

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİNEER ALİFATİK DİOLLER VE BİS
TRİETOKSİSİLAN TÜREVLERİ İLE
ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN SENTEZİ
VE ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ
OLARAK KULLANIMI**

**Soner KIZIL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

GEBZE

2013

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNEER ALİFATİK DİOLLER VE BİS
TRİETOKSİSİLAN TÜREVLERİ İLE ÇAPRAZ
BAĞLI POLİMERLERİN SENTEZİ VE
ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK
KULLANIMI

Soner KIZIL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2013



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04.01.2013 tarih ve 2013/01 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10.01.2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Soner KIZIL'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2013 tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Not: Formdaki boşluklar mutlaka Ms Word ortamında doldurulacak.

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: LINEER ALİFATİK DİOLLER VE BİS TRIETOKSİSİLAN TÜREVLERİ İLE ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN SENTEZİ VE ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK KULLANIMI

YAZAR ADI: SONER KIZIL

Polimerik jeller; elastik çapraz bağlı polimerik ağ yapısı ile bu ağın boşluklarını dolduran sıvı kısımdan oluşurlar. Polimer moleküllerinin ağ yapısı bu solventi hapseder. Jeller, katı görünümlü ıslak ve yumuşak materyallerdir ve katıların aksine yüksek deformasyonlara dayanabilirler. Bu özellikler jelleri; metaller, seramikler, plastikler gibi kuru ve sert olan pek çok ticari materyalden ayırmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı polimerik jeller hem endüstride hem de analitik uygulamalarda absorbent materyal olarak pek çok uygulama olanağı bulmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında amaç; organik solvent absorpsiyonu yüksek polimerler sentezlemek ve bunların sulardaki organik solvent atıklarının giderilmesinde ve bu solventlerin geri kazanımında kullanılmasıdır. Bu amaçla; farklı uzunluklarda lineer alifatik dioller ile 4,4'-bis(trietoksilil)-1,1'-bifenil monomerinin kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuyla çapraz bağlı polimerler sentezlendi. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si *cross polarized magic angle spinning* (CPMAS) NMR ve Termal Gravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edildi. Sentezlenen polimerlerin şişme testleri diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), benzen, toluen, benzin ve dizel gibi solventlerde yapıldı. Polimerler bu solventlerde hızlı ve yüksek absorblama göstermekte ve kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan yeniden kullanılabilirler.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SYNTHESIS OF CROSSLINKED POLYMERS BY BIS TRIETHOXYSILANES AND LINEAR ALIPHATIC DIOLS AND THEIR USE AS ORGANIC SOLVENT ABSORBENTS

AUTHOR: SONER KIZIL

A polymer gel consists of an elastic cross-linked polymer network with a fluid filling the interstitial space of the network. The network of polymer molecules holds the liquid in place and so gives the gel what rigidity it has. Gels are wet and soft and look like solid material, but are capable of undergoing large deformations. This is in contrast with most industrial materials, such as metals, ceramics, and plastics, which are dry and hard. Because of these properties they have important analytical and industrial applications as an absorbent material.

The purpose of this thesis is to synthesize crosslinked polymers which have high organic solvent absorption abilities for eliminating organic solvent wastes from waters and recovery of these organic solvents. For this purpose, the crosslinked polymers have been synthesized from the polymerization of the different lengths of linear aliphatic diol monomers with 4,4'-bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl at partially high temperature. The polymers were characterized by FTIR, solid state ^{13}C and ^{29}Si CPMAS NMR and thermal gravimetric analysis (TGA) methods. Swelling tests of the synthesized polymers were performed by using dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), toluene, benzene, gasoline and diesel. In these solvents, the polymers showed high and quick absorption and can be reused several times without any capacity lost.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana yol gösteren danışman hocam sayın Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında fikir ve görüşlerinden yararlandığım Gülşah OZAN AYDIN'a, Köksal KARADAĞ'a; şekil çizimlerinde yardımcı olan İlker YATI'ya ve laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sağlamış olduğu maddi destekten dolayı TÜBİTAK TBAG'a (111T098),

Son olarak, çalışmalarım sırasında benden kıymetli yardımlarını esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	İV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
ŞEMALAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KAVRAMLAR	2
2.1 Tanımlar	2
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.2.1 Kaynağına Göre Polimerler	3
2.2.2 Zincir Şekillerine Göre Polimerler	3
2.2.3 Sentez Reaksiyonları Mekanizmasına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.2.3.1 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	5
2.2.3.2 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	7
2.2.4 Polimerlerin Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırılması	7
2.2.5 Polimer Jeller	8
2.2.5.1 Genel Bilgi	8
2.2.5.2 Polimer Jellerin Sınıflandırılması	9
2.3 Siklohekzandiol Esaslı Çapraz Bağlı Poli(ortosilikat)ların Sentezi ve Şişme Özellikleri	12
2.4 Siklohekzandimetanol Esaslı Çapraz Bağlı Poli(ortosilikat) Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi	14
2.5 Çapraz Bağlı Sinamoyloksilmetil Metakrilat ve İzooktil Kopolimerinin Petrol Absorbenti Olarak Kullanımı	17
2.6 Siklodekstrin Birimleri İçeren Petrol Absorbenti Küreler	18
3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	22
3.1. Kullanılan Maddeler	22

3.2. Kullanılan Cihazlar	22
4. DENEYSEL KISIM	23
4.1 Polimerlerin Sentezlenmesi	23
4.1.1 Pol 1 (BFTES- 12) Sentezi	24
4.1.2 Pol 2 (BFTES- 10) Sentezi	25
4.1.3 Pol 3 (BFTES- 8) Sentezi	25
4.1.4 Pol 4 (BFTES- 6) Sentezi	26
4.1.5 Pol 5 (BFTES- 4) Sentezi	26
4.1.6 Pol 6 (BFTES- 2) Sentezi	27
4.2 Sentezlenen Polimerlere Uygulanan Şişme Testleri, Şişme Kinetiği ve Desorpsiyon Kinetiği	27
4.2.1 Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması	27
4.2.2 Şişme Testi	28
4.2.3 Polimerlerin Solvent Absorbsiyon Kinetiği	29
4.2.4 Polimerlerin Solvent Desorbsiyon Kinetiği	29
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	30
5.1 Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	30
5.1.1 Pol 1 (BFTES- 12) Karakterizasyonu	30
5.1.2 Pol 2 (BFTES- 10) Karakterizasyonu	32
5.1.3 Pol 3 (BFTES- 8) Karakterizasyonu	34
5.1.4 Pol 4 (BFTES- 6) Karakterizasyonu	37
5.1.5 Pol 5 (BFTES- 4) Karakterizasyonu	39
5.1.5 Pol 6 (BFTES- 2) Karakterizasyonu	41
5.2 Polimerlerin Şişme Özellikleri	44
5.2.1 Pol 1 (BFTES- 12) Polimerinin Şişme Özellikleri	44
5.2.2 Pol 2 (BFTES- 10) Polimerinin Şişme Özellikleri	46
5.2.3 Pol 3 (BFTES- 8) Polimerinin Şişme Özellikleri	48
5.2.4 Pol 4 (BFTES- 6) Polimerinin Şişme Özellikleri	50
5.2.5 Pol 5 (BFTES- 4) Polimerinin Şişme Özellikleri	52
5.2.6 Pol 6 (BTES- 2) Polimerinin Şişme Özellikleri	54
6. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65

EKLER

66

Ek 1

67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
CPMAS NMR	: <i>Cross Polarized Magic Angled Spining</i> Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
DCM	: Diklorometan
TEOS	: Tetraetilortosilikat
CHDM	: Sikloheksandimetanol
CEMA	: Sinamoyloksimetil metakrilat
IOA	: İzooktil akrilat
TPT	: Trimetilpropan triakrilat
TPT _m	: Trimetilpropan trimetakrilat
GMA	: Glisidil Metakrilat
AIBN	: 2,2- azobisisobutironitril
β-CD	: β-siklodekstrin
St	: Stiren
SA	: Sterail Akrilat
BFTES	: 4,4'-bis(trietoksilil)-1,1'-bifenil
ÇF	: Çözünür Fraksiyon
W ₀	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W _s	: Şişmiş polimerin ağırlığı
W _d	: Kuru polimerin ağırlığı
s	: saat
dk	: dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Doğrusal polimer	4
2.2: Dallanmış polimer	4
2.3: Çapraz bağlı polimer	5
2.4: Solvent Absorblayarak şişmiş çapraz bağlı polimer	9
2.5: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların THF absorpsiyon Kinetiği	13
2.6: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların THF desorpsiyon Kinetiği	14
2.7: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların DCM absorpsiyon kinetiği	16
2.8: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların DCM desorpsiyon kinetiği	16
2.9: Farklı mol konsantrasyonlarındaki CEMA/ IOA çapraz bağlı polimerinin toluendeki şişme değerleri	18
2.10: Farklı β -CD-MA mol oranlarındaki polimerin şişme değerleri	20
2.11: Farklı SA/St(mol/mol) oranlarındaki polimerin şişme değerleri	20
5.1: Pol 1 (BFTEs- 12) polimerinin FTIR spektrumu	30
5.2: Pol 1 (BFTEs- 12) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	31
5.3: Pol 1 (BFTEs- 12) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	31
5.4: Pol 1 (BFTEs- 12) polimerinin TGA termogramı	32
5.5: Pol 2 (BFTEs- 10) polimerinin FTIR spektrumu	32
5.6: Pol 2 (BFTEs- 10) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	33
5.7: Pol 2 (BFTEs- 10) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	33
5.8: Pol 2 (BFTEs- 10) polimerinin TGA termogramı	34
5.9: Pol 3 (BFTEs- 8) polimerinin FTIR spektrumu	35
5.10: Pol 3 (BFTEs- 8) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	35

5.11:	Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	36
5.12:	Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin TGA termogramı	36
5.13:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin FTIR spektrumu	37
5.14:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	38
5.15:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	38
5.16:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin TGA termogramı	39
5.17:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin FTIR spektrumu	39
5.18:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	40
5.19:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	40
5.20:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin TGA termogramı	41
5.21:	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin FTIR spektrumu	42
5.22:	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	42
5.23:	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	43
5.24:	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin TGA termogramı	43
5.25:	Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin şişme grafiği	44
5.26:	Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği	45
5.27:	Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	45
5.28:	Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin şişme grafiği	46
5.29:	Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği	47
5.30:	Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	47
5.31:	Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin şişme grafiği	48
5.32:	Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği	49
5.33:	Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	49
5.34:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin şişme grafiği	50
5.35:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği	51
5.36:	Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	51
5.37:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin şişme grafiği	52
5.38:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği	53
5.39:	Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	53

5.40:	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin şişme grafiği	54
5.41	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin DCM absorbsiyon kinetik grafiği	55
5.42:	Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin DCM desorbsiyon grafiği	55
6.1:	Sentezlenen Çapraz Bağlı Polimerlerin FTIR spektrumları	57
6.2:	Sentezlenen Çapraz Bağlı Polimerlerin TGA termogramları	58
6.3:	Polimerlerin Şişme Yüzdeleri	59
6.4:	Polimerlerin DCM absorblama kinetikleri	60
6.5:	Polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri	61
6.6:	Pol 1 'in yeniden kullanım grafiği	61

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların ağırlıkça şişme yüzdeleri	13
2.2: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların ağırlıkça şişme yüzdeleri	15
4.1: Tez çalışmasında kullanılan monomerlerin özellikleri	23
4.2: Sentezlenen polimerler ve özellikleri	24

ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Sema</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliamit oluşumu	6
2.2: Poliglisin oluşumu gösterimi	6
2.3: Polimer Jellerin Sınıflandırılması	11
2.4: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların sentez reaksiyonu	12
2.5: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların sentez reaksiyonu	15
2.6: β -CD-MA sentezinin şematik gösterimi	19
4.1: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin sentezi	24
4.2: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin sentezi	25
4.3: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin sentezi	25
4.4: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin sentezi	26
4.5: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin sentezi	26
4.6: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin sentezi	27
6.1: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyon şeması	56

1. GİRİŞ

Polimer jeller, elastik çapraz bağlı polimer ağları içeren katı görünümlü yapılardır. Jeller, katıların sahip olduğu birçok özelliğe sahiptirler, ancak jelleri katılardan ayıran en önemli özelliklerden biri ağ yapısının içine solvent moleküllerinin yerleşerek polimerin bir jel yapısı oluşturmasıdır. Diğer maddelere göre polimerik jellerin sahip oldukları üstün özellikler onların analitik, biyomedikal ilaç dağıtım sistemleri ve endüstriyel uygulamalarda kullanımının yolunu açmıştır ve bu konulardaki çalışmalar artarak devam etmektedir.

Çapraz bağlı polimerler organik solvent absorblama özelliklerinden dolayı çevre kirlilikleri başta olmak üzere; iyon değiştiriciler, savunma sanayii, gıda endüstrileri, tıp, biyoteknoloji gibi çeşitli uygulamaların yanı sıra; çocuk bezi, kontrollü ilaç salınımı, tarım, elektronik malzemeler, kozmetik gibi uygulamalarda günlük hayatımızda yer edinmişlerdir.

Son yıllarda, sanayileşme, şehirleşme ve deniz taşımacılığının artması ile çevre kirlilikleri hızla artmıştır. Çoğu organik kökenli olan bu kirlilikler su kaynaklarını kirletmekte ve canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Petrol kirliliklerinden kaynaklanan su kirlilikleri, üzerinde durulması gereken en önemli sorunlardan birisi haline gelmiştir. Bu kirliliklerin temizlenmesinde kullanılan en etkin yöntemlerden biri kirliliklerin absorbentler aracılığıyla su yüzeyinden uzaklaştırılmasıdır.

Su yüzeyinde petrol ve petrol türevlerinin oluşturduğu film tabakasını mekanik bir temizleme işlemi ile su ortamından uzaklaştırmak mümkün olmakla beraber bu yöntem çok pahalı, zahmetli ve vakit alıcıdır. Deniz ortamındaki zararı en aza indirmek için, seçilecek tekniğin çok hızlı bir şekilde uygulanması ve kolay uygulanabilir olması gerekmektedir.

1989 yılında meydana gelen EXXON VALDEZ kazasından sonra petrol absorbenti olarak kullanılan polimerlerin sentezinde ve geliştirilmesinde büyük bir ilerleme görülmüştür. Petrol atıklarından kaynaklanan su kirliliklerini temizlemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Hidrofobik yapılı çapraz bağlı polimerler son yıllarda petrol kirliliklerinden kaynaklanan çevre sorunlarının çözümü amacıyla ilgi odağı olmuşlardır. Petrol kirlilikleri ile mücadele etmek amacıyla yapılan çalışmalardan bilinmektedir ki; hidrofobik yapıda, suda ve organik solventlerde çözünmeyen çapraz

bağlı polimerler, kirliliklerin ortadan kaldırılması ve temizleyebilmesi özellikleriyle literatürde yer edinmiştir.

Reem K. Farag ve çalışma grubu uzun alkil akrilat zincirlerinin hekzadekenin kopolimerizasyonu ile elde ettikleri çapraz bağlı polimerin iyi bir petrol absorbenti olduğunu göstermişlerdir [Faraq R. K., et al., 2011].

Sönmez ve Wudl daha önceki yaptıkları çalışmaları ile literatürde farklı hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonat (TEOC) monomerinin kondenzasyonu ile çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezleyip, bu polimerlerin organik solvent absorbenti olarak kullanımlarını incelemişlerdir [Sönmez and Wudl, 2005].

Tetraetoksisisilan veya tetrametoksisisilanların hidrolizi ve kondenzasyonu; ağ yapılı maddelerin sentezinde ve yeni maddelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır [Hoffman et al., 2006].

Etoksisisilan (Si-OR) grupları; su ile kolayca hidrolize olup silanol (Si-OH) yapısını oluşturur. Silanol grupları ise birbirleriyle stabil özellik gösteren siloksan (Si-O-Si) yapısını oluştururlar. Etoksisisilan yapıları aynı zamanda hidroksil grup içeren moleküllerle kolayca reaksiyona girip Si-O-X (X: C, Si, Fe) yapısını oluşturabilirler.

Bu tez çalışmasında, farklı uzunluktaki lineer dioller ile (BFTES) monomerinin kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılmasıyla, kısmen yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polimerler sentezlendi ve bu polimerin organik solvent absorbenti olarak kullanımı incelendi.

2. GENEL KAVRAMLAR

2.1 Tanımlar

Polimer kelimesi, Yunanca'da çok anlamına gelen poly- ve küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türemiştir. Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda aynı veya farklı küçük moleküllerin az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Monomer ise birbirine kovalent bağlarla bağlanarak polimeri oluşturabilen küçük mol kütleli maddelerdir.

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılmasında birçok özellik dikkate alınarak değerlendirme yapılabilir. Bu sınıflandırmaların içinde en bilineni ise polimerin kaynağına göre - *doğada bulunup bulunmamasına*- göre iki sınıfa ayrılabilir. Yapılan diğer sınıflandırmalar ise; polimerin yapısı, oluşma mekanizması, hazırlanış teknikleri ve ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre yapılan sınıflandırmalardır. Polimerin yapısının [Ebewele, 2000].

2.2.1 Kaynağına Göre Polimerler

Plastik ve sentetik polimerlerin sentezinden çok yıllar önce insanlar yaşamını sürdürebilmek amacıyla doğada bulunan polimerleri kullanmaktaydı. İnsanların kullandığı bu doğal polimerleri merak etmesiyle birlikte hem ellerinde bulundukları doğal ürünleri iyileştirme hem de istedikleri özelliklere göre yeni ürünler yapma imkânı elde etmişlerdir. Kısaca *doğal polimerler* doğada bulunup ekstrakte edilmesiyle elde edilebilen polimerlerdir. Doğal polimerlere örnek olarak selüloz, nişasta, protein gibi örnekler verilebilir. *Sentetik polimerler* ise, petrol kaynaklı polimerlerdir. Sentetik polimerlere örnek olarak; plastikler, fiberler, elastomerler örnek gösterilebilir.

2.2.2 Zincir Şekillerine Göre Polimerler

Polimerler zincir şekillerine göre sınıflandırıldığında; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üç kısımda incelenebilir. Doğrusal polimerler; şekil olarak düz bir zincire benzerler. Ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal olan bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Doğrusal Polimerlerin **Şekil 2.1**'de gösterimi verilmiştir.



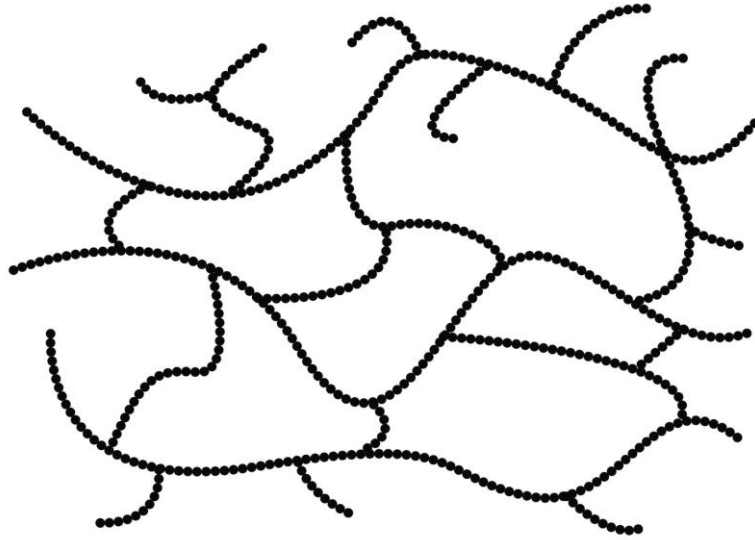
Şekil 2.1: Doğrusal polimer

Dallanmış polimerlerde ana zincirler üzerinde kendi yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görünümünde farklı uzunlukta başka zincirler bulunur. Dallanmış ve düz zincirli polimerlerin özellikleri benzerlik göstermektedir. Viskozitesi farklı olmak koşulu ile aynı çözücülerde çözünebilirler. Dallanmış polimerlerin yan dallarından dolayı kristallenme eğilimi azdır. Dallanmış polimerlerin **Şekil 2.2'**de gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2: Dallanmış polimer

Çapraz bağlı polimerlerde ise; ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Bu zincirlerin birbirlerine bağlı olmasından dolayı ağ yapıda özellik gösterir ve tek bir molekül gibi düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler çözücüde çözünmezler fakat çapraz bağlanma oranı düşük olan polimerler polimer zincirinin özelliğine göre uygun çözücüler içinde şişme özelliği gösterebilir. Çapraz bağlı polimerlerin **Şekil 2.3'**de gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3: Çapraz bağlı polimer

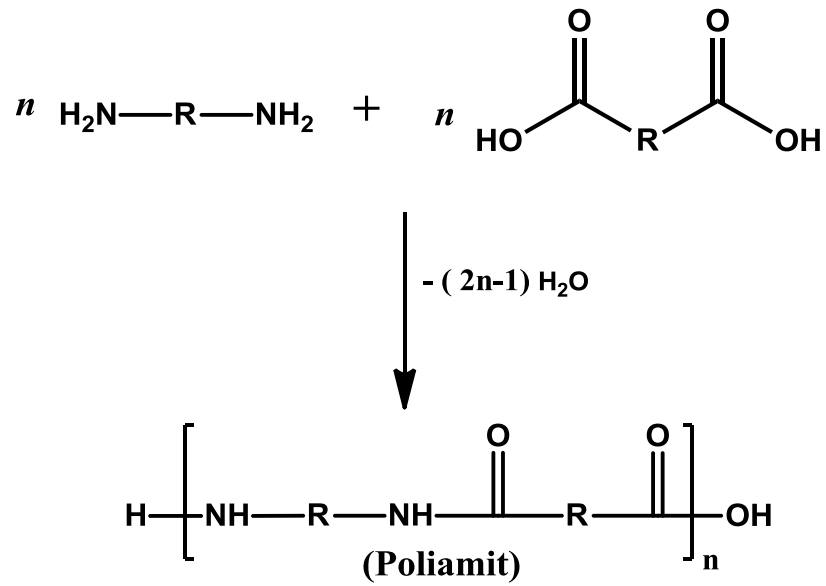
2.2.3 Sentez Reaksiyonları Mekanizmasına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimer sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları esas alındığında kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu ve zincir (katılma) polimerizasyonu olarak iki grup altında incelenebilir [Saçak, 2002].

