

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNEER DİOL ESASLI POLİMERİK
ABSORBENTLERİN SENTEZİ VE ŞİŞME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KÖKSAL KARADAĞ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNEER DİOL ESASLI POLİMERİK
ABSORBENTLERİN SENTEZİ VE ŞİŞME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KÖKSAL KARADAĞ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2013



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/06/2013 tarih ve 2013/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Köksal KARADAĞ'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

ÜYE

: Prof. Dr. Ufuk YILDIZ

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Polimer jeller elastik çapraz bağlı polimer ağları içeren katı görünümlü yapılardır. Polimerik jeller; şeklini muhafaza etme ve kırılmaya karşı direnç gibi katıların sahip oldukları bütün normal özelliklerine sahip olmalarına rağmen, jelleri katılardan ayıran en önemli özelliklerden biri ağ yapısının içine solvent moleküllerinin yerleşerek polimerin bir jel oluşturması ve kuru haldeki boyutlarından daha büyük boyutlara şişebilmeleridir. Bu özellikleri nedeniyle polimerik jeller endüstride absorbent materyal olarak pek çok uygulama olanağı bulmaktadırlar.

Bu tezin amacı; yüksek solvent absorblama kapasitesine sahip çapraz bağlı polimerlerin sentezlenmesi ve sentezlenen polimerler aracılığıyla organik kirliliklerin çevreden uzaklaştırılması ve geri kazanımında kullanılmasıdır. Bu tez çalışmasında yer alan çapraz bağlı polimerler; lineer alifatik dioller ile etoksisilan çapraz bağlayıcılarının kısmen yüksek sıcaklıkta, tek basamakta, katalizör kullanmadan ve çözücüsüz ortamda kondenzasyonu ile elde edildi. Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR, elementel analiz ve TGA yöntemleri ile yapıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler, ısısal olarak kararlıdırlar ve oldukça hızlı ve yüksek solvent absorblama özelliğine sahiptirler. Absorblanan solventler polimerden kolaylıkla ayrılabilindiğinden polimerler absorblama kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan pek çok defa kullanılabilirler.

Anahtar Kelimeler: Absorbent; organojel; lineer alifatik diol; şişme; kinetik; çapraz bağlanma; desorbsiyon; yeniden kullanım.

SUMMARY

A polymer gel consists of an elastic crosslinked network and looks like a solid. Polymer gels are fascinating materials which differ in many aspects from ordinary solids. Although they possess all the normal characteristics of solids such as stability of shape, resistance to shear, etc., they can absorb large amounts of solvents. Because of these reasons (Therefore), polymer gels have important applications as absorbent materials in various industrial applications.

The main goal of this thesis is production of solvent absorbent polymer with high absorption capacity and the use of these polymers for removal of organic pollutants from environment and recovery of these solvents. The cross-linked polymers were prepared by condensation of linear aliphatic diols with ethoxysilanes as crosslinker in a solvent-free medium at moderately high temperatures in one step without using any catalysts. The crosslinked polymers were characterized by FTIR, solid state ^{13}C and ^{29}Si CPMAS NMR, elemental analysis and thermal gravimetric analysis (TGA). All these crosslinked polymers are thermally stable, and possess very fast and high solvent uptake abilities. The absorbed solvent can be easily removed from the polymers, and thus the cross-linked polymers can be recycled several times without any capacity loss.

Key Words: Absorbent; organogel; linear aliphatic diols; swelling; kinetic; crosslinking; desorption; reusability.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora süresince danışmanım olarak çalıştığım, her konuda desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e

Laboratuar arkadaşlarıma; İlker YATI, Soner KIZIL, Gülşah OZAN AYDIN, Müslüm DURĞUN, Rahim DÖNMEZ ve Yağmur TEZCAN'a,

Göstermiş olduğu sabır ve manevi desteğinden ötürü nişanlım Esmâ SÖNMEZ'e

Tez izleme komitesinde yer alan ve tez çalışmalarım süresince katkılarını esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Niyazi BIÇAK ve Sayın Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a

Sağlamış olduğu maddi destek nedeniyle TÜBİTAK-TBAG'a (106T616, 109T551 ve 111T098 nolu projeler)

Ayrıca akademik çalışmalarım boyunca her zaman desteğini gördüğüm aileme en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xxii

1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimerik Jeller	3
2.1.1. Alkil Akrilat-Strien Esaslı Absorbentler	5
2.1.2. Kauçuk Esaslı Absorbentler	7
2.1.3. Lif Esaslı Absorbentler	9
2.1.4. Köpük Esaslı Absorbentler	10
2.1.5 Doğal absorbentler	12
2.1.6. Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar	13
2.1.7. Çapraz bağlı poli(ortosilikat)lar	18
2.2. Reaksiyon Mekanizması	21
3. DENEYSEL KISIM	23
3.1. Kullanılan Maddeler	23
3.2. Kullanılan Cihazlar	24
3.3. Polimerlerin Sentezlenmesi	24
3.3.1. A Serisi Polimerlerin Sentezi	25
3.3.1.1. 1,5-Pentandiol - TEOS (Pol A1) Polimerinin Sentezi	25
3.3.1.2. 1,6-Hekzandiol - TEOS (Pol A2) Polimerinin Sentezi	26
3.3.1.3. 1,7-Heptandiol - TEOS (Pol A3) Polimerinin Sentezi	26
3.3.1.4. 1,8-Oktandiol - TEOS (Pol A4) Polimerinin Sentezi	27
3.3.1.5. 1,9-Nonandiol - TEOS (Pol A5) Polimerinin Sentezi	27
3.3.1.6. 1,10-Dekandiol - TEOS (Pol A6) Polimerinin Sentezi	27
3.3.1.7. 1,12-Dodekandiol - TEOS (Pol A7) Polimerinin Sentezi	28

3.3.2. B Serisi Polimerlerin Sentezi	28
3.3.2.1. 1,5-Pentandiol - OTES (Pol B1) Polimerinin Sentezi	28
3.3.2.2. 1,6-Hekzandiol - OTES (Pol B2) Polimerinin Sentezi	29
3.3.2.3. 1,7-Heptandiol - OTES (Pol B3) Polimerinin Sentezi	29
3.3.2.4. 1,8-Oktandiol - OTES (Pol B4) Polimerinin Sentezi	30
3.3.2.5. 1,9-Nonandiol - OTES (Pol B5) Polimerinin Sentezi	30
3.3.2.6. 1,10-Dekandiol - OTES (Pol B6) Polimerinin Sentezi	31
3.3.2.7. 1,12-Dodekandiol - OTES (Pol B7) Polimerinin Sentezi	31
3.3.3. C Serisi Polimerlerin Sentezi	31
3.3.3.1. 1,5-Pentandiol - BTESO (Pol C1) Polimerinin Sentezi	32
3.3.3.2. 1,6-Hekzandiol - BTESO (Pol C2) Polimerinin Sentezi	32
3.3.3.3. 1,7-Heptandiol - BTESO (Pol C3) Polimerinin Sentezi	32
3.3.3.4. 1,8-Oktandiol - BTESO (Pol C4) Polimerinin Sentezi	33
3.3.3.5. 1,9-Nonandiol - BTESO (Pol C5) Polimerinin Sentezi	33
3.3.3.6. 1,10-Dekandiol - BTESO (Pol C6) Polimerinin Sentezi	34
3.3.3.7. 1,12-Dodekandiol - BTESO (Pol C7) Polimerinin Sentezi	34
3.4. Sentezlenen Polimerlerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Testleri, Absorbsiyon Kinetiği ve Desorbsiyon Kinetiği	34
3.4.1. Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması	34
3.4.2. Şişme Testleri	35
3.4.3. Absorbsiyon Kinetiği	36
3.4.4. Desorbsiyon Kinetiği	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	37
4.1.1. A serisi Polimerlerin Karakterizasyonu	37
4.1.1.1. 1,5-Pentandiol - TEOS (Pol A1) Polimerinin Karakterizasyonu	37
4.1.1.2. 1,6-Hekzandiol - TEOS (Pol A2) Polimerinin Karakterizasyonu	39
4.1.1.3. 1,7-Heptandiol - TEOS (Pol A3) Polimerinin Karakterizasyonu	42
4.1.1.4. 1,8-Oktandiol - TEOS (Pol A4) Polimerinin Karakterizasyonu	44
4.1.1.5. 1,9-Nonandiol - TEOS (Pol A5) Polimerinin Karakterizasyonu	46
4.1.1.6. 1,10-Dekandiol - TEOS (Pol A6) Polimerinin Karakterizasyonu	49
4.1.1.7. 1,12-Dodekandiol - TEOS (Pol A7) Polimerinin Karakterizasyonu	51
4.1.2. B serisi Polimerlerin Karakterizasyonu	53
4.1.2.1. 1,5-Pentandiol - OTES (Pol B1) Polimerinin Karakterizasyonu	53

4.1.2.2. 1,6-Hekzandiol - OTES (Pol B2) Polimerinin Karakterizasyonu	55
4.1.2.3. 1,7-Heptandiol - OTES (Pol B3) Polimerinin Karakterizasyonu	57
4.1.2.4. 1,8-Oktandiol - OTES (Pol B4) Polimerinin Karakterizasyonu	60
4.1.2.5. 1,9-Nonandiol - OTES (Pol B5) Polimerinin Karakterizasyonu	62
4.1.2.6. 1,10-Dekandiol - OTES (Pol B6) Polimerinin Karakterizasyonu	64
4.1.2.7. 1,12-Dodekandiol - OTES (Pol B7) Polimerinin Karakterizasyonu	66
4.1.3. C Serisi Polimerlerin Karakterizasyonu	69
4.1.3.1. 1,5-Pentandiol - BTESO (Pol C1) Polimerinin Karakterizasyonu	69
4.1.3.2. 1,6-Hekzandiol - BTESO (Pol C2) Polimerinin Karakterizasyonu	71
4.1.3.3. 1,7-Heptandiol - BTESO (Pol C3) Polimerinin Karakterizasyonu	73
4.1.3.4. 1,8-Oktandiol - BTESO (Pol C4) Polimerinin Karakterizasyonu	75
4.1.3.5. 1,9-Nonandiol - BTESO (Pol C5) Polimerinin Karakterizasyonu	78
4.1.3.6. 1,10-Dekandiol - BTESO (Pol C6) Polimerinin Karakterizasyonu	80
4.1.3.7. 1,12-Dodekandiol-BTESO (PolC7) Polimerinin Karakterizasyonu	82
4.2. Sentezlenen Polimerlerin Şişme Özellikleri	84
4.2.1. A Serisi Polimerlerin Şişme Özellikleri	84
4.2.1.1. 1,5-Pentandiol - TEOS (Pol A1) Polimerinin Şişme Özelliği	84
4.2.1.2. 1,6-Hekzandiol - TEOS (Pol A2) Polimerinin Şişme Özelliği	86
4.2.1.3. 1,7-Heptandiol - TEOS (Pol A3) Polimerinin Şişme Özelliği	88
4.2.1.4. 1,8-Oktandiol - TEOS (Pol A4) Polimerinin Şişme Özelliği	89
4.2.1.5. 1,9-Nonandiol - TEOS (Pol A5) Polimerinin Şişme Özelliği	91
4.2.1.6. 1,10-Dekandiol - TEOS (Pol A6) Polimerinin Şişme Özelliği	93
4.2.1.7. 1,12-Dodekandiol - TEOS (Pol A7) Polimerinin Şişme Özelliği	95
4.2.2. B Serisi Polimerlerin Şişme Özellikleri	96
4.2.2.1. 1,5-Pentandiol - OTES (Pol B1) Polimerinin Şişme Özelliği	96
4.2.2.2. 1,6-Hekzandiol - OTES (Pol B2) Polimerinin Şişme Özelliği	98
4.2.2.3. 1,7-Heptandiol - OTES (Pol B3) Polimerinin Şişme Özelliği	100
4.2.2.4. 1,8-Oktandiol - OTES (Pol B4) Polimerinin Şişme Özelliği	101
4.2.2.5. 1,9-Nonandiol - OTES (Pol B5) Polimerinin Şişme Özelliği	103
4.2.2.6. 1,10-Dekandiol - OTES (Pol B6) Polimerinin Şişme Özelliği	105
4.2.2.7. 1,12-Dodekandiol - OTES (Pol B7) Polimerinin Şişme Özelliği	106
4.2.3. C Serisi Polimerlerin Şişme Özellikleri	108
4.2.3.1. 1,5-Pentandiol - BTESO (Pol C1) Polimerinin Şişme Özelliği	108
4.2.3.2. 1,6-Hekzandiol - BTESO (Pol C2) Polimerinin Şişme Özelliği	110

4.2.3.3. 1,7-Heptandiol - BTESO (Pol C3) Polimerinin Şişme Özelliği	111
4.2.3.4. 1,8-Oktandiol - BTESO (Pol C4) Polimerinin Şişme Özelliği	113
4.2.3.5. 1,9-Nonandiol - BTESO (Pol C5) Polimerinin Şişme Özelliği	115
4.2.3.6. 1,10-Dekandiol - BTESO (Pol C6) Polimerinin Şişme Özelliği	116
4.2.3.7. 1,12-Dodekandiol - BTESO (Pol C7) Polimerinin Şişme Özelliği	118
5. SONUÇLAR	120
5.1. A Serisi Polimerleri	121
5.1. B Serisi Polimerleri	127
5.3. C Serisi Polimerleri	134
KAYNAKLAR	143
ÖZGEÇMİŞ	147
EKLER	148

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kisaltmalar

T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W_0	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
Wd	: Kuru polimerin ağırlığı
Ws	: Şişmiş polimerin ağırlığı
BTESO	: 1,8-(bistrietoksisilil) oktan
CBR	: cis-polibütadien kauçuğu
CPOSi	: Çapraz bağlı poliortosilikatlar
dak	: Dakika
DCM	: Diklorometan
DMF	: N,N-dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DVB	: Divinilbenzen
EHA	: 2-etilhekzil akrilat
EPDM	: Etilen-propilen-dien terpolimeri
$FeCl_3/IDA$	: Demir üç klorür/iminodiasetik asit
LA	: Lauril akrilat
LMA	: Lauril metakrilat
MMA/BMA	: Metil metakrilat/bütil metakrilat
OTES	: n-oktiltri etosisilan
PCL	: Poli(kaprolakton) diol
PETA	: Pentaeritritol tetra akrilat
PIB	: Bütil kauçuğu
PP	: Polipropilen
PPG	: Poli(propilen glikol)
PTAd	: Poli(tetrametilen adipat glikol)
PTMG	: Poli(tetrametilen eter glikol)
PU	: Poliüretan

SA	: Stearil akrilat
SBR	: Stiren-bütadien kauçuğu
TEOC	: Tetraetilortokarbonat
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TMCOL	: 2,2,6,6-tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol
TMCP	: 2,2,5,5-tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon
Unoxol TM	: 1,3-1,4-sikloheksandimetanol

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Çapraz bağlı polimerinin şişmesi.	3
2.2: Stiren-alkil akrilat esaslı absorbentlerin petrol absorbenti.	5
2.3: Polistiren (PS) reçinesinin yüzeyine poli(MMA-ko-PETEA-ko-BMA) bağlanarak absorbentin sentezlenmesi	6
2.4: Işığa duyarlı absorbentin ağ yapısı.	7
2.5: Poli(stearilakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) jelinin sentezi.	7
2.6: Kauçuktaki doymamış grupların kükürt monoklorür ile çapraz bağlanması.	8
2.7: EPDM kauçuk esaslı absorbentin sentezi.	9
2.8 Süperhidrofobik kapok fiberinin sentezi.	10
2.9: PU yüzeyine LMA'nın graft polimerizasyonu.	11
2.10 Çeşitli polioller içeren PU köpüğünün petrol şişmesi.	11
2.11: Pirinç samanlarının asetillenmesi.	12
2.12: Pirinç samanının CP MAS ¹³ C NMR spektrumu (a: modifiye edilmemiş, b: modifiye edilmiş).	13
2.13: Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar.	14
2.14: Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların sentezi.	15
2.15: Poli(ortokarbonatların şişme grafiği.	15
2.16: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların sentezi.	16
2.17: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların şişmesi.	16
2.18: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların DCM absorpsiyon kinetikleri.	17
2.19: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların DCM desorpsiyon kinetikleri.	17
2.20: Sikloheksandiol esaslı poli(ortosilikat)lar.	18
2.21: Sikloheksandiol içeren poliortosilikatların (a) absorpsiyon ve (b) desorpsiyon kinetiği.	19
2.22: Sikloheksandimetanol esaslı poli(ortosilikat)lar.	20
2.23: Sikloheksandimetanol esaslı poli(ortosilikat)ların THF absorblama-desorblama kinetikleri.	20

2.24:	Asit katalizörlü hidroliz.	21
2.25:	Asit katalizörlü kondenzasyon.	21
2.26:	Baz katalizörlü hidroliz.	22
2.27:	Baz katalizörlü kondenzasyon	22
3.1:	Bu tez kapsamında sentezlenen polimerlerin genel gösterimi.	25
3.2:	Pol A1 (1,5-pentandiol – TEOS) polimerinin sentezi.	25
3.3:	Pol A2 (1,6-hekzandiol-TEOS) polimerinin sentezi.	26
3.4:	Pol A3 (1,7-heptandiol-TEOS) polimerinin sentezi.	26
3.5:	Pol A4 (1,8-oktandiol-TEOS) polimerinin sentezi.	27
3.6:	Pol A5 (1,9-nonandiol-TEOS) polimerinin sentezi.	27
3.7:	Pol A6 (1,10-dekandiol-TEOS) polimerinin sentezi.	27
3.8:	Pol A7 (1,12-dodekandiol-TEOS) polimerinin sentezi.	28
3.9:	Pol B1 (1,5-pentandiol-OTES) polimerinin sentezi.	28
3.10:	Pol B2 (1,6-hekzandiol-OTES) polimerinin sentezi.	29
3.11:	Pol B3 (1,7-heptandiol-OTES) polimerinin sentezi.	29
3.12:	Pol B4 (1,8-oktandiol-OTES) polimerinin sentezi.	30
3.13:	Pol B5 (1,9-nonandiol-OTES) polimerinin sentezi.	30
3.14:	Pol B6 (1,10-dekandiol-OTES) polimerinin sentezi.	31
3.15:	Pol B7 (1,12-dodekandiol-OTES) polimerinin sentezi.	31
3.16:	Pol C1 (1,5-pentandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	32
3.17:	Pol C2 (1,6-hekzandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	32
3.18:	Pol C3 (1,7-heptandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	32
3.19:	Pol C4 (1,8-oktandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	33
3.20:	Pol C5 (1,9-nonandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	33
3.21:	Pol C6 (1,10-dekandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	34
3.22:	Pol C7 (1,12-dodekandiol-BTESO) polimerinin sentezi.	34
4.1:	1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) FTIR spektrumu.	37
4.2:	1,5-pentandiol-TEOS polimerinin (Pol A1) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	38
4.3:	1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	38
4.4:	1,5 pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) TGA eğrisi.	39
4.5:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) FTIR spektrumu.	40

4.6:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	40
4.7:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	41
4.8:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) TGA eğrisi.	41
4.9:	1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) FTIR spektrumu.	42
4.10:	1,7-heptandiol - TEOS polimerinin (Pol A3) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	42
4.11:	1,7-heptandiol - TEOS polimerinin (Pol A3) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	43
4.12:	1,7-heptandiol - TEOS polimerinin (Pol A3) TGA eğrisi.	43
4.13:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) FTIR spektrumu.	44
4.14:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	45
4.15:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	45
4.16:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) TGA eğrisi.	46
4.17:	1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) FTIR spektrumu.	47
4.18:	1,9-nonandiol -TEOS polimerinin (Pol A5) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	47
4.19:	1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) katı hal ^{29}Si NMR spektrumu.	48
4.20:	1,9-nanondiol – TEOS polimerinin (Pol A5) TGA eğrisi.	48
4.21:	1,10 dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) FTIR spektrumu.	49
4.22:	1,10 dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	49
4.23:	1,10-dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	50
4.24:	1,10-dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) TGA eğrisi.	50
4.25:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) FTIR spektrumu.	51
4.26:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	51
4.27:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) katı hal ^{29}Si	52

	CPMAS NMR spektrumu.	
4.28:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) TGA eğrisi.	52
4.29:	1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) FTIR spektrumu	53
4.30:	1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	54
4.31:	1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	54
4.32:	1,5 pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) TGA eğrisi	55
4.33:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) FTIR spektrumu.	55
4.34:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	56
4.35:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	56
4.36:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) TGA eğrisi.	57
4.37:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) FTIR spektrumu.	58
4.38:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	58
4.39:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	59
4.40:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) TGA eğrisi.	59
4.41:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) FTIR spektrumu.	60
4.42:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	60
4.43:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	61
4.44:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) TGA eğrisi.	61
4.45:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) FTIR spektrumu.	62
4.46:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	63
4.47:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	63
4.48:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) TGA eğrisi.	64
4.49:	1,10 dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) FTIR spektrumu.	64

4.50:	1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	65
4.51:	1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	65
4.52:	1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) TGA eğrisi.	66
4.53:	1,12-dodekandiol – OTES polimerinin (Pol B7) FTIR spektrumu.	67
4.54:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol B7) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	67
4.55:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol B7) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	68
4.56:	1,12-dodekandiol – OTES polimerinin (Pol B7) TGA eğrisi.	68
4.57:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) FTIR spektrumu.	69
4.58:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	70
4.59:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	70
4.60:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) TGA eğrisi.	71
4.61:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) FTIR spektrumu.	71
4.62:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	72
4.63:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	72
4.64:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) TGA eğrisi.	73
4.65:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) FTIR spektrumu.	73
4.66:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	74
4.67:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	74
4.68:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) TGA eğrisi.	75
4.69:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) FTIR spektrumu.	76
4.70:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	76
4.71:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) ^{29}Si CPMAS NMR	77

	spektrumu.	
4.72:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) TGA eğrisi.	77
4.73:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) FTIR spektrumu.	78
4.74:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	78
4.75:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	79
4.76:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) TGA eğrisi.	79
4.77:	1,10 dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) FTIR spektrumu.	80
4.78:	1,10 dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	80
4.79:	1,10 dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	81
4.80:	1,10-dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) TGA eğrisi.	81
4.81:	1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) FTIR spektrumu.	82
4.82:	1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	82
4.83:	1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	83
4.84:	1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) TGA eğrisi.	83
4.85:	1,5 pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) şişme grafiği.	84
4.86:	1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) absorbsiyon kinetiği.	85
4.87:	1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) desorbsiyon grafiği.	86
4.88:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) şişme grafiği.	86
4.89:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) absorbsiyon grafiği.	87
4.90:	1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) desorbsiyon grafiği.	87
4.91:	1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) şişme grafiği.	88
4.92:	1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) DCM absorbsiyon kinetiği.	89
4.93:	1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) desorbsiyon grafiği.	89
4.94:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) şişme grafiği.	90
4.95:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) absorbsiyon grafiği.	90
4.96:	1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) desorbsiyon grafiği.	91

4.97:	1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) şişme grafiği.	92
4.98:	1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) DCM şişme kinetiği.	92
4.99:	1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) desorbsiyon kinetiği	93
4.100:	1,10-dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) şişme grafiği.	93
4.101:	1,10-dekandiol - TEOS polimerinin (Pol A6) absorbsiyon grafiği.	94
4.102:	1,10-dodekandiol - TEOS polimerinin (Pol A6) desorbsiyon grafiği.	94
4.103:	1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) şişme grafiği.	95
4.104:	1,12-dodekandiol- TEOS polimerinin (Pol A7) absorbsiyon grafiği.	96
4.105:	1,12-dodekandiol- TEOS polimerinin (Pol A7) desorbsiyon grafiği.	96
4.106:	1,5 pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) şişme grafiği.	97
4.107:	1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) DCM absorblama kinetiği.	97
4.108:	1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) desorbsiyon grafiği.	98
4.109:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) şişme grafiği.	98
4.110:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) absorbsiyon grafiği.	99
4.111:	1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) desorbsiyon grafiği.	99
4.112:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) şişme grafiği.	100
4.113:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) DCM absorbsiyon kinetiği.	100
4.114:	1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) desorbsiyon grafiği.	101
4.115:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) şişme grafiği.	102
4.116:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) absorbsiyon grafiği.	102
4.117:	1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) desorbsiyon grafiği.	103
4.118:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) şişme grafiği.	103
4.119:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) şişme kinetiği.	104
4.120:	1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) desorbsiyon kinetiği.	104
4.121:	1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) şişme grafiği.	105
4.122:	1,10-dekandiol - OTES polimerinin (Pol B6) absorbsiyon grafiği.	106
4.123:	1,10-dodekandiol - OTES polimerinin (Pol B6) desorbsiyon grafiği.	106
4.124:	1,12-dodekandiol – OTES polimerinin (Pol B7) şişme grafiği.	107
4.125:	1,12-dodekandiol- OTES polimerinin (Pol B7) absorbsiyon grafiği.	107
4.126:	1,12-dodekandiol- OTES polimerinin (Pol B7) desorbsiyon grafiği.	108
4.127:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) şişme grafiği.	109

4.128:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) DCM absorbsiyon kinetiği.	109
4.129:	1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) desorbsiyon grafiği.	110
4.130:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) şişme grafiği.	110
4.131:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) absorbsiyon grafiği.	111
4.132:	1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) desorbsiyon grafiği.	111
4.133:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) şişme grafiği.	112
4.134:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) DCM absorbsiyon kinetiği.	112
4.135:	1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) desorbsiyon grafiği.	113
4.136:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) şişme grafiği.	113
4.137:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) absorbsiyon grafiği.	114
4.138:	1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) desorbsiyon grafiği.	114
4.139:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) şişme grafiği.	115
4.140:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) şişme kinetiği.	115
4.141:	1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) desorbsiyon kinetiği.	116
4.142:	1,10-dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) şişme grafiği.	117
4.143:	1,10-dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) absorbsiyon grafiği.	117
4.144:	1,10-dodekandiol - BTESO polimerinin (Pol C6) desorbsiyon grafiği.	118
4.145:	1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) şişme grafiği.	118
4.146:	1,12-dodekandiol- BTESO polimerinin (Pol C7) absorbsiyon grafiği.	119
4.147:	1,12-dodekandiol- BTESO polimerinin (Pol C7) desorbsiyon grafiği.	119
5.1:	Tez çalışmasında elde edilen polimerler	120
5.2:	A Serisi (TEOS içeren) polimerlerin reaksiyonu.	121
5.3:	Pol A1 polimerinin ağ yapısı.	122
5.4:	A serisi polimerlerin FTIR spektrumu.	122
5.5:	a) A serisi polimerlerin katı hal CPMAS ¹³ C NMR spektrumları, b) A serisi polimerlerinin katı hal CPMAS ²⁹ Si NMR spektrumları.	123
5.6:	A serisi polimerlerin TGA karşılaştırılması.	124
5.7:	A serisi polimerlerin solvent absorblama özellikleri.	125

5.8:	A serisi polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.	126
5.9:	A serisi polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri.	126
5.10:	Pol A5'in yeniden kullanım grafiği.	127
5.11:	B serisi (OTES içeren) polimerlerin reaksiyonu.	127
5.12:	Pol B1 polimerinin ağ yapısı.	128
5.13:	B serisi polimerlerin FTIR spektrumu.	129
5.14:	B serisi polimerlerin katı hal CPMAS ¹³ C NMR spektrumu.	129
5.15:	B serisi polimerlerin katı hal CPMAS ²⁹ Si NMR spektrumu.	130
5.16:	B serisi polimerlerin TGA eğrisi.	130
5.17:	B serisi polimerlerin şişme özelliği.	132
5.18:	B serisi polimerlerin benzin-dizel şişme özelliği.	132
5.19:	B serisi polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.	133
5.20:	B serisi polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri.	133
5.21:	Pol B6'nın yeniden kullanım grafiği.	134
5.22:	C serisi polimerlerin reaksiyonu.	134
5.23:	Pol C1 polimerinin ağ yapısı.	135
5.24:	C serisi polimerlerin FTIR spektrumu.	135
5.25:	C serisi polimerlerin katı hal CPMAS ¹³ C NMR spektrumu.	136
5.26:	C serisi polimerlerin katı hal CPMAS ²⁹ Si NMR spektrumu.	136
5.27:	C serisi polimerlerin TGA eğrisi.	137
5.28:	C serisi polimerlerin şişme özelliği.	138
5.29:	C serisi polimerlerin DCM absorblama kinetiği.	139
5.30:	C serisi polimerlerin DCM desorbsiyon kinetiği.	139
5.31:	Tez kapsamında sentezlenen organojellerin şişme grafiği.	140
5.32:	Polimerlerin lineer alifatik diol monomerine bağlı DCM şişmesi	141

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sikloheksandiol esaslı poli(ortosilikat)ların şişme özellikleri	19
3.1: Tez çalışmasında kullanılan monomerler ve özellikleri	23
3.2: Tez çalışmasında kullanılan solventler ve özellikleri	24
5.1 A serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı	124
5.2 B serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı	131
5.3 C serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı	137

1.GİRİŞ

Polimer kimyası açısından jeller; polimer zincirlerinden meydana gelen üç boyutlu ağ yapısı ile bunun içerisine giren solventlerin oluşturduğu sistemlere verilen genel addır. Jeller katıların sahip olduğu çoğu özellikleri yapısında barındırmakla beraber katılardan farklı olarak çözücü absorblayarak kuru haldeki boyutlarının çok üzerine çıkabilme yetenekleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı jellere “soft matter-yumuşak malzeme” denilmektedir [Osada and Gong, 1998]. Ayrıca jeller, yüksek deformasyonlara dayanabilme özelliğine sahiptirler ve bu özellik, kuru ve sert olan metaller, seramikler ve plastikler gibi çoğu endüstriyel katı maddelere göre ters bir durumdur [Osada et al. 2004]. Sahip olduğu bu üstün özelliklerinde dolayı jellerin bilimsel, endüstriyel, medikal, analitik ve çevre alanlarında uygulamaları giderek artmaktadır.

Jeller; absorbladığı solvante göre hidrojel ve organojel olarak ikiye ayrılır. Hidrofilik zincirlerden oluşan hidrojeller suyu, hidrofobik zincirlerden oluşan organojeller ise petrol, petrol türevi yakıtlar (benzin, dizel vb) ve organik solventleri absorblamaktadır.

Sulara dökülen petrol ve türevi yakıtlarla organik çözücüler çevreye ciddi zararlar vermektedir. Bu yüzden bu kirliliklerin hızlı ve etkin bir biçimde giderilip, temizlenmesi gerekmektedir. Giderim yöntemleri olarak; mekaniksel olarak toplama, batırma ajanları kullanma, bakteriler kullanma, yakma ve absorbent kullanımı verilebilir [Jang and Kim, 2000a]. (Bu yöntemlerin arasında absorbent kullanımı, etkin ve hızlı temizlemeye imkan sağlamasından dolayı önemlidir.) Bu yöntemlerden verimli, etkin ve hızlı temizle biçimi, absorbent kullanımıdır [Adebajo et al., 2003], [Jang and Kim, 2000a]. Organik kökenli kirlilikleri temizlenmesinde kullanılacak absorbentler organojellerdir.

Daha önce yapılan çalışmalarda çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların organik solvent absorbenti olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [Sonmez and Wudl, 2005], Karadag et al., 2011], [Yati et al., 2013]. Elde edilen çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar termal olarak kararlı olmalarının yanısıra, yüksek ve hızlı bir biçimde solvent absorblamaktadır. Aynı strateji; çapraz bağlı poli(ortosilikat)lar uygulanmış ve polimerler tetraetilortosilikat (TEOS) ile sikloheksandiol türevleri monomerlerle [Karadag et al., 2010] ve sikloheksandimetanol türevi monomerle [Sonmez et al., 2008], [Sonmez et al., 2011] inert atmosferde ve tek basamakta

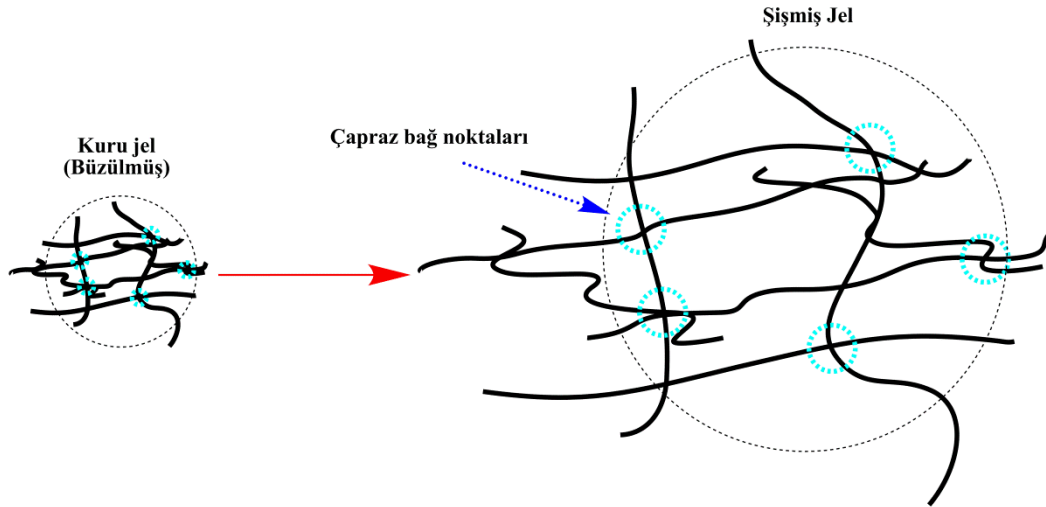
polikondenzasyonu ile elde edilmiştir. Tüm polimer hızlı ve yüksek oranda solvent kavrama kapasitesine sahiptir.

Bu tez çalışmasında ise; hidroksil fonksiyonuna sahip alifatik lineer diol monomerleri (1,5-pentandiol, 1,6-hekzandiol, 1,7-heptandiol, 1,8-oktandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-dekandiol ve 1,12-dodekandiol) ile etoksi silan türevi (tetraetil ortosilikat=TEOS, n-oktil trietoksi silan=OTES ve 1,8 bis(trietoksisilil) oktan)=BTESO monomerlerin kondenzasyonu ile çapraz bağlı polimerler elde edildi. Çapraz bağlayıcı olan etoksi silan türevi monomerlerini değiştirmek suretiyle, üç seri polimer grubu sentezlenmiştir. Tez çalışmasında organojeller lineer diol monomerlerinin; A serisinde TEOs, B serisinde OTES ve C serisinde BTESO ile reaksiyona girmesi ile elde edildi. Bu üç seri polimerlerin organik solventleri absorblama özellikleri ve şişme değerleri, serilerin kendi içlerinde ve birbiriyle karşılaştırıldı. Bunların sonucunda; alifatik lineer diol monomerlerin karbon sayısının değişmesi ve ayrıca etoksi silan monomerinin değişmesinin polimerlerin özelliklerine etkisi ve solvent absorpsiyonunun değişimi ayrıntılı olarak incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerik Jeller

Jel Latince “gelu” donma, soğuk, buz ve “gelatus” dondurulmuş, hareketsiz kelimelerinden türetilmiştir [Web 1]. Jeller kararlı hallerinde akma göstermeyen büyük kısmı sıvı olan çapraz bağlı sistemlerdir. Polimer jel esnek polimer zincirlerinden oluşan üç boyutlu bir ağ ve bu ağın boşluklarını dolduran bir akışkandan meydana gelmektedir. Sonuç itibariyle jeller en basit şekliyle katı ve sıvı olmak üzere iki kısımdan oluşan, katı-sıvı arasında özellik gösteren malzemelerdir. Çapraz bağlı polimerler esnek zincirler ile çapraz bağlanma noktalarının oluşturduğu bir ağ olarak düşünülebilir. Bu ağda, solvent ile şiştiği zaman hacim artışı ve çoğu zaman da orjinal halinin birkaç katı olarak bir büyüme gözlenir (Şekil 2.1). Bir polimerin şişmesi; çapraz bağlanma yoğunluğuna, polimerin elastikliğine, solvante ve sıcaklığa bağlıdır [Flory, 1953].



Şekil 2.1: Çapraz bağlı polimerinin şişmesi.

Polimer jeller çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılabilir [Osada et al., 2004]; kaynağına göre doğal jel, sentetik jel ve hibrit jel, şişme ortamına göre hidrojel ve organojel, çapraz bağ yapısına göre fiziksel jel ve kimyasal jel şeklindedir.

Polimerik jeller birçok alanda kullanılmakla beraber son yıllarda teknolojilerinde büyük ilerlemeler olmuştur. Çocuk bezleri, hijyenik pedler ve tarımsal alanlarda su tutucu olarak kullanılabilirler. Ayırma ajanı olarak sulara karışmış petrol ve organik kirliliklerinin giderilmesinde ve sudaki ağır metal

kirliliklerin temizlenmesinde kullanılabilir. Biyoteknoloji ve biyomedikal uygulamalarında; kontak lens, yara iyileştirmede, yapay deri olarak ve kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılmaktadır. Jeller ayrıca dış fiziksel etkenlere duyarlı hale getirilip, akıllı malzeme olarak birçok alanda da kullanılabilirler. [Osada and Gong, 1993], [Chaterji et al, 2007].

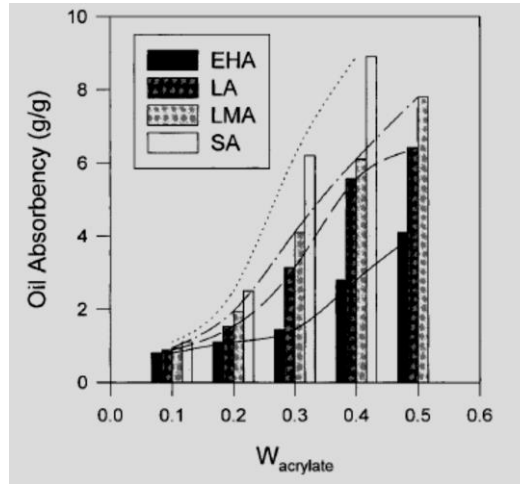
Ham petrolün denizlerde taşınması sırasında oluşabilecek kazalar, petrokimya tesisleri ve rafineri bölgelerindeki sızmalarla ekosisteme zararlar verilmekte, su kaynaklarına ciddi kirlenmeler oluşturmaktadır [Johnson et al., 1973], [Blumer and Hoult, 1969]. Zaman içerisinde denizlerde yayılan ve canlı hayatını olumsuz etkileyen bu kirliliklerin etkili bir biçimde temizlenmesi gerekmektedir. Bugüne kadar bu amaçla birçok yöntem denenmiştir. Bunlar arasında bakteriler kullanılarak temizleme, mekanik yollarla temizleme, yakma ile bertaraf etme, dispersant kullanımı, petrol çöktürme ajanları ile suyun dibine çöktürme ya da çeşitli materyallerle petrolü sudan çekme gibi yöntemler sıralanabilir [Fingas, 2000]. Bu yöntemlerin faydası yanında birçok dezavantajı vardır. Örneğin; gerektiği kadar iyi temizleyememe, uzun zaman harcanması, kullanılan temizleme ajanlarının depolanma zorluğu gibi birçok olumsuzluklar ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden sulara karışan bu kirliliklerin temizlenmesinde kullanılan en etkin ve hızlı yöntem polimerik absorbent kullanımıdır. Temizlenmesi amaçlanan madde organik esaslı olduğu için kullanılacak polimerik absorbent de hidrofobik karakterde olmalıdır. İyi bir polimerik absorbentin sahip olması gereken en önemli özellikler;

- hızlı şişme oranı
- yüksek solvent absorpsiyonu
- sudan daha az yoğun olması
- su üzerinden organik kirlilikleri iyi çekebilme özelliği
- rejenere edilebilirlik
- düşük maliyetli olması ve
- toksik etkisinin olmamasıdır [Teas et al., 2001], [Pelletier and Siron,1999], [Ceylan et al., 2009], [Jang and Kim, 2000a].

Bu tez çalışmasının amacı sulara karışan organik solvent kirliliklerinin temizlenmesinde kullanılabilecek organojellerin hazırlanması olduğu için aşağıda literatürde yer alan örnekler verilmiştir.

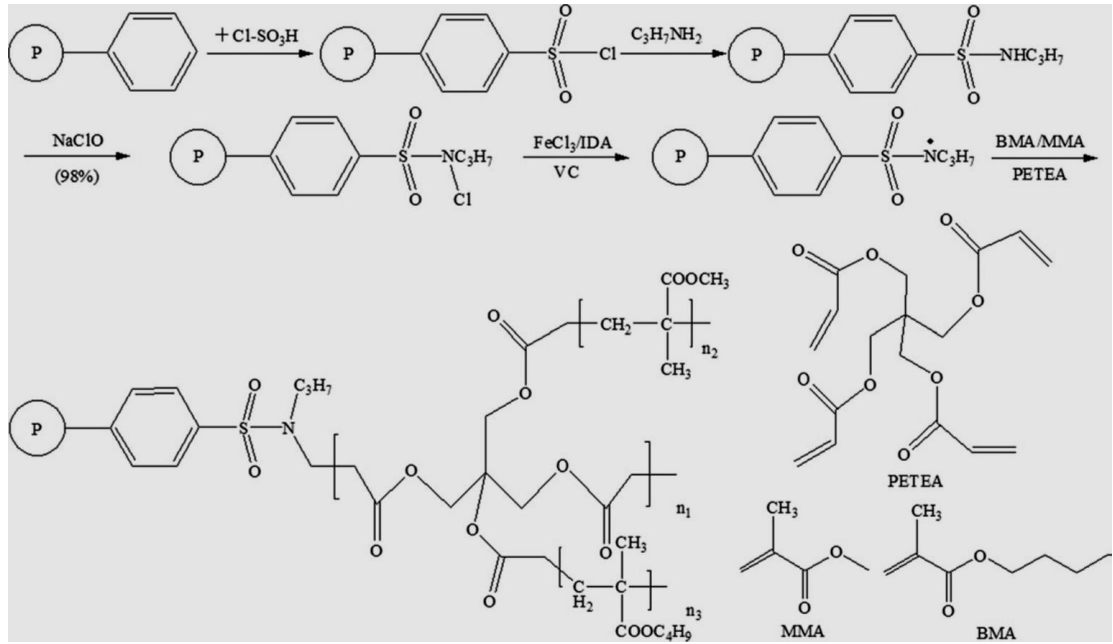
2.1.1. Alkil Akrilat-Strien Esaslı Absorbentler

2000 yılında Jang ve Kim, stiren ve çeşitli akrilat monomerlerini; 2-etilhekzil akrilat (EHA), lauril akrilat (LA), lauril metakrilat (LMA) ve stearil akrilat (SA) kullanarak bir dizi absorbent sentezlemişlerdir [Jang and Kim, 2000a]. Çalışmada çapraz bağlayıcı miktarı, başlatıcı derişimi, monomer derişimi, polimerizasyon sıcaklığı gibi etkilerin petrol absorpsiyonuna etkisi araştırılmış ve maksimum absorpsiyon için optimum koşullar rapor edilmiştir [Jang and Kim, 2000b]. Jellerdeki akrilat birimleri uzadıkça absorpsiyon artmakta ve sıralama SA>LMA>LA>EHA şeklinde olmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Stiren-alkil akrilat esaslı absorbentlerin petrol absorbenti.

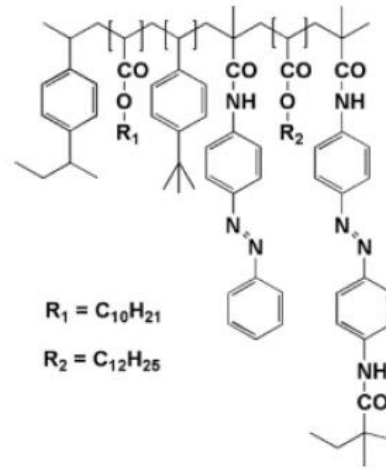
Liang ve arkadaşları N-klorosulfonamid destekli poli(stiren) reçinesini, metil metakrilat-bütıl metakrilat (MMA/BMA) monomerleriyle pentaeritritol tetra akrilat (PETEA) çapraz bağlayıcısını kullanarak absorbent elde etmişlerdir [Liang et al. 2013]. Absorbent sentezi sırasında demir (III) klorür/iminodiasetik asit (FeCl_3/IDA) katalizör olarak, L-askorbik asit indirgeme ajanı olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3). Elde edilen çapraz bağlı polimerin toluen absorpsiyon kapasitesi 21 g/g olarak bulunmuştur.



Şekil 2.3: Polistiren (PS) reçinesinin yüzeyine poli(MMA-ko-PETEA-ko-BMA) bağlanarak absorbentin sentezlenmesi.

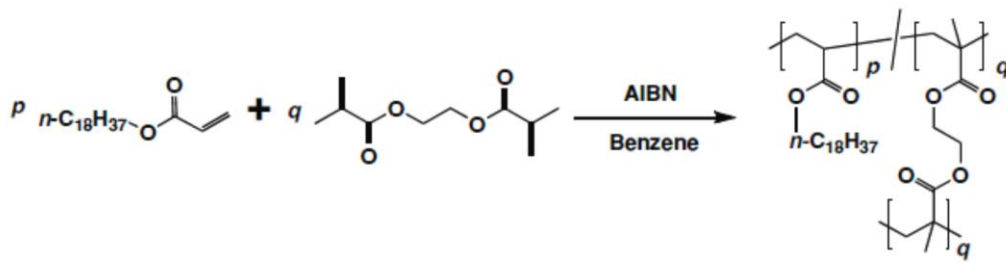
Metil metakrilat ile bütül metakrilat monomerlerini kullanarak, asılı (suspended) emülsiyon polimerizasyonu ile absorbent sentezi gerçekleştirilmiştir [Ji et al. 2011]. Komonomer oranı, başlatıcı, çapraz bağlayıcı, emülgatör, dispersant, karıştırma hızı gibi teknolojik parametreler incelenerek, yüksek absorpsiyona sahip polimerler sentezlenmiş ve toulende maksimum 17.6 g/g bulunmuştur.

2010 yılında Kulawardana ve Neckers; ışığa duyarlı bir çekirdek ve kabuğa sahip, hidrofobik petrol absorbenti sentezlemişlerdir. Bu çalışmada lauril akrilat, izodesil akrilat ve ter-bütülstiren monomer, 4-(metakrilamino)azobenzen ışığa duyarlı monomer ve bis(metakriloilamino)azobenzen ışığa duyarlı yüzey çapraz bağlayıcısı olarak kullanılmıştır (Şekil 2.4). Şişme derecelerine bakıldığında; toluende kuru ağırlığının 15 katına, kloroformda 19 katına ve diklorometanda 16 katına kadar şiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen absorbent karakteristik olarak hızlı ve ışığa duyarlı bir desorbsiyon göstermektedir [Kulawardana and Neckers, 2010].



Şekil 2.4: Işığa duyarlı absorbentin ağ yapısı.

Bir başka çalışmada; stearilakrilat (oktadekil akrilat) ile çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat monomeri kullanılarak radikalik kopolimerizasyonla jel elde edilmiştir (Şekil 2.5). Absorbentin bazı solventlerdeki şişme değerleri; dietileter (Q=12 g/g), tetrahidrofuran (Q=17 g/g), benzen (Q=21 g/g), toluen (Q=22 g/g), hekzan (Q=14 g/g), sikloheksan (Q=20 g/g) kloroformda (Q=35 g/g) olarak bulunmuştur. Absorbent daha polar solventlerde (dielektrik sabiti >10) şişme göstermemektedir. Örneğin; DMSO, etanol, metanol, izopropanol, 1-oktanol, aseton ve asetonitril gibi solventlerde şişme değeri 1'den düşüktür (Q<1 g/g) [Ohta et al. 2011].

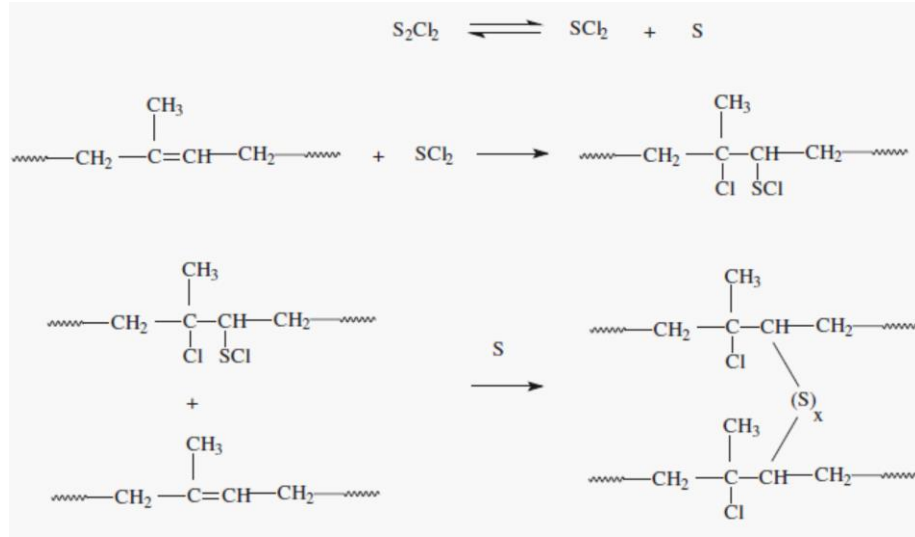


Şekil 2.5: Poli(stearilakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) jelinin sentezi.

2.1.2. Kauçuk Esaslı Absorbentler

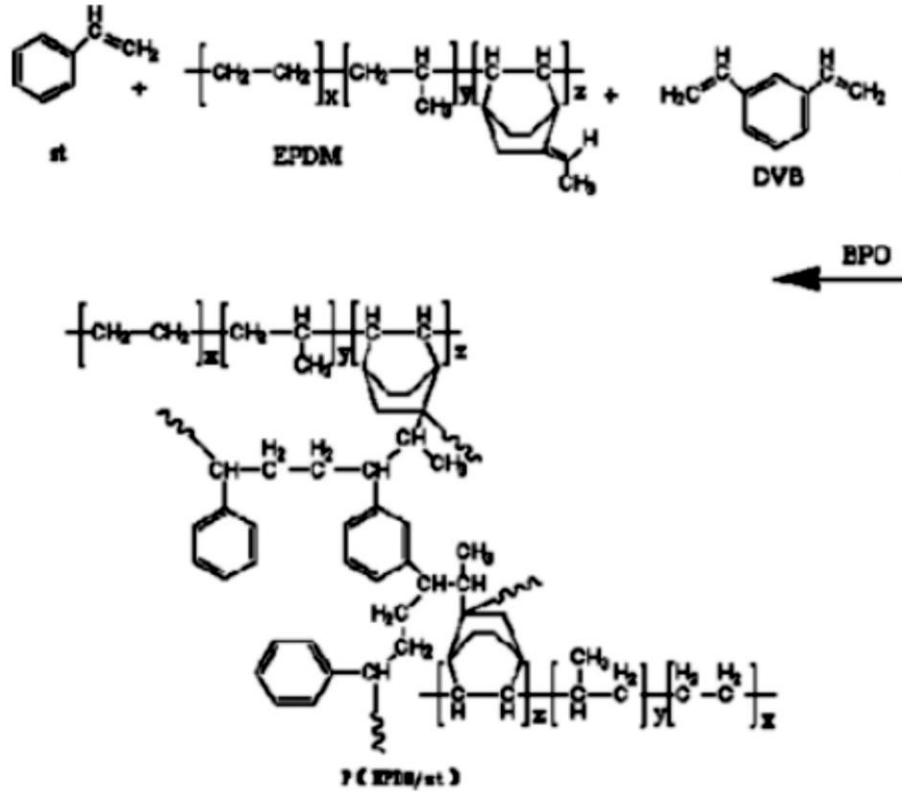
Karakutuk ve Okay bütıl kauçuğu (PIB), cis-polibütadien (CBR) ve stiren-bütadien kauçuklarını (SBR) soğuk vulkanizasyon yaparak kauçuk esaslı absorbent

malzeme sentezlemişlerdir [Karakutuk and Okay, 2010]. Çapraz bağlanma reaksiyonu kükürt monoklorürün donmuş çözeltilerde kauçuk zincirlerinin reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır (Şekil 2.6). Üç kauçuktan da elde edilen jeller makrogözenekli yapıda olduklarından dayanıklı (tough) ve esnektirler. Kauçuk esaslı absorbentler ham petrolü 33-38 g/g oranında absorblamaktadırlar.



Şekil 2.6: Kauçuktaki doymamış grupların kükürt monoklorür ile çapraz bağlanması.

EPDM kauçuğu (etilen-propilen-dien terpolimeri) esaslı absorbentler; benzoilperoksit başlatıcısı varlığında, stiren ve divinilbenzen kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Bu çalışmada; süspansiyon polimerizasyonu ile monomer oranı, çapraz bağlayıcı, başlatıcı miktarı, su oranı araştırılmıştır ve yüksek absorpsiyon için en uygun absorbentler sentezlenmiştir [Zhou and Chuai, 2010]. Bu çalışmada EPDM kauçuk esaslı absorbentlerin dizel içerisinde şişme davranışları incelenmiş ve en yüksek 11.5 g/g bulunmuştur.



Şekil 2.7: EPDM kauçuk esaslı absorbentin sentezi.

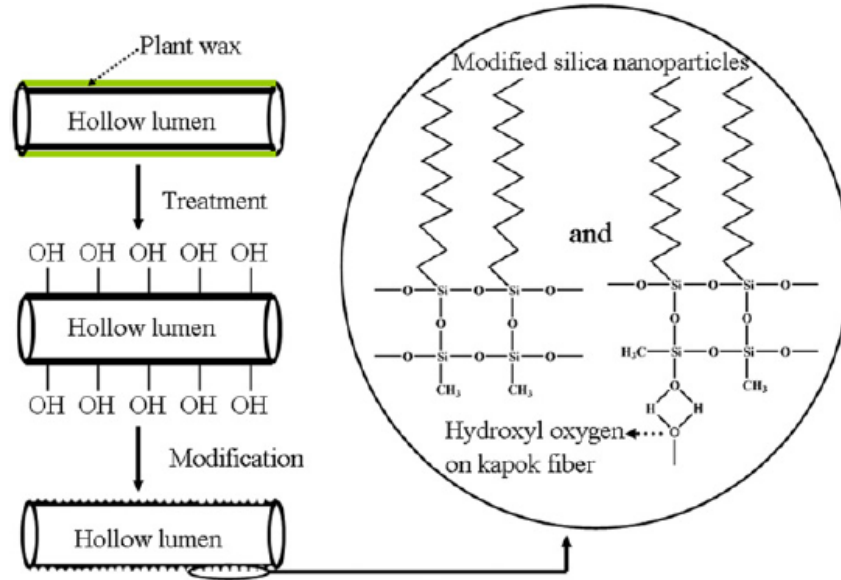
2.1.3. Lif Esaslı Absorbentler

Li ve Wei ticari polipropilen (PP) liflerini etilhekzil akrilat (EA) monomerini UV uyarma yöntemi ile graft olarak modifiye etmişlerdir. PP-graft-EA lif sorbenti ile su yüzeyinden 1,4-ksilen solventinin temizlenmesi araştırılmış ve absorbsiyona graftlama derecesi, pH, sıcaklık değişiminin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada 14-18 g/g civarında absorbsiyon gözlenilmekle beraber yeniden kullanımla ilgili bilgi verilmemiştir [Li and Wei., 2012].

Ticari poli(stiren) ve poli(vinil klorür) polimerleri 9/1 oranında THF/DMF karışımında çözülüp, elektrospin yöntemi ile lif esaslı absorbentler üretilmiştir [Zhu et al., 2011]. PS/PVC lifleri dizeli 38 g/g oranında absorblamaktadır.

2012 yılında Lin ve arkadaşları eletrospin tekniği ile nanogözenekli poli(stiren) liflerini sentelemişlerdir. Sentezlenen nanogözenekli poli(stiren) lif absorbenti motor yağını 113 g/g gibi yüksek bir oranda absorblamaktadır. Fakat bu çalışmada yeniden kullanımla ilgili bilgi verilmemiştir [Lin et al., 2012].

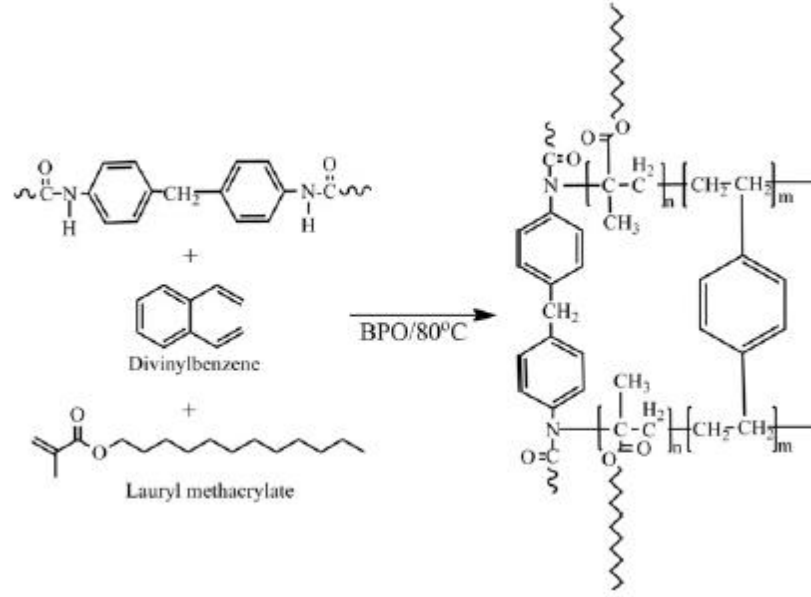
Sol-jel metoduyla kapok fiberlerin yüzeyi süperhidrofobik karakter kazandırılması ile absorbent elde edilmiştir [Wang et al., 2012]. Bunun için yüzeydeki OH grupları, dodekiltrimetoksisilan ile modifiye edilerek süperhidrofobik lifler sentezlenmiştir (Şekil 2.8). Bu çalışmada elde edilen lif esaslı absorbentler dizeli 50 g/g civarında absorblamaktadır.



Şekil 2.8: Süperhidrofobik kapok fiberinin sentezi.

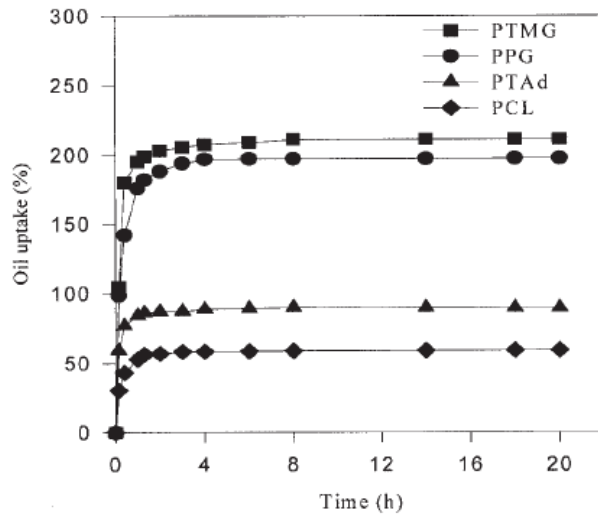
2.1.4. Köpük Esaslı Absorbentler

Petrol ve organik solvent absorbenti olarak poli(üretan) (PU) köpükler kullanılmaktadır. Ancak PU köpük; organik solventlerin yanında suyu da absorblamaktadır. Li ve arkadaşları bu sorunu çözmek için ticari PU köpüğünün yüzeyini hidrofobik modifikasyonla değiştirmişlerdir [Li et al., 2012]. PU köpük absorbentler, olefilik monomerler olarak lauril metakrilat (LMA) ve divinilbenzen (DVB) kullanılarak graft polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Şekil 2.9). Modifikasyon sonunda PU köpüklerin su absorpsiyonu %24-50 oranında azalırken, dizel absorpsiyonu %18-27 oranında artmıştır.



