpsiyon hızı, iyi seçimlilik ve yeniden kullanım özellikleri göstermeleri sayesinde sorbent olarak kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir [31].

Fonksiyonel organosilanların kullanıldığı literatürlerde yer alan bazı çalışmalara örnekler aşağıda özetlenmiştir:

2006 yılında Jovanovski ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; sol-jel kondenzasyonu kullanılarak (3-iyodopropil)trimetoksisilan fonksiyonel organosilan ile propilmetilimidazolyumun reaksiyonu ile boya katkılı güneş pillerinde kullanılmak üzere bir jel elektrolit elde edilmiştir. Jel elektrolitin yapısına iyot ilave edilmesi ile elektrolitin spesifik iletkenliğinde artışı sağlanmış ve bu sayede güneş pilinin etkinliği arttırılmıştır [37].

2014 yılında Fan ve arkadaşları sol-jel metodu ile yüzey baskılama tekniğinin bir birleşimini kullanarak sulu çözeltiden seçimli olarak Antimon(III) iyonunun giderilmesi için Antimon(III)-baskılı iyodol fonksiyonlu organik-inorganik hibrit sorbent sentezlemişlerdir. Bu yeni sentezlenen baskılı sorbent ile yüzey baskılama uygulanmamış sorbent kıyaslandığında yen sorbentin Antimon(III) için daha yüksek seçicilik ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Sorbent için kinetik ve yeniden kullanım çalışmaları da yapılmıştır [38].

Agina ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada; gümüş nanoparçacık mürekkeplerin basılabilirliğini arttırmak ve metal iletken tabaka ile esnek polimer substrat arasında yapışmayı arttırmak için, kendiliğinden oluşan katmanlar (SAL'ler) kullanılarak fonksiyonel yüzey modifikasyonuna yönelik bir yaklaşım geliştirilmiştir. -OH fonksiyonlu bir polimer yüzeye (3-merkaptopropil)trimetoksisilan bileşiği modifiye edilmiş ve işlevsel $-SH$ veya $-NH_2$ uç gruplarının polimer substratların gümüş mürekkeplere olan afinitesini arttırma ve böylece esnek ve gerilebilir substratlar üzerinde yüksek iletken yapıların verimli bir şekilde desenlenmesini sağlama imkanı sunduğu gösterilmiştir [39].

2010 yılında Zuo ve Torres'in gerçekleştirdikleri bir çalışmada; fonksiyonel uç grubu -SH olan (3-merkaptopropil)trimetoksisilan (3MPT) ile hidroksillenmiş TiO_2 ve SiO_2 yüzeyleri arasında bir katman oluşturularak Ag nanoparçacıklarını hareketsiz hale getirmek için kullanılmıştır. TiO_2 UV ile uyarılarak, SiO_2 ise kimyasal metot ile hidroksillenmiştir. Yüzeylerdeki hidroksil uç gruplarla 3MPT'deki $-Si(O-CH_3)_3$ kısımları reaksiyona girerek -SH uçlu ara bir katman oluşturulmuştur ve Ag nanoparçacıklarının bu iki farklı modifiye yüzeydeki adsorpsiyonları incelenmiştir [40].

Yu-Feng Chen ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada; yüzey modifikasyonu ile gözenekli anodik alüminyum oksit membranların elektroosmotik pompolama performanslarındaki değişimi incelemişlerdir. Modifikasyonlar, daha yüksek yüzey yükü yoğunluğu elde etmek için PAAM yüzeyini işlevselleştirmek için

H_20_2 ile önceden işlenerek hidroksillenmiş ve ardından 3-aminopropiltrietoksisilan (APS) veya 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTS) sol-jel çözeltilerinin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifiye edilmiş membranlar ortalama gözenek büyüklüğü, temas açısı ve FTIR ölçümleri ile analiz edilmiştir. Toplam akımın sıfır zamandaki karşılaştırma sonuçları, yüzey modifiye membranların yüzey şarj yoğunluğunun arttırıldığını göstermiştir [41].

Bois ve diğerlerinin 2003 yılında yayınladıkları çalışma kapsamında tetraetoksisilan ile fonksiyonel trialkoksisilanların $RSi(OR`)_3$ ko-kondenzasyonu ile ağır metal adsorbentleri hazırlanmıştır. Adsorbentler amin ve merkapto trialkoksisilanlar ile fonksiyonel hale getirilmiştir. Amino fonksiyonlu adsorbentler Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} metal iyonlarına karşı yüksek yüklenme kapasitesi, merkapto fonksiyonlu olanlar ise Cd^{2+} iyonu için yüksek yüklenme kapasitesi göstermiştir [42].

2001 yılında Lee ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının ayrılması amacıyla merkaptopropil ve amino propil gruplarına sahip şelatlayıcı ajanlar kullanılarak bi-fonksiyonel gözenekli silikalar sentezlenmiştir. Çalışmada dodesilamin bir yüzey olarak, tetroetoksisilan (TEOS) ise bir silika başlatıcı olarak kullanılmıştır. Adsorbentler; TEOS'un ve yüksek derişimlerdeki organosilanların (3-aminopropiltrietoksisilan ve 3-merkaptopropiltrimetoksisilan) ardışık şekilde eklenmesi ile ko-kondenzasyon yoluyla sentezlenmiştir. Fonksiyonel grupların varlığının adsorbentlerin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş olup amino ligandların adsorbentlerin yüzey hidrofilisitesinde artışa sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca sentezlenen adsorbentlerin sulu çözeltilerdeki civa iyonlarına seçimlilik gösterdiği ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir [43].

Bu tez çalışması kapsamında da fonksiyonel alkoksisilanların kullanımı ile elde edilecek polimerik sorbentlerin, organik solventlere olan ilgilerinin karşılaştırılması ve silan kaynağı monomerin değişiminin polimerin özelliklerine etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

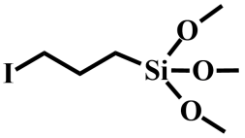
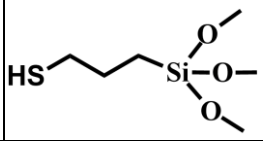
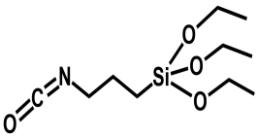
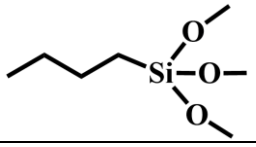
3. MATERYAL METOT

3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Kullanılan Monomer ve Çapraz Bağlayıcılar

(3-İyodopropil)trimetoksisilan (IPMS), (3-merkaptopropil)trimetoksisilan (MPMS), (3-izosiyanatpropil)trietoksisilan (ICPE), 1,10-dekandiol monomeri ve çapraz bağlayıcıları Sigma Aldrich firmasından, n-butiltrimetoksisilan (BTMS) çapraz bağlayıcısı da ABCR GmbH firmasından alındı. Monomer ve çapraz bağlayıcılar herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanıldı. Monomer ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı, özellikleri ve kısaltmaları Tablo 3.1'de verilmiştir.

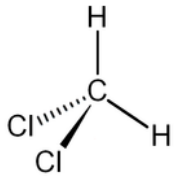
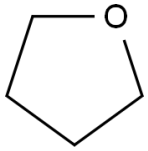
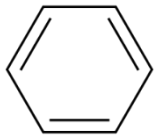
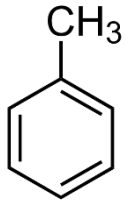
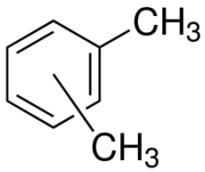
Tablo 3.1: Kullanılan monomer ve çapraz bağlayıcıların özellikleri.

Kimyasal Adı	Kısa Ad	Molekül Yapısı	Fiziksel Hal
1,10-Dekandiol	DEKAN		Katı
(3-İyodopropil)trimetoksisilan	IPMS		Sıvı
(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan	MPMS		Sıvı
(3-İzosiyanatpropil)trietoksisilan	ICPE		Sıvı
n-Butiltrimetoksisilan	BTMS		Sıvı

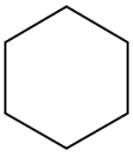
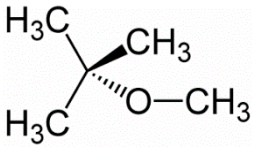
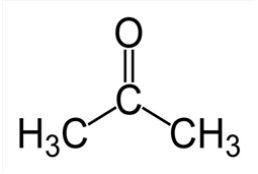
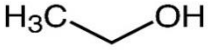
3.1.2. Kullanılan Solventler

Saflaştırma işlemlerinde ve şişme işlemlerinde kullanılan diklorometan, tetrahidrofuran, benzen, toluen, hekzan, siklohekzan, metiltersiyerbütileter, aseton, etanol çözücüleri Sigma-Aldrich firmasından alınmış olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Tablo 3.2: Kullanılan solventler ve özellikleri.

Solvent	Molekül Kütlesi (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Molekül Formülü
Diklorometan	84.93	39.6	
Tetrahidrofuran	72.11	66	
Benzen	78.11	80.1	
Toluen	92.14	111	
Ksilen	106.16	138.4	

Tablo 3.2: Devam.

Hekzan	86.18	68	
Siklohekzan	84.16	81	
Metiltersiyerbütileter	88.15	55.2	
Aseton	58.08	56	
Etanol	46.07	78.37	

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Bu tez kapsamında sentezlenen organojellerin FTIR spektrumları; Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanılarak elde edildi. Katı Hal ^{13}C CPMAS NMR ve ^{29}Si CPMAS spektrumları ise 300 MHz Bruker AVANCE spektrometresi ile alındı. Organojellerin morfolojik karakterizasyonları ise Philips XL30 SFEG SEM cihazı ile gerçekleştirildi. Termal analizler Mettler Toledo cihazları ile argon gazı altında, 25^0C'den 900^0C'ye kadar 10^0C/dk ısıtma hızında ölçülerek gerçekleştirildi. Absorbsiyon kapasitelerin belirlenmesi sırasında organojel-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla (Innova 2000/platform shaker) çalkalayıcı kullanıldı.

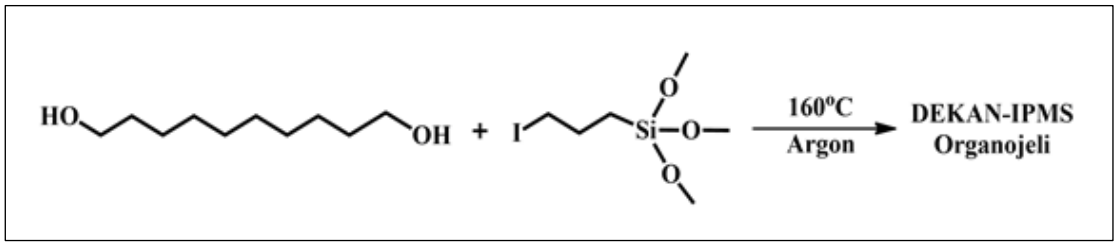
4. DENEYSEL KISIM

4.1. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Sentezi

Tez kapsamında farklı fonksiyonel gruplara sahip hibrit organojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Organojeller, Tablo 3.1'de verilen monomer kısaltmalarına göre adlandırıldı. Organojeller herhangi bir katalizör, aktive edici, çözücü olmaksızın monomerlerin doğrudan kondenzasyonu sağlanarak kütle-yığın polimerizasyon tekniği ile sentezlendi.

4.1.1. DEKAN-IPMS Hibrit Organojelinin Sentezi

0.72 g (4.13 mmol) DEKAN ve 0.54 mL (2.76 mmol) IPMS argon gazı atmosferinde basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160°C'de argon atmosferinde jelleşme tamamlanıncaya kadar 1.5 saat sürdürüldü. Renksiz, camsı, sarımtırak bir organojel elde edildi (Şekil 4.1). Organojel sırasıyla su, etanol, aseton ve diklorometan ile yıkandı. Elde edilen organojel oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (1.03 g organojel elde edildi).

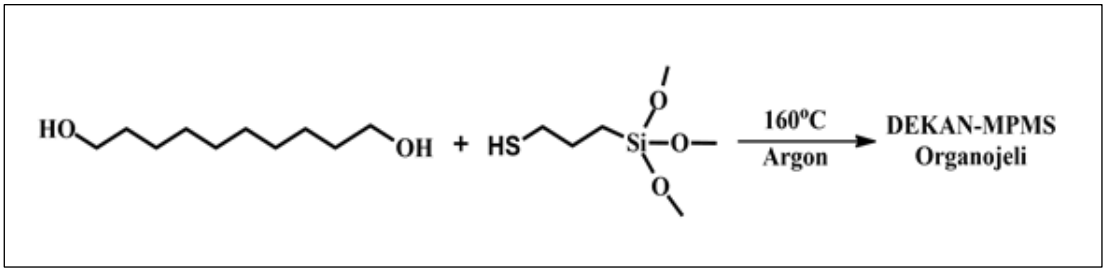


Şekil 4.1: 1,10-Dekandiol-IPMS polimerinin sentezi.

4.1.2. DEKAN-MPMS Hibrit Organojelin Sentezi

0.50 g (2.9 mmol) Dekandiol ve 0.36 mL (1.9 mmol) MPMS argon gazı atmosferinde basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160°C'de argon atmosferinde jelleşme tamamlanıncaya kadar 2 gün sürdürüldü. Renksiz, camsı, beyaz bir organojel elde edildi (Şekil 4.2). Organojel sırasıyla su, etanol, aseton ve

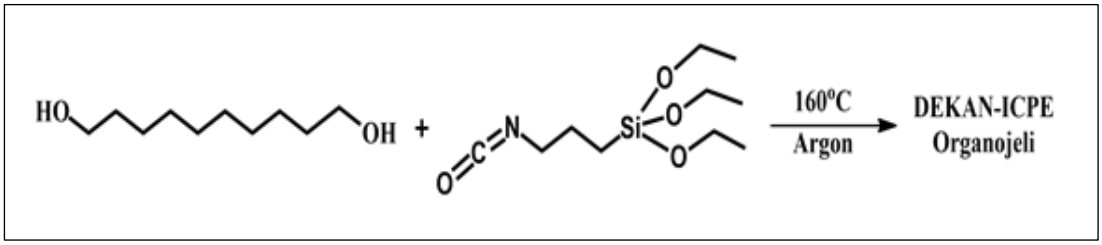
diklorometan ile yıkandı. Elde edilen organojel oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (0.162 g organojel elde edildi).



Şekil 4.2: 1,10-Dekandiol-MPMS polimerinin sentezi.

4.1.3. DEKAN-ICPE Hibrit Organojelin Sentezi

0.52 g (3 mmol) DEKAN ve 0.49 mL (2 mmol) ICPE argon gazı atmosferinde basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160°C'de argon atmosferinde jelleşme tamamlanıncaya kadar 16 saat sürdürüldü. Renksiz, camsı, sarımtırak bir organojel elde edildi (Şekil 4.3). Organojel sırasıyla su, etanol, aseton ve diklorometan ile yıkandı. Elde edilen organojel oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (0.376 g organojel elde edildi).

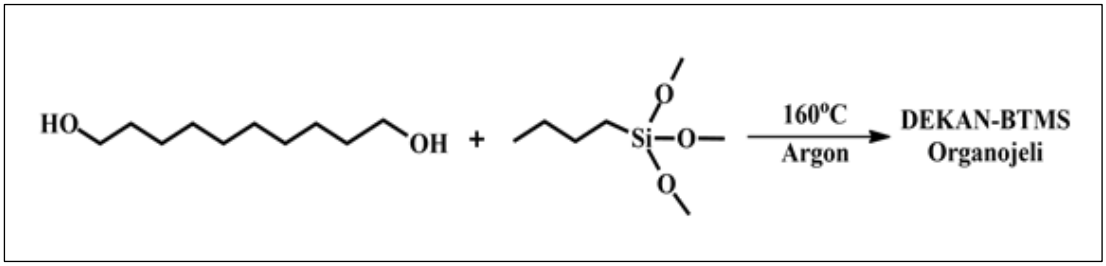


Şekil 4.3: 1,10-Dekandiol-ICPE polimerinin sentezi.

4.1.4. DEKAN-BTMS Hibrit Organojelin Sentezi

0.50 g (2.9 mmol) DEKAN ve 0.37 mL (1.9 mmol) BTMS argon gazı atmosferinde basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160°C'de argon atmosferinde jelleşme tamamlanıncaya kadar 6 saat sürdürüldü. Renksiz, camsı, beyaz bir organojel elde edildi (Şekil 4.4). Organojel sırasıyla su, etanol, aseton ve

diklorometan ile yıkandı. Elde edilen organojel oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (0.244 g organojel elde edildi).



Şekil 4.4: 1,10-Dekandiol-BTMS polimerinin sentezi.

4.2. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması

Tez kapsamında sentezlenen çapraz bağlı organojellerin üç boyutlu ağ yapısı içerisinde reaksiyona girmemiş monomerler ve çapraz bağlanmayı gerçekleştirememiş lineer polimer zincirleri bulunabilmektedir ve bu kısımlar organojeller içerisindeki çözünür fraksiyonlar şeklinde adlandırılmaktadırlar. Çünkü sentezlenen organojeller solvent ortamında çözünmeyip şişme özelliğine sahipken, çözünür fraksiyon kısımları ise solvent ortamında tamamen çözünmektedirler. Bu sebeple de şişme özellikleri incelenecek olan çapraz bağlı organojellerin bu çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılmaları gereklidir. Çözünür fraksiyonlarından arındırılmış organojellere şişme testinin uygulanması sonuçların doğruluğu açısından oldukça önemlidir. Çözünür fraksiyonların ağ yapıdan uzaklaştırılması için; ağ yapıya zarar vermeden sadece çözünür kısımları çözme kabiliyetine sahip organik solventler seçilmelidir. Bu amaç doğrultusunda bu tez çalışmasında çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak için diklorometan solventi kullanılmıştır. Diklorometan içerisinde organojeller şişme özelliği gösterirken uzaklaştırılmak istenen fraksiyonlar çözünerek ağ yapıdan ayrılmışlardır. Bu işlem için; sentezlenen jeller diklorometan ile 24 ila 48 saat boyunca çalkalayıcıda muamele edilmiştir ve bu sayede ekstraksiyon yolu ile çözünür kısımlar hapsoldukları ağ yapıdan uzaklaştırılmışlardır. Çözünür fraksiyonların miktarı aşağıdaki formül kullanılarak % cinsinden hesaplanmıştır [44].

$$\text{Çözünür Fraksiyon } (\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \tag{4.1}$$

- W_0: Ekstraksiyon öncesi jelin ağırlığı
- W : Ekstraksiyon sonrası jelin ağırlığı

4.3. Organojellerin Şişme Kapasitesinin Belirlenmesi

Şişme kapasitelerini etkilememesi adına çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılmış olan organojeller oda sıcaklığında vakum etüvü içerisinde kurutulmuştur. Şişme testi için; kurutulmuş jellerden belirli miktarda tartım alınarak uygun gözenek boyutuna sahip paslanmaz çelik kafeslere konulmuştur. Daha sonra içerisinde organojellerin bulunduğu bu kafesler solventle doldurulmuş cam kavanozlara yerleştirilmiştir. Kafeslerin yerleştirildiği cam kavanozlar kafes içerisindeki jel ile solventin daha iyi etkileşim gösterebilmesi için orbital çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve bu şekilde şişme test periyodu başlatılmıştır. Bu periyot boyunca belirlenen zaman aralıklarında bu kavanozlar çalkalayıcıdan alınarak, kafes yüzeyindeki fazla solvent alındıktan sonra kapalı sistem içerisinde jellerin tartımı alınmıştır. Bu şekilde belirlenen zamanlarda jelin kütlesindeki artıştan faydalanarak her bir organojel için farklı solventlerdeki şişme kapasitesi tespit edilmiştir. Şişme kapasitesinin % olarak hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır [45], [46].

$$\textit{Şişme Yüzdesi } (\%) = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \tag{4.2}$$

- W_s = Şişmiş polimerin kütlesi
- W_d = Kuru polimerin kütlesi

4.4. Organojellerin Absorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Tez kapsamında sentezlenen organojellerin zamanın bir fonksiyonu olarak gösterdikleri şişme davranışları incelenmiştir. Bu inceleme için de organojellerin en yüksek absorpsiyon gösterdiği DCM solventi seçilmiştir. Kinetik çalışmasında şişme testinde uygulanana benzer bir yol izlenmiştir. Belirli miktardaki jel, metal kafes içerisine alınarak içerisinde DCM bulunan cam kavanoz içerisine konulup orbital çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Çalkalama başladıktan sonra 3 saat boyunca belirli zaman aralıklarında jel çalkalayıcıdan alınarak tartılmıştır. Böylelikle solvent absorpsiyonuyla birlikte kütlede oluşan artış zamana bağlı olarak ölçülerek her bir organojelin maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşması için gerekli olan süre tespit edilmiştir.

Absorpsiyon kinetik çalışması ile elde edilen datalar aşağıda verilen kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir [47].

Birinci mertebeden absorpsiyon kinetiği için aşağıdaki absorpsiyon hız denklemi kullanılmıştır:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Qmax - Q) \tag{4.3}$$

- Q_{max} : Organojelin maksimum absorpsiyon kapasitesi
- Q : Organojelin t anındaki absorpsiyon kapasitesi
- k : Absorpsiyon kinetik hız sabiti

Yukarıdaki birinci mertebeden hız denkleminin integrasyonu alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir:

$$\ln\left(\frac{Qmax}{Qmax - Q}\right) = k_1 t \tag{4.4}$$

Bu durumda zamana (t) karşı In (Q_{max} / Q_{max} – Q) grafiği çizilip doğrusal bir grafik elde edilirse absorpsiyon birinci mertebeden kinetiğe uyar.

İkinci mertebeden absorpsiyon kinetiği için aşağıdaki absorpsiyon hız denklemi kullanılmıştır:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Qmax - Q)^2 \tag{4.5}$$

Bu denklemin de integrasyonu alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Qmax^2} + \frac{1}{Qmax} t \tag{4.6}$$

Bu durumda zamana (t) karşı t/Q grafiği çizilip doğrusal bir grafik elde edilirse absorpsiyon ikinci mertebeden kinetiğe uyar.

4.5. Organojellerin Desorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Absorpsiyon kinetiği uygulanmış organojellere benzer ancak tersinir bir prosesle, bünyelerine aldıkları solventi bırakma davranışlarını incelemek için desorpsiyon kinetiği uygulanmıştır. Desorpsiyon kinetiği çalışması için; absorpsiyon kinetiği uygulanmış ve maksimum solventi bünyesine almış olan organojeller kullanılmıştır. DCM içerisinde 24 saat tutulmuş olan jel, solventin içerisinden çıkarılıp jel kafesindeki fazla solvent alındıktan sonra desorpsiyon kinetiği için ilk tartım alınmıştır. İlk tartımı alınan jel daha sonrasında açık havada bırakılarak belirlenen zaman dilimlerinde tekrardan tartılmıştır ve bu şekilde zamana bağlı olarak jelin içerisinden solventin uzaklaşmasıyla meydana gelen kütle azalışı izlenmiştir. Bu tartımlar neticesinde jelin absorbe ettiği solventi tamamen desorbe ettiği zaman tayin edilmiştir.