2.2.3.1 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon

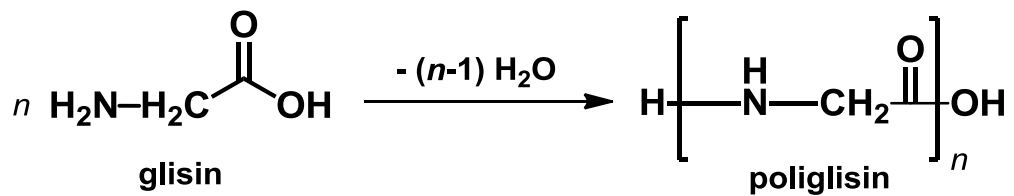
1929 yılında W. H. Carothers polimerleri; kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki ana grup altında topladı. Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi polifonksiyonel monomerlerin, genellikle reaksiyon sonunda H_2O , NH_3 , CO_2 gibi küçük bir molekül çıkarak tepkimeye girmesiyle elde edilir.

Polimerleşme sonrasında ortamda küçük bir molekül oluşacağı gibi herhangi bir küçük molekül ortaya çıkmadan da polimer oluşturulabilir. Kondenzasyon polimerizasyonuna örnek olarak naylon'nun elde edilişi örnek verilebilir (Şema 2.1).



Şema 2.1: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliamit oluşumu gösterimi

Kondenzasyon polimerizasyonunda farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak sentezleneceği gibi, kondenzasyon tepkimesine girecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir moleküle de gerçekleştirilebilir. Glisin aminoasidinin polimerizasyonu örnek verilebilir (**Şema 2.2**).



Şema 2.2: Poliglisin oluşumu gösterimi

Kondenzasyon polimerizasyonunda;

- Polimer zincir büyümeleri adım adım ve yavaş bir şekilde ilerler.
- Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyon sonlarına doğru elde edilir.
- Polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boylarda zincirler bulunur.

2.2.3.2 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonun en önemli tiplerinden biri çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Bu durum plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Tipik bir zincir polimerizasyonunda başlatıcı etkisi binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna neden olabilir. Zincir büyümesi hızlı gerçekleştiğinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonu; serbest radikalik polimerizasyon ve iyonik polimerizasyon olmak üzere iki kısımda incelenir. İyonik polimerizasyon ise; katyonik polimerizasyon ve anyonik polimerizasyon olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

Serbest radikalik polimerizasyonda;

- Tepkime başlar başlamaz yüksek molekül ağırlıklı zincirler oluşur. Ortalama zincir uzunluğu polimerleşme esnasında pek değişmez.
- Monomer konsantrasyonu düzgün bir şekilde düşer.
- Yalnız aktif merkezler monomer ile tepkimeye girer ve monomer üniteleri birbirini ardından zincire eklenir.
- Artan sıcaklık ile tepkime hızı artar fakat zincir uzunluğu yani molekül ağırlığı azalır.

Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire pek çok monomerin katılmasıyla büyür. Aktif merkez katyonik, anyonik ve serbest radikaller içerebilir.

2.2.4 Polimerlerin Termal Davranışlarına Göre

Sınıflandırılması

Polimerleri termal işleme davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak iki kısma ayırabiliriz.

Termoplastikler, ısı ve basınç etkisiyle yumuşayabilen ve bu özelliklerinden dolayı da işlenebilme özelliğine sahip olup kullanma alanlarına ve ihtiyaçlara göre

şekillendirilebilirler. Termoplastiklerin bu özelliklerinden dolayı ısıtılıp tekrar tekrar kullanılıp yeniden dönüşümü sağlanabildiğinden ticari olarak büyük bir öneme sahiptir. Polistiren başta olmak üzere; polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) termoplastikler kategorisinde örnek verilebilecek polimerlerdir.

Termosetler, zincir molekülleri arasında bulundurdıkları çapraz bağlar aracılığıyla üç boyutlu bir yapı oluşturarak, mekanik etki ve yüklemelere dayanıklı hale gelirler. Termoplastiklerde olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda ikincil bağların (Van der Waals bağları) zayıflaması veya kopması sonucu zincirlerin kayma-dönme hareketlerinden ötürü oluşan elastik-plastik deformasyonlar, termosetlerde görülmez. Çünkü Van der Waals bağlarının yerine çapraz bağların getirmiş olduğu rijitlik sebebiyle, ısıtıldıklarında yumuşamazlar ve yüksek sıcaklıkta bozunurlar. Çözücülerde çözünme özellikleri yoktur ve serttirler. Termosetler genellikle ön polimer adı verilen sıvı hallerde bulunurlar. İstenilen şekil verildikten sonra tekrar yumuşatma ve şekillendirme özellikleri yoktur. Termosetlerin bu özellikleri, kompozitler, kaplamalar, yapıştırıcılar vb. gibi alanlarda kullanım olanağı sağlamıştır. Epoksi, fenol-formaldehit, melamin-formaldehit, üre-formaldehit reçineleri ve doymamış poliesterler termosetlere örnek verilebilecek polimerlerdir.

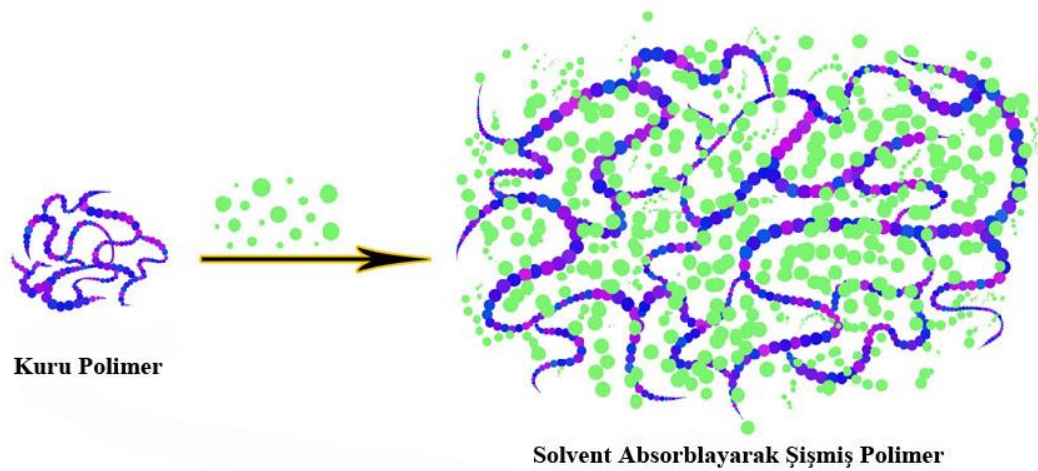
2.2.5 Polimer Jeller

2.2.5.1 Genel Bilgiler

Polimerik jeller, elastik çapraz bağlı ağ yapısı ve çözücü içeren katı benzeri materyallerdir [Osada et al., 2004]. Polimerik jeller solvent içinde çözünmezken çapraz bağlı ağ yapısı solventi içine hapsederek şişme özelliği gösterir [Shimizu T., et al., 1997]. Metaller, seramikler, plastikler gibi çoğu endüstriyel malzemenin aksine deformasyonlara dayanıklıdır. Yaşayan organizmaların çoğu jelden oluşmaktadır. Polimer ağları ve sıvı (solvent) polimer jellerin temel bileşenleridir. Jeldeki polimer ağları, sıvıyı tutup dışarıya kaçmasını önleyen bir kap rolü oynar. Jel örgüsünün yapısını değiştiren etkenler; polimer yoğunluğu, çapraz bağlayıcıların polimer miktarına oranı ve sıcaklık gibi parametrelerdir. Bu özellikler jellerin; kontrollü ilaç salınımı [Leroux J. C., 2008], sensör, biyoteknoloji [Zoumpantioti M., 2010], ayırma

sistemleri gibi uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır. Bu uygulamaların yanı sıra yapay kalp ve yapay deri materyalleri, biyosensörler için membran, çocuk bezleri, organik çözücü ve petrol atıklarının sulardan arındırılmasında polimerik jeller yaygın şekilde kullanılmaktadır [Bhattacharya A. Et al., 2009].

Şekil 2.4'de çapraz bağlı polimerin solvent absorblayarak şişmesinin gösterimi verilmektedir. Buna göre; kuru polimer uygun çözücüye bırakıldığında, sıvı polimerik ağların içerisine difüze olacaktır.



Şekil 2.4: Çapraz bağlı polimerin solvent absorblayarak şişmesinin gösterimi

2.2.5.2 Polimer Jellerin Sınıflandırılması

Jelleri sınıflandırmak amacıyla çeşitli sınıflandırmalar yapılmıştır. Bu amaçla jeller kaynağına göre doğal ve sentetik jeller, ağ yapısı içerisinde bulunan sıvı ortamına göre hidrojel ve organojeller, çapraz bağlanmalarına göre fiziksel ve kimyasal jel olarak sınıflandırılır [Osada Y., 2004].

Polimer jeller yapılarına göre, şişme ortamına göre ve çapraz bağ türüne göre sınıflandırılabilir. **Şema 2.3**'de polimer jellerin sınıflandırılması görülmektedir. Buna göre; jeller yapılarına, şişme ortamlarına ve çapraz bağ türlerine göre sınıflandırılabilir. Şişme ortamına göre jeller; *kıtı-sıvı*, *kıtı-gaz* ve *kıtı-kıtı* olarak üç kısımda incelenebilir. Şişme ortamına göre *kıtı-sıvı* jeller, jelin absorbladığı sıvının özelliğine göre isimlendirilir.

Hidrojeller ağ yapısı içerisinde su bulunan ve bu sıvı içerisinde şişme özelliği gösteren, fakat suda çözünmeyen polimerik maddelerdir [Dergunov S. A., et al., 2005]. Bitki ve hayvansal kaynaklı doğal maddelerin, doğal yapısı üzerinden modifiye edilerek elde edilen maddelerin ve çapraz bağlı sentetik polimerik maddelerin büyük bir kısmı hidrojeldir. Günümüzde hidrojellerin, biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerinin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir [Pan L., et al., 2012].

Absorbentler; doğal organik, doğal inorganik ve sentetik absorbentler olarak üç kısımda incelenebilir. Doğal organik absorbentler, su yüzeyindeki petrolü absorbladığında batabilir. Bu yüzden su yüzeyinde toplaması zordur. Doğal inorganik absorbentler, doğal organik absorbentlerle benzer özellik gösterirler ve daha ucuz ve ulaşılması kolaydır. Sentetik absorbentler ise absorblanacak sıvıya göre tasarlanabilir.

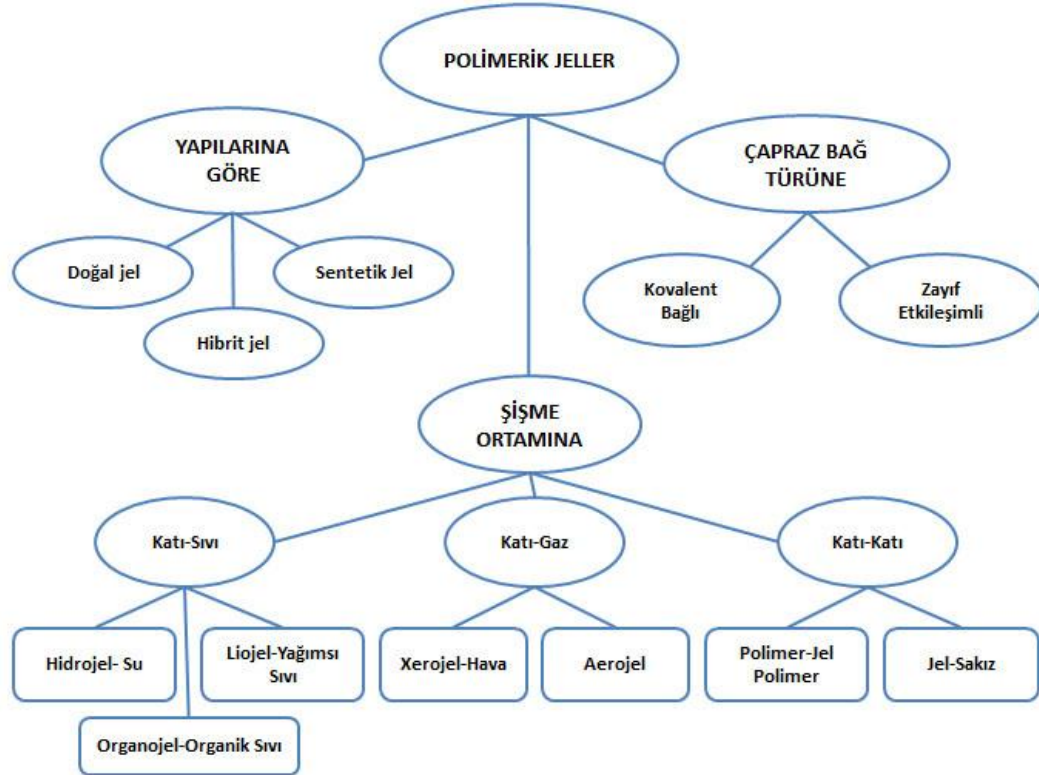
Organojeller ise yine hidrojellere benzer olarak ağ yapısı içerisinde bulunan sıvı içerisinde çözünmezken şişme özelliği gösteren polimerik maddelerdir. Ağ yapı içinde bulunan sıvının su olması halinde polimerik madde hidrojel olarak adlandırılırken, bu sıvının organik sıvı olması durumunda organojel olarak adlandırılır. Organojeller hidrofobik yapıdadırlar. Organojeller, petrol absorbenti olarak kullanılmasının yanı sıra ayırma ajanları, yapıştırıcılar, elektron iletken polimerler olarak kullanılmaktadır [Osada Y., 2004]. Polimerik jeller çapraz bağlanmalarına göre ise kimyasal jel ve fiziksel jel olmak üzere iki kısımda incelenebilir [Pal K.,2009].

Çapraz bağ türüne göre jeller, *Kovalent bağlı* ve *zayıf etkileşimli* jeller olarak iki gruba ayrılır.

Kovalent bağlı (kimyasal) jeller; kovalent bağlarla kimyasal olarak çapraz bağlanmış olan jeller kimyasal jel olarak adlandırılır. *Zayıf etkileşimli (fiziksel) jeller*; hidrojen bağları, Van Der Waals kuvvetleri veya hidrofobik ve iyonik etkileşimler gibi zayıf kuvvetlerle fiziksel olarak çapraz bağlı jeller olarak adlandırılır.

Yapılarına göre jeller; doğal jel, sentetik jel ve hibrid jel olmak üzere üç kısımda incelenir.

Doğal jeller; polisakkarit ve protein gibi yaşayan organizmalardan elde edilen jeller doğal jel; petrol türevi maddelerden oluşan polimerik jeller *sentetik jel*; Doğal jellerin kısmi modifikasyonları ile oluşturulan jeller ise *hibrid jel* olarak adlandırılmaktadır.



Şema 2.3: Polimer jellerin sınıflandırılması

Sanayideki hızlı ilerlemeler ve insan yaşamına etkileri gibi nedenlerle son yıllarda çevre kirliliği önemli boyutlara taşınmıştır. Çoğu organik kökenli olan bu kirlilikler su kaynaklarını kirletmekte ve canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Bu kirliliklerin temizlenmesinde kullanılan en etkin yöntemlerden biri kirliliklerin absorbentler aracılığıyla su yüzeyinden uzaklaştırılmasıdır. Suya karışan petrol, içme sularında istenmeyen tat ve kokuya yol açar ve ciddi çevresel zararlara neden olur. Suda kirliliğe sebep olan bu kirlilikler, suyun yüzeyinde ince bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tür kirliliklerin temizlenmesinde en etkili ve hızlı yöntem absorbent kullanımıdır. Temizlenmek istenen organik atıkların hidrofobik karakterlerinden dolayı, polimerik absorbentinde hidrofobik karakterde olması gerektiği çalışmalarda ispatlanmıştır [A. M. Atta et al., 2006].

Etkili ve kullanışlı bir organik solvent absorbentinin;

- Hızlı ve yüksek solvent absorpsiyonu

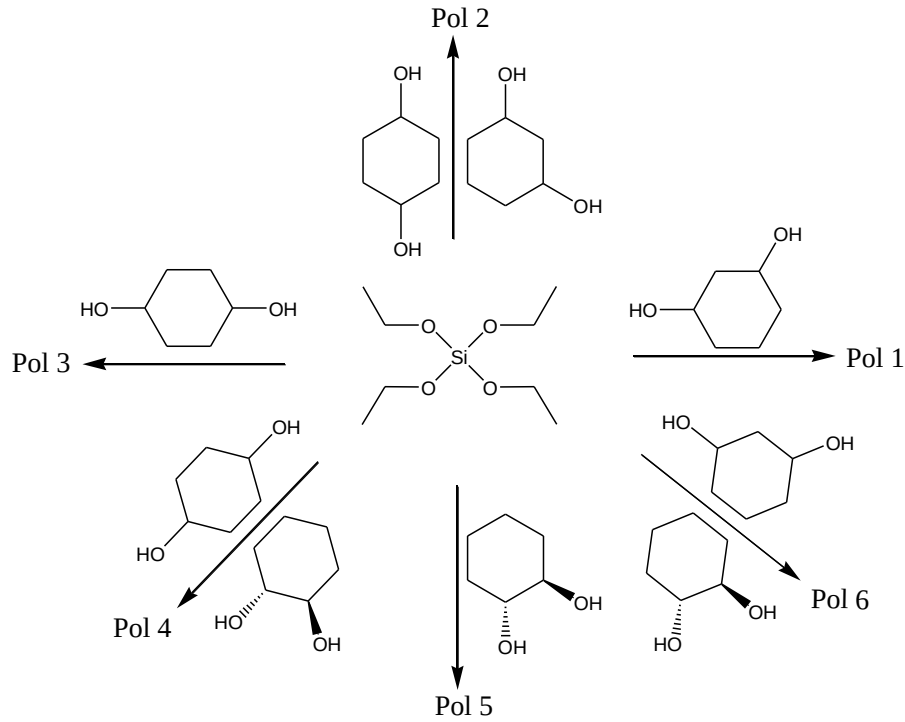
- Sudan daha az yoğun olması
- Su üzerinden organik kirlilikleri iyi çekebilmesi

gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı doğrultusunda; aşağıda literatürde organik solvent absorbenti olarak kullanılan bazı polimerler örnek verilmiştir.