Şekil 2.9: PU yüzeyine LMA'nın graft polimerizasyonu.

2005 yılında Yang ve arkadaşları petrol absorbenti hazırlamak için PU köpüğünü polioller olarak aynı molekül ağırlığında; poli(propilen glikol) (PPG), poli(tetrametilen eter glikol) (PTMG), poli(tetrametilen adipat glikol) (PTAd), poli(kaprolakton) diol (PCL) polimerlerini kullanarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmadaki petroldeki şişme sonuçları Şekil 2.10'da verilmiştir. PU köpüğünü oluşturan polioller zincirlerinin şişme özelliğine etkisi $PCL < PTAd < PPG < PTMG$ şeklindedir. Zincirlerin hidrofobluğu arttıkça solvent kavrama oranı da artmaktadır [Yang et al., 2005].

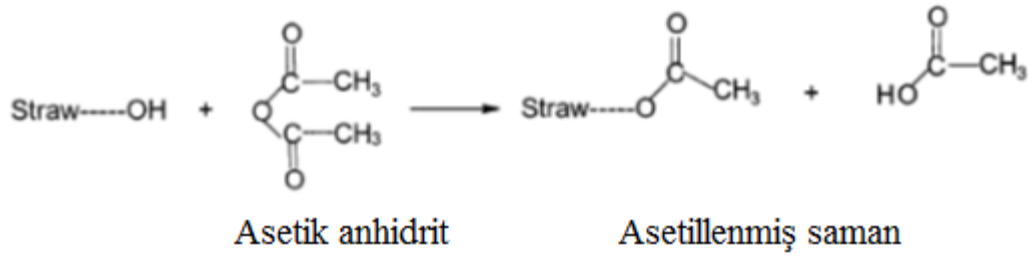


Şekil 2.10: Çeşitli polioller içeren PU köpüğünün petrol şişmesi.

2.1.5 Doğal absorbentler

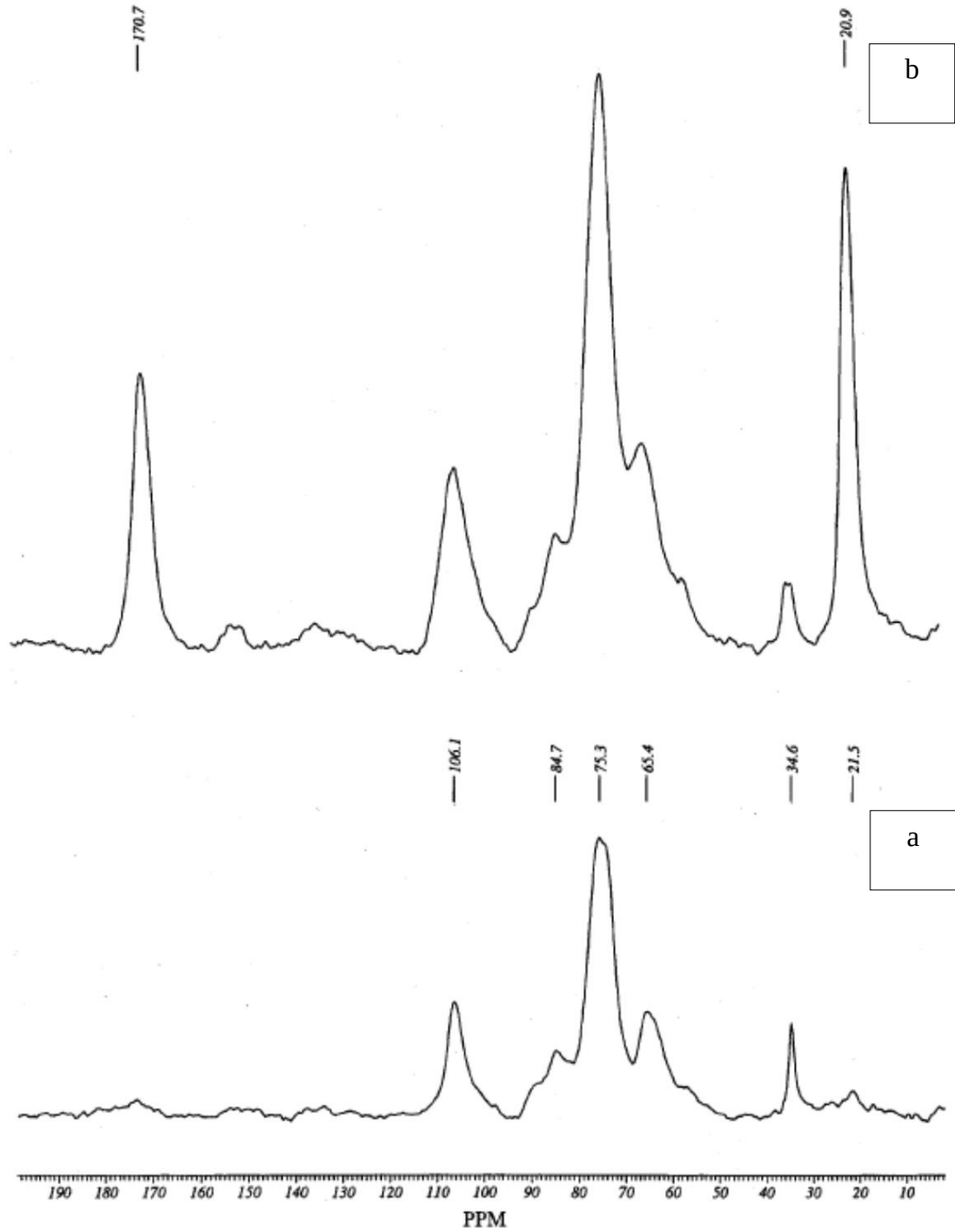
Doğal malzemeler ya oldukları gibi ya da modifiye edilerek absorbent olarak kullanılabilir. Pamuk, odun talaşı, mısır koçanı, yün lifleri, pirinç samanı vb. doğal maddeler petrol ve organik solvent absorbenti olarak kullanılabilir [Choi and Cloud., 1992; Adebajo and Frost., 2003].

2002 yılında Sun ve arkadaşları pirinç samanları asetik anhidritle muamele ederek, asetillenmiş saman elde etmişler (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Pirinç samanlarının asetillenmesi.

Bu çalışmadaki modifikasyon CP MAS ^{13}C NMR'ı ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.12). Modifiye edilen samanlarda 170.7 ppmde asetil grubunun karbonili ve 20.9 ppm'de de asetil grubun metilen karbonları gözlenilmiştir. Asetillenmiş samanın makine yağında absorpsiyonu ölçülmüş ve 16.8-24 g/g şeklinde bulunmuştur [Sun et al., 2002].

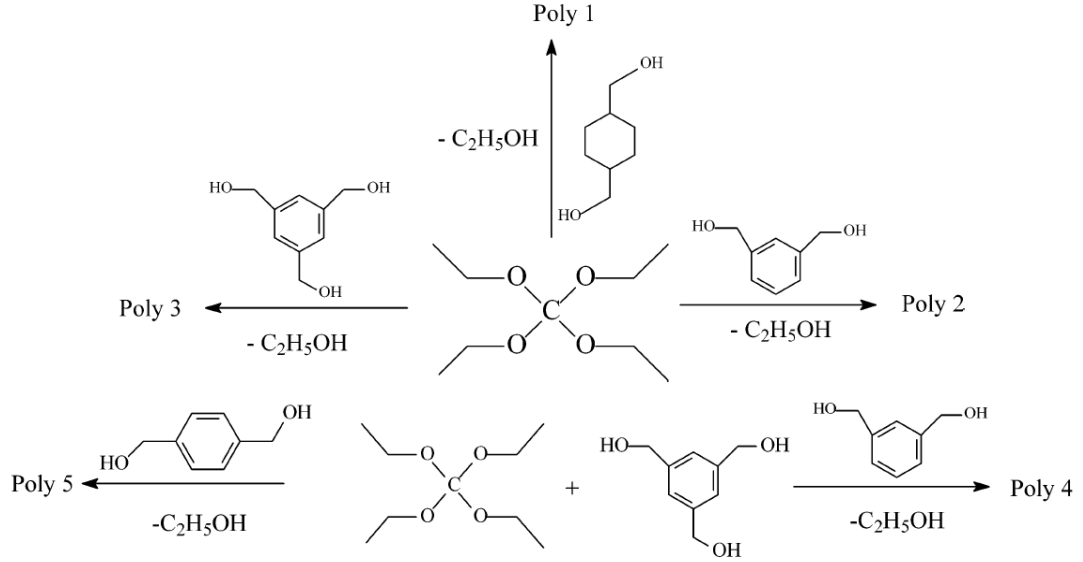


Şekil 2.12: Pirinç samanının CP MAS ^{13}C NMR spektrumu (a: modifiye edilmemiş, b: modifiye edilmiş).

2.1.6. Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar

2005 yılında Sonmez ve Wudl çeşitli hidroksil fonksiyonlu monomerlerle ile tetraetilortokarbonat'ın (TEOC) kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyonu ile çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Elde edilen polimerler

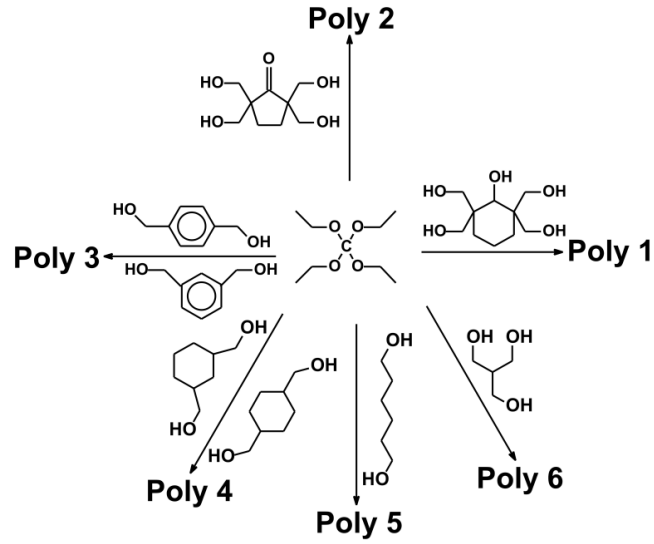
organik solventlerde çözünmezken, bu solventleri absorblayıp, şişme özelliğine sahiptir.



Şekil 2.13: Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar.

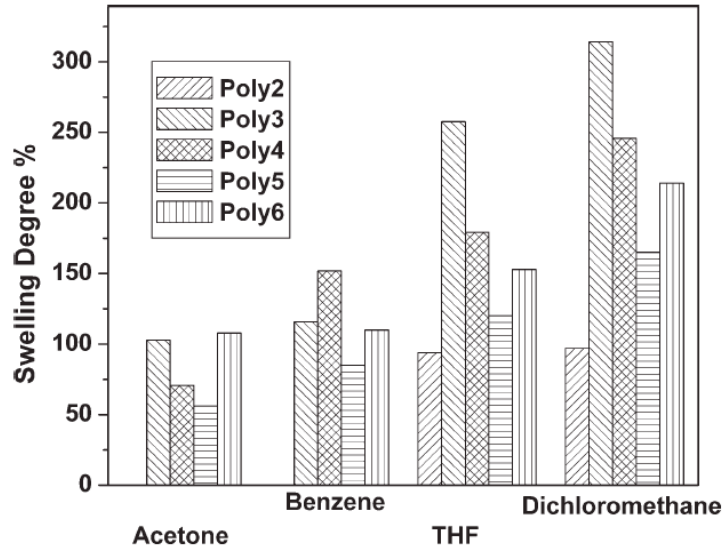
Sentezlenen poli(ortokarbonat) absorbentleri dikloroetan, diklorometan, THF, aseton gibi organik solventlerde ve petrol kökenli yakıtlarda şişme özellikleri incelenmiştir. Polimerler en çok THF solventini absorbladıkları için bu solvente kinetik çalışma yapılmış. Absorbsiyon kinetiği sonucunda polimerler çok hızlı bir şekilde solventi absorblamaktadırlar [Sonmez and Wudl, 2005].

2011 yılında Karadag ve arkadaşları, TEOC monomeriyle hidroksil gruplarına sahip monomerlerin (2,2,6,6-tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL), 2,2,5,5-tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP), 1,3-1,4-benzendimetanol, 1,3-1,4-sikloheksandimetanol (UnoxolTM), 1,6-hekzandiol, 2-(hidroksimetil) 1,3-propandiol) reaksiyonundan çapraz bağlı poli(ortokarbonat) polimerleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.14).



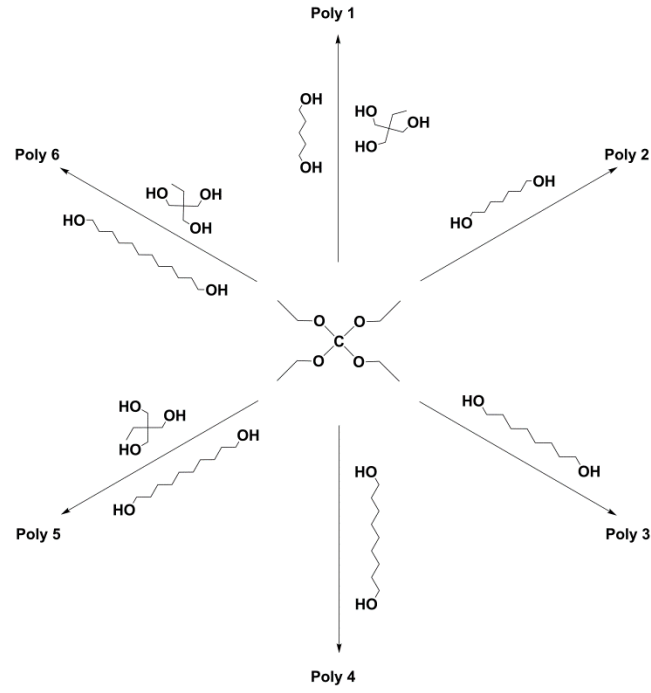
Şekil 2.14: Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların sentezi.

Sentezlenen bütün polimerler tetrahidrofuran, diklorometan, benzen ve aseton gibi bilinen organik solventlerde çözünmez iken, Pol 1 dışında hepsi bu solventlerde şişebilmektedir. Pol 1'in şişmemesinde yapısındaki tetrakis monomerinin hidroksil fonksiyonları etkili olmaktadır. Şekil 2.15'de polimerlerin şişme grafiği gösterilmektedir [Karadag et al., 2011].



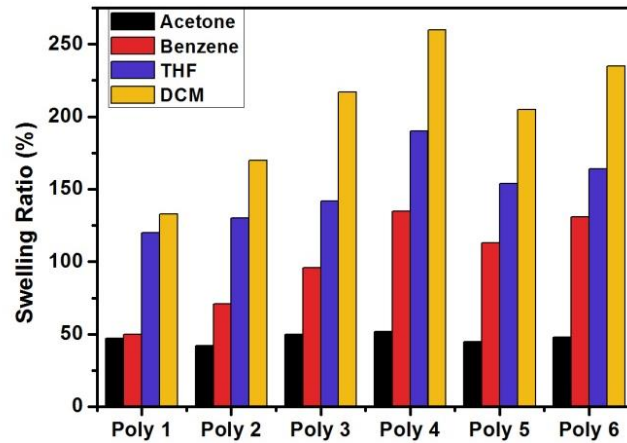
Şekil 2.15: Poli(ortokarbonatların şişme grafiği.

Bir başka çalışmada da TEOC monomeri lineer alifatik diollerle reaksiyona uğratarak çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.16).



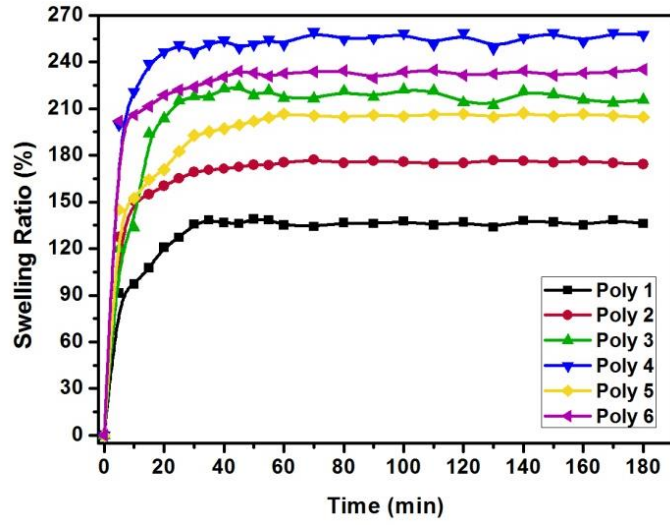
Şekil 2.16: Lineer alifatik diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların sentezi.

Bu çalışmada sentezlenen polimerler DCM, THF, benzen ve aseton solventlerinde şişme davranışları incelenmiştir [Yati et al. 2013]. Şekil 2.17’de şişme grafiği incelendiğinde polimer en fazla DCM’de en az da aseton solventinde şişme göstermektedir. Çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların şişme özelliğinin, polimeri oluşturan lineer diollerdeki karbon sayısına bağlı olduğu ve monomer uzadıkça şişmenin de arttığı gözlemlenmiştir. Lineer dioldeki karbon sayısının artması çapraz bağlı yapı içindeki gözeneklerin hacimlerini arttıracığından şişmenin de beklendiği gibi artmaktadır.



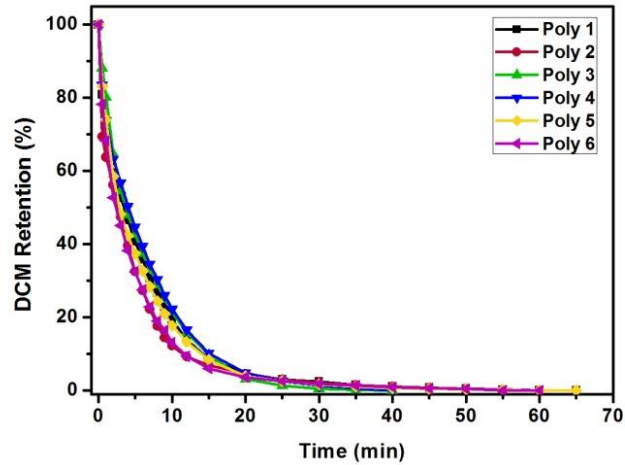
Şekil 2.17: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların sentezi.

Polimerlerin absorpsiyon kinetikleri DCM solventinde incelenmiştir (Şekil 2.18). Polimerler çok hızlı bir şekilde maksimum kapasitelerine ulaşmaktadır.



Şekil 2.18: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların DCM absorpsiyon kinetikleri.

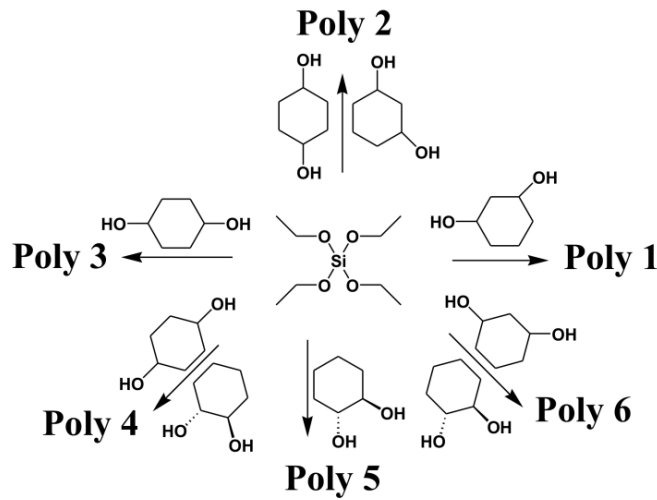
Şekil 2.19'daki desorpsiyon kinetiği incelerseniz; hazırlanan tüm polimerler hızlı bir şekilde absorbladıkları solventi yine hızlı bir şekilde geri bırakmaktadır. Bu da polimerlerin yeniden kullanımı için önemli bir parametre olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.19: Lineer diol esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)ların DCM desorpsiyon kinetikleri.

2.1.7. Çapraz bağlı poli(ortosilikat)lar

Sikloheksandiol türevleriyle (1,4-sikloheksandiol, 1,3-sikloheksandiol ve 1,2-sikloheksandiol) tetraetilortasilikatın (TEOS) kondenzasyon reaksiyonu ile bir seri polimer elde edilmiş ve bu çapraz bağlı poliortosilikatların (CPOSi) organik solvent absorpsiyon özellikleri incelenmiştir [Karadag et al. 2010]. Elde edilen polimerlerin termal stabilitelerinin yüksek olduğu ve organik solvent absorbenti olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen en yüksek absorpsiyon değeri tetrahidrofuran absorpsiyonu için 1,3-sikloheksandiol ve 1,4-sikloheksandiol monomerlerinin TEOS ile çapraz bağlanmasıyla elde edilen polimer için %165 olarak bulunmuştur. Şekil 2.20’de bu çalışmada sentezlenen polimerlerin sentezi verilmiştir.



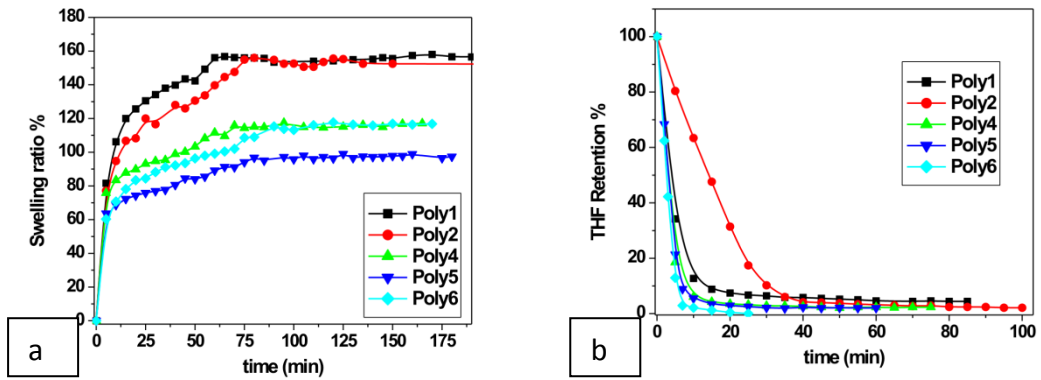
Şekil 2.20: Sikloheksandiol esaslı poli(ortosilikat)lar.

Polimerlerin şişme değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir. Sentezlenen polimerlerin en fazla absorbladığı solvent THF’dir. En fazla şişme özelliğine sahip polimerler Poly 1 ve Poly 2’dir. Poly 2 1,3 sikloheksandiol-1,4 sikloheksandiol karışımı ile TEOS kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Poly 3’ün şişme göstermeyip (1,4 sikloheksandiol – TEOS), Poly 2’in yüksek oranda şişme göstermesi; polimerik yapıya cis-trans 1,3 sikloheksandiolün girmesiyle açıklanabilir. Yapıya giren 1,3 sikloheksandiol, ağ yapının esnekliğini arttırıcı etki yaparak çapraz bağ zincirlerinin içine solvent moleküllerinin kolayca difüzlenmesini sağlamaktadır.

Tablo 2.1: Sikloheksandiol esaslı poli(ortosilikat)ların şişme değerleri.

Solventler	Poly 1	Poly 2	Poly 4	Poly 5	Poly 6
THF	155	165	116	100	115
Diklorometan	108	121	110	98	115
Benzen	85	114	80	87	84
Aseton	85	68	73	72	76

Şekil 2.21’de polimerlerin THF solventindeki absorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde, polimerlerin kısa sürede maksimum solvent absorpsiyonuna ulaştığı görülmektedir. Örneğin, Pol 1; 5. dakikada kapasitesinin %82’sine ulaşmakta, maksimum absorpsiyonuna ise 60 dakikada ulaşmaktadır.

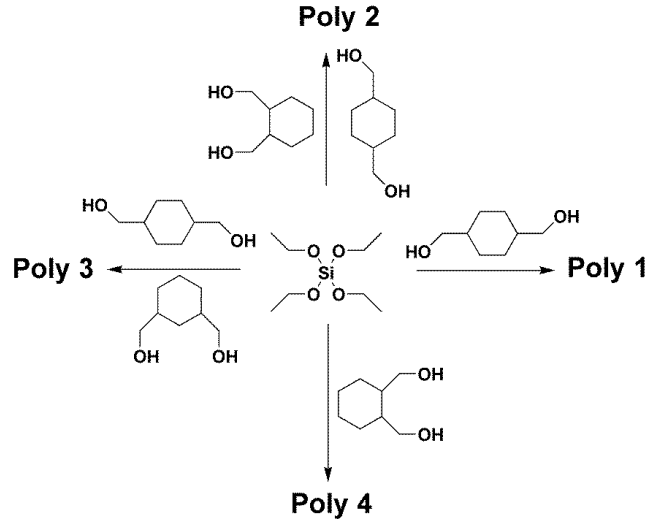


Şekil 2.21: Sikloheksandiol içeren poliortosilikatların (a) absorpsiyon ve (b) desorpsiyon kinetiği.

Polimerlerin desorpsiyon kinetiği incelendiğinde (Şekil 2.21-b); polimerlerin ortalama olarak 20-25 dakikada absorbladığı solventin hemen hemen tamamını geri bıraktığı görülmektedir. Polimerlerin absorbladığı solventi hızlı bir şekilde geri bırakması rejenere edilebilirliğinin de bir göstergesidir.

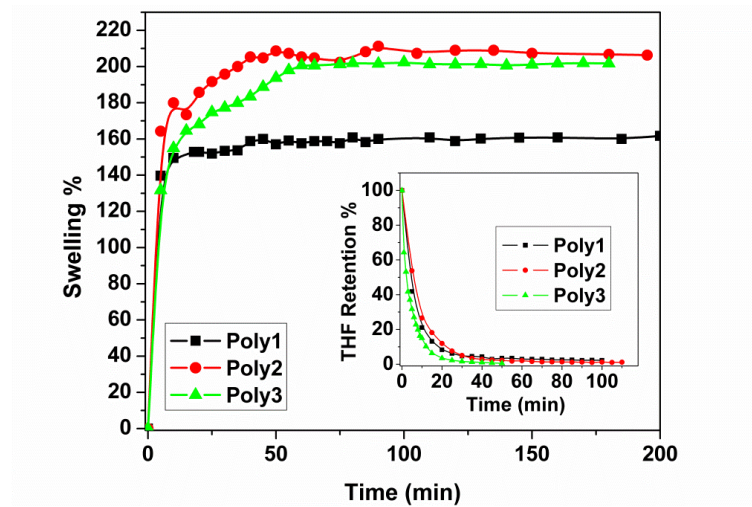
Bir başka çalışmada ise; farklı sikloheksandimetanol türevlerini TEOS ile çapraz bağlayarak bir dizi çapraz bağlı poliortosilikatlar sentezlenmiş ve bu polimerlerin sentezinde kullanılan hidroksil fonksiyonlu monomerin yapısal

farklılığının organik çözücü absorblama kapasitesine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 2.22’de bu çalışmada sentezlenen polimerlerin polimerizasyon şeması verilmiştir [Sonmez et al. 2011]. 1,4-siklohekzandimetanol ve 1,2-siklohekzandimetanol monomerleri ve TEOS’tan elde edilen polimer (Poly 2) için diklorometan absorpsiyon kapasitesi %205 olarak bulunmuştur.



Şekil 2.22: Siklohekzandimetanol esaslı poli(ortosilikat)lar.

Şekil 2.23’de ise; bu çalışmada kullanılan polimerlerin solvent absorblama-desorblama kinetiği verilmiştir. Şişme grafiği incelendiğinde; polimerlerin maksimum kapasitelerine hızlı bir şekilde ulaştığı ve ayrıca absorbladıkları solventi de yine hızlı bir şekilde bıraktıkları gözlenmektedir.

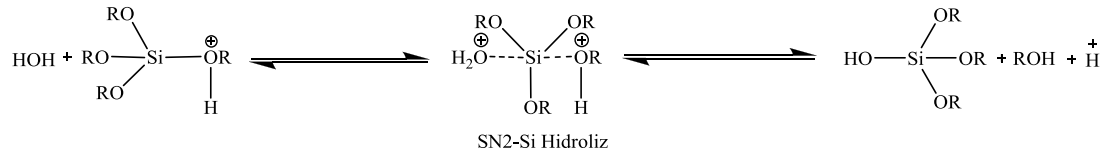


Şekil 2.23: Siklohekzandimetanol esaslı poli(ortosilikat)ların THF absorblama-desorblama kinetikleri.

TEOS çapraz bağlayıcı ajanı ile yapılan çalışmalarda; sikloheksandiol [Karadag et al. 2010] yerine sikloheksandimetanol [Sonmez et al. 2011] kullanılması durumunda sadece bir birim alkil grubunun artışı ile organik absorpsiyon kapasitesinin %22 artarak %200 değerlerine çıktığı gözlenmiştir.

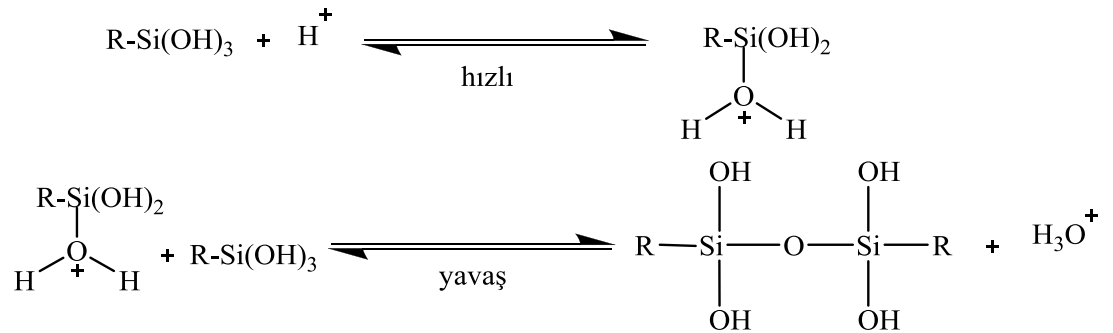
2.2. Reaksiyon Mekanizması

Bu tez kapsamında kullanılan etoksi silan monomerleri, sol-jel prosesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sol-jel reaksiyonu çözelti ortamında, asit veya baz katalizörlüğünde meydana gelmektedir. Etoksi silan içeren monomerler önce S_N2 mekanizmasıyla hidroliz olmakta, daha sonra monomerlerin kendi üzerinde hidrolizle oluşan reaktif grupların kondenzasyonu ile ağ yapısı oluşmaktadır. Şekil 2.24'de asit katalizörlü ortamda hidroliz reaksiyonu verilmiştir [Deiters et al., 1987a],[Deiters et al., 1987b], [Corriu et al., 1980].



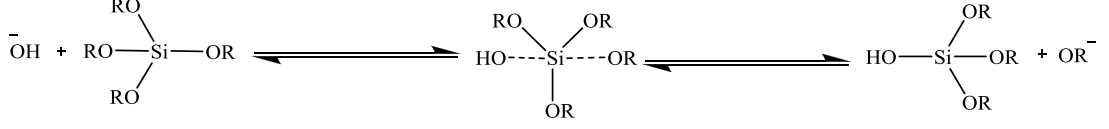
Şekil 2.24: Asit katalizörlü hidroliz.

Hidroliz reaksiyonundan ardı sıra gelen asit katalizörlü kondenzasyon reaksiyonu Şekil 2.25'de verilmiştir.



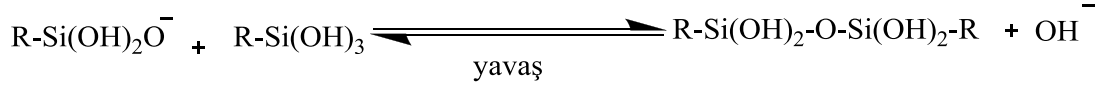
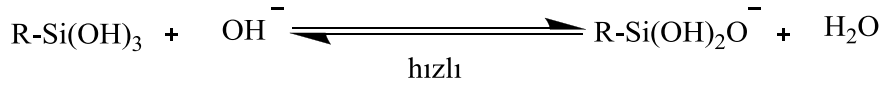
Şekil 2.25: Asit katalizörlü kondenzasyon.

Şekil 2.26'da gösterilen baz katalizörlü hidroliz reaksiyonu da S_N2 mekanizması üzerinden yürümektedir [Deiters et al., 1987b], [Brinker and Scherer, 1989].



Şekil 2.26: Baz katalizörlü hidroliz.

Şekil 2.27'de baz katalizörlü kondenzasyon reaksiyonu verilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda ağ yapı oluşmaktadır.



Şekil 2.27: Baz katalizörlü kondenzasyon.

3. DENEYSEL KISIM

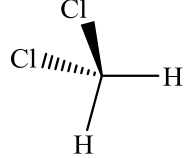
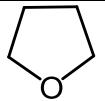
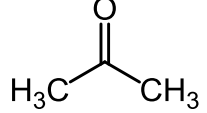
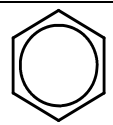
3.1. Kullanılan Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan monomerler ve özellikleri Tablo 3.1’de ve şişme testlerinde kullanılan solventler ve özellikleri ise Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan monomerler ve özellikleri.

No	Monomerin Adı ve Firması	Yapısı	EN (°C)	KN (°C)	Görünüş
1	1,5-pentandiol (Aldrich)		----	242	Renksiz sıvı
2	1,6-hekzandiol (Aldrich)		38-42	250	Beyaz yapışkan viskoz katımsı
3	1,7-heptandiol (Aldrich)		17	261-263	Renksiz viskoz sıvı
4	1,8-oktandiol (Fluka)		57-61	172	Beyaz toz katı
5	1,9-nanondiol (Aldrich)		45-47	177	Beyaz kristal
6	1,10-dekandiol (Aldrich)		72-75	170	Beyaz iri parçalı katı
7	1,12-dodekandiol (Aldrich)		79-81	189	Beyaz toz
8	Tetraetilortosilikat (TEOS) (Aldrich)		----	168	Renksiz sıvı
9	n-oktiltrietoksi silan (A. Aesar)		<-40	265	Renksiz sıvı
10	1,8-bis(trietoksi silil) oktan (Gelest)		<0	172	Renksiz sıvı

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan solventler ve özellikleri.

Solvent	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Özgül ağırlık (g/cm ³)	EN (°C)	KN (°C)	Dielektrik sabiti	Formülü
Diklorometan	85	1.326	-95	40	9.1	
Tetrahidrofuran	72	0.888	-109	66	7.6	
Aseton	58	0.790	-95	56	20.6	
Benzen	78	0,879	5.5	80	2.28	

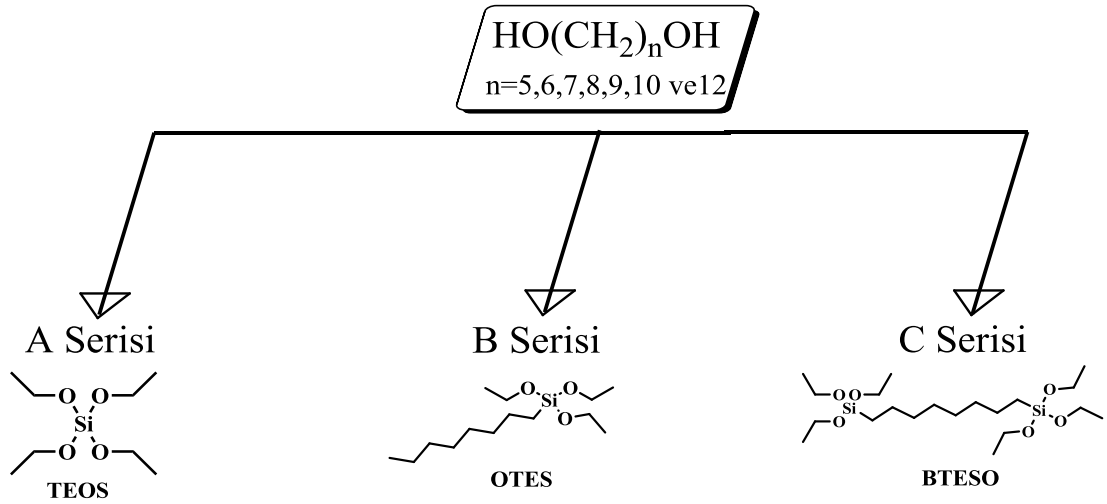
3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen polimerlerin katı hal ¹³C ve ²⁹Si CPMAS NMR'ları Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB cihazında ölçülmüştür. Polimerlerin FTIR spektrumları Perkin–Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi ile alınmıştır. Polimerlerin DSC analizleri Mettler Toledo cihazında, azot atmosferinde, 10/dk ısıtma/soğutma hızında alınmıştır. Termogravimetrik analiz ise azot gazı akışı altında, 25⁰C'den 900⁰C'ye kadar ve 10/dk ısıtma hızında ölçülmüştür. Şişme testlerinde polimer-solvent etkileşimini artırmak için çalkalayıcı (Innova 2000/ Platform Shaker) kullanılmıştır. Şişme testinde kullanılan kâğıt ise: Filter Paper, quantitative, Grade 391, mavi banttır. Ayrıca basınca dayanıklı reaksiyon kapları ve çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

3.3. Polimerlerin Sentezlenmesi

Tez çalışmasında kullanılan hidroksil grubu içeren alifatik lineer dioller ile, etoksisilan grupları içeren monomerler Tablo 3.1'de verilmiştir. Tez kapsamında

polimerler 3 seri olarak sentezlenmiştir. Lineer alifatik diollerin, çapraz bağlayıcı olarak TEOS ile reaksiyonundan A serisi polimerler, n-oktil trietoksisilan (OTES) ile reaksiyonundan B serisindeki polimerler ve 1,8-bis(trietoksi silil) oktan ile reaksiyonundan C serisindeki polimerler sentezlenmiştir. Şekil 3.1’de elde edilen polimerler ile ilgili toplu reaksiyon şeması verilmektedir.

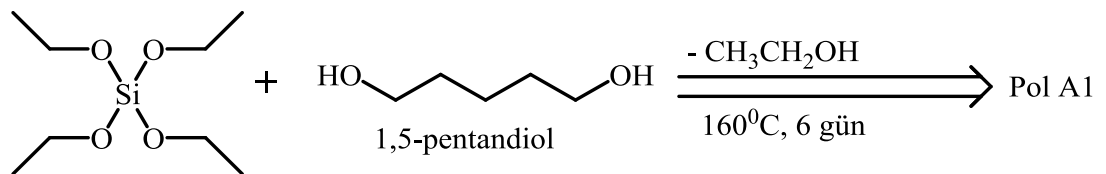


Şekil 3.1: Bu tez kapsamında sentezlenen polimerlerin genel gösterimi.

3.3.1. A Serisi Polimerlerin Sentezi

A serisinde tetraetil ortosilikat (TEOS) çapraz bağlayıcısı kullanılarak; Pol A1 (1,5-pentandiol-TEOS), Pol A2 (1,6-hekzandiol-TEOS), Pol A3 (1,7-heptandiol-TEOS), Pol A4 (1,8-oktandiol-TEOS), Pol A5 (1,9-nonandiol-TEOS), Pol A6 (1,10-dekandiol-TEOS) ve Pol A7 (1,12-dodekandiol-TEOS) polimerleri sentezlenmiştir.

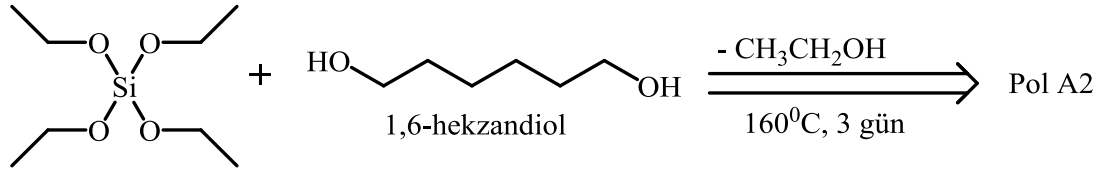
3.3.1.1. 1,5-Pentandiol - TEOS (Pol A1) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.2: Pol A1 (1,5-pentandiol – TEOS) polimerinin sentezi.

0.63 g (6.04 mmol) 1,5-pentandiol ile 0.67 mL TEOS (18.1 mmol) argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 160⁰C'de 6 gün reaksiyon vermesi için bekletildi. Bu süre sonunda şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve eterde yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.41 g).

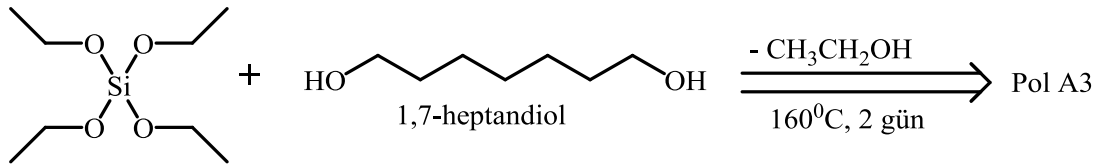
3.3.1.2. 1,6-Hekzandiol - TEOS (Pol A2) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.3: Pol A2 (1,6-hekzandiol-TEOS) polimerinin sentezi.

1.11 g (9.46 mmol) 1,6-hekzandiol ile 1.05 mL (4.73 mmol) TEOS argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160⁰C'de 3 gün devam ettirildi. Şeffaf ve renksiz polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve eter ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (1.11 g).

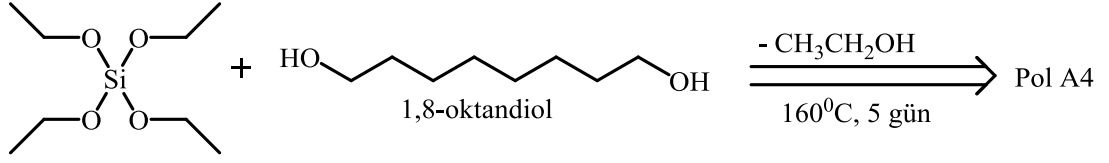
3.3.1.3. 1,7-Heptandiol - TEOS (Pol A3) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.4: Pol A3 (1,7-heptandiol-TEOS) polimerinin sentezi.

0.75 g (5.66 mmol) 1,7-heptandiol ile 0.63 mL (2.83 mmol) TEOS, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 160⁰C'de 2 gün reaksiyon vermesi için bekletildi. Çok açık sarı, camsı ve şeffaf polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve eterde yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.53 g).

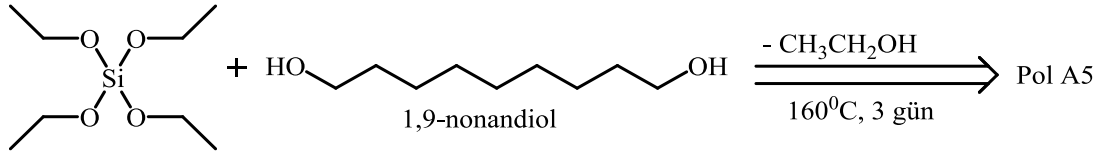
3.3.1.4. 1,8-Oktandiol - TEOS (Pol A4) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.5: Pol A4 (1,8-oktandiol-TEOS) polimerinin sentezi.

0.64 g (4.36 mmol) 1,8-oktandiol ile 0.48 mL (2.18 mmol) TEOS, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160°C'de 5 gün devam ettirildi. Elde edilen şeffaf, camsı ve renksiz polimer sırasıyla su, etanol ve eterde yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (0.58 g).

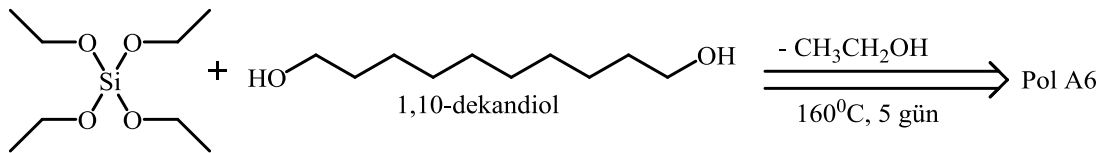
3.3.1.5. 1,9-Nonandiol - TEOS (Pol A5) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.6: Pol A5 (1,9-nonandiol-TEOS) polimerinin sentezi.

0.75 g 1,9-nonandiol (4.68 mmol) ile 0.52 mL TEOS (2.34 mmol) argon gazı varlığında, basınca dayanıklı kaba alınarak reaksiyon başlatıldı. 160°C yağ banyosunda 3 gün sonra şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Sentezlenen polimer su, etanol ve eterde yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (0.54 g).

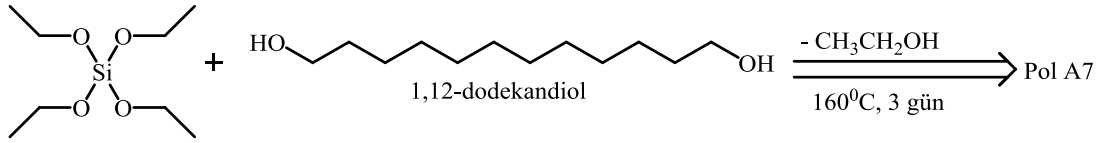
3.3.1.6. 1,10-Dekandiol - TEOS (Pol A6) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.7: Pol A6 (1,10-dekandiol-TEOS) polimerinin sentezi.

0.55 g 1,10-dekandiol (3.16 mmol) ile 0.35 mL TEOS (1.58 mmol) argon atmosferinde basınca dayanıklı kaba alınarak, sıcaklığı 160⁰C olan silikon yağ banyosuna daldırıldı ve 5 gün sonra jelleşme gözlenildikten sonra reaksiyon kesildi. Şeffaf ve renksiz olarak elde edilen polimer sırasıyla su, etanol, dietileter ve diklorometan yıkandıktan sonra polimer vakum etüvünde kurutuldu (0.37 g).

3.3.1.7. 1,12-Dodekandiol - TEOS (Pol A7) Polimerinin Sentezi



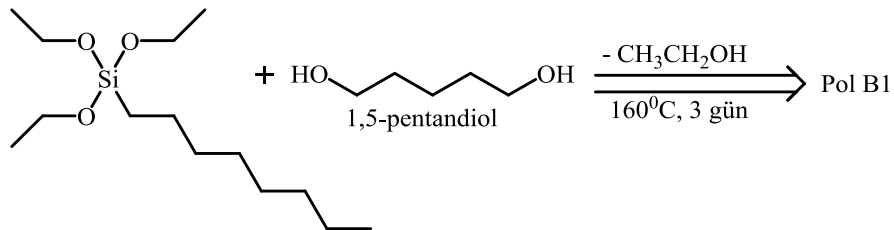
Şekil 3.8: Pol A7 (1,12-dodekandiol-TEOS) polimerinin sentezi.

0.69 g 1,12-dodekandiol (3.42 mmol) ile 0.38 mL TEOS (1.71 mmol), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160⁰C'de 3 gün devam ettirildi ve şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Su, etanol, eter ve diklorometanda yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu (0.55 g).

3.3.2. B Serisi Polimerlerin Sentezi

B serisinde n-oktil trietoksisilan (OTES) çapraz bağlayıcısı kullanılarak; Pol B1 (1,5-pentandiol-OTES), Pol B2 (1,6-hekzandiol-OTES), Pol B3 (1,7-heptandiol-OTES), Pol B4 (1,8-oktandiol-OTES), Pol B5 (1,9-nonandiol-OTES), Pol B6 (1,10-dekandiol-OTES) ve Pol B7 (1,12-dodekandiol-OTES) polimerleri sentezlenmiştir.

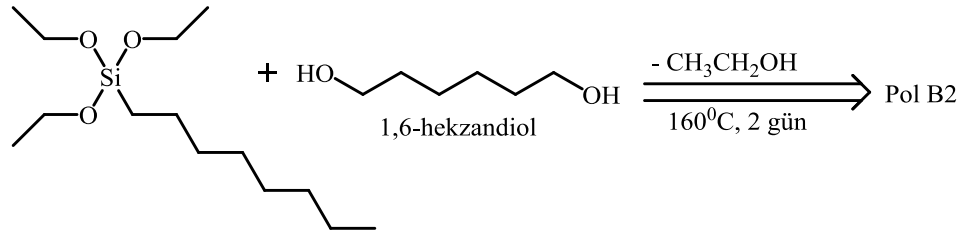
3.3.2.1. 1,5-Pentandiol - OTES (Pol B1) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.9: Pol B1 (1,5-pentandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.47 g (4.49 mmol) 1,5-pentandiol ile 0.94 mL (2.99 mmol) OTES argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160⁰C'de 3 gün devam ettirildi. Şeffaf ve renksiz polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.59 g).

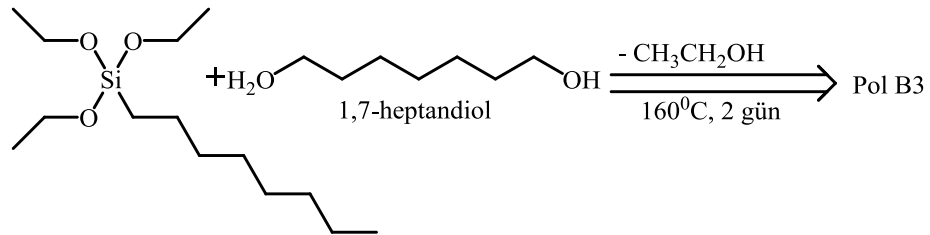
3.3.2.2. 1,6-Hekzandiol - OTES (Pol B2) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.10: Pol B2 (1,6-hekzandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.67 g (5.7 mmol) 1,6-hekzandiol ile 1.2 mL OTES (3.8 mmol) argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 160⁰C'de 2 gün reaksiyon vermesi için bekletildi. Bu süre sonunda şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve aseton yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (1.0 g).

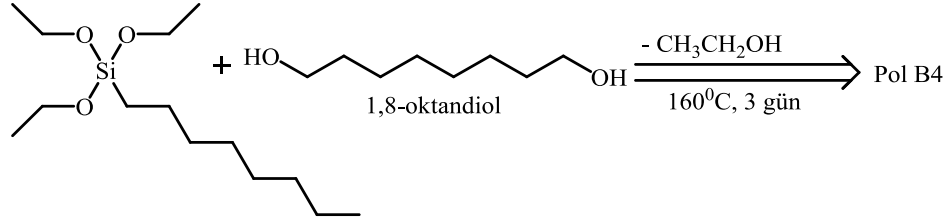
3.3.2.3. 1,7-Heptandiol - OTES (Pol B3) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.11: Pol B3 (1,7-heptandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.66 g (5 mmol) 1,7-heptandiol ile 1.1 mL (3.33 mmol) OTES, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 160⁰C'de ve 2 gün reaksiyon vermesi için bekletildi. Çok açık sarı, camsı ve şeffaf polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve eterde yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (1.1 g).

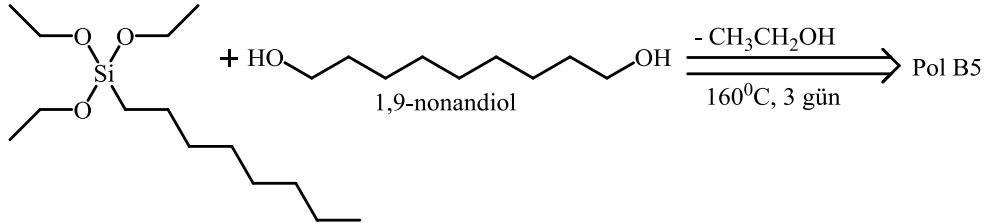
3.3.2.4. 1,8-Oktandiol - OTES (Pol B4) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.12: Pol B4 (1,8-oktandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.63 g 1,8-oktandiol (4.28 mmol) ile 0.9 mL OTES (2.85 mmol) argon atmosferinde basınca dayanıklı kaba alınarak, sıcaklığı 160°C olan silikon yağ banyosuna daldırıldı ve 3 gün sonra jelleşme gözlenildikten sonra reaksiyon kesildi. Şeffaf ve renksiz olarak elde edilen polimer su, etanol ve aseton sırasıyla yıkandıktan sonra polimer vakum etüvünde kurutuldu (0.82 g).

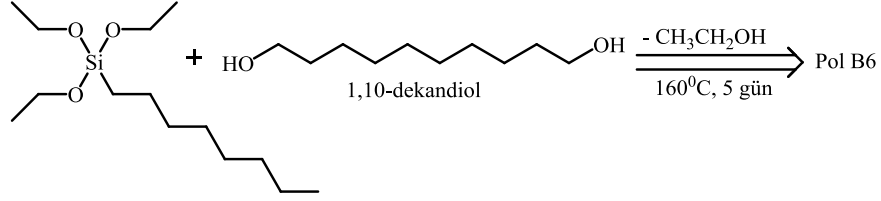
3.3.2.5. 1,9-Nonandiol - OTES (Pol B5) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.13: Pol B5 (1,9-nonandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.54 g 1,9-nonandiol (3.38 mmol) ile 0.71 mL OTES (2.25 mmol), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160°C 'de 3 gün devam ettirildi. Su, etanol, aseton yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu ve 0.71 gram şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi

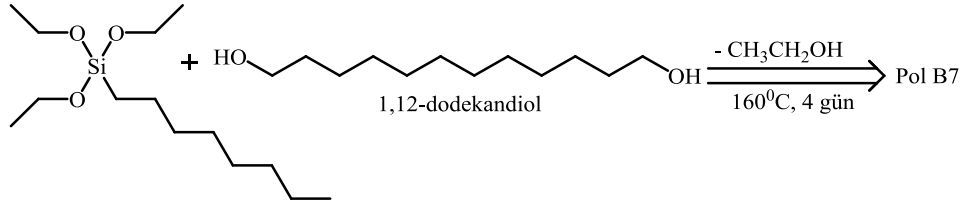
3.3.2.6. 1,10-Dekandiol - OTES (Pol B6) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.14: Pol B6 (1,10-dekandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.63 gr (3.57 mmol) 1,10-dekandiol ile 0.75 mL (2.38 mmol) OTES, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160°C 'de 5 gün devam ettirildi. Elde edilen şeffaf, camsı ve renksiz polimer sırasıyla su, etanol ve asetonda yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu ($m=0.62$ g).

3.3.2.7. 1,12-Dodekandiol - OTES (Pol B7) Polimerinin Sentezi



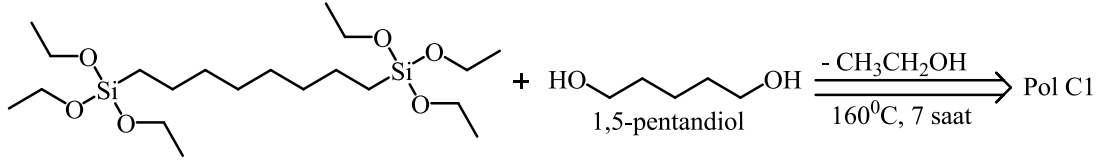
Şekil 3.15: Pol B7 (1,12-dodekandiol-OTES) polimerinin sentezi.

0.5 g 1,12-dodekandiol (2.47 mmol) ile 0.52 mL OTES (1.65 mmol), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160°C 'de 4 gün devam ettirildi ve 0.5 gram şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Su, etanol, asetonda yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.3. C Serisi Polimerlerin Sentezi

1,8-bistrietoksisilil oktan (BTESO) çapraz bağlayıcısı kullanılarak yapılan C serisi polimerleri; Pol C1 (1,5-pentandiol- BTESO), Pol C2 (1,6-hekzandiol- BTESO), Pol C3 (1,7-heptandiol- BTESO), Pol C4 (1,8-oktandiol- BTESO), Pol C5 (1,9-nonandiol- BTESO), Pol C6 (1,10-dekandiol- BTESO) ve Pol C7 (1,12-dodekandiol- BTESO) şeklindedir.

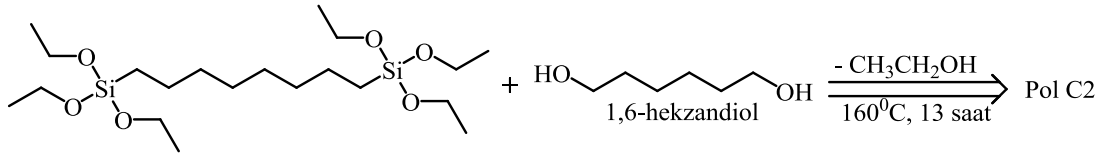
3.3.3.1. 1,5-Pentandiol - BTESO (Pol C1) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.16: Pol C1 (1,5-pentandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g (4.8 mmol) 1,5-pentandiol ile 0.76 mL (1.6 mmol) BTESO argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160°C 'de 7 saat devam ettirildi. Şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.63 g).

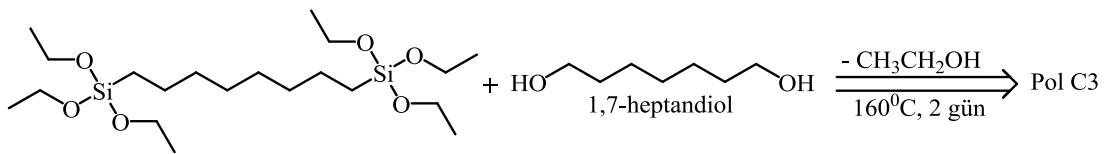
3.3.3.2. 1,6-Hekzandiol - BTESO (Pol C2) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.17: Pol C2 (1,6-hekzandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g (4.23 mmol) 1,6-hekzandiol ile 0.67 mL BTESO (1.41 mmol) argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 160°C 'de 13 saat reaksiyon devam ettirildi. Bu süre sonunda şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.41 g).

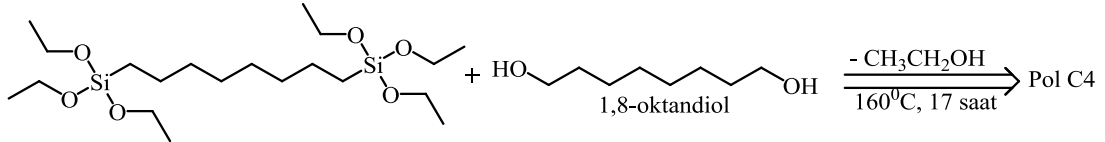
3.3.3.3. 1,7-Heptandiol - BTESO (Pol C3) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.18: Pol C3 (1,7-heptandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g (3.78 mmol) 1,7-heptandiol ile 0.6 mL (1.26 mmol) BTESO, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 160⁰C'de reaksiyon 2 gün devam ettirildi. Çok açık sarı, camsı ve şeffaf polimer elde edildi. Polimer su, etanol ve eterde yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.51 g).

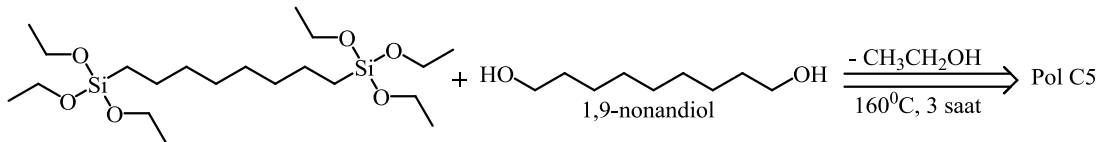
3.3.3.4. 1,8-Oktandiol - BTESO (Pol C4) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.19: Pol C4 (1,8-oktandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g 1,8-oktandiol (3.42 mmol) ile 0.54 mL BTESO (1.14 mmol) argon atmosferinde basınca dayanıklı kaba alınarak, sıcaklığı 160⁰C olan silikon yağ banyosuna daldırıldı ve 17 saat sonra jelleşme gözlenildikten sonra reaksiyon kesildi. Şeffaf ve renksiz olarak elde edilen polimer sırasıyla su, etanol ve aseton yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu (0.54 g).