4.6. Hibrit Sorbentlerin Su Yüzeyinden Absorbsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hibrit sorbentlerin direkt olarak solvent ortamında kapasitelerinin belirlenmesinden sonra, su yüzeyinden bu kirliliklerin alınması yönünde de çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla kapasiteleri belirlenmiş olan organojellerle bu defa su/benzen ve tuzlu su/benzen ortamlarında şişme ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ortamda su olup/olmamasının ya da suyun cinsinin sorbentin absorbsiyon kapasitesine etkisinin olup/olmadığı belirlenmiştir.

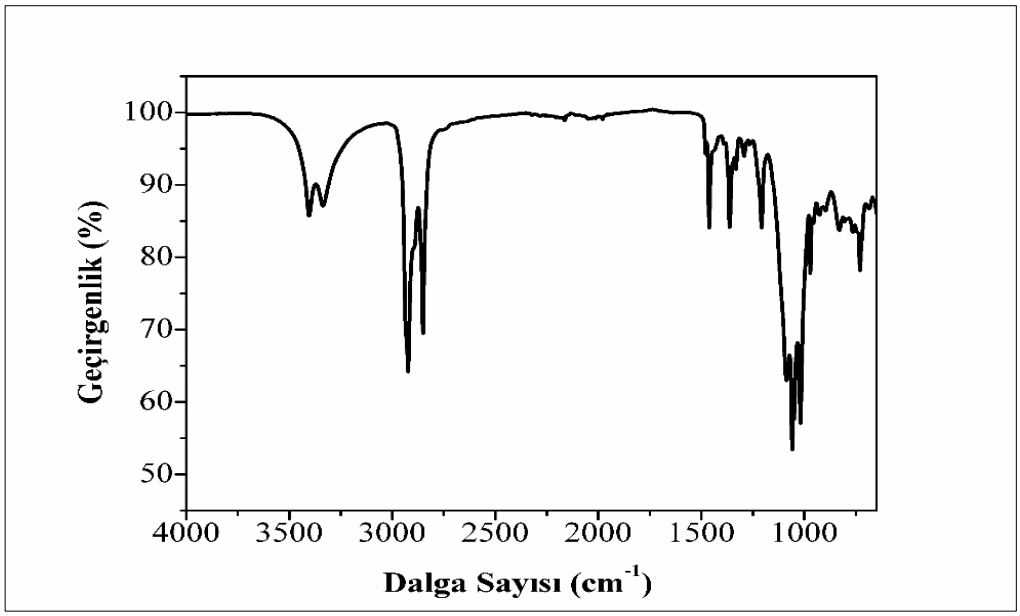
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Karakterizasyonu

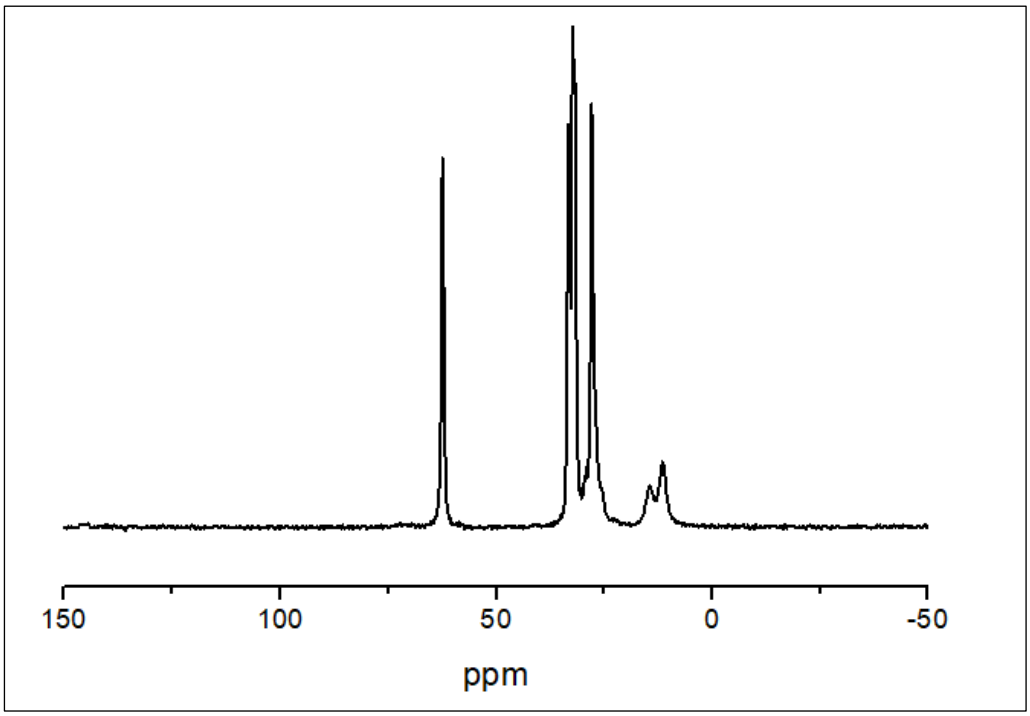
Sentezlenen organojellerin yapı incelemelerinde FTIR, katı hal CPMAS ^{13}C ve ^{29}Si NMR ve elementel analiz kullanılmıştır. Jellerin termal davranışlarını incelemek için ise TGA analizi yapılmıştır. Morfolojik özellikleri ise SEM ve EDS ile incelenmiştir.

5.1.1. DEKAN-IPMS Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu

DEKAN-IPMS organojelinin FTIR spektrumu Şekil 5.1'de verilmiştir. Organojelin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3300-3400 cm^{-1}'de –OH geçiş pikleri, 2900-2800 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmeleri, 1463 cm^{-1}'de CH_2 eğilmesi görülmektedir. FTIR spektrumunda gözlenen 1080 cm^{-1}'de Si-O-C gerilmesi ve 1010 cm^{-1}'de Si-OH gerilmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.

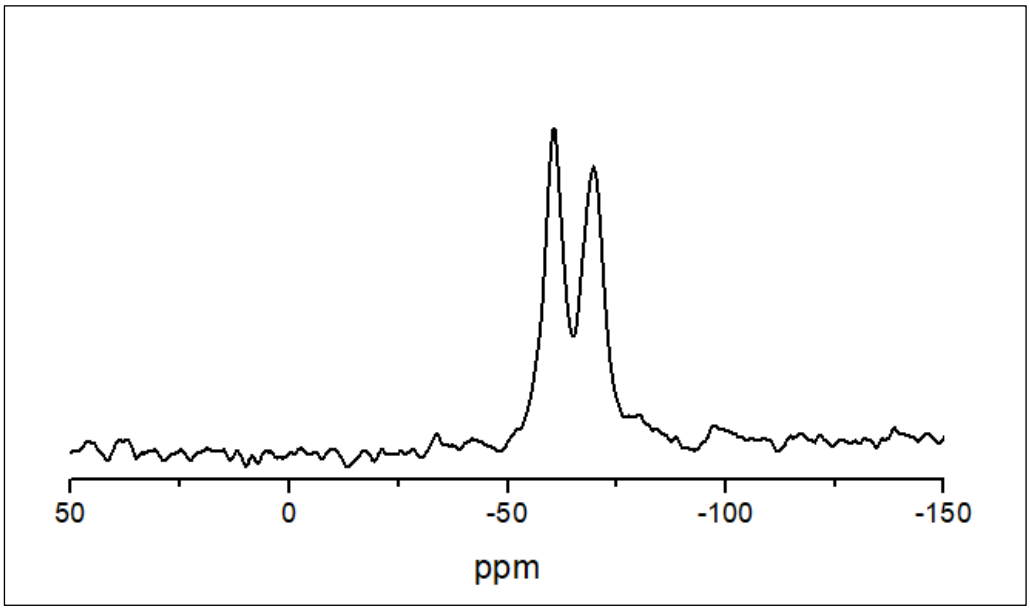


Şekil 5.1: DEKAN-IPMS hibrit organojelinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.2: DEKAN-IPMS organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

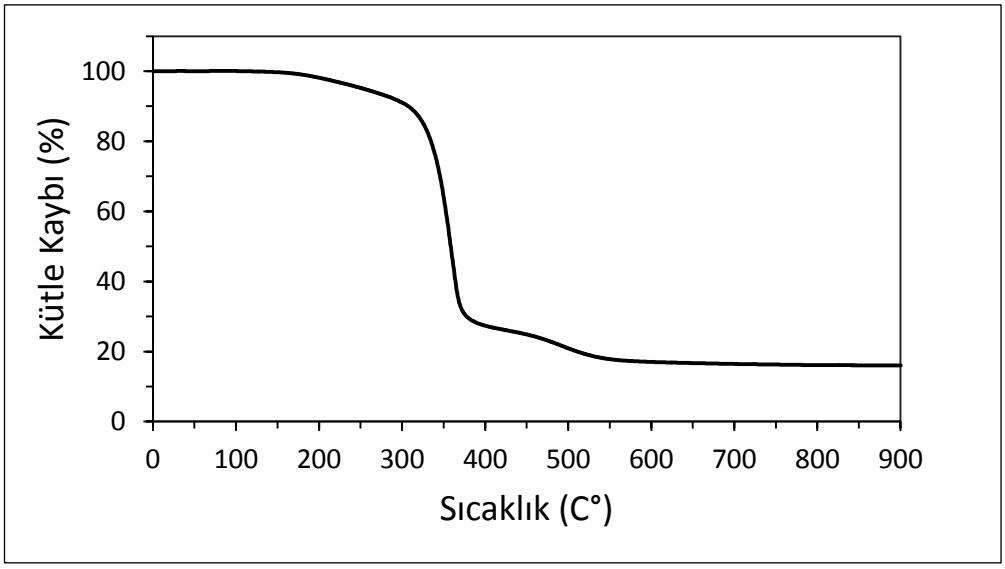
DEKAN-IPMS polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 63 ppm'de (-**C**H_2-O-Si-) karbonlarına, 32 ve 28 ppm'de 1,10 dekandiol zincirindeki farklı çevrelere ait (-**C**H_2-) karbonlarına ve 11 ppm'de (-**C**H_2-Si-O-) karbonlarına ait sinyaller görülmektedir.



Şekil 5.3: DEKAN-IPMS organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

DEKAN-IPMS polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; -61 ppm'de (-**Si**-OH) ve -70 ppm'de (-**Si**-O-CH_2) gruplarına ait silisyum sinyalleri gözlenmektedir.

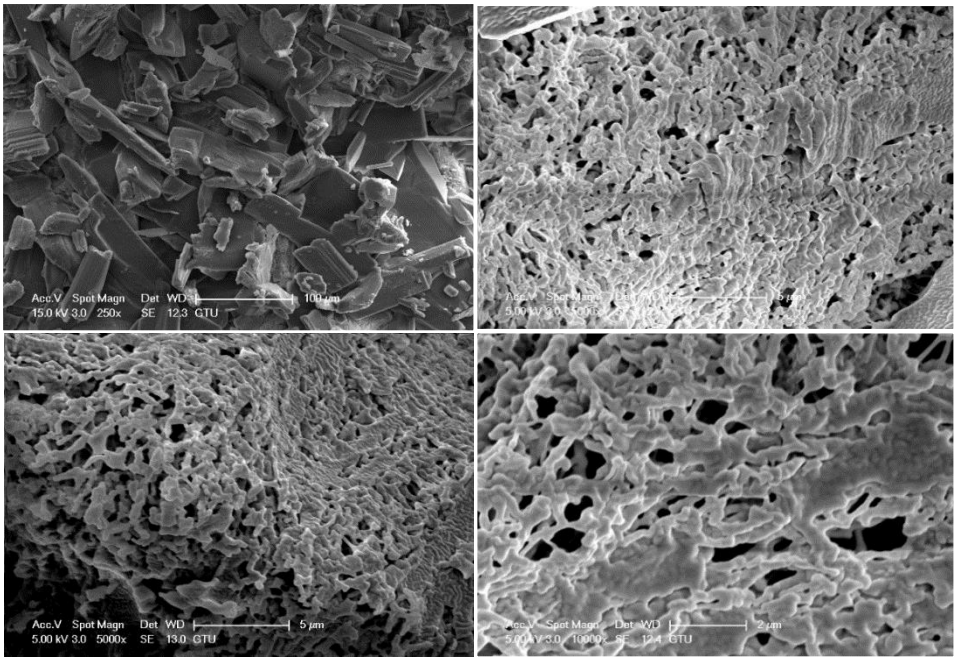
DEKAN-IPMS organojelinin TGA termogramı incelendiğinde; organojelin ısısal stabilitesinin iyi olduğu, 328-374°C sıcaklık aralığında %74'lük ve 450-534°C sıcaklık aralığında %10'luk bir kütle kaybına uğrayarak 2 basamaklı olarak bozulduğu görülmektedir (Şekil 5.4).



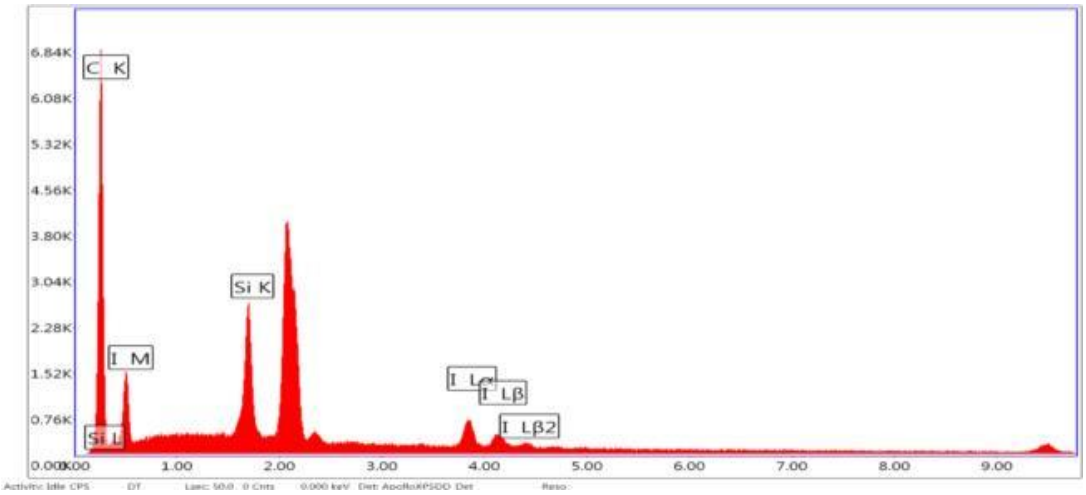
Şekil 5.4: DEKAN-IPMS hibrit organojelinin TGA termogramı.

DEKAN-IPMS organojelinin teorik olarak hesaplanan elementel analizi ($C_{33}H_{66}O_6SiI$) sonucuna göre yüzde karbon ve hidrojen değerleri: %C: 55.51, %H: 11.57 ve deneysel analiz sonucunda bulunan değerler: %C: 45.86 %H: 8.01'dir.

DEKAN-IPMS organojelinin SEM görüntüleri incelendiğinde; organojelin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.5). Organojelin EDS spektrumu incelendiğinde ise yapısında C, O, Si ve I piklerinin varlığı beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.6).



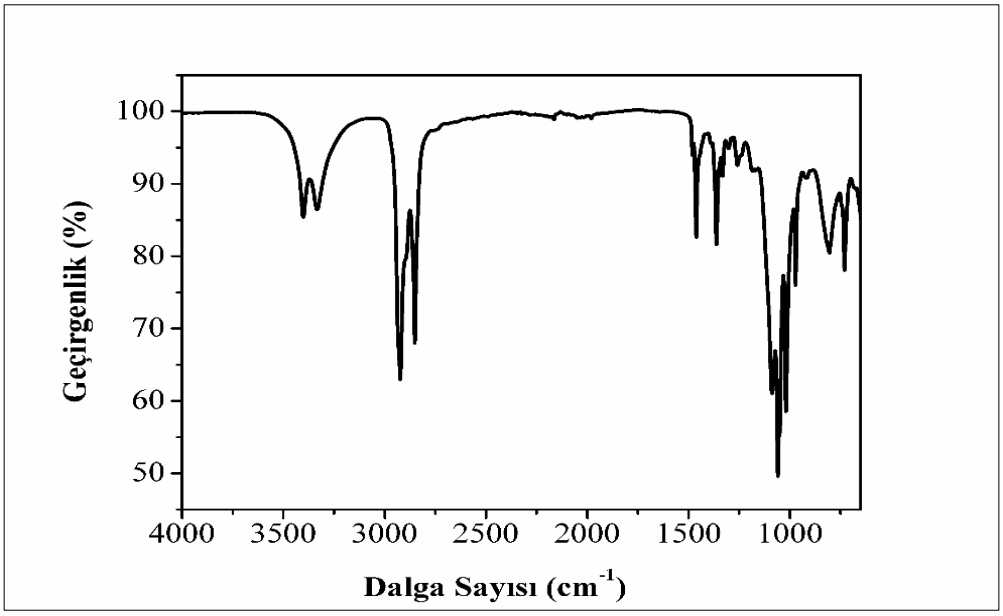
Şekil 5.5: DEKAN-IPMS hibrit organojelinin SEM görüntüsü.



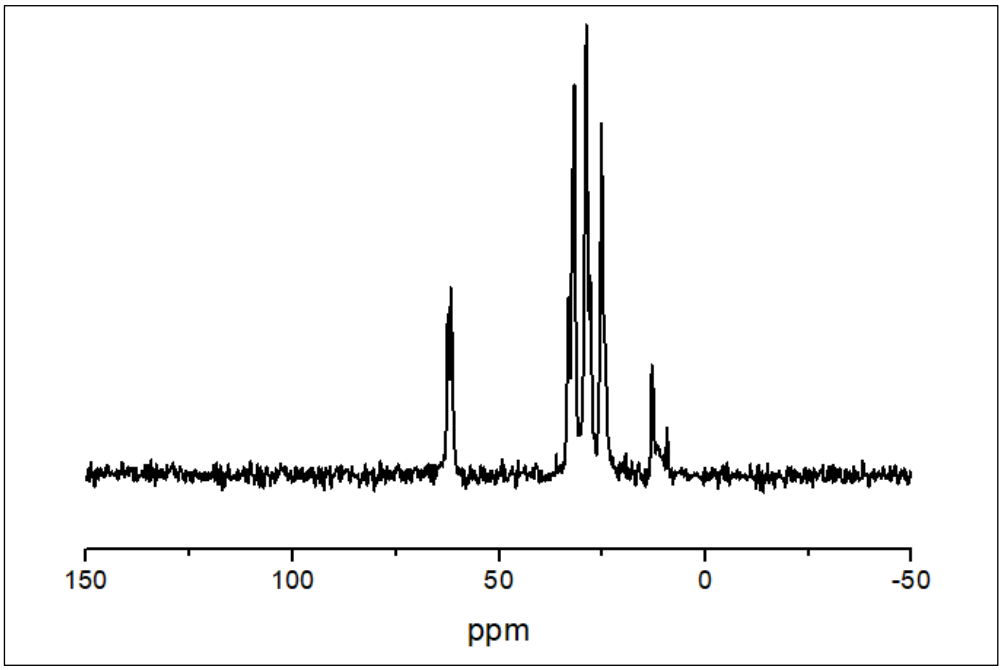
Şekil 5.6: DEKAN-IPMS hibrit organojelinin EDS grafiği.

5.1.2. DEKAN-MPMS Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu

DEKAN-MPMS organojelinin FTIR spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. Organojelin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3300-3400 cm^{-1}'de –OH geçiş pikleri, 2900-2800 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmeleri, 1458 cm^{-1}'de CH_2 eğilmesi görülmektedir. FTIR spektrumunda gözlenen 1065 cm^{-1}'de Si-O-C gerilmesi ve 1010 cm^{-1}'de Si-OH gerilmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.

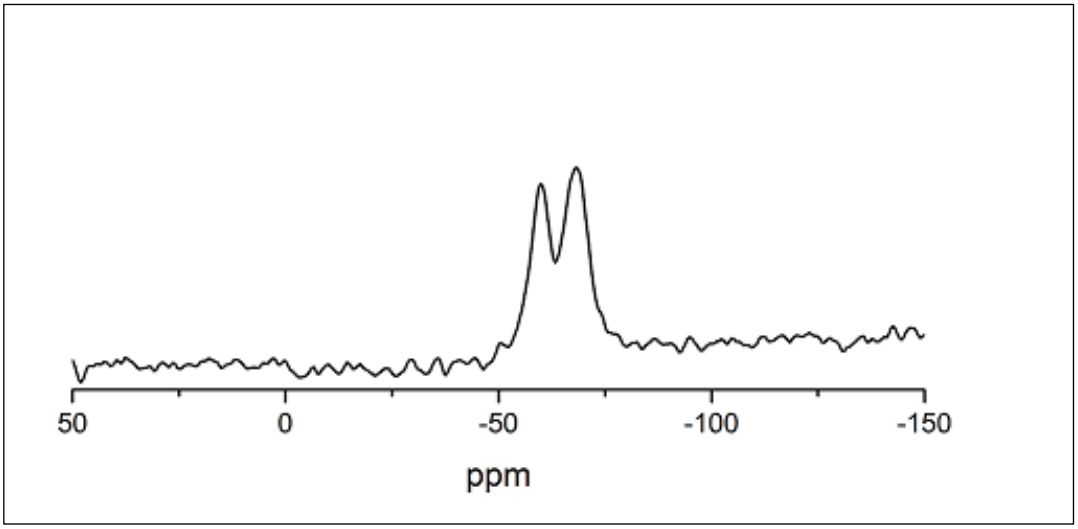


Şekil 5.7: DEKAN-MPMS hibrit organojelinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.8: DEKAN-MPMS organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

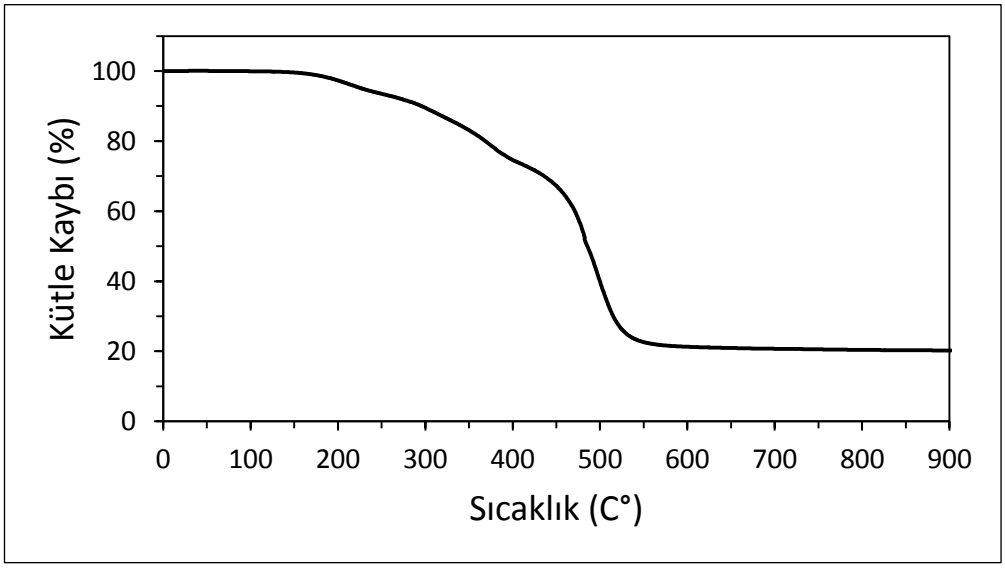
DEKAN-MPMS polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 61 ppm'de (-**C**H_2-O-Si-) karbonlarına, 32, 28 ve 25 ppm'de 1,10 dekandiol zincirindeki farklı çevrelere ait (-**C**H_2-) karbonlarına ve 12 ppm'de (-**C**H_2-Si-O-) karbonlarına ait sinyaller görülmektedir.