2.3 Sikloheksandiol Esaslı Çapraz Bağlı Poli(ortosilikat)ların Sentezi ve Şişme Özellikleri

Bu çalışmada, sikloheksandiol türevi monomerler tetraetilortosilikat (TEOS) monomeri ile kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuna sokularak 5 farklı polimer elde edilmiştir. Polimerlerin yapısal ve termal özellikleri FTIR, katı hal CPMAS ^{13}C ve ^{29}Si NMR ve TGA yöntemleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler DCM, THF, benzen ve toluen gibi organik solventlerde çözünmez özellik gösterirken, bu solventlerde şişme özelliği göstermektedir. Şema 2.4'de polimerlerin sentez reaksiyonları verilmiştir [Sönmez H. B., 2010].

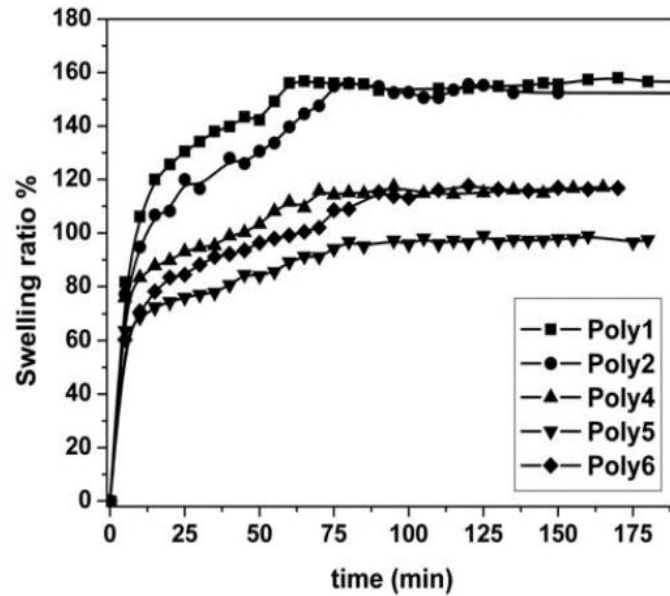


Şema 2.4: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların sentez reaksiyonu

Tablo 2.1: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların şişme yüzdeleri

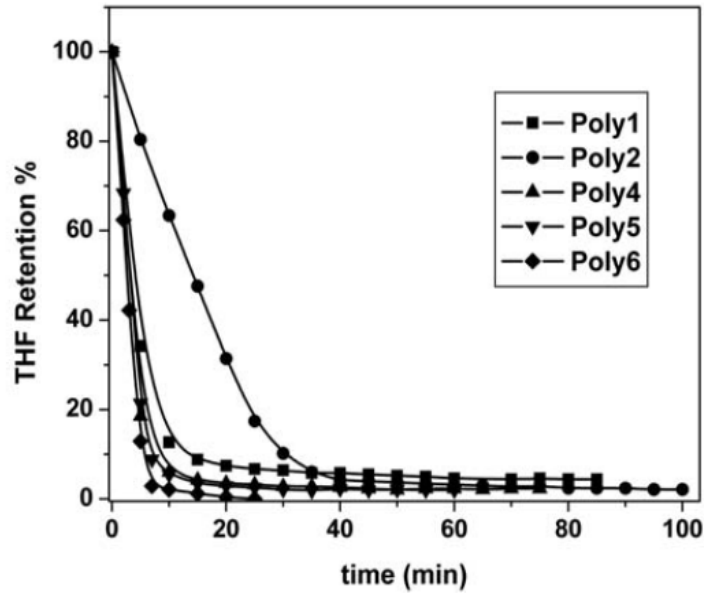
Polimerler	THF	DCM	Benzen	Aseton
Pol 1	155	108	85	85
Pol 2	165	121	114	65
Pol 4	116	110	80	73
Pol 5	100	98	87	72
Pol 6	115	115	84	76

Tablo 2.1'de polimerlerin DCM, THF, benzen ve toluen gibi çeşitli organik solventlerdeki ağırlıkça şişme yüzdeleri ve **Şekil 2.5**, **Şekil 2.6**'da sırasıyla THF absorpsiyon ve THF desorpsiyon kinetikleri gösterilmiştir.

**Şekil 2.5:** Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların THF absorpsiyon kinetiği

Şekil 2.5'de çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların zamana karşı şişme oranları ölçülerek polimerlerin doygunluğa ulaşma zamanları ölçülmüştür. Bütün polimerler hızlı

solvent absorblama kapasitesine sahiptirler. Örnek olarak **Pol 1**, 5 dakikada %82 oranında şişme göstermiş ve 60 dakikada doygunluğa ulaşmıştır.



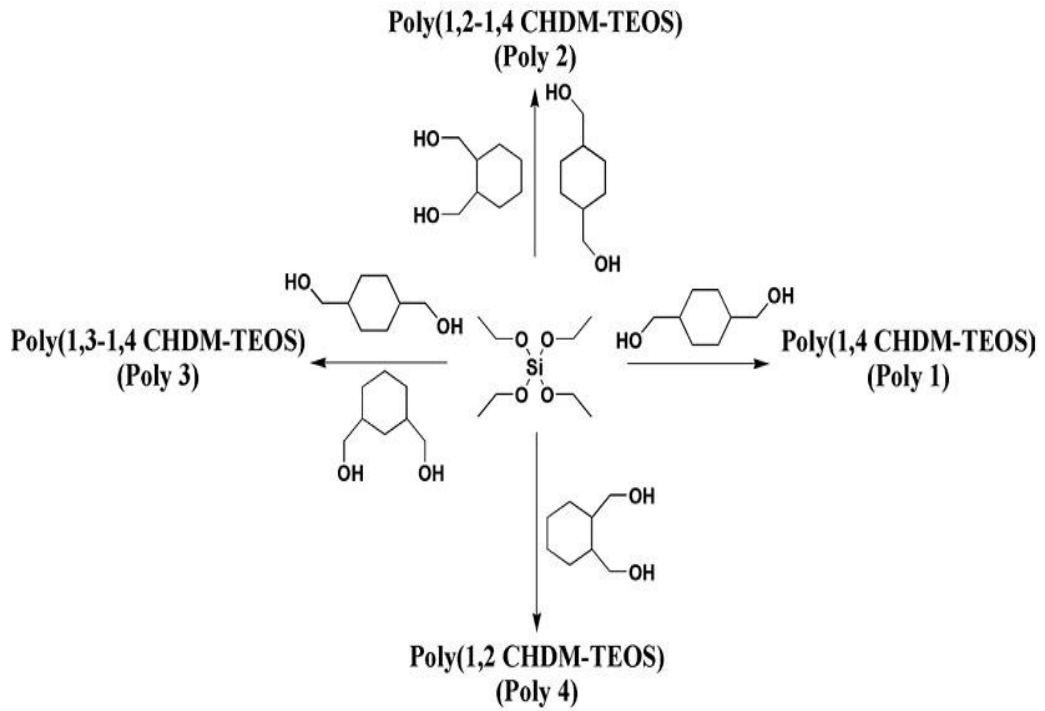
Şekil 2.6: Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların polimerlerin THF desorbsiyon kinetiği

Şekil 2.6'da polimerlerin THF desorbsiyonu incelendiğinde bütün polimerlerin absorbladıkları THF'ı çok hızlı bir şekilde geri bıraktıkları görülmektedir. 20-25 dakika sürede bütün polimerler neredeyse absorbladıkları bütün THF'ı geri bırakmışlardır. Bu özellikler bu polimerlerin kolayca geri kazanılabilir olduğunu göstermektedir.

2.4 Sikloheksandimetanol Esaslı Çapraz Bağlı Poli(ortosilikat)ların Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Sikloheksandimetanol (CHDM) türevli monomerler uygun stokiometrik oranlarda TEOS ile kısmen yüksek sıcaklıkta polimerizasyona uğratarak çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen

polimerlerin bazı organik solventlerdeki şişme özellikleri incelenmiştir. **Şema 2.5'**de polimerlerin sentez reaksiyonları verilmiştir [Sönmez, H. B.,2011].

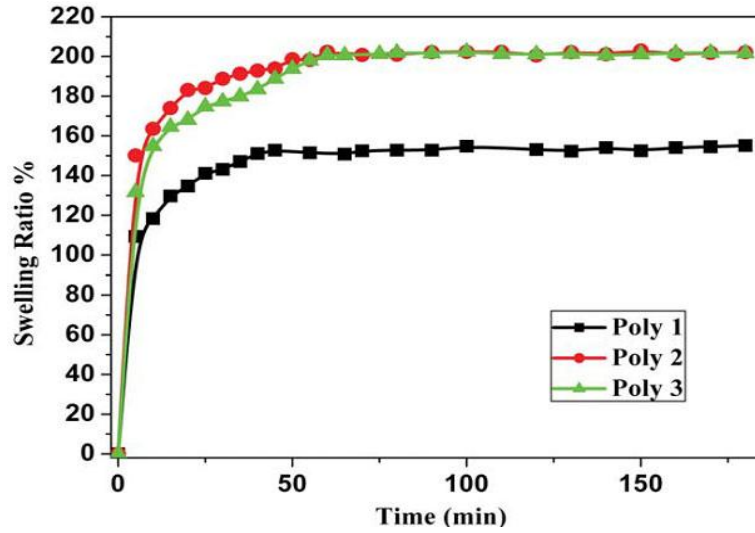


Şema 2.5: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların sentez reaksiyonu

Tablo 2.2: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların ağırlıkça şişme yüzdeleri

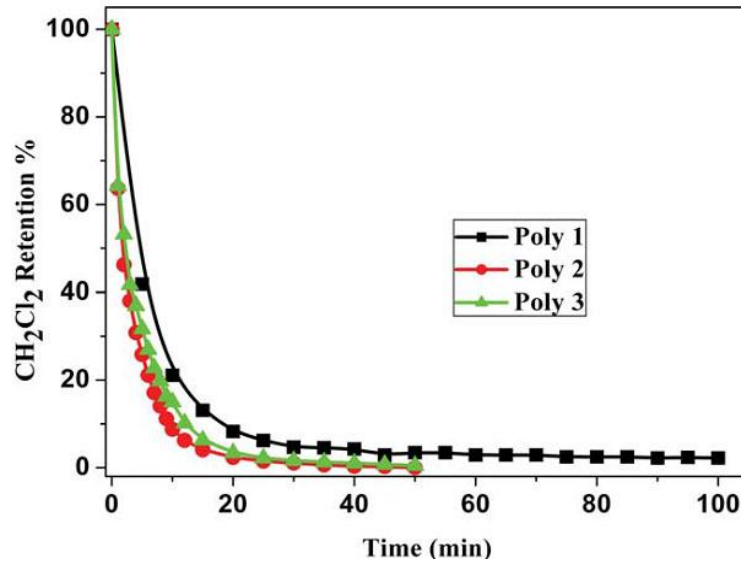
Polimerler	DCM	THF	Benzen	Aseton
Pol 1	152	153	107	65
Pol 2	205	170	135	67
Pol 3	204	143	137	62
Pol 4	-	70	-	-

Tablo 2.2'de polimerlerin diklorometan, tetrahidrofuran, benzen ve aseton gibi organik solventlerde ağırlıkça şişme yüzdeleri verilmiştir. **Şekil 2.7'**de sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların DCM absorpsiyon kinetiği ve **Şekil 2.8'**de polimerlerin DCM desorpsiyon kinetikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların DCM absorpsiyon kinetiği

Şekil 2.7’ de sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların zamana karşı şişme oranları incelendiğinde; sentezlenen polimerlerin hızlı solvent absorblama kapasitelerine sahip olduğu görülmektedir. Polimerler 30 dakikada içerisinde absorblama kapasitelerinin %80 ine ulaşırken 1 saat sonunda doygunluğa ulaştığı görülmüştür.



Şekil 2.8: Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poli(ortosilikat)ların DCM desorpsiyon kinetiği

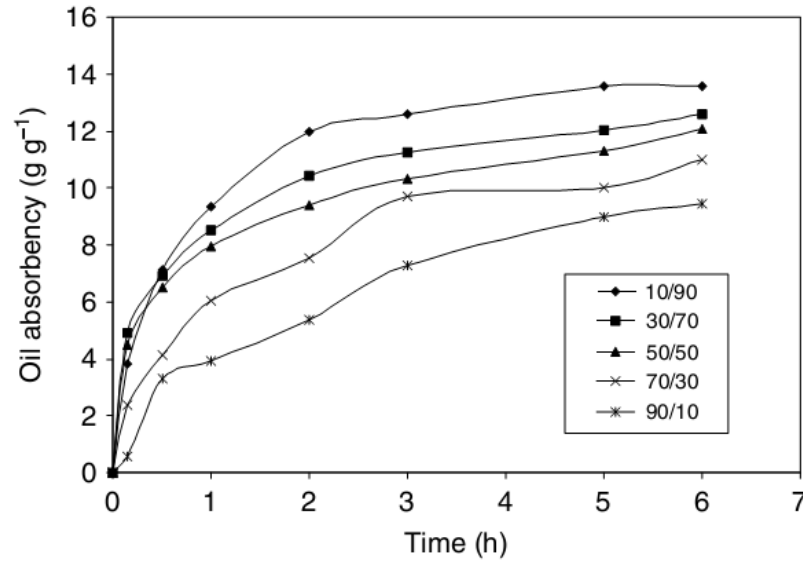
Şekil 2.8'de polimerlerin DCM desorbsiyonu incelendiğinde; polimerlerin absorbladıkları DCM'ı çok hızlı bir şekilde desorbe ettikleri görülmektedir. Sentezlenen polimerler absorbladıkları tüm DCM'ı yaklaşık 20 dakikada bırakmıştır.

Bu çalışmada 1,2 CHDM ile TEOS arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan Poly(1,2 CHDM-TEOS) haricinde sentezlenen tüm polimerler yüksek solvent absorblama özelliği ve termal kararlılığa sahiptir. Sentezlenen polimerler DCM'da şişme yüzdeleri Poly 1'de %152; Poly 2'de %205 ve Poly 3'de 204 olarak bulunmuştur. 1,2 CHDM ile TEOS arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan Poly(1,2 CHDM-TEOS) tetrahidrofuran (%70) dışındaki diğer organik solventlerde şişme özelliği göstermemiştir.

Sentezlenen polimerler 1 saat içinde maksimum solvent absorbsiyonuna ulaşmıştır. Poly(1,2 CHDM-TEOS) polimeri DCM'da şişme özelliği göstermemektedir. Bu çalışmada sentezlenen tüm polimerler absorbladığı DCM'nın tamamını 25 dakika gibi kısa bir sürede geri bırakmıştır. Bu sonuç polimerlerin kolaylıkla rejenere edilebilirliğini göstermiştir.

2.5 Çapraz Bağlı Sinamoyloksimetil Metakrilat ve İzooktil Akrilat Kopolimerinin Petrol Absorbenti Olarak Kullanımı

Bu çalışmada [Atta A. M.] bulk polimerizasyonu tekniği ile azobisisobutyronitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak sinamoyloksimetil metakrilat (CEMA) ve izooktil akrilat (IOA) monomerleri %10- 90 arası değişen farklı besleme oranlarında kullanılarak çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde trimetilpropan triakrilat (TPT) veya trimetilpropan trimetakrilat (TPT_m) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Çeşitli metodlarla monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin organik solvent absorbenti olarak kullanımı incelenmiştir (**Şekil 2.9**).



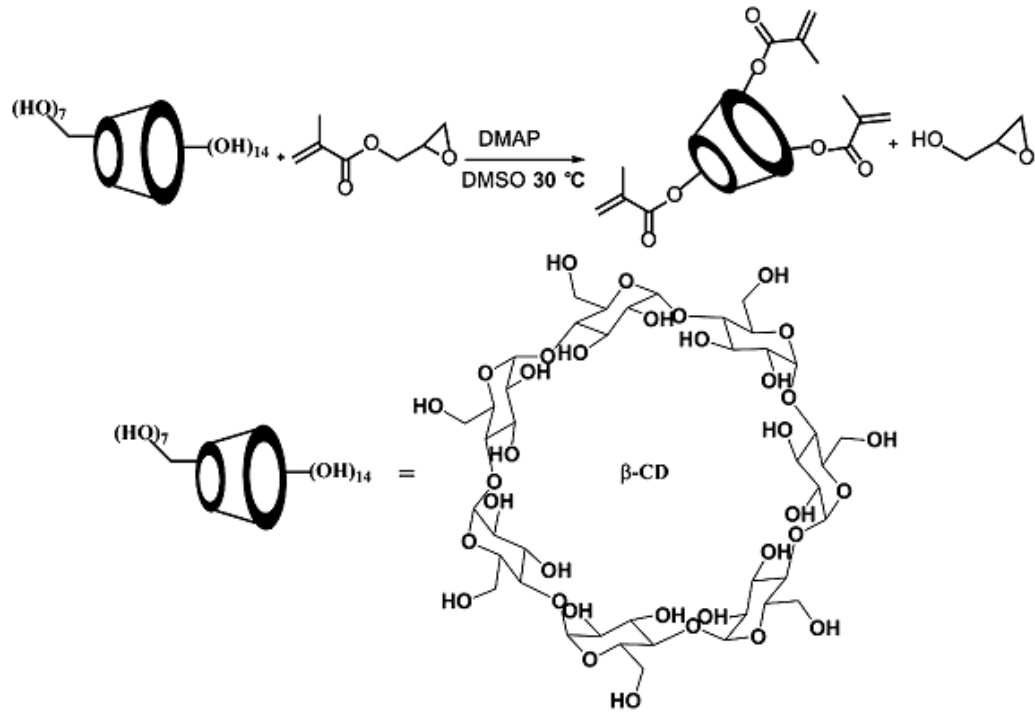
Şekil 2.9: Farklı mol konsantrasyonlarında CEMA/ IOA çapraz bağlı polimerinin toluendeki şişme değerleri

Şekil 2.9’da bulunan farklı mol konsantrasyonlarında CEMA/IOA çapraz bağlı polimerinin şişme grafiğine göre, 10/90% (CEMA/IOA) mol oranlarında sentezlenen çapraz bağlı polimer, farklı mol konsantrasyonlarındaki çapraz polimerler ile kıyaslandığında; en yüksek toluen absorpsiyon değerine sahiptir. Buna göre; hidrofobik karakterli IOA birimlerinin mol artışı çapraz bağlı polimerin solvent absorblama kapasitesini arttırmaktadır. Bu sonuç göstermektedir ki; hidrofobik akrilat birimlerinin mol yüzdelerinin artmasına bağlı olarak, sentezlenen çapraz bağlı polimerin organik solvent absorblama kapasitesi artmaktadır.

2.6 Siklodekstrin Birimleri İçeren Petrol Absorbenti Küreler

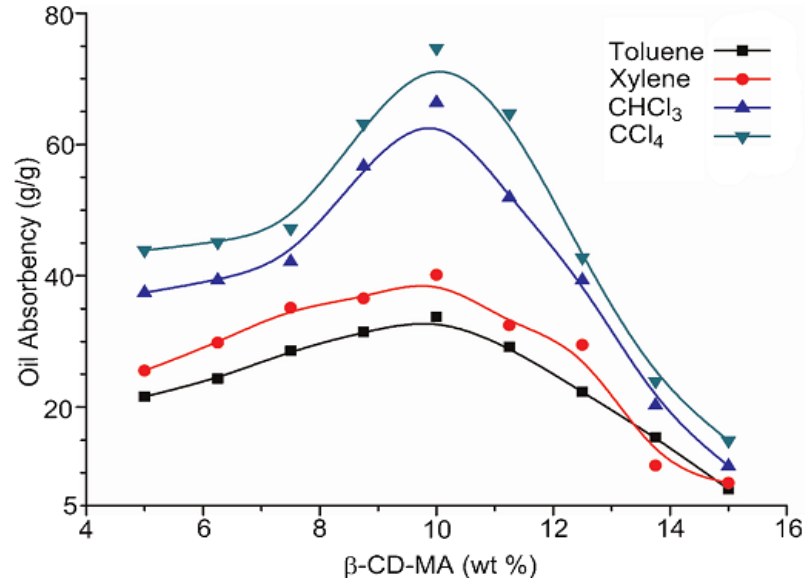
Bu çalışmada; süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile siklodekstrin birimleri içeren yüksek petrol absorbenti özelliğine sahip polimer küreler sentezlenmiştir [Deng, et al., 2011]. β Siklodekstrin (β -CD) ile glisidil metakrilat (GMA) reaksiyonu sonucunda modifiye edilerek vinil grupları içeren β -CD yapılar sentezlenmiştir (Şema 2.6). Sentezlenen molekülün yapısal tayini FTIR ve ^1H NMR analizleri kullanılarak yapılmıştır. GMA ile modifiye edilen β -CD, AIBN başlatıcısı kullanılarak stiren (St) ve stearil akrilat (SA) monomerleri ile çapraz bağlı polimer

küreler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu çapraz bağlı yapılar su yüzeyindeki organik solvent kirliliklerini su yüzeyinden temizlemek amacıyla kullanılmaktadır.