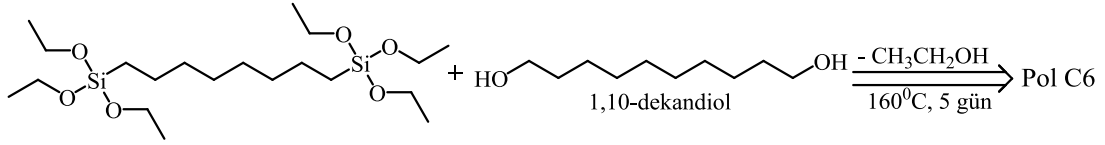
3.3.3.5. 1,9-Nonandiol - BTESO (Pol C5) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.20: Pol C5 (1,9-nonandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g 1,9-nonandiol (3.12 mmol) ile 0.49 mL BTESO (1.04 mmol), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160⁰C'de 3 saat devam ettirildi ve şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Su, etanol, aseton da yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu (0.63 g).

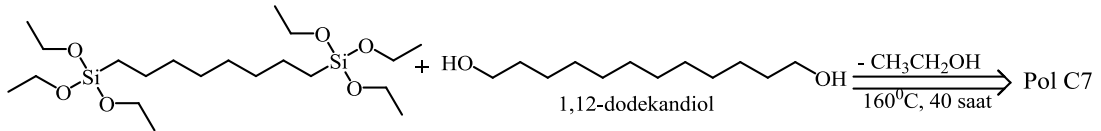
3.3.3.6. 1,10-Dekandiol - BTESO (Pol C6) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.21: Pol C6 (1,10-dekandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g (2.87 mmol) 1,10-dekandiol ile 0.45 mL (0.96 mmol) BTESO, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160⁰C’de 5 gün devam ettirildi. Elde edilen şeffaf, camsı ve renksiz polimer sırasıyla su, etanol ve asetonunda yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu (m=0.49 g).

3.3.3.7. 1,12-Dodekandiol - BTESO (Pol C7) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.22: Pol C7 (1,12-dodekandiol-BTESO) polimerinin sentezi.

0.5 g 1,12-dodekandiol (2.47 mmol) ile 0.39 mL BTESO (0.82 mmol), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 160⁰C’de 40 saat devam ettirildi ve şeffaf, renksiz ve camsı polimer elde edildi. Su, etanol, asetonunda yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu (0.43 g).

3.4. Sentezlenen Polimerlerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Testleri, Absorbsiyon Kinetiği ve Desorbsiyon Kinetiği

3.4.1. Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması

Çapraz bağlı polimerlerin içerisinde çözünür fraksiyon olarak; ağ yapısına katılmamış polimer zincirleri ve reaksiyona girmemiş monomer kalıntıları bulunmaktadır. Polimerlerin şişme özelliklerini doğru ve güvenilir bir şekilde tespit etmek için öncelik olarak çözünür fraksiyonların giderilmesi gerekmektedir. Çözünür

fraksiyonlar uzaklaştırılması işlemi, polimer ağ yapısına zarar vermeyen ancak polimerin yüksek oranda şişme özelliği gösterdiği diklorometan ve tetrahidrofuran gibi organik çözücüler kullanılarak yapılmıştır.

Çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak işlemi için polimerler sürekli çalkalayıcıda 24, 48 veya 72 saat gibi sürelerle çözücü ile etkileşime bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra polimer süzülüp, oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulmuştur. Polimer içindeki çözünür fraksiyonun yüzdesini hesaplamak için aşağıda verilen formül kullanılmıştır. Buna göre başlangıçtaki miktarı belli olan polimer solvent içerisine bırakılarak ekstraksiyon başlatılmış ve belli süre sonunda çözünmeden kalan polimer üzerinden ağırlık hesaplaması yapıp, polimer kurutulup yeniden tartılmış ve çapraz bağlı polimere tutunmuş olan çözünür fraksiyon yüzdesi bulunmuştur [Atta, 2002].

$$\text{Çözünür fraksiyon (\%)} = \frac{(W_o - W)}{W_o} \times 100 \quad (3.1)$$

W_o = Ekstraksiyondan önceki kuru ağırlık

W = Ekstraksiyondan sonraki kuru ağırlık

3.4.2. Şişme Testleri

Çözünür fraksiyonları ekstraksiyonla giderilen polimerler, oda sıcaklığında sabit tartıma kadar vakum altında kurutuldu. Belirli miktar tartılan kuru polimerler, numaralı süzgeç kâğıdından yapılan torbaların içine konuldu. İçinde polimer bulunan torba, solvent içeren kavanozlara yerleştirildi. Polimer-çözücü etkileşimini artırmak amacıyla kavanozlar sürekli çalkalayıcıya alındı. Belirli sürelerde solvent içinden çıkarılan ve içinde polimer bulunan torbalar yüzeye yapışmış solvent fazlasının kâğıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Polimer şişme yüzdeleri, polimerlerde meydana gelen ağırlık artışından yararlanarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [Zhou et al., 2000].

$$\text{Şişme Yüzdesi \%} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (3.2)$$

W_s = Şişmiş polimerin ağırlığı

W_d = Kuru polimerin ağırlığı

3.4.3. Absorbsiyon Kinetiği

Absorbsiyon kinetiği polimerlerin en fazla şiştiği solventte, şişme testinde olduğu gibi yapıldı. İçerisine kuru polimer bulunan torba, solvent içeren kavanoza daldırıldı ve dengeye ulaşınca kadar 5-10 dakikada bir, dengeden sonra 10-15 dakikada bir kapalı bir sistemde ölçüm alınarak, absorbsiyon kinetiği incelendi.

3.4.4. Desorbsiyon Kinetiği

Desorbsiyon kinetiği polimerin en fazla şişme gösterdiği solvent ile absorbsiyon kinetiğinden hemen sonra yapıldı. Polimerin absorbladığı solventi zamana bağlı olarak açık havada geri bırakmasının ölçülmesi, dolayısıyla absorblanan solventin geri bırakılmasının ölçülmesi esasına dayanılarak gerçekleştirildi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

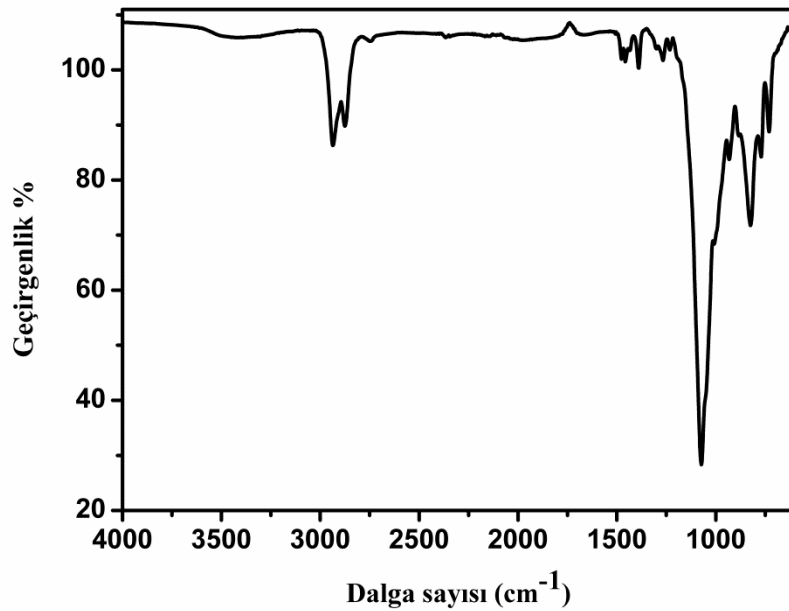
4.1. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ve elementel analiz ile termal özellikleri de TGA ile yapıldı.

4.1.1. A serisi Polimerlerin Karakterizasyonu

4.1.1.1. 1,5-Pentandiol - TEOS (Pol A1) Polimerinin Karakterizasyonu

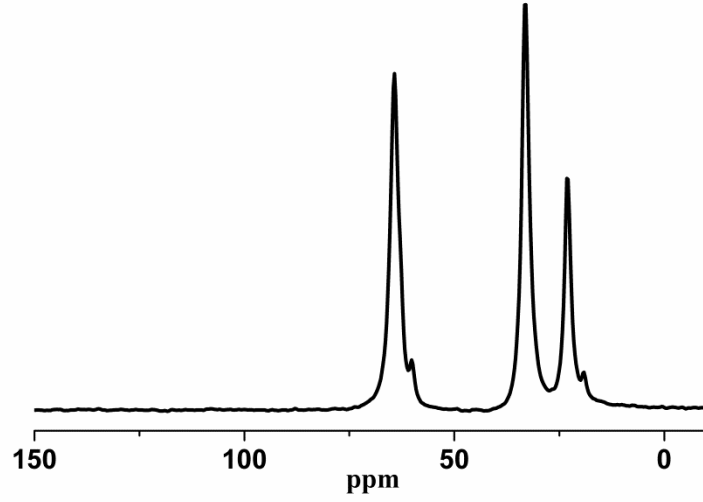
Şekil 4.1’de Pol A1’e ait FTIR spektrumu verilmiştir. Pol A1’in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1); 2937 ve 2874 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1074 cm^{-1} ’de Si-O-C titreşimleri, aynı zamanda 828 cm^{-1} ’de Si-O-CH gerilmesi görülmektedir.



Şekil 4.1: 1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) FTIR spektrumu.

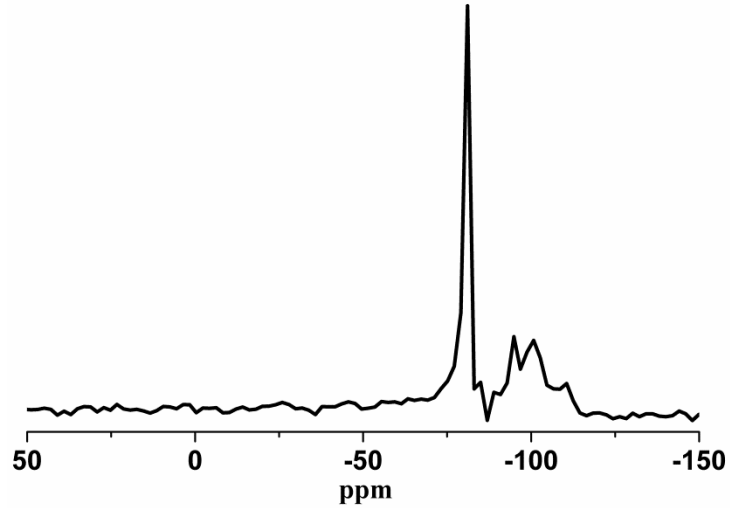
Şekil 4.2’de Pol A1’e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 64.3 ppm’deki pik $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 33.0 ppm’deki

-CH₂-CH₂-O-Si grubundaki karbonlara, 23 ppm'deki pikler ise -CH₂-CH₂- karbonlarına aittir.



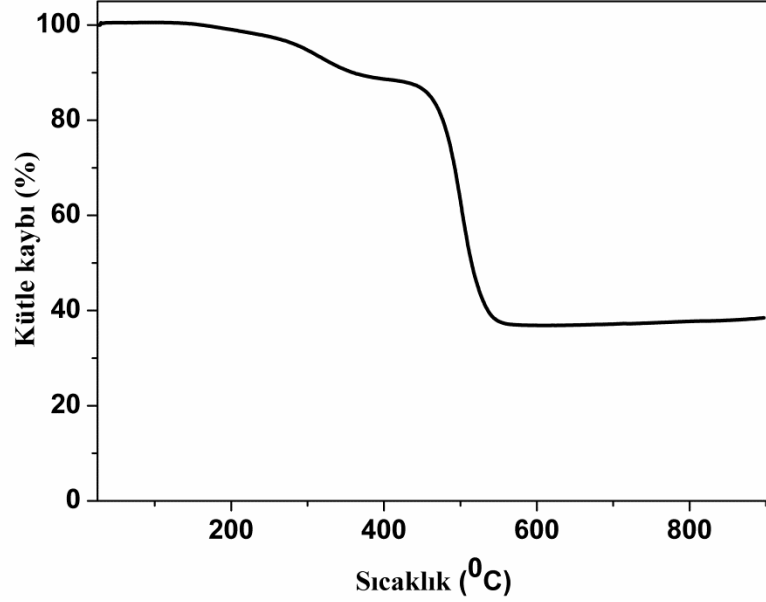
Şekil 4.2: 1,5-pentandiol-TEOS polimerinin (Pol A1) katı hal ¹³C CPMAS NMR spektrumu.

Polimere ait katı hal ²⁹Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde (Şekil 4. 3); -80.9 ppm'deki pik silisyumun bir organik bir gruba bağlı olduğunu (polimerdeki lineer diolün karbonuna bağlı oksijene komşu -CH₂-O-Si) ve -100 ppm'deki pik ise -(O₄Si) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 4.3: 1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) katı hal ²⁹Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı (Şekil 4.4) incelendiğinde; Pol A1 ısısal olarak oldukça kararlıdır. 300°C’de sadece % 5.3’lük bir kütle kaybı polimerin termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

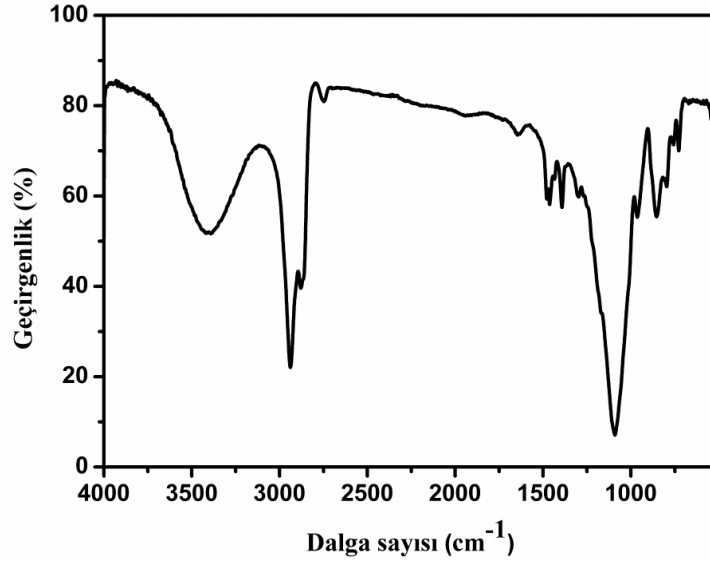


Şekil 4.4: 1,5 pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{10}H_{20}O_4Si$) değerleri: C %51.69, H %8.67, analiz sonucunda bulunan değerler: C %47.70 ve H %8.52’dir.

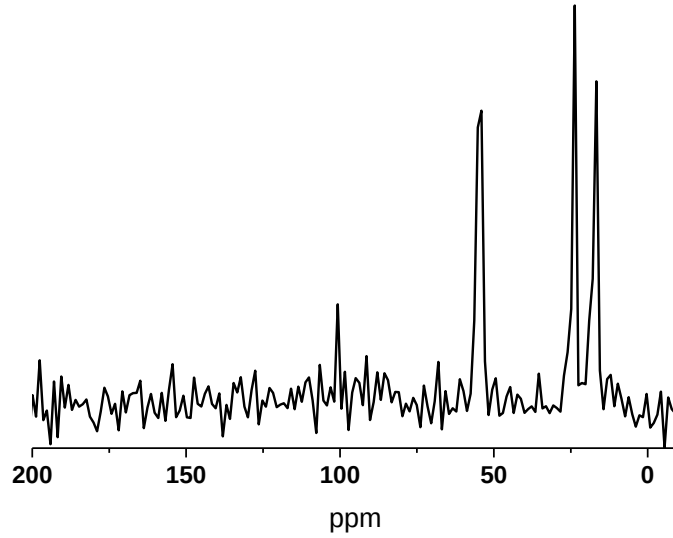
4.1.1.2. 1,6-Hekzandiol - TEOS (Pol A2) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol A2’nin Şekil 4.5’deki FTIR spektrumu incelendiğinde; 2940 ve 2877 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1089 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmesi, 960 cm^{-1} ’de Si-OH gerilmesi, 852 cm^{-1} ’de Si-O-CH gerilmesi yapıyı desteklemektedir. Ayrıca polimer uçlarındaki OH grubuna ait pik 3400 cm^{-1} ’de gözlenilmiştir.



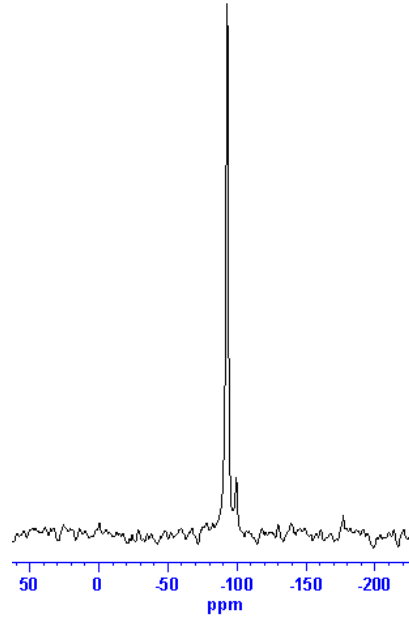
Şekil 4.5: 1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) FTIR spektrumu.

Polimerin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6); 55.1 ppm’de $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$, 23.9 ppm’de $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ (lineer diol e ait) ve 17 ppm’de polimerin zincir uçlarındaki metilen grupları görülmektedir.



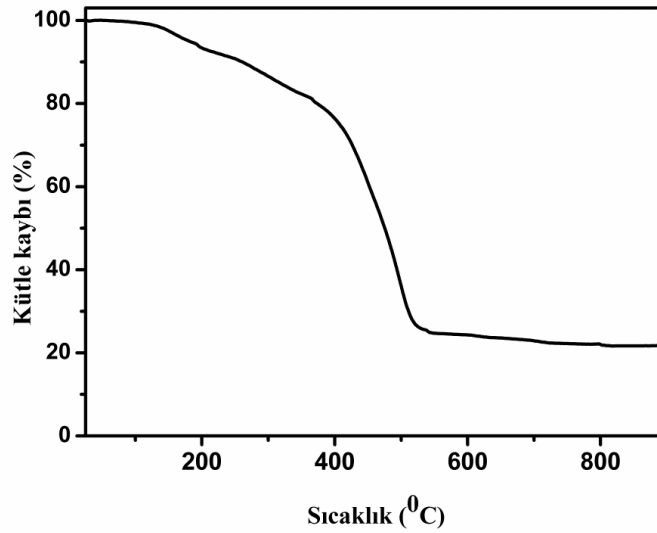
Şekil 4.6: 1,6-hekzandiol – TEOS polimerinin (Pol A2) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 4.7). Spektrum incelendiğinde; -93 ppm’de $-(\text{O}_4\text{Si})$ grubu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7: 1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.8’de Pol A2’ye ait TGA termogramı verilmiştir. TGA termogramına göre polimer ısısal olarak kısmen kararlıdır ve 225°C ’de %8’lik kütle kaybına uğramaktadır.

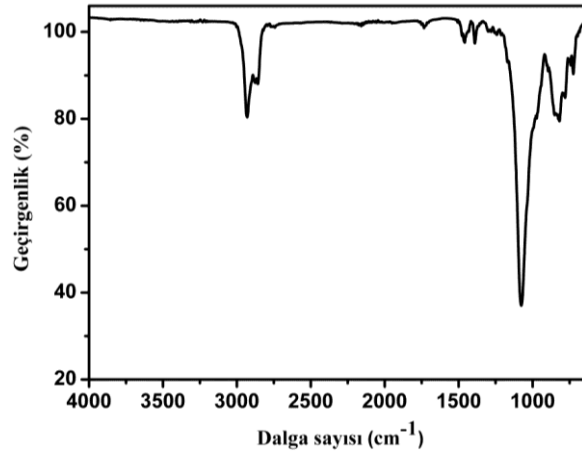


Şekil 4.8: 1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$) değerleri: C %55.42, H %9.28, analiz sonucunda bulunan değerler: C %44.58ve H %8.67’dir.

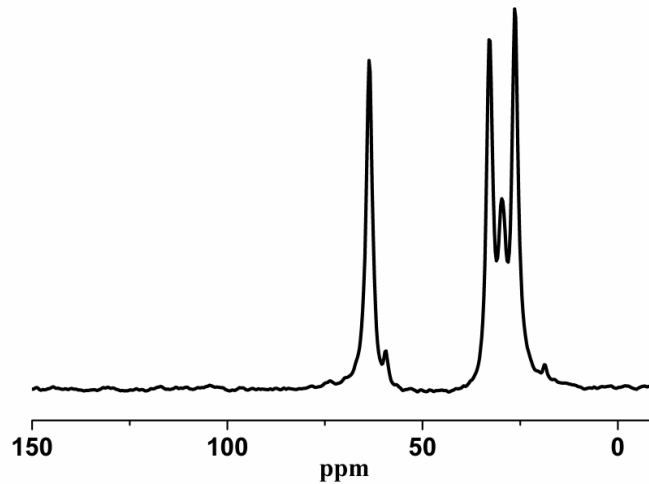
4.1.1.3. 1,7-Heptandiol - TEOS (Pol A3) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol A3'ün FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9); 2930 ve 2857 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1075 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri, aynı zamanda 849 cm^{-1} 'de Si-O-CH gerilmesi görülmektedir.



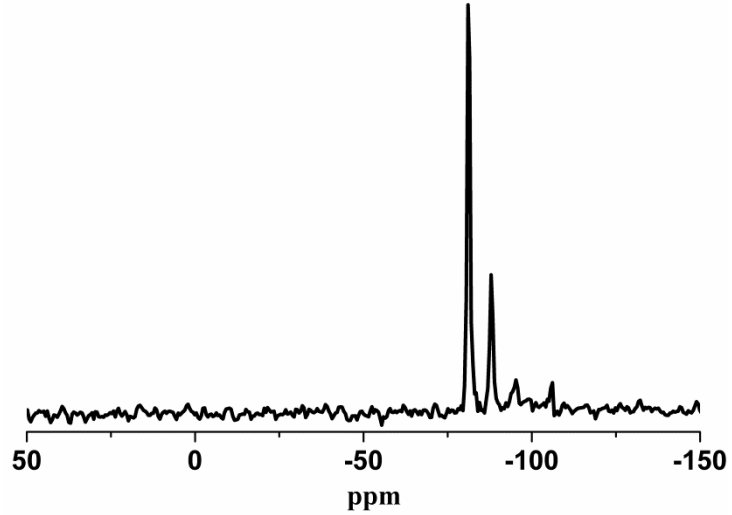
Şekil 4.9: 1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) FTIR spektrumu.

Şekil 4.10'da Pol A3'e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 63.6 ppm'deki pik $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.8 ppm'deki pik $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 29.7 ve 26.4 ppm'deki pikler ise $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$ karbonlarına aittir.



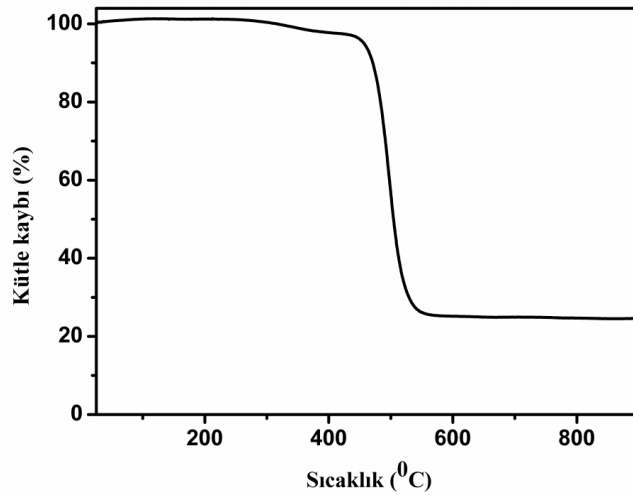
Şekil 4.10: 1,7-heptandiol - TEOS polimerinin (Pol A3) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde (Şekil 4.11); -81.31 ve -88.1 ppm'deki pikler silisyumun bir organik bir gruba bağlı olduğunu (polimerdeki lineer diolün karbonuna bağlı oksijene komşu $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$) ve -95.4 ppm'deki pik ise $-(\text{O}_4\text{Si})$ grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 4.11: 1,7-heptandiol - TEOS polimerinin (Pol A3) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı (Şekil 4.12) incelendiğinde; 400°C 'de sadece % 2.3'lük bir kütle kaybı polimerin termal olarak oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.

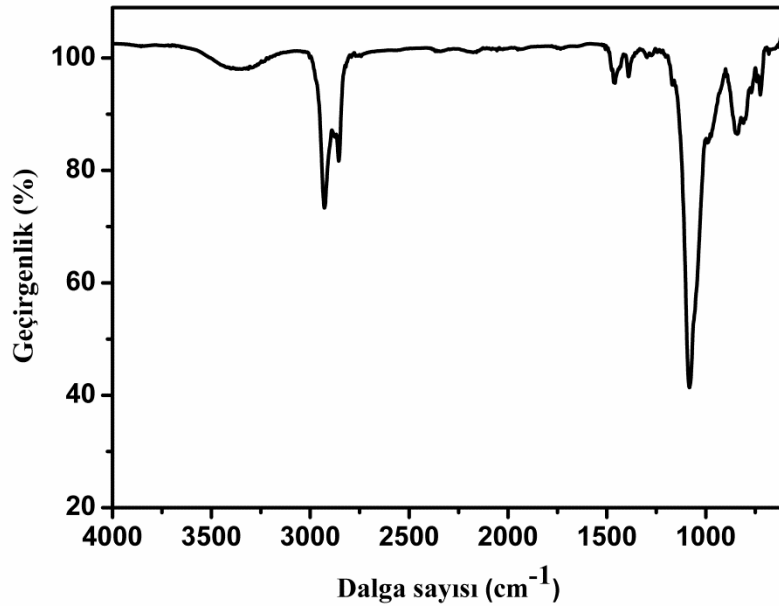


Şekil 4.12: 1,7-heptandiol - TEOS polimerinin (Pol A3) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{14}H_{28}O_4Si$) değerleri: C %58.13, H %10.02, analiz sonucunda bulunan değerler: C %56.58 ve H %9.78'dir.

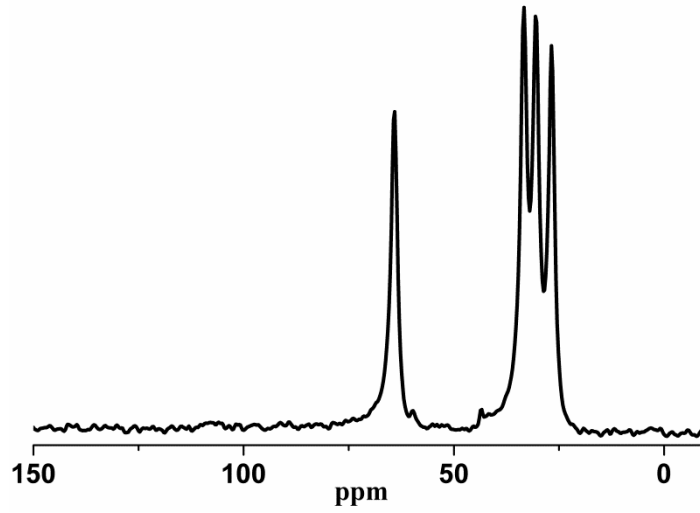
4.1.1.4. 1,8-Oktandiol - TEOS (Pol A4) Polimerinin Karakterizasyonu

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13); 1084 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmesi, 985 cm^{-1} 'de Si-OH eğilmesi, 852 cm^{-1} 'de Si-O-CH titreşimleri ve $2943\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmeleri gözlenilmiştir. Ayrıca $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ civarında geniş OH gerilmesi, polimerin zincir uç gruplarındaki hidroksil fonksiyonallitesini göstermektedir.



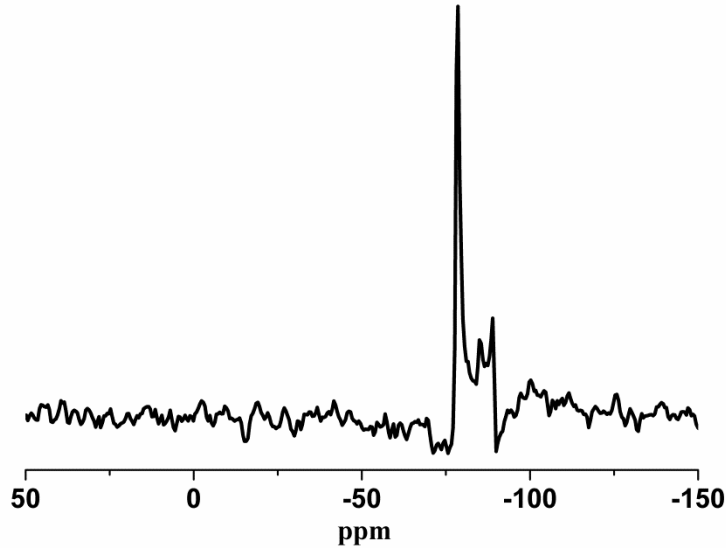
Şekil 4.13: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) FTIR spektrumu.

Polimerin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.14); 64 ppm'deki pik $-\underline{C}H_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 33 ppm'deki pik $-\underline{C}H_2-CH_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 30 ve 26.7 ppm'deki pikler ise $-\underline{C}H_2-\underline{C}H_2-$ karbonlarına aittir.



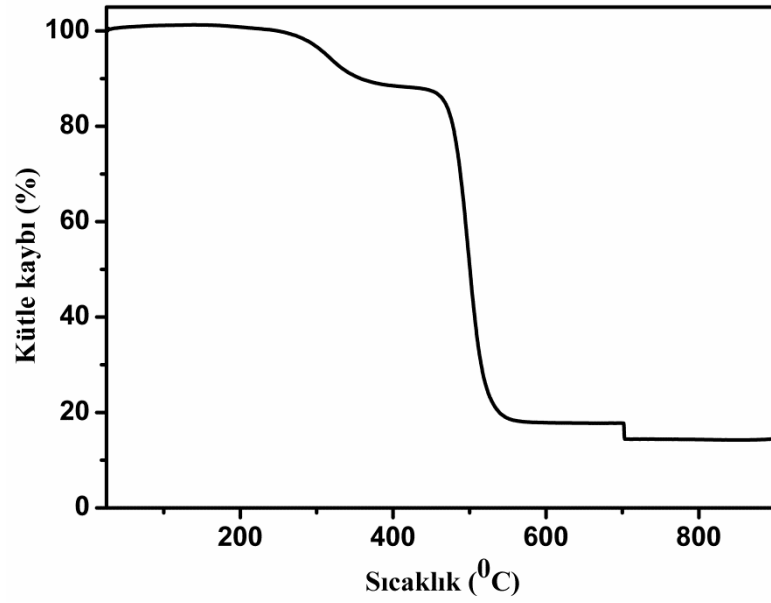
Şekil 4.14: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Polimere ait Şekil 4.15’deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR’ı incelendiğinde; - 85.5 ve -88.7 ppm’deki pikler silisyumun bir organik bir gruba bağlı olduğunu (polimerdeki lineer diolün karbonuna bağlı oksijene komşu $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$) göstermektedir.



Şekil 4.15: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı incelendiğinde (Şekil 4.16); 300°C ’de % 3.3’lük bir kütle kaybı gözlenmektedir ki bu da polimerin termal olarak stabil olduğunu göstergesidir.

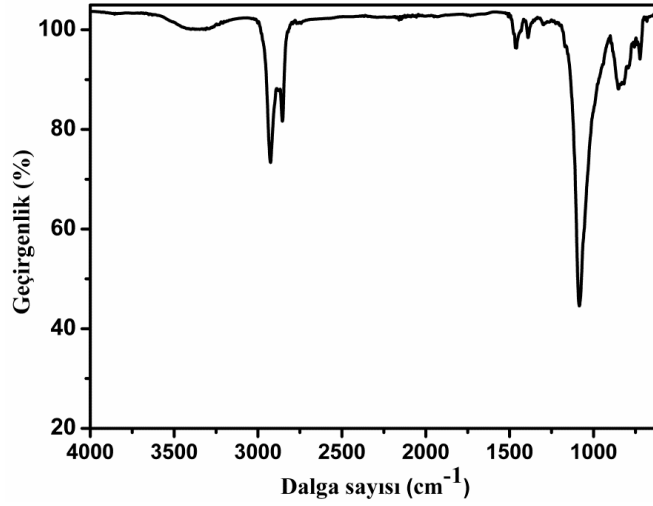


Şekil 4.16: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{16}H_{32}O_4Si$) değerleri: C %60.71, H %10.19, analiz sonucunda bulunan değerler: C %58.89 ve H %10.47'dir.

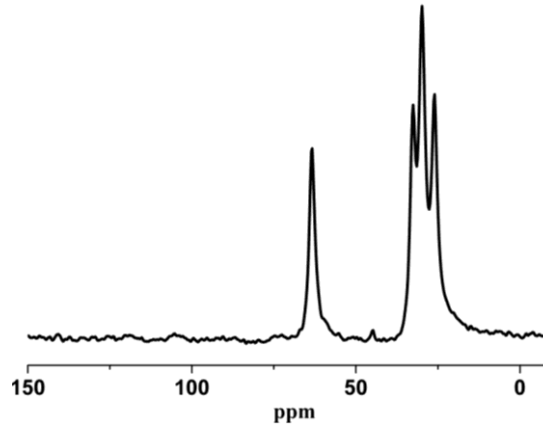
4.1.1.5. 1,9-Nonandiol - TEOS (Pol A5) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.17'de polimer ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 1086 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmesi, 856 cm^{-1} 'de Si-O-CH gerilmesi, $2925\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilmesi gözlenilmiştir. Ayrıca $3591\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ civarında OH gerilmesi, polimerin uç gruplarında hidroksil fonksiyonel gruplarının bulunduğunu göstermektedir.



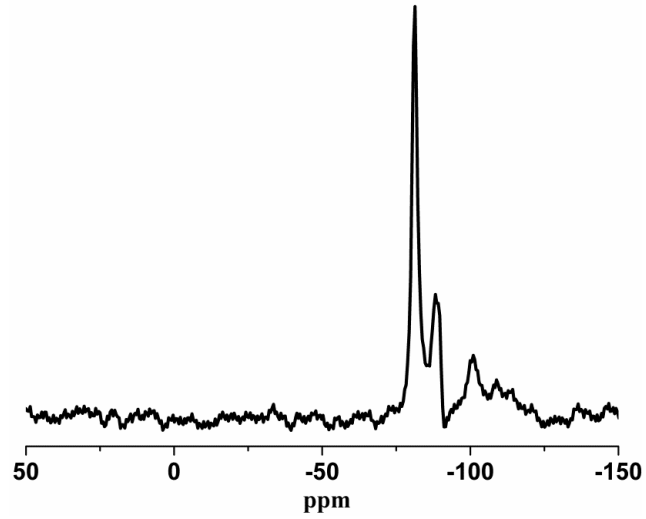
Şekil 4.17: 1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) FTIR spektrumu.

Pol A5'in katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.18); 63.4 ppm'de pik $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.6 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 30 ve 26 ppm'de pikler ise $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ karbonlarına aittir.



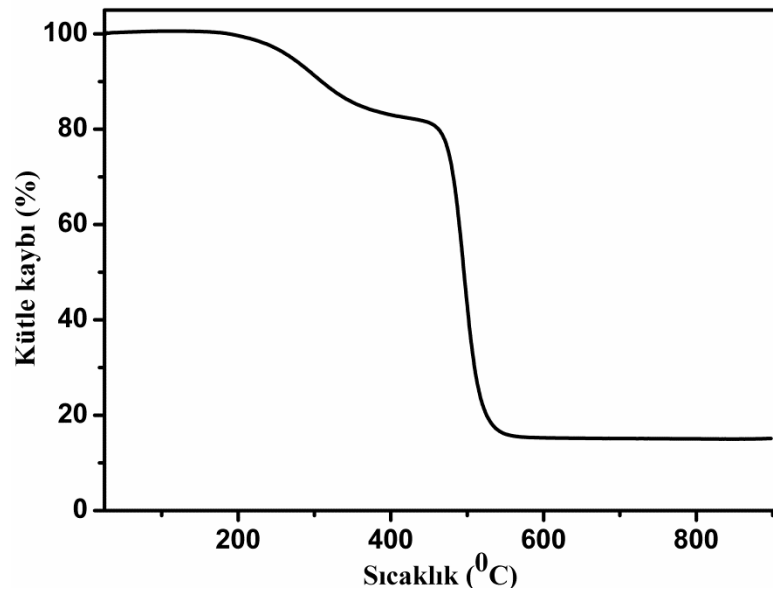
Şekil 4.18: 1,9-nonandiol -TEOS polimerinin (Pol A5) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde; -81.2 ve -88.3 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ (silisyumun organik bir gruba bağlı olduğunu gösteriyor) ve -101 ppm deki pik ise (O_4Si) grubundaki silisyum atomuna denk gelmektedir.



Şekil 4.19: 1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) katı hal ^{29}Si NMR spektrumu.

Sentezlenen Pol A5'in TGA eğrisi Şekil 4.20'de verilmektedir. Polimer kısmen ısısal olarak kararlı görülmekte ve 300°C 'de % 8.7'lık bir kütle kaybına uğramaktadır.

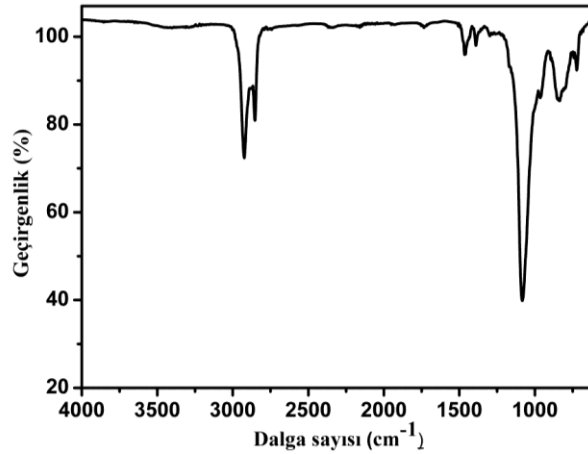


Şekil 4.20: 1,9-nanondiol – TEOS polimerinin (Pol A5) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$) değerleri: C %62.74, H %10.53, analiz sonucunda bulunan değerler: C %62.10 ve H %10.76'dir.

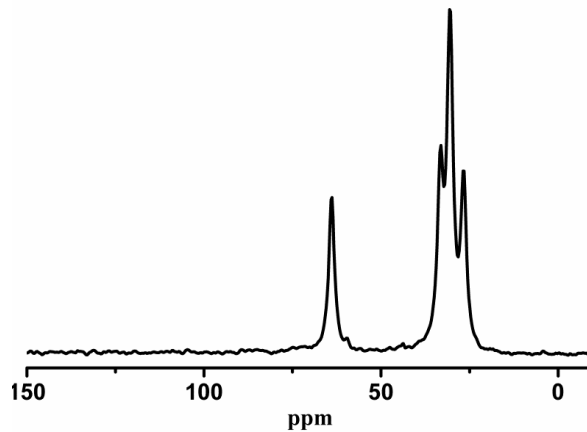
4.1.1.6. 1,10-Dekandiol - TEOS (Pol A6) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol A6'nin FTIR spektrumu Şekil 4.21'de verilmiştir. Spektruma göre; 2924-2853 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmesi, 1084 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmesi, 963 cm^{-1} 'de Si-OH eğilmesi ve 842 cm^{-1} 'de Si-O-CH titreşimleri gözlenilmiştir.



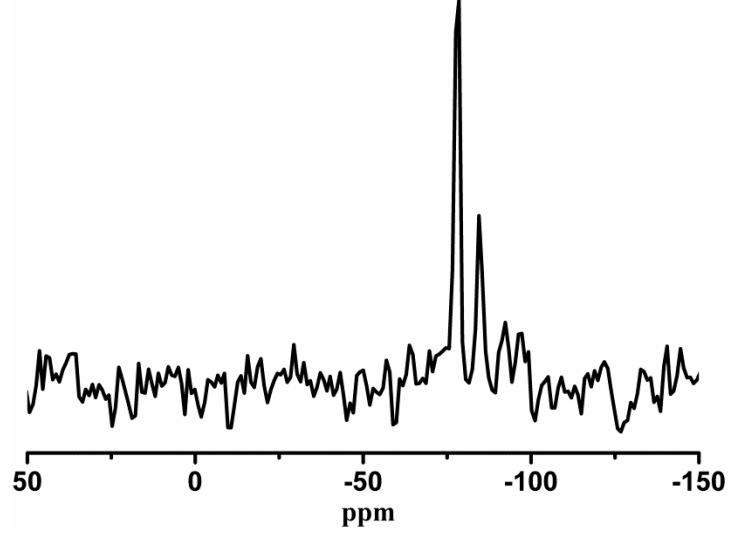
Şekil 4.21: 1,10 dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) FTIR spektrumu.

Pol A6'in katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.22); 64 ppm'de pik $-\underline{\text{CH}}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 33.ve 30.5 ppm'de pikler $-\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 26,7 ppm'de pik ise $-\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-}$ karbonlarına aittir.



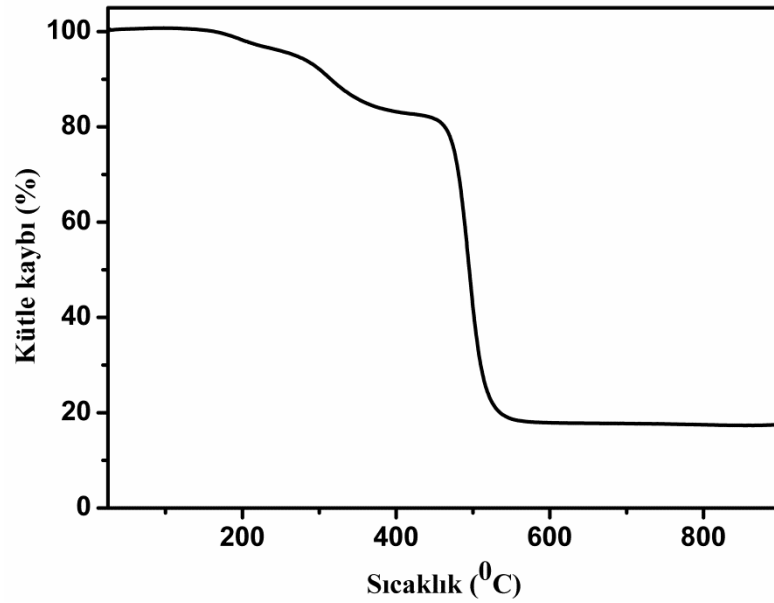
Şekil 4.22: 1,10 dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.23’de Pol A6’a ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde; -78.2 ve -85 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ silisyumun organik bir gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.23: 1,10-dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.24’de Pol A6’nin TGA eğrisi incelendiğinde; polimer 300°C ’de % 7.8’lik kütle kaybına uğramaktadır.

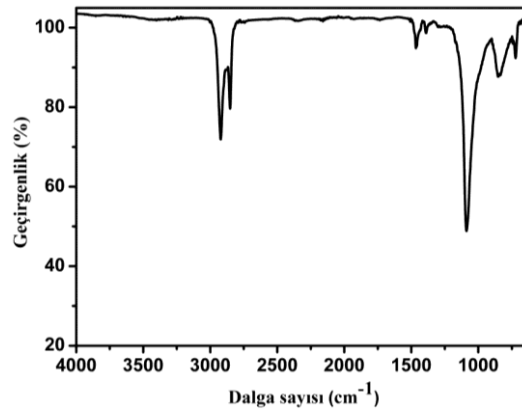


Şekil 4.24: 1,10-dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{20}H_{40}O_4Si$) değerleri: C %64.46, H %10.82, analiz sonucunda bulunan değerler: C %61.45 ve H %10.66'dir.

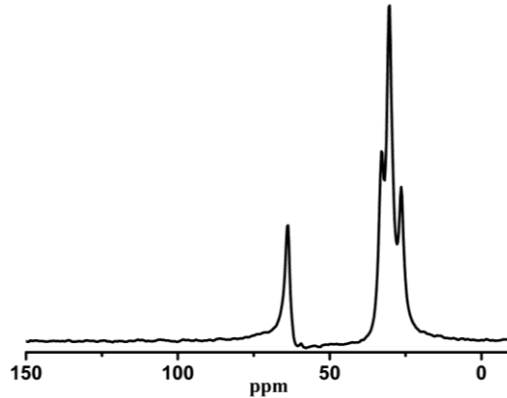
4.1.1.7. 1,12-Dodekandiol - TEOS (Pol A7) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol A7'e ait FTIR spektrumu Şekil 4.25'de verilmektedir. Spektruma göre; 2922-2852 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmesi, 1089 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmesi ve 845 cm^{-1} 'de Si-O-CH titreşimleri gözlenmiştir.



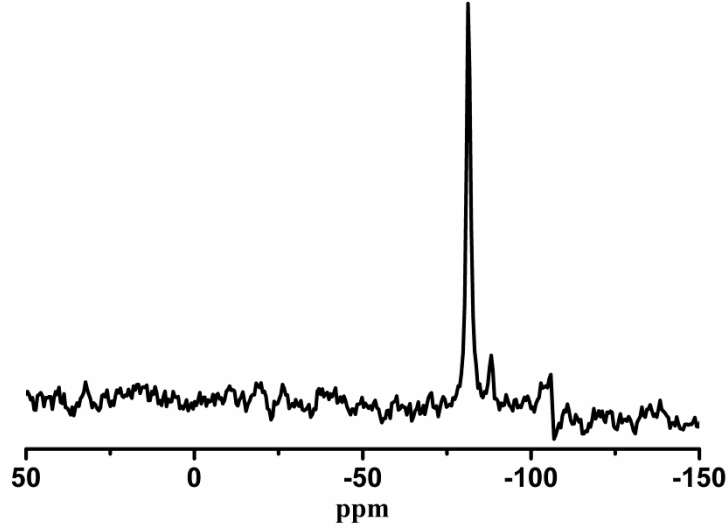
Şekil 4.25: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) FTIR spektrumu.

Şekil 4.26'de Pol A7'in katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 63.83 ppm'deki pik $-CH_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 32.3 ve 30.1 ppm'deki pikler $-CH_2-CH_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 26 ppm'deki pik ise $-CH_2-CH_2-$ karbonlarına aittir.



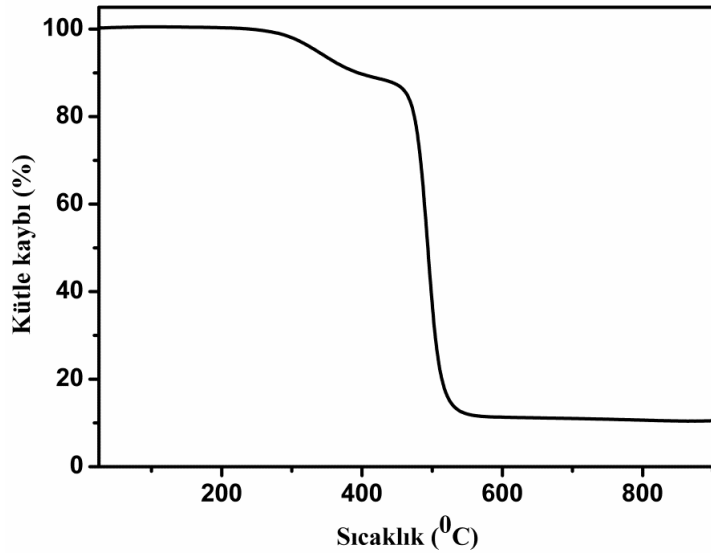
Şekil 4.26: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.27’de Pol A7’ye ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde; -81.40 ve -88.2 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ silisyumun organik bir gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Pol A7’nin TGA termogram incelendiğinde (Şekil 4.28) 300°C % 2’lik kütle kaybına uğraması polimerin ısısal olarak oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.



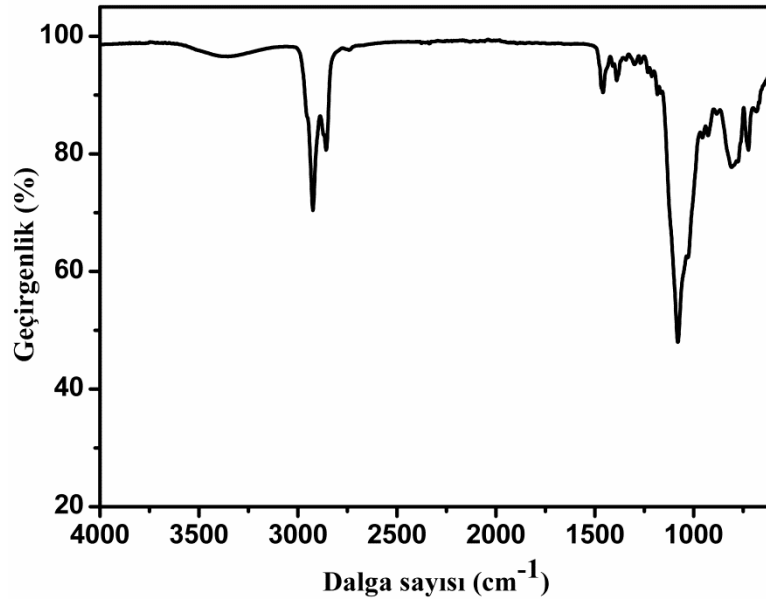
Şekil 4.28: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{24}H_{48}O_4Si$) değerleri: C %67.23, H %11.28, analiz sonucunda bulunan değerler: C %65.24 ve H %11.63'dir.

4.1.2. B serisi Polimerlerin Karakterizasyonu

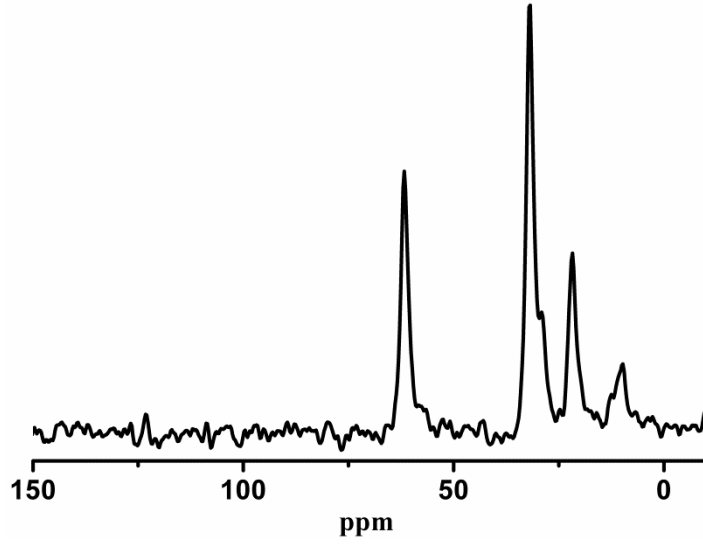
4.1.2.1. 1,5-Pentandiol - OTES (Pol B1) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.29'da Pol B1'e ait FTIR spektrumu verilmektedir. Pol B1'in FTIR spektrumu incelendiğinde 2923 ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1078 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri, aynı zamanda 3360 cm^{-1} 'de civarında OH gerilmesi gözlenmektedir.



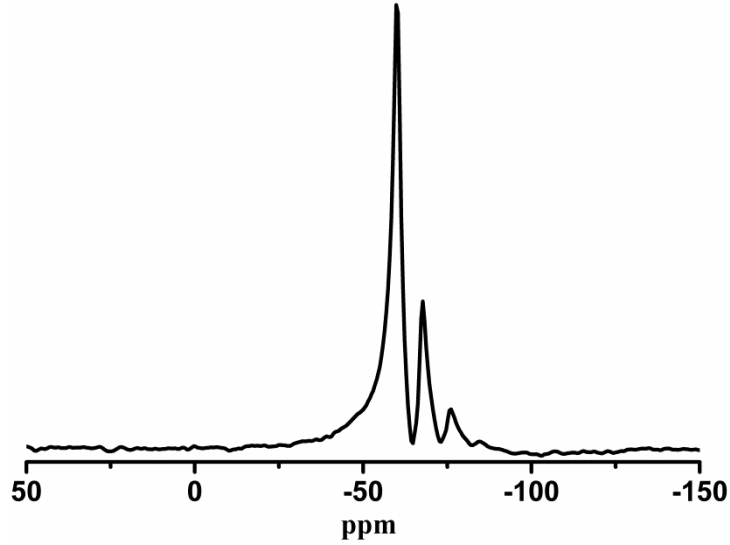
Şekil 4.29: 1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) FTIR spektrumu.

Şekil 4.30'da Pol B1'e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 61.7 ppm 'deki pik $-\underline{C}H_2-O-Si$ grubundaki karbonlarına, 31.9 ppm 'deki pik $-\underline{C}H_2-CH_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 21.7 ppm 'deki pikler $-\underline{C}H_2-\underline{C}H_2-$ karbonlarına, 9.8 ppm civarındaki pikler $-\underline{C}H_3-CH_2-$ ve $-Si-\underline{C}H_2-$ karbonlarına aittir.



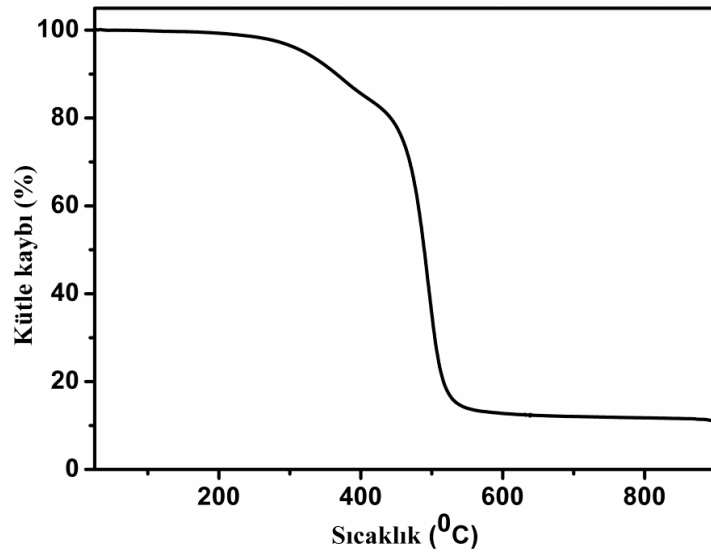
Şekil 4.30: 1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B1'e ait Şekil 4.31'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; - 60 ppm'de $-\text{Si}-\text{OH}$ grubunu, -67.7 ve -76 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ grubunu göstermektedir.



Şekil 4.31: 1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı (Şekil 4.32) incelendiğinde; Pol B1'in ısısal olarak kararlı olduğu görülmektedir. 300°C 'de sadece % 3.5'lik bir kütle kaybı polimerin termal olarak kararlı olduğunun bir göstergesidir.

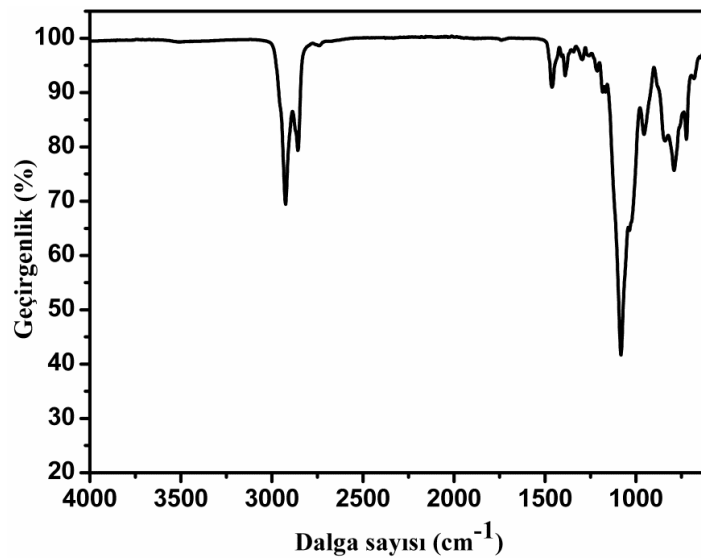


Şekil 4.32: 1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{23}H_{47}O_3Si$) değerleri: C %69.10, H %11.70, analiz sonucunda bulunan değerler: C %61.61 ve H %10.99'dür.

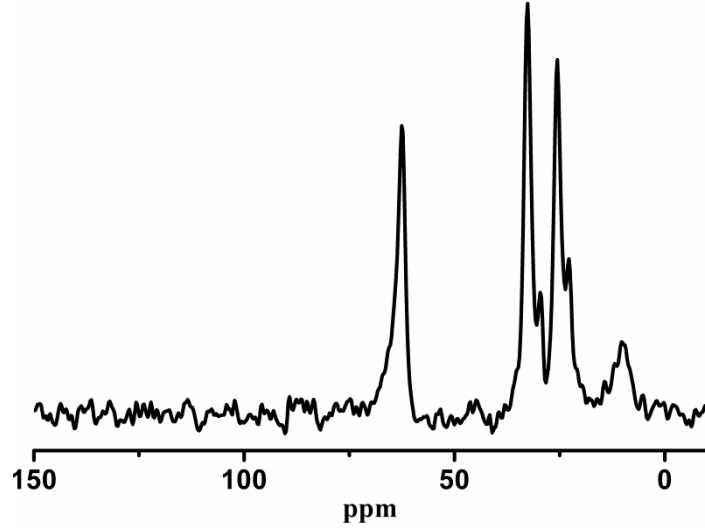
4.1.2.2. 1,6-Hekzandiol - OTES (Pol B2) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol B2'in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.33); 2927 ve 2854cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1084 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri, aynı zamanda 840 cm^{-1} 'de Si-O-CH gerilmesi görülmektedir.



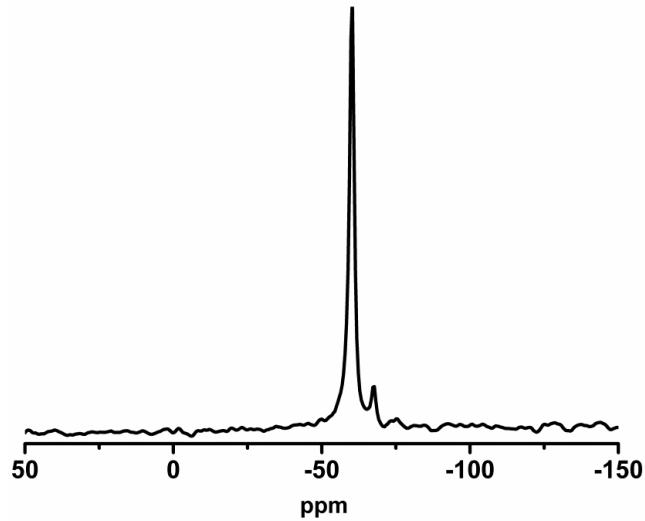
Şekil 4.33: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) FTIR spektrumu.

Pol B2'nin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.34'de verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 62.4 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.6 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlarına, 25.5 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ karbonlarına, 10.2 ppm civarındaki pikler $-\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ve $-\text{Si-CH}_2\text{-}$ karbonlarına aittir.



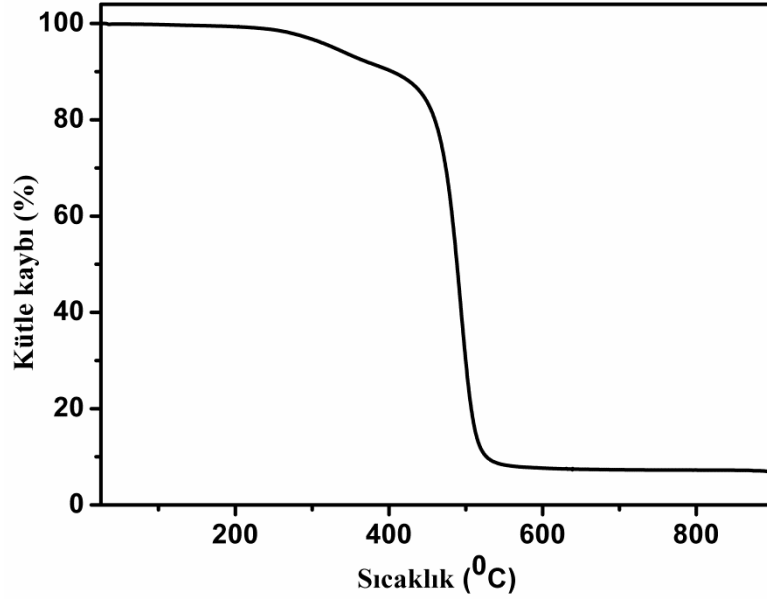
Şekil 4.34: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B2'nin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde (Şekil 4.35); -60.21 ppm'deki pik $-\text{Si-OH}$ grubuna ve -67.52 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.35: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.36'da Pol B2'ye ait TGA eğrisi verilmiştir. Polimer 300⁰C'de %3.3'lük bir kütle kaybına uğrayarak bozunmaya başlaması polimerin ısısal olarak kararlı olduğunu göstergesidir.