Şekil 5.9: DEKAN-MPMS organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

DEKAN-MPMS polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; -60 ppm'de (-**Si**-OH) ve -69 ppm'de (-**Si**-O-CH_2) gruplarına ait silisyum sinyalleri gözlenmektedir.

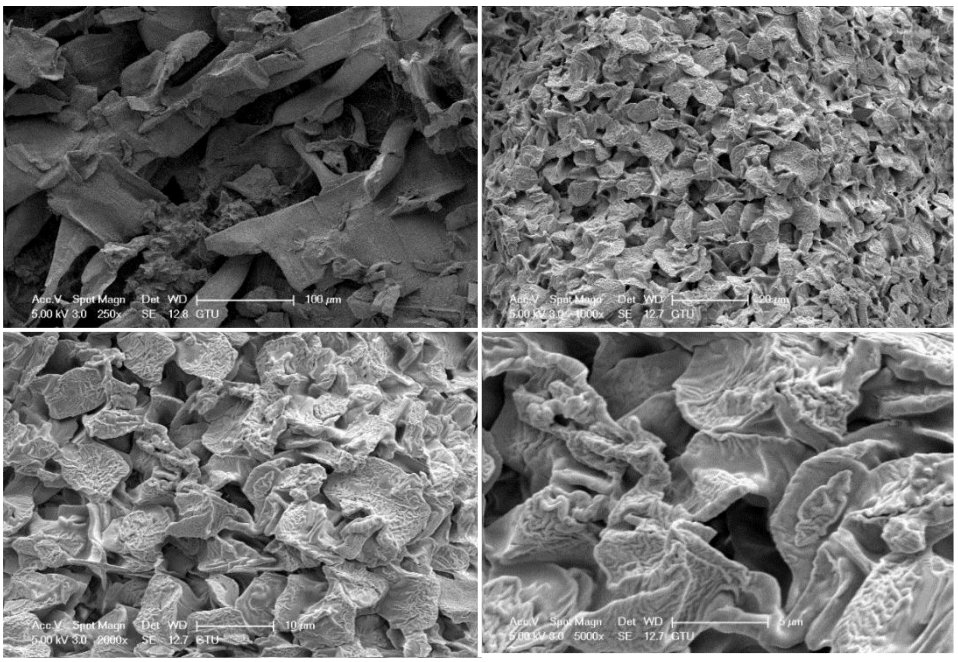
DEKAN-MPMS organojelinin TGA termogramı incelendiğinde; organojelin ısısal stabilitesinin yüksek olduğu, 205-560°C sıcaklık aralığında %80'lik bir kütle kaybına uğrayarak tek basamaklı olarak bozulduğu görülmektedir (Şekil 5.10) .



Şekil 5.10: DEKAN-MPMS hibrit organojelinin TGA termogramı.

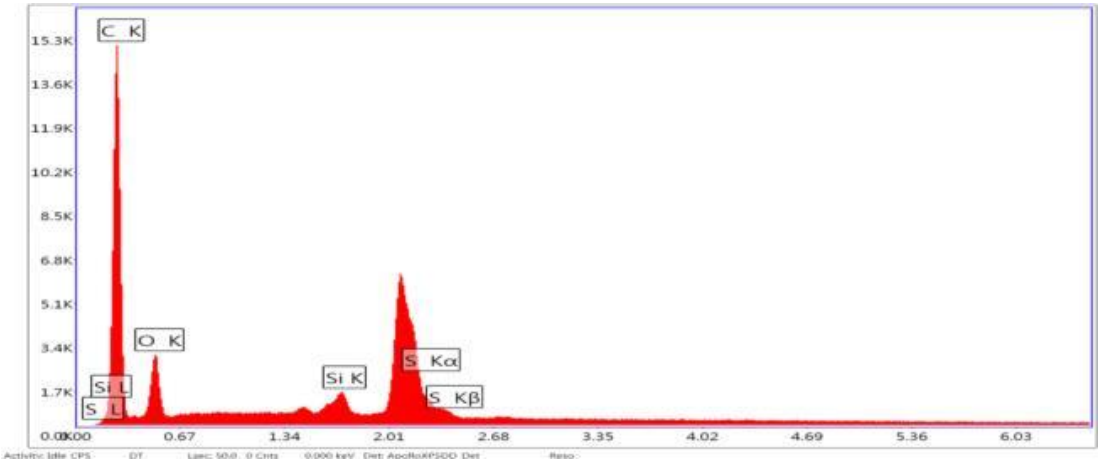
DEKAN-MPMS organojelinin teorik olarak hesaplanan elementel analizi ($C_{33}H_{67}O_6SiS$) sonucuna göre yüzde karbon, hidrojen ve kükürt değerleri: %C:

63.60, %H: 10.86, %S: 5.14 ve deneysel analiz sonucunda bulunan değerler: %C: 55.8 %H: 10.26, %S: 8.27'dir.



Şekil 5.11: DEKAN-MPMS hibrit organojelinin SEM görüntüsü.

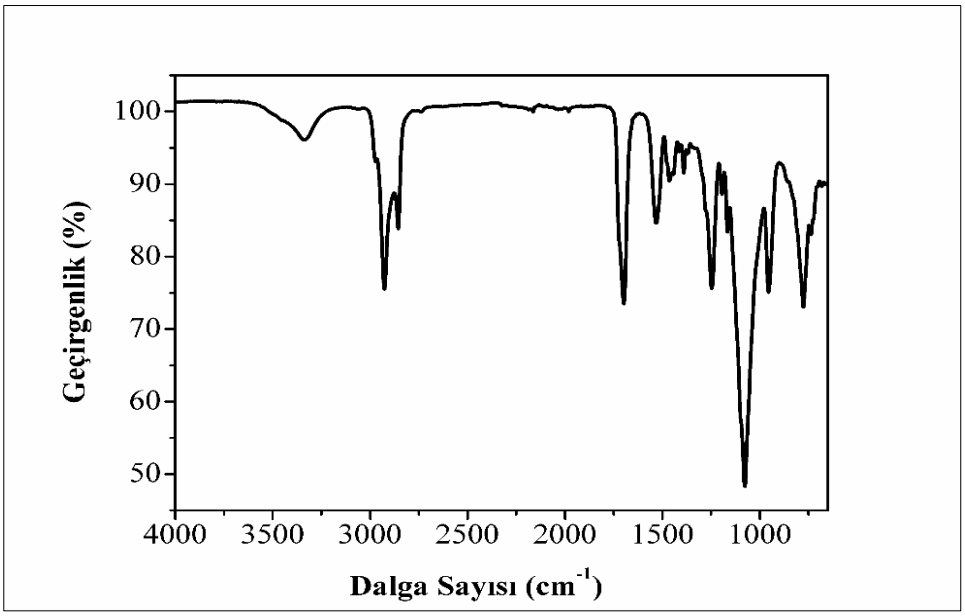
DEKAN-MPMS organojelinin SEM görüntüleri incelendiğinde; organojelin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.11). Organojelin EDS spektrumu incelendiğinde ise yapısında C, O, Si ve S piklerinin varlığı beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.12).



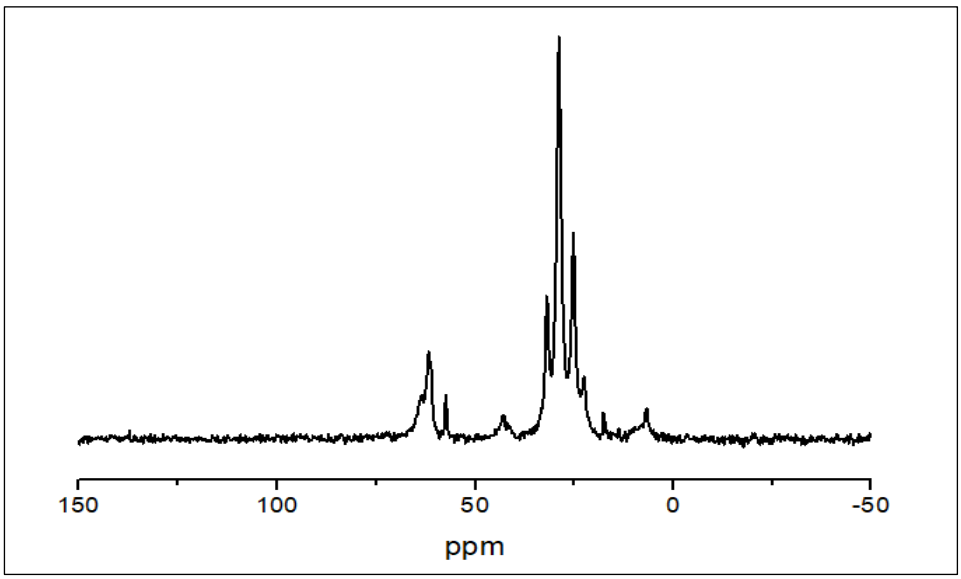
Şekil 5.12: DEKAN-MPMS hibrit organojelinin EDS grafiği.

5.1.3. DEKAN-ICPE Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu

DEKAN-ICPE organojelinin FTIR spektrumu Şekil 5.13'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 3110-3588 cm^{-1}'de geniş –OH geçiş pikleri, 2856-2922 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmeleri, 1698 cm^{-1}'de C=O gerilmesi, 1529 cm^{-1}'de $–CH_2$ gerilmesi ve 1076 cm^{-1}'de Si-C-O gerilmeleri gözlenmektedir.

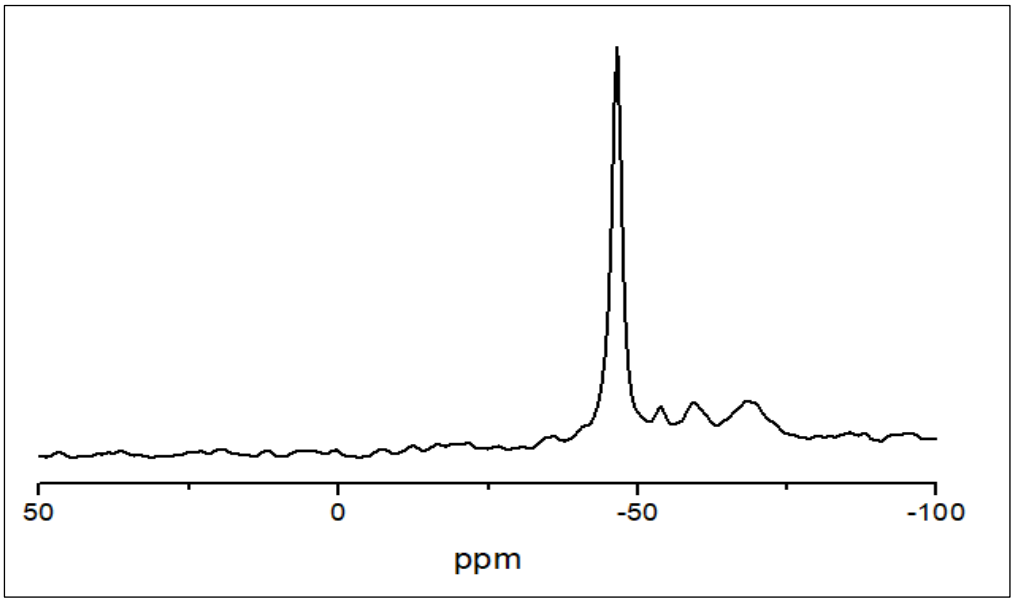


Şekil 5.13: DEKAN-ICPE hibrit organojelinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.14: DEKAN-ICPE organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

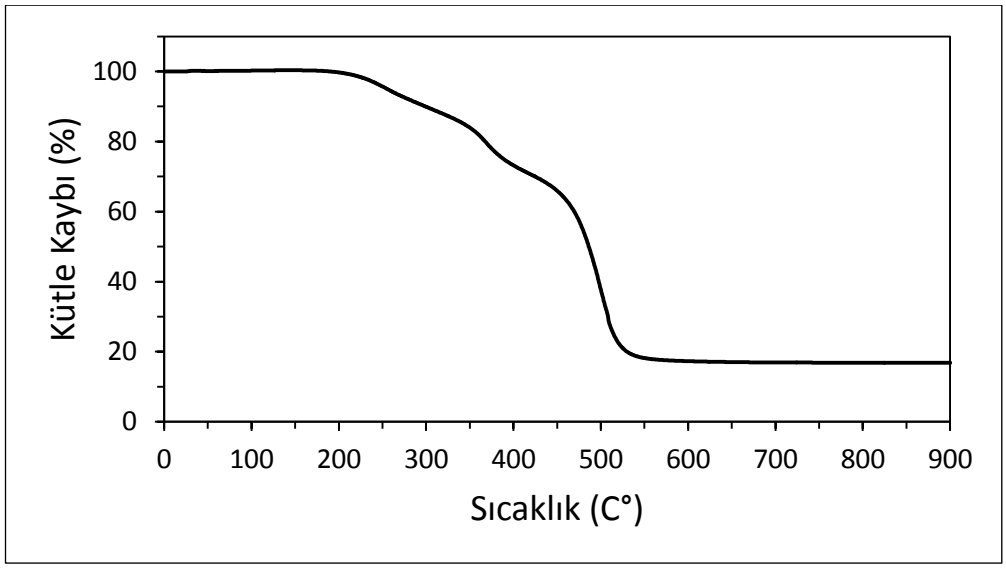
DEKAN-ICPE polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 156 ppm'de (C=O) piki, 62 ppm'de (-**C**H_2-O-Si-) karbonlarına, 32, 28 ve 25 ppm'de 1,10 dekandiol zincirindeki farklı çevrelere ait (-**C**H_2-) karbonlarına ve 8 ppm'de (-**C**H_2-Si-O-) karbonlarına ait sinyaller görülmektedir.



Şekil 5.15: DEKAN-ICPE organojelinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

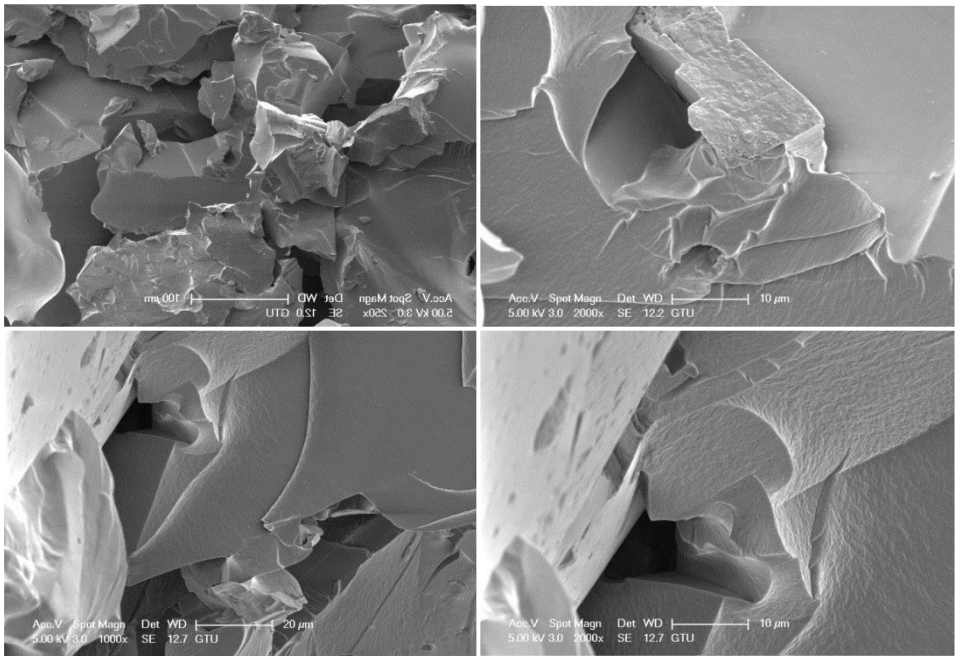
DEKAN-ICPE polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; -58 ppm'de (-**Si**-OH) ve -68 ppm'de (-**Si**-O-CH_2) gruplarına ait silisyum sinyalleri gözlenmektedir.

DEKAN-ICPE organojelinin TGA termogramı incelendiğinde; organojelin ısısal stabilitesinin yüksek olduğu, 196-265^oC sıcaklık aralığında %11'lik, 342-398^oC sıcaklık aralığında %16' lık ve 479-518^oC sıcaklık aralığında %55'lik bir kütle kaybına uğrayarak 3 basamaklı olarak bozulduğu görülmektedir (Şekil 5.16).



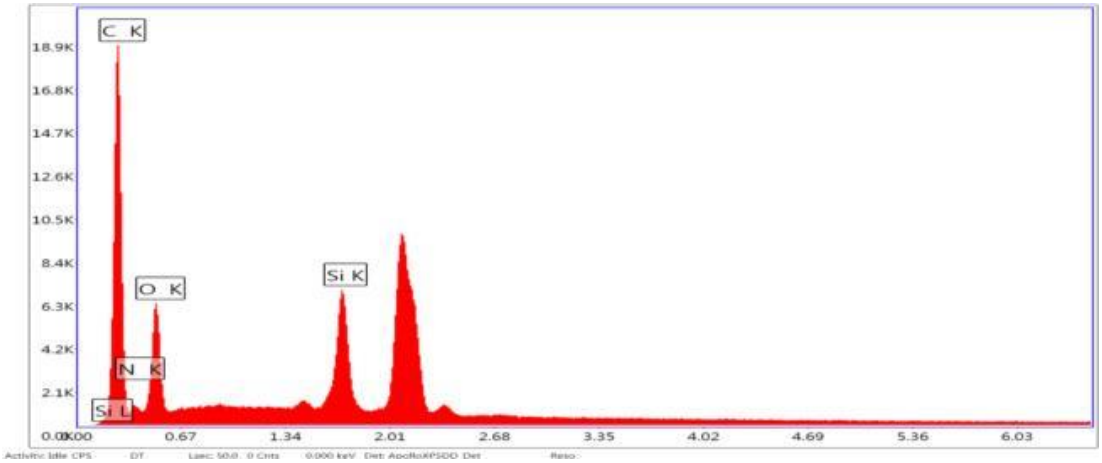
Şekil 5.16: DEKAN-ICPE hibrit organojelinin TGA termogramı.

DEKAN-ICPE organojelinin teorik olarak hesaplanan elementel analizi ($C_{34}H_{66}O_7SiN$) sonucuna göre yüzde karbon, hidrojen ve azot değerleri: %C:64.91, %H: 10.6, %N: 2.23 ve deneysel analiz sonucunda bulunan değerler: %C: 57.72 %H: 10.02, %N: 3.52'dir.



Şekil 5.17: DEKAN-ICPE hibrit organojelinin SEM görüntüsü.

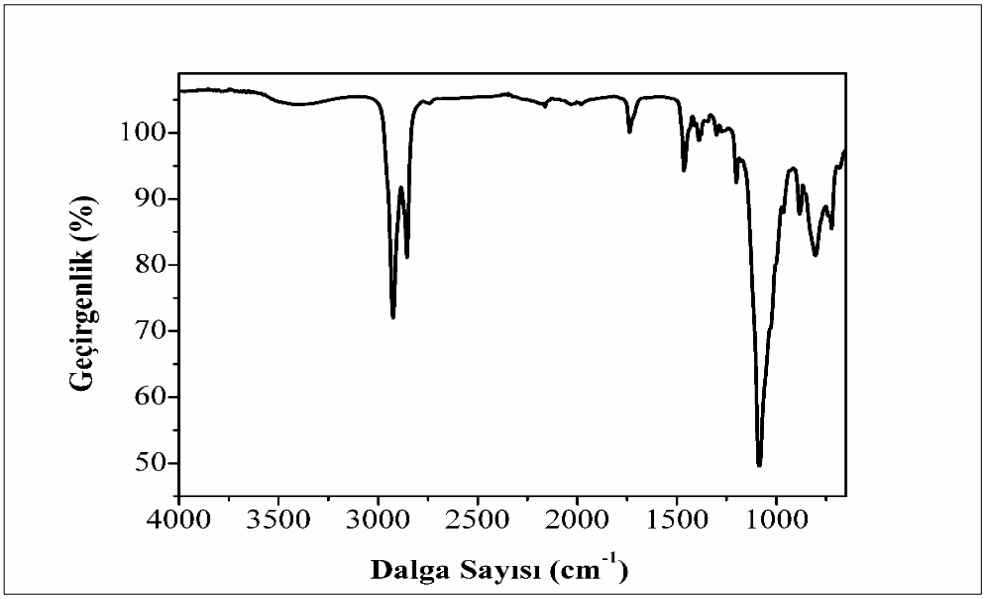
DEKAN-ICPE organojelinin SEM görüntüleri incelendiğinde; organojelin gözenekli yapısı kısmen gözlenmektedir (Şekil 5.17). Organojelin EDS spektrumu incelendiğinde ise yapısında C, O ve Si piklerinin varlığı beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.18).



Şekil 5.18: DEKAN-ICPE hibrit organojelinin EDS grafiği.