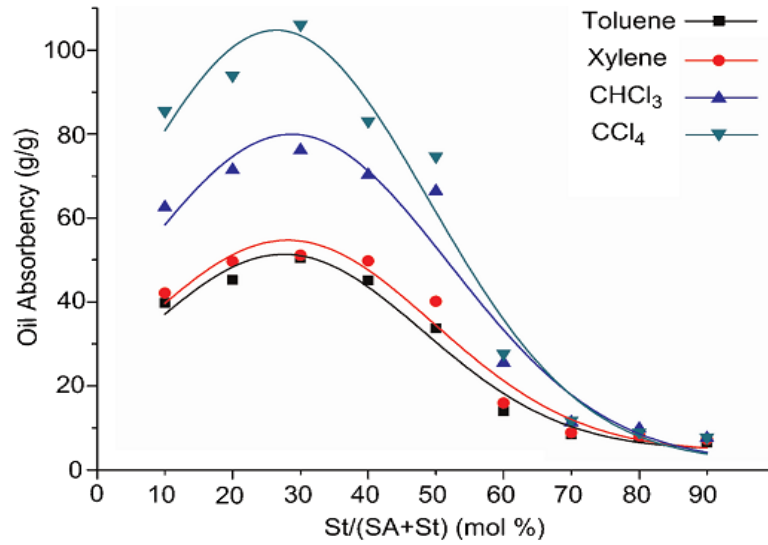
Şema 2.6: β -CD-MA sentezinin şematik gösterimi

Bu çalışmada aynı zamanda sentezlenen polimerik küreciklerin solvent absorblama kapasitelerini etkileyen durumlar incelenmiştir. Buna göre, SA/St (mol/mol) besleme oranlarının polimerlerin küreciklerin solvent absorblama kapasitelerindeki değişimleri ayrıntılı olarak incelediğinde; St konsantrasyonunun artması ile küre yapılarının küçüldüğü görülmüştür. SA'nın konsantrasyonunun artması uzun SA'daki alkil zincirlerinde boşluk sağladığı ve bunun sonucunda da büyük küreler elde edildiği görülmüştür. β -CD'nin konsantrasyonu incelendiğinde, β -CD mol yüzdesi artması ile kürecikleri organik solvent absorblama değerlerinde yükselme gözlenirken β -CD konsantrasyonunu yüzdesi %10 da maksimum şişme değerleri gözlenmiştir. β -CD mol konsantrasyonunun %10 değerinin üstüne çıkmasıyla çözünür fraksiyonların artması, çapraz bağ noktaları arasındaki mesafenin büyümesi ile içeri alınan organik solventin tutulamamasından dolayı kürelerin organik solventi absorblama değerleri düşmüştür. Aşırı çapraz bağlanma ile de organik solvent ağ yapısına giremeyecek ve kürelerin solventi absorblama değerlerinde yine bir düşüş gözlenecektir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Farklı β -CD-MA mol oranlarındaki polimerin şişme değerleri

Şekil 2.11'de St/(SA/St) mol oranının, sentezlenen çapraz bağlı polimer kürelerin ağırlıkça şişme değerlerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 2.11: Farklı SA/St (mol/mol) oranlarındaki polimerin şişme değerleri

Şekil 2.11'de SA/St (mol/mol) oranının organik solvent absorpsiyonuna etkisi incelendiğinde, maksimum organik solvent absorpsiyonu monomer besleme oranı SA/St'nin 7/3 (mol/mol) oranı olduğunda görülmüştür. SA'nın hidrofobitesi St'den fazla olmasından ve SA'da bulunan uzun alkil zincirlerinden dolayı, sentezlenen

Çapraz bağlı polimerin hidrofobik özelliği artmıştır. Bu yüzden, SA mol oranının artışı kürelerde solvent absorbsiyonunun artışına neden olmuştur. Fakat, SA/St (mol/mol) monomer besleme oranının 7/3'den daha fazla olması durumunda uzun alkil zincirleri kürelerin aė yapısının azalmasına neden olacak ve organik solvent absorbsiyonunu düşürecektir.

3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

3.1 Kullanılan Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddelere (4,4'-bis(trietoksilil)-1,1'-bifenil, 1,12 dodekandiol, 1,10 dekandiol, 1,8 oktandiol ve 1,6 hekzandiol [Aldrich] ,1,4 bütandiol ve 1,2 etandiol [Fluka]) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Şişme testlerinde kullanılan solventler [diklorometan (Merck), tetrahidrofuran (Merck), benzen (Aldrich), toluen (Sigma-Aldrich)] ticari olup, alındığı gibi kullanılmıştır. Şişme testlerinde (Filter paper, quantitative, Grade 391 mavi bant ve Grade 388 siyah bant kullanılarak paketler hazırlanmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

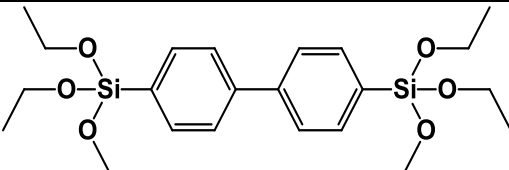
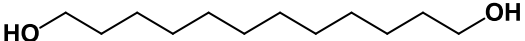
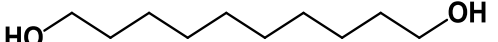
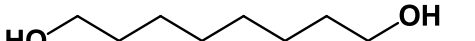
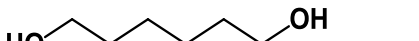
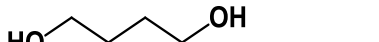
Elde edilen polimerlerin FTIR spektrumları; Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Katı Hal ^{13}C CPMAS ve ^{29}Si CPMAS NMR spektrumları ise 500 MHz Varian Inova spektrometresi ile alınmıştır. Termal analizler Mettler Toledo cihazları ile argon gazı altında, 25 $^{\circ}\text{C}$ 'den 900 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}$ /dk ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Şişme testlerinde polimer-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla (Innova 2000/platform shaker) çalkalayıcı kullanılmıştır. Polimerleri kurutma işlemi vakum etüvü ile yapılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Polimerlerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında polimerler; 4,4'-bis(trietoksilil)-1,1'-bifenil (BFTES) monomeri ile lineer alifatik diollerin kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonuyla sentezlenmiştir. BFTES monomerinin yanındaki sayılar kullanılan lineer diolleri simgelemektedir (BFTES-12 : 4,4'-bis(trietoksilil)-1,1'-bifenil ve 1,12 dodekandiol). **Tablo 4.1'de** kullanılan monomerler ve özellikleri **Tablo 4.2'de** ise sentezlenen polimerlerin özellikleri verilmektedir.

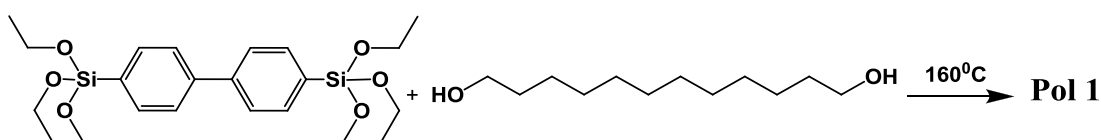
Tablo 4.1: : Tez çalışmasında kullanılan monomerlerin özellikleri

No	Monomer	Yapısı	E.N. (°C)	K.N. (°C)	Fiziksel Hal
1	BFTES		-	206	Renksiz Sıvı
2	1,12 Dodekandiol		79-81	189	Beyaz toz
3	1,10 Dekandiol		72-75	297	Beyaz iri parçalı katı
4	1,8 Oktandiol		57-61	172	Beyaz toz katı
5	1,6 Hekzandiol		38-42	250	Katı
6	1,4 Bütandiol		16	230	Viskoz Sıvı
7	1,2 Etandiol		-12,9	197	Sıvı

Tablo 4.2: Sentezlenen polimerler ve özellikleri

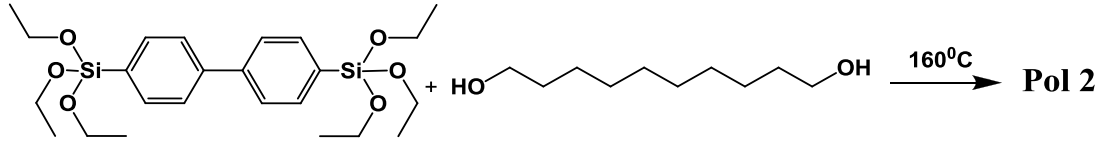
Polimer Adı	Polimer Kodu	Reaksiyon Koşulları	Polimerin Görünümü
BFTES- 12	Pol 1	160 °C, 1 gün	Camsı, beyaz renkli
BFTES- 10	Pol 2	160 °C, 1 gün	Camsı, beyaz renkli
BFTES- 8	Pol 3	160 °C, 2 gün	Camsı, beyaz renkli
BFTES- 6	Pol 4	160 °C, 2 gün	Camsı, beyaz renkli
BFTES- 4	Pol 5	160 °C, 4 gün	Camsı, beyaz renkli
BFTES- 2	Pol 6	160 °C, 1 gün	Camsı, beyaz renkli

4.1.1 Pol 1 (BFTES-12) Sentezi

**Şema 4.1:** Pol 1 (BFTES-12) polimerinin sentezi

0.51 g (2.49 mmol) 1,12-dodekandiol ve 0.38 mL (0.83 mmol) BFTES argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160 °C’de reaksiyona sokuldu (**Şema 4.1**). Bir gün sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, beyaz renkli polimer elde edildi (m=0.54g) (% Çözünür fraksiyon: 28.9).

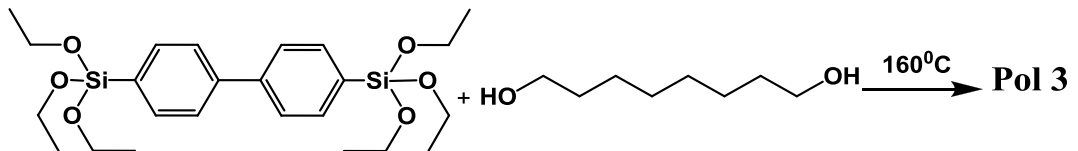
4.1.2 Pol 2 (BFTES-10) Sentezi



Şema 4.2: Pol 2 (BFTES-10) polimerinin sentezi

0.54 g (3.1 mmol) 1,10-dekandiol ve 0.47 mL (1 mmol) BFTES argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (**Şema 4.2**). İki gün sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak yumuşak şeffaf büyük parçalı polimer elde edildi (m=0.57 g) (% Çözünür fraksiyon: 12.6).

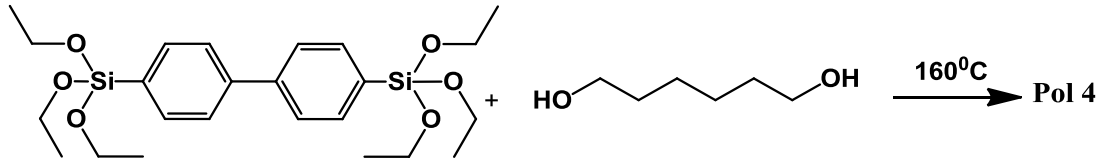
4.1.3 Pol 3 (BFTES-8) Sentezi



Şema 4.3: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin sentezi

0.5 g (3.4 mmol) 1,8-oktandiol ve 0.53 mL (1.1 mmol) BFTES argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (**Şema 4.3**). Bir gün sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, beyaz renkli polimer elde edildi (m=0.42 g) (% Çözünür fraksiyon: 10.6).

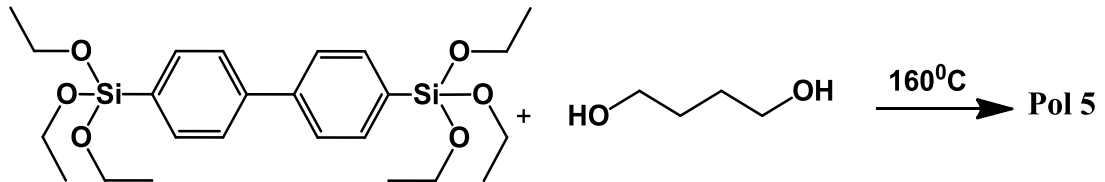
4.1.4 Pol 4 (BFTES-6) Sentezi



Şema 4.4: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin sentezi

0.49 g (4.1 mmol) 1,6-hekzandiol ve 0.63 mL (1.4 mmol) BFTES argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (Şema 4.4). İki gün sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, beyaz renkli polimer elde edildi (m=0.46 g) (% Çözünür fraksiyon: 36.8).

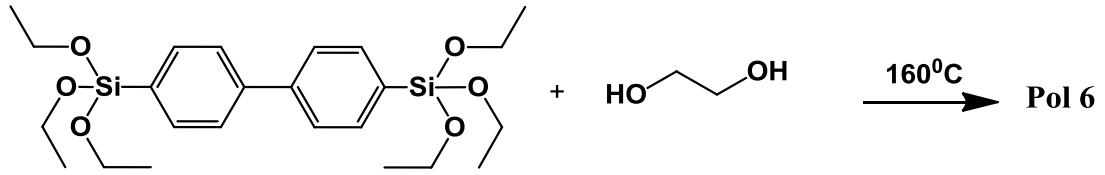
4.1.5 Pol 5 (BFTES-4) Sentezi



Şema 4.5: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin sentezi

0.45 g (5.1 mmol) 1,4-bütandiol ve 0.7 mL (1.7 mmol) BFTES argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (Şema 4.5). Üç gün sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, beyaz renkli polimer elde edildi (m=0.6 g). Şişme testleri için gerekli olan miktarda polimer elde etmek için reaksiyon aynı koşullarda tekrarlandı (% Çözünür fraksiyon:10.8).

4.1.6 Pol 6 (BFTES-2) Sentezi



Şema 4.6: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin sentezi

0.42 g (6.7 mmol) 1,2 etandiol ve 1 mL (2.2 mmol) BFTES argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160 °C'de reaksiyona sokuldu (Şema 4.6). Bir gün sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, beyaz renkli polimer elde edildi (m=1 g) (% Çözünür fraksiyon: 2.8).

4.2 Sentezlenen Polimerlere Uygulanan Şişme Testleri, Şişme Kinetiği ve Desorpsiyon Kinetiği

4.2.1 Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması

Polimerizasyon reaksiyonun gerçekleşmesinin ardından reaksiyon ortamında üç boyutlu ağ yapısı içerisinde, reaksiyona girmeden kalan monomerler veya çapraz bağlanmaya girmemiş lineer polimerler de bulunmaktadır. Bu çözünen birimlere genel olarak çözünür fraksiyon (ÇF) adı verilir. Güvenilir bir şişme testi verisi elde edebilmek için polimerden bu çözünür fraksiyonun uzaklaştırılması gerekmektedir.

Çözünür fraksiyonların uzaklaştırılması esnasında; çapraz bağlı polimerin yapısına zarar vermeyecek, fakat çözünür fraksiyonları çözme yeteneğine sahip çözücüler tercih edilmelidir. Bu sebeple diklorometan, tetrahidrofuran gibi organik çözücüler 24 saat sonunda solvent değişimi yapılarak 3 defa çözücü ile muamele edilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu sürenin sonunda polimer süzölmüş ve ekstraksiyon ile ortamdan ayrılan çözünür fraksiyonların yüzdesi hesaplanmıştır. Çözünür fraksiyon hesabı için aşağıdaki formül kullanılmıştır. Buna göre başlangıç miktarı

belli olan polimer uygun bir solvent içerisinde 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 polimerden uzaklaştırılmaya çalışılmıştır [Atta, 2002] [Eşitlik 1].

$$\text{Çözünür fraksiyon (\%)} = \frac{(W_o - W)}{W_o} \times 100 \quad [\text{Eşitlik 1}]$$

W_o = Ekstraksiyondan önceki ağırlık

W = Ekstraksiyondan sonraki ağırlık

4.2.2 Şişme Testi

Çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak için yapılan ekstraksiyondan sonra, polimer oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur. Polimer kurutulduktan sonra şişme testleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Kuru tartımı alınan polimer süzgeç kâğıdından yapılan küçük paketlerin içine konulmuştur. Daha sonra bu paketler içinde şişme testinin yapılacağı solventler bulunan cam kavanozlara daldırılmıştır. Kavanozlar polimer-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla sürekli çalkalayıcıya alınmıştır. Belirli sürelerde solvent içinden çıkarılan paketler, paketlerin yüzeyine yapışmış olan aşırı solventin kâğıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılarak şişme oranlarının hesabı yapılmıştır [Eşitlik 2]. Bütün şişme değerleri, en az dört farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Ayrıca şişme testi yapılan polimerler vakum etüvünde kurutularak tekrar şişme testi yapılmıştır.

$$\text{Şişme yüzdesi (\%)} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad [\text{Eşitlik 2}]$$

W_s = Şişmiş polimerin ağırlığı

W_d = Kuru polimerin ağırlığı

4.2.3 Polimerlerin Solvent Absorbsiyon Kinetiği

Absorbsiyon kinetiği, polimerin en fazla şişme gösterdiği solvent ile yapılmıştır. Absorbsiyon kinetiği, şişme testine benzer şekilde aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

Kuru tartımı alınan polimer süzgeç kâğıdından yapılmış paketler içine konularak, kinetik testinin yapılacağı solvent içine konuldu. Çözücü-polimer etkileşimini arttırmak için sürekli çalkalayıcıya bırakıldı. Polimer ilk 60 dakikada 5'er dakika aralıklarıyla sonraki 120 dakika ise 10'ar dakika aralıklarıyla çıkarılarak kapalı olarak tartımı alınmıştır. Yukarıda verilen formül kullanılarak solvent absorblama yüzdeleri hesaplandı.

4.2.4 Polimerlerin Solvent Desorbsiyon Kinetiği

Desorbsiyon kinetiği polimerin en fazla şişme gösterdiği solvent ile absorbsiyon kinetiğinden hemen sonra yapıldı. Desorbsiyon kinetiği, polimerin açık havada solventi geri bırakmasının zamana karşı incelenmesi esasına dayanarak gerçekleştirildi. Absorblanan solventin ne kadar zamanda polimerden ayrıldığını anlamak amacıyla da şişmiş polimerden solventin ayrılması zamanla incelendi ve desorbsiyon kinetiği belirlendi. Şişme kinetiği yapılan; polimer içeren paket, 24 saat sonra solvent içinden alınarak solvent fazlasının kâğıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartıldı. Bu ilk tartımdan sonra; polimer içeren torba, açık havada bırakıldı ve kısa sürelerde (5-10 dk.) tartıldı, polimerlerde meydana gelen ağırlık kaybından yararlanarak polimerin solvent desorbsiyonu belirlendi ve zamanla DCM'ı bırakma yüzdesi grafiğe geçirildi.

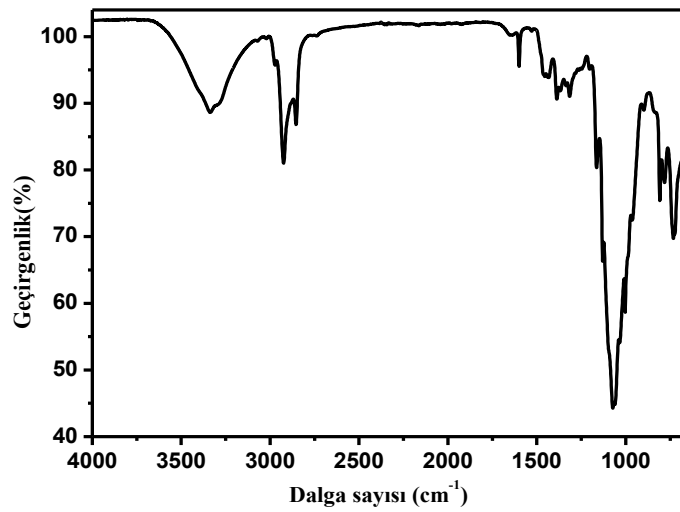
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile termal özellikleri ise TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ile incelendi.