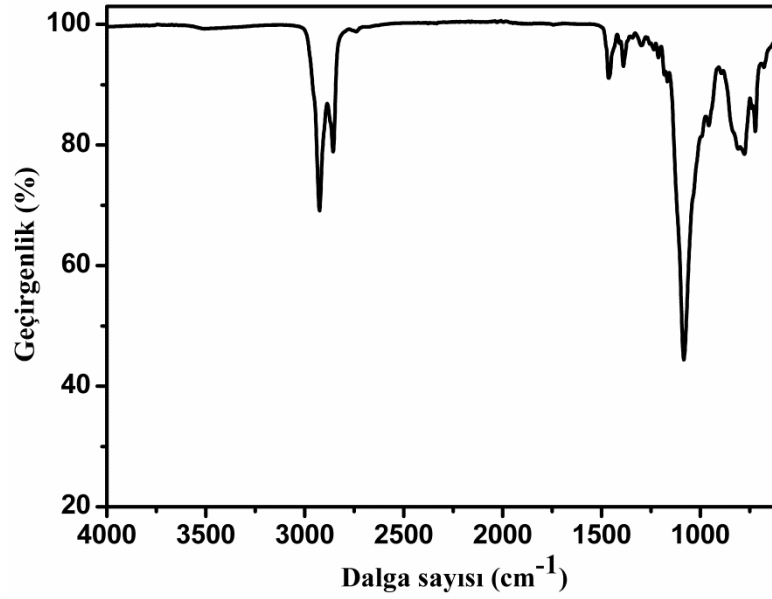


Şekil 4.36: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{26}H_{53}O_3Si$) değerleri: C %70.74, H %12.01, analiz sonucunda bulunan değerler: C %63.33 ve H %11.19'dür.

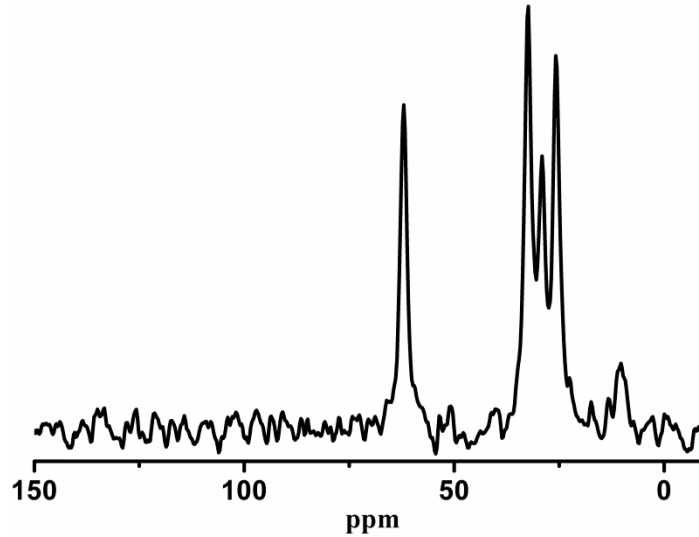
4.1.2.3. 1,7-Heptandiol - OTES (Pol B3) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.37'de Pol B3'e ait FTIR spektrum verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 2928 ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1084 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



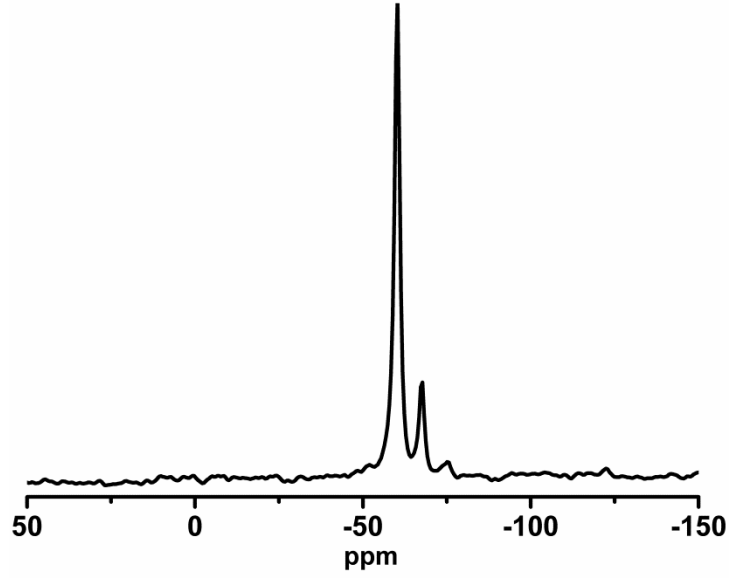
Şekil 4.37: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) FTIR spektrumu.

Şekil 4.38’de Pol B3’e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 62 ppm’deki pik $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.4 ppm’deki pik $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 29 ve 25.7 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ karbonlarına, 10.3 ppm civarındaki pikler $-\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ve $-\text{Si-CH}_2\text{-}$ karbonlarına aittir.



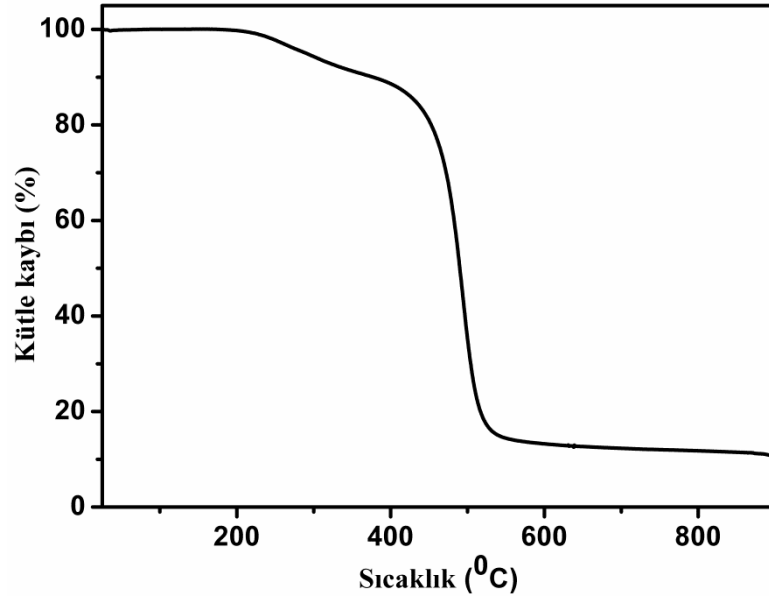
Şekil 4.38: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B3’e ait Şekil 4.39’daki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR’ı incelendiğinde; -60.3 ppm’deki pik $-\text{Si-OH}$ grubuna, -67.6 ppm’deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.39: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.40'daki polimere ait TGA termogramı incelendiğinde, Pol B3 300°C 'de %5.7'lik bir bozunma göstermiştir.

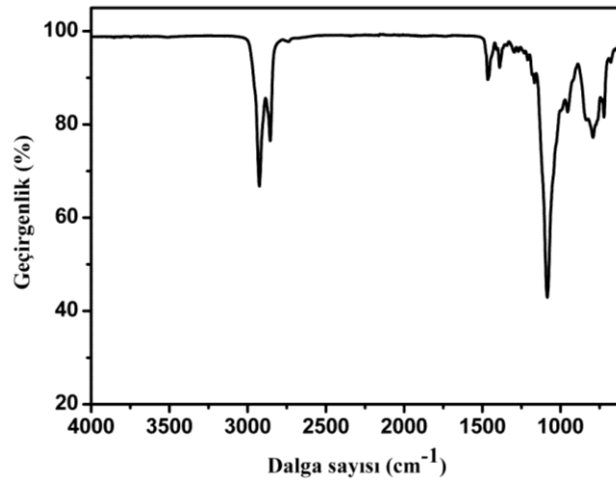


Şekil 4.40: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{O}_3\text{Si}$) değerleri: C %72.04, H %12.21, analiz sonucunda bulunan değerler: C %64.34 ve H %11.23'tür.

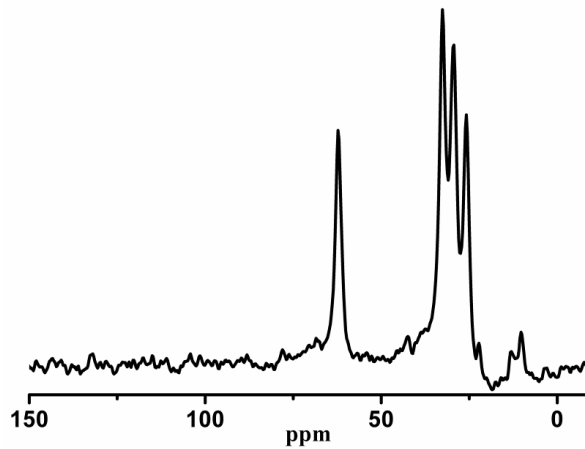
4.1.2.4. 1,8-Oktandiol - OTES (Pol B4) Polimerisinin Karakterizasyonu

Şekil 4.41’de Pol B4’e ait FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 2923 ve 2850 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1080 cm^{-1} ’de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



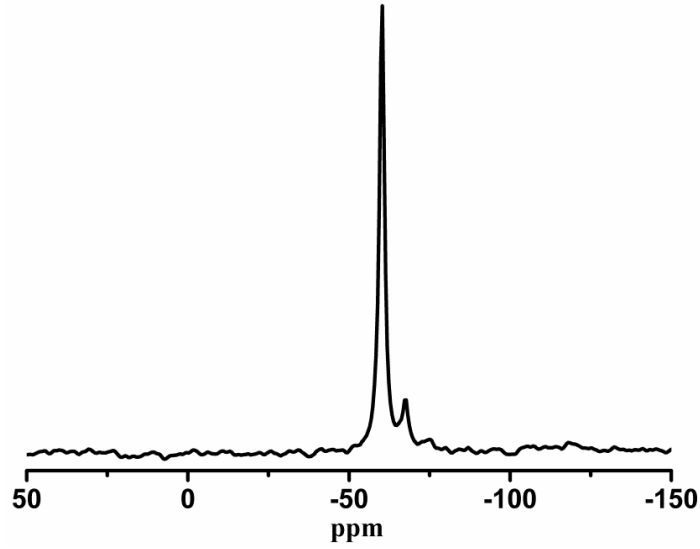
Şekil 4.41: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) FTIR spektrumu.

Şekil 4.42’de Pol B4’e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 62.2 ppm’deki pik $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.5 ppm’deki pik $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 29.4 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ karbonlarına, 10.3 ppm civarındaki pikler $-\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ve $-\text{Si-CH}_2\text{-}$ karbonlarına aittir.



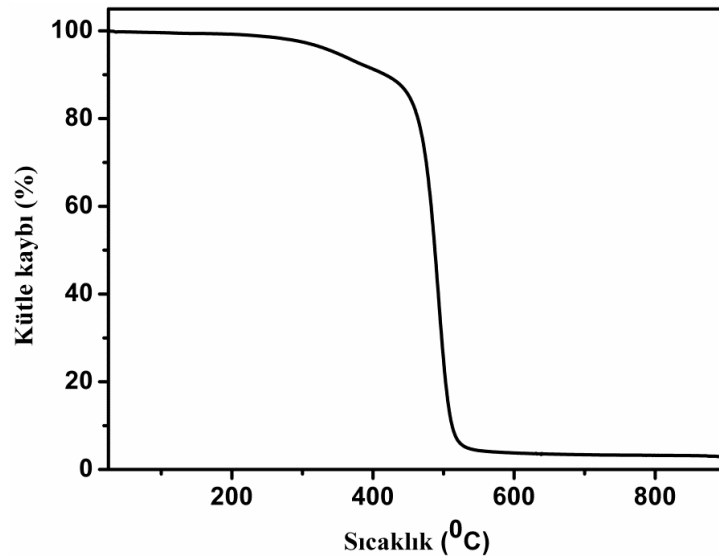
Şekil 4.42: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B4'e ait Şekil 4.43'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.2 ppm'deki pik $-\text{Si}-\text{OH}$ grubuna, -67.5 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.43: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.44'deki polimere ait TGA eğrisini incelendiğinde 300°C 'de % 2.6'lık kütle kaybı ile bozunmaya başladığını ve polimerin termal olarak stabil olduğunu göstermektedir.

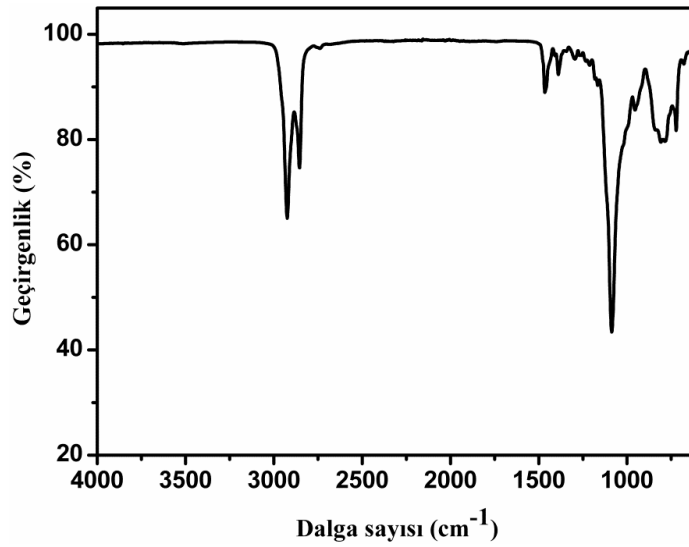


Şekil 4.44: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{32}H_{65}O_3Si$) değerleri: C %73.14, H %12.38, analiz sonucunda bulunan değerler: C %64.98 ve H %11.43'tür.

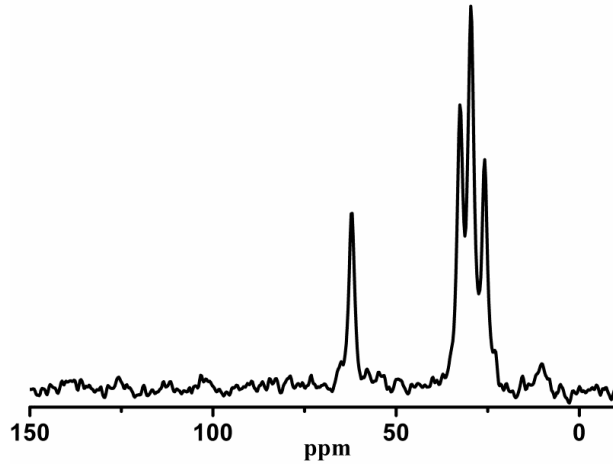
4.1.2.5. 1,9-Nonandiol - OTES (Pol B5) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.45'de Pol B5'e ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 2923 ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1088 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



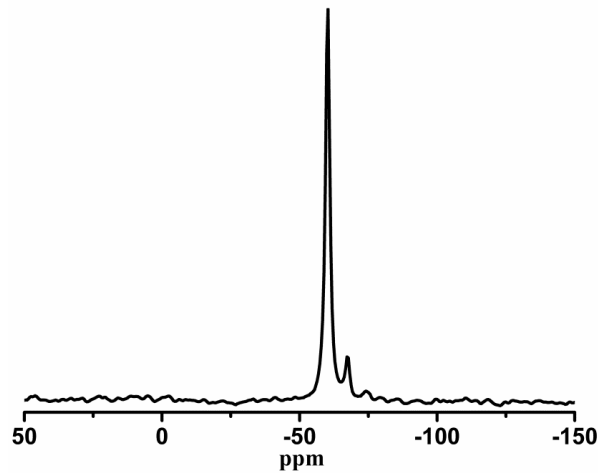
Şekil 4.45: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) FTIR spektrumu.

Polimere ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.46'da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 62.1 ppm'deki pik $-CH_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 32.5 ppm'deki pik $-CH_2-CH_2-O-Si$ grubundaki karbonlara, 29.5 ve 25.8 ppm'deki pikler $-CH_2-CH_2-$ karbonlarına, 10.3 ppm civarındaki pikler $-CH_3-CH_2-$ ve $-Si-CH_2-$ karbonlarına aittir.



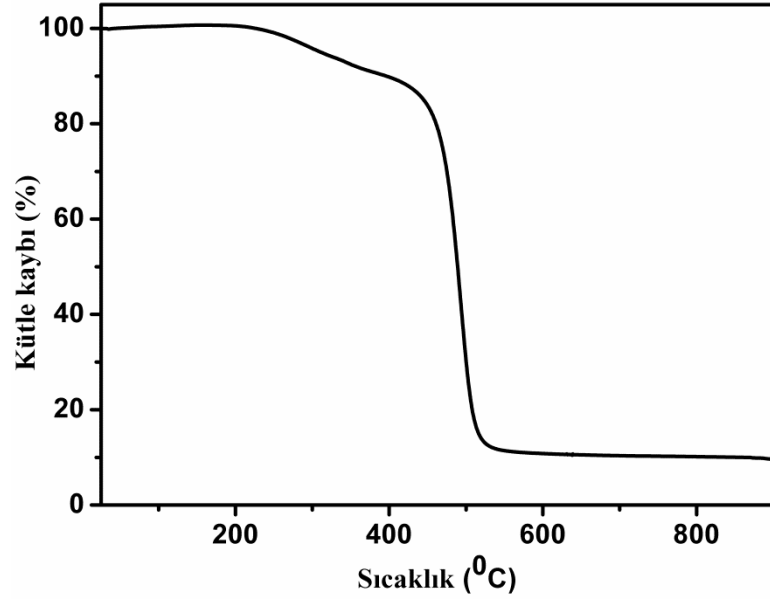
Şekil 4.46: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B5'e ait Şekil 4.47'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.2 ppm'deki pik -Si-OH grubuna, -67.4 ppm'deki pik ise -CH₂-O-Si grubuna aittir.



Şekil 4.47: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.48'deki polimere ait TGA eğrisi incelendiğinde, Pol B5 300⁰C'de %4'lük bir bozunma göstermiştir.

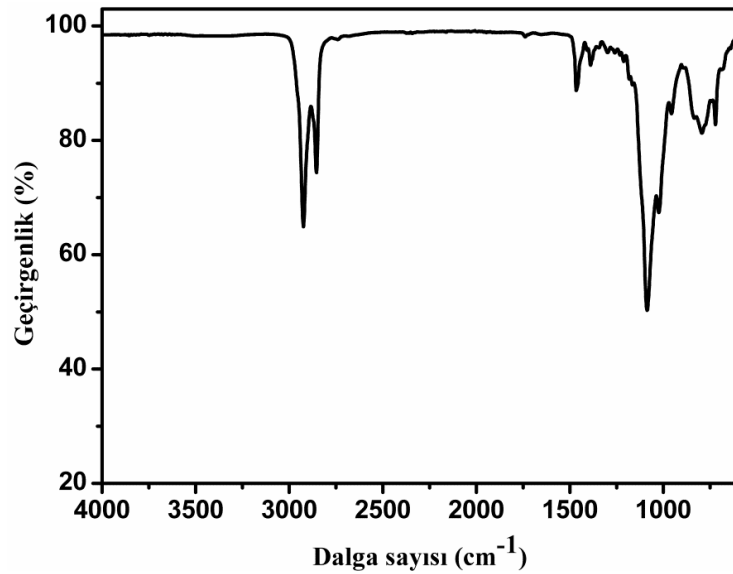


Şekil 4.48: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{35}H_{71}O_3Si$) değerleri: C %74.07, H %12.52, analiz sonucunda bulunan değerler: C %65.87 ve H %11.40'tır.

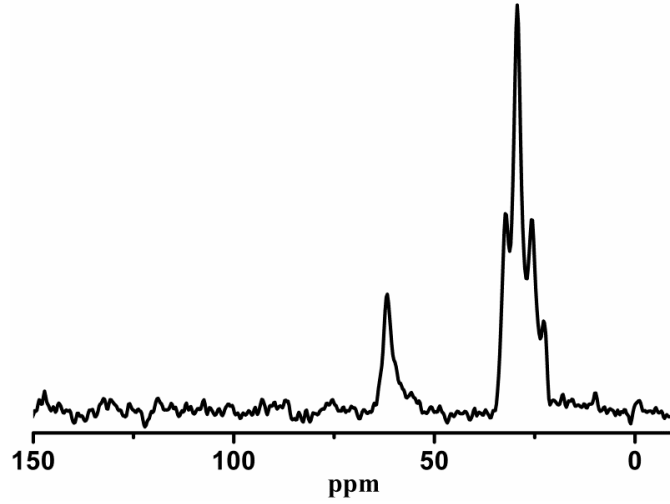
4.1.2.6. 1,10-Dekandiol - OTES (Pol B6) Polimerinin Karakterizasyonu

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.49); 2923 ve 2854 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1088 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



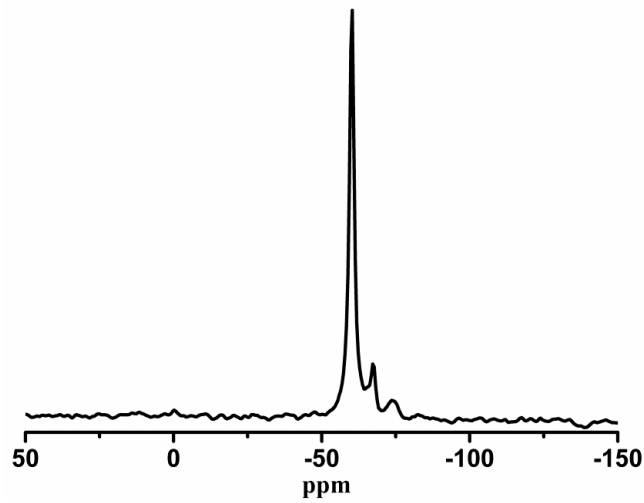
Şekil 4.49: 1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) FTIR spektrumu.

Pol B6'e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.50'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 61.8 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.3 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 25.6 ve 29.3 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ karbonlarına aittir.



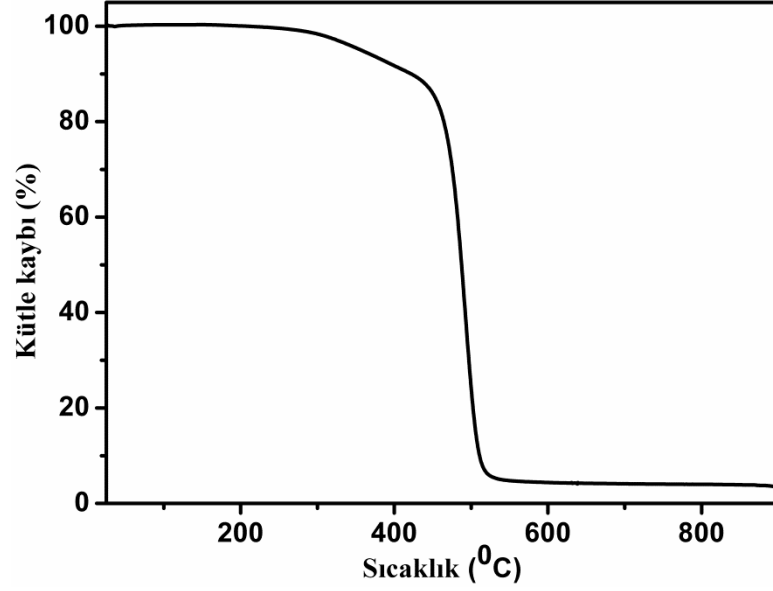
Şekil 4.50: 1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B6'ya ait Şekil 4.51'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; -60.2 ppm'deki pik $-\text{Si-OH}$ grubuna, -67.4 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.51: 1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı Şekil 4.52’de incelendiğinde; 300°C’de % 1.7’lik bir madde kaybı gözlenmektedir ki bu da polimerin termal olarak stabil olduğunu göstergesidir.

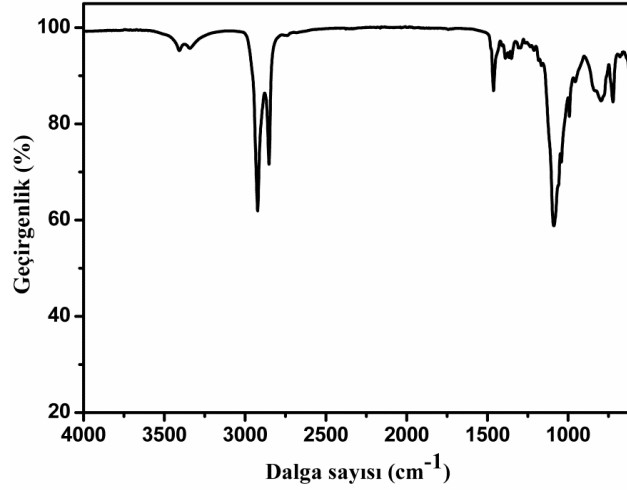


Şekil 4.52: 1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{38}H_{77}O_3Si$) değerleri: C %74.87, H %12.64, analiz sonucunda bulunan değerler: C %66.55 ve H %11.75’tir.

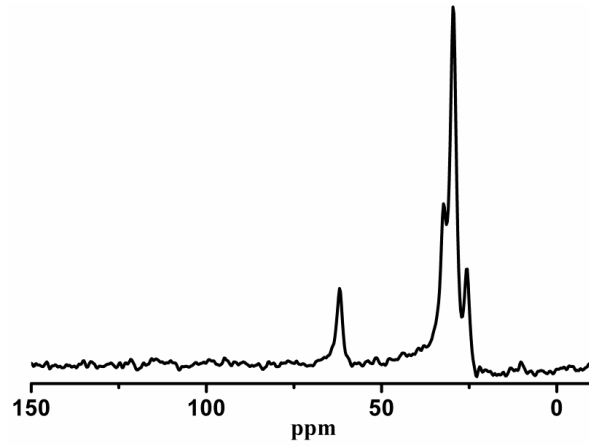
4.1.2.7. 1,12-Dodekandiol - OTES (Pol B7) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol B7’nin FTIR spektrumu Şekil 4.53’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 2918 ve 2850 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1085 cm^{-1} ’de Si-O-C titreşimleri, 3410-3337 cm^{-1} ’de OH gerilmesi görülmektedir.



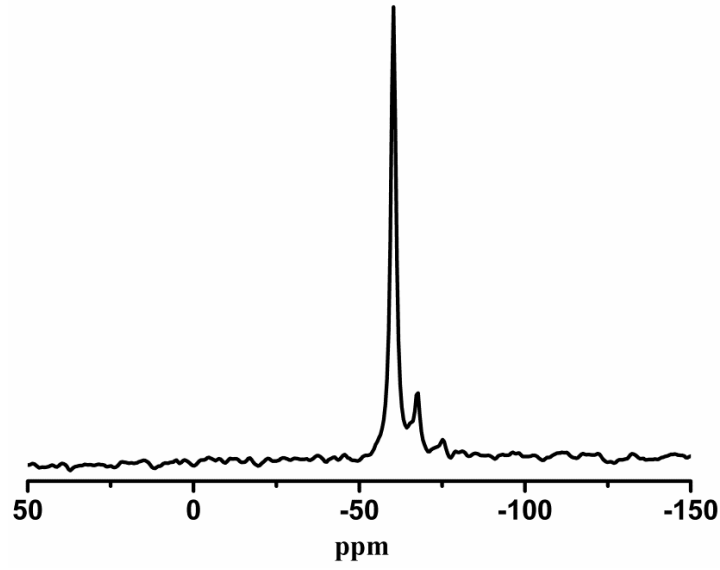
Şekil 4.53: 1,12-dodekandiol – OTES polimerinin (Pol B7) FTIR spektrumu.

Pol B7'nin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.54'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 61.9 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 32.2 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ grubundaki karbonlara, 29.5 ve 25.6 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ karbonlarına aittir.



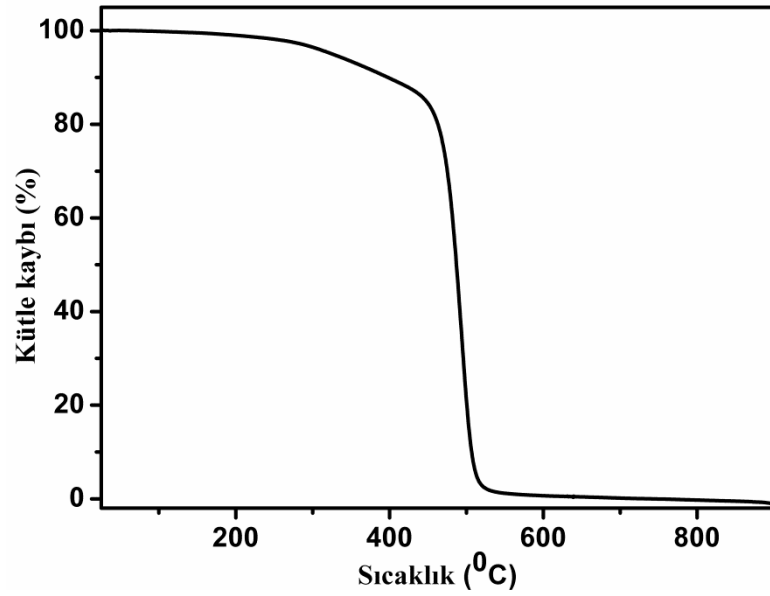
Şekil 4.54: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol B7) katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol B7'ye ait Şekil 4.55'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.3 ppm'deki pik $-\text{Si-OH}$ grubuna, -67.5 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.55: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol B7) katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.56'daki Pol B7'nin TGA eğrisi incelendiğinde, polimer 300°C 'de % 3.6'lık bir bozunma göstermiştir.



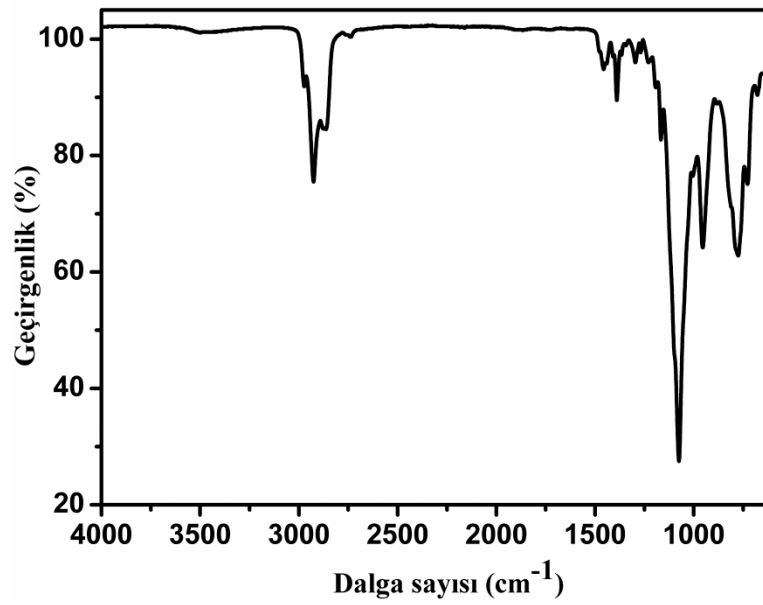
Şekil 4.56: 1,12-dodekandiol – OTES polimerinin (Pol B7) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($\text{C}_{41}\text{H}_{83}\text{O}_3\text{Si}$) değerleri: C %75.57, H %12.74, analiz sonucunda bulunan değerler: C %68.46 ve H %11.79'dür.

4.1.3. C Serisi Polimerlerin Karakterizasyonu

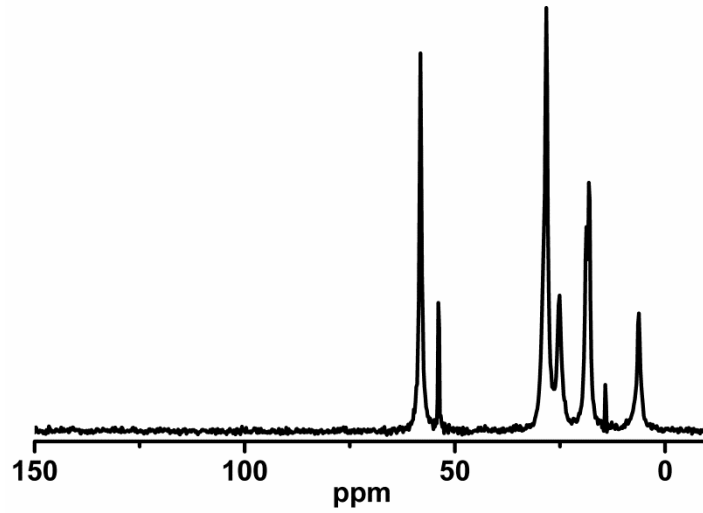
4.1.3.1. 1,5-Pentandiol - BTESO (Pol C1) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.57’de Pol C1’e ait FTIR spektrumu verilmiştir. Pol C1’in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.57); 2929 ve 2865 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1076 cm^{-1} ’de Si-O-C titreşimleri, aynı zamanda 3480 cm^{-1} ’de civarında OH gerilmesi gözlenmektedir.



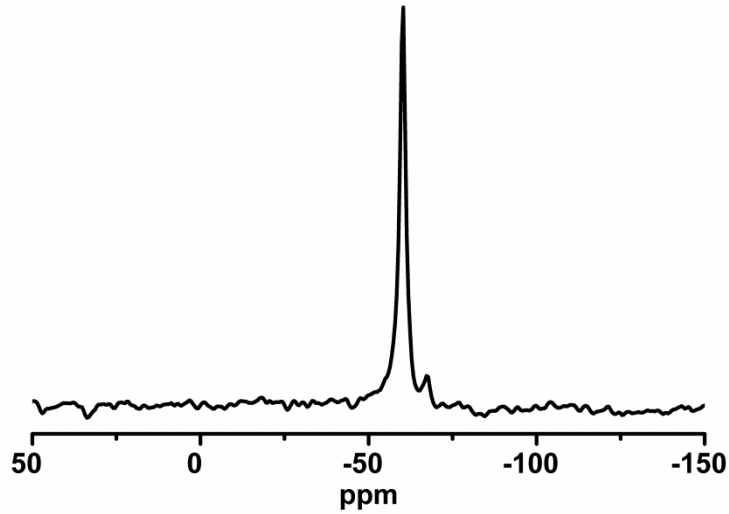
Şekil 4.57: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) FTIR spektrumu.

Pol C1’e ait Şekil 4.58’deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR’ı incelendiğinde; 53.9 ve 58.2 ppm’deki pikler $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.2 ve 25.2 ppm’deki pikler $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ grubuna ve 6.3 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ve $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



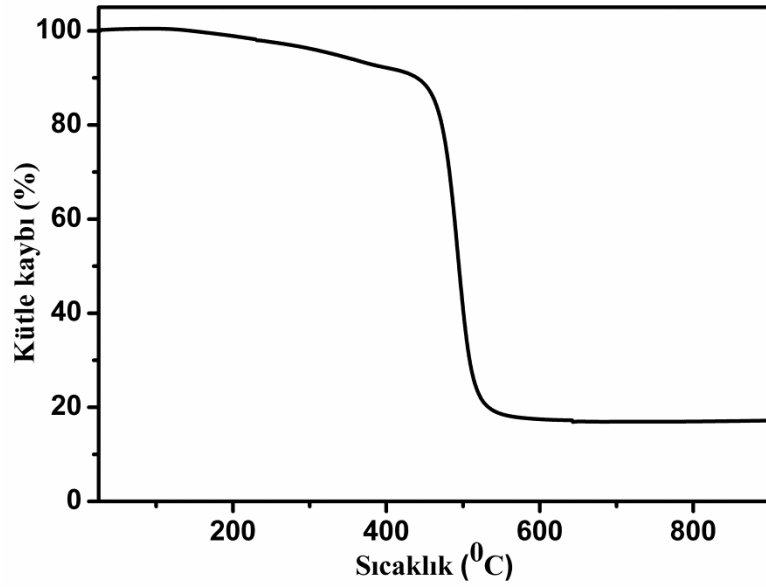
Şekil 4.58: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C1'e ait Şekil 4.59'daki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.2 ppm'deki pik $-\text{Si}-\text{OH}$ grubuna, -67.4 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.59: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı (Şekil 4.60) incelendiğinde; Pol C1'in ısısal olarak kararlı olduğu görülmektedir. 300°C 'de sadece % 3.8'lik bir kütle kaybı ile bozulmaya başlamaktadır.

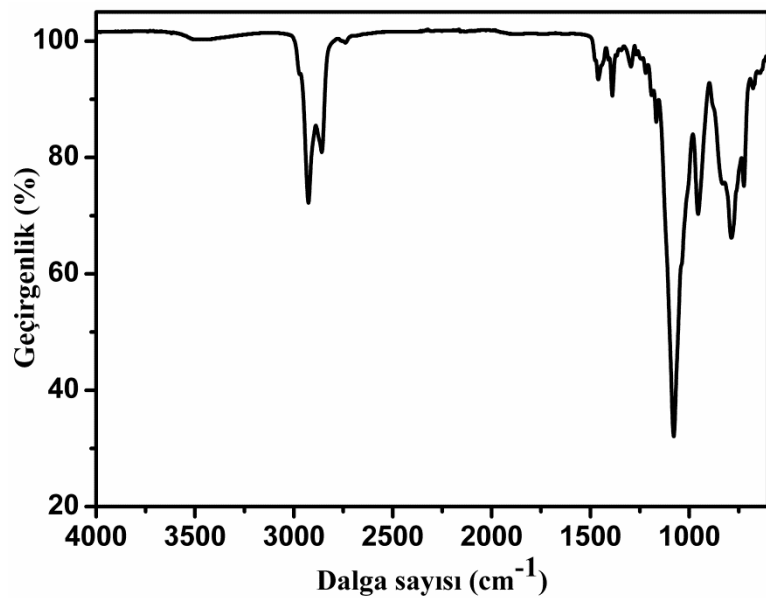


Şekil 4.60: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{23}H_{46}O_6Si_2$) değerleri: C %58.22, H %9.70, analiz sonucunda bulunan değerler: C %55.79 ve H %9.95'dir.

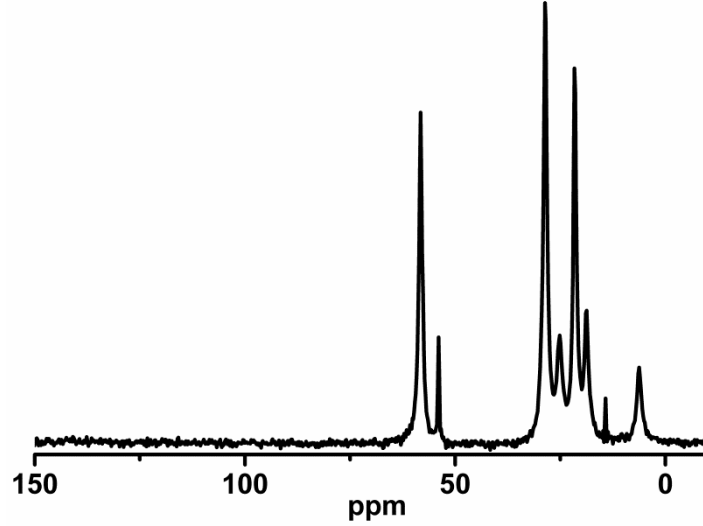
4.1.3.2. 1,6-Hekzandiol - BTESO (Pol C2) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol C2'in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.61); 2925 ve 2859 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1077 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



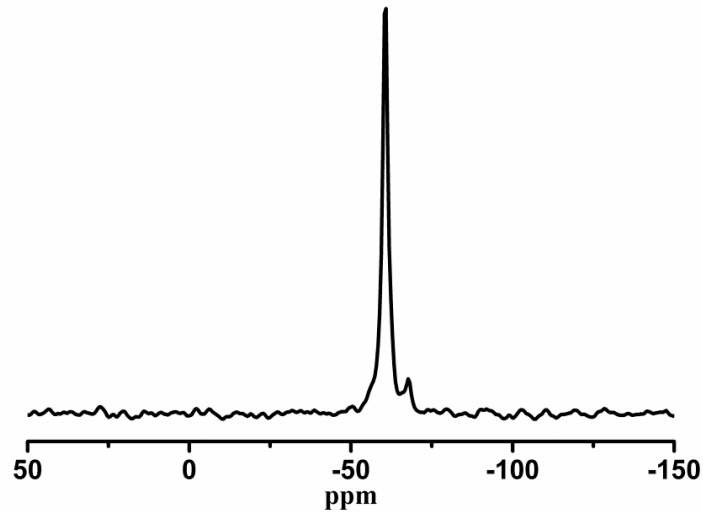
Şekil 4.61: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) FTIR spektrumu.

Pol C2'e ait Şekil 4.62'deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 53.9 ve 58.2 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.6 ve 21.6 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2$ grubuna ve 6.3 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



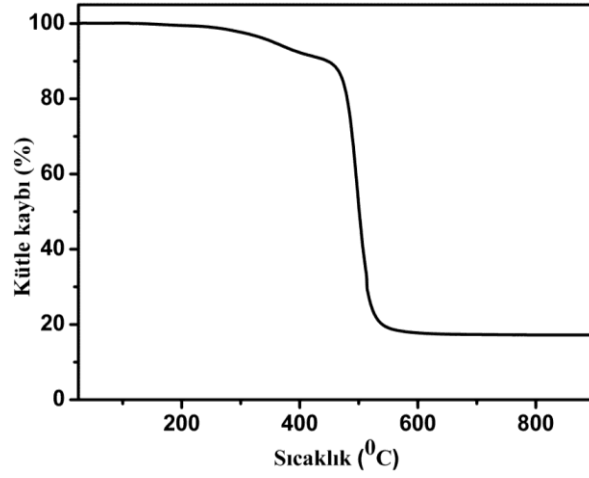
Şekil 4.62: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C2'e ait Şekil 4.63'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.7 ppm'deki pik $-\text{Si-OH}$ grubuna, -67.7 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna aittir.



Şekil 4.63: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.64’de Pol C2’ye ait TGA eğrisi verilmiştir. Polimer ısısal olarak kararlıdır ve 300⁰C’de %2.3’lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamıştır.

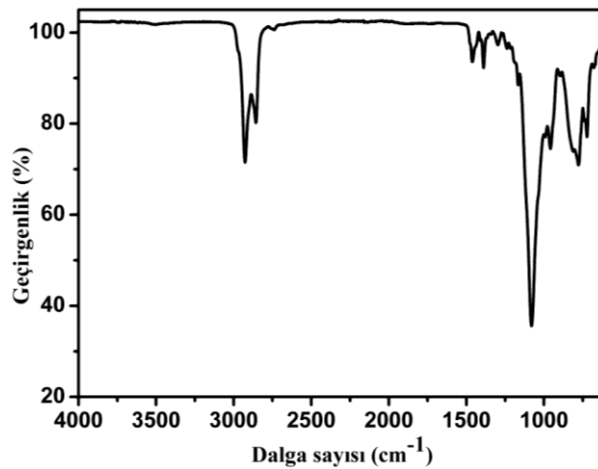


Şekil 4.64: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{26}H_{52}O_6Si_2$) değerleri: C %60.46, H %10.07, analiz sonucunda bulunan değerler: C %59.00 ve H %10.24’tür.

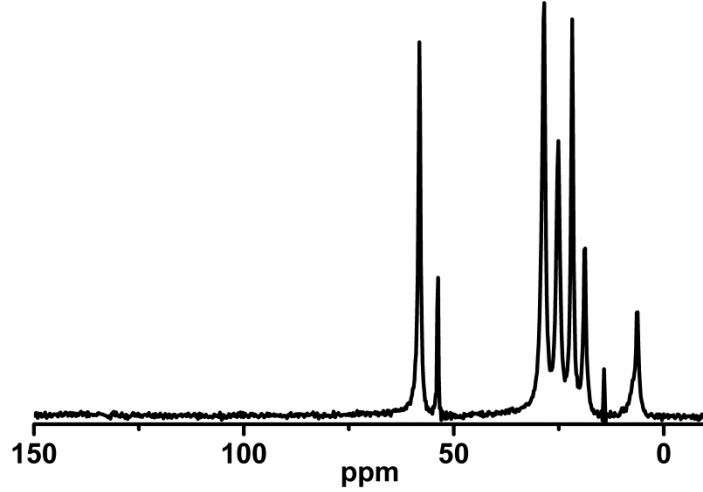
4.1.3.3. 1,7-Heptandiol - BTESO (Pol C3) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.65’de Pol C3’e ait FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 2927 ve 2858 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1077 cm^{-1} ’de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



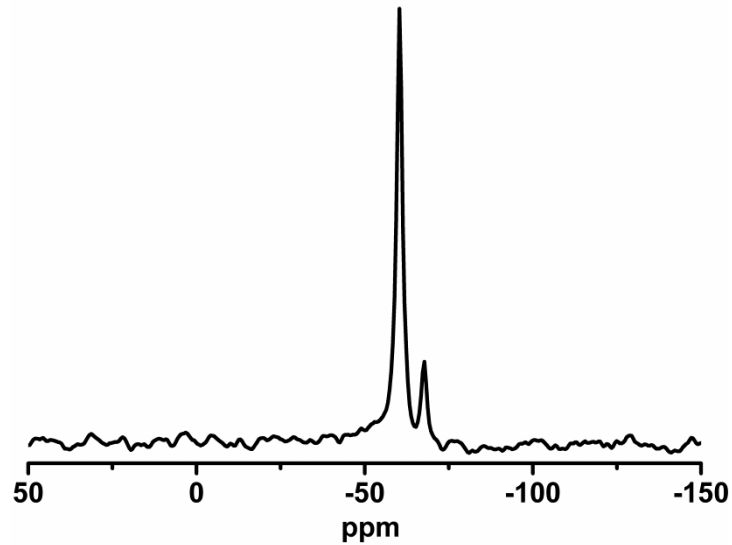
Şekil 4.65: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) FTIR spektrumu.

Pol C3'e ait Şekil 4.66'daki katı hal ^{13}C CPMAS NMR'ı incelendiğinde; 53.8 ve 58.2 ppm'deki pikler $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.5, 25.1 ve 21.8 ppm'deki pikler farklı kimyasal çevrelere ait $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ grubuna ve 6.3 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ve $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



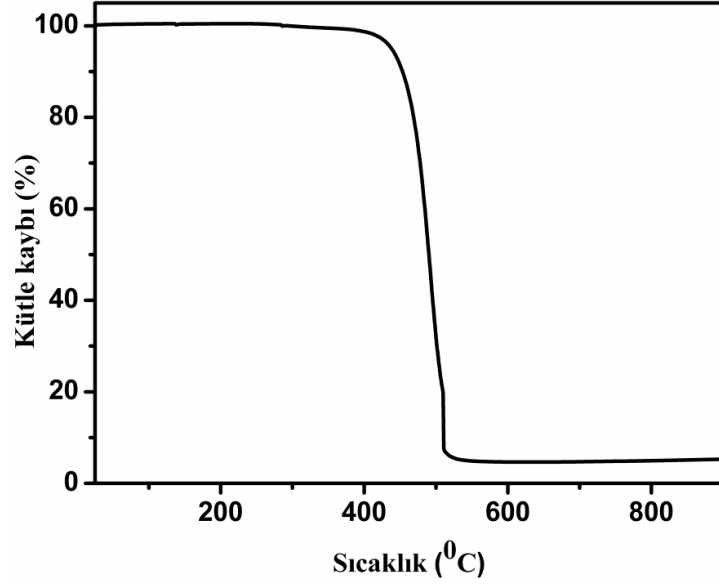
Şekil 4.66: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C3'e ait Şekil 4.67'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.4 ppm'deki pik $-\underline{\text{Si}}\text{-OH}$ grubuna, -67.7 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-}\underline{\text{Si}}$ grubuna aittir.



Şekil 4.67: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.68'deki polimere ait TGA eğrisi incelendiğinde, Pol C3 400⁰C'de %1.2'lik bir kütle kaybıyla bozunmaya başlamaktadır.

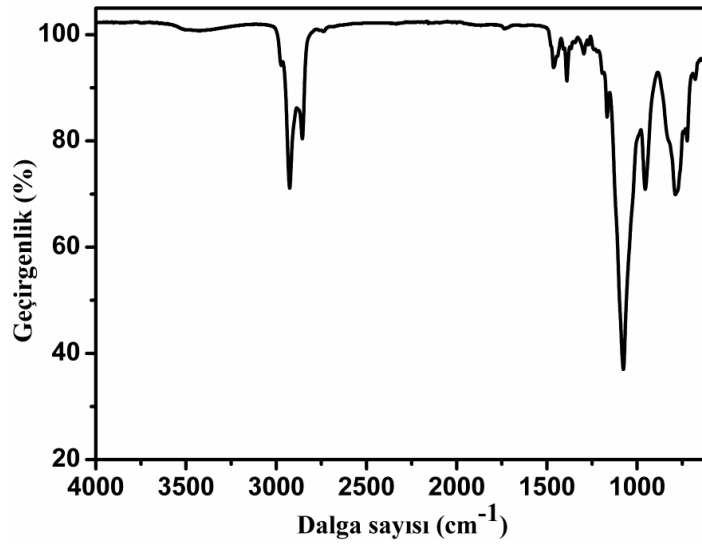


Şekil 4.68: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{29}H_{58}O_6Si_2$) değerleri: C %62.36, H %10.39, analiz sonucunda bulunan değerler: C %58.78 ve H %10.46'dır.

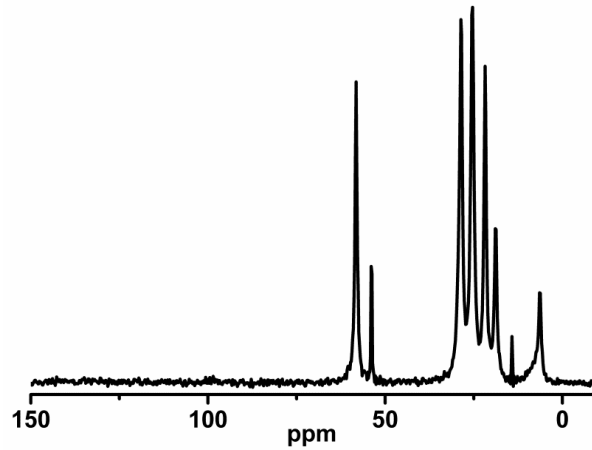
4.1.3.4. 1,8-Oktandiol - BTESO (Pol C4) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.69'da Pol C4'e ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 2926 ve 2855 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1076 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri ve 3400 cm^{-1} 'de OH gerilmesi görülmektedir.



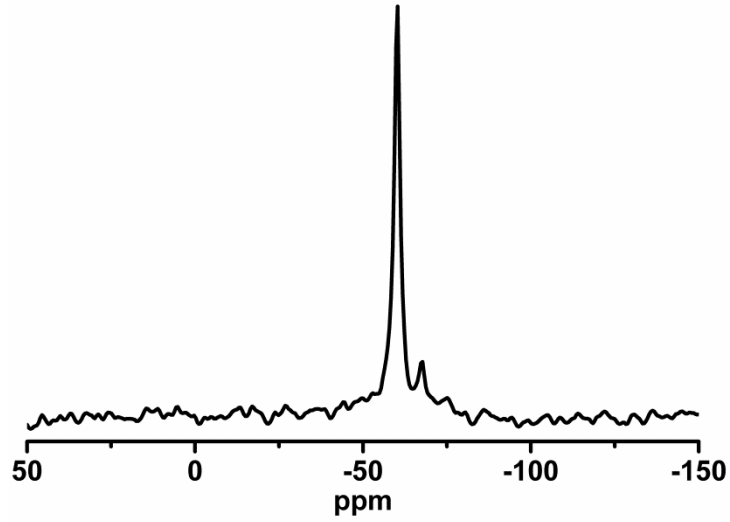
Şekil 4.69: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) FTIR spektrumu.

Pol C4'e ait Şekil 4.70'deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 53.9 ve 58.2 ppm'deki pikler $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.6, 25.4 ve 21.8 ppm'deki pikler farklı kimyasal çevrelere ait $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ grubuna ve 6.4 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ve $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



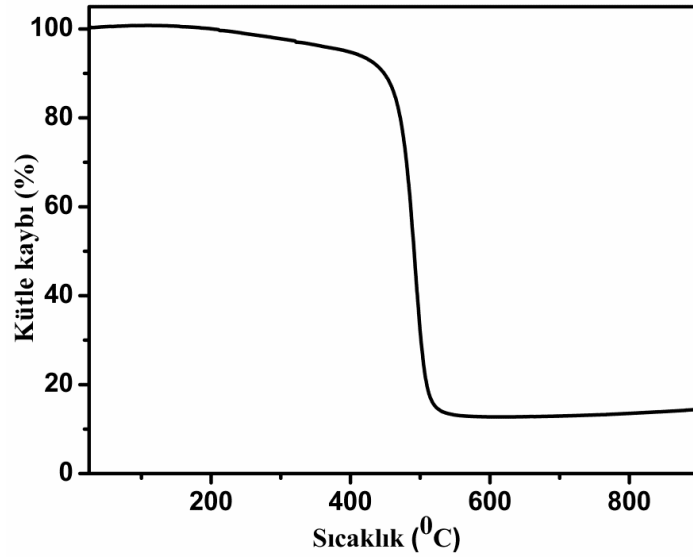
Şekil 4.70: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C4'e ait Şekil 4.71'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; -60.2 ppm'deki pik $-\underline{\text{Si-OH}}$ grubuna, -67.6 ppm'deki pik ise $-\text{CH}_2\text{-O-}\underline{\text{Si}}$ grubuna aittir.



Şekil 4.71: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.72'deki polimere ait TGA eğrisini incelendiğinde 300°C 'de %2.2'lik kısmı bozulmaya uğradığı ve polimerin ısısal olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

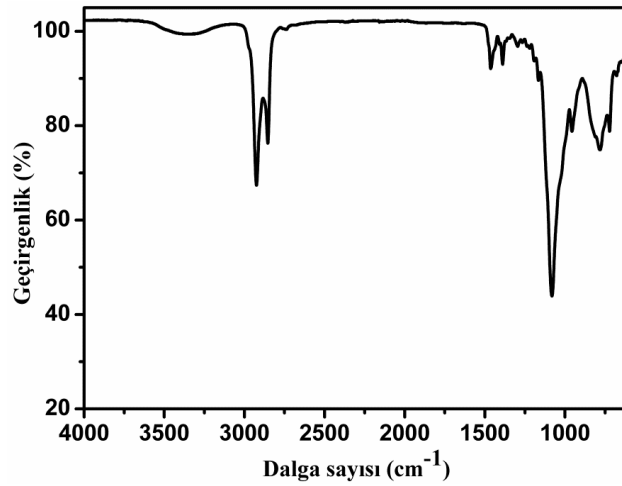


Şekil 4.72: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_6\text{Si}_2$) değerleri: C %64.00, H %10.66, analiz sonucunda bulunan değerler: C %59.66 ve H %10.42'dir.

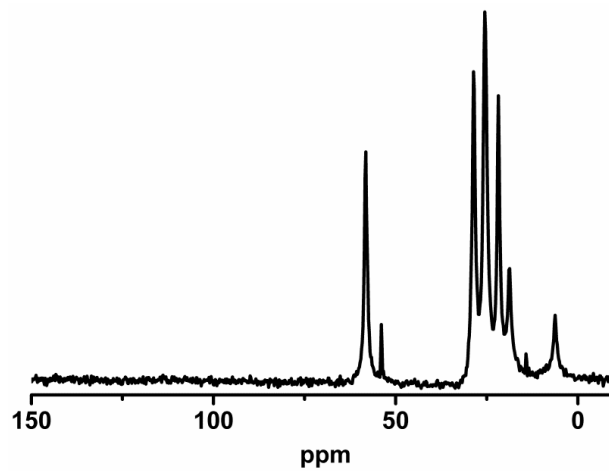
4.1.3.5. 1,9-Nonandiol - BTESO (Pol C5) Polimerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.73’de Pol C5’e ait FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 2926 ve 2855 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1081 cm^{-1} ’de Si-O-C titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 3370 cm^{-1} civarında OH gruplarının titreşimleri gözlenmektedir.



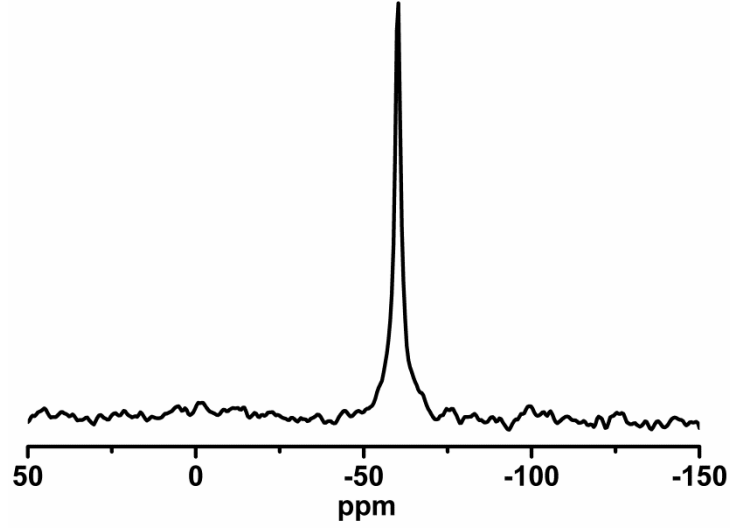
Şekil 4.73: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) FTIR spektrumu.

Pol C5’e ait Şekil 4.74’deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR’ı incelendiğinde; 53.9 ve 58.3 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.6, 25.5 ve 21.8 ppm’deki pikler farklı kimyasal çevrelere ait $-\text{CH}_2$ grubuna ve 6.3 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



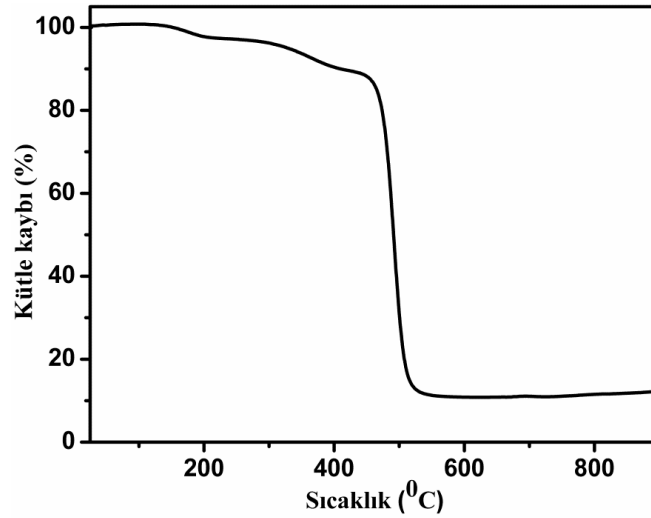
Şekil 4.74: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C5'e ait Şekil 4.75'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.2 ppm'deki pik -Si-OH grubuna aittir.



Şekil 4.75: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.76'daki polimere ait TGA eğrisi incelendiğinde, Pol C5 300°C 'de %3.7'lik bir bozunma göstermiştir ve ısısal olarak stabildir.

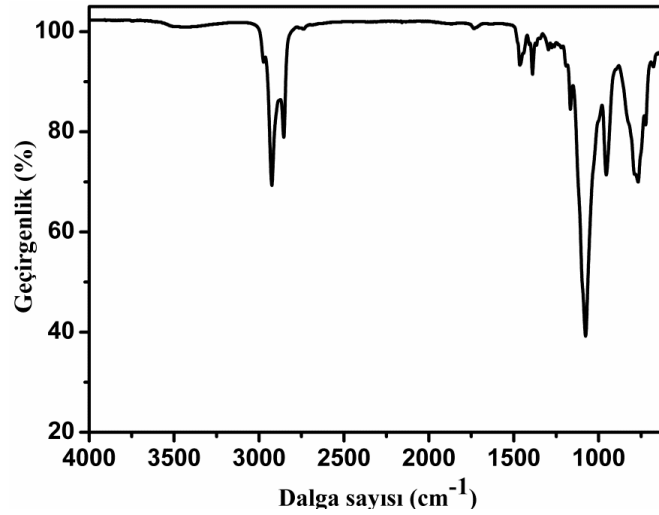


Şekil 4.76: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elemental analiz ($\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{Si}_2$) değerleri: C %65.42, H %10.90, analiz sonucunda bulunan değerler: C %62.21 ve H %10.94'tür.