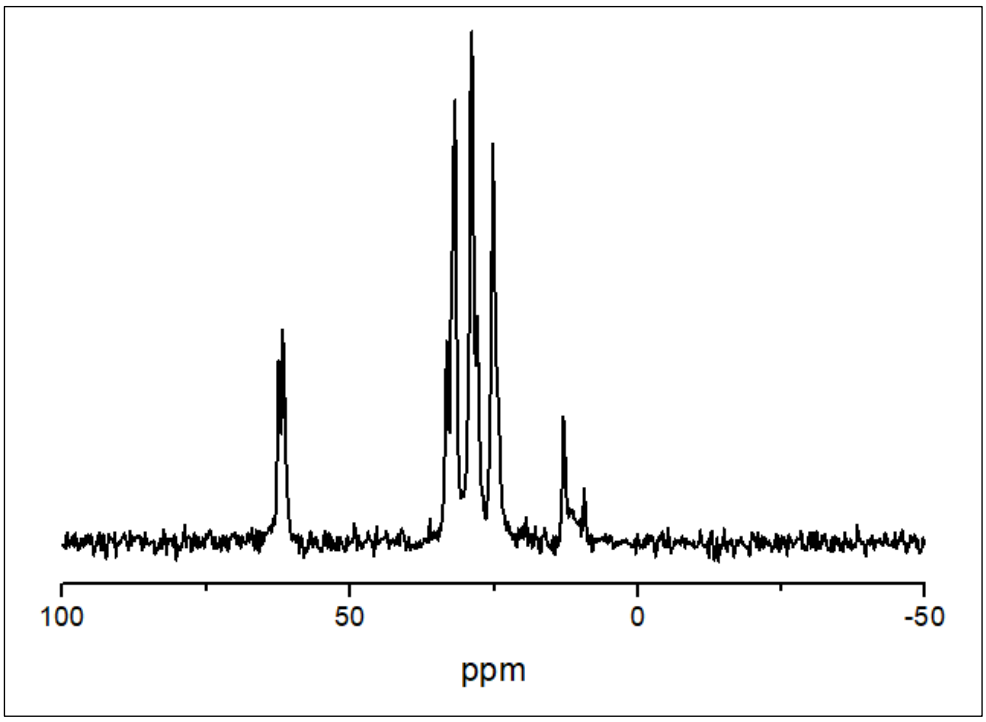
5.1.4. DEKAN-BTMS Hibrit Organojelinin Karakterizasyonu

DEKAN-BTMS organojelinin FTIR spektrumu Şekil 5.19'da verilmiştir. DEKAN-BTMS organojelinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3300-3500 cm^{-1}'de –OH geçiş pikleri, 2900-2800 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmeleri, 1463 cm^{-1}'de CH_2 eğilmesi görülmektedir. FTIR spektrumunda gözlenen 1080 cm^{-1}'de Si-O-C gerilmesi beklenen yapıyı desteklemektedir.



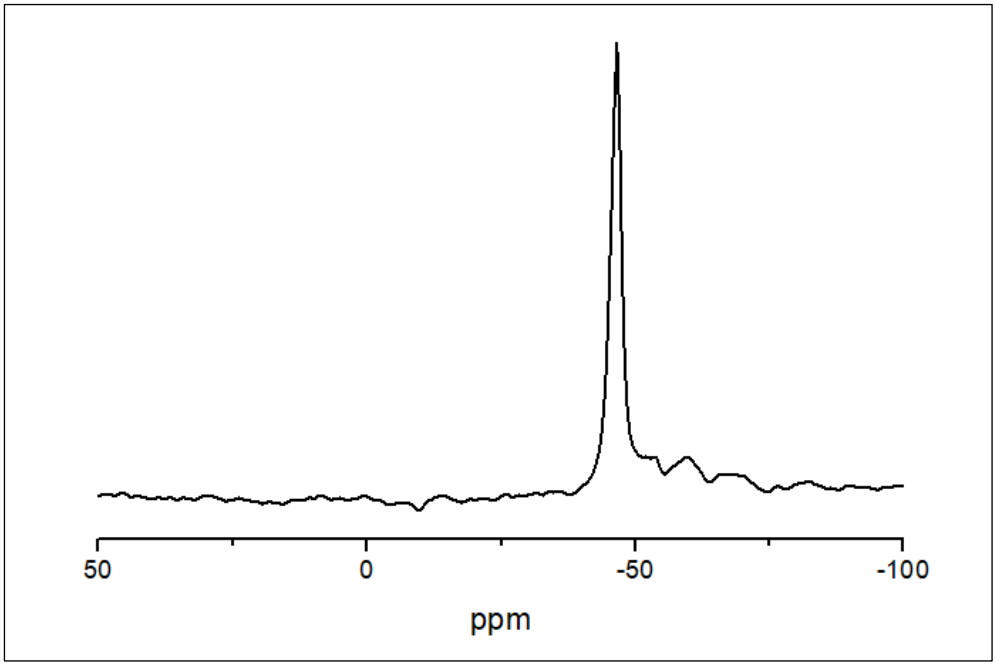
Şekil 5.19: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin FTIR spektrumu.

DEKAN-BTMS polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 62 ppm'de (-**C**H_2-O-Si-) karbonlarına, 32, 29 ve 25 ppm'de 1,10 dekandiol zincirindeki farklı çevrelere ait (-**C**H_2-) karbonlarına ve 13 ppm'de (-**C**H_2-Si-O-) karbonlarına ait sinyaller görülmektedir.



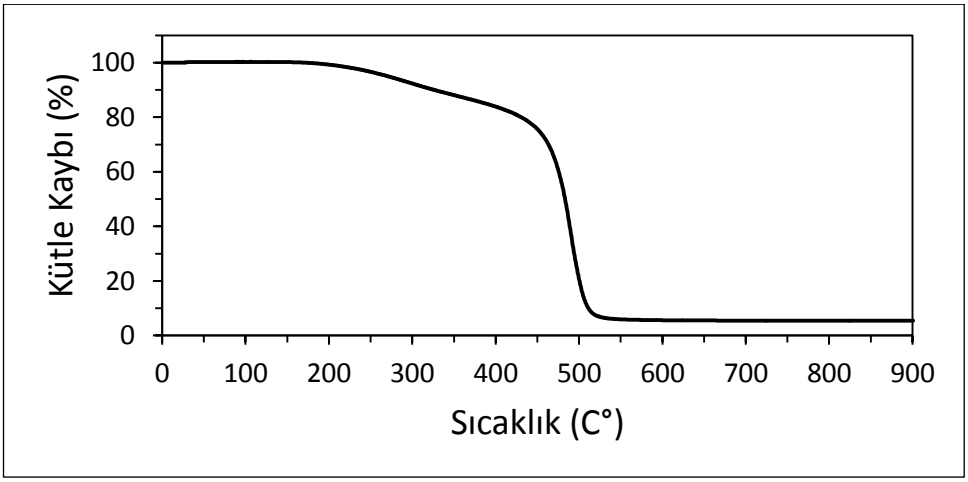
Şekil 5.20: DEKAN-BTMS organojelinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

DEKAN-BTMS polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; -47 ppm civarında (-**Si**-O-CH_2) gruplarına ait silisyum sinyalleri gözlenmektedir.



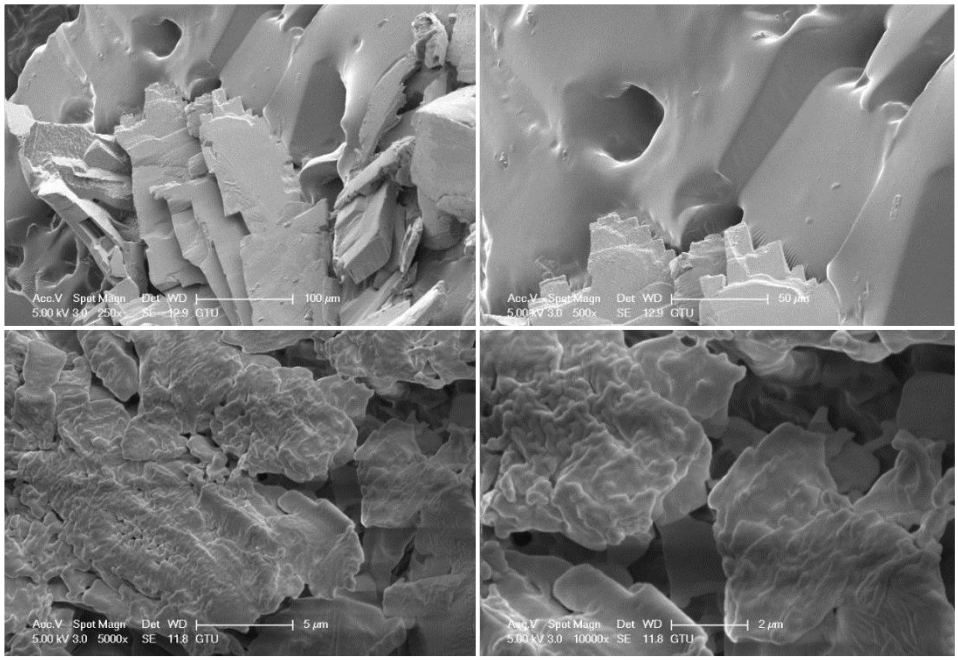
Şekil 5.21: DEKAN-BTMS organojelinin ^{29} Si CPMAS NMR spektrumu.

DEKAN-BTMS organojelinin TGA termogramı incelendiğinde; organojelin ısısal stabilitesinin yüksek olduğu, 173-363°C sıcaklık aralığında %16'lık ve 462-516°C sıcaklık aralığında %79'luk bir kütle kaybına uğrayarak 2 basamaklı olarak bozulduğu görülmektedir (Şekil 5.22).



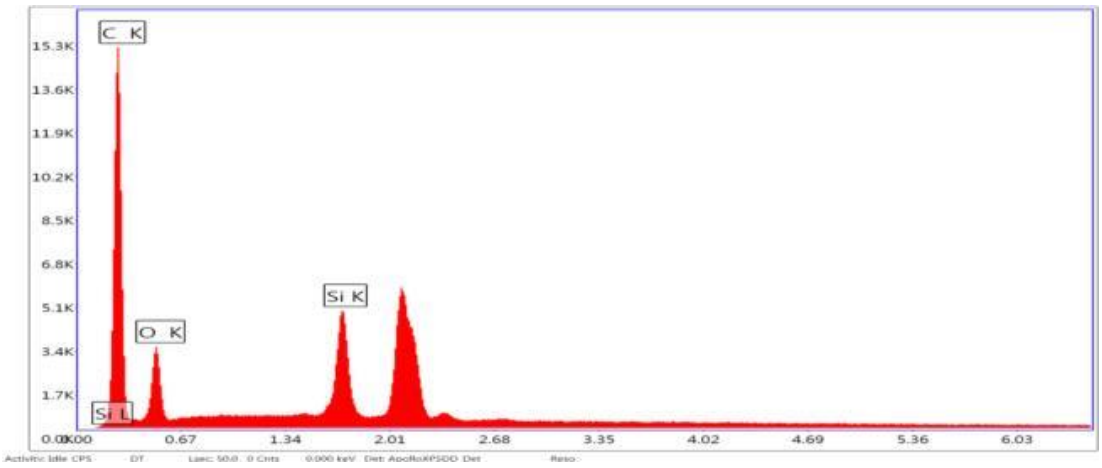
Şekil 5.22: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin TGA termogramı.

DEKAN-BTMS organojelinin teorik olarak hesaplanan elementel analizi ($C_{34}H_{69}O_6Si$) sonucuna göre yüzde karbon ve hidrojen değerleri: %C: 67.82, %H: 11.57 ve deneysel analiz sonucunda bulunan değerler: %C: 64.15 %H: 11.43'tür.



Şekil 5.23: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin SEM görüntüsü.

DEKAN-IBTMS organojelinin SEM görüntüleri incelendiğinde; organojelin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.23). Organojelin EDS spektrumu incelendiğinde ise yapısında C, O ve Si piklerinin varlığı beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.24).



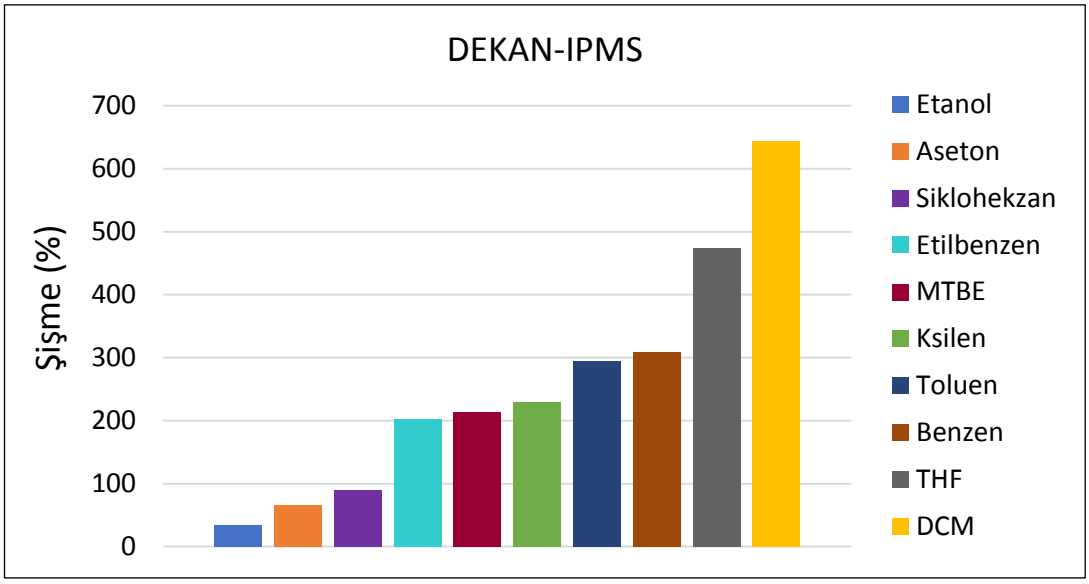
Şekil 5.24: DEKAN-BTMS hibrit organojelinin EDS grafiği.

5.2. Fonksiyonel Hibrit Organojellerin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında sentezlenen bütün organojeller; ilk olarak DCM ile ekstrakte edilerek çözünür fraksiyonlarından ayrılmış sonrasında etanol, aseton, siklohekzan, etilbenzen, metil tert-bütil eter (MTBE), ksilen, toluen, benzen, tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM) gibi on farklı solvent ile etkileştirilerek şişme testine tabii tutulmuş ve her bir solvent için absorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

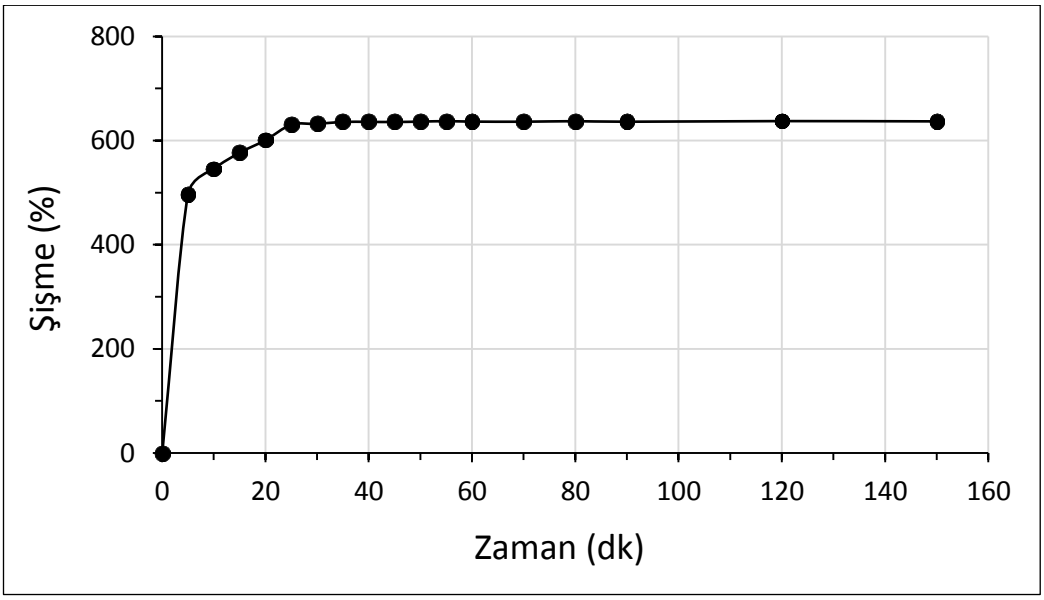
5.2.1. DEKAN-IPMS Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Sentez sonrası DCM ile 48 saat boyunca ekstraksiyonda bırakılan DEKAN-IPMS jeline ait çözünür fraksiyon %20 olarak bulunmuştur. Çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılmış olan DEKAN-IPMS organojeline şişme testi uygulanmış olup, her solvent için göstermiş olduğu absorpsiyon değerleri Şekil 5.25'te verilen şişme grafiğinde görülmektedir. Grafik incelendiğinde; organojelin DCM'de %644, THF'te %475, benzende %309, toluende %295, ksilende %230, MTBE'de %213, etilbenzende %203, siklohekzanda %90, asetonda %66, etanolde ise %35 oranında şiştiği belirlenmiştir.



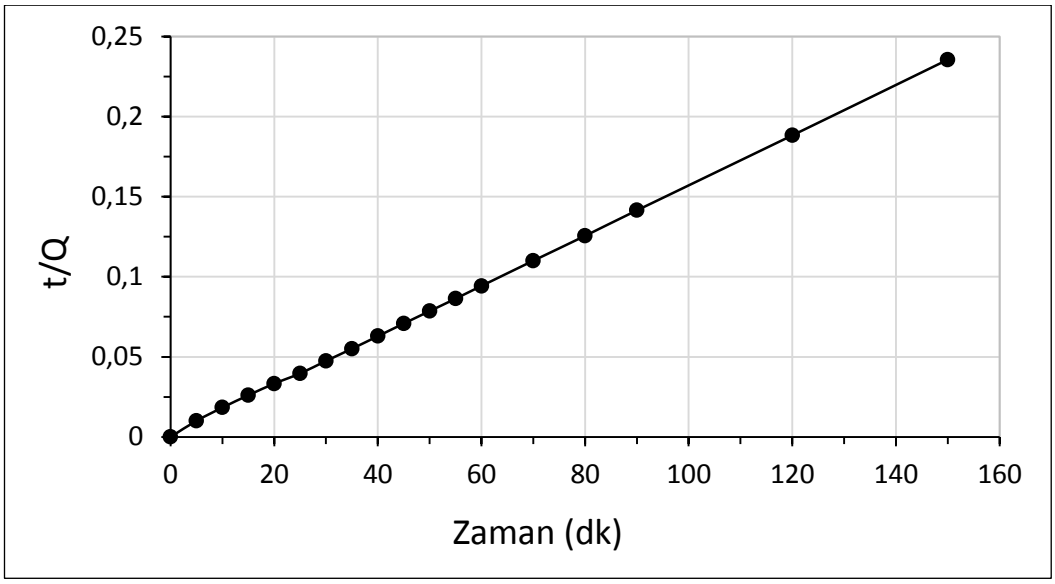
Şekil 5.25: DEKAN-IPMS organojeline ait şişme grafiği.

Şekil 5.26'da gösterilen DEKAN-IPMS jeline ait kinetik grafiği incelendiğinde; jelin maksimum solvent absorpsiyon kapasitesine 25 dakika içerisinde ulaştığı ve solvent absorblama hızının oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



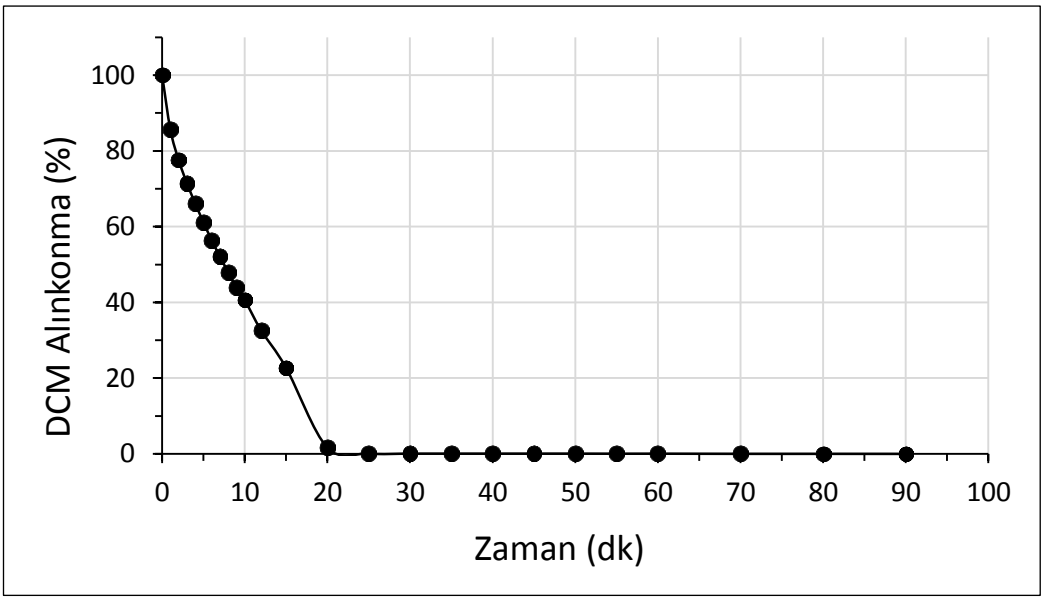
Şekil 5.26: DEKAN-IPMS organojeline ait kinetik grafiği.

Şekil 5.27'de gösterilen DEKAN-IPMS jeline ait olan kinetik model grafiği görülmektedir. Grafik zamana (t) karşı t/Q şeklinde çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edildiğinden dolayı IPMS jelinin DCM absorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Grafikten elde edilen veriler ile ikinci mertebeden hız denkleminde gerekli hesaplamalar yapıldığında IPMS jeline ait hız sabiti 16.5 $x10^{-4}$, R^2 = 0.99984 ve Q_{max}(teorik) değeri %645 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.27: DEKAN-IPMS organojeline ait kinetik model grafiği.

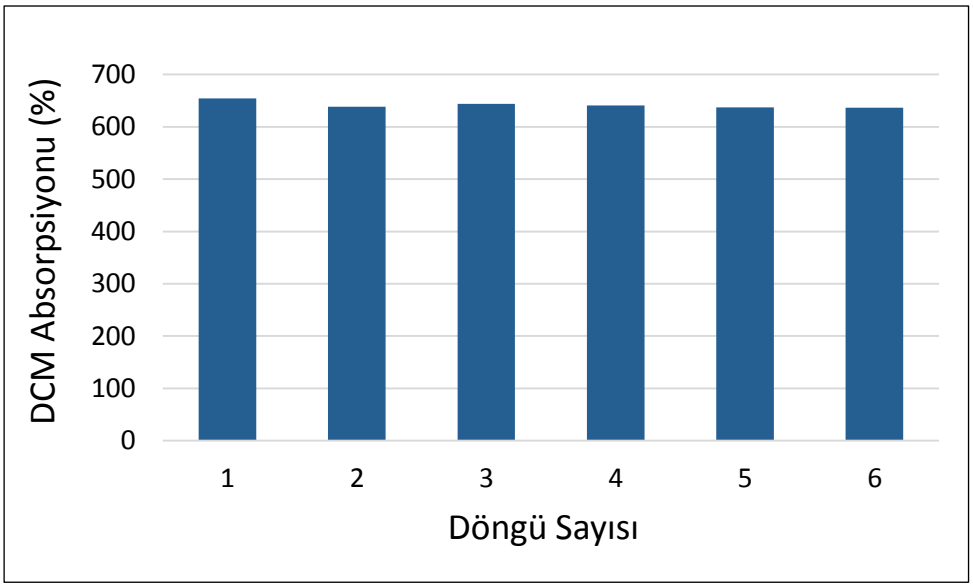
Şekil 5.28'de DEKAN-IPMS jeline ait desorpsiyon grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde; jelin maksimum şekilde absorpladığı solventi 20 dakika gibi kısa bir sürede tamamen desorbe etmiş olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.28: DEKAN-IPMS organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği.