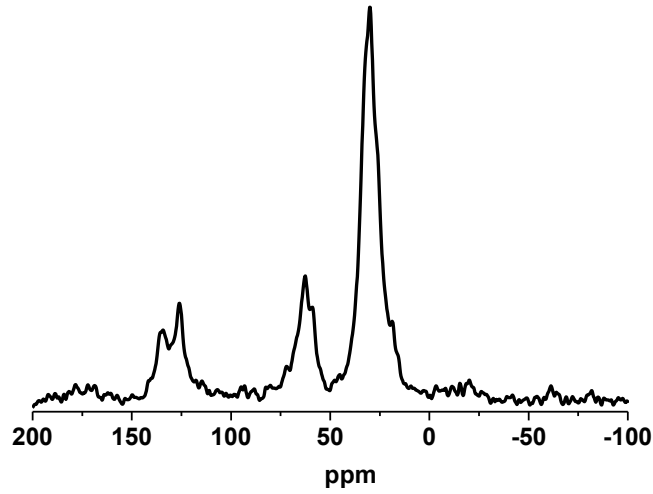
5.1.1 Pol 1 (BFTES-12) Karakterizasyonu

Şekil 5.1’de Pol 1’in FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200- 3600 cm^{-1} ’de –OH geçiş pikleri, 2960 cm^{-1} ’de aromatik –CH gerilmeleri, 2850- 2924 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1583 cm^{-1} ’de konjuge aromatik C=C pikleri, 1069 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri ve 990 cm^{-1} ’de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



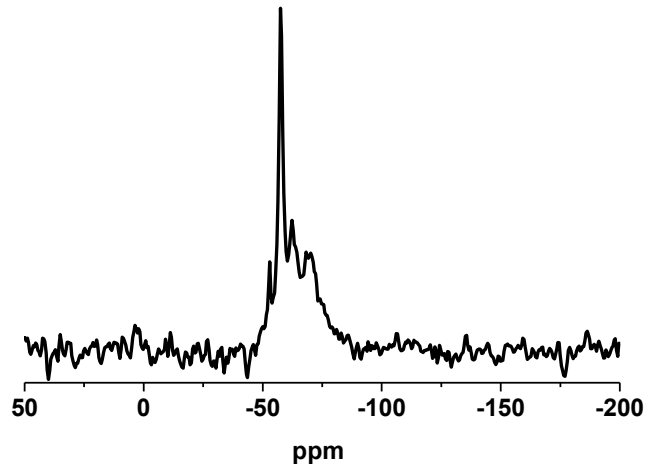
Şekil 5.1: Pol 1 (BFTES-12) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.2’de Pol 1’e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 62.7 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$) karbonları, 30.3 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$) karbonları 125 -132 ppm arasında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



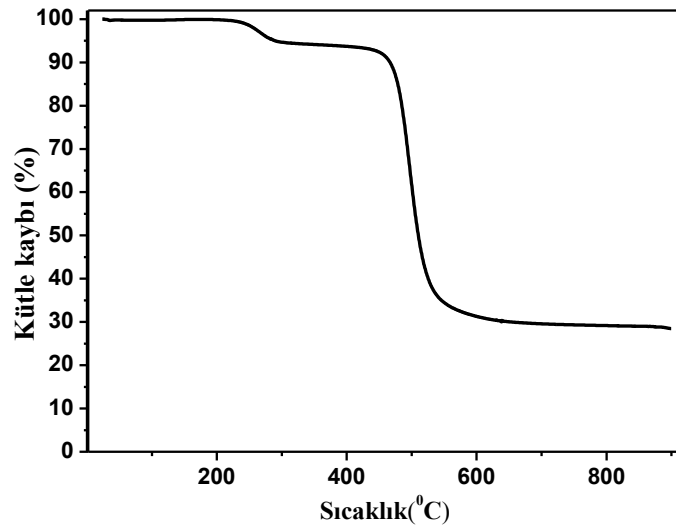
Şekil 5.2: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.3’de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -58 ppm’de bulunan pik (**-Si-O-CH**) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 5.3: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

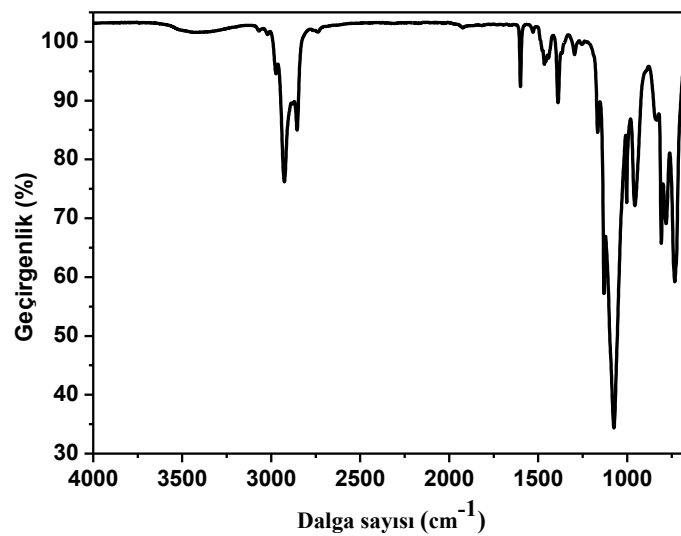
Elde edilen çapraz bağlı polimeri termal karakterizasyonu TGA ile belirlenmiştir. Şekil 5.4’de polimerin TGA termogramı incelendiğinde; sentezlenen polimerin 300 $^{\circ}\text{C}$ ’de %5’lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir (%Si: 28.5).



Şekil 5.4: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin TGA termogramı

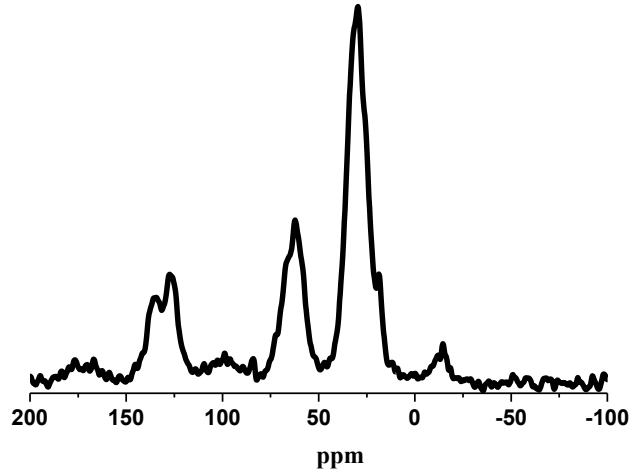
5.1.2 Pol 2 (BFTES-10) Karakterizasyonu

Şekil 5.5’de Pol 2’ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200- 3600 cm^{-1} ‘de –OH geçiş pikleri, 2949 cm^{-1} ‘de aromatik –CH gerilmeleri, 2844- 2932 cm^{-1} ‘de alifatik C-H gerilmeleri, 1582 cm^{-1} ‘de konjuge aromatik C=C pikleri, 1077 cm^{-1} ‘de Si-O-C gerilmeleri ve 1004 cm^{-1} ‘de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



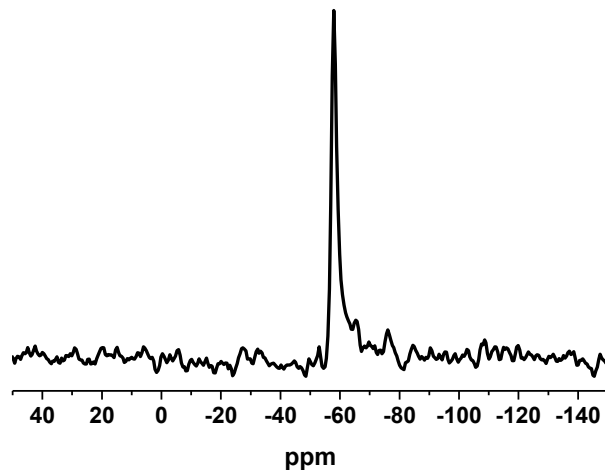
Şekil 5.5: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.6'da **Pol 2**'ye ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 61.9 ppm'de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$) karbonları, 29.5 ppm'de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$) karbonları, 125 -137 ppm arasında ise aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



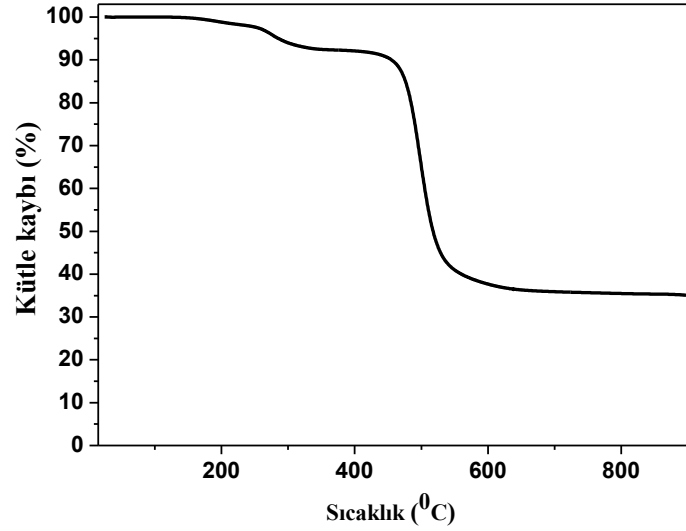
Şekil 5.6: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 5.7'de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -58 ppm'de bulunan pik ($-\underline{\text{Si}}\text{-O-CH}$) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 5.7: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

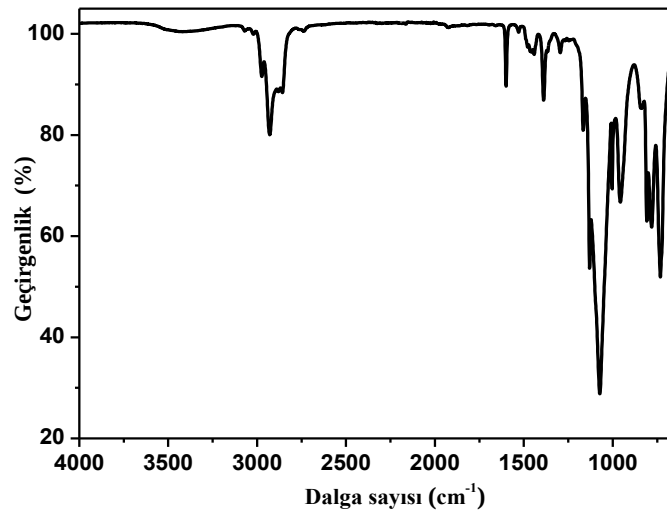
Şekil 5.8'de polimere ait TGA termogramı incelendiğinde, sentezlenen polimerin 300 °C'de % 6'lık bir kütle kaybı ile termal olarak kararlı olduğu gözlenmiştir (%Si: 35).



Şekil 5.8: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin TGA termogramı

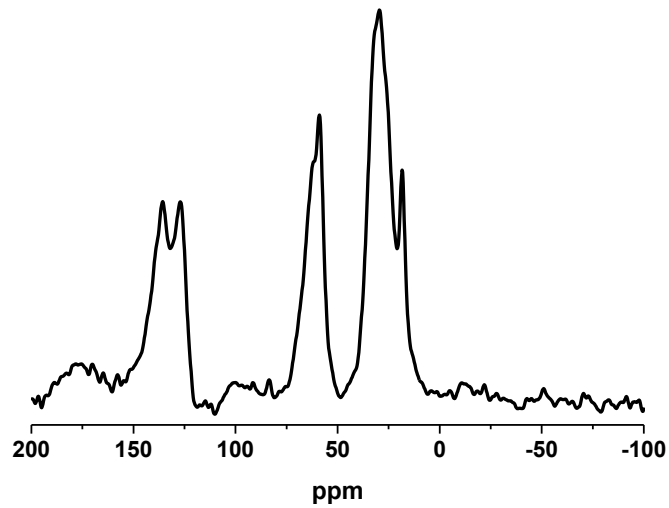
5.1.3 Pol 3 (BFTES-8) Karakterizasyonu

Şekil 5.9'da polimere ait FTIR spektrumu görülmektedir. **Pol 3**'ün FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200- 3600 cm^{-1} 'de –OH geçiş pikleri, 2973 cm^{-1} 'de aromatik –CH gerilmeleri, 2861- 2942 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1590 cm^{-1} 'de konjuge aromatik C=C pikleri, 1060 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 964 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



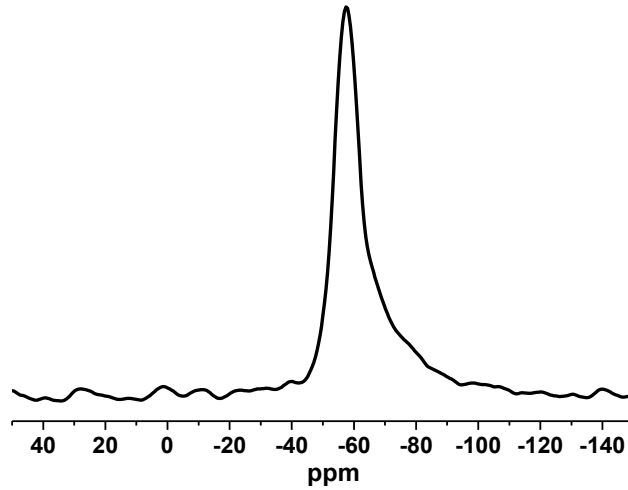
Şekil 5.9: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.10’da Pol 3’ün katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Polimere ait spektrum incelendiğinde; 59.1 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$) karbonları, 29.4 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) karbonları 127-134 ppm arasında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



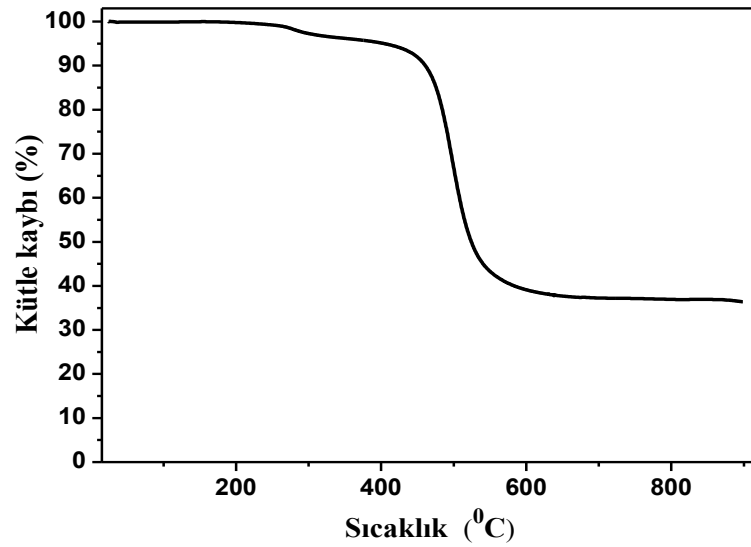
Şekil 5.10: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.11’de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -57 ppm’de bulunan pik (-Si-O-CH) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 5.11: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.12’de Polimere ait TGA termogramı görülmektedir.

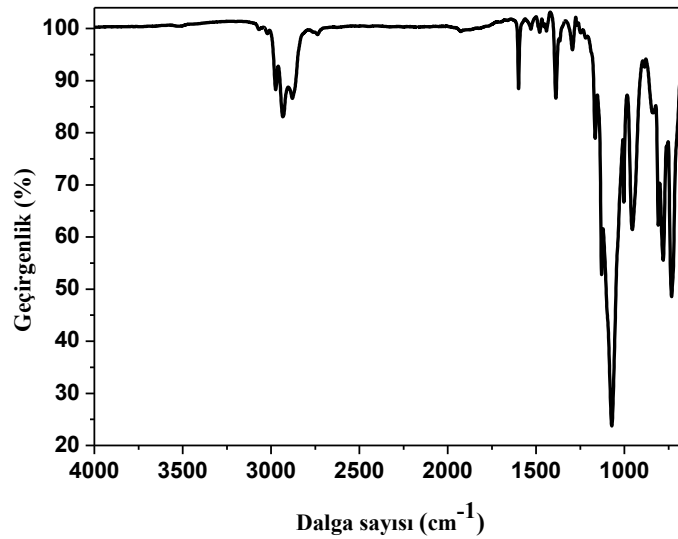


Şekil 5.12: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin TGA termogramı

Polimerin TGA termogramı incelendiğinde; 300 °C’de % 3’lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir (%Si: 36.4).

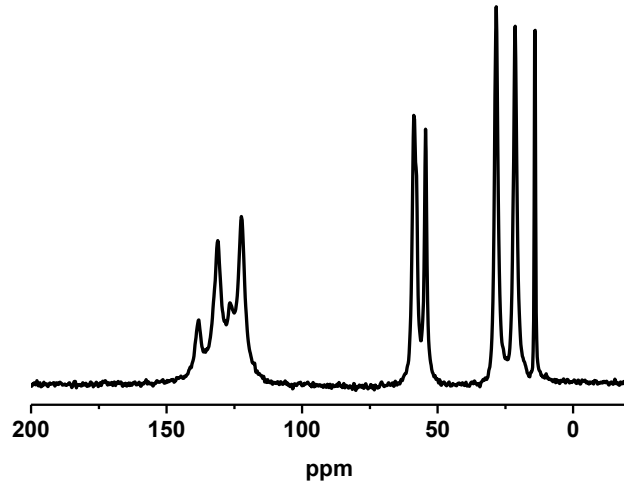
5.1.4 Pol 4 (BFTES-6) Karakterizasyonu

Şekil 5.13’de Pol 4’ün FTIR spektrumu incelendiğinde 3200- 3600 cm^{-1} ’de –OH geçiş pikleri, 2984 cm^{-1} ’de aromatik –CH gerilmeleri, 2857- 2951 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1597 cm^{-1} ’de konjuge aromatik C=C pikleri, 1068 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri ve 958 cm^{-1} ’de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



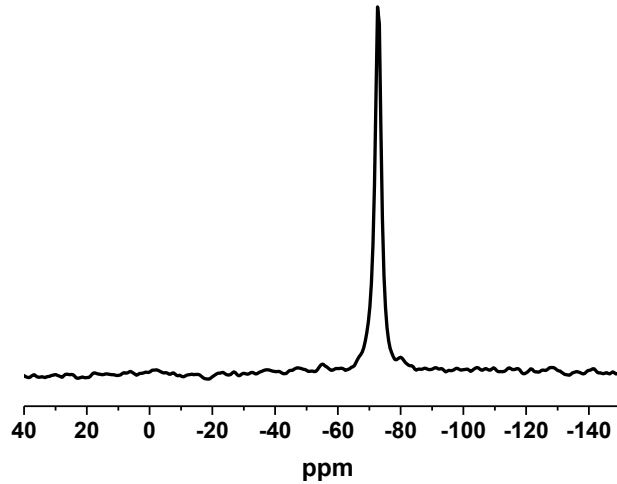
Şekil 5.13: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.14’de Pol 4’ün katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Polimere ait spektrum incelendiğinde; 59 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$) karbonları, 13-27 ppm arasında ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) karbonları ve 121-138 ppm arasında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



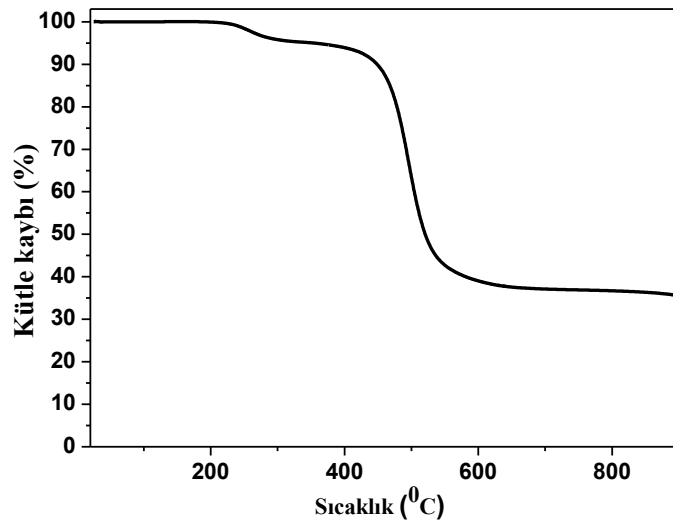
Şekil 5.14: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.15’de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -73 ppm’de bulunan pik ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}$) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 5.15: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

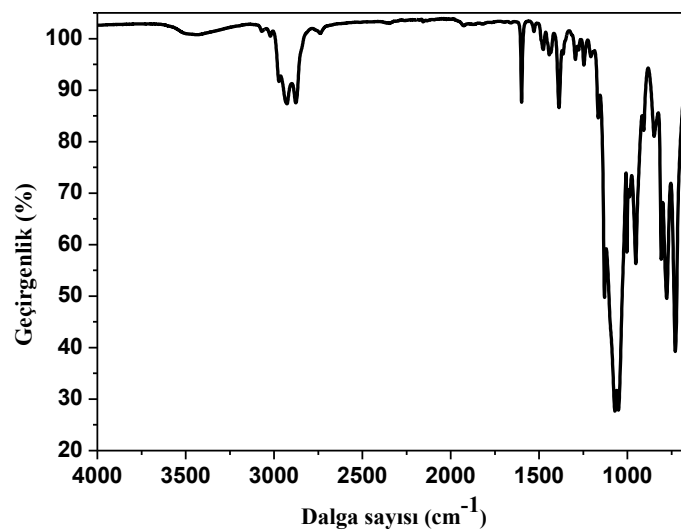
Şekil 5.16’da Pol 4’ün TGA termogramı görülmektedir. Polimerin TGA termogramı incelendiğinde, 300 $^{\circ}\text{C}$ ’de % 4’lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir (%Si: 35.6).