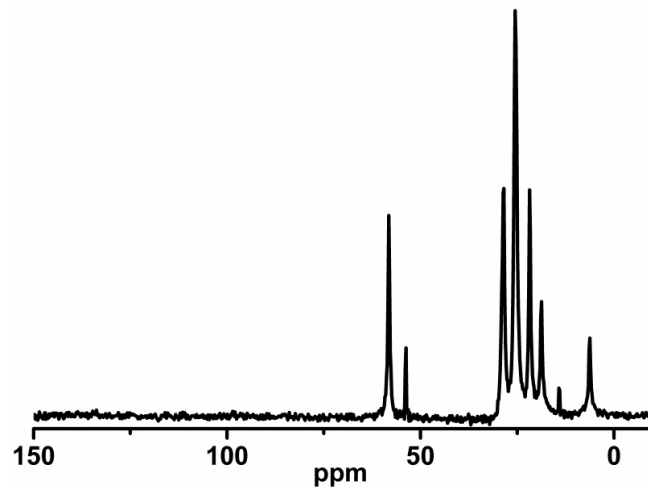
4.1.3.6. 1,10-Dekandiol - BTESO (Pol C6) Polimerinin Karakterizasyonu

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.77); 2924 ve 2855 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1076 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri görülmektedir.



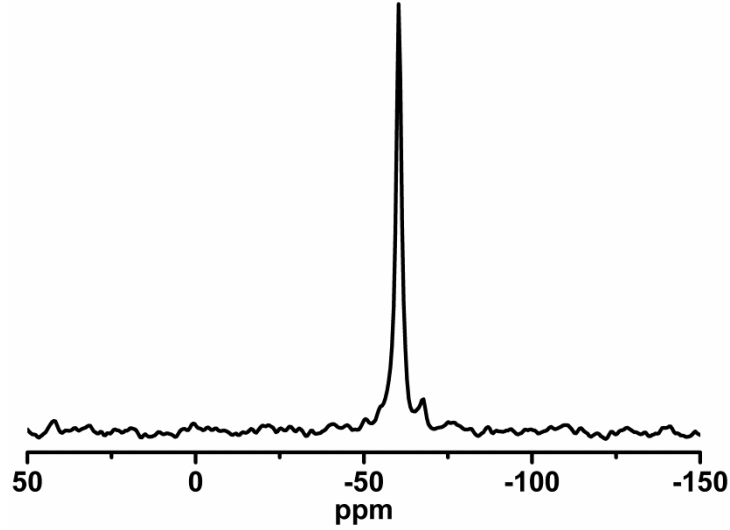
Şekil 4.77: 1,10 dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) FTIR spektrumu.

Pol C6'e ait Şekil 4.78'deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR'ı incelendiğinde; 53.8 ve 58.2 ppm'deki pikler $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.5, 25.5 ve 21.8 ppm'deki pikler farklı kimyasal çevrelere ait $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ grubuna ve 6.3 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ve $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



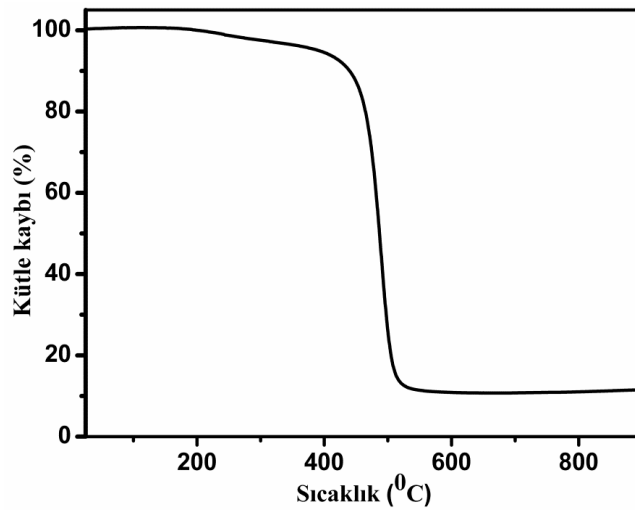
Şekil 4.78: 1,10 dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C6'e ait Şekil 4.79'daki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.4 ppm'deki pik -Si-OH grubuna, -67.5 ppm'deki pik ise -CH₂-O-Si grubuna aittir.



Şekil 4.79: 1,10 dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin TGA termogramı incelendiğinde; polimerin ısısal olarak stabil olduğu ve 300°C'de %2.4'lük bir madde kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.80).

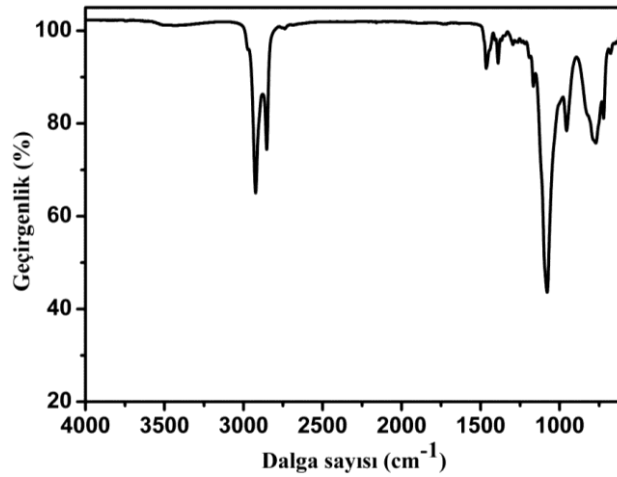


Şekil 4.80: 1,10-dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{O}_6\text{Si}_2$) değerleri: C %66.66, H %11.11, analiz sonucunda bulunan değerler: C %59.79 ve H %10.38'dir.

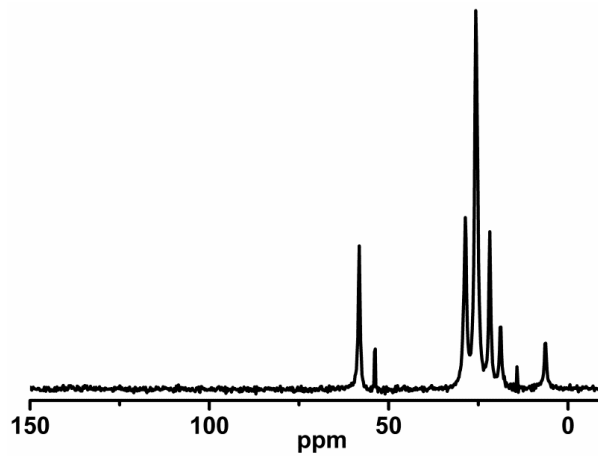
4.1.3.7. 1,12-Dodekandiol-BTESO (PolC7) Polimerinin Karakterizasyonu

Pol C7'nin FTIR spektrumu Şekil 4.81'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 2918 ve 2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1085 cm^{-1} 'de Si-O-C titreşimleri, 3410-3337 cm^{-1} 'de OH gerilmesi görülmektedir.



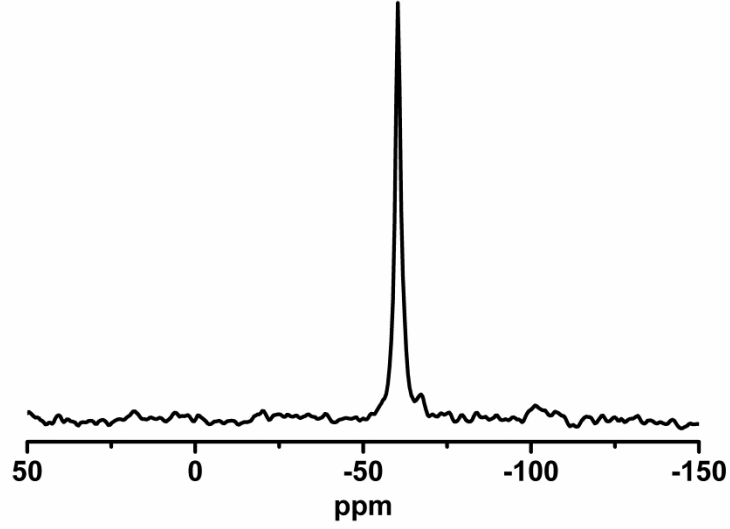
Şekil 4.81: 1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) FTIR spektrumu.

Pol C7'e ait Şekil 4.82'deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR'ı incelendiğinde; 53.8 ve 58.2 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubuna, 28.6, 25.7 ve 21.8 ppm'deki pikler farklı kimyasal çevrelere ait $-\text{CH}_2$ grubuna ve 6.3 ppm civarındaki pik ise uç grup $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2\text{-Si-O}$ karbonlarına aittir.



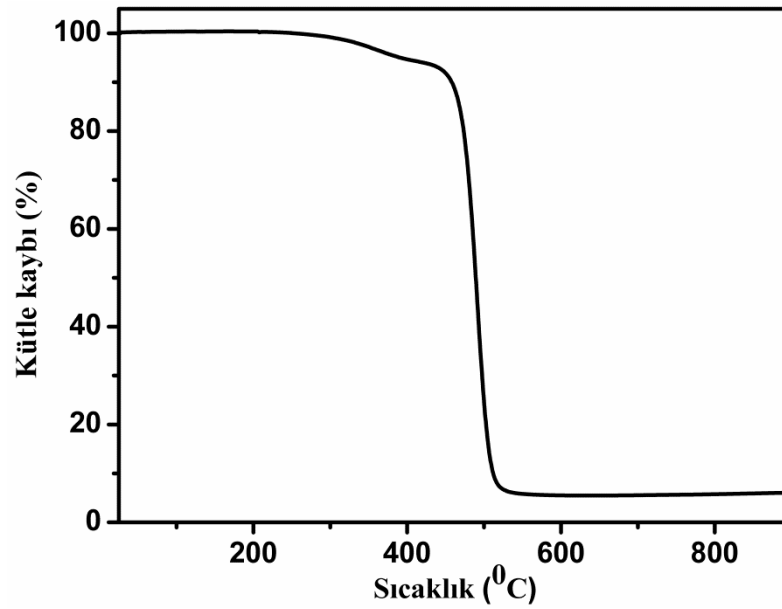
Şekil 4.82: 1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Pol C7'e ait Şekil 4.83'deki katı hal ^{29}Si CPMAS NMR'ı incelendiğinde; -60.4 ppm'deki pik -Si-OH grubuna aittir.



Şekil 4.83: 1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.84'de Pol C7'nin TGA eğrisi incelendiğinde, polimer 400 $^{\circ}\text{C}$ 'de %5'lik bir bozunma göstermektedir ve termal olarak stabildir.



Şekil 4.84: 1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) TGA eğrisi.

Polimerin teorik olarak hesaplanan elementel analiz ($C_{44}H_{88}O_6Si_2$) değerleri: C %68.75, H %11.45, analiz sonucunda bulunan değerler: C %63.99 ve H %11.24'tür.

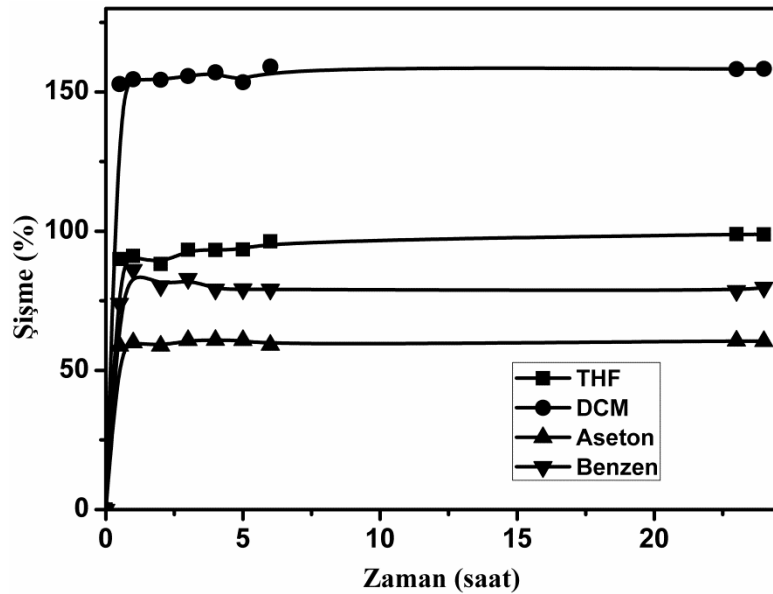
4.2. Sentezlenen Polimerlerin Şişme Özellikleri

Elde edilen polimerlerin şişme özellikleri DCM, THF, benzen ve aseton gibi organik solventlerde incelenmiştir.

4.2.1. A Serisi Polimerlerin Şişme Özellikleri

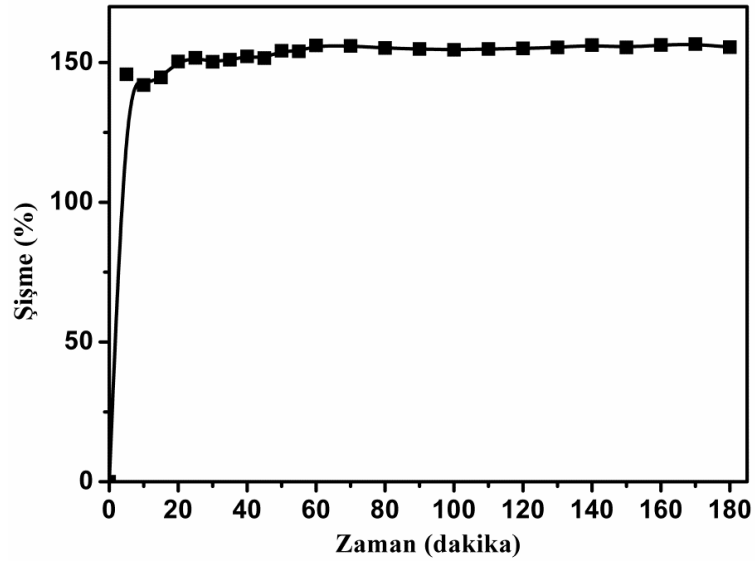
4.2.1.1. 1,5-Pentandiol - TEOS (Pol A1) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin solvent absorblama özelliklerini incelemekten önce, polimere ekstraksiyon yapılarak çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldı. 48 saatlik bir ekstraksiyon sonucunda %2.5'lik çapraz bağa girmeyen kısım giderildi. Sentezlenen polimerin solvent absorpsiyonu ile ilgili grafik Şekil 4.85'de verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi; diklorometan içinde %145, THF içinde %97, benzen içinde %79 ve aseton içinde %60 şişme yüzdesi tespit edilmiştir.



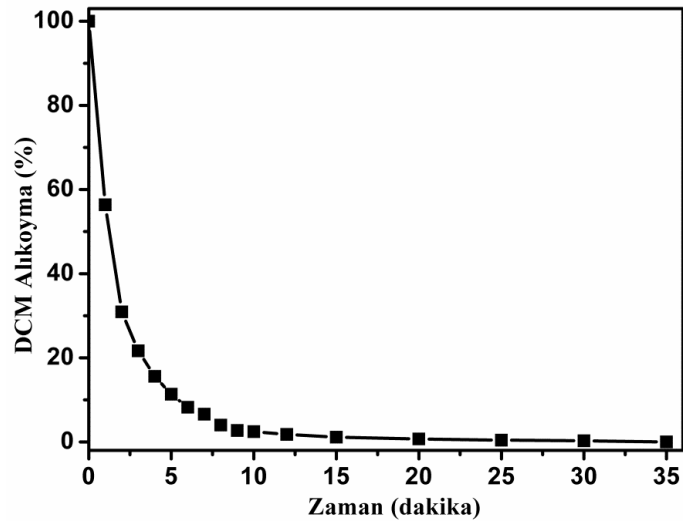
Şekil 4.85: 1,5 pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) şişme grafiği.

Polimerin maksimum absorbladığı solvent diklorometan olduğu için, absorbsiyon kinetiğini belirlemede bu solvent kullanıldı. Pol A1'e ait DCM absorbsiyon grafiği Şekil 4.86'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde, Pol A1 daha 15. dakikada absorbsiyon kapasitesinin %80'ine ulaşmakta ve maksimum absorbsiyona ise 60 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.86: 1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) absorbsiyon kinetiği.

Elde edilen polimerlerin absorbladığı solventi geri bırakma ve polimerin geri kazanımını anlamak için desorbsiyon kinetiği incelenmiştir. Desorbsiyon kinetiği, polimerin absorbladığı solventi zamana bağlı olarak açık havada geri bırakmasının ölçülmesi esasına dayalı olarak yapıldı. Pol A1 ait desorbsiyon grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 4.87). Polimer daha 10. dakikada absorbladığı solventin %98'ini geri bırakmaktadır ve 40 dakikada absorbladığı solventin tamamını geri salmıştır.

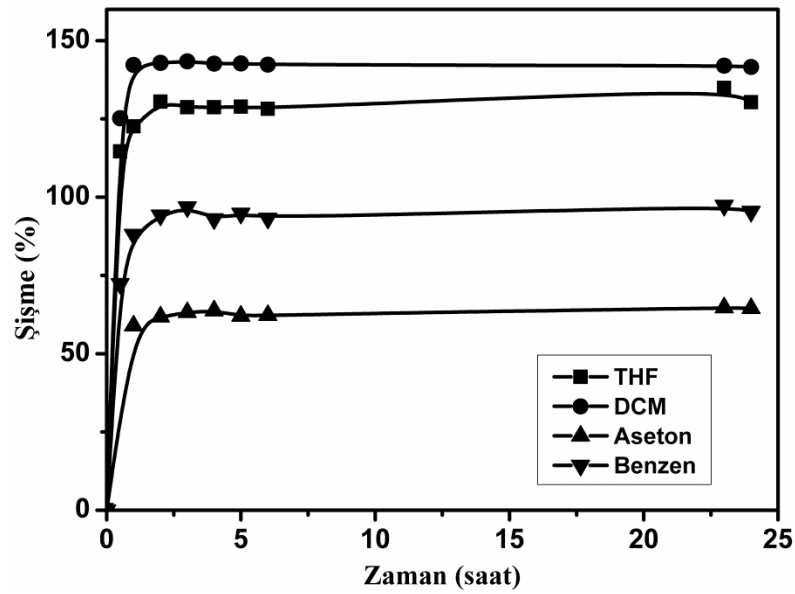


Şekil 4.87: 1,5-pentandiol – TEOS polimerinin (Pol A1) desorbsiyon grafiği.

4.2.1.2. 1,6-Hekzandiol - TEOS (Pol A2) Polimerinin Şişme Özelliği

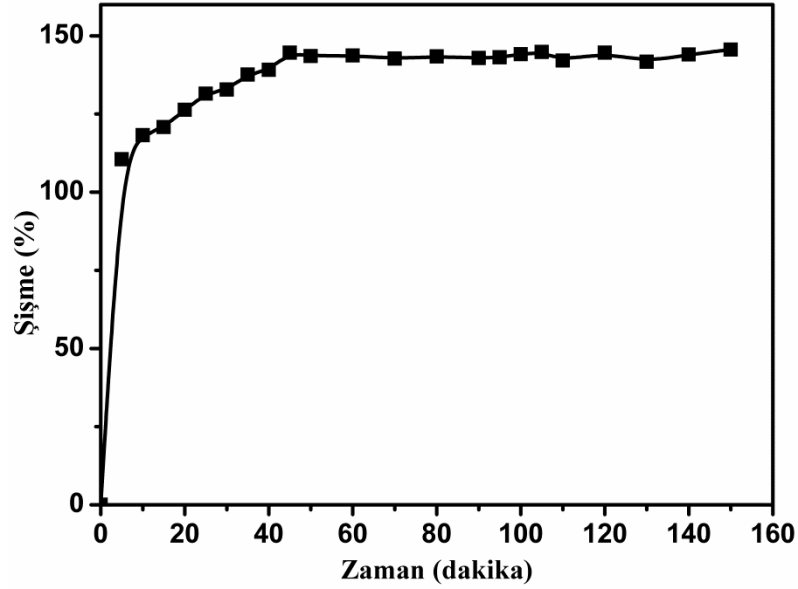
Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon THF içinde, 72 saat etkileşim süresinde gerçekleştirilmiş ve çözünür fraksiyon %5 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.88'de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %143, THF'de %130, benzende %96 ve asetonda da %63 şişme değerine sahiptir.



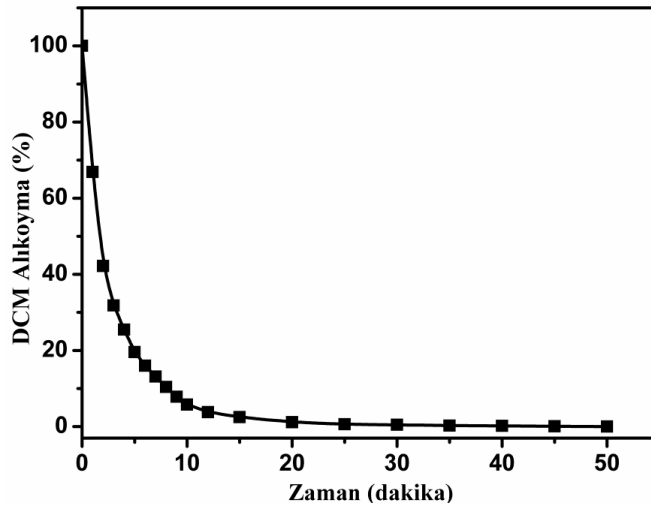
Şekil 4.88: 1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorpsiyon kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.89'dan görüleceği polimer, kapasitesinin %84'lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 45 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.89: 1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) absorpsiyon grafiği.

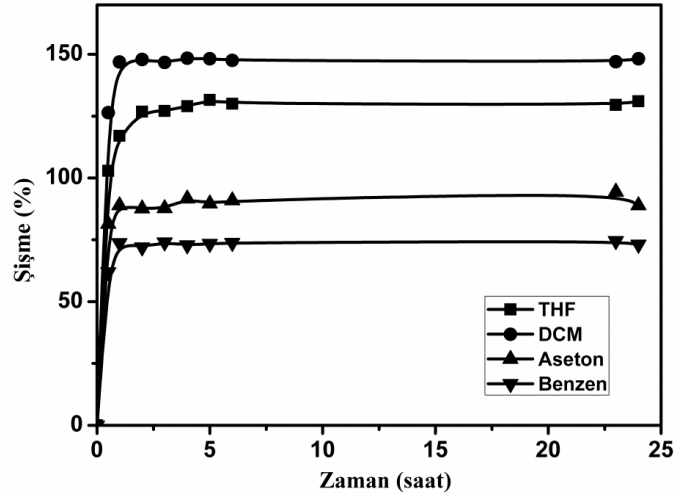
Pol A2'ye ait desorpsiyon kinetiği Şekil 4.90'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı diklorometanın %98'ini 20 dakika gibi kısa bir sürede geri bırakmaktadır ve polimer absorbladığı solventin tamamını ise 45-50 dakikada geri bırakmaktadır.



Şekil 4.90: 1,6-hekzandiol - TEOS polimerinin (Pol A2) desorpsiyon grafiği.

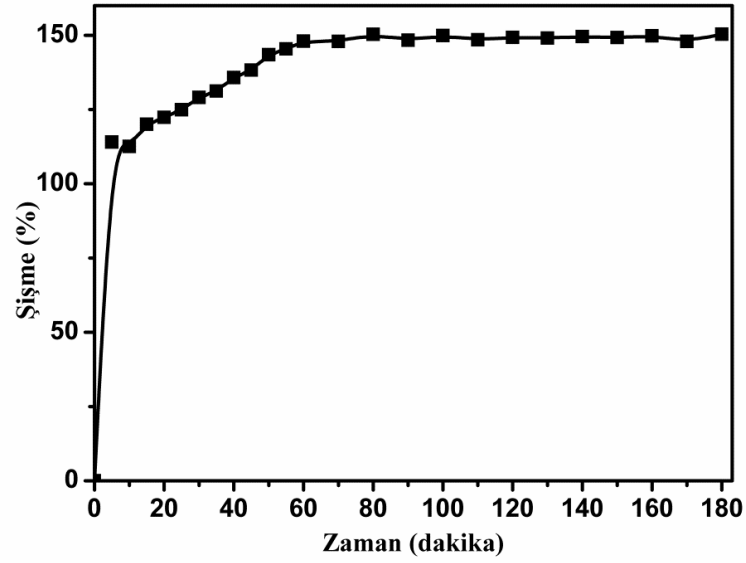
4.2.1.3. 1,7-Heptandiol - TEOS (Pol A3) Polimerinin Şişme Özelliği

Pol A3 48 saat THF içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda %0.72'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırılmıştır. Çözünür fraksiyon uzaklaştırıldıktan sonra polimere şişme testleri yapıldı. Polimerin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek grafik elde edildi (Şekil 4.91). Polimerin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla diklorometanda %149, THF'de %130, benzende %92 ve asetonda %73 olarak bulunmuştur.



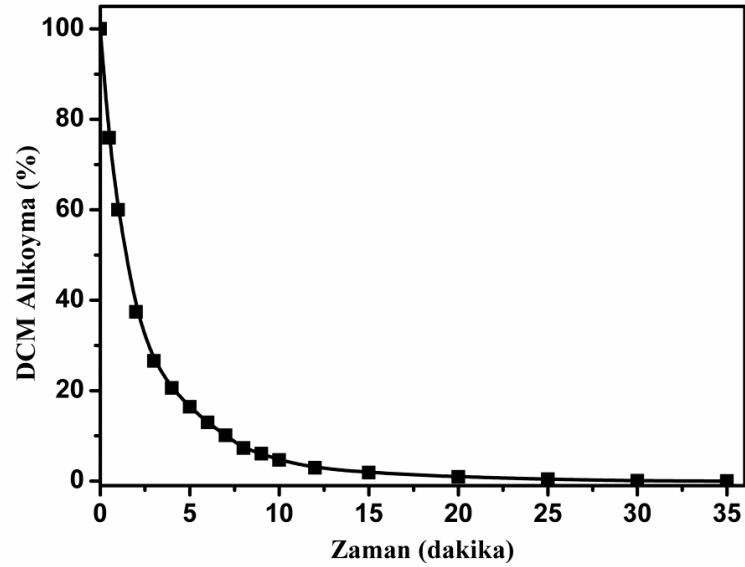
Şekil 4.91: 1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) şişme grafiği.

Polimerin şişme kinetiği; en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır ve Şekil 4.92'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, polimer kapasitesinin %81'ine 15. dakikada ulaşmaktadır ve 60 dakikada maksimum absorbsiyona erişmektedir.



Şekil 4.92: 1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) DCM absorpsiyon kinetiği.

Şekil 4.93’de görüleceği gibi; polimer 10 dakika gibi kısa bir sürede absorbladığı diklorometanın %95’ini geri bırakmaktadır ve absorbladığı solventin tamamını ise 35 dakikada geri bırakmaktadır.

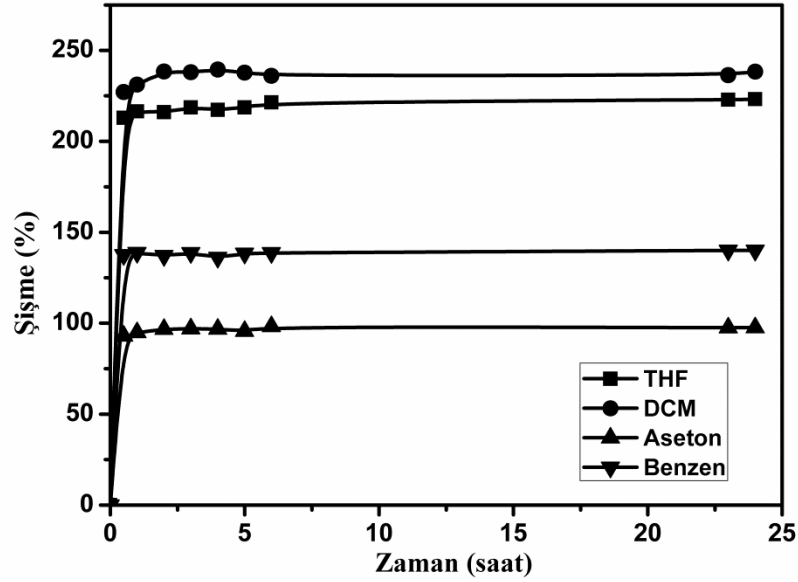


Şekil 4.93: 1,7-heptandiol – TEOS polimerinin (Pol A3) desorpsiyon grafiği.

4.2.1.4. 1,8-Oktandiol - TEOS (Pol A4) Polimerinin Şişme Özelliği

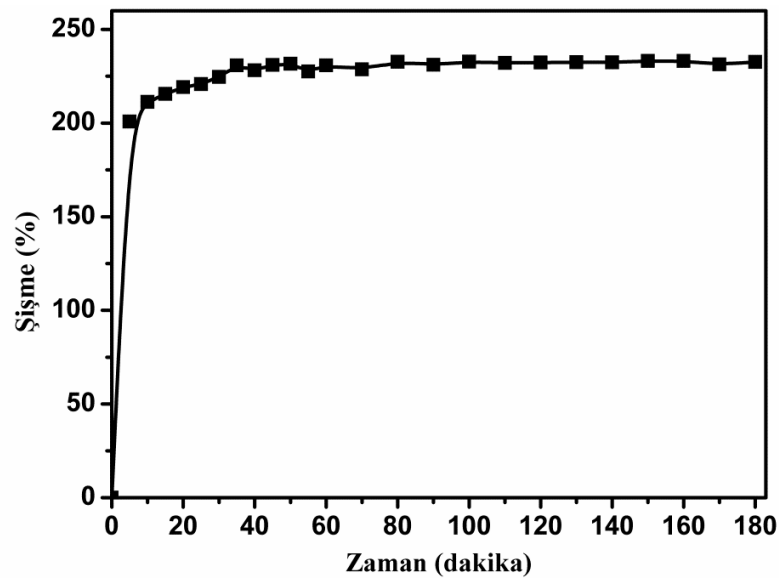
Pol A4’ün şişme özellikleri incelenmeden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon THF içinde 96 saat etkileşim süresinde yapıldı ve

çözünür fraksiyon %6 olarak bulundu. Şişme özellikleri diklorometan, THF, benzen ve asetonda incelenmiştir. Şekil 4.94’de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %238, THF’de %220, benzende %139 ve asetonda %97 şişme değerleri bulunmuştur.



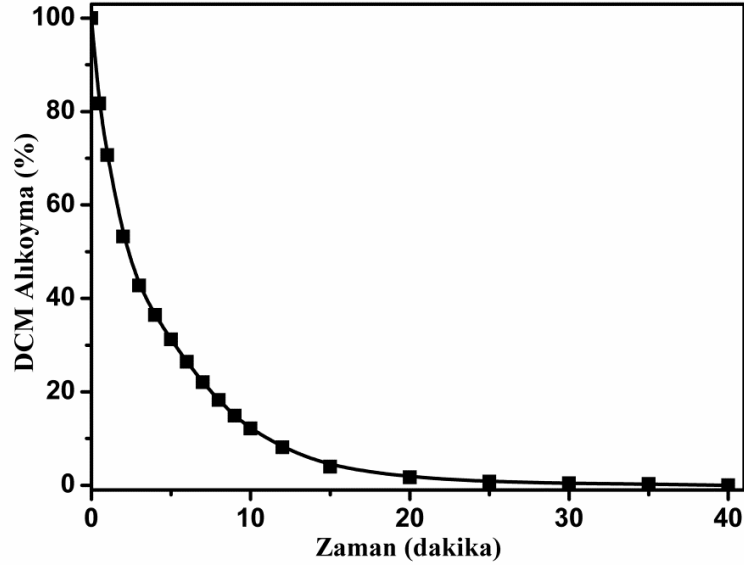
Şekil 4.94: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorblama kinetiği en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.95’den görüleceği gibi kapasitesinin %93’lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorbsiyon kapasitesine 45 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.95: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) absorbsiyon grafiği.

Pol A4'e ait desorbsiyon grafiği Şekil 4.96'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı diklorometanın %88'lik kısmını 10 dakikada ve tamamını 40 dakikada geri bırakmaktadır.

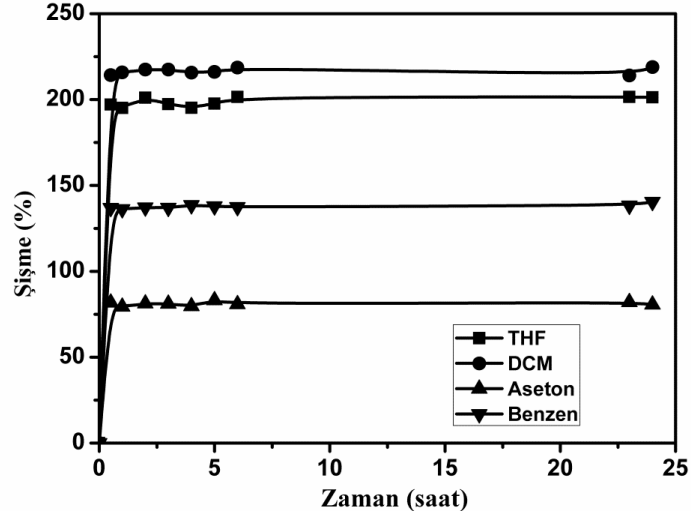


Şekil 4.96: 1,8-oktandiol – TEOS polimerinin (Pol A4) desorbsiyon grafiği.

4.2.1.5. 1,9-Nonandiol - TEOS (Pol A5) Polimerinin Şişme Özelliği

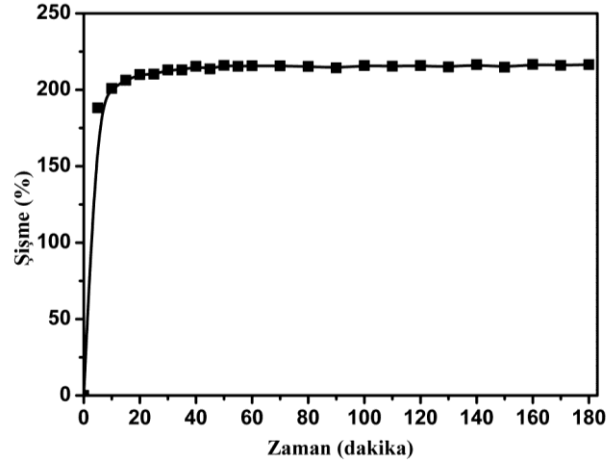
Polimerin şişme özelliği incelenmeden önce, polimerden çözünür fraksiyon ekstraksiyonla uzaklaştırıldı. Ekstraksiyon iki kez 48 saat THF içerisinde etkileşime bırakarak gerçekleştirildi. Birinci ekstraksiyon sonunda çözünür fraksiyon %6.05 olarak bulundu. İkinci ekstraksiyon sonunda da çözünür fraksiyon %2.5 olarak bulundu. Toplamda %8.55 çözünür fraksiyon polimerden uzaklaştırıldı.

Sentezlenen polimerin solvent absorblama grafiği Şekil 4.97'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde diklorometanda %216, THF'de %201, asetonda %82 ve benzende de %138 şişme gözlenilmiştir.



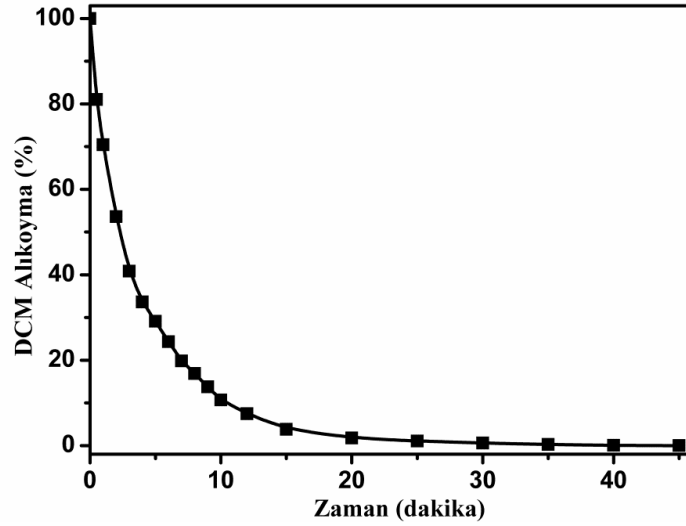
Şekil 4.97: 1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) şişme grafiği.

Polimerin maksimum absorbladığı solvent diklorometan olduğu için; absorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmasında bu solvent kullanılmıştır. Şekil 4.98’de polimere ait absorpsiyon kinetik grafiği verilmiştir. Grafiğe göre polimer 15. dakikada polimer kapasitesinin %96’lık kısmına ulaşmıştır. Pol A5 maksimum absorpsiyona ise 40 dakikada ulaşmıştır.



Şekil 4.98: 1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) DCM şişme kinetiği.

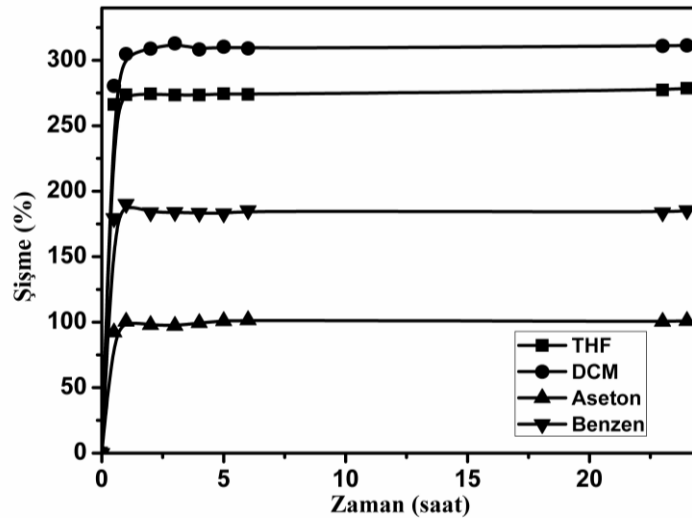
Pol A5’in desorpsiyon grafiği Şekil 4.99’da verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi; polimer absorbladığı diklorometanın %89’unu 10 dakika geri bırakmakta ve absorbladığı solventin tamamını ise 45 dakikada geri bırakmıştır.



Şekil 4.99: 1,9-nonandiol – TEOS polimerinin (Pol A5) desorbsiyon kinetiği.

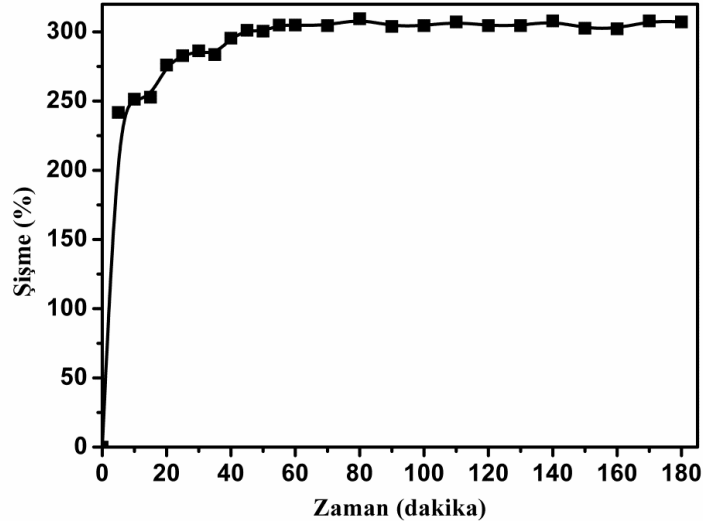
4.2.1.6. 1,10-Dekandiol - TEOS (Pol A6) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin şişme özelliklerini incelemenden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon THF solventinde 48 saatlik periyotlarda iki kez yapıldı ve çözünür fraksiyon %9.7 ve % 1.4 olmak üzere toplamda %11.1 olarak bulundu. Şekil 4.100'de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %310, THF'de %277, benzende %183 ve asetonda %100 bulunmuştur.



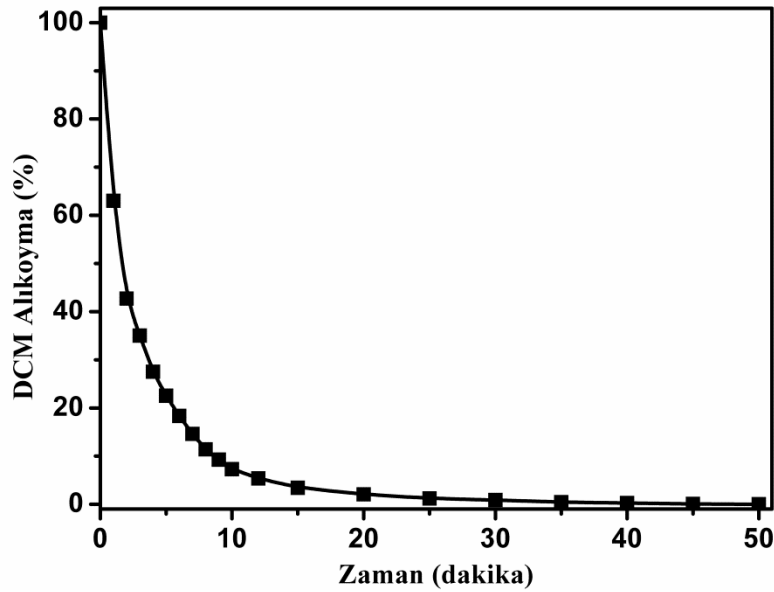
Şekil 4.100: 1,10-dekandiol – TEOS polimerinin (Pol A6) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorblama kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.101’den de görüleceği gibi Pol A6; kapasitesinin %83’lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorbsiyona 55 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.101: 1,10-dekandiol - TEOS polimerinin (Pol A6) absorbsiyon grafiği.

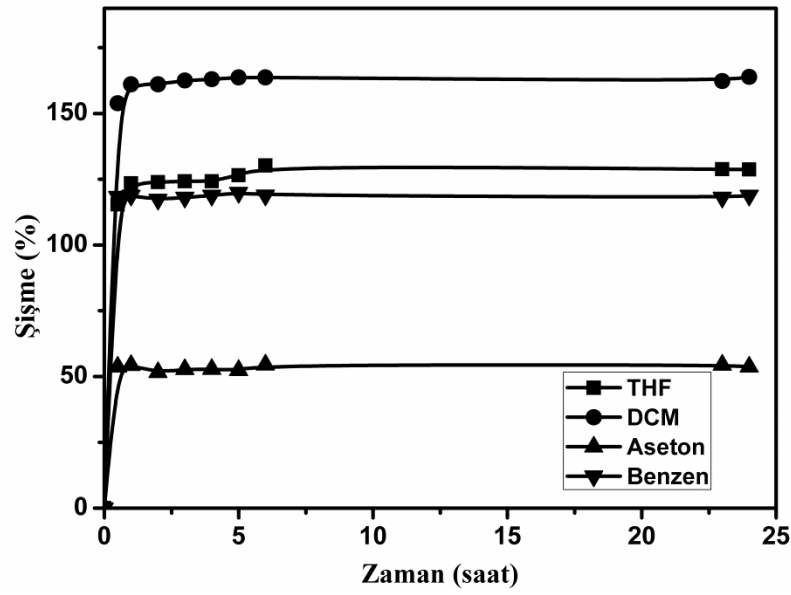
Pol A6’e ait desorbsiyon kinetiği Şekil 4.102’de verilmiştir; polimer absorbladığı solventin %93’lük kısmını 10 dakikada, tamamını da 50 dakikada geri bırakmaktadır.



Şekil 4.102: 1,10-dodekandiol - TEOS polimerinin (Pol A6) desorbsiyon grafiği.

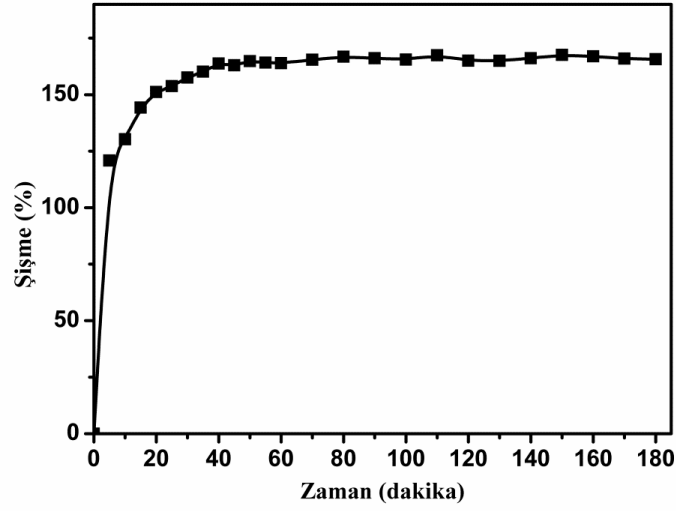
4.2.1.7. 1,12-Dodekandiol - TEOS (Pol A7) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon THF içinde, 48 saat etkileşim süresinde yapıldı ve çözünür fraksiyon %1.2 olarak bulundu. Şekil 4.103’de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %163, THF’de %129, benzende %118 ve asetonda %54 bulunmuştur.



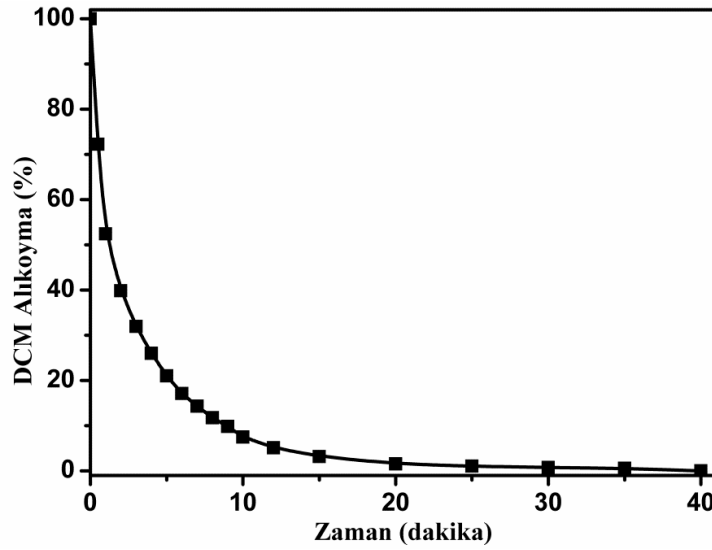
Şekil 4.103: 1,12-dodekandiol – TEOS polimerinin (Pol A7) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorblama kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.104’den görüleceği gibi Pol A7; kapasitesinin %86’lık kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorbsiyona 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.104: 1,12-dodekandiol- TEOS polimerinin (Pol A7) absorpsiyon grafiği.

Pol A7'e ait desorpsiyon kinetiği Şekil 4.105'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı solventin %93'lük kısmını 10 dakikada, tamamını da 40 dakikada geri bırakmaktadır.



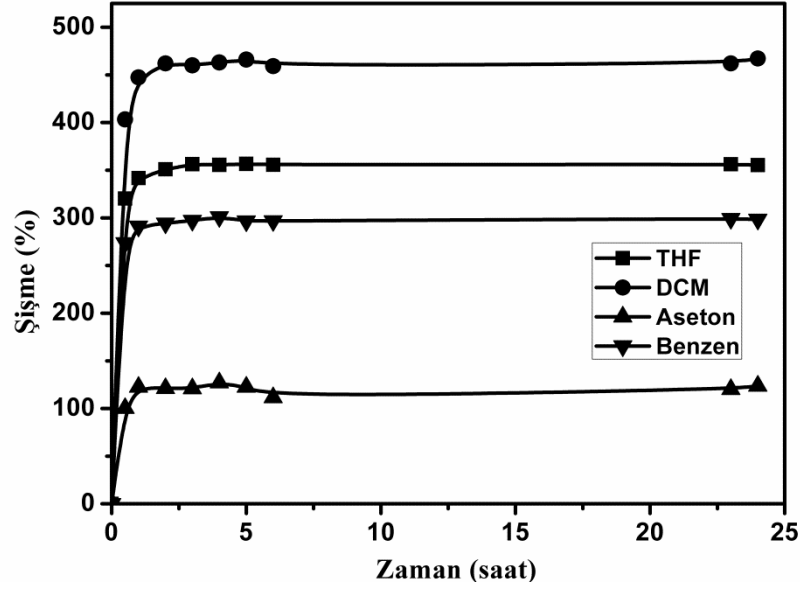
Şekil 4.105: 1,12-dodekandiol- TEOS polimerinin (Pol A7) desorpsiyon grafiği.

4.2.2. B Serisi Polimerlerin Şişme Özellikleri

4.2.2.1. 1,5-Pentandiol - OTES (Pol B1) Polimerinin Şişme Özelliği

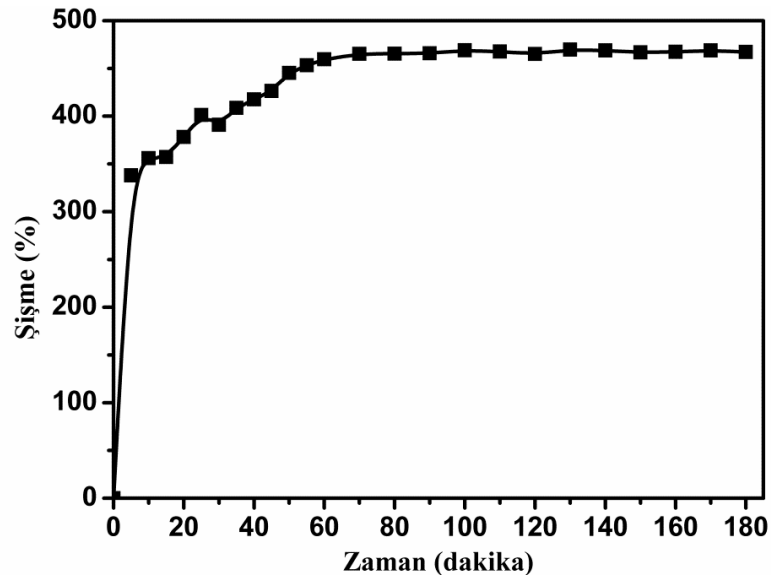
Polimerin solvent absorblama özelliklerini incelemeden önce, polimere ekstraksiyon yapılarak çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldı. 96 saatlik bir ekstraksiyon

sonucunda %8’lik çapraz bağa girmeyen kısım giderildi. Sentezlenen polimerin solvent absorpsiyonu ile ilgili grafik Şekil 4.106’da verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi; diklorometan içinde %463, THF içinde %355, benzen içinde %298 ve aseton içinde %123 şişme yüzdesi tespit edilmiştir.



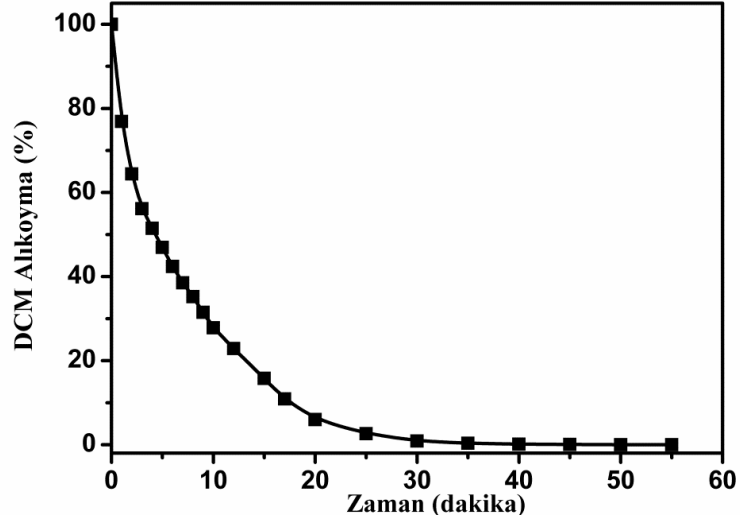
Şekil 4.106: 1,5 pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) şişme grafiği.

Pol B1’e ait absorpsiyon grafiği Şekil 4.107’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, Pol B1 daha 15. dakikada absorpsiyon kapasitesinin %77’sine ulaşmakta ve maksimum absorpsiyona ise 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.107: 1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) DCM absorblama kinetiği.

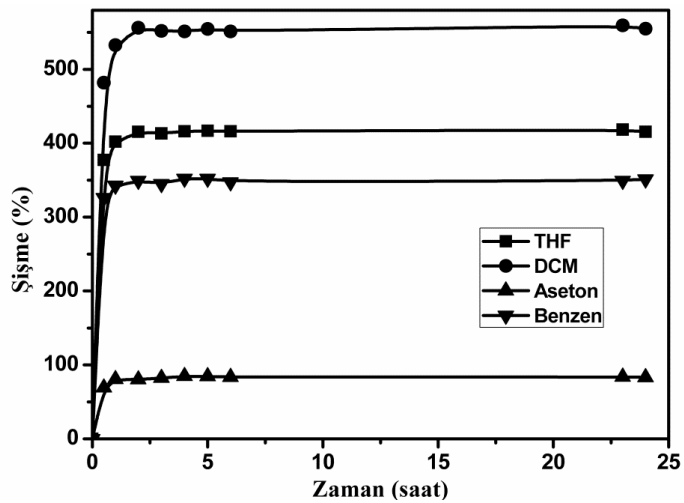
Pol B1'nin desorbsiyon grafiği Şekil 4.108'de verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %84'ünü geri bırakmaktadır ve 50 dakikada absorbladığı solventin tamamını geri salmıştır.



Şekil 4.108: 1,5-pentandiol – OTES polimerinin (Pol B1) desorbsiyon grafiği.

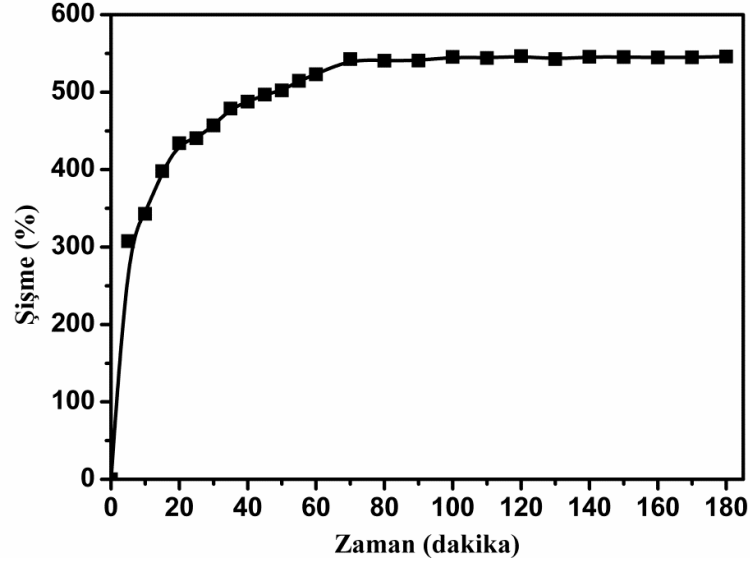
4.2.2.2. 1,6-Hekzandiol - OTES (Pol B2) Polimerinin Şişme Özelliği

Pol B2'nin şişme özellikleri incelenmeden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içinde 96 saat etkileşim süresinde yapıldı ve çözünür fraksiyon %11 olarak bulundu. Şekil 4.109'da bu polimerin şişme grafiği incelendiğinde; DCM'de %550, THF'de %416, benzen'de %351 ve asetonda %84 şişme değerleri bulunmuştur.



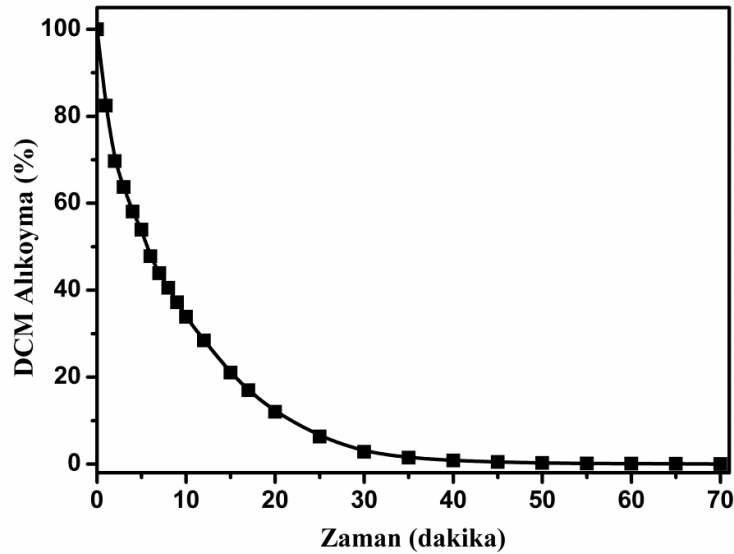
Şekil 4.109: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorblama kinetiği en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.110'dan görüleceği gibi kapasitesinin %73'lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorbsiyona 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.110: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) absorbsiyon grafiği.

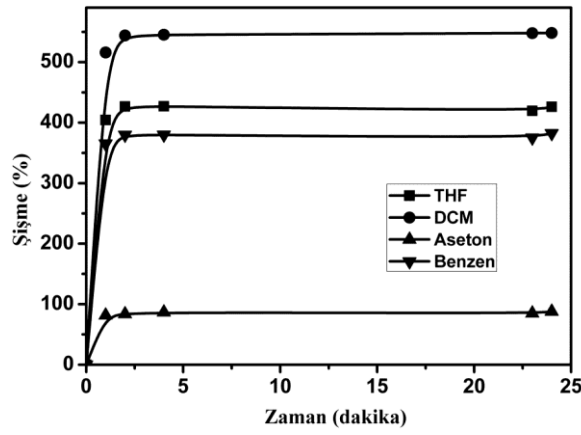
Pol B2'nin desorbsiyon grafiği Şekil 4.111'de verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %79'unu ve 70 dakikada ise absorbladığı solventin tamamını geri salmıştır.



Şekil 4.111: 1,6-hekzandiol - OTES polimerinin (Pol B2) desorbsiyon grafiği.

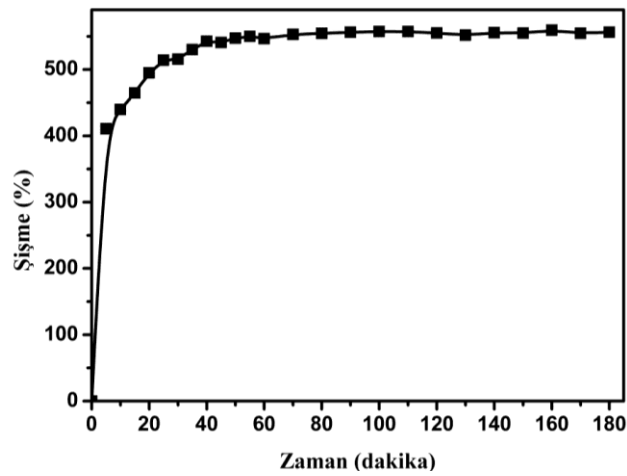
4.2.2.3. 1,7-Heptandiol - OTES (Pol B3) Polimerinin Şişme Özelliği

Şişme özelliği incelemenden önce ekstraksiyonla çözünür fraksiyonlar giderildi. Ekstraksiyon polimerin en çok şiştiği diklorometan içerisinde 48 saat tutularak gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda polimerde %2.5'lik çözünür kısım uzaklaştırıldı. Polimerin şişme özeliği Şekil 4.112'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %552, THF'de %420, benzende %395 ve asetonda %81 şişme değerleri bulunmuştur.