Şekil 5.29'da DEKAN-IPMS jeline ait yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Jelin yeniden kullanılabilme özelliğinin belirlenmesi için DCM ile 6 defa absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. 6 döngü sonrasında jelin

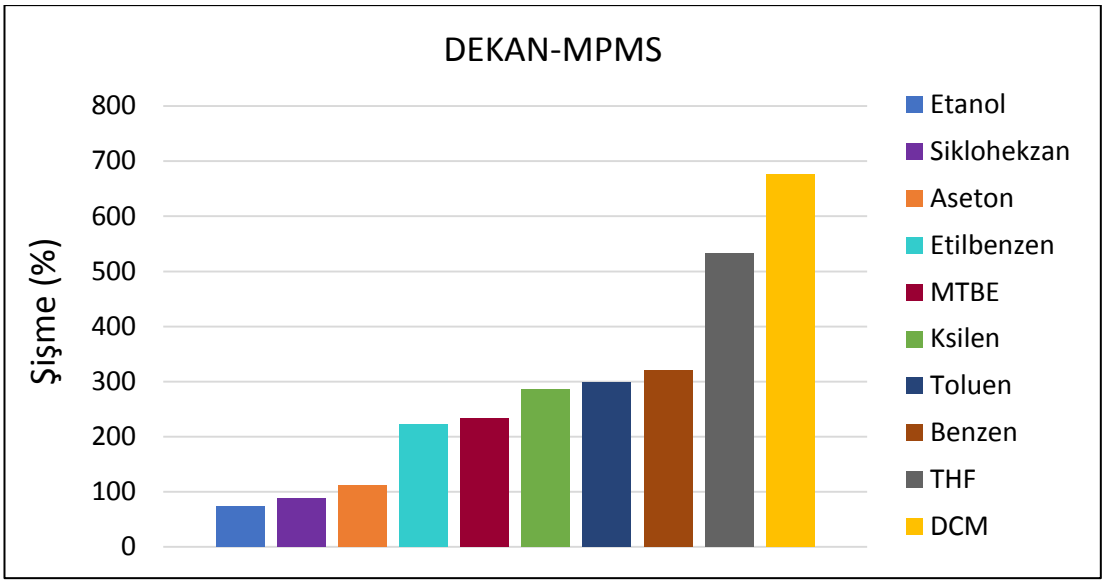
kapasitesinde herhangi bir değişim olmaksızın DCM absorpsiyonu yapabildiği ve tekrar kullanılabilir olduğu görülmektedir.



Şekil 5.29: DEKAN-IPMS organojeline ait yeniden kullanım grafiği.

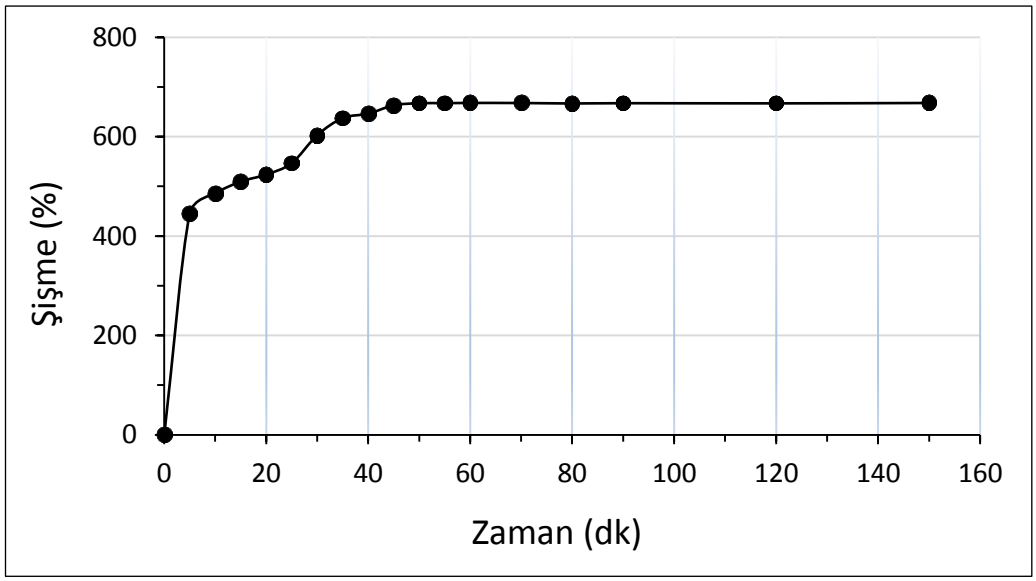
5.2.2. DEKAN-MPMS Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Sentez sonrası DCM ile 48 saat boyunca ekstraksiyonda bırakılan DEKAN-MPMS jeline ait çözünür fraksiyon %31 olarak bulunmuştur. Çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılmış olan DEKAN-MPMS organojeline şişme testi uygulanmış olup, her bir solvent için göstermiş olduğu absorpsiyon değerleri Şekil 5.30'da görülmektedir. Grafik incelendiğinde; organojelin DCM'de %675, THF'te % 553, benzende %321, toluende %300, ksilende %233, MTBE'de %287, etilbenzende %222, asetonda %112, siklohekzanda %88 ve etanolde ise %74 oranında absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir.



Şekil 5.30: DEKAN-MPMS organojeline ait şişme grafiği.

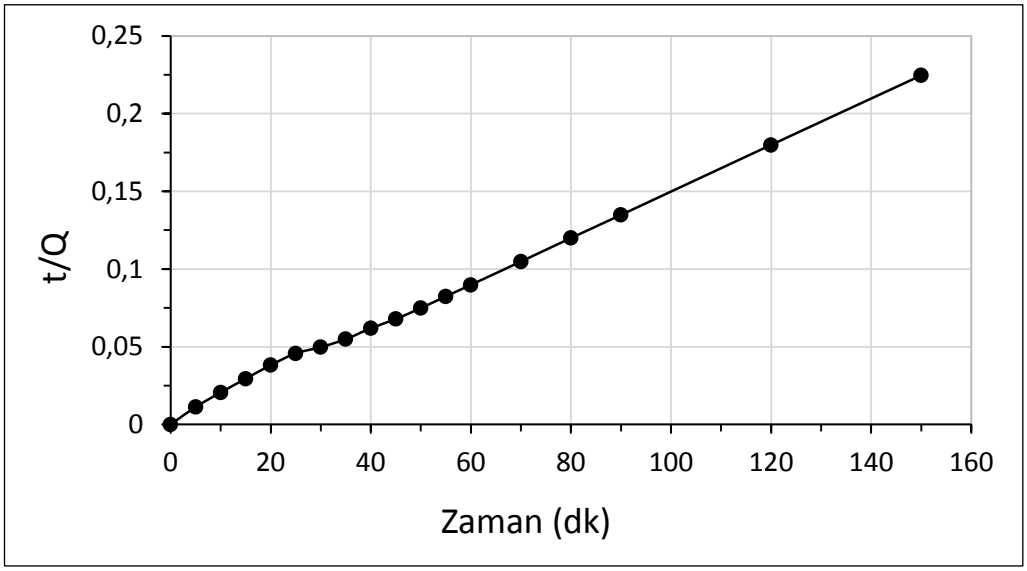
Şekil 5.31'de gösterilen DEKAN-MPMS jeline ait kinetik grafiği incelendiğinde; jelin maksimum solvent absorpsiyon kapasitesine 45 dakika içerisinde ulaştığı ve yüksek absorpsiyon hızına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.31: DEKAN-MPMS organojeline ait kinetik grafiği.

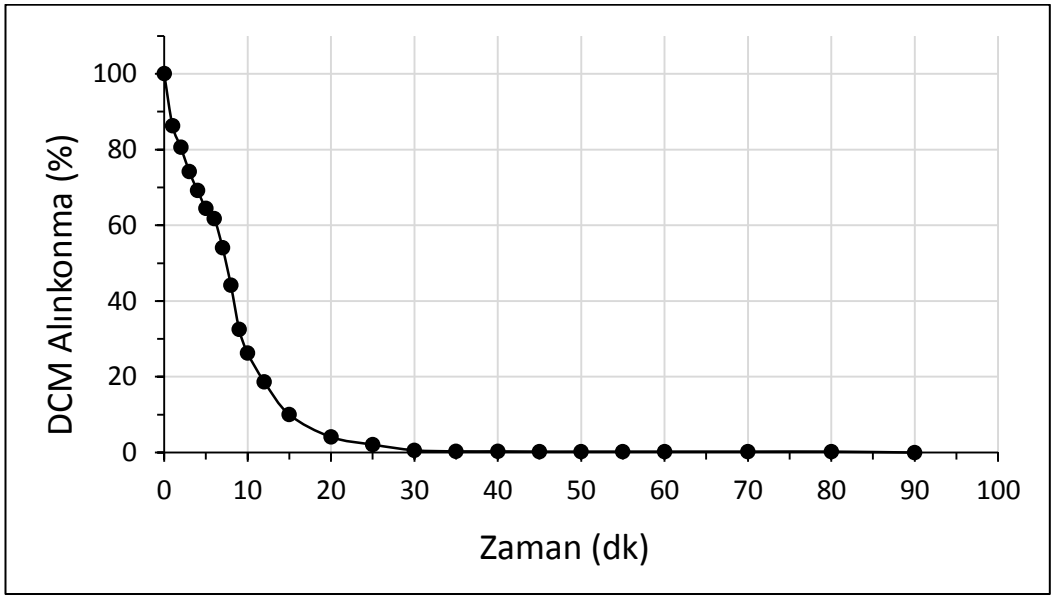
Şekil 5.32'de gösterilen DEKAN-MPMS jeline ait olan kinetik model grafiği görülmektedir. Grafik zamana (t) karşı t/Q şeklinde çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edildiğinden dolayı MPMS jelinin DCM absorpsiyonunda ikinci mertebeden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Grafikten elde edilen veriler ile ikinci

mertebeden hız denkleminde gerekli hesaplamalar yapıldığında MPMS jeline ait hız sabiti $3.83x10^{-4}$, R^2 = 0.99833 ve Q_{max}(teorik) değeri %694 olarak bulunmuştur.



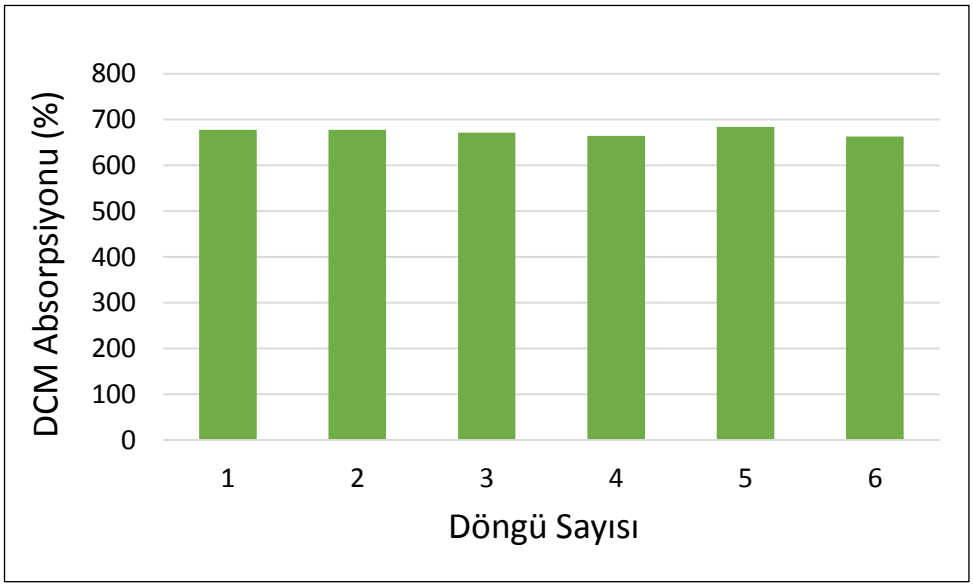
Şekil 5.32: DEKAN-MPMS organojeline ait kinetik model grafiği.

Şekil 5.33'te DEKAN-MPMS jeline ait desorpsiyon grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde; jelin maksimum şekilde absorpladığı solventi 30 dakika gibi kısa bir sürede tamamen desorbe etmiş olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.33: DEKAN-MPMS organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği.

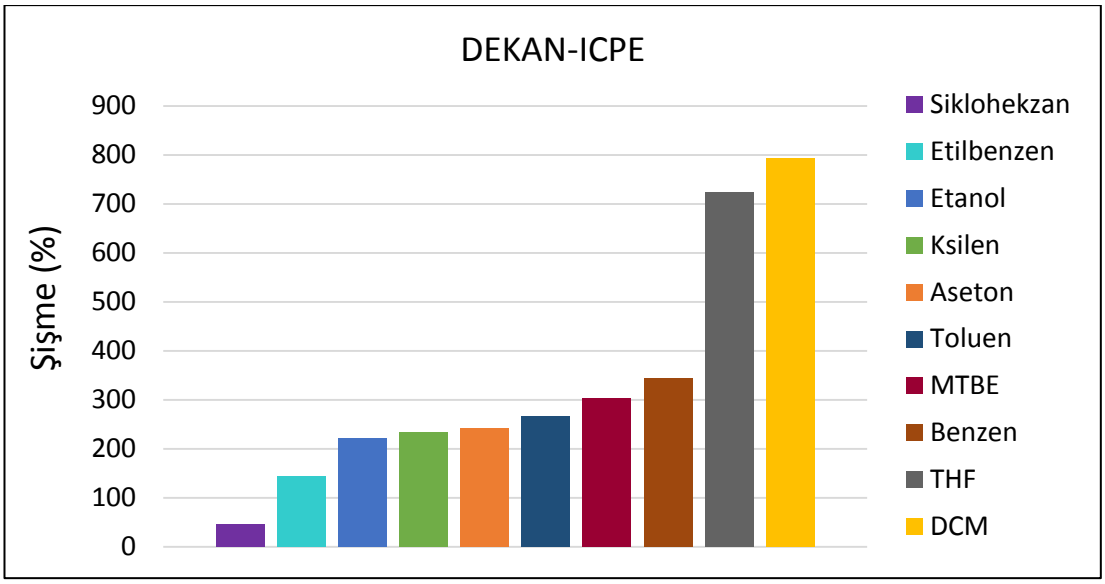
Şekil 5.34'te DEKAN-MPMS jeline ait yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Jelin yeniden kullanılabilme özelliğinin belirlenmesi için DCM ile 6 defa absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. 6 döngü sonrasında jelin kapasitesinde herhangi bir değişim olmaksızın aynı DCM absorpsiyon değerlerine ulaşabildiği ve polimerin tekrar tekrar kullanılabildiği görülmektedir.



Şekil 5.34: DEKAN-MPMS organojeline ait yeniden kullanım grafiği.

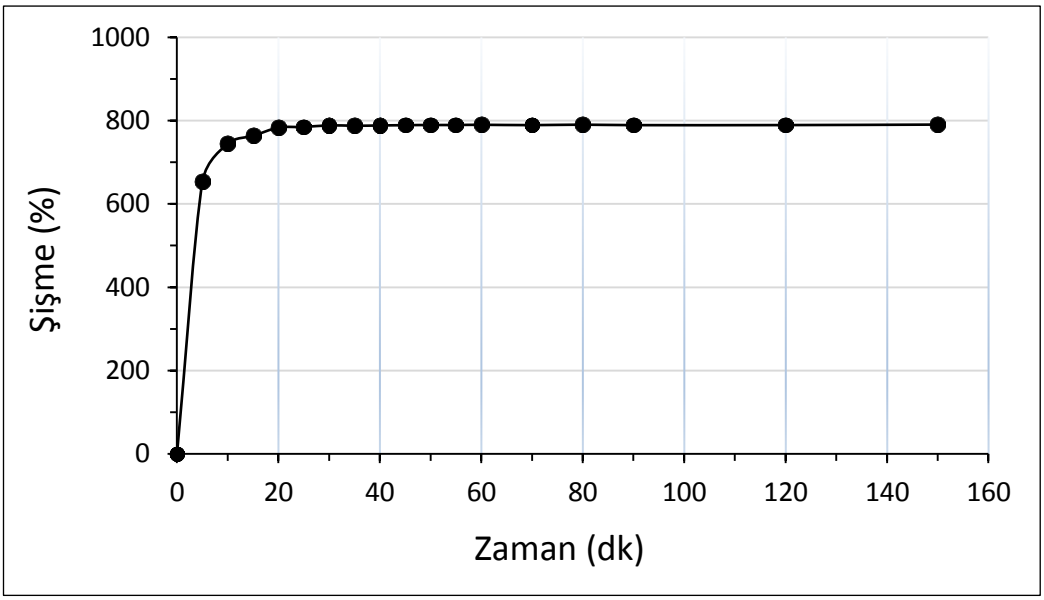
5.2.3. DEKAN-ICPE Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Sentez sonrası DCM ile 48 saat boyunca ekstraksiyonda bırakılan DEKAN-ICPE jeline ait çözünür fraksiyonu %40 olarak bulunmuştur. Çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılmış olan DEKAN-ICPE organojeline şişme testi uygulanmış olup, her bir solvent için göstermiş olduğu absorpsiyon değerleri Şekil 5.35'te verilen grafikte görülmektedir. Grafik incelendiğinde; organojelin DCM'de %793, THF'te %724, benzende %344, MTBE'de %305, toluende %266, asetonda %243, ksilende %234, etanolde %220, etilbenzende %145, ve siklohekzanda ise %46 oranında absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir.



Şekil 5.35: DEKAN-ICPE organojeline ait şişme grafiği.

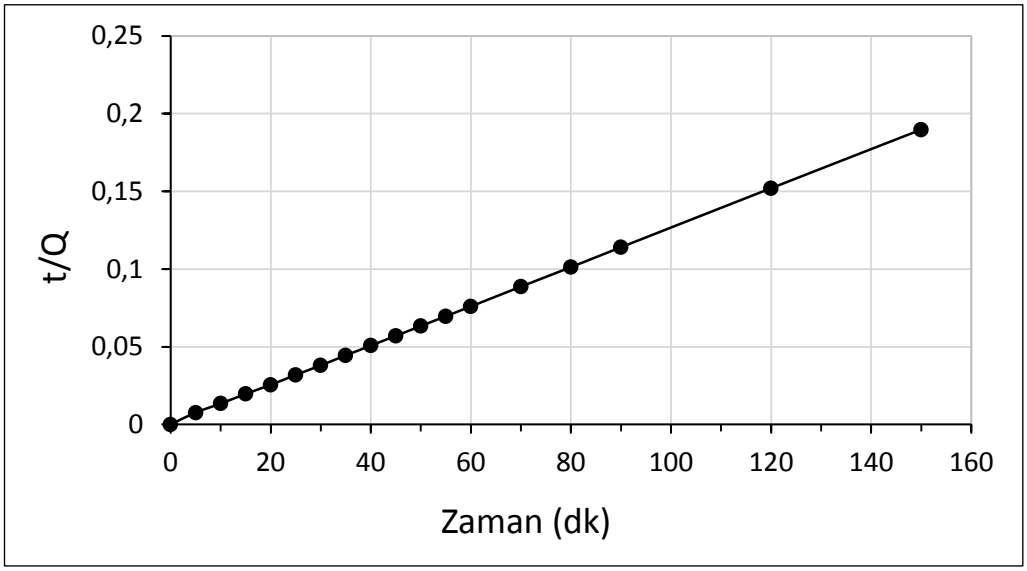
Şekil 5.36'da gösterilen DEKAN-ICPE jeline ait kinetik grafiği incelendiğinde; jelin maksimum solvent absorpsiyon kapasitesine 20 dakika içerisinde ulaştığı ve yüksek absorpsiyon hızına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.36: DEKAN-ICPE organojeline ait kinetik grafiği.

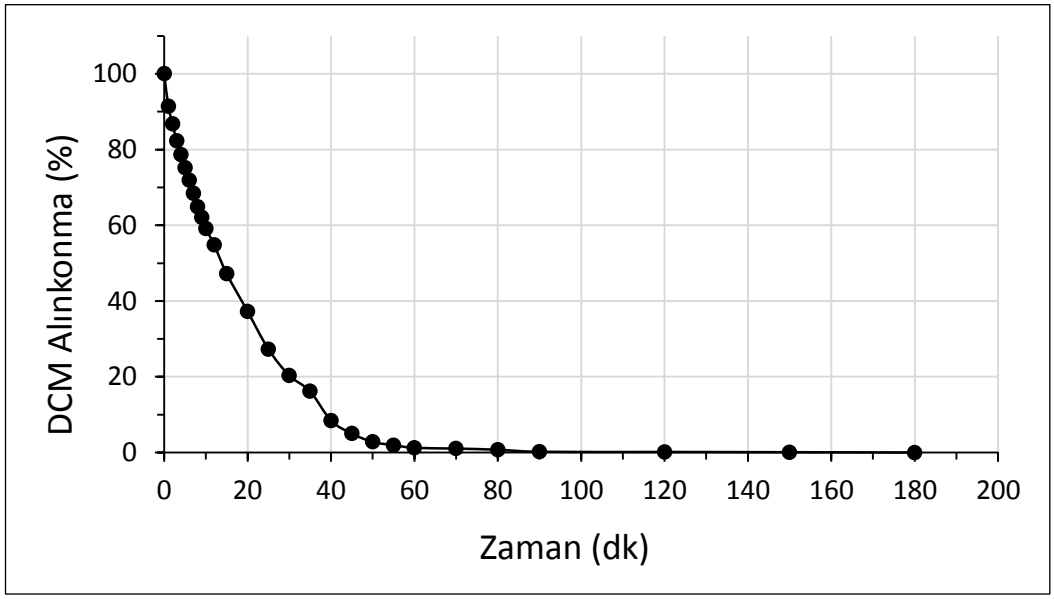
Şekil 5.37'de gösterilen DEKAN-ICPE jeline ait olan kinetik model grafiği görülmektedir. Grafik zamana (t) karşı t/Q şeklinde çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edildiğinden dolayı ICPE jelinin DCM absorpsiyonunda ikinci mertebeden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Grafikten elde edilen veriler ile ikinci

mertebeden hız denkleminde gerekli hesaplamalar yapıldığında ICPE jeline ait hız sabiti $30.65x10^{-4}$, $R^2 = 0.99996$ ve Q_{max}(teorik) değeri %793 olarak bulunmuştur.