Şekil 5.16: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin TGA termogramı

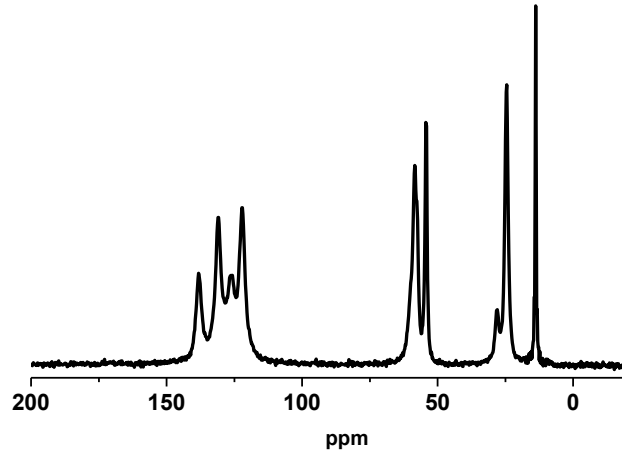
5.1.5 Pol 5 (BFTES-4) Karakterizasyonu

Şekil 5.17’de Pol 5’in FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200- 3600 cm^{-1} ’de –OH geçiş pikleri, 2921 cm^{-1} ’de aromatik –CH gerilmeleri, 2860-2879 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1605 cm^{-1} ’de konjuge aromatik C=C pikleri, 1061 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri ve 947 cm^{-1} ’de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



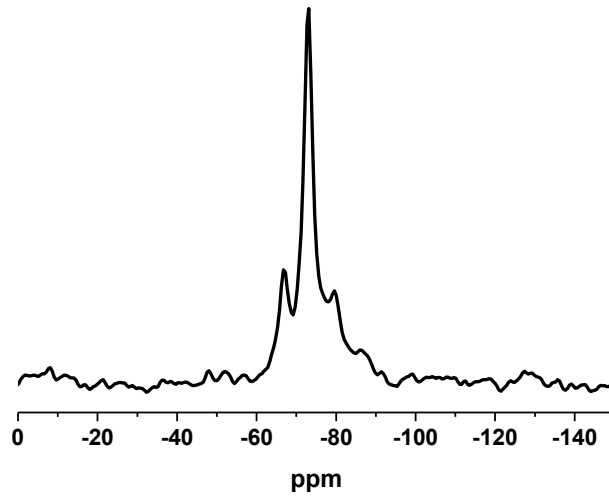
Şekil 5.17: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.18’da Pol 5’in katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 57 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$) karbonları, 13-27 ppm arasında ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$) karbonları, 120-138 ppm arasında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



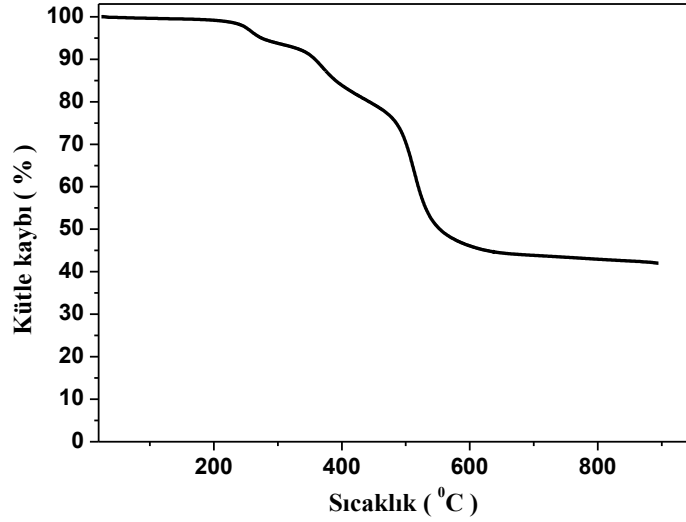
Şekil 5.18: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.19’de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -74 ppm’de bulunan pik ($-\underline{\text{Si}}\text{-O-CH}$) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 5.19: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

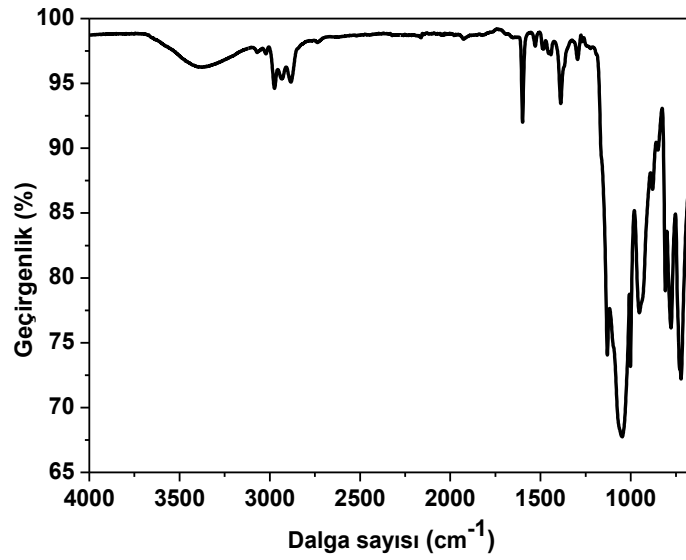
Şekil 5.20'de **Pol 5**'in TGA termogramı görülmektedir. Polimerin TGA termogramı incelendiğinde, 300 °C'de % 6'lık bir kütle kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir (%Si: 42).



Şekil 5.20: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin TGA termogramı

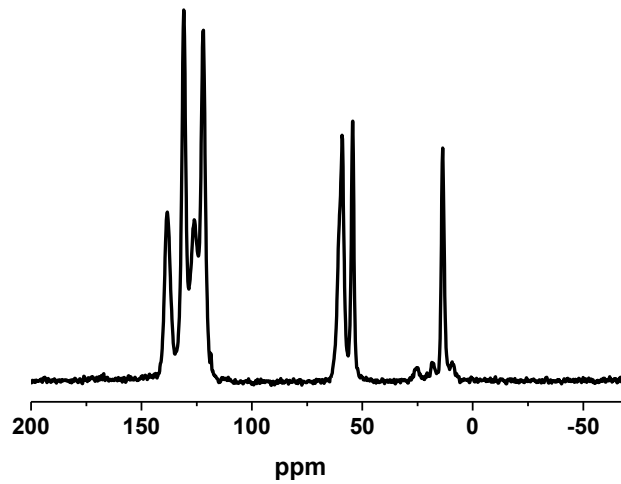
5.1.6 Pol 6 (BFTES-2) Karakterizasyonu

Şekil 5.21'de **Pol 6**'nın FTIR spektrumu görülmektedir. Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200- 3600 cm^{-1} 'de -OH geçiş pikleri, 2975 cm^{-1} 'de aromatik -CH gerilmeleri, 2880- 2914 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1604 cm^{-1} 'de konjuge aromatik C=C pikleri, 1053 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 941 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



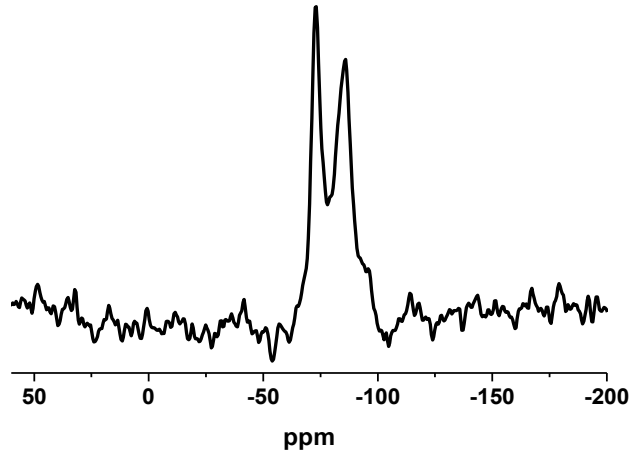
Şekil 5.21: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.22’de Pol 4’ün katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Sentezlenen polimerin NMR spektrumu incelendiğinde; 59 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$) karbonları görülmektedir. 14 ppm’de ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) karbonları ve 120-139 ppm arasında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



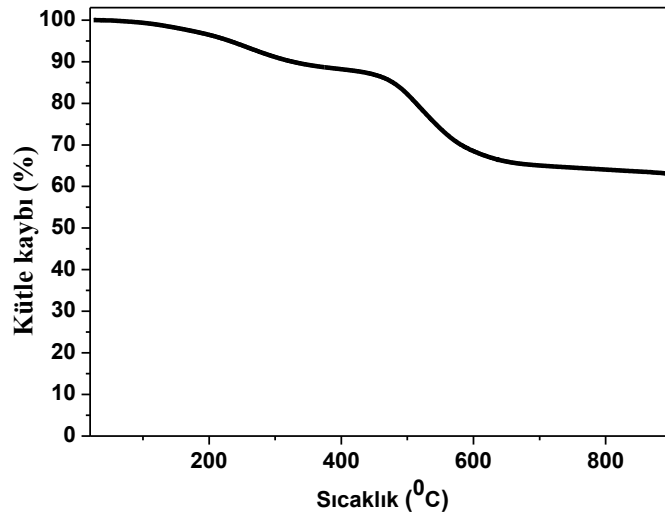
Şekil 5.22: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.23’de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -73 ve -87 ppm’de bulunan pikler ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}$) grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 5.23: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.24’de Polimerin TGA termogramı görülmektedir. Polimerin TGA termogramı incelendiğinde, 300 $^{\circ}\text{C}$ ’de % 9’lık bir kütle kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir (%Si: 63).



Şekil 5.24: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin TGA termogramı

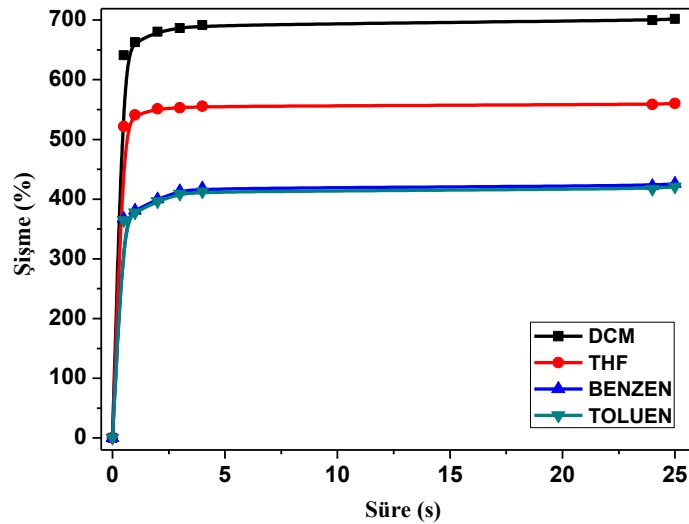
5.2 Polimerlerin Şişme Özellikleri

Sentezlenen bütün polimerler, şişme testinin yapıldığı solventlerde (DCM, THF, benzen, toluen) çözünmezken, bu solventlerde şişme özelliği göstermektedir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler aynı zamanda petrol türevi olan benzin ve dizelde şişme özelliği göstermektedir.

5.2.1 Pol 1 (BFTES- 12) Şişme Özellikleri

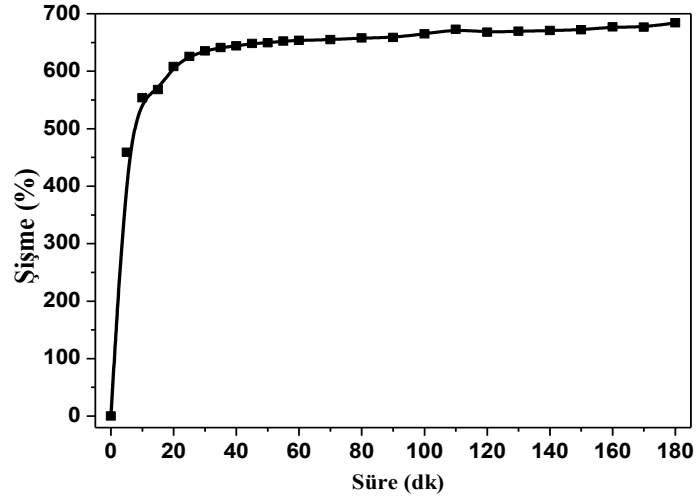
Çapraz bağlı polimerin çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sentezlenen polimer örneği diklorometan ile 24 saat süreyle 3 defa her seferde solvent değiştirilerek sürekli çalkalayıcıda muamele edildi. Bu süre sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve çözünür fraksiyon % 28.9 olarak hesaplandı. İlk 24 saatin sonunda çözünür fraksiyon % 20.1 olarak hesaplanırken ikinci ve üçüncü çözünür fraksiyonların toplamı % 8.8'e düşmüştür.

Pol 1'in Şekil 5.25'de verilen solvent absorpsiyon grafiği görülmektedir.



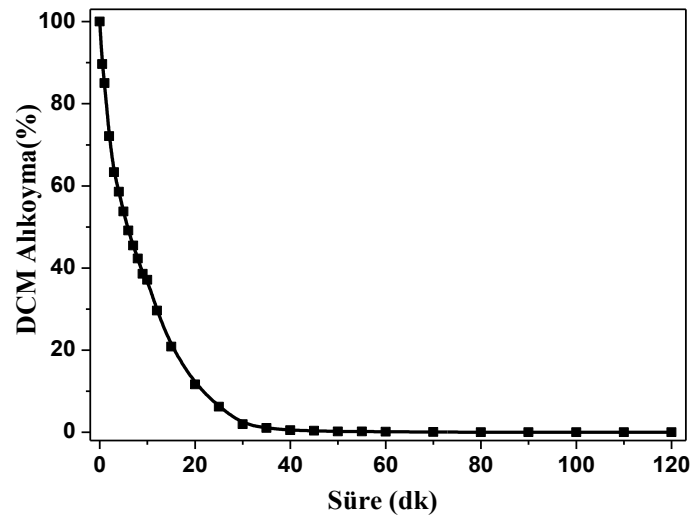
Şekil 5.25: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin şişme grafiği

Grafik incelendiğinde polimerin ağırlıkça solvent absorblama yüzdeleri DCM’da % 700, THF’de % 560, benzende % 420 ve toluen’de % 415 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.26: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği

Şekil 5.26’da polimere ait DCM absorpsiyon grafiği görülmektedir. Polimerin zaman karşı şişme oranları incelendiğinde; **Pol 1**’in DCM absorblama hızının yüksek olduğu, 40 dakikalık süre içerisinde kapasitesinin % 90’ına ulaştığı görülmüştür.



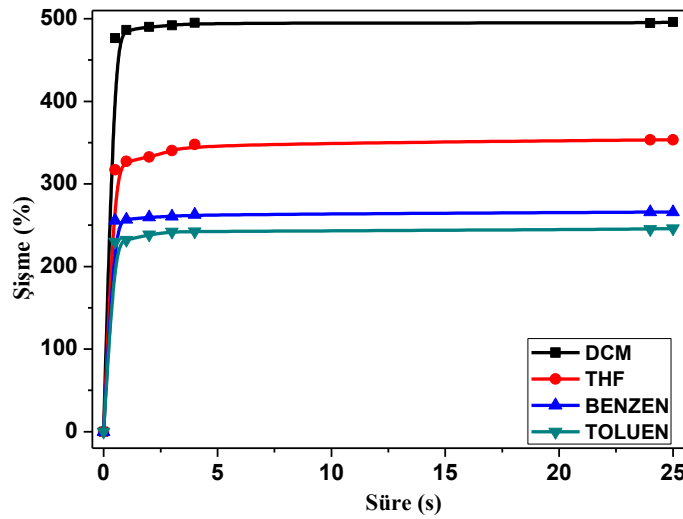
Şekil 5.27: Pol 1 (BFTES- 12) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

Şekil 5.27'de **Pol 1**'in solvent desorbsiyon grafiği görülmektedir. Absorblanan solventi kısa bir sürede bıraktığı ve 40 dakika sonunda neredeyse tamamını bıraktığı görülmektedir.

5.2.2 Pol 2 (BFTES-10) Şişme Özellikleri

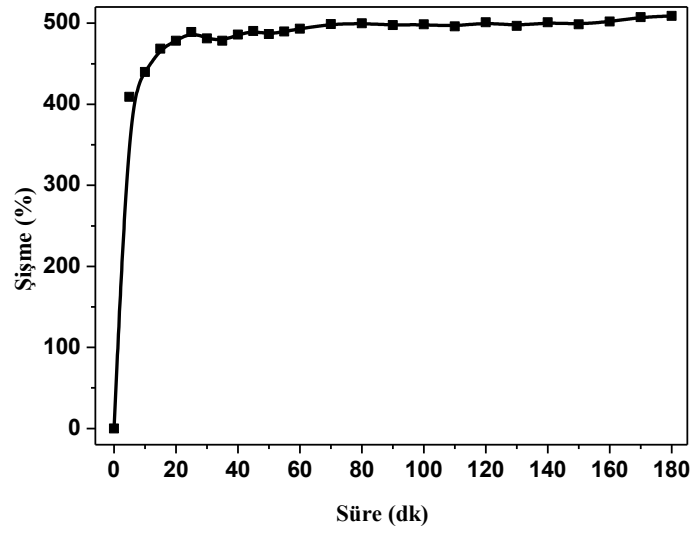
Pol 1'e benzer olarak; **Pol 2**'de çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacı ile 24 saat süreyle 3 defa toplam 72 saat olmak üzere diklorometan ile muamele edildi. Bu sürenin sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve **Pol 2'nin** çözünür fraksiyonu % 12.6 olarak hesaplandı. Aynı şekilde birinci çözünür fraksiyon % 7.7 bulunurken ikinci çözünür fraksiyon % 4.85'e düşerek çözünür fraksiyonların çapraz bağlı polimerden uzaklaştırılması sağlandı.

Pol 2'nin **Şekil 5.28**'de verilen solvent absorbsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama yüzdeleri DCM'da % 490 THF de % 350 benzen de % 265 ve toluen'de % 245 olarak hesaplanmıştır.



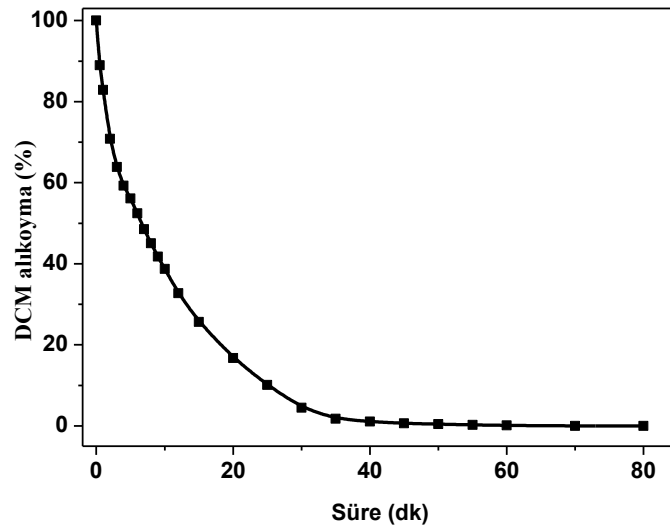
Şekil 5.28: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.29'da **Pol 2**'nin polimerin zaman karşı şişme oranları incelendiğinde; **Pol 2** maksimum solvent absorblama kapasitesinin % 95'ine 30 dakikalık bir sürede ulaşmıştır.