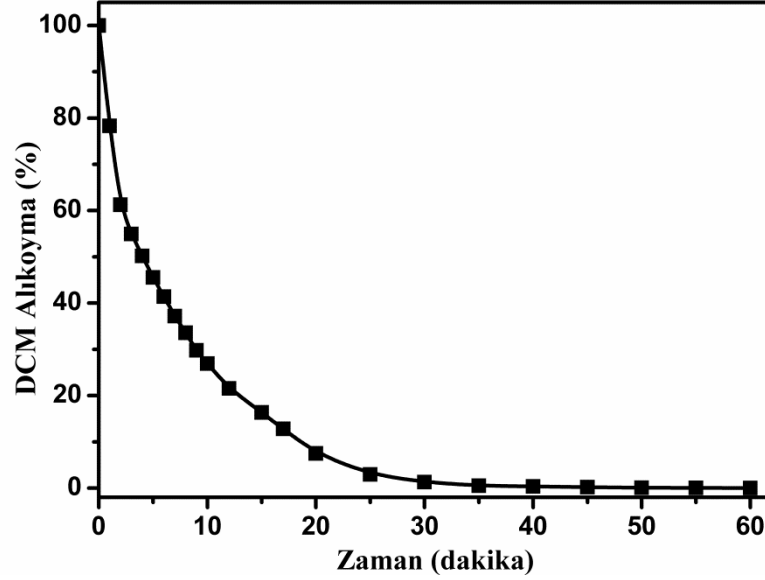
Şekil 4.112: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) şişme grafiği.

Şekil 4.113'de polimere ait absorpsiyon kinetik grafiği verilmiştir. Grafiğe göre 15. dakikada polimer kapasitesinin %84'lük kısmına ulaşmıştır. Pol B3 maksimum absorpsiyona ise 70 dakikada ulaşmıştır.



Şekil 4.113: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) DCM absorpsiyon kinetiği.

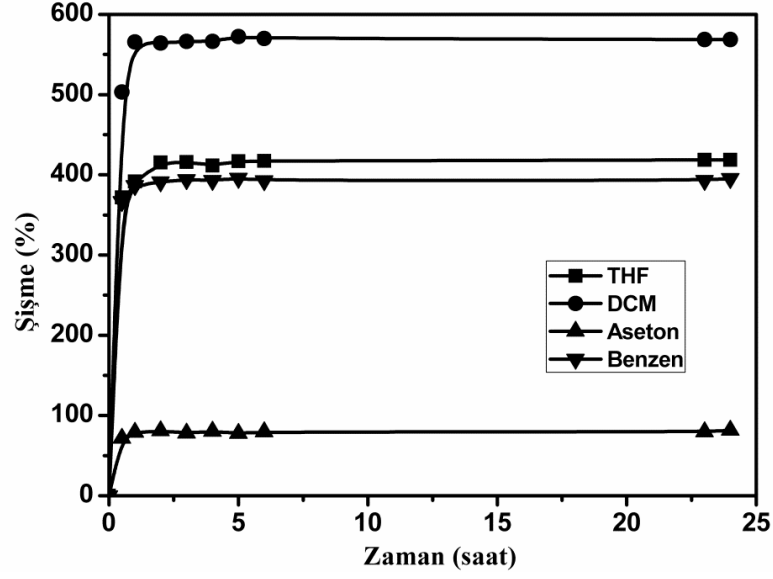
Pol B3'e ait desorpsiyon grafiği aşağıda verilmiştir (şekil 4.114). Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı solventin %84'lük kısmını 15 dakikada, tamamını ise 60 dakikada geri bırakmaktadır.



şekil 4.114: 1,7-heptandiol – OTES polimerinin (Pol B3) desorbsiyon grafiği.

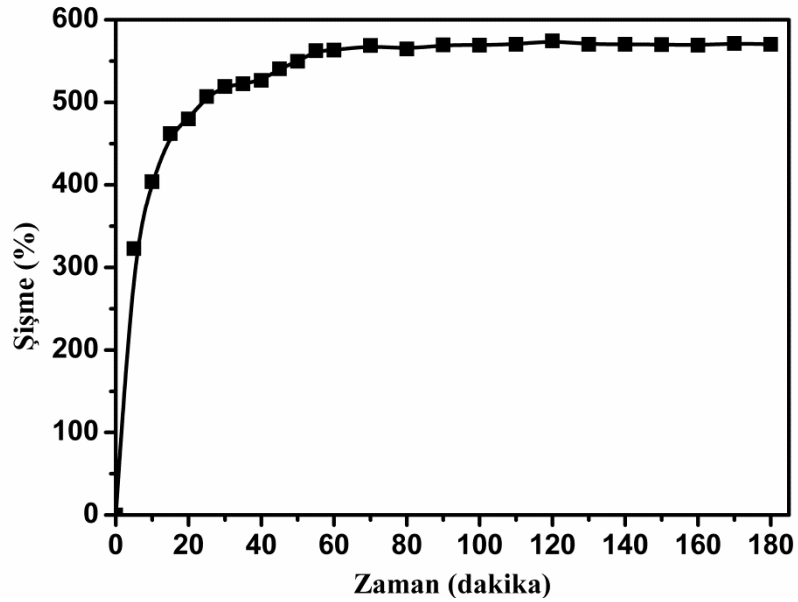
4.2.2.4. 1,8-Oktandiol - OTES (Pol B4) Polimerinin şişme Özelliği

Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan solventinde 48 saatlik sürede yapıldı ve %5.5 olarak bulundu. Pol B4'ün şişme özellikleri diklorometan, THF, benzen ve asetonda incelenmiştir. şekil 4.115'de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %570, THF'de %418, benzende %395 ve asetonda %81 bulunmuştur.



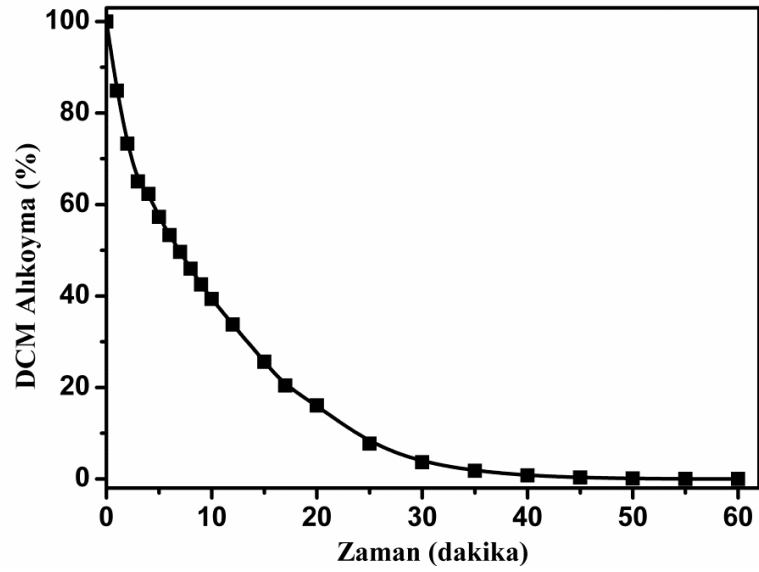
Şekil 4.115: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorpsiyon kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.116'dan görüleceği gibi polimer, kapasitesinin %81'lik kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.116: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) absorpsiyon grafiği.

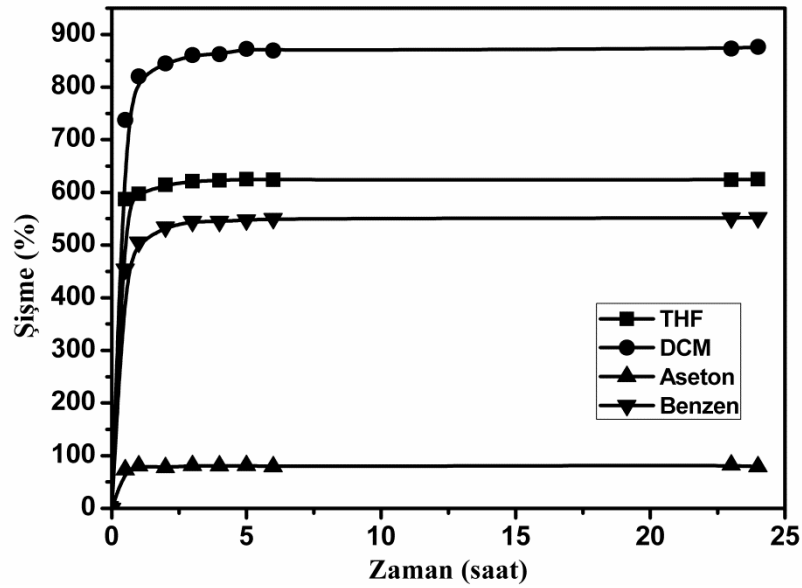
Şekil 4.117'de Pol B4'ün desorpsiyon grafiği verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %74'ünü geri bırakmaktadır ve 55 dakikada absorbladığı solventin tamamını geri salmıştır.



Şekil 4.117: 1,8-oktandiol – OTES polimerinin (Pol B4) desorbsiyon grafiği.

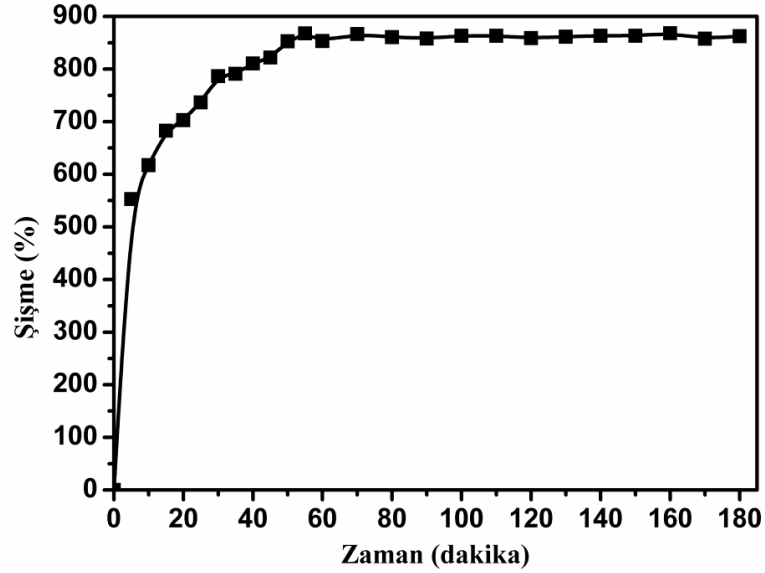
4.2.2.5. 1,9-Nonandiol - OTES (Pol B5) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içinde, 96 saat etkileşim süresinde gerçekleştirilmiş ve çözünür fraksiyon %14.7 olarak bulunmuştur. Şekil 4.118'de polimerin şişme grafiğine göre; diklorometanda %870, THF'de %625, benzende %551 ve asetonunda da %82 şişme değerine sahiptir.



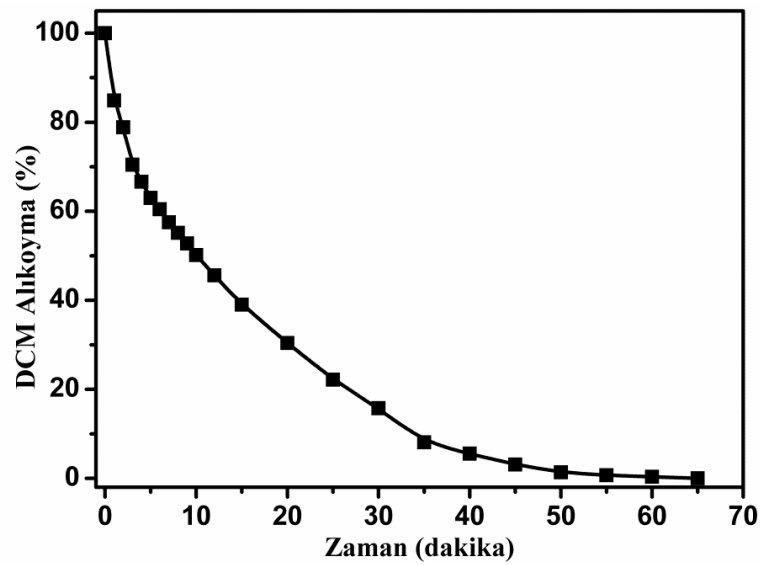
Şekil 4.118: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorpsiyon kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.119’da Pol B5 absorpsiyon kinetik grafiği verilmiştir. Şişme kinetiği grafiğine göre polimer, kapasitesinin %79’lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.119: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) şişme kinetiği.

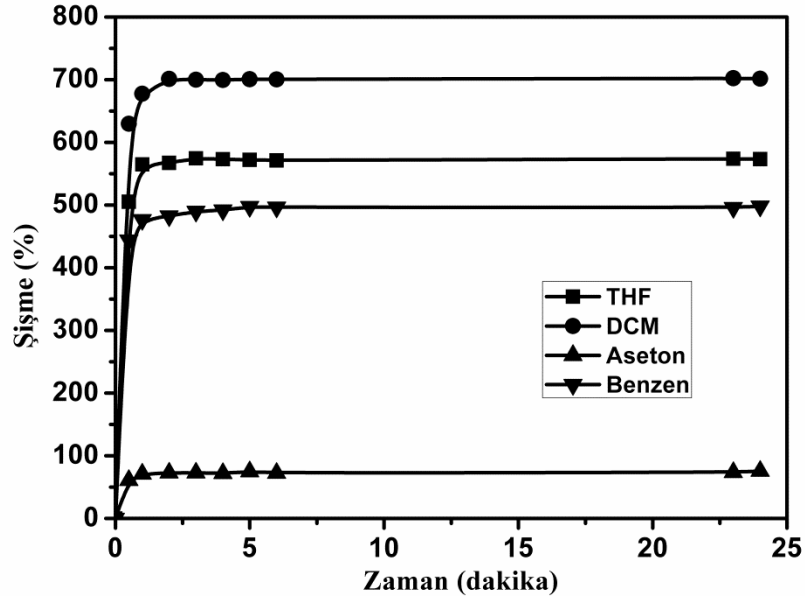
Pol B5’nin desorpsiyon grafiği Şekil 4.120’de verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %61’ini geri bırakmaktadır ve 65 dakikada absorbladığı solventin tamamını geri salmıştır.



Şekil 4.120: 1,9-nonandiol – OTES polimerinin (Pol B5) desorpsiyon kinetiği.

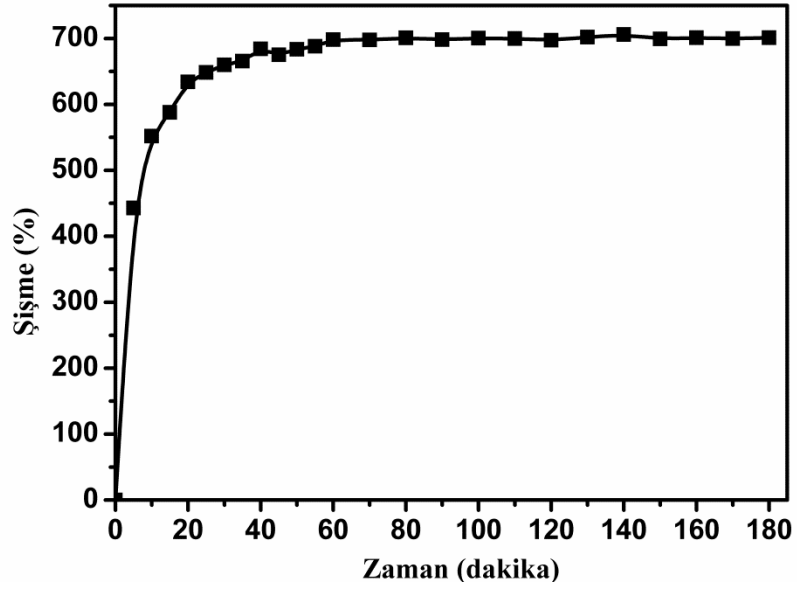
4.2.2.6. 1,10-Dekandiol - OTES (Pol B6) Polimerinin Şişme Özelliği

Pol B6'nin şişme özellikleri incelenmeden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içinde 96 saat etkileşim süresinde yapıldı ve çözünür fraksiyon %9.6 olarak bulundu. Şekil 4.121'de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %701, THF'de %573, benzende %497 ve asetonda %74 şişme değerleri bulunmuştur.



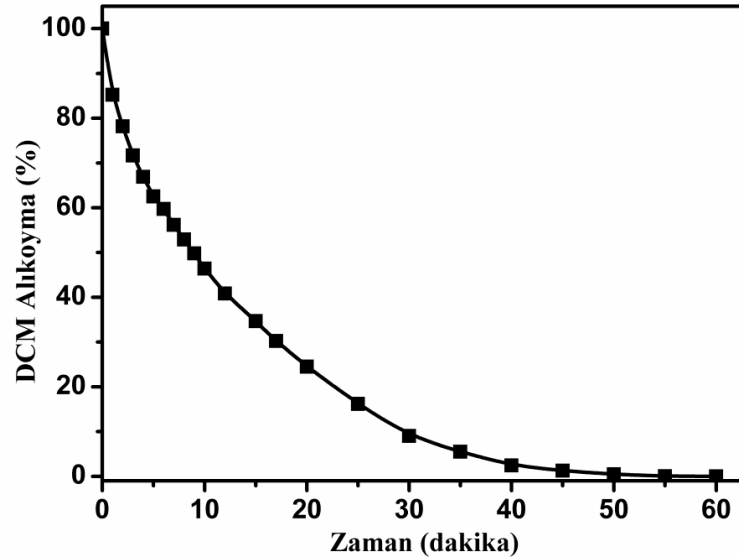
Şekil 4.121: 1,10-dekandiol – OTES polimerinin (Pol B6) şişme grafiği.

Şekil 4.122'te Pol B6'ya ait absorpsiyon kinetiği gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde; 15. dakikada polimer kapasitesinin %84'üne, maksimum kapasitesine ise 60 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.122: 1,10-dekandiol - OTES polimerinin (Pol B6) absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.123'deki Pol B6'nin desorpsiyon kinetiğine göre, polimer 15 dakikada absorbladığı diklorometanın %65'ni, tamamını ise 60 dakikada geri bırakmaktadır.

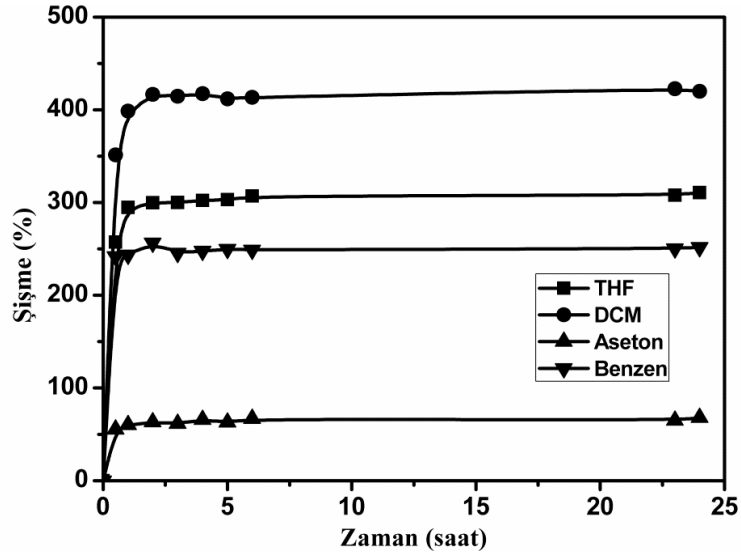


Şekil 4.123: 1,10-dodekandiol - OTES polimerinin (Pol B6) desorpsiyon grafiği.

4.2.2.7. 1,12-Dodekandiol - OTES (Pol B7) Polimerinin Şişme Özelliği

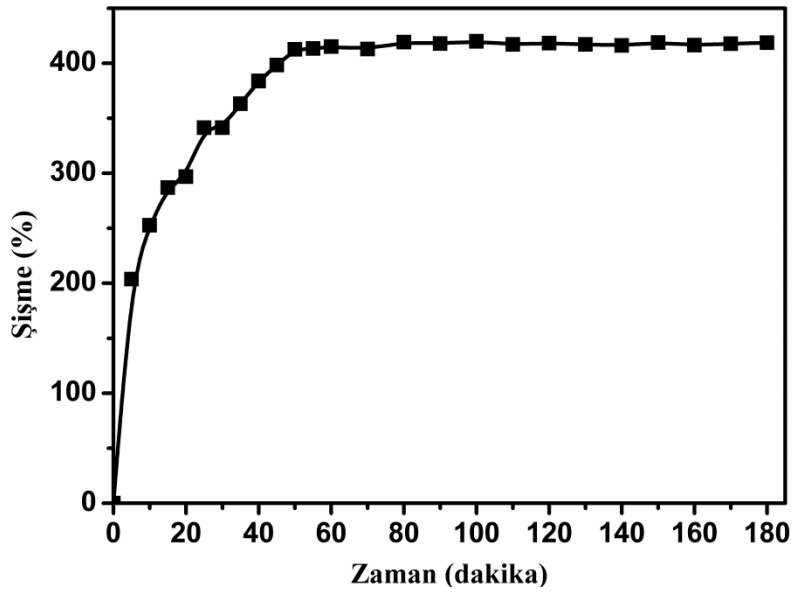
Polimerin şişme özelliklerini incelemenden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içerisinde 48 saat etkileşime bırakılarak yapıldı ve %6 olarak bulundu. Şekil 4.124'de polimerin şişme grafiği verilmiştir.

Grafik incelendiğinde; diklorometanda %419, THF’de %310, benzende %250 ve asetonda %67 bulunmuştur.



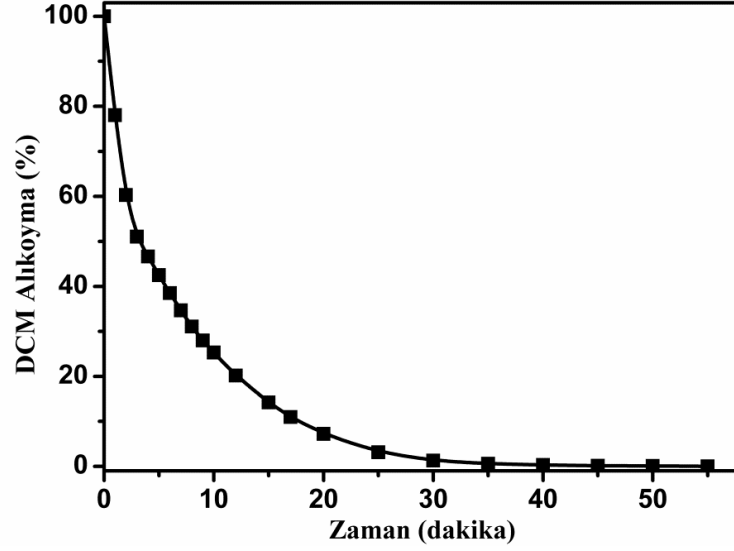
Şekil 4.124: 1,12-dodekandiol – OTES polimerinin (Pol B7) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorblama kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.125’den görüleceği gibi Pol B7; kapasitesinin %69’lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorbsiyona 60 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.125: 1,12-dodekandiol- OTES polimerinin (Pol B7) absorbsiyon grafiği.

Pol B7'e ait desorbsiyon kinetiği Şekil 4.126'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı solventin %86'lık kısmını 15 dakikada, tamamını da 55 dakikada geri bırakmaktadır.

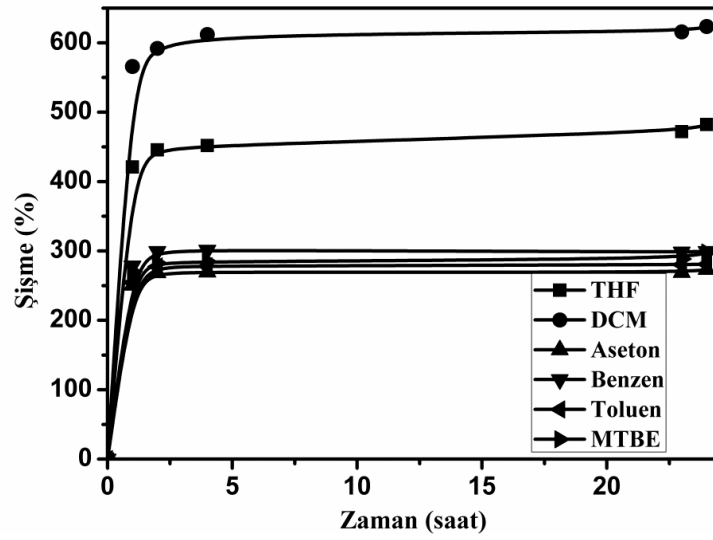


Şekil 4.126: 1,12-dodekandiol- OTES polimerinin (Pol B7) desorbsiyon grafiği.

4.2.3. C Serisi Polimerlerin Şişme Özellikleri

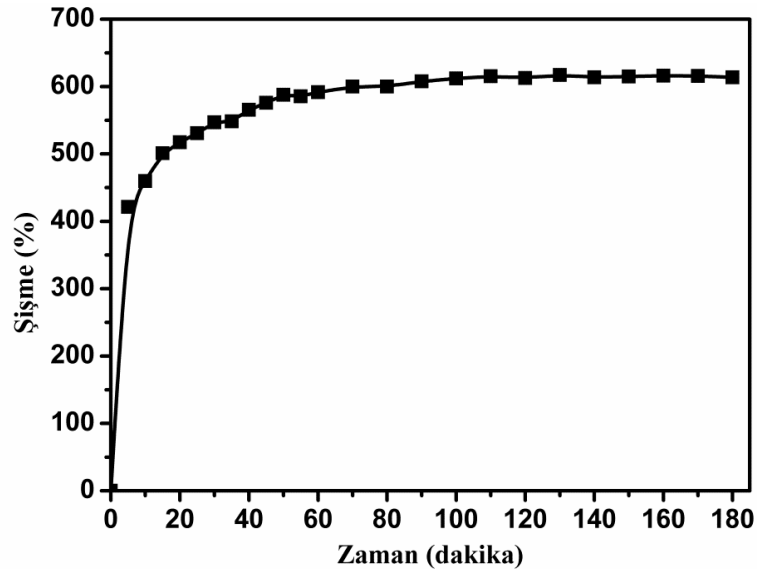
4.2.3.1. 1,5-Pentandiol - BTESO (Pol C1) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin solvent absorblama özelliklerini incelemeden önce, polimere ekstraksiyon yapılarak çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldı. 96 saatlik bir ekstraksiyon sonucunda %41'lik çapraz bağa girmeyen kısım giderildi. Sentezlenen polimerin solvent absorbsiyonu ile ilgili grafik Şekil 4.127'de verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi; diklorometan içinde %623, THF içinde %482, benzen içinde %299, aseton içinde %273, touende %281 ve metiltersiyerbütileter'de (MTBE) %297 şişme yüzdesi tespit edilmiştir.



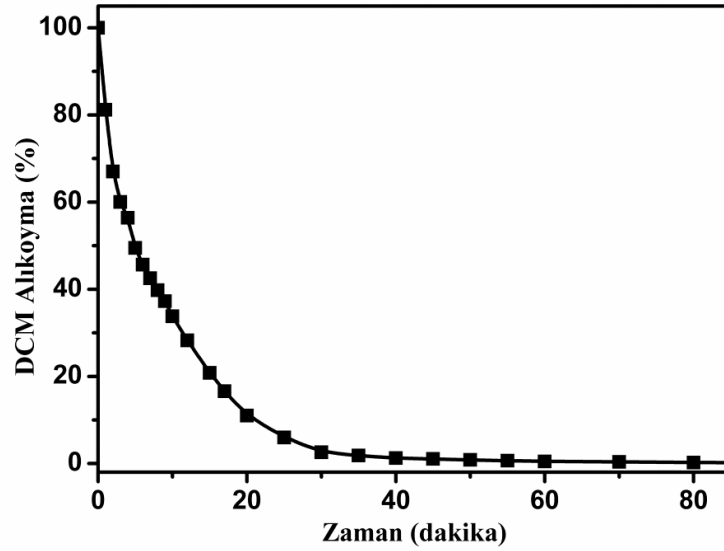
Şekil 4.127: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) şişme grafiği.

Pol C1'e ait absorpsiyon grafiği Şekil 4.128'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, Pol C1 daha 15. dakikada absorpsiyon kapasitesinin %83'üne ulaşmakta ve maksimum absorpsiyona ise 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.128: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) DCM absorpsiyon kinetiği.

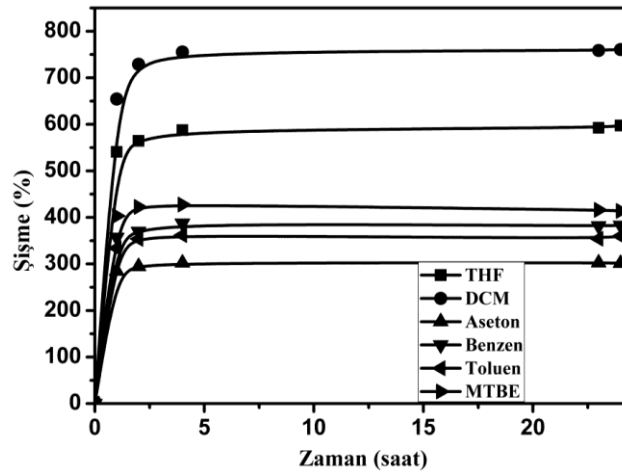
Pol C1'in desorpsiyon grafiği Şekil 4.129'da verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %80'nini, 50. dakikada ise absorpladığı solventin %99'unu geri bırakmaktadır.



Şekil 4.129: 1,5-pentandiol – BTESO polimerinin (Pol C1) desorbsiyon grafiği.

4.2.3.2. 1,6-Hekzandiol - BTESO (Pol C2) Polimerinin Şişme Özelliği

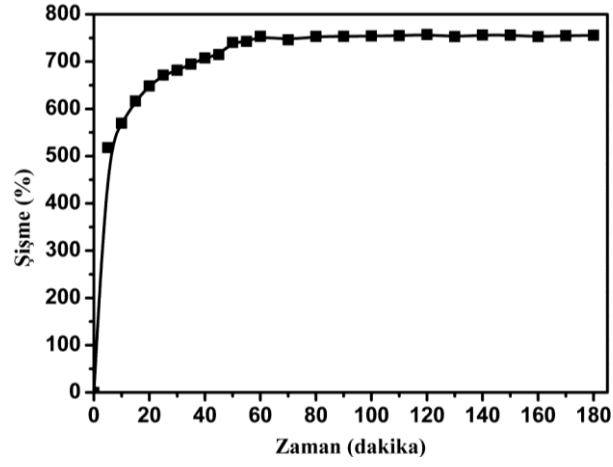
Pol C2'nin şişme özellikleri incelenmeden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içinde 72 saat etkileşim süresinde yapıldı ve %14.7 olarak bulundu. Şekil 4.130'da polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %760, THF'de %597, benzende %383, asetonda %301, toluende %360 ve MTBE'de %413 şişme değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.130: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) şişme grafiği.

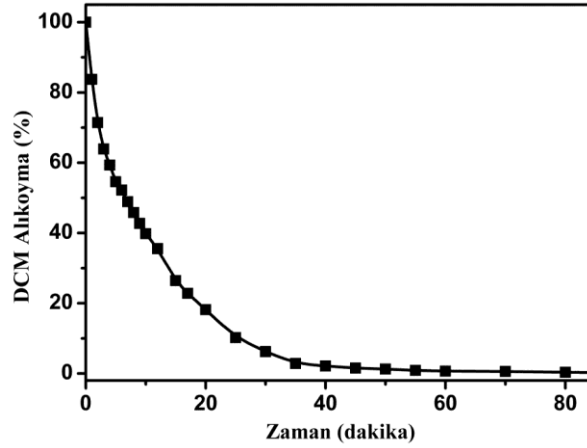
Polimerin solvent absorblama kinetiği en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.131'den görüleceği gibi kapasitesinin

%82'lik kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 60 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.131: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) absorpsiyon grafiği.

Pol C2'nin desorpsiyon grafiği Şekil 4.132'de verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %73'ünü, 50. dakikada ise absorbladığı solventin %99'unu geri bırakmaktadır.

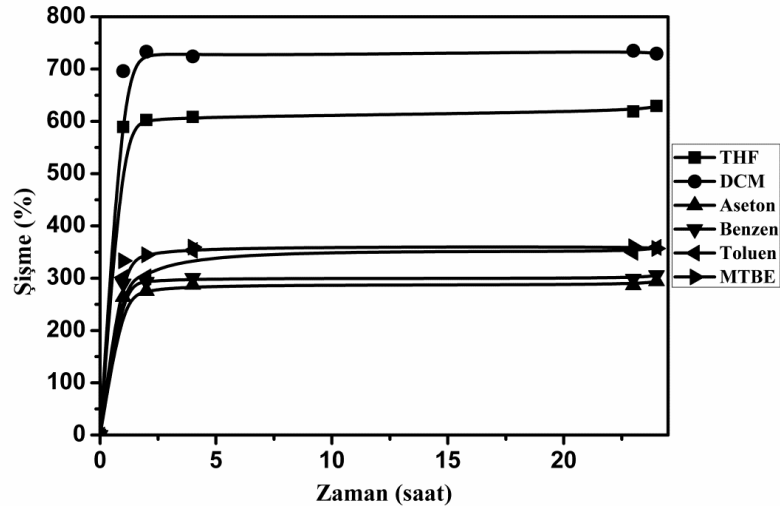


Şekil 4.132: 1,6-hekzandiol - BTESO polimerinin (Pol C2) desorpsiyon grafiği.

4.2.3.3. 1,7-Heptandiol - BTESO (Pol C3) Polimerinin Şişme Özelliği

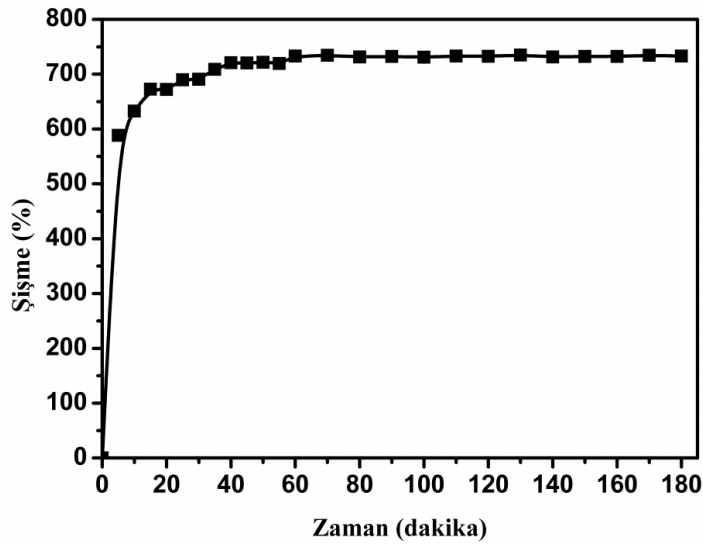
Şişme özelliği incelemenden önce ekstraksiyonla çözünür fraksiyonlar giderildi. Ekstraksiyon polimerin en çok şiştiği diklorometan içerisinde 72 saat tutularak gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda polimerde % 26'lık çözünür kısım uzaklaştırıldı. Polimerin şişme özeliği Şekil 4.133'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde;

diklorometanda %734, THF’de %629, benzende %305, asetonunda %294, toluende %359 ve MTBE’de %357 şişme değerleri bulunmuştur.



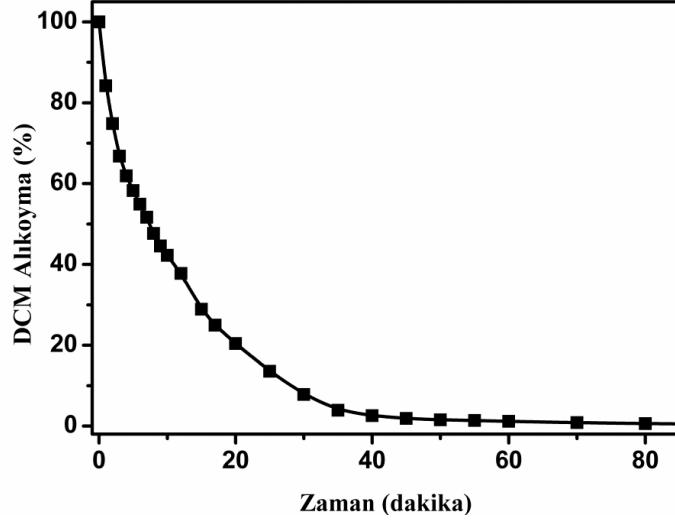
Şekil 4.133: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (**Pol C3**) şişme grafiği.

Polimerin maksimum absorbladığı solvent diklorometan olduğu için; absorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmasında bu solvent kullanılmıştır. Şekil 4.134’de polimere ait absorpsiyon kinetik grafiği verilmiştir. Grafiğe göre 15. dakikada polimer kapasitesinin %91’lik kısmına ulaşmıştır. Pol C3 maksimum absorpsiyona ise 70 dakikada ulaşmıştır.



Şekil 4.134: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) DCM absorpsiyon kinetiği.

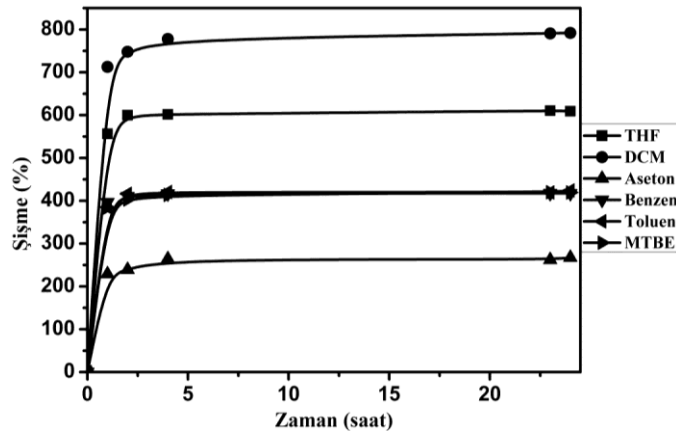
Pol C3'e ait desorpsiyon grafiği Şekil 4.135'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı solventin %71'lik kısmını 15 dakikada, 50. dakikada ise absorbladığı solventin %98'ni geri bırakmaktadır.



Şekil 4.135: 1,7-heptandiol – BTESO polimerinin (Pol C3) desorpsiyon grafiği.

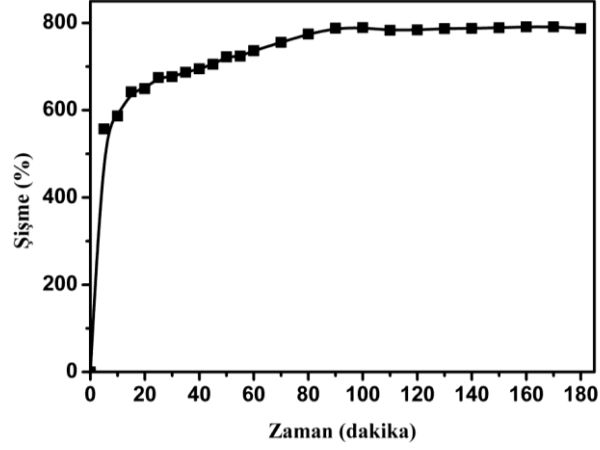
4.2.3.4. 1,8-Oktandiol - BTESO (Pol C4) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan solventinde 72 saatlik sürede yapıldı ve çözünür fraksiyon %26.7 bulundu. Şekil 4.136'da polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %792, THF'de %609, benzende %417, asetonunda %267, toluende %424 ve MTBE'de %419 şişme gösterdiği bulunmuştur.



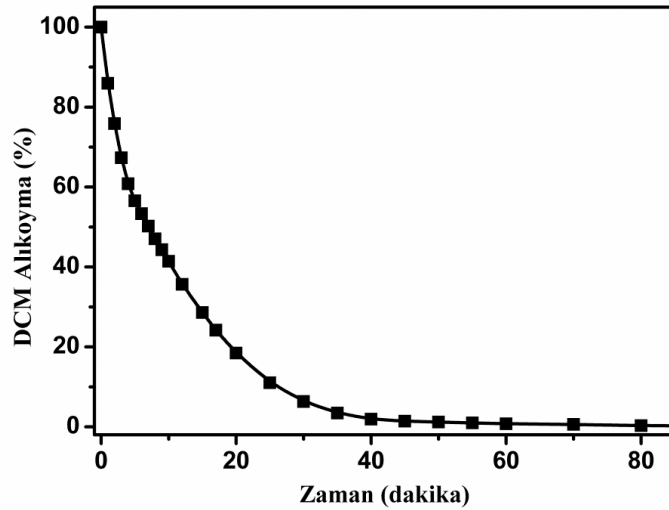
Şekil 4.136: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorpsiyon kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.137’den görüleceği gibi polimer, kapasitesinin %81’lik kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 90 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.137: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) absorpsiyon grafiği.

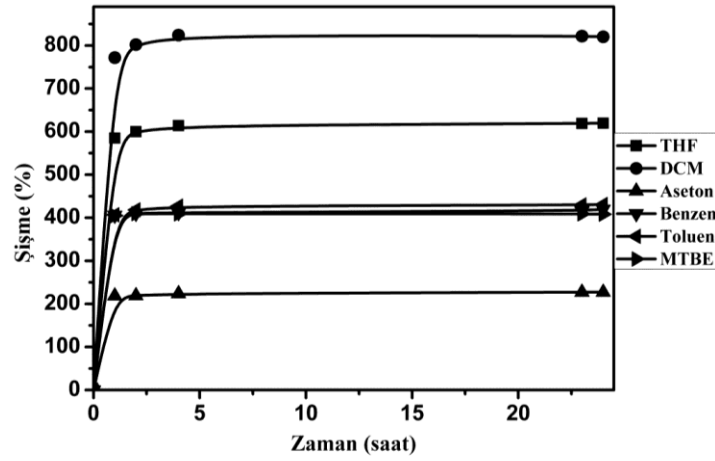
Şekil 4.138’de Pol C4’ün desorpsiyon grafiği verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %72’sini, 50. dakikada ise absorbladığı solventin %99’unu, geri bırakmaktadır.



Şekil 4.138: 1,8-oktandiol – BTESO polimerinin (Pol C4) desorpsiyon grafiği.

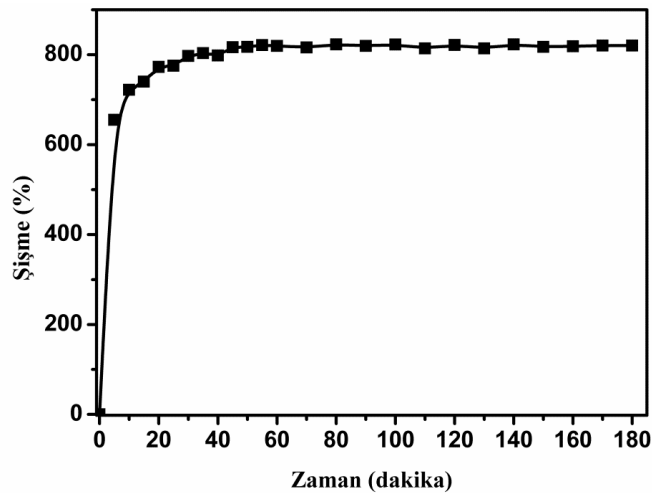
4.2.3.5. 1,9-Nonandiol - BTESO (Pol C5) Polimerinin Şişme Özelliği

Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içinde, 72 saat etkileşim süresinde gerçekleştirilmiş ve çözünür fraksiyon %32 olarak bulunmuştur. Şekil 4.139’da polimerin şişme grafiğine göre; diklorometanda %820, THF’de %620, benzende %420, asetonda %227, toluende %431 ve MTBE’de %408 şişme değerine sahiptir.



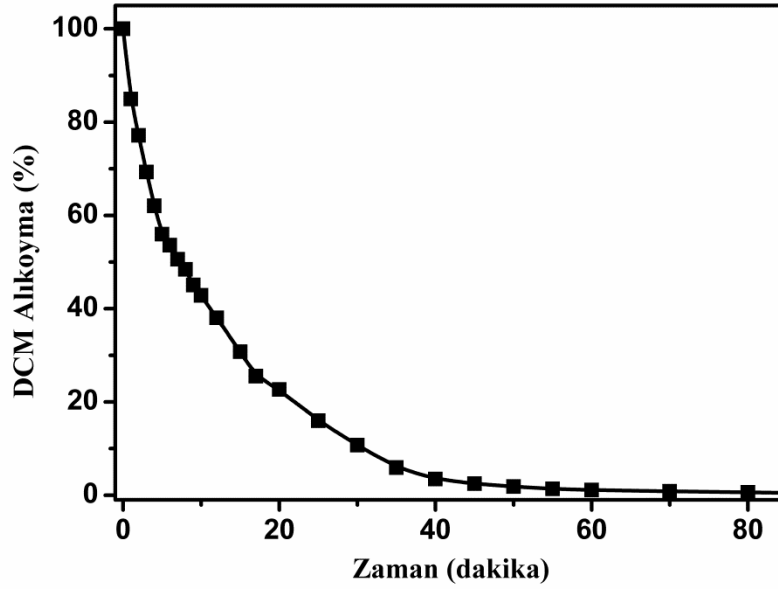
Şekil 4.139: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) şişme grafiği.

Polimerin solvent absorpsiyon kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.140’da Pol C5 absorpsiyon kinetik grafiği verilmiştir. Şişme kinetiği grafiğine göre polimer, kapasitesinin %90’lık kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 60 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.140: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) şişme kinetiği.

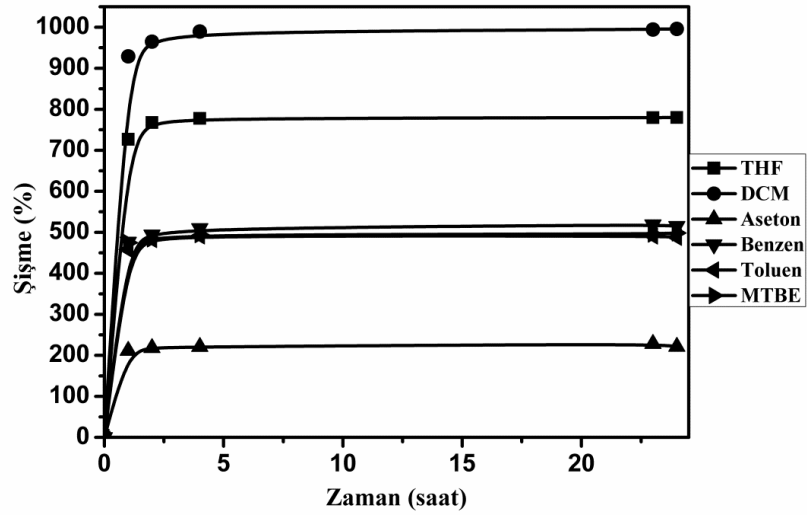
Pol C5'nin desorbsiyon grafiği Şekil 4.141'de verilmiştir. Polimer daha 15. dakikada absorbladığı solventin %70'ini, 50. dakikada ise absorbladığı solventin %98'ini geri bırakmaktadır.



Şekil 4.141: 1,9-nonandiol – BTESO polimerinin (Pol C5) desorbsiyon kinetiği.

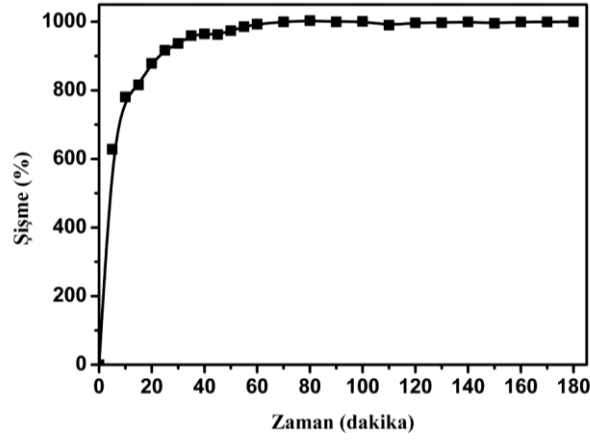
4.2.3.6. 1,10-Dekandiol - BTESO (Pol C6) Polimerinin Şişme Özelliği

Pol C6'nin şişme özellikleri incelenmeden önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içinde 72 saat etkileşim süresinde yapıldı ve çözünür fraksiyon %30 olarak bulundu. Şişme özellikleri diklorometan, THF, benzen ve asetonda incelenmiştir. Şekil 4.142'de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %996, THF'de %780, benzende %515, asetonda %221, toluende %488 ve MTBE'de %498 şişme değerleri bulunmuştur.



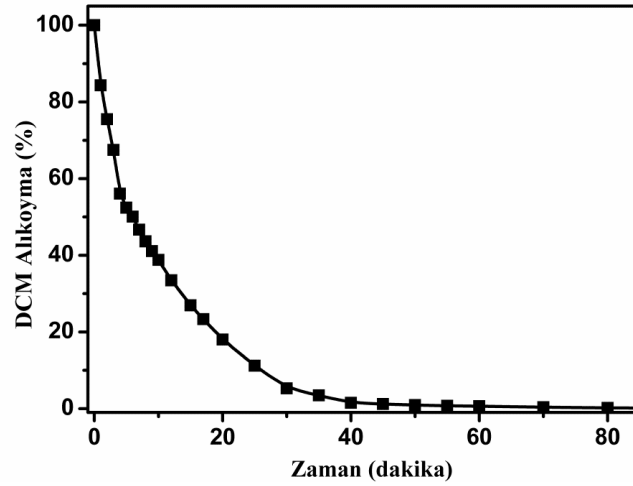
Şekil 4.142: 1,10-dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) şişme grafiği.

Aşağıdaki grafikte (Şekil 4.143) Pol C6'ya ait absorpsiyon kinetiği gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde; 15. dakikada polimer kapasitesinin %82'sini, maksimum kapasitesine ise 70 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.143: 1,10-dekandiol – BTESO polimerinin (Pol C6) absorpsiyon grafiği.

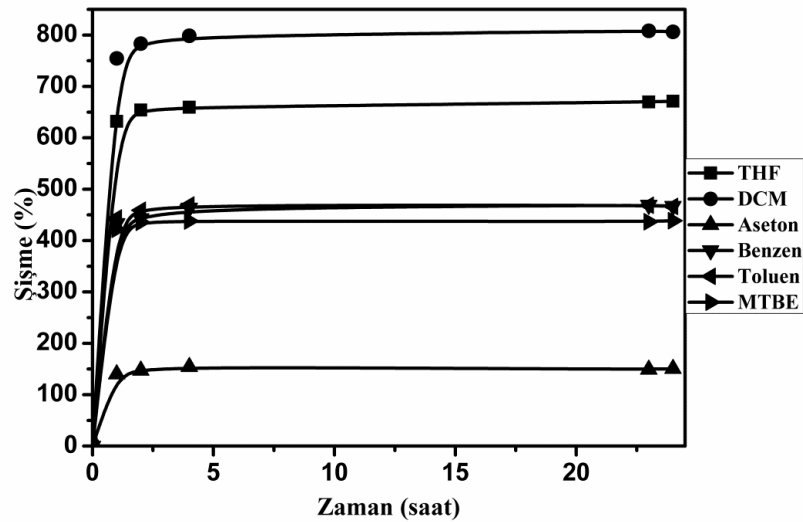
Pol C6'nin desorpsiyon kinetiği Şekil 4.144'de görüleceği gibi; polimer 15 dakikada absorbladığı diklorometanın %74'ünü, tamamını ise 110 dakikada geri bırakmaktadır.



Şekil 4.144: 1,10-dodekandiol - BTESO polimerinin (Pol C6) desorbsiyon grafiği.

4.2.3.7. 1,12-Dodekandiol - BTESO (Pol C7) Polimerinin Şişme Özelliği

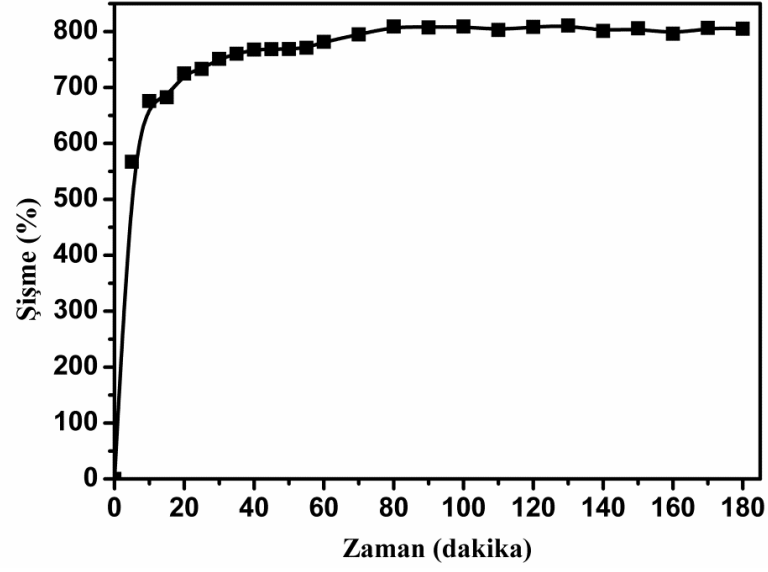
Polimerin şişme özelliklerini incelemekten önce, çözünür kısım ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon diklorometan içerisinde 72 saat etkileşime bırakılarak yapıldı ve %23 olarak bulundu. Şekil 4.145'de polimerin şişme grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde; diklorometanda %806, THF'de %671, benzende %467, asetonunda %122, toluende %466 ve MTBE'de %438 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.145: 1,12-dodekandiol – BTESO polimerinin (Pol C7) şişme grafiği.

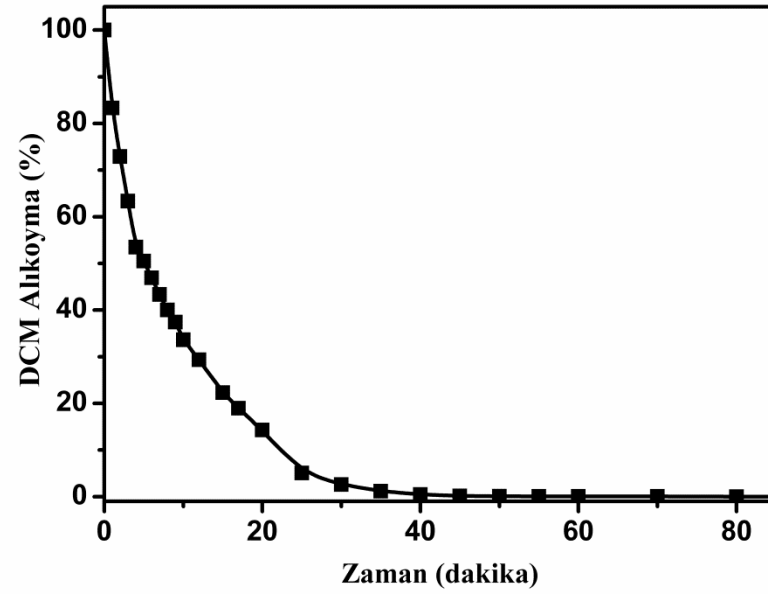
Polimerin solvent absorblama kinetiği, en fazla absorbladığı solvent olan diklorometanda yapılmıştır. Şekil 4.146'dan görüleceği gibi Pol C7; kapasitesinin

%84'lük kısmına 15 dakikada ulaşırken, maksimum absorpsiyona 80 dakikada ulaşmaktadır.



Şekil 4.146: 1,12-dodekandiol- BTESO polimerinin (Pol C7) absorpsiyon grafiği.

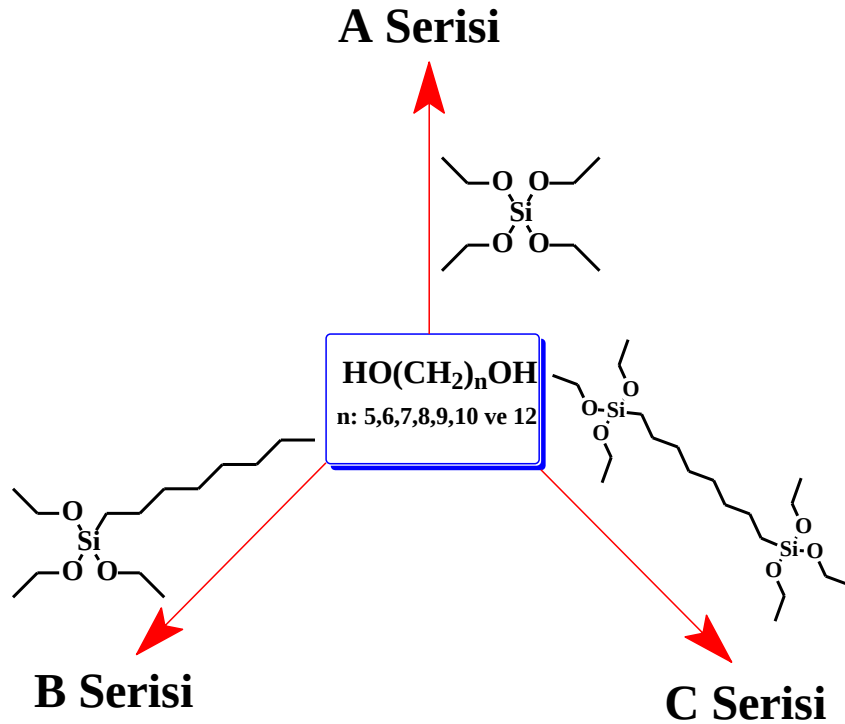
Pol C7'e ait desorpsiyon kinetiği Şekil 4.147'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde; polimer absorbladığı solventin %77'lik kısmını 15 dakikada, tamamını da 80 dakikada geri bırakmaktadır.



Şekil 4.147: 1,12-dodekandiol- BTESO polimerinin (Pol C7) desorpsiyon grafiği.

5. SONUÇLAR

Tez kapsam olarak; hidroksil fonksiyonuna sahip alifatik lineer diol monomerler (1,5-pentandiol, 1,6-hekzandiol, 1,7-heptandiol, 1,8-oktandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-dekandiol ve 1,12-dodekandiol) ile etoksi silan türevi (TEOS= tetraetil ortosilikat, OTES= n-oktil trietoksi silan ve BTESO= 1,8 bis(trietoksisilil) oktan) monomerlerinin kondenzasyonuyla çapraz bağlı polimerlerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve şişme özelliklerinin belirlenmesini içermektedir. Bu tez çalışmasında; etoksi silan türevi monomerlerin değişmesiyle, üç seri polimer sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.1). Lineer diol monomerlerinin; A serisinde TEOS ile, B serisinde OTES ile ve C serisinde BTESO ile reaksiyona girmesi ile polimerler elde edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile termal özellikleri ise TGA ile incelenmiştir.



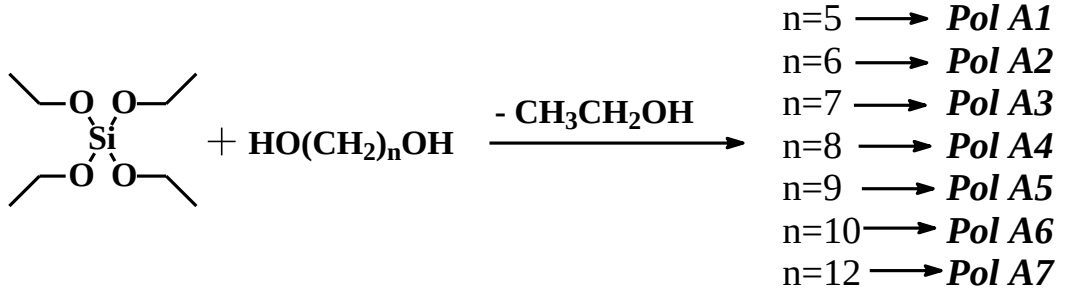
Şekil 5.1: Tez çalışmasında elde edilen polimerler.

Bu tez çalışmasının amacı sulara karışan organik solvent esaslı kirliliklerin giderilmesinde kullanılabilecek yeni tip organojellerin hazırlanılması olduğu için,

elde edilen polimerlerin DCM, THF, aseton ve benzen gibi solventlerdeki şişme davranışları detaylı olarak incelenmiştir.