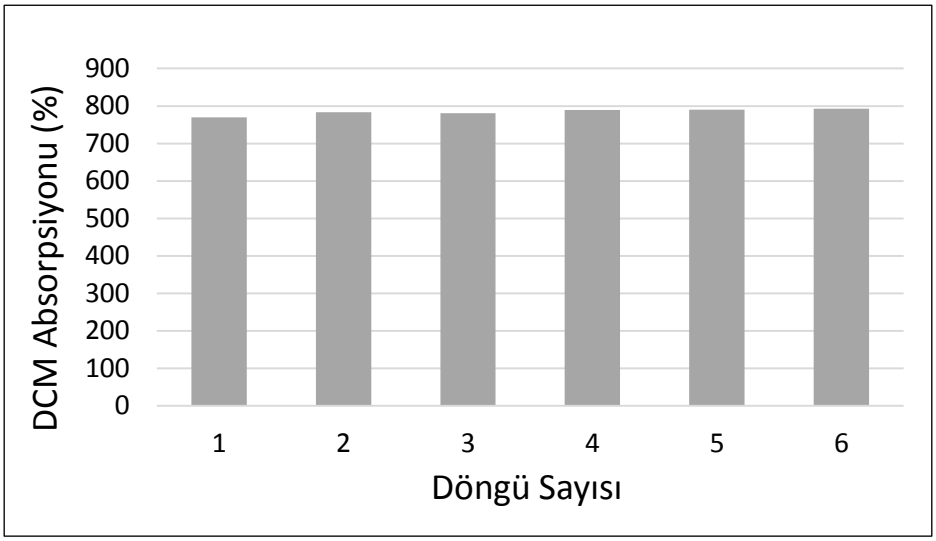
Şekil 5.37: DEKAN-ICPE organojeline ait kinetik model grafiği.

Şekil 5.38'de DEKAN-ICPE jeline ait desorpsiyon grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde; jelin maksimum şekilde absorpladığı solventi 60 dakika gibi bir sürede tamamen desorbe etmiş olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.38: DEKAN-ICPE organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği.

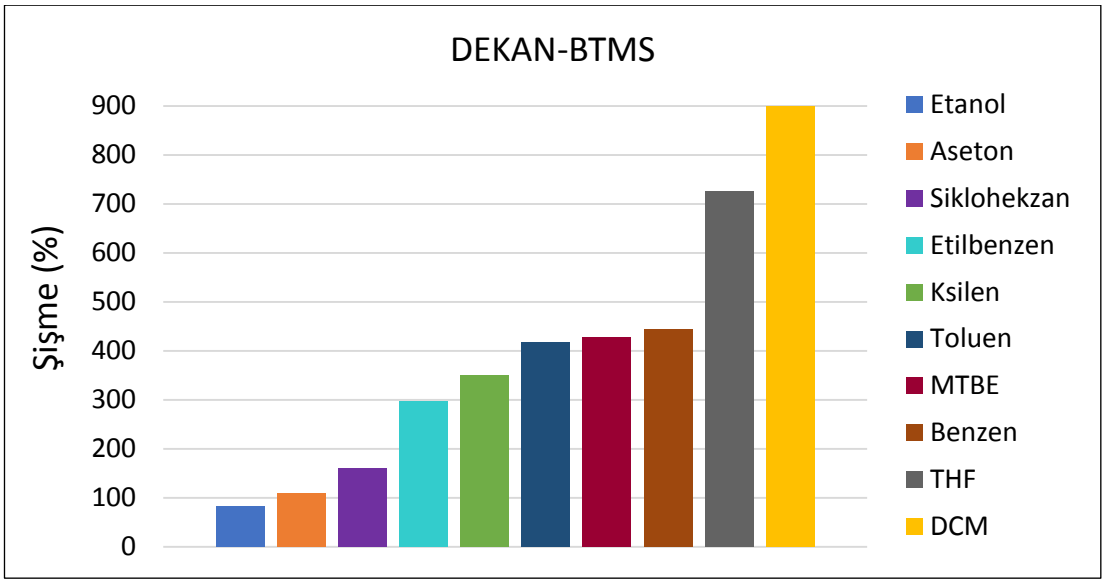
Şekil 5.39'da DEKAN-ICPE jeline ait yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Jelin yeniden kullanılabilme özelliğinin belirlenmesi için DCM ile 6 defa absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. 6 döngü sonrasında jelin kapasitesinde herhangi bir değişim olmaksızın DCM absorpsiyonu yapabildiği ve tekrar kullanılabildiği görülmektedir.



Şekil 5.39: DEKAN-ICPE organojeline ait yeniden kullanım grafiği.

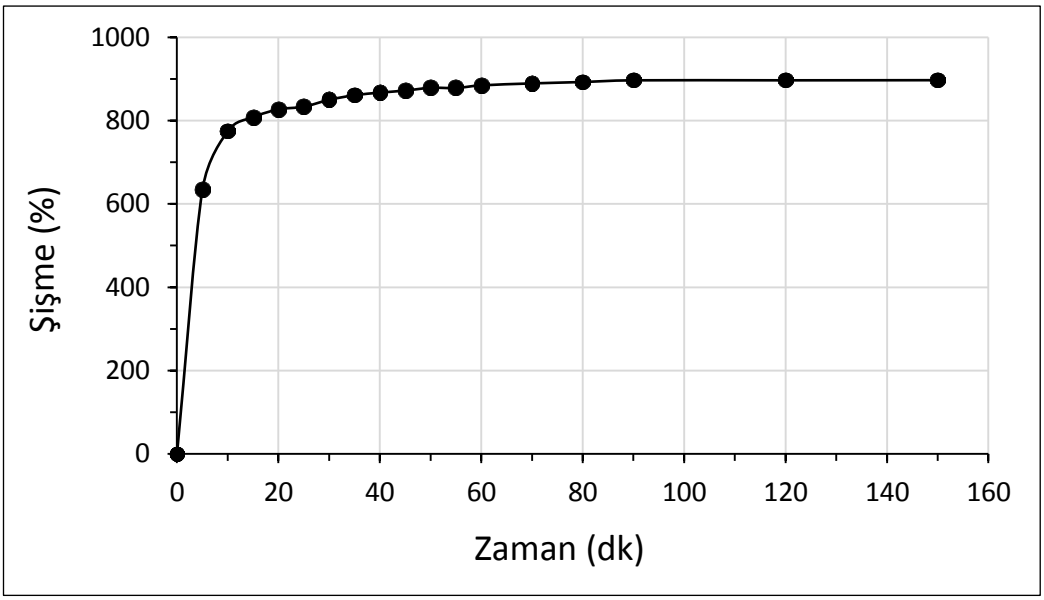
5.2.4. DEKAN-BTMS Hibrit Organojelinin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Sentez sonrası DCM ile 48 saat boyunca ekstraksiyonda bırakılan DEKAN-BTMS jeline ait çözünür fraksiyonu %24 olarak bulunmuştur. Çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılmış olan DEKAN-BTMS organojeline şişme testi uygulanmış olup her bir solvent için göstermiş olduğu absorpsiyon değerleri Şekil 5.40'ta verilen grafikte görülmektedir. Grafik incelendiğinde; organojelin DCM'de %900, THF'te %740, benzende %446, MTBE'de %426, toluende %418, ksilende %351, etilbenzende %298, siklohekzanda %160, asetonda %110, etanolde ise %83 oranında absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir.



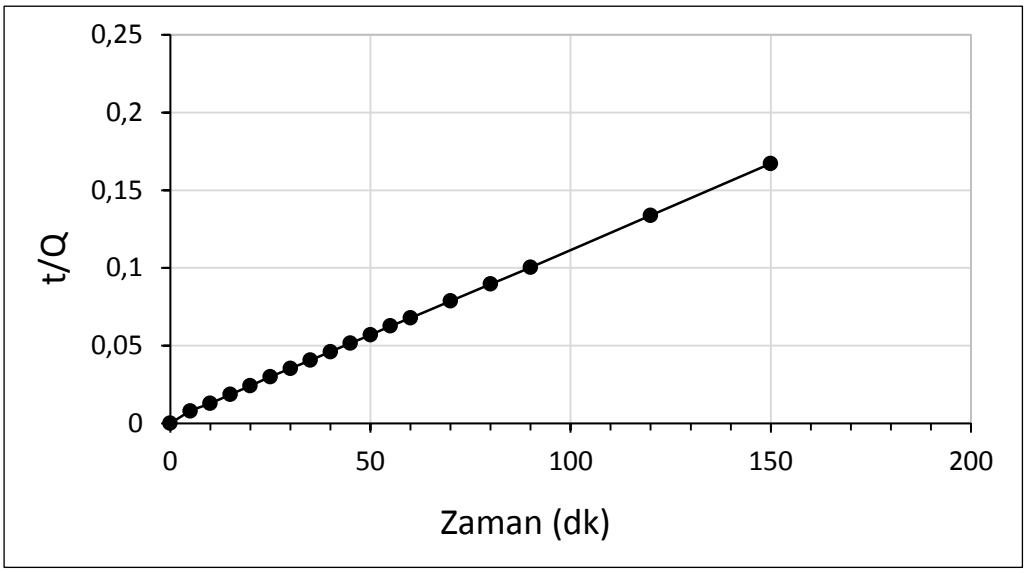
Şekil 5.40: DEKAN-BTMS organojeline ait şişme grafiği.

Şekil 5.41'de gösterilen DEKAN-BTMS jeline ait kinetik grafiği incelendiğinde; jelin maksimum solvent absorpsiyon kapasitesine 60 dakika içerisinde ulaştığı ve yüksek absorpsiyon hızına sahip olduğu görülmektedir.



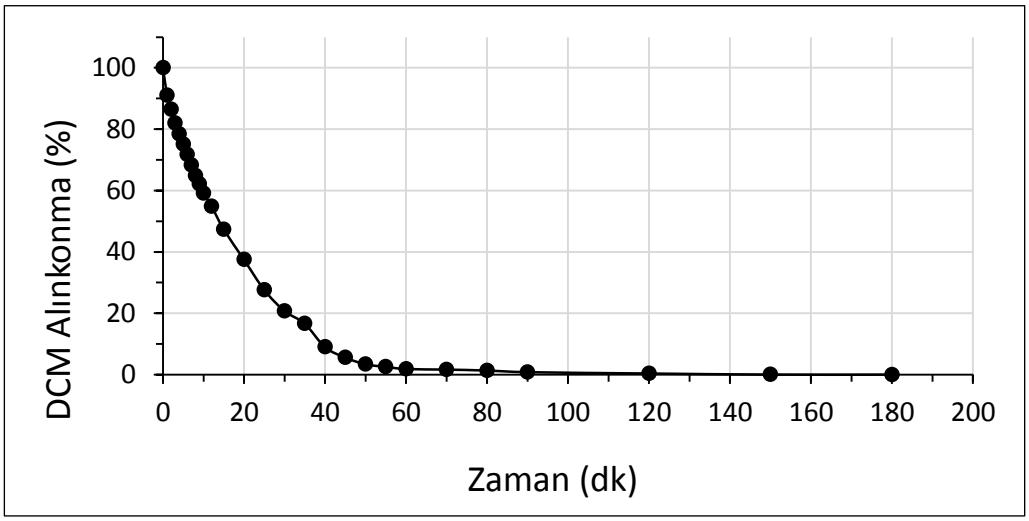
Şekil 5.41: DEKAN-BTMS organojeline ait kinetik grafiği.

Şekil 5.42'de gösterilen DEKAN-BTMS jeline ait olan kinetik model grafiği görülmektedir. Grafik zamana (t) karşı t/Q şeklinde çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edildiğinden dolayı BTMS jelinin DCM absorpsiyonunda ikinci mertebeden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Grafikten elde edilen veriler ile ikinci mertebeden hız denkleminde gerekli hesaplamalar yapıldığında BTMS jeline ait hız sabiti $5.55x10^{-4}$, R^2 = 0.99996 ve Q_{max}(teorik) değeri %909 olarak bulunmuştur.



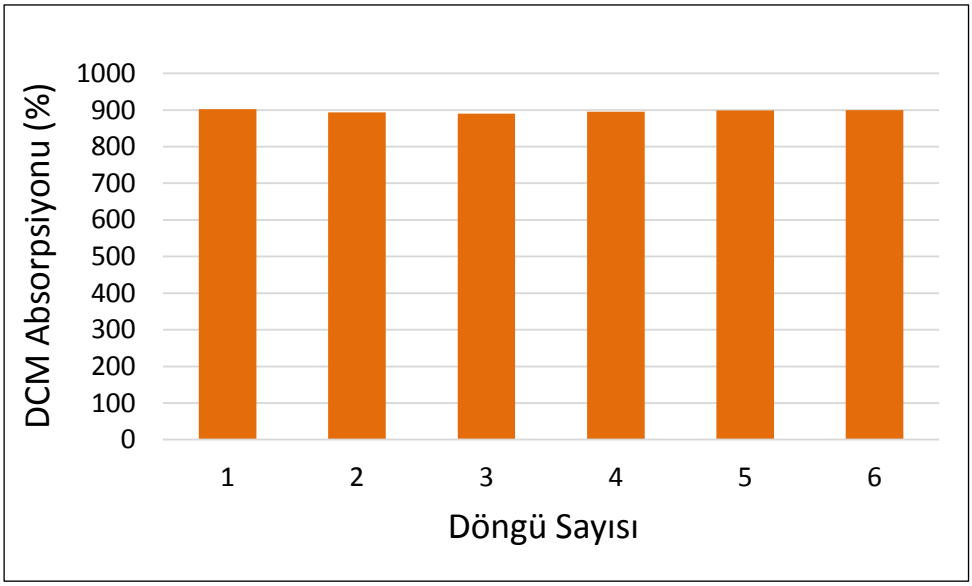
Şekil 5.42: DEKAN-BTMS organojeline ait kinetik model grafiği.

Şekil 5.43'te DEKAN-BTMS jeline ait desorpsiyon grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde; jelin maksimum şekilde absorpladığı solventi 90 dakika gibi bir sürede tamamen desorbe etmiş olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.43: DEKAN-BTMS organojeline ait DCM desorpsiyon grafiği.

Şekil 5.44'te DEKAN-BTMS jeline ait yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Jelin yeniden kullanılabilme özelliğinin belirlenmesi için DCM ile 6 defa absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. 6 döngü sonrasında jelin kapasitesinde herhangi bir değişim olmaksızın DCM absorpsiyonu yapabildiği ve tekrar kullanım özelliğine sahip olduğu görülmektedir.



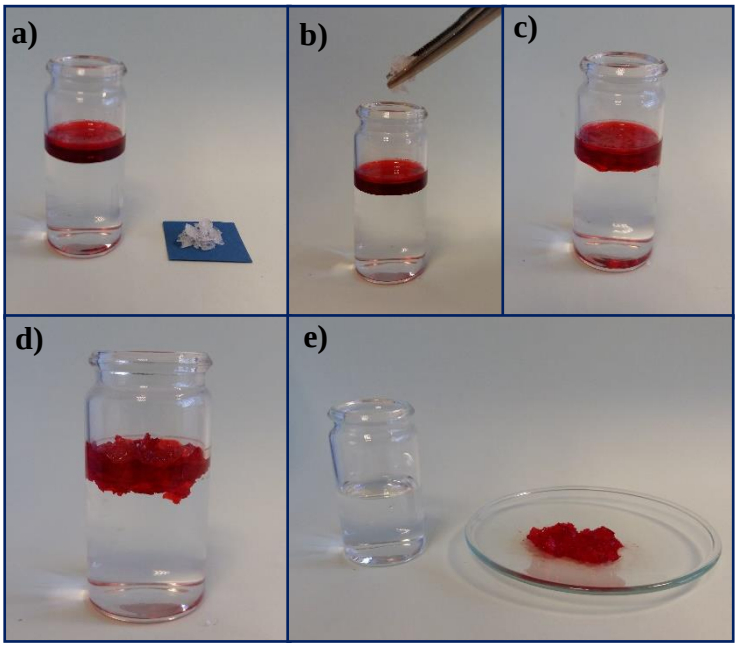
Şekil 5.44: DEKAN-BTMS organojeline ait yeniden kullanım grafiği.

5.3. Hibrit Organojellerin Su Ortamındaki Organik Solvent Absorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi

Sentezlenen organojellerin sulu ortamdaki absorpsiyon davranışlarının incelenmesi için en yüksek şişme kapasitesine sahip olan ICPE ve BTMS jelleri seçilmiştir. Şişme testlerinde kullanılmış olan bir organik solvent belirlenerek su ile karıştırılmış ve jellerin su ortamından bu organik solventi absorplaması gözlemlenmiş ve fotoğraflanmıştır. Aynı zamanda bu seçilen jellere; su, organik solvent, su + organik solvent ve tuzlu su + organik solvent şeklinde olmak üzere 4 farklı ortamda şişme testi uygulanmış olup bu ortamlardaki % absorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

5.3.1. DEKAN-ICPE Organojelinin Su Yüzeyinden Organik Solvent Absorplama Davranışı

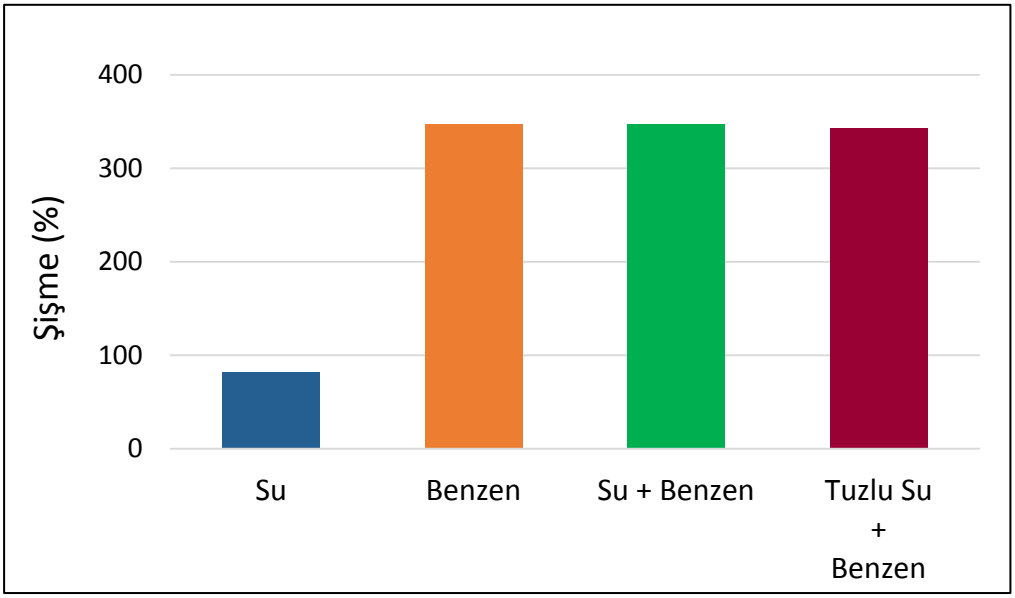
ICPE polimerinin su yüzeyinden organik solventi temizlemesini gözlemlemek için şişme testlerinde de kullanılmış olan benzen solventi seçilmiştir. Su yüzeyinden absorplama işleminin daha iyi gözlemlenebilmesi için benzen Sudan-III boyarmaddesi ile renklendirilerek saf su ile karıştırılmıştır. Daha sonra benzen ve su karışımının bulunduğu viale bir miktar ICPE jeli eklenmiştir ve jelin su yüzeyinde renklendirilmiş olarak bulunan benzeni absorplayarak organik solventi sulu ortamdan temizlemesi izlenmiştir. Şekil 5.45'te benzenin su yüzeyinden absorplama prosesi görülmektedir. Şekildeki görsellerden de anlaşılacağı gibi; kısa bir zaman diliminde ICPE jeli su yüzeyindeki tüm benzeni bünyesine alarak temizlemiştir.



Şekil 5.45: DEKAN-ICPE organojelinin su yüzeyinden organik solvent temizleme prosesi: a) Kuru jel ve su yüzeyindeki renklendirilmiş benzen, b) Kuru jelin benzen-su ortamına eklenmesi, c) Jelin benzeni absorplayarak şişmeye başlaması, d) Jelin tüm benzeni absorplayarak tamamen şişmesi, e) Şişmiş ıslak jel ve benzenden temizlenmiş su.

Şekil 5.46'da DEKAN-ICPE jelinin su, benzen, su ortamında benzen, tuzlu su ortamında benzen için şişme test sonuçları görülmektedir. Grafik incelendiğinde jel; ortamda sadece benzen bulunduğunda %347 şişme göstermiş olup sulu karışım şeklinde olduğunda yine aynı şişme değerini vermiştir. Tuzlu su karışımında da %343 şeklinde şişme göstermiştir. Grafik ve şişme değerlerinin sonucu olarak; model

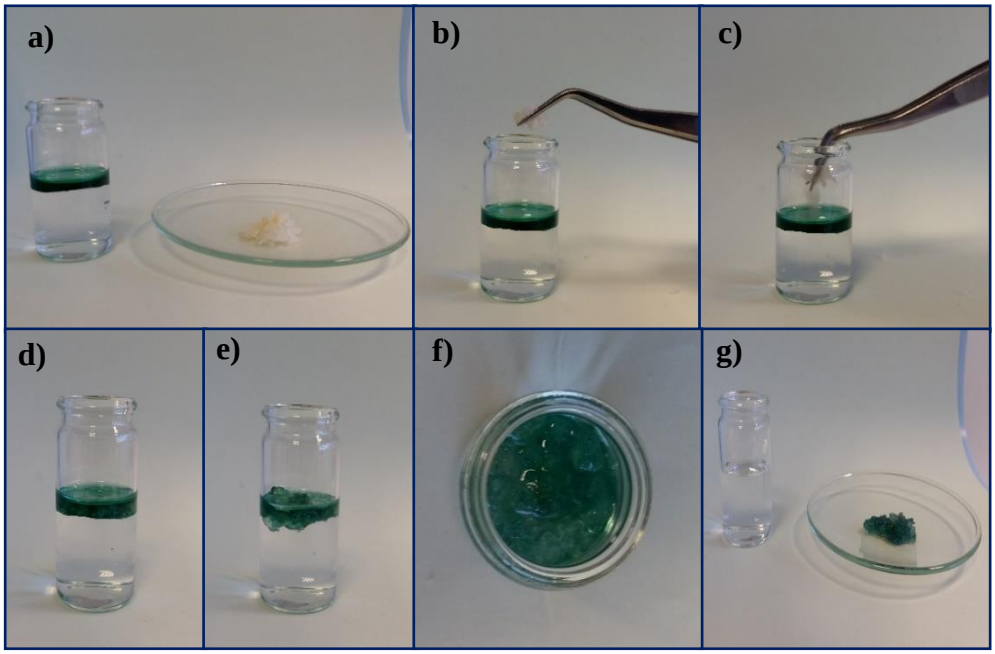
organik solvent olarak seçilen benzenin tek başına bulunduğu ortamdaki şişme değeri ile su ve tuzlu su ortamında bulunduğundaki şişme değerlerinin aynı olduğu ve jelin sulu ortamdaki organik solvente seçimli olduğu sonucuna varılmıştır. Ortamda suyun olması ya da suyun cinsinin polimerin solvent absorblama kapasitesinde bir değişime sebep olmamaktadır.