Şekil 5.29: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği

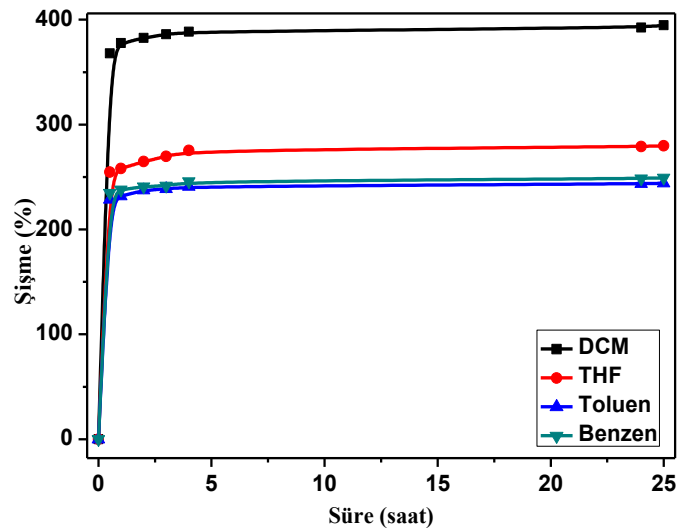
Şekil 5.30’da ise **Pol 2**’nin desorpsiyon grafiği görülmektedir. Polimere ait desorpsiyon grafiği incelendiğinde; **Pol 2** absorblanan solventin 30 dakikalık bir sürede %90’ını bırakmış olduğu görülmektedir. 40 dakika sonunda ise absorblanan solventin tamamını bıraktığı görülmüştür.



Şekil 5.30: Pol 2 (BFTES- 10) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

5.2.3 Pol 3 (BFTES- 8) Şişme Özellikleri

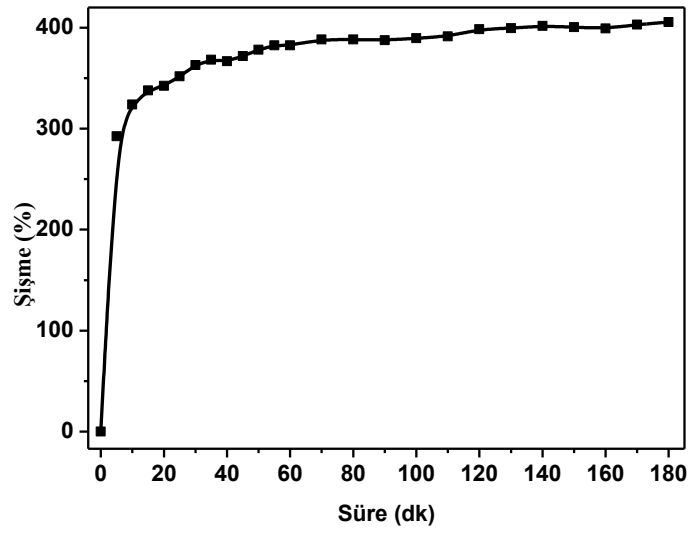
Pol 3 için çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacıyla aynı işlemler uygulanarak **Pol 3** ün çözünür fraksiyonu % 11.6 olarak hesaplandı. Birinci çözünür fraksiyon % 10.5 olarak hesaplanırken ikinci ve üçüncü fraksiyonların toplamı % 1.1 olarak belirlendi.



Şekil 5.31: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin şişme grafiği

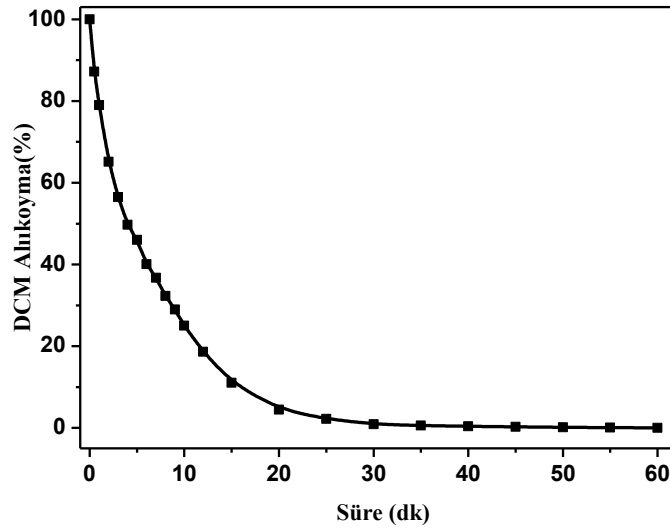
Pol 3'nin Şekil 5.31'de verilen solvent absorpsiyon grafiği görülmektedir. Polimere ait solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama yüzdeleri yaklaşık olarak DCM'da % 390, THF'da % 275, benzen'de % 245 ve toluen'de % 230 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.32'de polimere ait DCM absorpsiyon kinetik grafiği görülmektedir. Polimerin zaman karşı şişme oranları incelendiğinde; **Pol 3**'ün DCM absorblama hızının yüksek olduğu, 30 dakikalık süre içerisinde kapasitesinin % 90'ına ulaştığı görülmüştür. Polimerin maksimum kapasitesine ise 100 dakikalık sürede ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 5.32: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği

Pol 3'ün Şekil 5.33'de gösterilen desorpsiyon kinetiği incelendiğinde; polimerin absorblanan solventi geri bırakma hızının 30 dakikalık sürede %90'ını geri bıraktığı tamamını ise 55 dakikalık sürede bıraktığı gözlenmiştir.

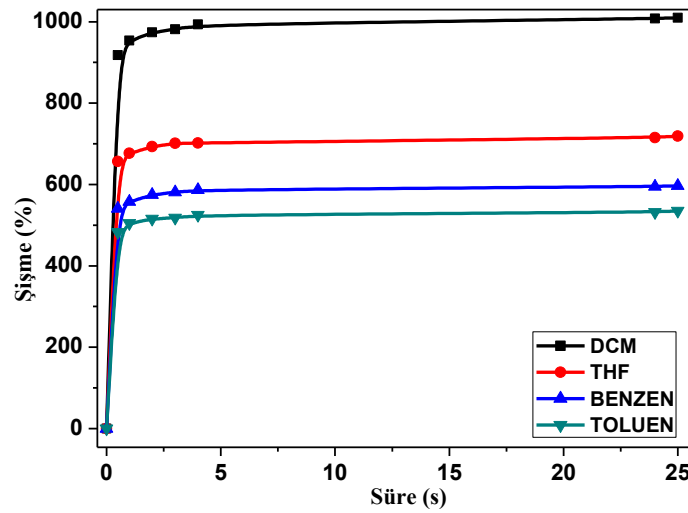


Şekil 5.33: Pol 3 (BFTES- 8) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

5.2.4 Pol 4 (BFTES- 6) Şişme Özellikleri

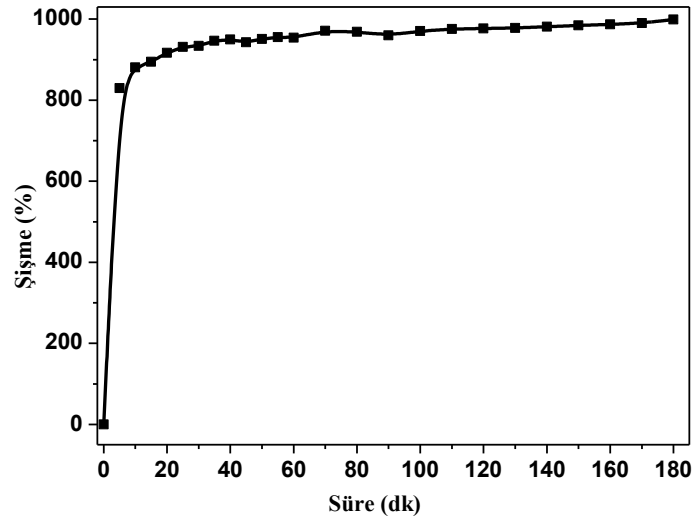
Pol 4 için çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacıyla aynı işlemler uygulanarak çözünür fraksiyonu % 36.8 olarak hesaplandı. Birinci çözünür fraksiyon % 29.2 olarak hesaplanırken ikinci ve üçüncü fraksiyonların toplamı % 7.6 olarak belirlendi.

Şekil 5.34'de **Pol 4**'ün şişme grafiği görülmektedir. **Pol 4**'ün solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama yüzdeleri yaklaşık olarak DCM'da % 1007, THF'de % 715, benzen'de % 595 ve toluen'de % 538 olarak hesaplanmıştır.



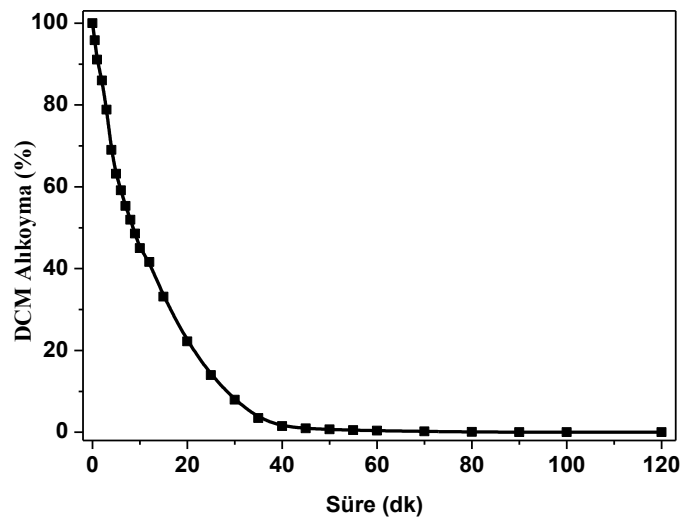
Şekil 5.34: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.35'de polimerin DCM kinetik absorpsiyon grafiği görülmektedir. Polimerin absorpsiyon kinetiği incelendiğinde; **Pol 4**'ün DCM absorblama hızının yüksek olduğu, 30 dakikalık süre içerisinde kapasitesinin %95'ine ulaştığı gözlenmiştir. Polimerin maksimum kapasitesine ise 60 dakikalık sürede ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 5.35: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği

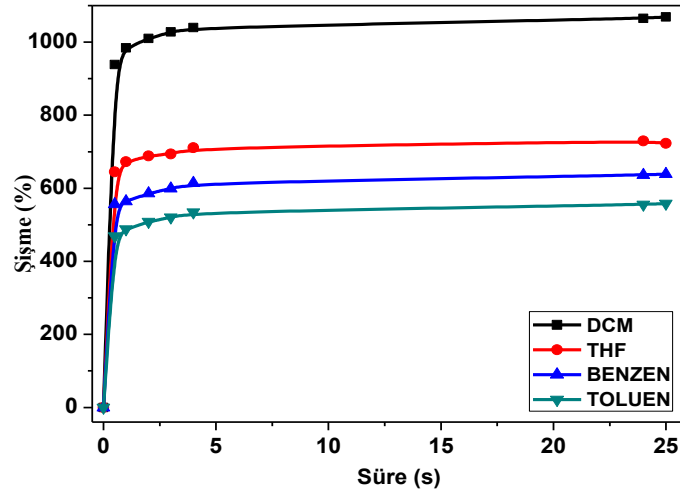
Şekil 5.36’da polimerin desorpsiyon kinetiği görülmektedir. Polimerin desorpsiyon kinetiği incelendiğinde, absorblanan solventin %80’ini 20 dakikalık kısa bir sürede bıraktığı gözlenmiştir. Polimerin herhangi bir etkiye maruz bırakılmadan absorblanan solventin tamamını ise 40 dakikalık sürede bıraktığı gözlenmiştir.



Şekil 5.36: Pol 4 (BFTES- 6) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

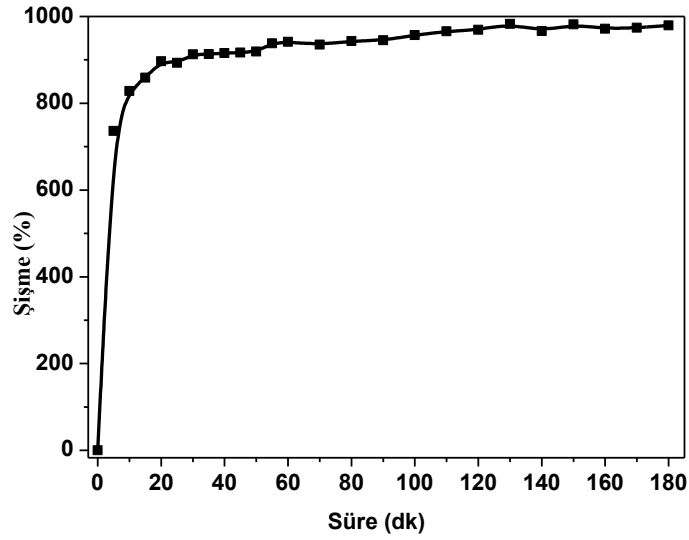
5.2.5 Pol 5 (BFTES-4) Şişme Özellikleri

Pol 5 için çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacıyla aynı işlemler uygulanarak çözünür fraksiyonu % 10.8 olarak hesaplandı. Birinci çözünür fraksiyon % 3.8 olarak hesaplanırken ikinci ve üçüncü fraksiyonların toplamı % 7 olarak belirlendi. **Pol 5**'in **Şekil 5.37**'de verilen solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama yüzdeleri yaklaşık olarak DCM'da % 1070, THF'da % 730, benzen'de % 637 ve toluen'de % 560 olarak hesaplanmıştır.



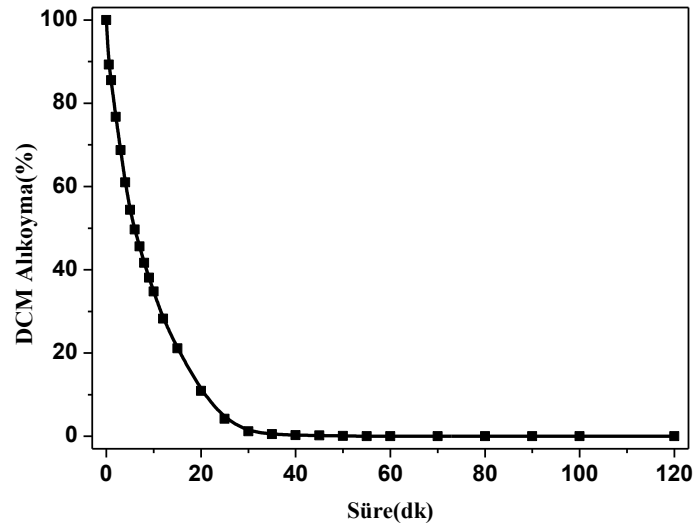
Şekil 5.37: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.38'de polimere ait DCM absorpsiyon kinetiği görülmektedir. Polimerin zaman karşı şişme oranları incelendiğinde; **Pol 5**'in DCM absorblama hızının yüksek olduğu, 45 dakikalık süre içerisinde maksimum kapasitesinin % 85'ine ulaştığı görülmektedir. Polimerin maksimum kapasitesine ise 90 dakikalık kısa bir sürede ulaştığı görülmektedir.



Şekil 5.38: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği

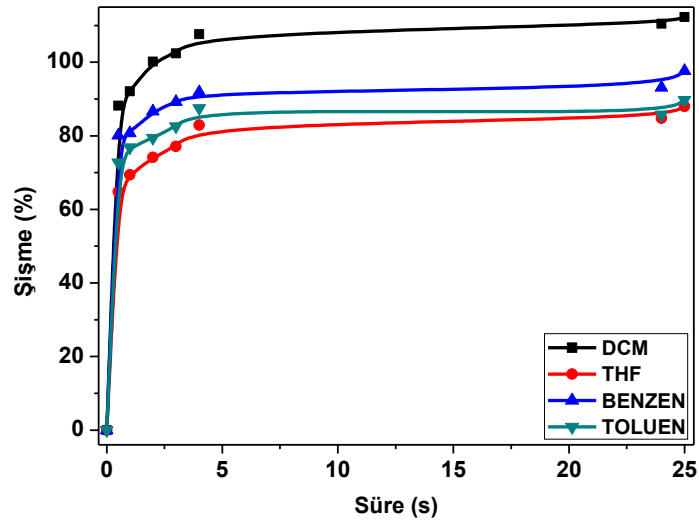
Pol 5'in **Şekil 5.39**'da gösterilen desorpsiyon kinetiği incelendiğinde; polimerin absorblanan solventi geri bırakma hızının yüksek olduğu görülmektedir. Grafik incelendiğinde polimerin absorblanan solventi 20 dakikalık sürede %80'ini geri bıraktığı gözlenmiştir. Absorblanan solventin tamamını ise 40 dakikalık sürede bıraktığı gözlenmiştir.



Şekil 5.39: Pol 5 (BFTES- 4) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

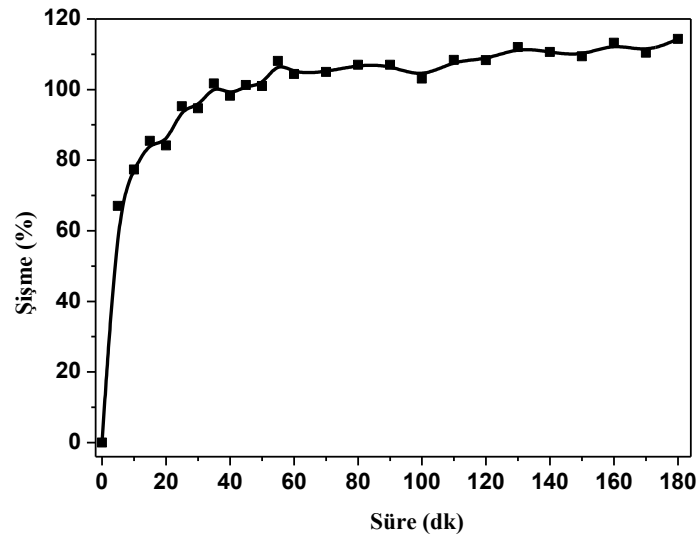
5.2.6 Pol 6 (BFTES-2) Şişme Özellikleri

Pol 6 için çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacıyla aynı işlemler uygulanarak **Pol 6**'nın çözünür fraksiyonu % 2.9 olarak hesaplandı. Birinci çözünür fraksiyon % 2.4 olarak hesaplanırken ikinci ve üçüncü fraksiyonların toplamı % 0.5 olarak belirlendi. **Pol 6**'nın **Şekil 5.40**'da verilen solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama yüzdeleri yaklaşık olarak DCM'da % 115, THF'da % 88, benzen'de % 98 ve toluen'de % 90 olarak hesaplanmıştır.



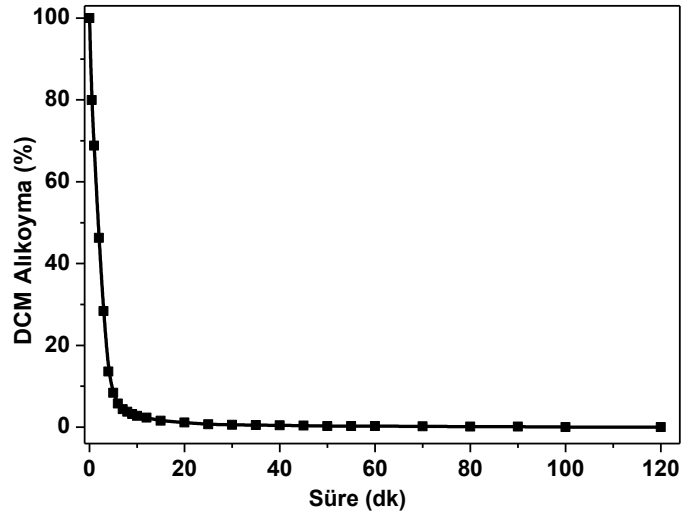
Şekil 5.40: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.41'de polimerin DCM absorpsiyon kinetiği görülmektedir. **Pol 6**'nın DCM absorpsiyon kinetiği incelendiğinde, polimerin 25 dakikalık bir sürede maksimum solvent absorpsiyonunun %92'sine ulaştığı ve 30 dakika sonunda maksimum kapasitesine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 5.41: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği

Şekil 5.42’de Pol 6’nın desorpsiyon kinetiği görülmektedir. Buna göre, polimer 15 dakikalık süre sonunda absorbladığı DCM’nın %95’ini geri bırakmıştır. 20 dakika sonunda ise tamamını geri bırakmıştır.