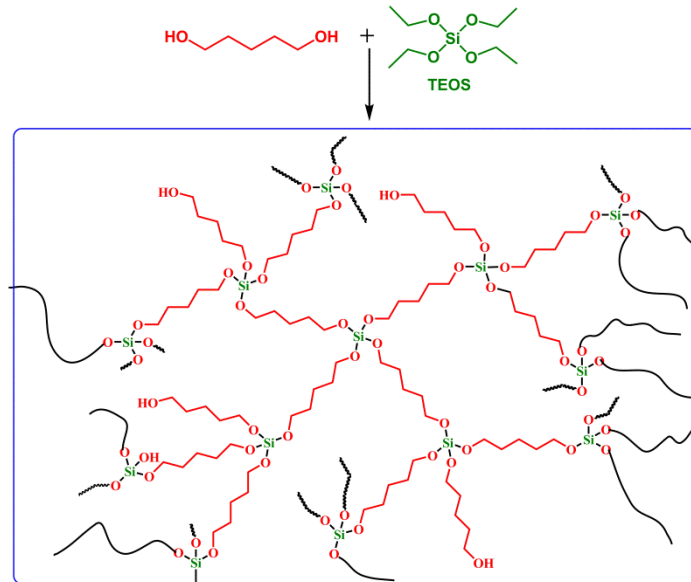
5.1. A Serisi Polimerleri

TEOS içeren A serisi polimerlerinin genel reaksiyonu Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2: A Serisi (TEOS içeren) polimerlerin reaksiyonu.

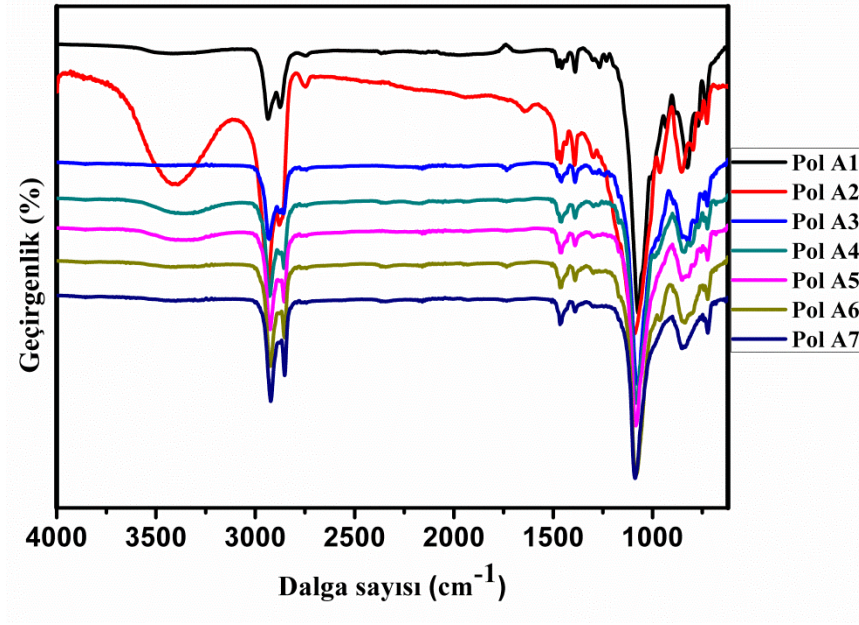
A serisi polimerlerinden Pol A1 polimerinin önerilen ağ yapısı Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3: Pol A1 polimerinin ağ yapısı.

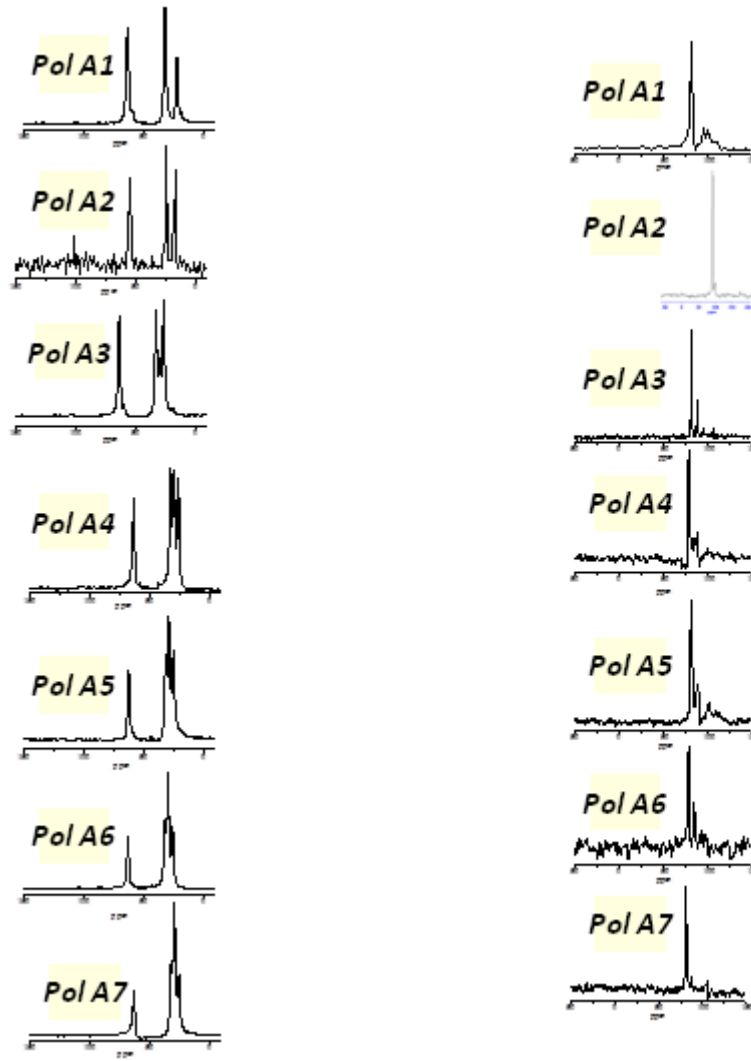
Şekil 5.4’de A serisi polimerlerin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 2930 ve 2850 cm^{-1} civarında alifatik C-H gerilmesi, 1070-1080 cm^{-1} civarında Si-O-C titreşimleri, 820-840 cm^{-1} civarında Si-O-CH gerilmesi

görülmektedir. Ayrıca polimer uç grubundaki OH gruplarına ait gerilmeler 3400-3500 cm^{-1} 'de görülmektedir (özellikle Pol A2, Pol A4 ve Pol A5 polimerlerinde).



Şekil 5.4: A serisi polimerlerin FTIR spektrumu.

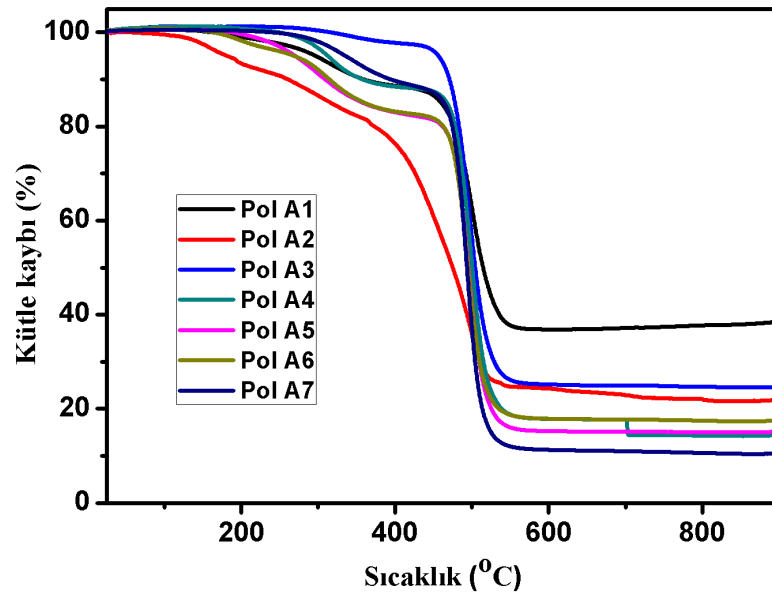
A serisi polimerlerine ait katı hal CPMAS ^{13}C NMR'ı incelendiğinde (Şekil 5.5 a); 64 ppm civarında $\text{CH}_2\text{-O-Si}$, 33 ppm civarında $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ ve 23-25 ppm civarında ise $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ karbonları gözlenilmiştir.



Şekil 5.5: a) A serisi polimerlerin katı hal CPMAS ^{13}C NMR spektrumları, b) A serisi polimerlerinin katı hal CPMAS ^{29}Si NMR spektrumları.

A serisi polimerlerine ait katı hal CPMAS ^{29}Si NMR'ı incelendiğinde (Şekil 5.5 b); -78 ve -88 ppm arasında pikler $-\text{CH-O-Si}$ grubunu göstermektedir ki, bu grup silisyumun organik bir gruba bağlı olduğunun kanıtıdır. Ayrıca Pol A1, Pol A2, Pol A3 ve Pol A5 polimerlerinde -100 ppm civarında $-\text{SiO}_4$ grubu gözlenilmesi yapıyı desteklemektedir.

A serisi polimerlere ait karşılaştırmalı TGA eğrisi Şekil 5.6'da verilmiştir. 300°C referans alındığında polimerlerin termal kararlılık sırası Pol A3 (C_7) > Pol A7 (C_{12}) > Pol A4 (C_8) > Pol A1 (C_5) > Pol A6 (C_{10}) > Pol A5 (C_9) > Pol A2 (C_6) şeklinde bulunmuştur. Ayrıca Tablo 5.1'de A serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları verilmiştir.



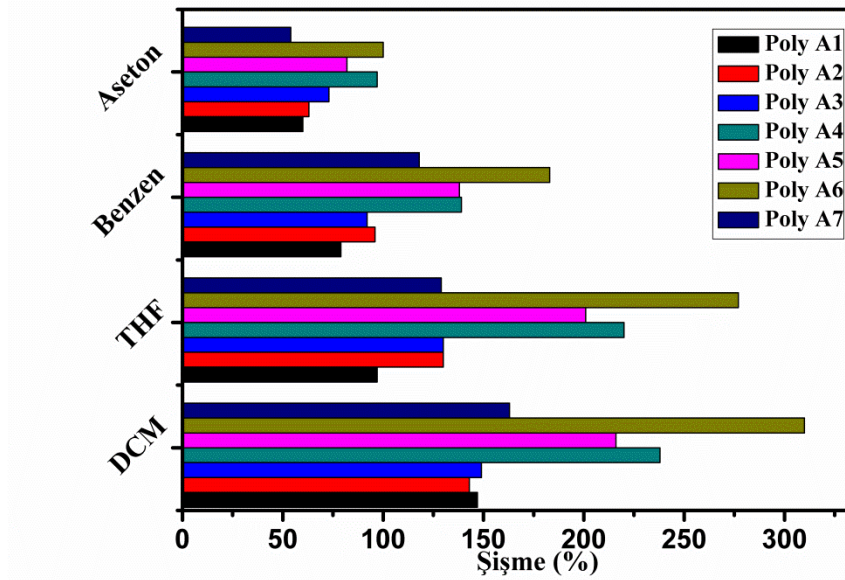
Şekil 5.6: A serisi polimerlerin TGA karşılaştırılması.

Tablo 5.1: A serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı.

	300 ⁰ C (%)	400 ⁰ C (%)	500 ⁰ C (%)	600 ⁰ C (%)	Kalan madde 900 ⁰ C'de (%)
Pol A1	5.3	11.3	36.6	62.8	38.8
Pol A2	13.4	23.5	63.8	77.1	21.9
Pol A3	0	2.2	42.7	75.1	24.4
Pol A4	3.3	11.5	48.6	82.2	14.4
Pol A5	8.7	16.9	56.4	84.8	15.1
Pol A6	7.8	16.8	57.4	82.1	17.5
Pol A7	2	10.2	62.7	88.7	10.5

Sentezlenen A serisi polimerlerin genel organik çözücülerde çözünmez iken, bu çözücülerini absorbladıkları tespit edilmiştir. Polimerlerin şişme özelliğini incelemeyi önce çözünür fraksiyonları ekstraksiyon işlemi ile giderilmiştir. A serisi polimerlerin çözünür fraksiyonları sırasıyla; Pol A1 için %2.5, Pol A2 için %5.2, Pol A3 için %0.7, Pol A4 için %6, Pol A5 için %8.5, Pol A6 için %11.1 ve Pol A7 için %1.2 olarak bulunmuştur.

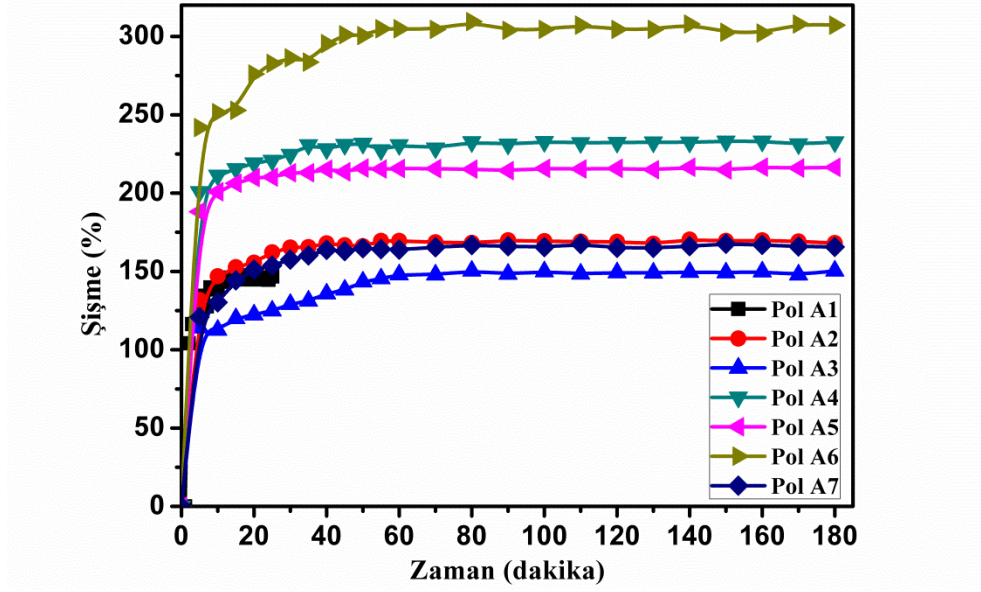
Şekil 5.7’de A serisi polimerlerin şişme değerleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde; en fazla absorblanan solventin diklorometan, en az absorblanan solventin ise aseton olduğu görülmektedir. 1,10-dekandiol – TEOS monomerlerinden yola çıkılarak sentezlenen Pol A6, en fazla solvent absorblayan polimerdir. Pol A1 ise (1,5 pentandiol – TEOS) en az solvent absorblayan polimer olarak tespit edilmiştir. Polimerlerin solvent absorblama grafiği incelendiğinde; polimerlerin şişme değerlerinin lineer alifatik diol monomerindeki karbon sayısı ile ilişkili olduğu ve diol monomerindeki karbon sayısı arttıkça şişme değerinin de -düzensiz bir şekilde- doğru orantılı olarak arttığı gözlenilmiştir. Bu olay çapraz bağlı polimerlerin ağ yapılarının içindeki boşluklarla ve hidrofobiklikle açıklanabilir. Lineer alifatik diol monomeri büyüdükçe polimerik ağ yapının içindeki boşluklar da büyümekte ve büyüyen bu boşluklara daha fazla solvent molekülü difüzlenmektedir. Ayrıca lineer alifatik diollerin uzaması hidrofobikliği artırmakta bu da solvent absorpsiyonunu artırmaktadır. Polimerlerin solvent absorblama sırası (lineer alifatik diol monomerindeki karbon sayısı ile); Pol A6 (C₁₀) > Pol A4 (C₈) > Pol A5 (C₉) > Pol A2 (C₆) > Pol A7 (C₁₂) > Pol A3 (C₇) > Pol A1 (C₅) şeklindedir.



Şekil 5.7: A serisi polimerlerin solvent absorblama özellikleri.

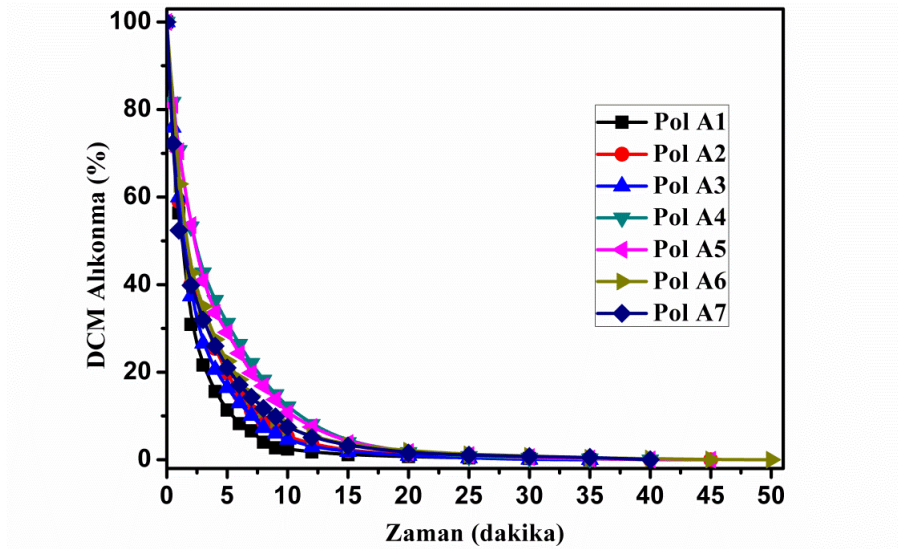
Şekil 5.8’de A serisi polimerlerin DCM absorblama kinetikleri karşılaştırılmıştır. Grafik incelendiğinde görüleceği gibi; polimerler kısa sürede solvent absorpsiyon kapasitelerinin maksimumuna ulaşmaktadır. Sentezlenen tüm polimerler daha 15. dakikada absorpsiyon kapasitelerinin %80-90’nına, 45-60

dakikada da maksimum absorbsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Bu sonuçlar polimerlerin solvent absorbsiyon hızlarının çok yüksek olduğunun göstergesidir.



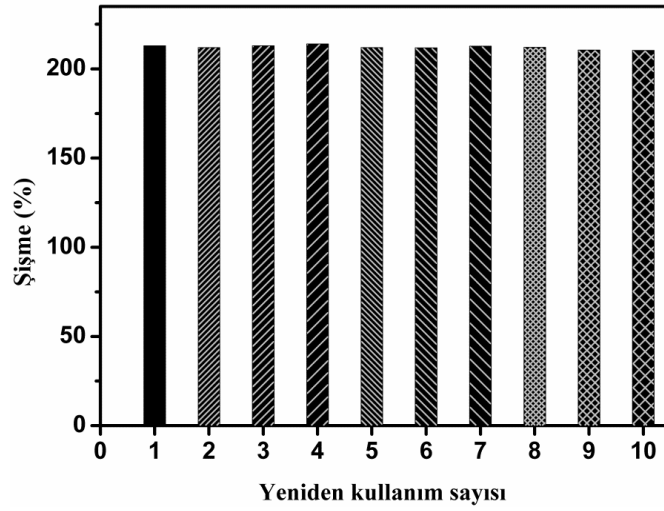
Şekil 5.8: A serisi polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.

A serisi polimerlerin desorbsiyon kinetiği grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir. Polimer ortalama olarak 20-25 dakikada absorbladığı solventin neredeyse tamamını hızlı bir şekilde geri bırakmaktadır.



Şekil 5.9: A serisi polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri.

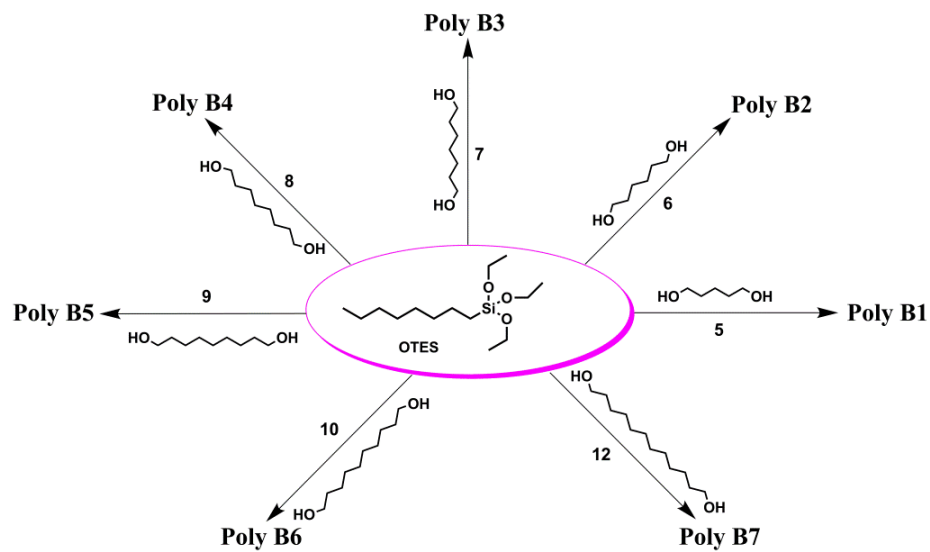
Organik solvent kirliliklerin temizlenmesinde kullanılabilecek absorbentlerin rejenere edilebilir olması gerekmektedir. Bu yüzden her seriden bir polimer için yeniden kullanım özelliği incelenmiştir. A serisi için Pol A5 polimeri seçilmiş ve 10 kez tekrar eden absorpsiyon-desorpsiyon testlerinde polimerinin kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenilmiştir (Şekil 5.110).



Şekil 5.10: Pol A5'in yeniden kullanım grafiği.

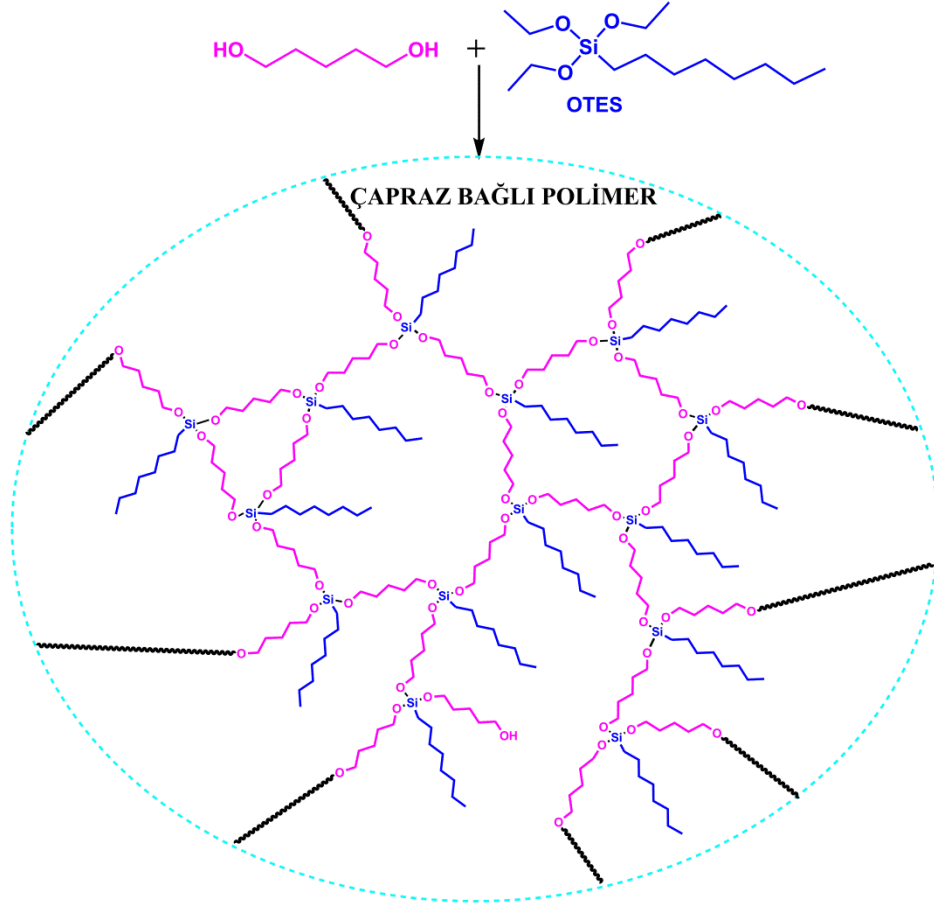
5.1. B Serisi Polimerleri

OTES içeren B serisi polimerlerin sentez reaksiyonu Şekil 5.11'de verilmiştir.



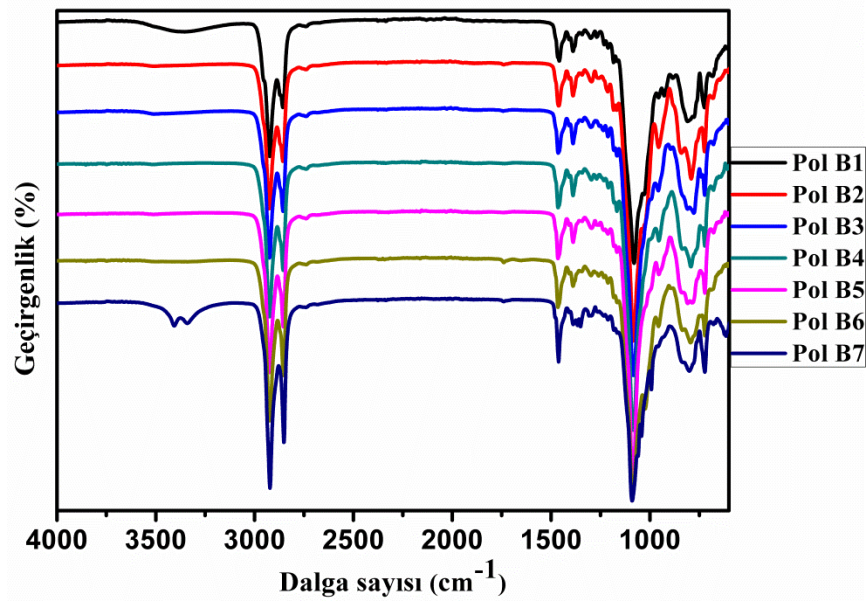
Şekil 5.11: B serisi (OTES içeren) polimerlerin reaksiyonu.

Şekil 5.12’de B serisi polimerlerin ağ yapısına örnek olarak Pol B1 polimerinin önerilen çapraz bağ yapısı verilmiştir.



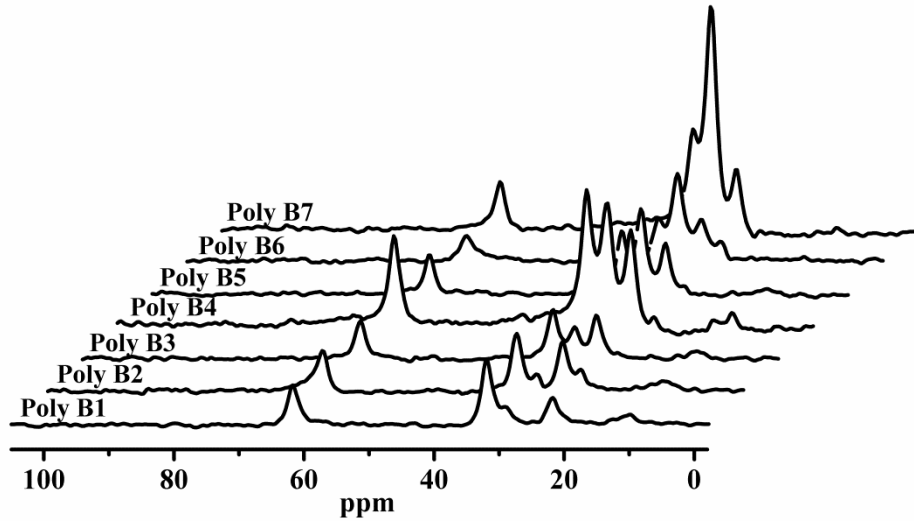
Şekil 5.12: Pol B1 polimerinin ağ yapısı.

B serisi polimerlerin karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 5.13’de verilmektedir. Polimerlerin hepsinde 2923 ve 2852 cm⁻¹ civarında alifatik CH gerilmeleri görülmektedir. 1080 cm⁻¹ civarında Si-O-C fonksiyonel grubuna ait gerilme görülmektedir. Ayrıca Pol B1 ve Pol B7 polimerlerinde 3400-3500 cm⁻¹ civarında OH gerilmesi gözlenmektedir.



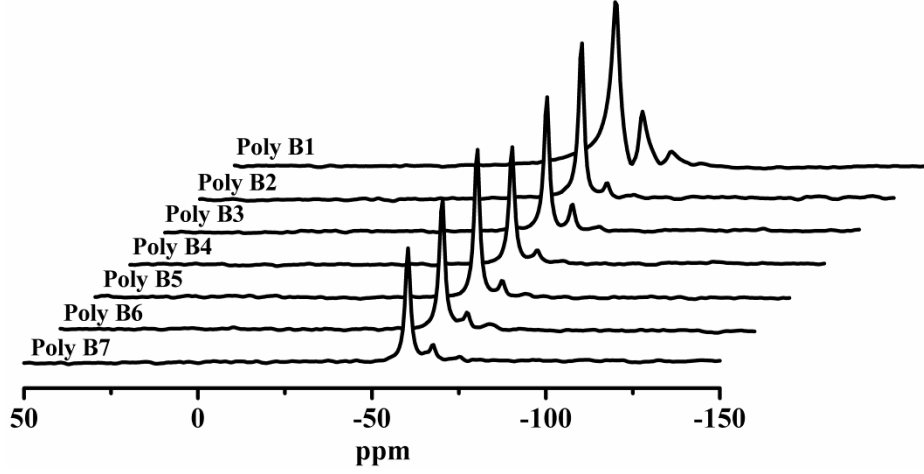
Şekil 5.13: B serisi polimerlerin FTIR spektrumu.

Şekil 5.14’de B serisi polimerlerin karşılaştırmalı katı hal CPMAS ^{13}C NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 62 ppm civarında $\text{CH}_2\text{-O-Si}$ grubu, 32 ve 22 ppm’de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ gruplarını ve 10 ppm civarında ise uç grup metil grupları gözlenilmesi yapıyı desteklemektedir.



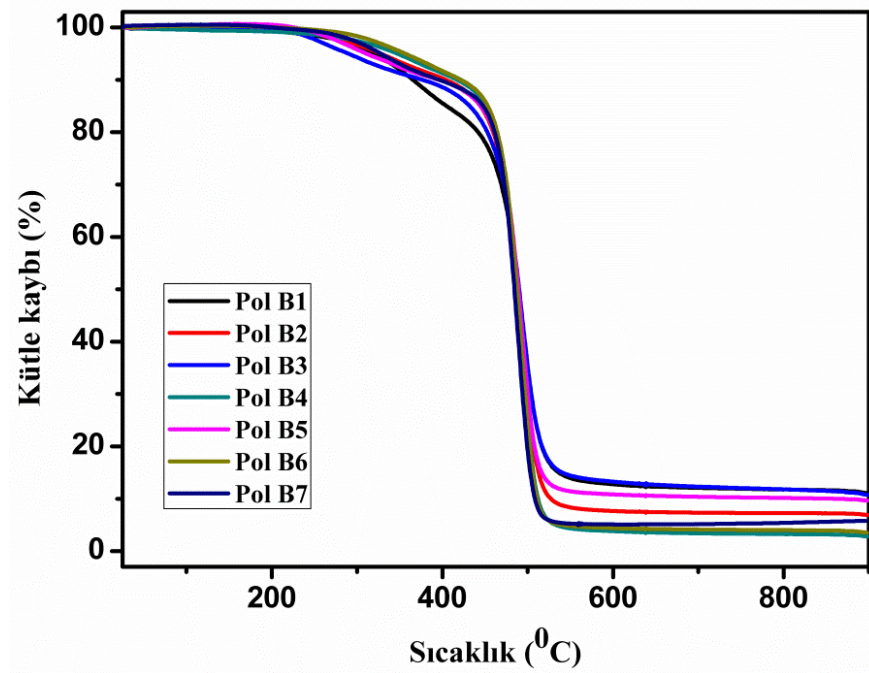
Şekil 5.14: B serisi polimerlerin katı hal CPMAS ^{13}C NMR spektrumu.

B serisi polimerlerin karşılaştırmalı katı hal CPMAS ^{29}Si NMR spektrumu Şekil 5.15’de verilmiştir. -75 ve -67 ppm’deki pikler organik bir gruba bağlı silisyumun ($\text{-CH}_2\text{-O-Si}$) yapıya girdiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca -60 ppm civarında pik hidroksil grubuna komşu silisyumu ifade etmektedir.



Şekil 5.15: B serisi polimerlerin katı hal CPMAS ^{29}Si NMR spektrumu.

B serisi polimerlere ait karşılaştırmalı TGA eğrisi Şekil 5.16’de verilmektedir. 300⁰C referans alındığında polimerlerin termal kararlılık sırası Poly B6 (C₁₀) > Poly B4 (C₈) > Poly B2 (C₆) > Poly B1 (C₅) > Poly B7 (C₁₂) > Poly B5 (C₉) > Poly B3 (C₇) şeklinde bulunmuştur.



Şekil 5.16: B serisi polimerlerin TGA eğrisi.

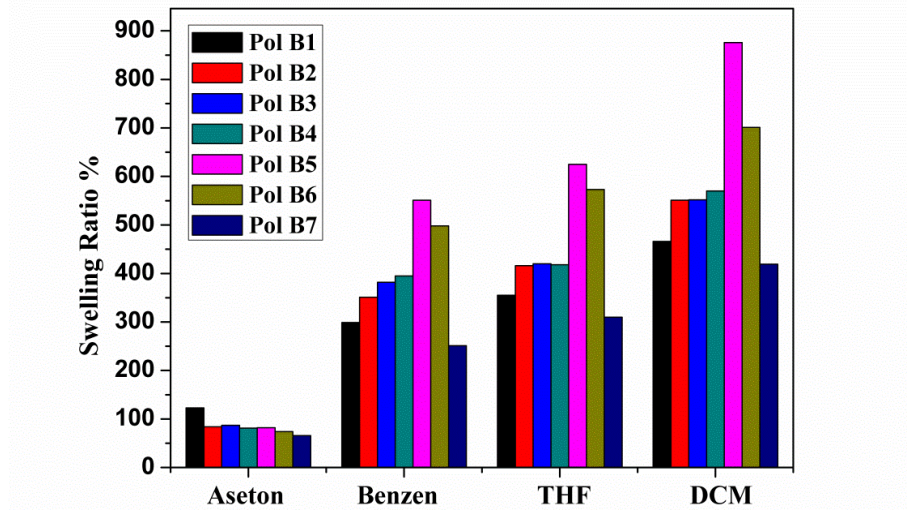
Tablo 5.2: B serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı.

	300 ⁰ C (%)	400 ⁰ C (%)	500 ⁰ C (%)	600 ⁰ C (%)	Kalan madde 900 ⁰ C'de (%)
Pol B1	3.5	14.4	64.8	87.2	11
Pol B2	3.3	9.7	71	92.3	6.8
Pol B3	5.7	11.4	65.3	86.7	10.7
Pol B4	2.6	8.7	75.8	96.2	2.7
Pol B5	4.2	10.2	70	88.2	9.6
Pol B6	1.7	8.3	75.9	95.6	3.4
Pol B7	3.6	10.2	79	94.3	5.7

B serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Tablo 5.2’de verilmiştir. Polimerler ısısal olarak oldukça stabildir.

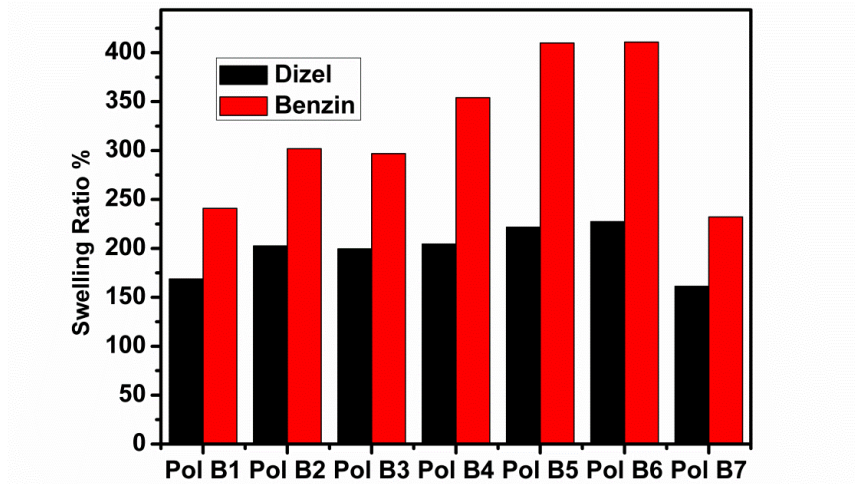
B serisindeki polimerler de DCM, THF, aseton ve benzen gibi solventlerde çözünmez iken bu solventleri absorblayıp şişebilme özelliği göstermektedir. Polimerlerin şişme özelliğini belirlemeden önce ağ yapının içerisindeki çözünür fraksiyon giderilmiştir. B serisi polimerlerin çözünür fraksiyonları; Pol B1 için %7.9, Pol B2 için %11.1, Pol B3 için %2.5, Pol B4 için %5.5, Pol B5 için %14.7, Pol B6 için %9.5 ve Pol B7 için % 5.5 olarak bulunmuştur.

B serisi polimerlerin şişme özelliği Şekil 5.17’de verilmektedir. Bu serideki polimerler en fazla DCM’de şişme gösterirken, en az şiştikleri solvent asetondur. En fazla solvent kavrama kapasitesine sahip polimer, 1,9-nonandiol ile OTES’in reaksiyonundan sentezlenen Pol B5’tir. Bu serideki polimerlerin solvent absorblama sırası; Pol B5 (C₉) > Pol B6 (C₁₀) > Pol B4 (C₈) > Pol B3 (C₇) ≈ Pol B2 (C₆) > Pol B1 (C₅) > Pol B7 (C₁₂) şeklindedir. Solvent kavrama sıralamasındaki bu sonuç lineer diol monomerinin uzunluğuyla ilişkilidir. Polimer ağ yapısını oluşturan alifatik lineer diolun uzaması şişmeyi arttırmaktadır. Lineer diol monomerinin uzunluğu arttıkça ağ yapının hidrofobluğu artmakta bu da polimerin solvent absorbsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Maksimum absorbsiyon 1,9-nonandiol monomerinden hazırlanan polimerde tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra kullanılan lineer diolün büyümesinin absorbsiyonu azalttığı bulunmuştur. Bunun nedeni zincir uzamasının fiziksel karmaşıklığı artırarak solvent difüzyonunun zorlaşması ve bunun da solvent absorblama kapasitesinde azalmaya sebep olmasıdır.



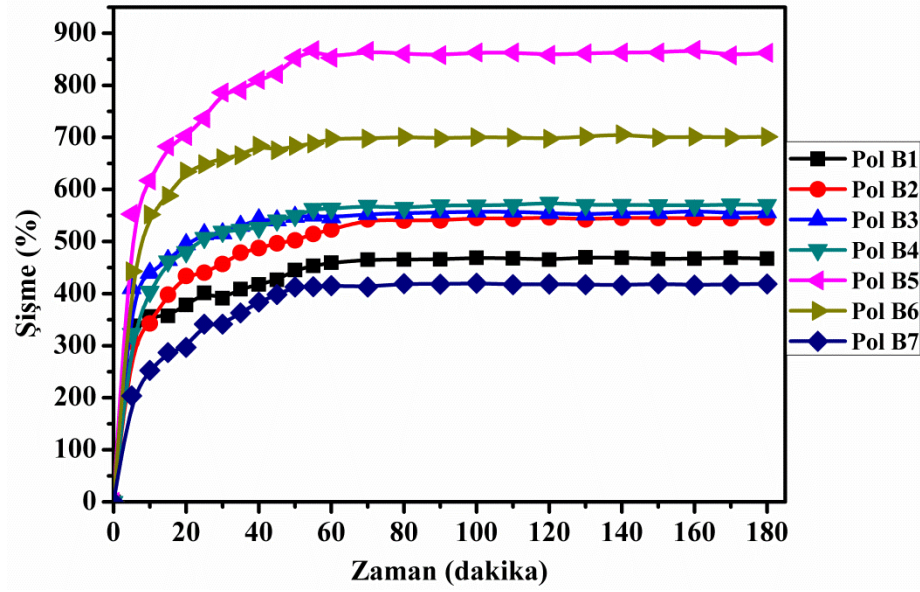
Şekil 5.17: B serisi polimerlerin şişme özelliği.

B serisi polimerleri petrol türevi yakıtlar olan benzin ve dizel içerisinde de şişme davranışları incelenmiştir (Şekil 5.18). Grafik incelendiğinde B serisindeki polimerlerin benzin absorpsiyonunun dizel absorpsiyonuna göre daha fazla olduğu görülmektedir. B serisi polimerlerinde organik solvent absorblama sırasıyla, petrol türevi yakıtlardan benzin-dizeli absorblama sırası aynıdır.



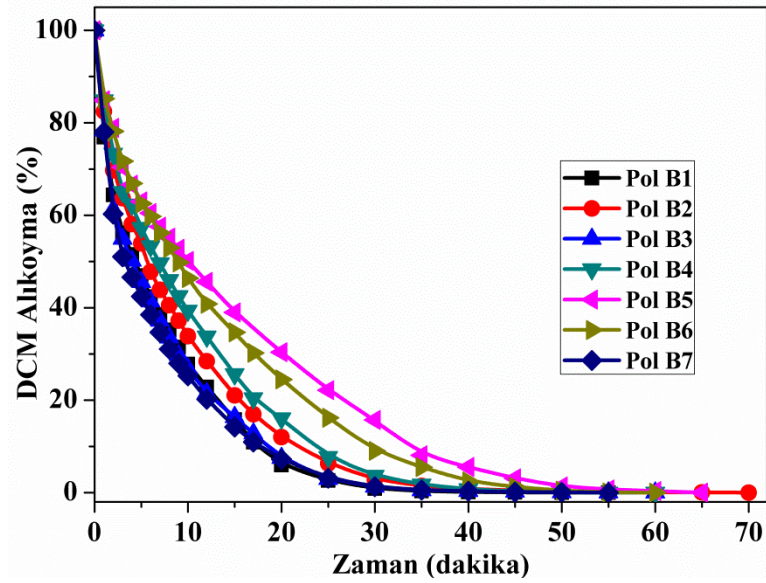
Şekil 5.18: B serisi polimerlerin benzin-dizel şişme özelliği.

B serisi polimerlerin karşılaştırmalı DCM absorblama kinetik grafiği Şekil 5.19'da verilmektedir. B serisi polimerleri 15 dakika gibi kısa bir sürede absorpsiyon kapasitelerinin %75-80'nına ulaşırken, maksimum absorpsiyona 60-70 dakikada ulaşmaktadır. Bu sonuçlar B serisindeki polimerlerin absorpsiyon hızlarının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.19: B serisi polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.

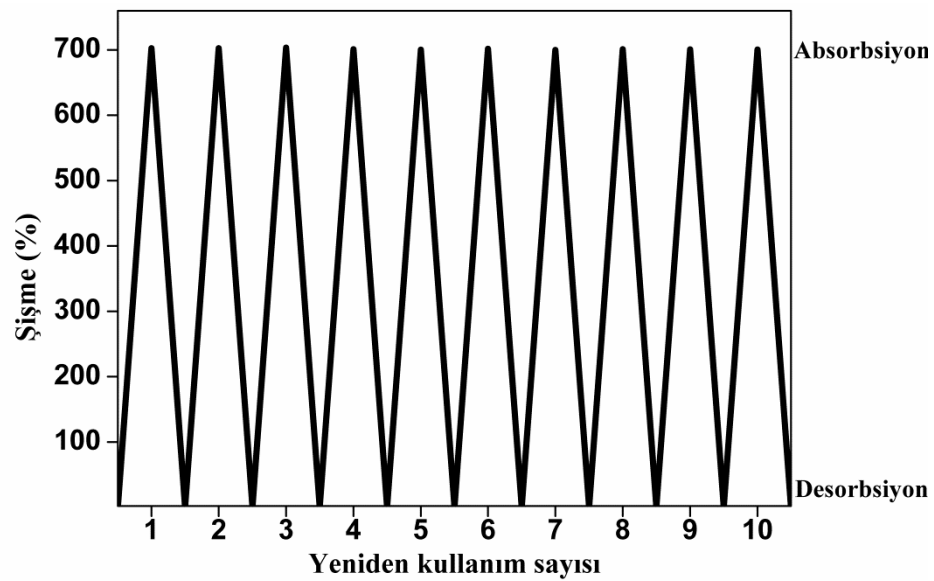
Şekil 5.20’de, B serisi polimerlerin desorbsiyon kinetiği grafiği karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Polimer ortalama olarak 50-70 dakikada absorbladığı solventin neredeyse tamamını geri bırakmaktadır.



Şekil 5.20: B serisi polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri.

B serisi polimerlerinden Pol B6’ya ait absorbsiyon-desorbsiyon döngüsünü tanımlayan yeniden kullanım grafiği Şekil 5.21’de verilmektedir. Pol B6 on kez devam eden şişme-büzülme döngüsünde solvent kavrama kapasitesinde herhangi bir

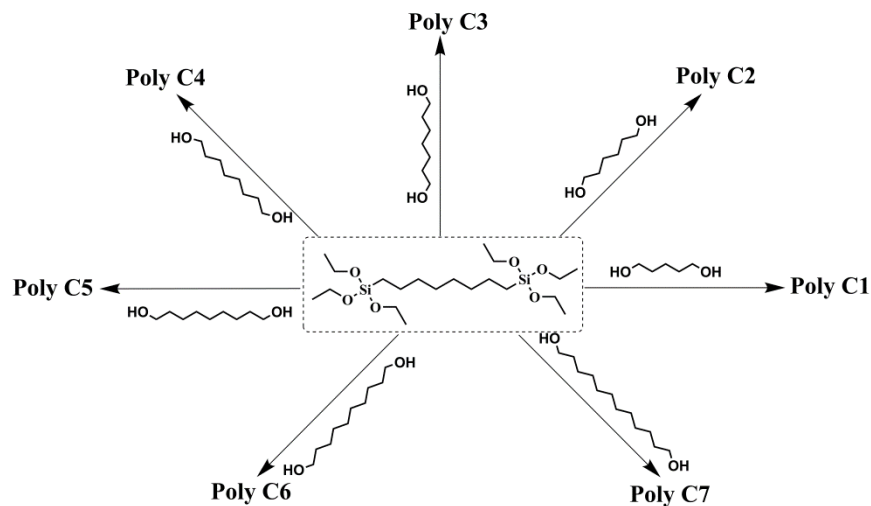
değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar polimerlerin kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan yeniden kullanılabilirliklerinin bir göstergesidir.



Şekil 5.21: Pol B6'nın yeniden kullanım grafiği.

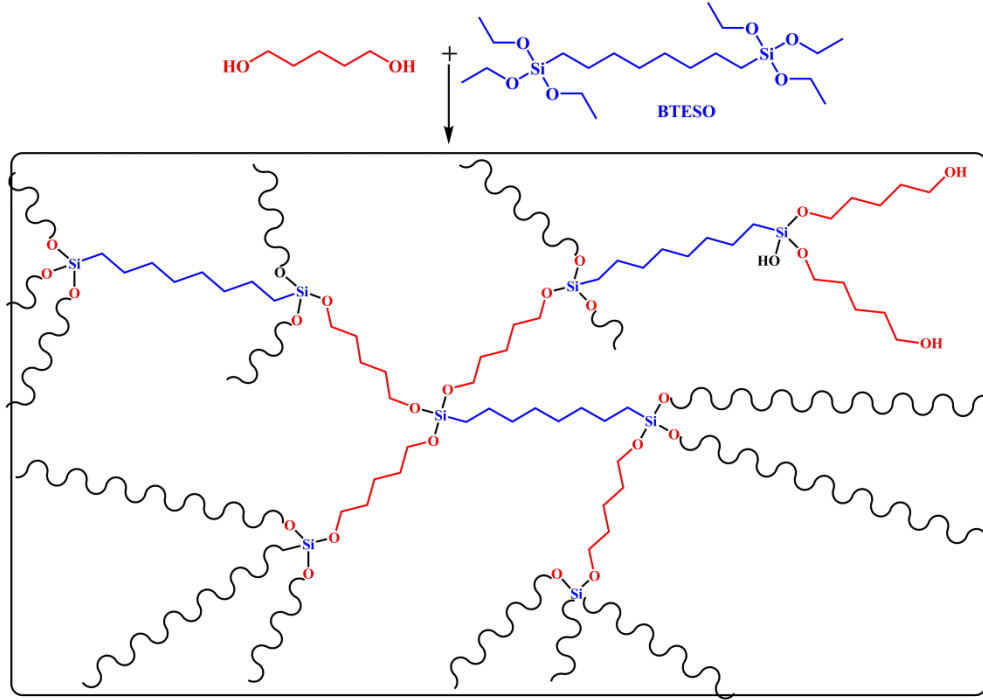
5.3. C Serisi Polimerleri

BTSEO içeren C serisi polimerlerin sentez reaksiyonu Şekil 5.22’de verilmiştir.



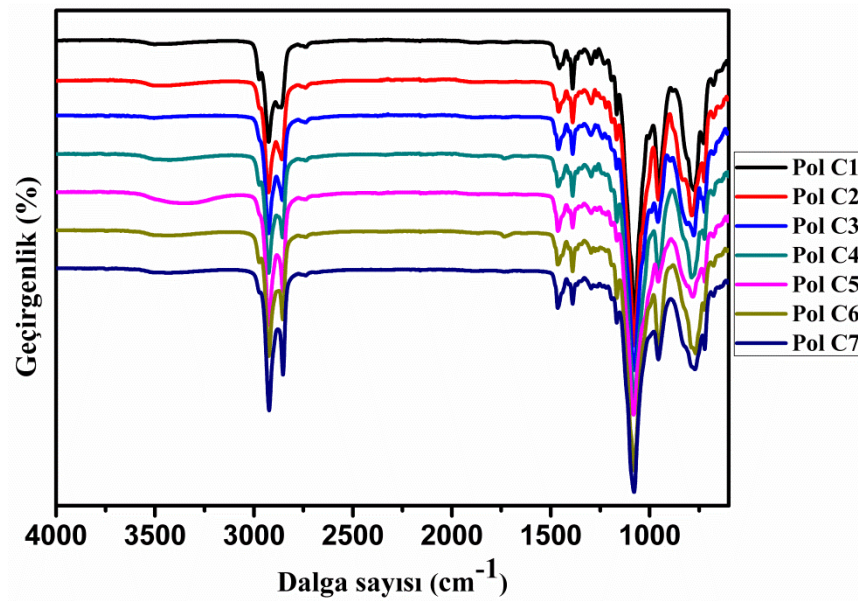
Şekil 5.22: C serisi polimerlerin reaksiyonu.

C serisi polimerlerinden Pol C1'in ağ yapısı Şekil 5.23'de verilmiştir.



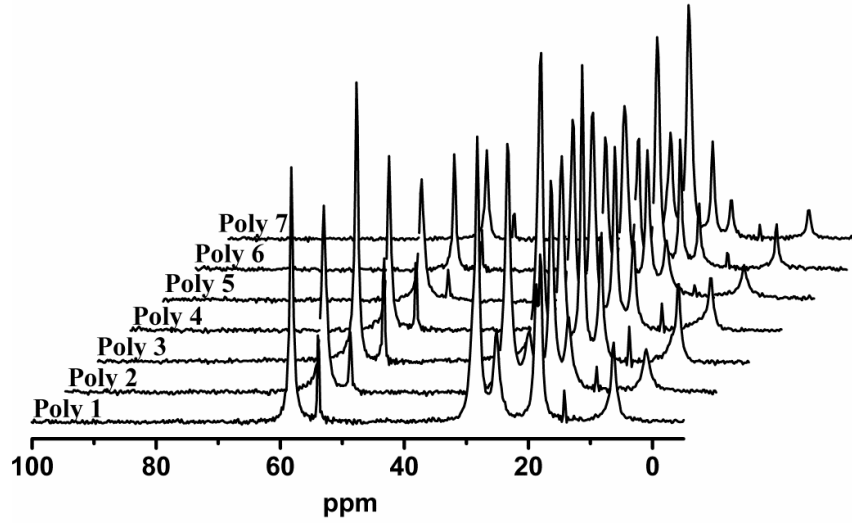
Şekil 5.23: Pol C1 polimerinin ağ yapısı.

C serisi polimelere ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 5.24’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 2925 ve 2855 cm^{-1} civarında alifatik CH gerilmeleri görülmektedir. 1080 cm^{-1} civarında Si-O-C fonksiyonel grubuna ve 956 cm^{-1} civarında Si-OH grubuna ait gerilme görülmüştür. Ayrıca Pol C1 ve Pol C7 polimerlerinde 3400-3500 cm^{-1} civarında OH gerilmesi gözlenilmektedir.



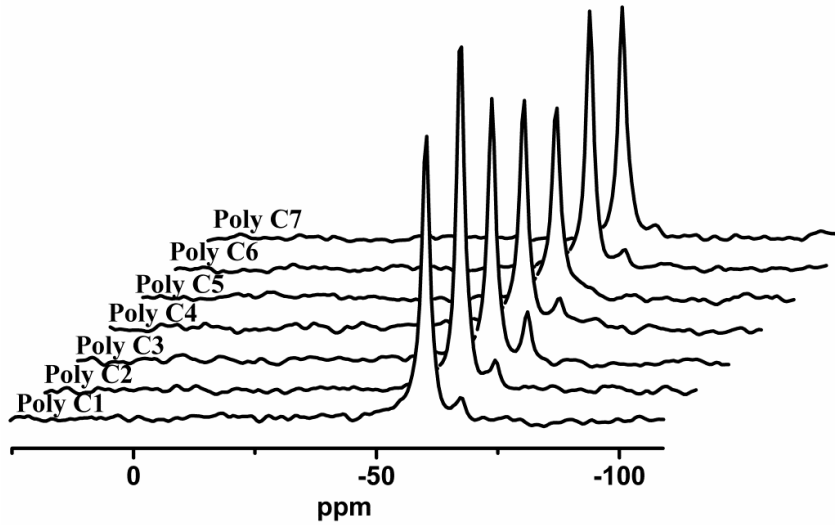
Şekil 5.24: C serisi polimerlerin FTIR spektrumu.

Şekil 5.25’de C serisine ait katı hal CPMAS ^{13}C NMR spektrumu verilmektedir. 58.2 ve 53.8 ppm’deki pikler $\text{CH}_2\text{-O-Si}$ (silisyumun organik gruba bağlı olduğu) grubuna aittir. 30 ile 18 ppm arasındaki pikler çeşitli kimyasal çevreye ait CH_2 gruplarını temsil etmektedir. 6.3 ppm’deki pik ise polimerlerin uçlarındaki metil gruplarına ya da $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonlarına aittir.



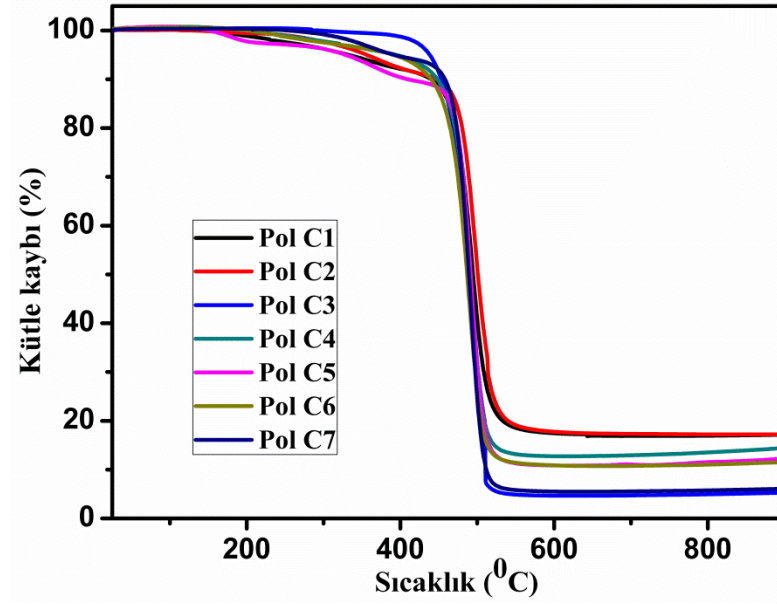
Şekil 5.25: C serisi polimerlerin katı hal CPMAS ^{13}C NMR spektrumu.

C serisindeki polimerlerin katı hal CPMAS ^{29}Si NMR spektrumu Şekil 5.26’da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde -67 ppm’deki pikler organik bir gruba bağlı silisyumun ($\text{-CH}_2\text{-O-Si}$) yapıya girdiğini göstermektedir. Ayrıca -60 ppm civarında pik hidroksil grubuna komşu silisyumu ifade etmektedir.



Şekil 5.26: C serisi polimerlerin katı hal CPMAS ^{29}Si NMR spektrumu.

C serisi polimerlerin karşılaştırmalı TGA eğrisi Şekil 5.27’de verilmiştir. 300⁰C referans alındığında polimerlerin termal kararlılık sırası Pol C3 (C₇) > Pol C7 (C₁₂) > Pol C4 (C₈) > Pol C2 (C₆) > Pol C6 (C₁₀) > Pol C1 (C₅) > Pol C5 (C₉) şeklinde bulunmuştur.



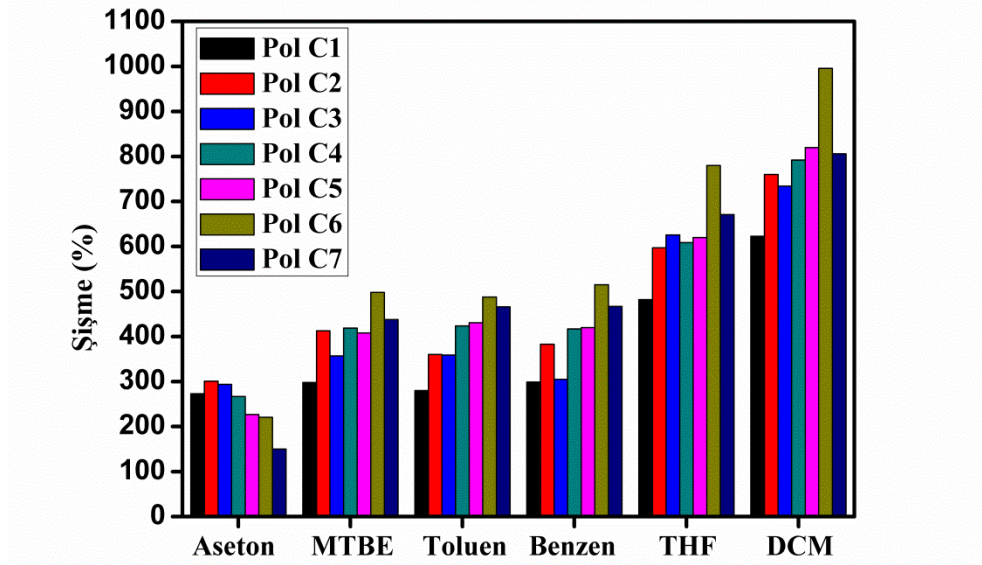
Şekil 5.27: C serisi polimerlerin TGA eğrisi.

C serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3: C serisi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı

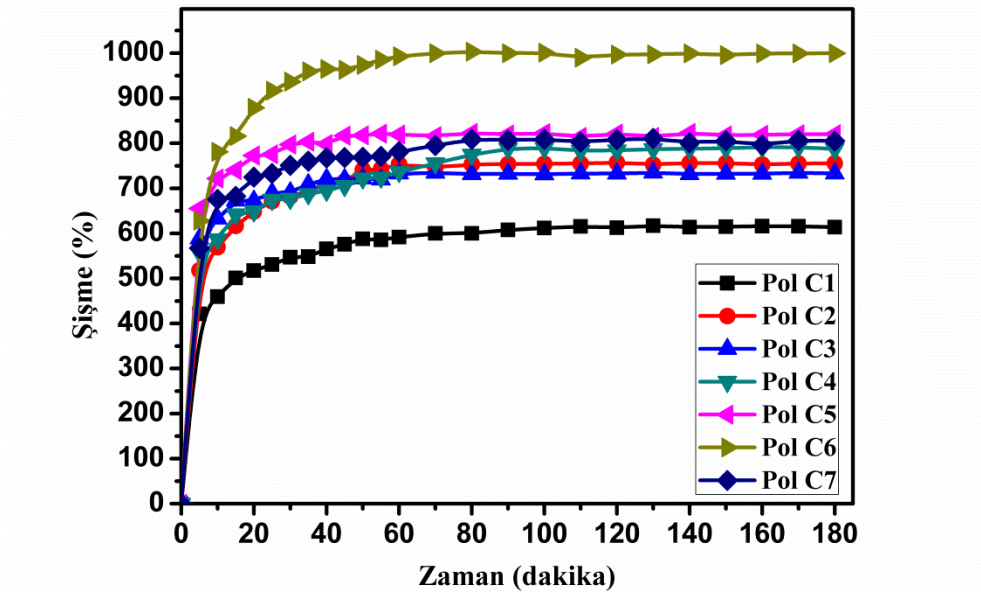
	300 ⁰ C (%)	400 ⁰ C (%)	500 ⁰ C (%)	600 ⁰ C (%)	Kalan madde 900 ⁰ C’de (%)
Pol C1	3.8	7.9	59.3	82.6	17.1
Pol C2	2.3	7.7	49.2	82.2	17.2
Pol C3	0	1.2	68.3	94.8	5.2
Pol C4	2.2	5.2	68.6	85.7	14.3
Pol C5	3.7	9.6	69.5	87.7	12.3
Pol C6	2.4	5.5	74.5	88.5	11.5
Pol C7	0.8	5.3	75.8	93.9	6.1

C serisi polimerlerin şişme özelliğini belirlemeden önce ağ yapılarının içerisindeki çözünür fraksiyonlar ekstraksiyon işlemi ile giderilmiştir. C serisi polimerlerin çözünür fraksiyonları; Pol C1 için %41.4, Pol C2 için %14.7, Pol C3 için %26.1, Pol C4 için %26.7, Pol C5 için %32.3, Pol C6 için %29.8 ve Pol C7 için %23.1 olarak bulunmuştur. C serisi polimerleri, A ve B serisinden farklı olarak toluen ve MTBE solventlerinde de şişme özelliği incelenmiştir (Şekil 5.28).



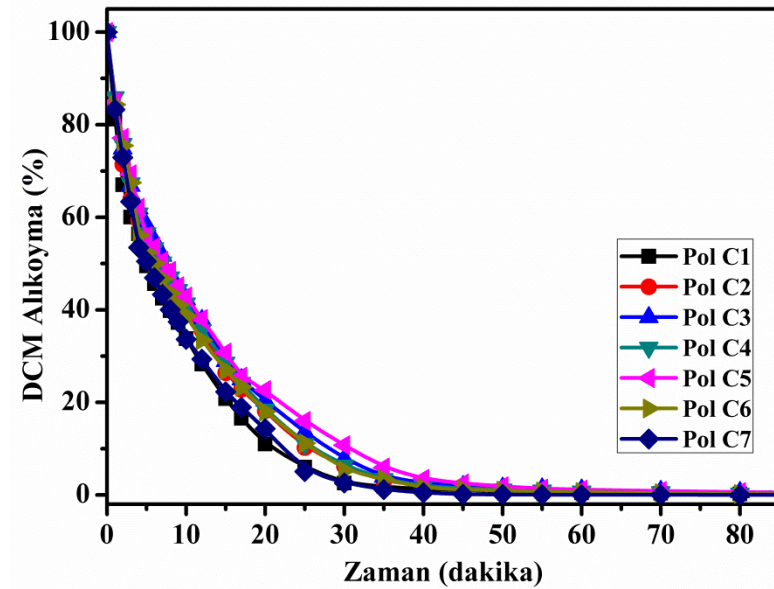
Şekil 5.28: C serisi polimerlerin şişme özelliği.

A ve B serisinde olduğu gibi C serisinde de polimerler en fazla DCM içinde şişme gösterirken, en az asetonda şişmektedir. Bu serideki en fazla solvent absorpsiyonuna sahip polimer Pol C6 (1,10-dekandiol – BTESO) polimeridir. C serisindeki polimerlerin solvent absorblama sıralaması; Pol C6 (C₁₀) > Pol C5 (C₉) > Pol C7 (C₁₂) > Pol C4 (C₈) > Pol C2 (C₆) > Pol C3 (C₇) > Pol C1 (C₅) şeklindedir (Şekil 5.28). Solvent kavrama kapasitesindeki bu sonuç, A ve B serisinde olduğu gibi, lineer alifatik diol monomerlerinin uzamasıyla ilişkilidir. Diolün büyümesi; hem ağ yapının boşluklarının büyümesine hem de hidrofobluğun artmasına neden olarak solvent absorpsiyonunu artırmaktadır. C serisinde maksimum absorpsiyon 1,10-dekandiolle elde edilen Pol C6 polimerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra lineer diolün büyümesi şişmeyi artırmamaktadır. Bunun nedeni lineer diol monomerindeki zincirlerin uzamasıyla fiziksel karmaşıklığın artması, ekstra zincir dolaşımları nedeniyle solventin difüzyonunun zorlaşmasıdır.



Şekil 5.29: C serisi polimerlerin DCM absorblama kinetiği.

C serisi polimerlerin karşılaştırmalı DCM absorblama kinetik grafiği Şekil 5.29'da verilmektedir. C serisi polimerleri 15 dakika gibi kısa bir sürede absorpsiyon kapasitelerinin %82-90'nına ulaşırken, maksimum absorpsiyona 60-90 dakikada ulaşmaktadır. Bu sonuçlar C serisi polimerlerin absorpsiyon hızlarının yüksek olduğunu göstermektedir.

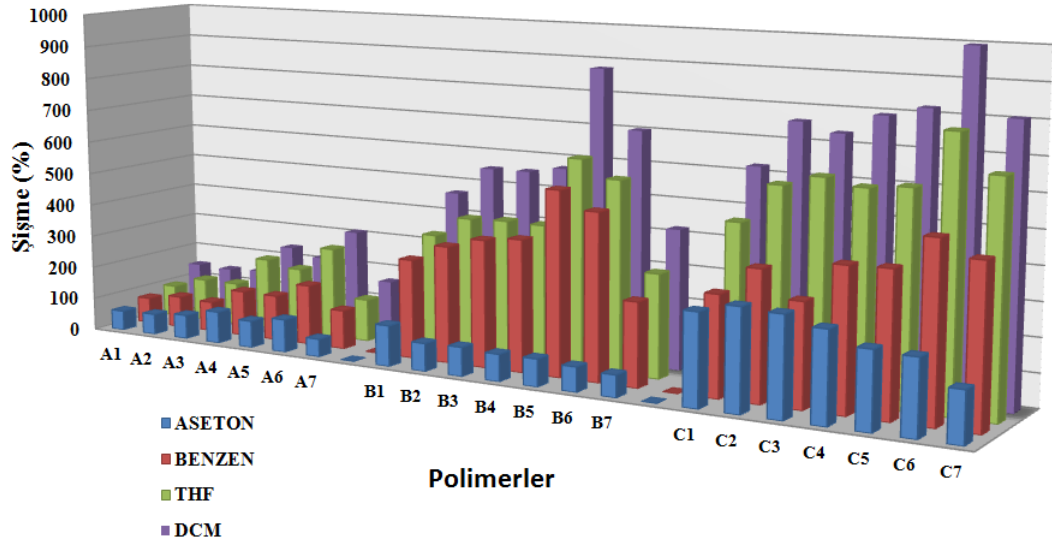


Şekil 5.30: C serisi polimerlerin DCM desorbsiyon kinetiği.

Şekil 5.30'da, C serisi polimerlerin desorbsiyon kinetiği grafiği karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Polimerler 15. dakikada absorbladıkları solventin %70-80'nını, 60-70 dakikada ise tamamını geri bırakmaktadır.

Sonuç olarak; bu tez çalışmasında TEOS (tetraetilortosilikat), OTES (n-oktiltrioksisi silan) ve BTESO (1,8-bis(trioksisi silil oktan) çapraz bağlayıcıları ile çeşitli uzunlukta lineer alifatik diol monomerlerinin (1,5-pentandiol, 1,6-hekzandiol, 1,7-heptandiol, 1,8-oktandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-dekandiol, 1,12-dodekandiol) reaksiyonundan 3 seri organojel sentezlenmiş, karakterize edilip, şişme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu polimerlerin sulara karışan organik kirliliklerin temizlenmesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

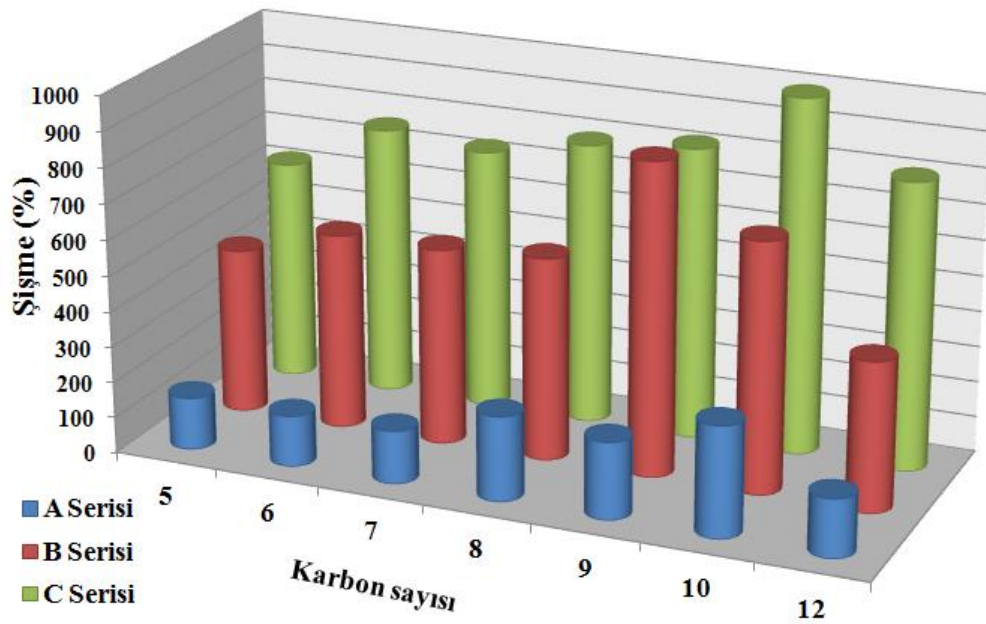
B serisi polimerlerin şişme değerleri, A serisi polimerlerin şişme değerlerinden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür (Şekil 5.31). Bu değişim; ağ yapısına TEOS yerine daha hidrofobik OTES girmesiyle açıklanır. Daha hidrofobik karakterdeki OTES'in yapıya girmesiyle B serisinin solventle olan etkileşimi artmakta ve daha fazla solvent absorblamaktadır. Aynı eğilim C serisini içinde geçerlidir. BTESO; TEOS'dan daha fazla hidrofobik olduğu için, solvent kavrama oranları A serisinden daha fazladır. Yine aynı şekilde; C serisi polimerlerinin solvent absorblama kapasiteleri B serisi polimerlerinden daha fazladır.



Şekil 5.31: Tez kapsamında sentezlenen organojellerin çeşitli organik solventlerde şişme grafiği.

Tez kapsamında sentezlenen tüm polimerler hızlı ve yüksek oranda solvent absorblamaktadır. Bütün polimerler en fazla DCM solventini, en az da aseton solventini absorblamaktadır.

Şekil 5.32’de polimerleri oluşturan lineer alifatik diol monomerinin karbon sayısına göre DCM absorblama grafiği verilmiştir. Her üç seride de alifatik lineer diol monomerinin uzamasıyla DCM kavrama oranını artmaktadır. Çapraz bağlı polimerlerin oluşturan lineer alifatik diol monomerlerinin büyümesiyle; ağ yapının boşlukları büyümekle birlikte, zincirlerin hidrofobluğuda arttırarak solvent absorpsiyonu yükseltmektedir. A ve C serisinde bu eğilim; 1,10-dekandiolle elde edilen polimerde maksimuma ulaşmışken, B serisinde de bu eğilimin 1,9-nonandiolle sentezlenen polimerde en fazla absorpsiyon gözlemlendiğini göstermektedir. Bu noktadan sonra lineer diolün büyümesi şişmeyi arttırmamaktadır. Bunun nedeni zincir uzamasının fiziksel karmaşıklığı arttırarak solvent difüzyonunu zorlaştırmasıyla, solvent absorblama kapasitesindeki azalmadır.



Şekil 5.32: Polimerlerin lineer alifatik diol monomerine bağlı DCM şişmesi.

Tez kapsamında sentezlenen bütün polimerler hızlı ve yüksek oranda organik solventleri absorblayabilmekte ve yine absorbladıkları bu solventleri hızlı bir şekilde bırakmakta ve polimerler kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan tekrar tekrar kullanılabilirler. Literatürdeki benzerleri ile karşılaştırıldıklarında onlarla benzer ve daha yüksek solvent absorblama kapasitelerine sahip oldukları ve bu

polimerlerin sudan organik kirliliklerin giderilmelerinde kullanılabilecekleri görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adebajo M.O., Frost R.L., (2004), "Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ^{13}C MAS NMR spectroscopic investigation", *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2315-2321.
- Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O. and Kokot S. (2003), "Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties", *Journal of Porous Materials* 10, 159-170.
- Atta M. A., (2002), "Swelling Behaviours of Polyelectrolyte Hydrogels Containing Sulfonate Groups", *Polymer for Advanced Technologies*, 13, 567-576.
- Blumer M. and Hoult D.P., (1969), "Oil on the Sea", Plenum Pres, New York.
- Brinker C. J., Scherer G. W., (1989), "Sol-gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing", San Diego, Academic Press.
- Ceylan D., Dogu S., Karacık B., Yakan S.D., Okay O.S., Okay O., (2009), Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for the Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Seawater *Environmental Science and Technology*, 43 (10), 3846-3852.
- Chaterji S., Kwon I.K., Park K., (2007), "Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices", *Progress in Polymer Science*, 32, 1083-1122.
- Choi H.M., Cloud R.M., (1992), "Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup", *Environmental Science and Technology*, 26 (4), 772-776.
- Corriu R.J., Guerin C., (1980), "Nucleophilic Displacement at Silicon Stereochemistry and Mechanistics Implications", *Journal of Organometallic Chemistry*, 198 (3) 231-320.
- Deiters J. A., Holmes R., (1987), "Pathways for Nucleophilic Substitution at Silicon. A Molecular Orbital Approach", *Journal of the American Chemical Society*, 109, 1686-1692.
- Deiters J. A., Holmes R., (1987), "Effect of Entering and Leaving Groups on Nucleophilic Substitution Reactions at Silicon. A Molecular Orbital Approach", *Journal of the American Chemical Society*, 109, 1692-1696.
- Fingas M., (2000), "The basic of oil spill cleanup", Lewis Publishers, CRC Press.
- Flory P.J., (1953), "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca, NY., Ch. 13 541-593.

Jang J. and Kim B., (2000), "Studies of crosslinked styrene-alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. I. Synthesis and characterization", *Journal Applied Polymer Science*, 77 (4), 903–913.

Jang J., Kim B., (2000), "Studies of crosslinked styrene-alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. II. Effects of polymerization conditions on oil absorbency", *Journal Applied Polymer Science*, 77 (4), 914–920.

Ji N., Chen H., Yu M., Qu R., Wang C., (2011), "Synthesis of high oil-absorption resins of poly(methyl methacrylate-butyl methacrylate) by suspended emulsion polymerization", *Polymer Advanced Technologies*, 22 (12), 1898-1904.

Johnson R.F., Manjrekar T.G., Halligan J.E., (1973), "Removal of Oil from Water Surfaces by Sorption on Unstructured Fibers", *Environmental Science and Technology*, 7 (5), 439-443.

Karadag K., Onaran G., Sonmez H.B., (2010), "Synthesis of crosslinked poly(orthosilicate)s based on cyclohexanediol derivatives and their swelling properties. *Polymer Journal*. 42, 706-710.

Karadag K., Onaran G., Sonmez H.B., (2011), "Synthesis and Swelling Properties of New Crosslinked Polyorthocarbonates" *Journal Applied Polymer Science*, 121 (6) 3300-3305.

Karakutuk I., Okay O., (2010), "Macroporous rubber gels as reusable sorbents for the removal of oil from surface waters", *Reactive and Functional Polymers*, 70 (9), 585-595.

Kulawardana E.U., Neckers D. C., (2010), "Photoresponsive Oil Sorbers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (1), 55–62.

Li H., Liu L., Yang F., (2012), "Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup", *Marine Pollution Bulletin*, 64 (8), 1648-1653.

Li S., Wei J., (2012), "Synthesis of novel polypropylene-acrylate fiber sorbent and evaluation of the sorption properties for organic contaminants from water surface", *Desalination and Water Treatment*, 46, 359-365.

Liang Y., Liu D., Chen H., (2013), "Poly(methyl methacrylate-co-pentaerythritol tetraacrylate-co-butyl methacrylate)-g-polystyrene: Synthesis and high oil-absorption property" *Journal of Polymer Chemistry Part A: Polymer Chemistry*, 51 (9), 1963-1968.

Lin J., Shang Y., Ding B., Yang J., Yu J., Al-Deyab SS., (2012), "Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup", *Marine Pollution Bulletin*, 64 (2), 347-352.

Ohta M., Boddu V. M., Uchimiya M., Sada K., (2011), "Thermal response and recyclability of poly(stearylacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) gel as a VOCs absorbent", *Polymer Bulletin*, 67 (5), 915–926.

Osada Y. and Gong J.P., (1998), "Soft and Wet Materials: Polymer Gels", *Advanced Materials*, 10 (5) 827-837.

Osada Y., Gong J.P., (1993), "Stimuli-Responsive Polymer Gels and Their Application to Chemomechanical Systems", *Progress in Polymer Science*, 18, 187-226.

Osada Y., Gong, J.P., Tanaka, T., (2004), "Polymer gels", *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews*, C44 (1) 87–112.

Pelletier E., Siron R., (1999), "Silicone-based polymers as oil spill treatment agents" *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18 (5), 813-818.

Sonmez H. B., Wudl F, (2005), "Cross-linked poly(orthocarbonate)s as organic solvent sorbents", *Macromolecules* 38 (5), 1623–1626.

Sonmez H.B., Karadag K., Onaran G., (2008), "Use of crosslinked poly(orthosilicate)s as organic solvent absorbent", *Polym. Prep. Am. Chem. Soc*, 49 (2), 846.

Sonmez H.B., Karadag K., Onaran G., (2011), "Synthesis and swelling properties of crosslinked poly(orthosilicate)s from cyclohexanedimethanols", *Journal Applied Polymer Science* 122 (2), 1182-1189.

Sun X.F., Sun R., Sun J.X., (2002), "Acetylation of Rice Straw with or without Catalysts and Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6428-6433.

Teas C., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., (2001), Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up", *Desalination*, 140, 259-264.

Wang J., Zheng Y., Wang A., (2012), "Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: Preparation and high oil absorbency", *Chemical Engineering Journal*, 213, 1-7

Web 1, (2013), <http://en.wikipedia.org/wiki/Gel>, (Erişim Tarihi: 01/06/2013).

Yang J.S., Cho C.M., Kim B.K., Narkis M., (2005), "Structured Polyurethanes for Oil Uptake", *Journal Applied Polymer Science*, 98 (5), 2080-2087.

Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2013), "Organic Solvent Absorbents Based on Linear Diol", *Polymer Engineering and Science* DOI 10.1002/pen.23480.

Zhou X.M., Chuai C.Z., (2010), "Synthesis and characterization of a novel high-oil-absorbing resin", *Journal Applied Polymer Science*, 115 (6), 3321-3325.

Zhou, M. H.; Kim, S. H.; Park, J. G.; Ha, C. S.; Cho, W. J., (2000), "Preparation and oil absorptivity of crosslinked polymers containing stearyl methacrylate, 4-t-butylstyrenes and divinylbenzene", *Polymer Bulletin*, 44 (1), 17-24

Zhu H., Qiu S., Jiang W., Wu D., Zhang C., (2011), "Evaluation of Electrospun Polyvinyl Chloride/Polystyrene Fibers As Sorbent Materials for Oil Spill Cleanup", *Environmental Science and Technology*, 45 (10), 4527-4531.

ÖZGEÇMİŞ

Köksal KARADAĞ 1982 yılında Tripoli’de (Libya) doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Bursa’da tamamladı. 2000 yılında girdiği Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. 2009 yılında yüksek lisansı bitirip, doktora eğitimine başladı.

EKLER

Ek 1: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayın

Karadag K., and Sonmez H. B., (2012), “Novel Poly(orthosilicate)s Based on Linear Aliphatic Diols: Synthesis, Characterization, and Swelling Properties” Journal Applied Polymer Science,129, 2121-2127.

Novel Poly(orthosilicate)s Based on Linear Aliphatic Diols: Synthesis, Characterization, and Swelling Properties

Koksul Karadag, Hayal Bulbul Sonmez

Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

Correspondence to: H. B. Sonmez (E-mail: hayalsonmez@gyte.edu.tr)

ABSTRACT: Condensation reactions between tetraethyl orthosilicate and linear aliphatic diol monomers at moderately high temperatures in proper stoichiometric ratios gave crosslinked poly(orthosilicate)s. The synthesized crosslinked polymers were found to be insoluble in common organic solvents, such as tetrahydrofuran, dichloromethane, benzene, and acetone, but did show swelling abilities in these solvents. All of the crosslinked polymers had moderate thermal stability and good, regenerable solvent uptake abilities. The synthesized polymers have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy solid-state ^{13}C - and ^{29}Si -NMR, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry methods, and elemental analysis. In this report, the synthesis characterization, and swelling properties of crosslinked poly(orthosilicate)s for environmental removal and recovery of organic solvents are presented. The effect of the length of the aliphatic diol monomers on the properties of the synthesized polymers was also examined. © 2013 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 129: 2121–2127, 2013

KEYWORDS: swelling; gels; crosslinking

Received 4 September 2012; accepted 11 December 2012; published online 13 January 2013

DOI: 10.1002/app.38932

INTRODUCTION

Polymer gels consist of an elastic crosslinked network. Although they look like and possess all the other normal characteristics of solids, they can absorb solvents and swell to dimensions much larger than their dry sizes. Because of this property, they are referred to as “soft matter.”¹ Gels are capable of undergoing extensive deformation, and this property contrasts with most industrial materials, such as metals, ceramics, and plastics, which are dry and hard. Owing to these properties, polymer gels have important applications in both industry and scientific research, and have been used in items such as diapers, water retainers, drug delivery systems, ion-exchange resins, absorbent materials, and separation agents.^{2–9}

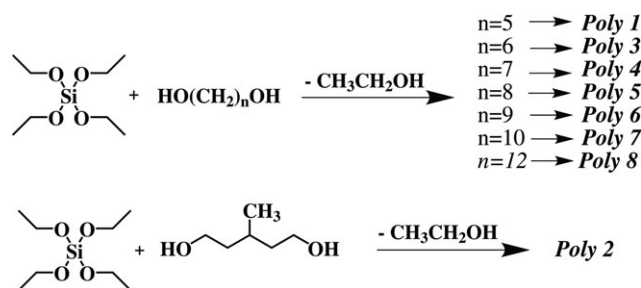
There are a variety of ways to classify gels, for example, they can be classified as natural or synthetic in accordance with origin; chemical or physical gels (hydrogen bonding, ionic interactions, Van der Waals interactions, and physical entanglements), in accordance with their crosslinkage; and hydrogel or organogel, in accordance with the swelling media.¹⁰ Polymers that absorb large amounts of water are known as hydrogels and polymers that absorb organic solvents or oils are known as organogels. The volumetric capacity of hydrogels can be altered by external stimuli such as pH, light, temperature, ionic strength, chemical reactions, and solvent.^{1,10–23} Because of these

excellent properties, hydrogels have been extensively studied and used in many domestic applications.^{24–27}

In contrast to hydrogels, organogels have been studied by fewer researchers. Organogels differ from hydrogels according to the liquid medium that can be absorbed by the polymer network. An organogel can absorb organic solvents or oils because its structure consists of hydrophobic polymer chains. Oil or organic solvent absorption is the process by which an organic molecule penetrates a network, causing it to expand or swell, which is affected by three factors: rubber elasticity, affinity to the solution, and crosslinking density.²⁸

Various materials are used to clean organic contaminants, such as dispersants, solidifiers, booms, skimmers, and natural and synthetic absorbents.^{29–39} Among these materials, the quickest and most effective are absorbents.⁴⁰ An effective absorbent should possess the following features: hydrophobicity and oleophilicity, high absorption capacity, a fast absorption rate, retention over time, reusability, and good absorption selectivity. Many polymers have been used to clean water contaminated with oil or other organic substances.^{40,41} Especially notable among them are aromatic polymers and alkyl acrylate polymers, which have attracted increasing attention from researchers.^{40–46}

Recently, we synthesized crosslinked poly(orthocarbonate)s as organic solvent absorbents.^{47,48} All of the synthesized polymers



Scheme 1. Polymerization reactions of linear aliphatic diol monomers with tetraethyl orthosilicate.

were thermally stable and had good, rapid sorption features for organic solvents such as dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), dichloroethane, acetone, and a dry-cleaning fluid blend. Using the same methodology we previously reported, we have synthesized crosslinked poly(orthosilicate)s with tetraethyl orthosilicate (TEOS) and hydroxyl monomers (based on cyclohexanediol⁴⁹ or cyclohexanedimethanol^{50,51}). The obtained polymers are thermally stable and have very fast and efficient organic solvent absorption properties. To examine the saturation time of the all synthesized polymers, swelling kinetic measurements were conducted, and these results indicate that the all polymers reached their 85–90% swelling capacity within 20 min and saturated after 60 min. In this study, the novel crosslinked poly(orthosilicate)s were characterized, and their swelling features were examined, revealing a dependence on the lengths of the aliphatic diol monomers. The usage of these crosslinked poly(orthosilicate)s as organic absorbents was also investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

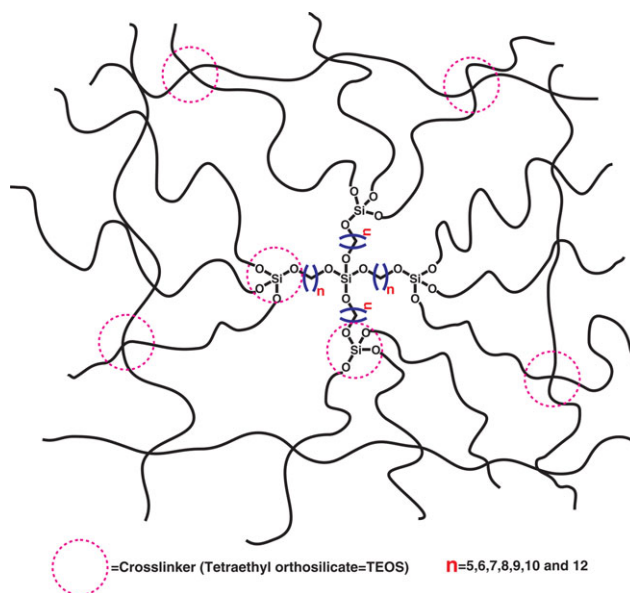
3-Methyl-1,5-pentanediol was purchased from Fluka. All other chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

Characterization

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR spectrophotometer with an attenuated total reflectance objective.¹³C and ²⁹Si solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a 500-MHz Varian Inova spectrometer (Varian, Palo Alto, CA) in a cross polarization magic angle spinning (CPMAS) probe at 75.476 MHz. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed under an argon atmosphere at 10°C min^{−1} using a Mettler Toledo model TGA/SDTA 851 (Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland). Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler TA Instrument DSC 822 at a heating rate of 10°C min^{−1} under argon atmosphere.

Polymer Synthesis

Different crosslinked polymers were synthesized using TEOS and linear aliphatic diol monomers as explained below (Scheme 1). In this study, eight kinds of aliphatic diol monomers, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-decanediol, and 1,12-dodecanediol were used.



Scheme 2. Proposed polymer structure. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Synthesis of Poly 1. 1,5-Pentanediol (0.63 g, 6.04 mmol) and TEOS (0.67 mL, 3.02 mmol) were allowed to react for 6 days in a Pyrex (75 mL) pressure vessel placed in an oil bath at 160°C. The resulting product was washed with water, ethanol, and ether and vacuum dried to produce 0.41 g of a colorless, glassy, and transparent crosslinked polymer.

FTIR: 2937, 2874, 1074, 828 cm^{−1}. ¹³C-CPMAS-NMR: 64.28, 33.11, 23.05 ppm. ²⁹Si-CPMAS-NMR: −99.94, −80.87 ppm. Anal. Calcd. for C₁₀H₂₀O₄Si: C, 51.69%; H, 8.67%. Found: C, 47.70%; H, 8.52%.

Synthesis of Poly 2. 3-Methyl-1,5-pentanediol (0.97 g, 8.2 mmol) and TEOS (0.91 mL, 4.1 mmol) were polymerized in a pressure vessel at 160°C. After 3 days, the polymerization was stopped, and a transparent, glassy crosslinked polymer was obtained. The resulting product was washed with water, ethanol, and ether and vacuum dried to produce 0.86 g of polymer.

FTIR: 3500, 2928, 2881, 1071, 846 cm^{−1}. ¹³C-CPMAS-NMR: 62.30, 40.40, 26.90, 20.27. ²⁹Si-CPMAS-NMR: −100.52, −80.93 ppm. Anal. Calcd. for C₁₂H₂₄O₄Si: C, 55.42%; H, 9.28%. Found: C, 53.03%; H, 9.42%.

Synthesis of Poly 3. 1,6-Hexanediol (1.11 g, 9.46 mmol) and TEOS (1.05 mL, 4.73 mmol) allowed to react at 160°C for 3 days in a pressure vessel produced a colorless, transparent, crosslinked polymer. After being washed with water, ethanol, and ether, the polymer was dried under vacuum (1.11 g).

FTIR: 3400, 2940, 2877, 1089, 960, 852 cm^{−1}. ¹³C-CPMAS-NMR: 55.06, 23.85, 16.98 ppm. ²⁹Si-CPMAS-NMR: −93 ppm. Anal. Calcd. for C₁₂H₂₄O₄Si: C, 55.42%; H, 9.28%. Found: C, 44.58%; H, 8.67%.

Synthesis of Poly 4. 1,7-Heptanediol (0.75 g, 5.66 mmol) and TEOS (0.63 mL, 2.83 mmol) was kept in a pressure vessel at 160°C for 2 days to give very light yellow, glassy, and

transparent crosslinked polymer. After resulting polymer was washed with water, ethanol, and ether, it dried under vacuum to give 0.53 g polymeric gel.

FTIR: 2930, 2857, 1075, 849 cm^{-1} . ^{13}C -CPMAS-NMR: 63.64, 32.84, 29.65, 26.35 ppm. ^{29}Si -CPMAS-NMR: -95.39, -88.07, -81.31 ppm. Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$: C, 58.13%; H, 10.02%. Found: C, 56.58 %; H, 9.78%.

Synthesis of Poly 5. 1,8-Octanediol (0.64 g, 4.36 mmol) and TEOS (0.48 mL, 2.18 mmol) were placed in a pressure vessel at 160°C for 5 days to create colorless, glassy, and transparent crosslinked polymer. The resulting product was washed with water, ethanol, and ether and vacuum dried to produce 0.58 g of polymer.

FTIR: 3400, 2943, 2856, 1084, 852 cm^{-1} . ^{13}C -CPMAS-NMR: 64.09, 33.29, 30.43, 26.71 ppm. ^{29}Si -CPMAS-NMR: -88.69, -85.47 ppm. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}$: C, 60.71%; H, 10.19%. Found: C, 58.89 %; H, 10.47%.

Synthesis of Poly 6. 1,9-Nonanediol (0.75 g, 4.68 mmol) and TEOS (0.52 mL, 2.34 mmol) were polymerized in a pressure vessel at 160°C . After 3 days, the polymerization was stopped and colorless, glassy, and transparent crosslinked polymer was obtained. It was washed with water, ethanol, and ether, after being dried under vacuum, gives 0.54 g of polymer.

FTIR: 3400, 2925, 2855, 1086, 856 cm^{-1} . ^{13}C -CPMAS-NMR: 63.41, 32.58, 29.87, 26.10 ppm. ^{29}Si CPMAS NMR: -101.07, -88.28, -81.24 ppm. Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$: C, 62.74%; H, 10.53%. Found: C, 62.10 %; H, 10.76%.

Synthesis of Poly 7. The reaction of 1,10 decanediol (0.55 g, 3.16 mmol) and TEOS (0.35 mL, 1.58 mmol) at 160°C for 5 days in a pressure vessel gave colorless, transparent crosslinked polymer. After the resulted polymer was washed with water, ethanol, and ether, and after being under vacuum, it afforded 0.37 g of polymer.

FTIR: 2924, 2853, 1084, 963, 842 cm^{-1} . ^{13}C -CPMAS-NMR: 63.95, 33.14, 30.54, 26.71 ppm. ^{29}Si -CPMAS-NMR: -84.65, -78.17 ppm. Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$: C, 64.46%; H, 10.82%. Found: C, 61.45 %; H, 10.66%.

Synthesis of Poly 8. 1,12-Dodecanediol (0.69 g, 3.42 mmol) and TEOS (0.38 mL, 1.71 mmol) were polymerized in a pressure vessel at 160°C . After 3 days, the polymerization was stopped, and a colorless, glassy crosslinked polymer was obtained. The resulting product was washed with water, ethanol, and ether and vacuum dried to produce 0.55 g of polymer.

FTIR: 2922, 2852, 1089, 845 cm^{-1} . ^{13}C -CPMAS-NMR: 63.83, 32.85, 30.38, 26.44 ppm. ^{29}Si -CPMAS-NMR: -88.17, -81.40 ppm. Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Si}$: C, 67.23%; H, 11.28%. Found: C, 65.24%; H, 11.63%.

Techniques

Soluble Fractions. A weighed quantity of crosslinked polymer was put in a solvent, and the soluble fraction (SF) was extracted for long time (48 or 72 h) using THF. After extraction, swelled polymers were dried under vacuum at 45°C . The SF was calculated according to following equation:⁵²

$$\text{SF (\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

where W_0 and W are the weights of the polymers before and after extraction, respectively.

Swelling Test

The bags prepared from filter paper were used to determine swelling properties of the crosslinked polymers.⁵³ First, the bags were immersed in the solvent and blotted quickly with an absorbent paper; this was followed by addition of a dried polymer sample of known weight into the bags. The filled bags were immersed in the solvent. All swelling experiments were conducted at room temperature. When equilibrium was reached after 24 h, the bags were removed; their surface were dried gently by blotting to remove excess solvent and weighed in a stoppered weighing bottle. Solvent uptake percentages were calculated using the following formula:

$$\text{Solvent uptake (\%)} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

where W_d and W_s represent the weight of dry and swollen cross-linked polymer samples, respectively.⁵⁴

Swelling Kinetics

The swelling kinetics of solvent absorption was studied by repeating the previous measurements at different time intervals using DCM as a solvent.

Desorption Kinetics

To investigate the reusability of the polymers, the DCM retention of polymers in air was determined by weighing the swollen polymer in air as a function time.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of Crosslinked Poly(orthosilicate)s

The reactions between TEOS and linear aliphatic diols to obtain crosslinked poly(orthosilicate)s are summarized in Scheme 1. The crosslinked polymers were prepared by condensation of monomers in a solvent-free medium at moderately high temperatures in one step without using a catalyst. In our previous work, TEOS was polymerized with cycloaliphatic diol monomers to prepare crosslinked polymers. In the present study, we have extended our work to the synthesis of polymers with high solvent absorption capacities. The diols used as hydroxyl functional monomers were 1,5-pentanediol for **Poly 1**, 3-methyl-1,5-pentanediol for **Poly 2**, 1,6-hexanediol for **Poly 3**, 1,7-heptanediol for **Poly 4**, 1,8-octanediol for **Poly 5**, 1,9-nonanediol for **Poly 6**, 1,10-decanediol for **Poly 7**, and 1,12-dodecanediol for **Poly 8**. These diols were used to investigate the effect of hydrophobicity on the properties of the synthesized polymers by varying the length of the alkyl groups on the polymers. The proposed polymer structure was given in Scheme 2. While all synthesized polymers were insoluble in common organic solvents, they showed swelling ability in these solvents and can be used to remove organic solvents from the environment.

The structures of the prepared polymers were confirmed by elemental analysis, FTIR, solid-state CPMAS ^{13}C - and ^{29}Si -NMR,

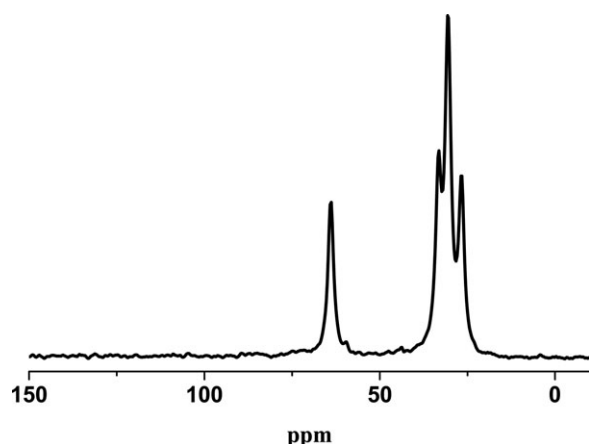


Figure 1. The CPMAS solid-state ^{13}C -NMR spectrum of Poly 7.

and thermal analysis. The elemental analyses were consistent with the theoretical values. The strong stretching vibrations detected at about 1084 and 842 cm^{-1} indicated the presence of $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ and $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}$ functions, respectively. Stretching vibrations of the aliphatic $\text{C}-\text{H}$ bond were observed at about 2924 and 2853 cm^{-1} . The IR spectra also showed a broad absorption peak between 3400 and 3500 cm^{-1} , which is the characteristic stretching vibration of hydroxyl groups, and this is indicative of the desired structure containing hydroxyl functionalities as the end groups (especially for Poly 2, Poly 3, Poly 5, and Poly 6).

The CPMAS ^{13}C -NMR spectrum of Poly 7 is presented in Figure 1 as a representative example. The resonance at 63.95 ppm proves the presence of $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ carbons. The signals at 33.14 and 30.54 ppm confirm the presence of $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ (aliphatic linear carbons) and the peak at around 26.71 ppm is from the methyl group that appears as an end group.

The CPMAS solid-state ^{29}Si -NMR spectrum of Poly 7 is shown in Figure 2. In the solid-state ^{29}Si -NMR spectrum, the signals at -78.17 and -84.65 ppm ($-\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$) provide strong evidence for the incorporation of Si into the polymer structure. In addition

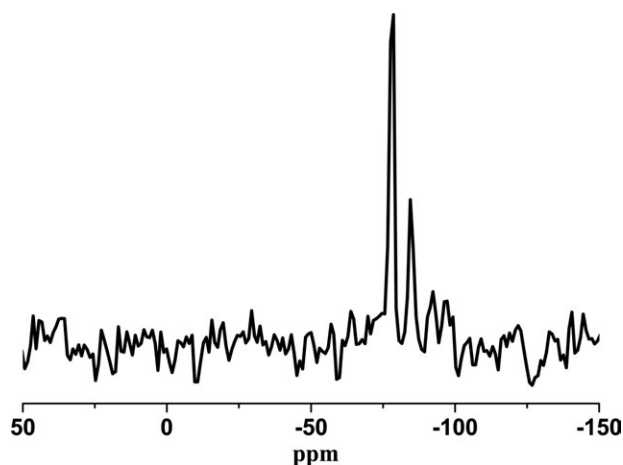


Figure 2. The CPMAS solid-state ^{29}Si -NMR spectrum of Poly 7.

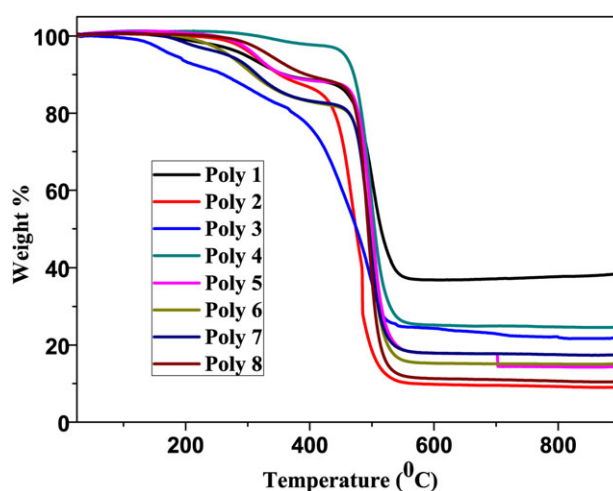


Figure 3. TGA thermograms of crosslinked poly(orthosilicate)s. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

tion to these peaks, there was a peak at around -100 ppm for Poly 1, Poly 2, Poly 3, Poly 4, and Poly 6, which is indicative of $-\text{SiO}_4$ groups.

The thermal stability of the polymers was evaluated by TGA and DSC under nitrogen. In the thermal analysis of all of the polymers, neither glass transition temperature (T_g) nor melting point (T_m) could be observed. The TGA thermograms (Figure 3), indicate that all of the crosslinked poly(orthosilicate)s based on linear aliphatic diols are thermally stable at temperatures lower than 300°C , except for Poly 3, which is thermally less stable than the others. The order of thermal stability of the polymers was Poly 4 (C_7) > Poly 8 (C_{12}) > Poly 5 (C_8) > Poly 2 (C_6) > Poly 1 (C_5) > Poly 7 (C_{10}) > Poly 6 (C_9) > Poly 3 (C_6) at 300°C . The silicon content of the polymers was determined by thermogravimetric analysis to be 38.5% for Poly 1, 9.1% for Poly 2, 22.0% for Poly 3, 24.6% for Poly 4, 14.4% for Poly 5, 15.1% Poly 6, 17.5% for Poly 7, and 10.5% for Poly 8.

Swelling Properties of Crosslinked Poly(orthosilicate)s

All polymers were insoluble in THF, DCM, acetone, benzene, and other common organic solvents, but they did display swelling properties in these solvents. Some polymer chains were not attached to the polymer network and could be extracted from the gel fraction. To eliminate or minimize these fractions, the likely SFs in the crosslinked poly(orthosilicate)s were isolated by means of extraction. To execute this, a known amount of dry crosslinked polymer was added to a solvent and the SF was extracted into THF for 48 or 72 h at room temperature. After extraction, the swelled polymers were dried under vacuum at 45°C . The values of the SFs of the crosslinked polymers were found to be 2.5% for Poly 1, 1.5% for Poly 2, 5.2% for Poly 3, 0.7% Poly 4, 6% for Poly 5, 8.5% for Poly 6, 11.1% for Poly 7, and 1.2% for Poly 8.

The synthesized crosslinked poly(orthosilicate)s were found to have good solvent absorption properties in organic solvents. In this study, the swelling abilities of the polymers were observed

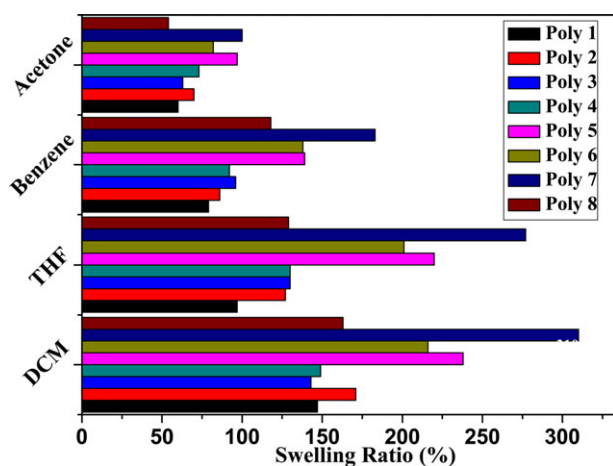


Figure 4. Swelling values of crosslinked poly(orthosilicate)s. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

in four common solvents, THF, benzene, DCM, and acetone. To research the maximum sorption capacity of the polymers, after extraction of the SF, a known amount of polymer sample was placed in a filter paper bag and then immersed in a solvent. The swelling rate was monitored for each solvent over 24 h, and the samples were removed from the solvent and weighed in a stoppered bottle. All swelling experiments were conducted at room temperature. This procedure was repeated at least four times for each polymer to confirm the replicability of the values. The results of the absorption capacity studies of the prepared crosslinked poly(orthosilicate)s in different organic liquids are shown in Figure 4.

Among the synthesized polymers, **Poly 7**, which was synthesized from the condensation of TEOS and 1,10-decanediol, showed the best organic solvent absorbency, whereas **Poly 1** showed the lowest solvent absorbency. For **Poly 7**, the highest solvent absorbency of $\sim 310\%$ was obtained in DCM, which was the most absorbable solvent for all of the synthesized polymers. The solvent absorption capacity of the synthesized polymers was in the order of **Poly 7** (C_{10}) > **Poly 5** (C_8) > **Poly 6** (C_9) > **Poly**

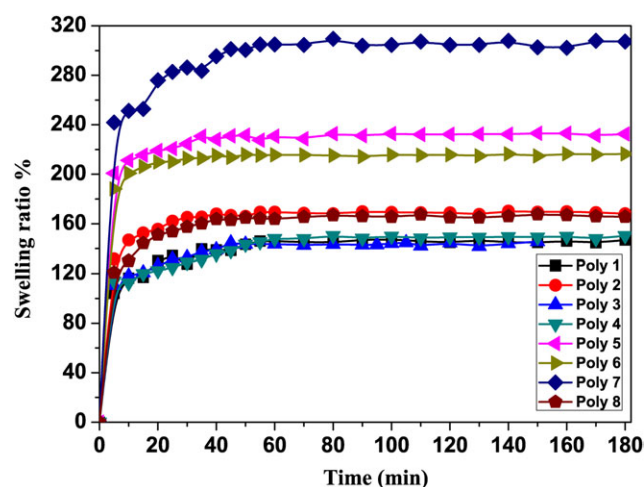


Figure 5. Swelling kinetics of the crosslinked poly(orthosilicate)s in CH_2Cl_2 (DCM) at room temperature. Each point presented in the figure is an average of at least four different measurements. There is a maximum 5% deviation from each point. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

8 (C_{12}) > **Poly 4** (C_7) $\geq$ **Poly 3** (C_6) $\approx$ **Poly 1** (C_5). The swelling capacity values of the polymers were found to be associated irregularly with the number of carbons in the linear aliphatic diol monomers. As the length of the aliphatic diol monomer increases, the voids in the polymeric network increase so that more solvent molecules can diffuse into the voids. When the number of carbon atoms exceeds 10, the extension of the linear group no longer increases the solvent absorption. Beyond this point, the extension of the alkyl group causes chain entanglement, and the solvent–polymer interaction is decreased; thus, the solvent absorbency of the polymer is reduced.

In comparison with **Poly 2**, which was based on 3-methyl-1,5-pentanediol, **Poly 1**, which was based on 1,5 pentanediol, had a higher swelling capacity. Inserting the 3-methyl group into the polymer structure resulted in more hydrophobic character in the crosslinked polymer structure of **Poly 2**, thereby increasing the absorption capacity.

Table I. Comparison of Swelling Properties of Polymers

Polymer	Solvent	Swelling %	References
Butyl rubber	Toluene	223	55
PDMS/PVA	Dichloromethane	120	56
Amino-polysiloxanes	Hexane	360	57
Poly(dimethylsiloxane) sponge	Toluene	400	58
Poly(stearylmethacrylate-co-DVB)	Toluene	360	54
Crosslinked poly(stearyl methacrylate-co-cinnamoyloxyethyl methacrylate)	Toluene	610	59
Polycarbonate	Dichloromethane	148	60
Polyether-based polyurethanes	Benzene	181	61
Crosslinked poly(orthocarbonate)s	Dichloromethane	320,314	47,48
Crosslinked poly(orthosilicate)s (based on cyclohexanediol)	Dichloromethane	120	49
Crosslinked poly(orthosilicate)s (based on cyclohexanedimethanol)	Dichloromethane	200	50,51
Crosslinked poly(orthosilicate)s (based on linear aliphatic diol)	Dichloromethane	310	This work

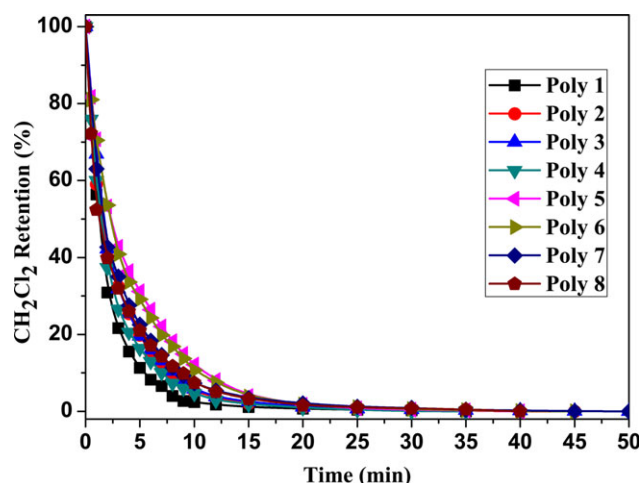


Figure 6. CH₂Cl₂ (DCM) retention of crosslinked poly(orthosilicate)s. Each point presented in the figure is an average of at least four different measurements. There is a maximum 5% deviation from each point. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

The swelling kinetics of the polymers in DCM, which was the most absorbable solvent, is shown in Figure 5. To understand the saturation time of the crosslinked poly(orthosilicate)s, the swelling percentages of the polymers were examined with respect to time. All of the synthesized polymers reached ~80–90% swelling in 15 min, reached equilibrium 45–60 min later, and then remained constant. These results show that all of the synthesized polymers have very fast solvent uptake capabilities. Comparison of swelling capacities of synthesized linear aliphatic diol based crosslinked poly(orthosilicate)s with other polymers from literature is given in Table I. It can be seen from the table that the synthesized polymers have good and competitive swelling properties.

The retention times of the polymers for DCM were obtained by determining the weight loss of the swollen polymers in air and it was found that almost all absorbed DCM was released within 20–25 min. These results show that all of the sorbents have and nearly all of the absorbed DCM could be released from the sorbents very quickly (Figure 6).

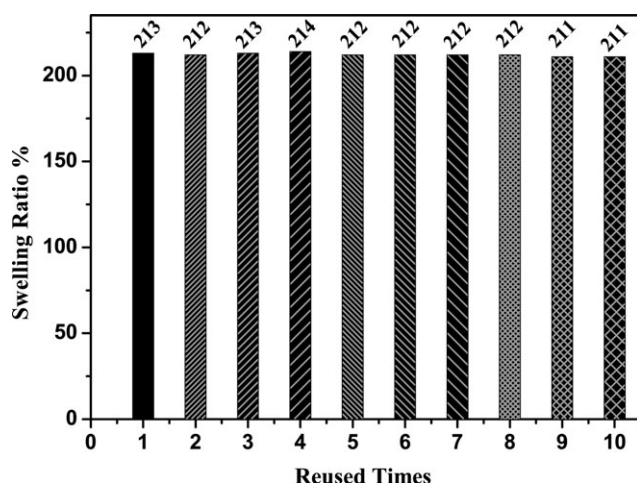


Figure 7. Reusability of Poly 6 in DCM.

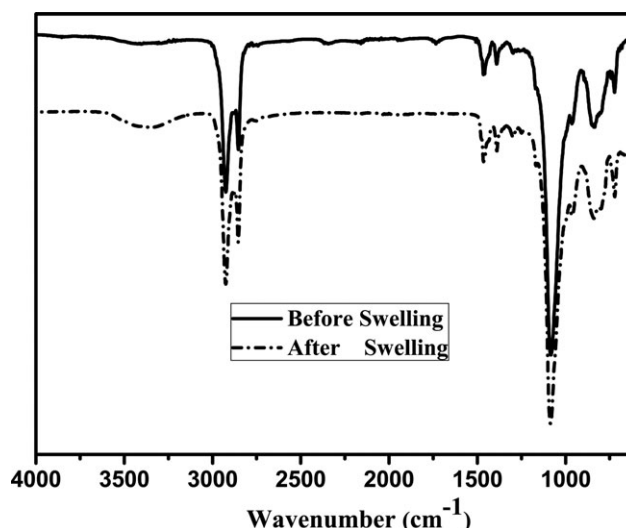


Figure 8. The FTIR spectrum of Poly 7 before and after swelling measurements.

The reusability of polymers without any capacity loss is very important, especially for practical applications. For this purpose, the reusability of the crosslinked poly(orthosilicate)s synthesized from linear aliphatic diols was investigated by measuring their solvent absorption and desorption properties. Despite enduring repeated absorption–desorption tests, the capacities of the polymers did not change. In Figure 7, the reusability results for Poly 6 are given as a representative example. According to the figure, this polymer absorbed DCM at the same percentages for at least 10 uses. After the polymers were regenerated several times, examination by FTIR was performed to determine whether any structural changes resulting from further condensation reactions of unreacted groups or hydrolysis of Si–O–C bonds had occurred (Figure 8). The FTIR spectra of the polymers clearly showed that the synthesized crosslinked poly(orthosilicate)s can be used several times without loss of capacity.

CONCLUSIONS

In conclusion, we have reported the synthesis and characterization of novel crosslinked poly(orthosilicate)s based on linear aliphatic diols. The influence of the diol monomers on the organic solvent absorption capacity of the synthesized crosslinked polymers was examined for sorbent applications. All of the synthesized polymers were thermally stable and possessed rapid and high-capacity organic solvent uptake abilities. These results obviously show that these polymeric gels can be used as organic solvent absorbents.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Scientific and Technological Research Council of Turkey–TUBITAK for the support of this work through Grant TBAG/109T515 and 106T616.

REFERENCES

- Osada, Y.; Gong, J. P. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 827.
- Zhang, Y. Q.; Tanaka, T.; Shibayama, M. *Nature* **1992**, *360*, 142.

3. Davis, S. C.; Hellens, W. V.; Zahalka, H. A. In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed. CRC Press: Rochester, New York; **1996**, Vol.4, p 2264.
4. Bertrand, P. A. *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1749.
5. Alexandratos, S. D.; Natesan, S. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 431.
6. Clark, A. H.; Ross-Murphy, S. B. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 83, 57.
7. Doyle, F. J.; Dorski, C.; Harting, J. E.; Peppas, N. A. *Proc. Am. Control Conf.* **1995**, 1, 776.
8. Stegmann, R.; Lotter, S.; King, L.; Hopping, W. D. *Waste Manage. Res.* **1993**, 11, 155.
9. Hosoya, K.; Kageyama, Y.; Kimata, K.; Araki, T.; Tanaka, T.; Frechet, J. M. J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1996**, 34, 2767.
10. Osada, Y.; Gong, J. P.; Tanaka, T. *J. Macromol. Sci. C Polym. Rev.* **2004**, C44, 87.
11. Annaka, M.; Tanaka, T. *Nature* **1992**, 355, 430.
12. Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6379.
13. Ilavsky, M. *Macromolecules* **1982**, 15, 782.
14. Topuz, F.; Okay, O. *React. Funct. Polym.* **2009**, 69, 273.
15. Beebe, D. J.; Moore, J. S.; Bauer, J. M.; Yu, Q.; Liu, R. H.; Devadoss, C.; Jo, B. H. *Nature* **2000**, 404, 588.
16. Ricka, J.; Tanaka, T. *Macromolecules* **1984**, 17, 2916.
17. Roy, D.; Cambre, J. B.; Sumerlin, B. S. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 278.
18. Osada, Y.; Gong, J. P. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 187.
19. Kim, J.; Nayak, S.; Lyon, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9588.
20. Park, T. G. *Biomaterials* **1999**, 20, 517.
21. Langer, R.; Tirrell, D. A. *Nature* **2004**, 428, 487.
22. Hoffman, A. S. *J. Controlled Release* **1987**, 6, 297.
23. Chaterji, S.; Kwon, I. K.; Park, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1083.
24. El-Rehim, H. A. A. *Rad. Phys. Chem.* **2005**, 74, 111.
25. Yang, Q.; Adrus, N.; Tomicki, F.; Ulbricht, M. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2783.
26. Bajpai, S. K.; Johnson, S. J. *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2007**, 44, 285.
27. Conaghey, O. M.; Corish, J.; Corrigan O. *Int. J. Pharm.* **1998**, 170, 225.
28. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY; **1953**, p 541.
29. Adebajo, M. O.; Frost, R. L.; Klopogge, J. T.; Carmody, O.; Kokot, S. *J. Porous. Mat.* **2003**, 10, 159.
30. Teas, C.; Kalligeros, S.; Zankos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; Anastopoulos, G. *Desalination* **2001**, 140, 259.
31. Kemnetz, S.; Cody, C. D. US Pat.5,725,805, **1998**.
32. Pelletier, E.; Siron, R. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, 18, 813.
33. Fingas, M. *Chem. Ind. (London)* **1995**, 24, 1005.
34. Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 6594.
35. Choi, H. M. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 772.
36. Bhattacharya, S.; Krishnan-Ghosh, Y. *Chem. Commun.* **2001**, 185.
37. Toyoda, M.; Inagaki, M. *Spill. Sci. Technol. Bull.* **2003**, 8, 467.
38. Reynolds, J. G.; Coronado, P. R.; Hrubesh, L. W. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 292, 127.
39. Al-Sabagh, A. M.; Atta, A. M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 74, 1075.
40. Jang, J.; Kim, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 903.
41. Jang, J.; Kim, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 914.
42. Zhou, M. H.; Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1818.
43. Champ, S.; Xue, W.; Huglin, M. B. *Polymer* **2001**, 42, 6439.
44. Martel, B.; Morcellet, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 443.
45. Zhou, M. H.; Cho, W. J. *Polym. Int.* **2001**, 50, 1193.
46. Atta, A. M.; El-Hamouly, S. H.; AlSabagh, A. M.; Gabr, M. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 2113.
47. Sonmez, H. B.; Wudl, F. *Macromolecules* **2005**, 38, 1623.
48. Karadag, K.; Onaran, G.; Sonmez, H. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 3300.
49. Karadag, K.; Onaran, G.; Sonmez, H. B. *Polym. J.* **2010**, 42, 706.
50. Sonmez, H. B.; Karadag, K.; Onaran, G. *Polym. Prep. Am. Chem. Soc.* **2008**, 49, 846.
51. Sonmez, H. B.; Karadag, K.; Onaran, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 1182.
52. Atta, A. M.; Arndt, K. F. *Polym. Int.* **2003**, 52, 389.
53. Acar, N. *Rad. Phys. Chem.* **2002**, 63, 185.
54. Zhou, M. H.; Kim, S. H.; Park, J. G.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Polym. Bull.* **2000**, 44, 17.
55. Nohle, C. D.; Dolez, P. I.; V-Khanh, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 3926.
56. Marques, R. S.; Mac Leod, T. C. O.; Yoshida, I. V. P.; Mano, V.; Assis, M. D.; Schiavon, M. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115, 158.
57. Yu, T.; Wakuda, K.; Blair, D. L.; Weiss, R. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 11546.
58. Choi, S. J.; Kwon, T. H.; Im, H.; Moon, D. I.; Baek, D. J.; Seol, M. L.; Duarte, J. P.; Choi Y. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 4552.
59. Kim, S. H.; Chung I. D.; Ha, C. S.; Kim, K. J.; Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 2349.
60. Marks, M. J.; Schrock, A. K.; Newman, H. N. US Pat.5,171,824, **1992**.
61. Desai, S.; Thakore, I. M.; Surekha, D. *Polym. Int.* **1998**, 47, 172.