Şekil 5.46: DEKAN-ICPE organojelinin sulu ortamdaki benzen absorplama değerleri.

5.3.2. DEKAN-BTMS Organojelinin Su Yüzeyinden Organik Solvent Absorplama Davranışı

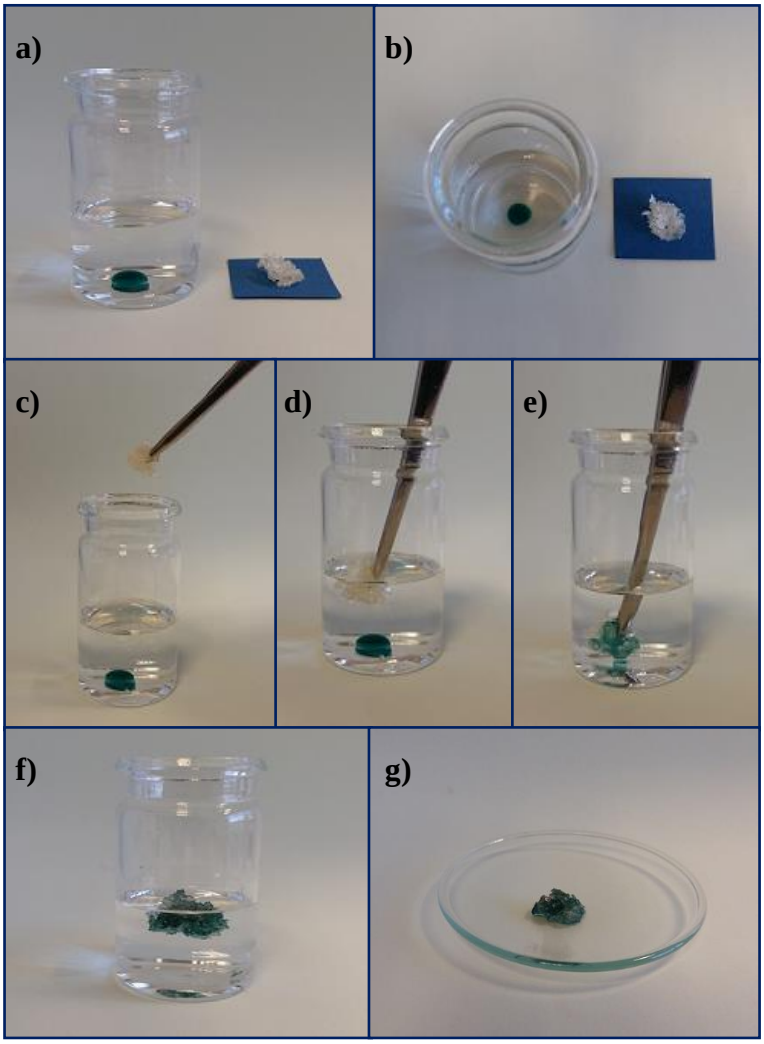
BTMS polimerinin su yüzeyinden organik solventi temizlemesini gözlemlemek için şişme testlerinde de kullanılmış olan benzen solventi seçilmiştir. Su yüzeyinden absorplama işleminin daha iyi gözlemlenebilmesi için benzen Ditizon boyarmaddesi ile renklendirilerek saf su ile karıştırılmıştır. Daha sonra benzen ve su karışımının bulunduğu viale bir miktar BTMS jeli eklenmiştir ve jelin su yüzeyinde renklendirilmiş olarak bulunan benzeni absorplayarak organik solventi sulu ortamdan temizlemesi izlenmiştir. Şekil 5.47'de benzenin su yüzeyinden absorplanma prosesi görülmektedir. Şekildeki görsellerden de anlaşılacağı gibi; kısa bir zaman diliminde BTMS jeli su yüzeyindeki tüm benzeni bünyesine alarak temizlemiştir.



Şekil 5.47: DEKAN-BTMS organojelinin su yüzeyinden organik solvent temizleme prosesi: a) Kuru jel ve su yüzeyindeki renklendirilmiş benzen, b) ve c) Kuru jelin benzen-su ortamına eklenmesi, d) Jelin benzeni absorplayarak şişmeye başlaması, e) Jelin tüm benzeni absorplayarak tamamen şişmesi, f) Şişmiş jelin üstten görünümü, g) Şişmiş ıslak jel ve benzenden temizlenmiş su.

5.3.3. DEKAN-ICPE Organojelinin Sulu Ortamdan Diklorometanı Absorplaması

Sentezlenen jeller ile sulu ortamda, sudan daha yoğun olan organik solventlerin de absorplanarak temizlenmesi mümkündür. Dipten temizleme deneyi için şişme testlerinde de kullanılmış olan DCM organik solventi seçilmiştir. Temizleme işleminin daha iyi gözlemlenebilmesi adına DCM solventi Ditizon boyar maddesi ile boyanmıştır ve vialdeki saf su ile karıştırılmıştır. Ardından vialin içerisine bir miktar ICPE jeli eklenerek dipte bulunan DCM'nin jel tarafından absorplanması ve absorplama sonrası şişmiş olan jelin su yüzeyine çıkarak yüzeyden kolayca temizlenebildiği gözlenmiştir. Şekil 5.48'de DCM'nin dipten alınarak sulu ortamdan temizlenme prosesi görülmektedir.

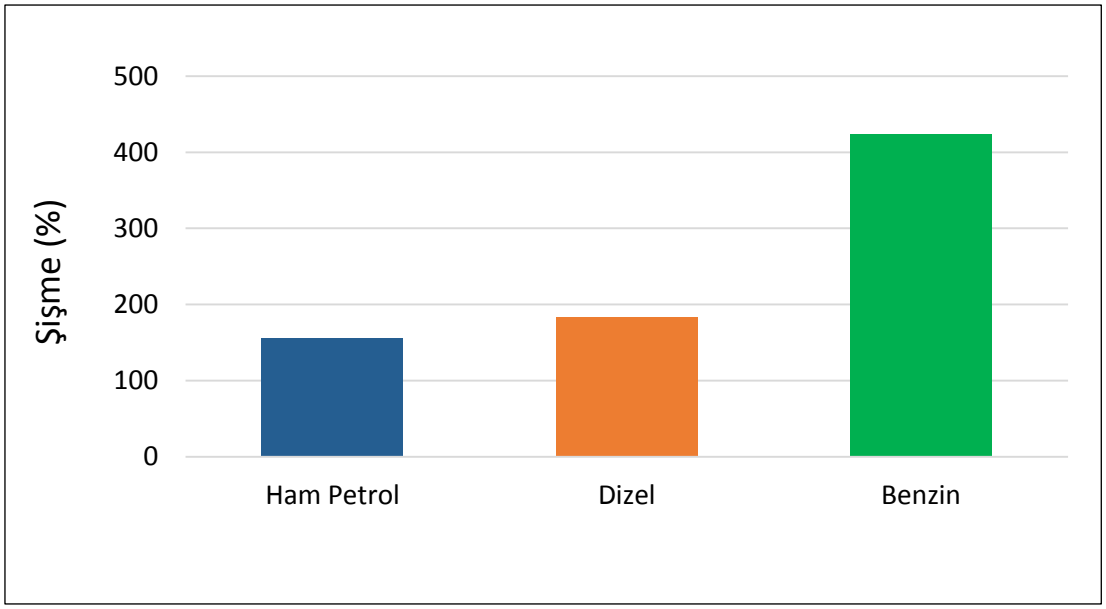


Şekil 5.48: DEKAN-ICPE organojelinin su dibinden organik solvent temizleme prosesi: a) Kuru jel ve su dibindeki renklendirilmiş DCM, b) Kuru jel ve DCM-su üstten görünümü c) ve d) Kuru jelin DCM-su ortamına eklenmesi, e) Jelin dipte DCM'yi absorplaması, f) DCM'yi absoprlamış olan jelin su yüzeyine çıkması, g) Şişmiş ıslak jel.

5.4. Hibrit Organojellerin Petrol ve Petrol Türevlerindeki Absorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Sentezlenmiş olan organojellerden organik solventlerde en yüksek şişme değerine sahip olan DEKAN-BTMS model jel olarak seçilerek petrol ve türevlerine karşı göstermiş olduğu absorpsiyon davranışı incelenmiştir. DEKAN-BTMS jeli; ham petrol, dizel ve benzin ortamına alınarak şişme testi uygulanmıştır. Uygulanan şişme testi organik solventlerle yapılmış olan prosesle benzer şekilde

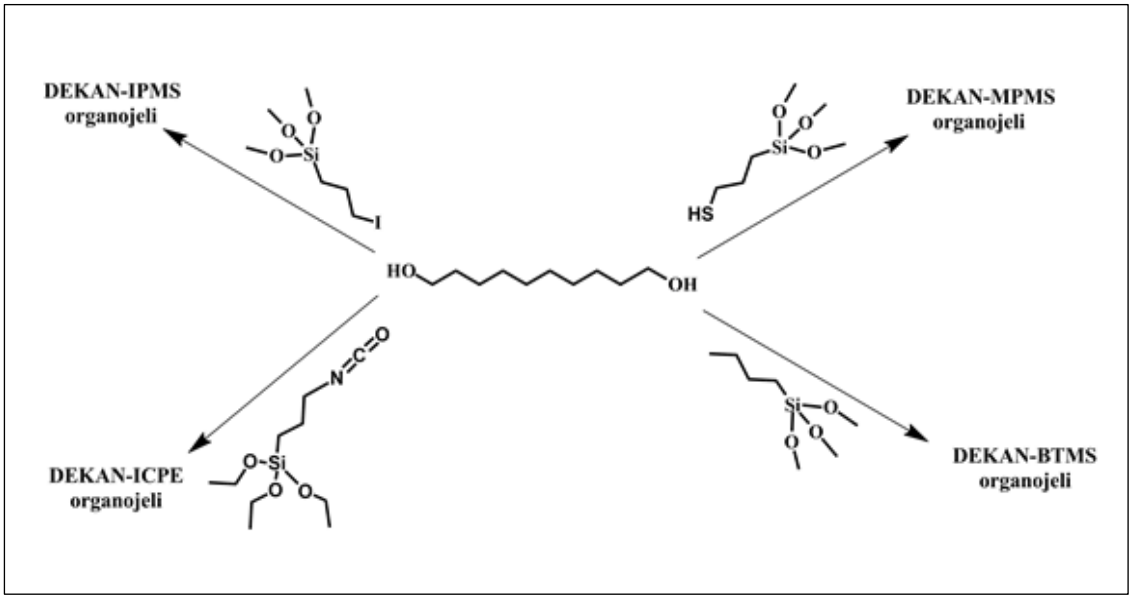
gerçekleştirilmiştir. Jel; belirlenen sürelerde kavanozlardaki petrol, dizel ve benzinin içerisinden alınarak kütle artışı kaydedilip bu ortamlardaki % şişme değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.49'da jelin ham petrolde %155, dizelde %183 ve benzinde %423 şişme gösterdiği tespit edilmiştir. Model olarak seçilen bu jelin petrol ve türevlerini absorplama yeteneği olduğu gözlemlenmiş olup, sentezlenen diğer jeller de benzer şekilde davranış göstererek petrol ve petrol türevi döküntülerinin temizlenmesi amacıyla kullanılabilecektir.



Şekil 5.49: DEKAN-BTMS organojelinin petrol ve türevlerindeki şişme değerleri.

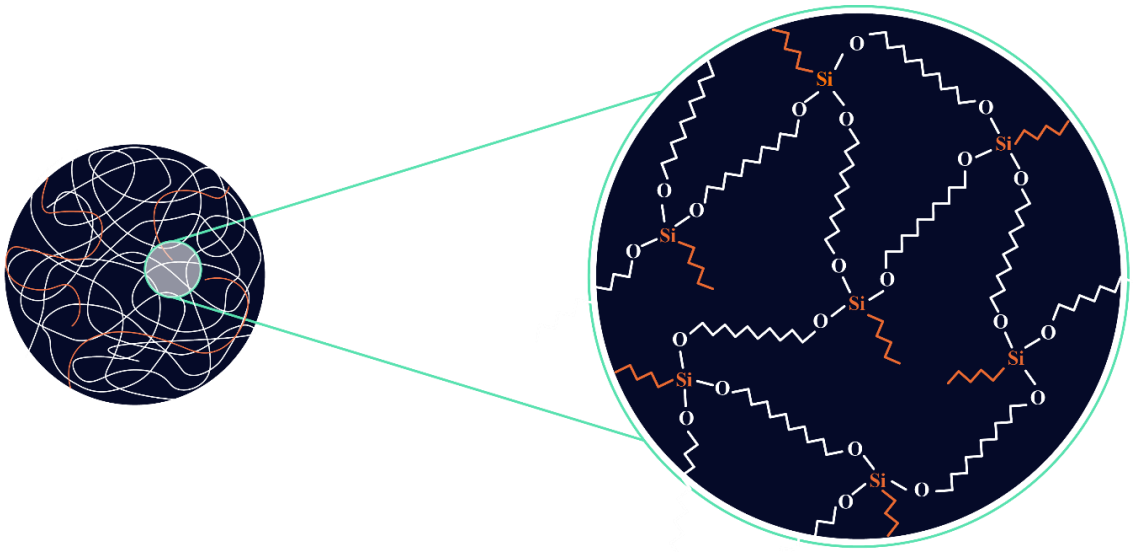
6. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip 1,10-Dekandiol monomeri ile farklı fonksiyonel uç gruplara sahip 4 farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak hibrit yapıdaki fonksiyonel organojeller (DEKAN-IPMS, DEKAN-MPMS, DEKAN-ICPE ve DEKAN-BTMS) sentezlenmiştir. Sentezler kütle-yığın polimerizasyonu tekniği ile herhangi bir katalizör ve solvent kullanmaksızın gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de sentezlenen organojellere ait genel reaksiyon şeması gösterilmiştir.

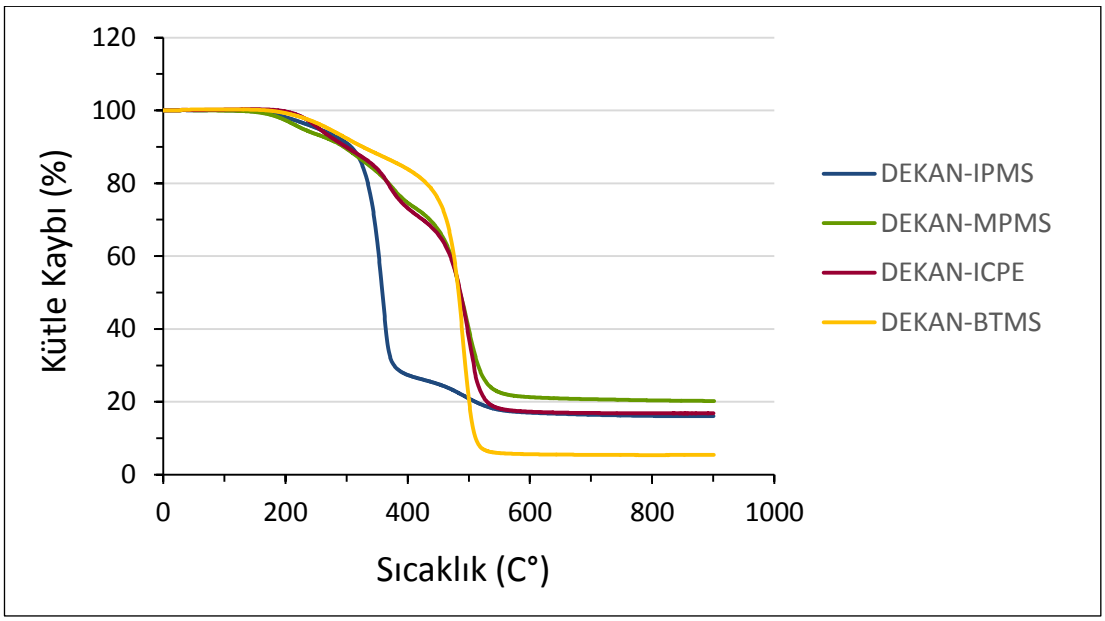


Şekil 6.1: Sentezlenen fonksiyonel organojellere ait genel reaksiyon şeması.

Şekil 6.2'de model olarak seçilen DEKAN-BTMS hibrit organojeline ait çapraz bağlı ağ yapı detaylı şekilde verilmiştir.



Şekil 6.2: DEKAN-BTMS jeline ait çapraz bağlı ağ yapı.

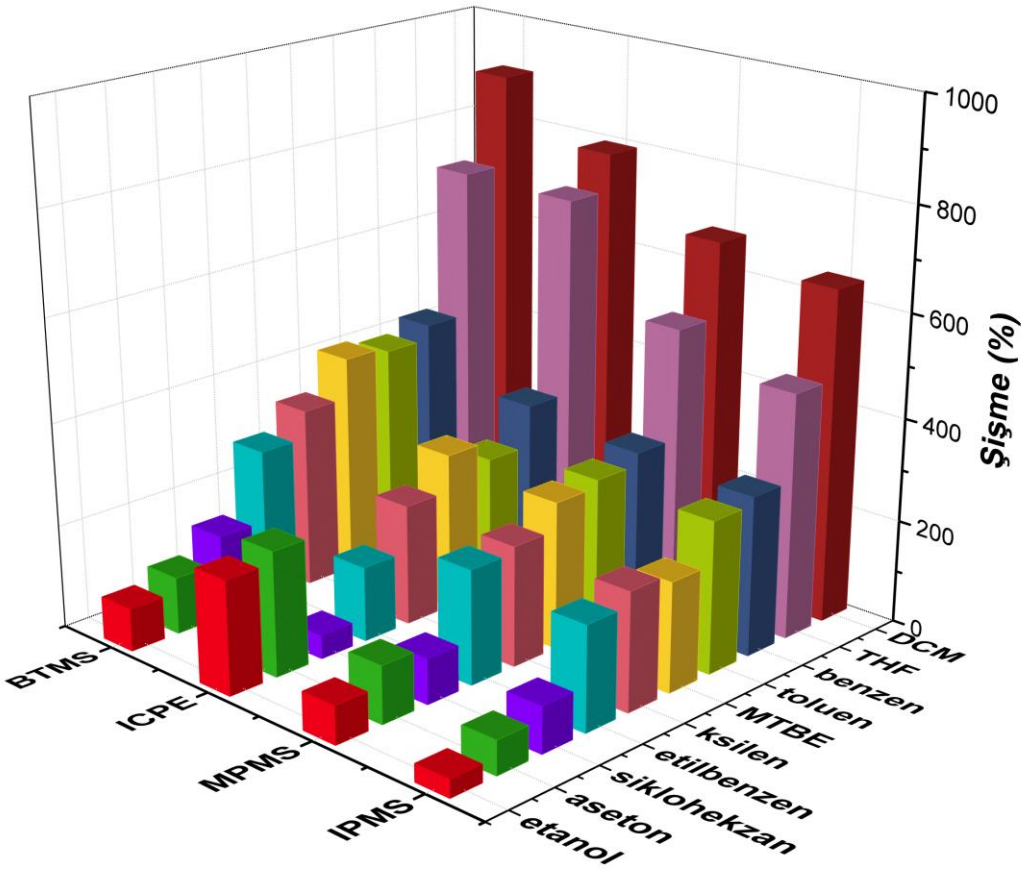


Şekil 6.3: Sentezlenen organojellere ait toplu TGA grafiği.

Şekil 6.3'te tüm jellere ait TGA analiz termogramı görülmektedir. Grafikte; artan sıcaklık değerlerine karşılık jellerin gösterdiği ısıl davranışları görülmektedir. Tüm organojellerin 200 C°'ye kadar termal stabilitelerinin oldukça iyi olduğu,

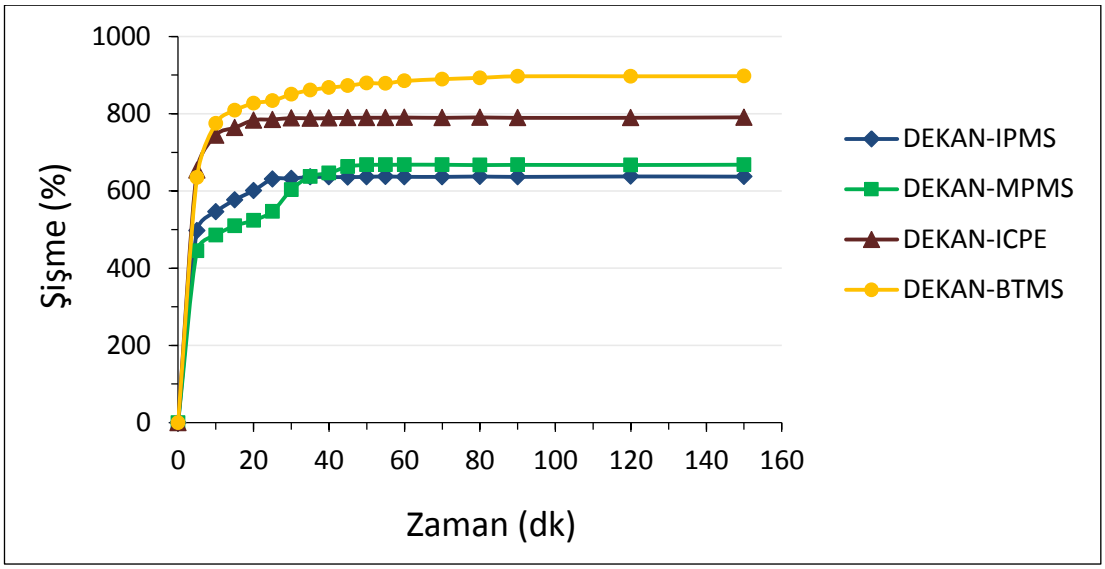
sıcaklık artmaya devam ettikçe tek basamaklı ya da iki basamaklı şekilde kütle kayıplarının meydana geldiği görülmektedir.

Sentezlenen organojeller organik solventler içerisinde çözünmezken bu solventler içerisinde şişme özelliği göstermektedirler. Bu özellikleri doğrultusunda her bir organojel DCM, THF, benzen, toluen, MTBE, ksilen, etilbenzen, siklohekzan, aseton, etanol gibi 10 farklı solvent ile şişme testine tabii tutularak organik solvent absorbenti olarak kullanımları incelenmiştir. Şekil 6.4'te tüm organojellerin bu 10 farklı solvent içerisindeki gösterdikleri şişme değerleri toplu olarak gösterilmiştir.



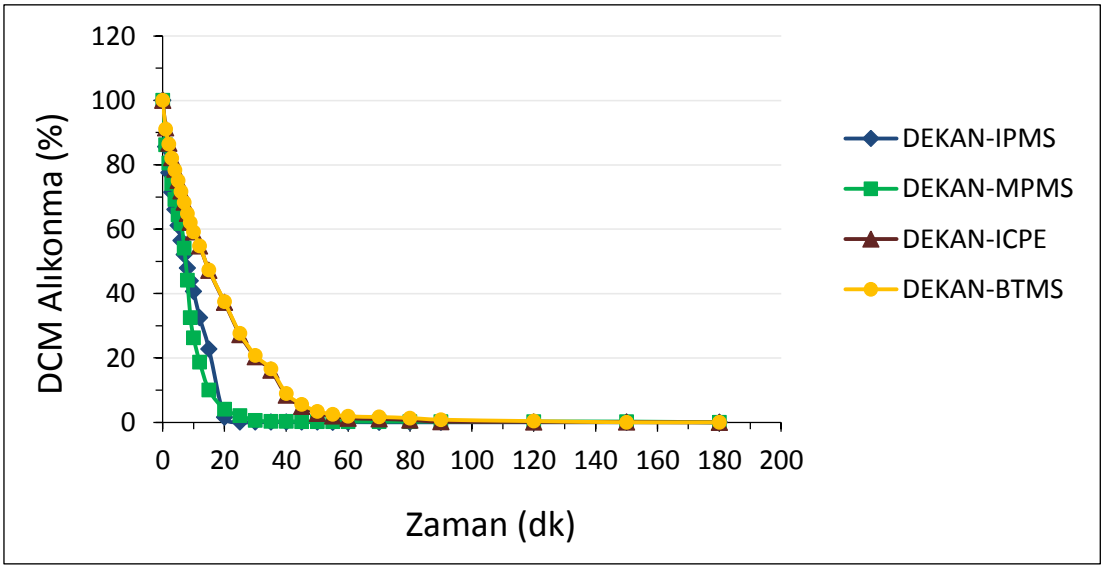
Şekil 6.4: Sentezlenen organojellere ait toplu şişme grafiği.

Tüm organojellere ait şişme grafiği incelendiğinde tüm jellerin en yüksek şişme değerini DCM solventi içerisinde gösterdiği görülmektedir. DCM içerisinde en yüksek solvent absorpsiyonuna sahip olan organojel ise DEKAN-BTMS jelidir. Tüm jellerin en yüksek şişme gösterdiği DCM için absorpsiyon sıralaması DEKAN-BTMS > DEKAN-ICPE > DEKAN-MPMS ≥ DEKAN-IPMS şeklindedir.



Şekil 6.5: Sentezlenen organojellere ait toplu kinetik grafiği.

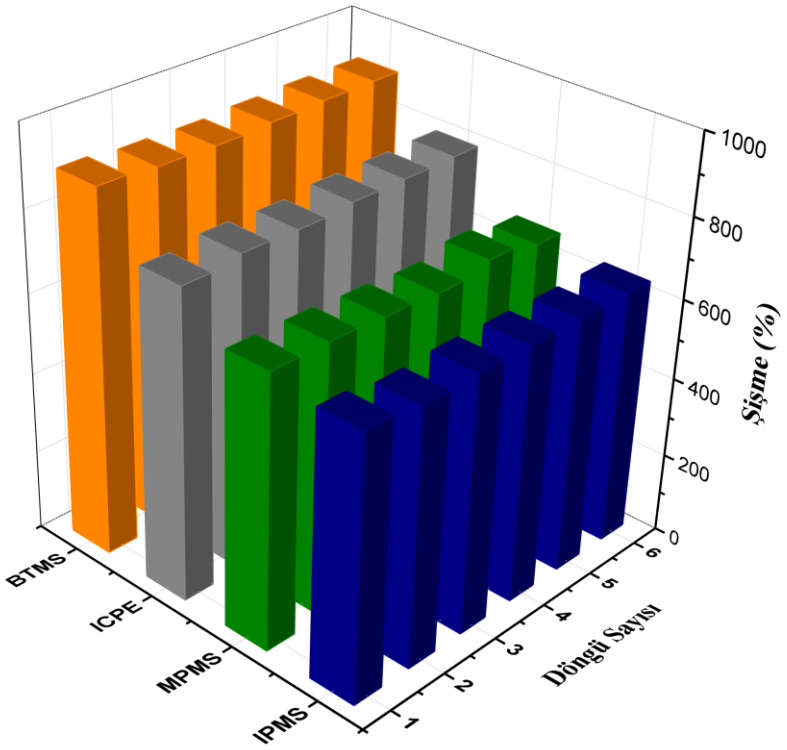
Şekil 6.5'te her bir organojelin DCM içerisinde zamana bağlı olarak gösterdikleri şişme değerleri verilmiştir. Kinetik grafiği incelendiğinde; tüm jellerin solventi hızlı bir şekilde absorpladıkları ve 20-60 dakika süre içerisinde maksimum şişme kapasitelerine ulaştıkları görülmektedir. Organojeller içerisinde maksimum absorpsiyon kapasitesine 20 dakikada en hızlı şekilde ulaşan DEKAN-ICPE jelidir. Maksimum kapasiteye ulaşma sıralamaları ise; ICPE > IPMS > MPMS > BTMS şeklindedir.



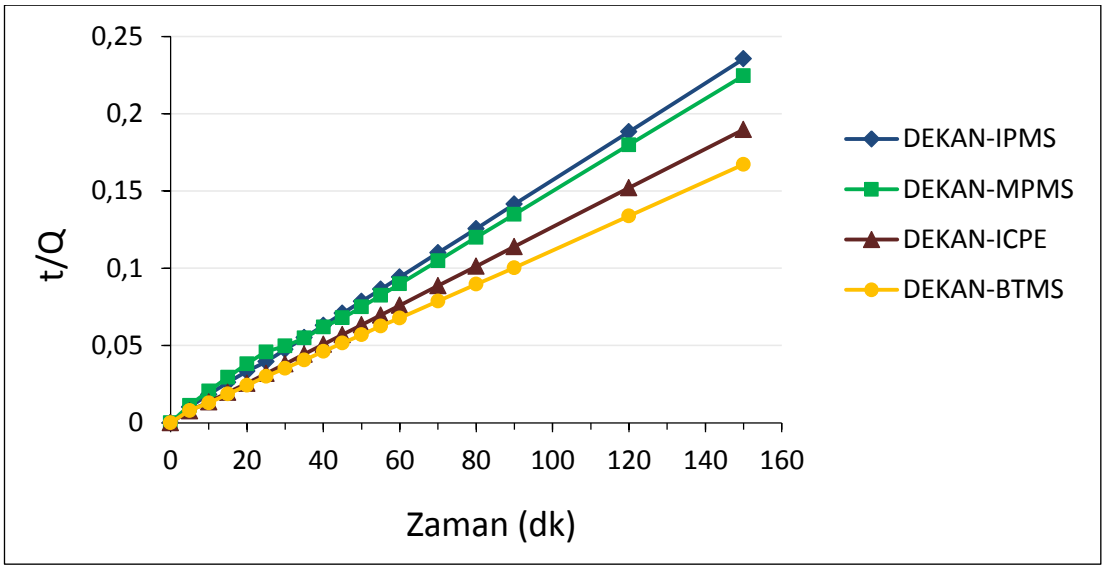
Şekil 6.6: Sentezlenen organojellere ait toplu desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.6'de tüm organojellere ait kinetik desorpsiyon grafiği verilmiştir. DCM içerisinde maksimum şişme kapasitesine ulaşmış olan jeller açık hava ortamında tutularak zamana bağlı olarak bünyelerindeki solventin uzaklaşması ile kütlelerinde meydana gelen azalış incelenmiştir. 20-90 dakika zaman aralığı içerisinde tüm jellerin absorplamış oldukları solventi geri bıraktıkları gözlenmiştir. Grafik incelendiğinde; en yüksek solvent bırakma hızına sahip olan organojel DEKAN-IPMS'de 20 dk gibi oldukça kısa bir süre içerisinde absorbladığı DCM'yi desorbe etmiştir. Genel desorpsiyon hızı sıralaması ise; IPMS > MPMS > ICPE > BTMS şeklindedir.

Şekil 6.7'de tüm organojellere ait toplu yeniden kullanım grafiği verilmiştir. Jellere DCM ortamında 6 defa uygulanan absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonrası kapasitelerinde değişme olmadığı tespit edilmiş olup tüm jellerin yeniden kullanım özelliği gösterdikleri sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.7: Sentezlenen organojellere ait toplu yeniden kullanım grafiği.



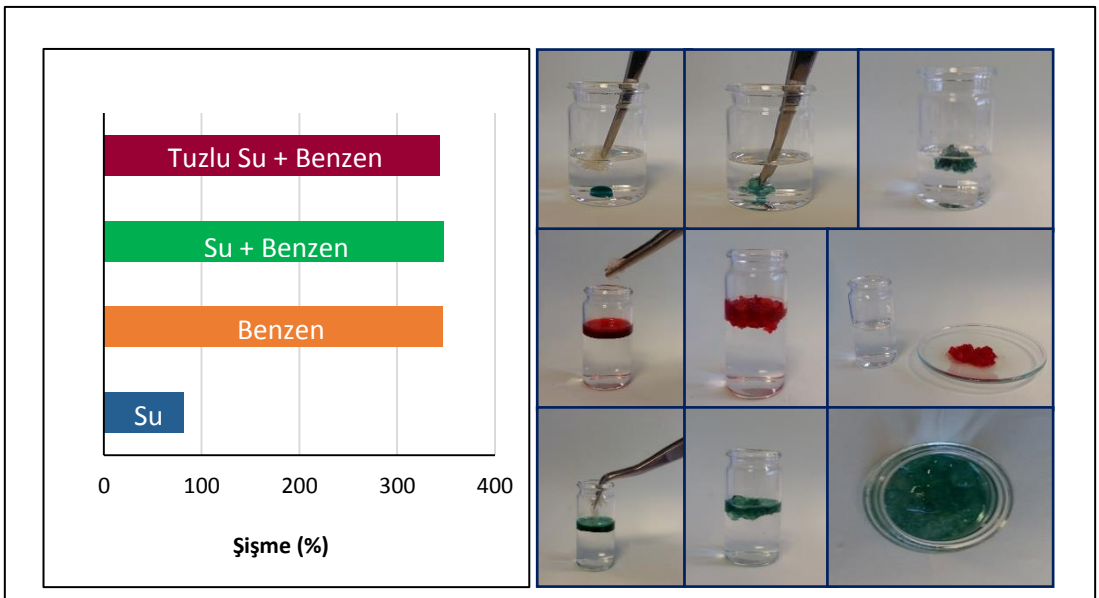
Şekil 6.8: Sentezlenen organojellere ait zamana karşı t/Q grafiği.

Şekil 6.8'de tüm organojellerin zamana karşı çizilen t/Q grafiği verilmiştir. Bu grafik ile birlikte sentezlenen jellerin kinetik modellerden hangisine uyumlu olarak absorpsiyon davranışı gösterdiği saptanmıştır. Kinetik modellerde birinci ve ikinci mertebe için verilmiş olan formüller kullanılarak tüm jellerin ikinci dereceden hız denklemine göre; zamana (t) karşı t/Q grafiği çizildiğinde tüm grafikler doğrusal bir eğilim göstermiştir. Bu da bize tüm organojellerin ikinci mertebeden absorpsiyon kinetik modeline uyduklarını göstermektedir. Aynı zamanda çizilen bu grafik yardımıyla ikinci dereceden hız denklemi kullanılarak Q_{max} teorik ve hız sabiti k değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin tümü Tablo 6.1'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde; tüm korelasyon sabiti R^2 değerleri 0.99'dan büyük çıkmıştır. İkinci dereceden hız denklemi ve grafikten alınan veriler yardımıyla hesaplanan Q_{max} (teorik) değerleri ile yapılan şişme deneylerinden elde edilen Q_{max} (deneysel) değerleri birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu da teorik ve deneysel absorpsiyon değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.1: İkinci derece kinetik model parametreleri.

Organojel	k x 10^{-4}	R^2	Q_{max} (%) (Teorik)	Q_{max} (%) (Deneysel)
DEKAN-IPMS	16.5	0.99984	645	637
DEKAN-MPMS	3.8	0.99833	694	675
DEKAN-ICPE	30.7	0.99996	793	790
DEKAN-BTMS	5.6	0.99996	909	897

Ayrıca bu tez kapsamında sentezlenen organojeller su yüzeyinden de bu tür kirliliklerin temizlenmesinde etkin bir şekilde kullanılabilmektedirler. Yapılan deneysel çalışmalarda bu organojellerin ortamda su olup/olmamasının ya da suyun cinsine bağlı olmaksızın su yüzeyinden organik solventlerin giderilmesinde sorbent olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu organojellerin su yüzeyinden benzen absorbsiyonu sonrasında su yüzeyinde kalabilmesi önemli bir özelliktir (Şekil 6.9).



Şekil 6.9: Sentezlenen organojellerin sulu ortamlardaki solvent temizleme prosesine ait görseller ve şişme grafikleri.

Sonuç olarak bu tez kapsamında lineer alifatik diol monomeri ve farklı fonksiyoneliteye sahip olan silan monomerlerinin reaksiyonu sonucunda hibrit organojeller sentezlenmiş ve bu jellerin farklı organik solvent/petrol kökenli yakıtlar için etkin birer sorbent olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Karan C. P., Rengasamy R. S., Das D., (2011), "Oil spill cleanup by structured fibre assembly", Indian Journal of Fibre & Textile Research, 36 (2), 190-200.

[2] Michel J., Fingas M., (2016), "Oil Spills: Causes, Consequences, Prevention, and Countermeasures", Fossil Fuels, 159-160.

[3] Zhu Y. W. L., You F. Z. L., Li X. S. S., (2017), "Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian Shell", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 78, 351-358.

[4] Odian G., (2004), "Principles of Polymerization", 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc.

[5] Ghosh P., (1990), "Polymer Science Fundamentals of Polymer Science", 1st Edition, McGraw-Hill Education LLC.

[6] Osada,Y., Gong J. P., Tanaka Y., (2004), "Polymer Gels", Journal of Macromolecular Science, C44 (1), 87-112.

[7] Maity G. C., (2007), "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids", Journal of Physical Sciences, 11, 156-171.

[8] Rakesh G., Mukesh G., Hemant S., (2014), "A Review on Organogels and Fluid Filled Method", International Journal of Scientific Research and Reviews, 3(2), 274-288.

[9] Zhu G., Dordick J. S., (2006), "Solvent Effect on Organogel Formation by Low Molecular Weight Molecules", Chemistry of Materials, 18, 5988-5995.

[10] Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan- Mehr M. J., Marandi G. B., Bouhendi H., (2011), "1Poly(acrylic acid–sodium styrene sulfonate) Organogels: Preparation, Characterization, and Alcohol Superabsorbency", Journal of Applied PolymerScience, 119, 2759–2769.

[11] Markovic N., Ginic-Markovic M., Dutta N. K., (2003), "Mechanism of solvent entrapment within the network scaffolding in organogels: thermodynamic and kinetic investigations", Polymer International, 52, 1095-1107.

[12] Adebajo M. O., Frost R. L., Kloprogge, J. T., Carmody O., Kokot S., (2003) "Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties" Journal of Porous Materials, 10(3), 159-170.

[13] Gupta S., Tai N., (2016), "Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance", Journal of Materials Chemistry A, 4, 1550-1565.

[14] Wu Z. Y., Li C., Liang H.W., Zhang Y. N., Wang X., Chen J. F., Yu S. H., (2014), “Carbon nanofiber aerogels for emergent cleanup of oil spillage and chemical leakage under harsh conditions”, Science Report, 4, 4079.

[15] Witucki G. L., (1993), “A Silane Primer: Chemistry and Applications of AIkoxy Silanes”, Journal of Coatings Technology, 65(822).

[16] Goyal S., (2006), “Silanes: Chemistry and applications”, The Journal of Indian Prosthodontic Society, 6 (1), 14-18.

[17] Materne T., Buyl F., Witucki G. L., (2012), “Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives”.

[18] Podkolscielna B., Sobiesiak M., (2015), “Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid microspheres”, Adsorption, 22(4-6), 631-638.

[19] Kahraman M., Kuğu M., Menceloğlu Y., Kayaman-Apohan,N., Güngör A., (2006), “ The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic–inorganic hybrid coatings”, Journal of Non-Crystalline Solids, 352(21-22), 2143-2151.

[20] Schubert U., Hüsing N., Lorenz A., (1995), “Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides”, Chemistry of Materials, 7 (11), 2010-2027.

[21] Adnan M., Dalod A. R. M., Balci M. H., Glaum J., Einarsrud M., (2018), “In Situ Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites”, Polymers, 10 (10), 1129.

[22] Chaudhury N. K., Gupta R., Gulia S., (2007), “Sol-gel Technology for Sensor Applications”, Sensor Technology, 57 (3), 241-253.

[23] Aurobind S. V., Amirthalingam K. P., Gomathi H., (2006), “Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis”, Advances in Colloid and Interface Science, 121 (1-3), 1-7.

[24] Znaidi L., (2010), “Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review”, Materials Science and Engineering B, 174, 18-30.

[25] Gupta R., Chaudhury N. K., (2007), “Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: problems and future prospects”, Biosensors and Bioelectronics, 22 (11), 2387-2399.

[26] Wright J. D., Sommerdijk N., (2001), “Sol-gel materials: chemistry and applications”, 1st Edition, Gordon and Breach.

[27] Pierre A. C., (1998), “Introduction to Sol-Gel Processing”, 1st Edition, Kluwer Academic Publishers.

[28] Sönmez H.B., Wudl, F., (2005), “Cross-Linked Poly(orthocarbonate)s as Organic Solvent Sorbents”, Macromolecules, 38, 1623-1626.

[29] Karadağ K., Yatı İ., Sönmez H.B., (2016), “Effective clean-up of organic liquid contaminants including BTEX, fuels, and organic solvents from the environment by poly(alkoxysilane) sorbents”, Journal of Environmental Management, 174, 44-54.

[30] Yatı İ., Aydin G. O., Sönmez H. B., (2016), “Cross-linked poly(tetrahydrofuran) as promising sorbent for organicsolvent/oil spill”, Journal of Hazardous Materials, 309, 210–218.

[31] Durgun M., Aydin G. O., Sönmez H. B., (2017), “Aromatic alkoxysilane based hybrid organogels as sorbent for toxic organic compounds, fuels and crude oil”, Reactive and Functional Polymers, 115, 63–72.

[32] Karakütük İ., Akay O., (2010), “Macroporous rubber gels as reusable sorbents for the removal of oil from surface waters”, Reactive and Functional Polymers, 70 (9), 585-595.

[33] Bi H., Xie X., Yin K., Zhou Y., Wan S., He L., Xu F., Banhart F., Sun L., Ruoff R., (2012), “Spongy Graphene as a Highly Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents”, Advanced Functional Materials, 22 (21), 4421-4425.

[34] Atta A. M., El-Ghazawy R. A. M., Farag R. K., Abdel-Azim A., (2006), “Crosslinked reactive macromonomers based on polyisobutylene and octadecyl acrylate copolymers as crude oil sorbers”, Reactive and Functional Polymers, 66 (9), 931-943.

[35] Alayande S. O., Dare E., Olorundare G., Nkosi D., (2015), “Superoleophillic electrospun POLYSTRENE/exofoliated graphite fibre for selective removal of crude oil from water”, Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C, 92, 3-6.

[36] Li Z., Shao L., Hu W., Zheng T., Lu L., Cao Y., Chen Y., (2018), “Excellent reusable chitosan/cellulose aerogel as an oil and organic solvent absorbent”, Carbohydrate Polymers, 191, 183-190.

[37] Jovanovski V., Stathatos E., Orel B., Lianos P., (2006), “Dye-sensitized solar cells with electrolyte based on a trimethoxysilane-derivatized ionic liquid”, Thin Solid Films, 511–512, 634-637.

[38] Fan H., Tang Q., Sun Y., Zhang Z., Li W., (2014), “Selective removal of antimony(III) from aqueous solution using antimony(III)-imprinted organic–inorganic hybrid sorbents by combination of surface imprinting technique with sol–gel process”, Chemical Engineering Journal, 258, 146-156.

[39] Agina E. V., Sizov A. S., Yablokov M. Y., Borshchev O. V., Bessonov A. A., Kirikova M. N., Bailey M. J. A., Ponomarenko S. A., (2015), "Polymer Surface Engineering for Efficient Printing of Highly Conductive Metal Nanoparticle Inks", Applied Materials & Interfaces, 7(22), 11755-11764.

[40] Zuo J., Torres E., (2010), "Comparison of adsorption of mercaptopropyltrimethoxysilane on amphiphilic TiO2 and hydroxylated SiO2", Langmuir, 26(19), 15161-15168.

[41] Chen Y., Hu Y., Chou Y., Lai S. M., (2010), "Surface modification of nano-porous anodic alumina membranes and its use in electroosmotic flow", Sensors and Actuators B Chemical, 145 (1), 575-582.

[42] Bois L., Bonhomme´ A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F., (2003), "Functionalized silica for heavy metal ions adsorption", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 221 (1–3), 221-230.

[43] Lee B., Kim Y., Lee H., Yi J., (2001), "Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents", Microporous and Mesoporous Materials, 50 (1), 77-90.

[44] M. Atta A., (2002), "Swelling behaviors of polyelectrolyte hydrogels containing sulfonate groups", Polymers for Advanced Technologies, 13, 567-576.

[45] Zhou M., Kim S., Park J., Ha C., Cho W., (2000), "Preparation and oil-absorptivity of crosslinked polymers containing stearylmethacrylate, 4-t-butylstyrene, and divinylbenzene", Polymer Bulletin, 44 (1), 17-24.

[46] Acar N., (2002), "Radiation synthesis of poly(2-vinylpyridine) gels and their swelling characteristics", Radiation Physics and Chemistry, 63, 185–191.

[47] Dutta P., Gogoi B., Dass N., Sarma N. S., (2013), "Efficient organic solvent and oil sorbent co-polyesters: Poly-9-octadecenylacrylate/methacrylate with 1-hexene", Reactive and Functional Polymers, 73 (3), 457-464.

ÖZGEÇMİŞ

Gülay COŞKUN 1989 yılında Yalova'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Yalova'da tamamladıktan sonra 2008 yılında Ege Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. Lisans döneminde stajını Tübitak-MAM'da Polimer Laboratuvarı'nda yaptı. Lisans bitirme tezinde Analitik Kimya dalında sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi konusunda çalıştı. 2012 yılında lisans eğitimini tamamlamasının ardından 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi'nde Polimer Kimyası alanında yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek Lisans tez döneminde Erasmus programı ile İspanya'da Universidad Autonoma De Madrid Üniversitesi'nde altı ay süre ile eğitimine devam etmiştir. Yüksek lisansa eş zamanlı olarak kimya sektöründe farklı alanlarda çalışmış olup, şu an boya sektöründe uzman pozisyonunda çalışmaktadır.