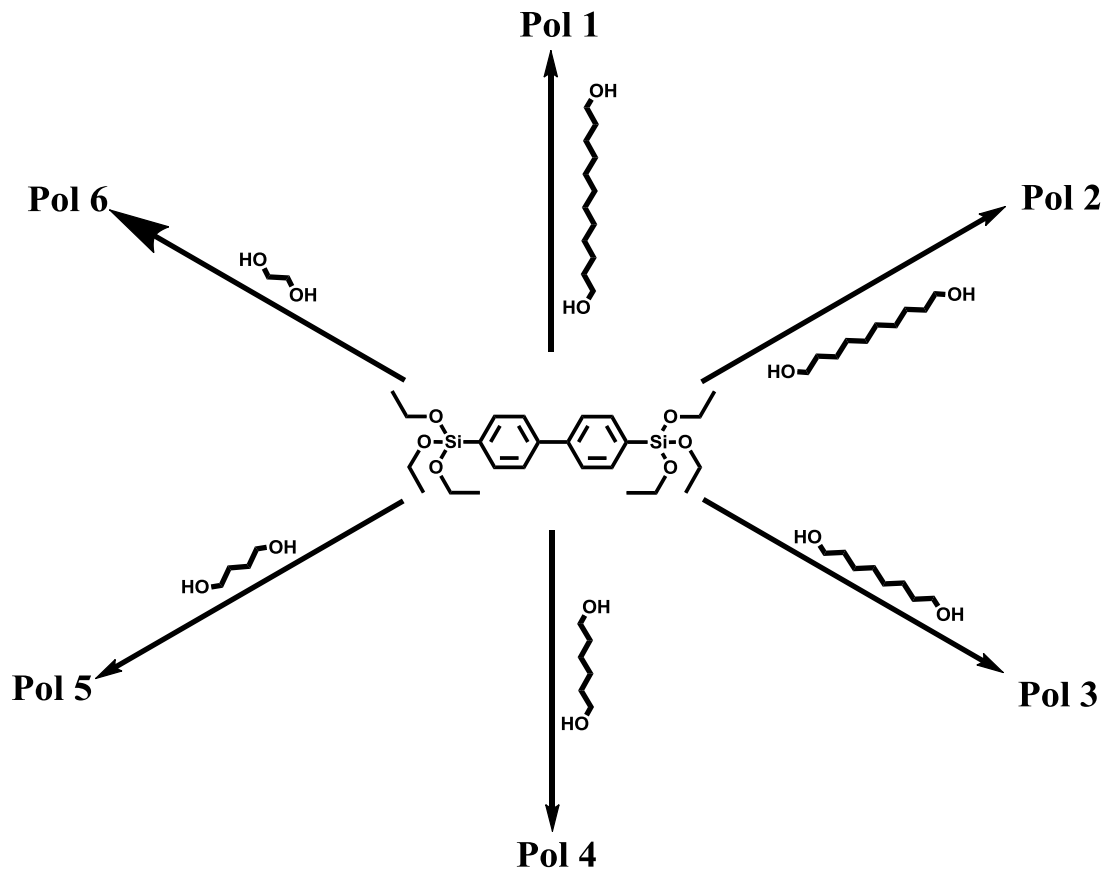


Şekil 5.42: Pol 6 (BFTES- 2) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

6. SONUÇLAR

Petrol türevi kirlilikler canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan su kaynakları bu tür kirlilikler yüzünden kullanılamaz hale gelmektedir. Bu tür kirliliklerin temizlenmesi canlı hayatını korumak için oldukça gereklidir. Kullanılan yöntemlerden en ucuz ve etkili olanı organik solvent absorbenti kullanımıdır.

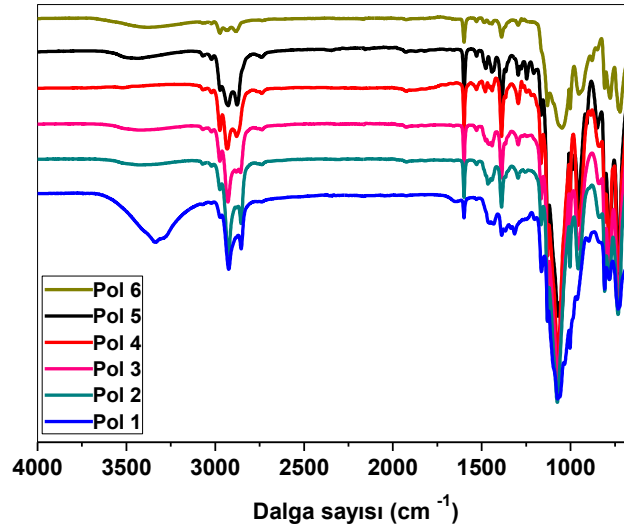
Bu tez çalışmasında, farklı uzunluklarda lineer alifatik diol monomerleri; 4,4'-bis(trietoksilil)-1,1'-bifenil monomeri ile kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuna uğratarak 6 farklı polimer (**Pol 1**, **Pol 2**, **Pol 3**, **Pol 4**, **Pol 5**, **Pol 6**) elde edilmiştir. Şema 6.1 'de elde edilen tüm polimerlerin genel reaksiyonları gösterilmiştir.



Şema 6.1: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyon şeması

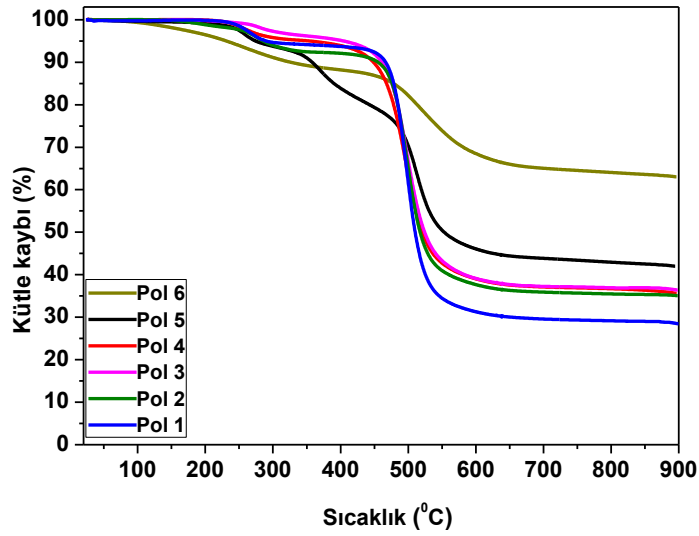
Tez kapsamında sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile termal özellikleri ise TGA ile incelendi.

Şekil 6.1'de sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin FTIR spektrumları görülmektedir. Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3200- 3600 cm^{-1} 'de –OH geçiş pikleri, 2900- 3000 cm^{-1} 'de aromatik –CH gerilmeleri, 2850- 2900 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1590- 1600 cm^{-1} 'de konjuge aromatik C=C pikleri, 1050- 1060 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 950- 970 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir. FTIR spektrumları sentezlenen polimer yapılarını doğrulamaktadır.



Şekil 6.1: Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin FTIR spektrumları

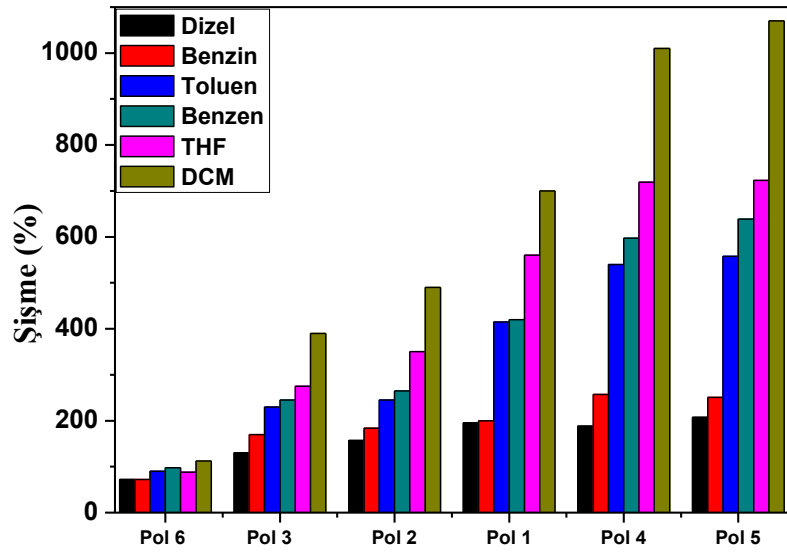
Şekil 6.2'de tüm polimerlerin TGA termogramları görülmektedir. Polimerlerin TGA termogram grafiği incelendiğinde; bütün polimerlerin 300 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar kütle kaybı olmadığı ve 300 $^{\circ}\text{C}$ üzerinde % 6'lık kütle kaybı ile termal stabilitelelerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2: Polimerlerin TGA termogramları

Bütün polimerler incelendiğinde polimerlerin 500 °C sonundaki bozunma miktarlarına göre sıralanışı Pol 1 > Pol 2 ≈ Pol 3 ≈ Pol 4 > Pol 5 > Pol 6 şeklinde olmaktadır. Bu sıralama göz önüne alındığında; lineer zincirlerin uzaması polimerlerin stabilitesini azalttığı anlaşılmaktadır.

Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin organik solventi absorblama olarak kullanımları araştırılmıştır. Elde edilen polimerler diklorometan, tetrahidrofur, benzen ve toluen gibi organik solventlerde çözünme özelliği göstermezken bu solventlerde şişme özelliği göstermektedir. Sentezlenen polimerlerin şişme özellikleri incelendiğinde, en fazla absorblanan solvent DCM'dır. DCM'dan sonra gelen solvent THF'dir. Benzen ve toluen ise kimyasal benzerliklerinden dolayı şişme yüzdeleri birbirlerine yakındır. En fazla solvent absorblayan polimer **Pol 5**'tir. Benzin ve dizel günlük yaşamda en çok kullanılan petrol türevi yakıtların başında gelmektedir. Petrol türevli kirlilikler su yüzeyini kaplamakta ve su kaynaklarını kirlletmektedir. Bu amaçla sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin benzin ve dizel için de şişme testleri yapılmıştır. Şekil 6.3'de sentezlenen polimerlerin bütün solventler için şişme yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlara göre şişme yüzdeleri sıralaması; **Pol 5 (C4) > Pol 4 (C6) > Pol 1 (C12) > Pol 2 (C10) > Pol 3 (C8) > Pol 6 (C2)** şeklindedir.

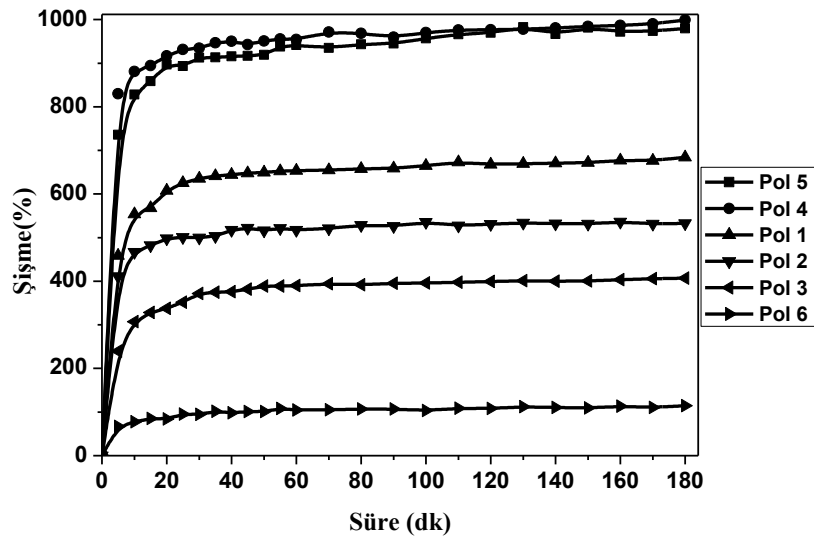


Şekil 6.3: Polimerlerin şişme yüzdeleri

1,4-bütandiol ve BFTES çıkış maddeleri ile sentezlenen **Pol 5** ve 1,6 hekzandiol ve BFTES çıkış maddeleri ile sentezlenen **Pol 4** çapraz bağlı polimerleri en yüksek solvent absorpsiyonu özelliği göstermektedir. Bu polimerlerin yüksek oranda şişmelerinin sebebi, solvent moleküllerinin ağ yapısına girdikten sonra difüzlenmenin zor olmasından kaynaklanabilir. 1,2-etandiol ve BFTES çıkış maddeleri ile sentezlenen **Pol 6** en düşük solvent absorblama yüzdesine sahiptir. Bunun sebebi, 1,2 etandiol küçük moleküllu monomerinden dolayı, polimer ağ içindeki çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Bunun sonucu olarak organik solventin ağ yapısına girmesi zorlaşmakta ve absorblama özelliği düşmektedir. Sırasıyla 1,8 oktandiol; 1,10 dekandiol ve 1,12 dodekandiol monomerleri ile BFTES çıkış maddeleri ile sentezlenen **Pol 3**, **Pol 2** ve **Pol 1**'in organik solvent absorblama özelliği incelendiğinde; sıralama **Pol 1** > **Pol 2** > **Pol 3** şeklindedir. Bunun sebebi, lineer alifatik dioller oluşturulan karbon zincirindeki karbonların sayısının artması ile artan hidrofobiklikle birlikte şişme de orantılı olarak artmaktadır.

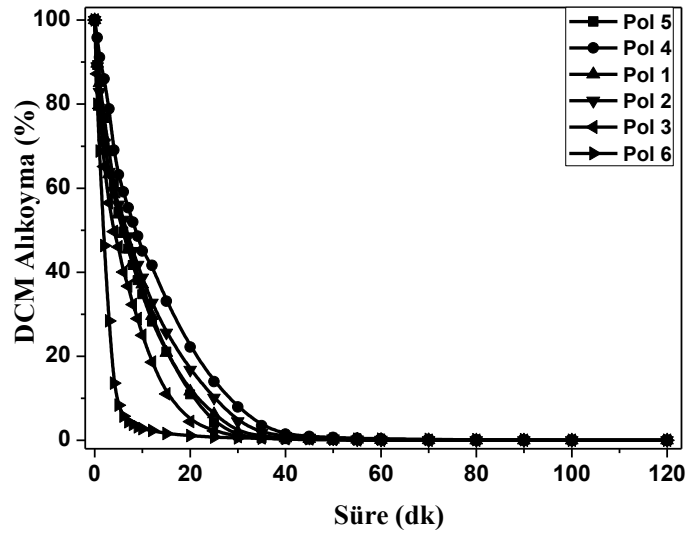
Şekil 6.4'de sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri gösterilmiştir. Sentezlenen polimerlerin DCM absorpsiyon kinetik grafiği incelendiğinde; tüm polimerlerin solventi hızlı bir şekilde absorblayarak kısa sürede

maksimum kapasitelerine ulaştıkları gözlemlenmiştir. Sentezlenen polimerler 30 dakikalık bir süre içerisinde maksimum kapasitesinin %90'ına ulaşmıştır. Deniz yüzeyindeki organik solvent kirliliklerini temizlemek amacıyla kullanılan polimer absorbentlerin en önemli özelliklerinden birisi de kullanılan absorbentin organik kirlilikleri hızlı ve yüksek bir oranda absorblama özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu sonuçlar sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin organik solvent absorbenti olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



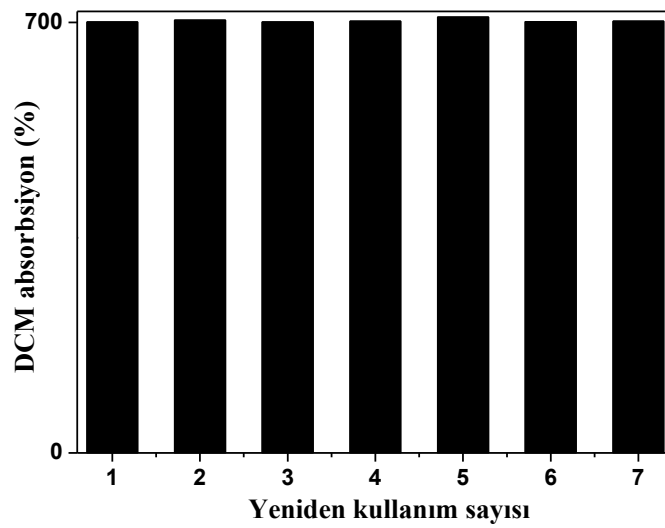
Şekil 6.4: Polimerlerin DCM absorblama kinetikleri

Şekil 6.5'de ise polimerlerin desorbsiyon kinetiği verilmiştir. Kinetiği yapılan polimerlerin 24 saat solvent içinde bekletilmesinden sonra polimerlerin desorbsiyon kinetiği incelenmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin **Şekil 6.5'**de desorbsiyon grafiği incelendiğinde; polimerlerin absorbladığı DCM'ı 5 dakikalık bir sürede %50'sini desorbe etmiş ve 30 dakikalık sürede absorbladığı tüm DCM'ı neredeyse tamamen bıraktığı görülmektedir. Çevrede bulunan organik solvent kirliliklerin temizlenmesi için, polimerlerin absorbladığı organik solventi kısa bir sürede bırakması önemlidir. Buna göre sentezlenen polimerler açık hava ortamında herhangi bir etkiye maruz bırakılmadan absorbladığı solventi hızlı bir şekilde bıraktığı gözlemlenmiş ve organik solvent kirliliklerin temizlenmesi amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 6.5: Polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri

Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin organik solvent absorbenti olarak yeniden kullanılabilir olması özellikle çevre uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla bir polimerin yeniden kullanım özelliği incelenmiştir. Buna göre **Pol 1**'in 24 saat sonundaki DCM ağırlıkça solvent absorblama yüzdesi hesaplanmıştır. Aynı polimer için solvent absorblama ve desorblama ölçümü 7 defa tekrar edilmiştir



Şekil 6.6 Pol 1'in yeniden kullanım grafiği

Şekil 6.6'da sunulan yeniden kullanım grafiğine göre; sentezlenen çapraz bağlı polimerler; kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan tekrar tekrar kullanılabilir. Çapraz bağlı polimerlerin bu özelliği, polimerlerin organik solvent absorbenti olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak; bu tez çalışmasında farklı uzunluktaki lineer alifatik diol monomerleri ile BFTES monomerinin kondenzasyon polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerler; gösterdikleri özellikler bakımından başta organik solvent absorbenti olarak ayrıca petrol türevi yakıtlar için de absorbent olarak önemli absorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Literatürdeki benzer örnekler ile karşılaştırdığımız zaman elde edilen sonuçlar bu tez kapsamında sentezlenen polimerlerin bu değerler ile yarışabilecek kapasitelere sahip olduğunu ve uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Osada Y., Gong J. P., Tanaka Y., Poymer Gels, Polymer Reviews, 44, 87-112, (2004).
2. Anseth K. S., Bowman C. N., Brannon-Peppas L., Biomaterials 17, 1647-1657, (1996).
3. Hosoya K., Kageyama Y., Kimata K., Araki T., Tanaka T., Frechet J. M. J., J. Polym. Sci, Polym. Chem 34, 2767-2774, (1996).
4. Atta, M. A; El-Hamouly,s. H;. Al Sabagh, M. A; Gabr,. M; J. Appl. Polym. Sci., Vol. 104, 871-881, (2007).
5. Zhang Y. Q., Tanaka T., Shibayama M., Nature 360, 142-144 (1992).
6. Wang J., and A., Zheng Y., Ind. Crop. and Prod., 40, 178–184, (2012).
7. Maki A. W., Environ. Sci. Technol., Vol. 25., No. 1., (1991).
8. Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O, Kokot S., J. Porous Mater., 10: 159–170, (2003).
9. Atta A. M., Arndt K. F, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 97, 80–91, (2005).
10. Leroux J. C., Vintiloiu A., J. Control. Release, 125, 179–192, (2008).
11. Okay O., Karakutuk I., Ceylan D., Okay O. S., T. C. Patent 2009/09456
12. Sidik S. M., Jalil A. A., Triwahyono S., Adam S. H., Satar M. A. H., Hameed B. H., Chem. Eng. J., 203, 9–18, (2012).
13. Okay O., Ceylan D., Dogu S., Karacık B., Yakan S. D., Okay O. S., Environ. Sci. Technol. 43, 3846–3852, (2009),.
14. Atta A. M., El-Hamouly H., Sabagh A. M., Gabr M. M., J. Appl. Polym. Sci. Vol. 104, 871–881, (2007).
15. Song C., Ding L., Yao F., Deng J., Yang W., Carbohydr. Polym., 91, 217–223,(2013).
16. Ribeiro T. H., Smith R. W., Rubio J., Environ. Sci. Technol., 34,5201-5205, (2000),.
17. Atta A. M., El-Ghazawy R. A. M., Farag R. K., Abdel-Azim A. A., React. Funct. Polym., 66, 931–943,(2006).
18. Farag R. K., El-Saeed S. M., Mysour N. E., J. Dispersion Sci. Technol., 32,395–406, (2011).
19. Sonmez H. B., Wudl F., Macromolecules, 38, 1623-1626, (2005).

20. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 3216 – 3251, (2006).
21. Seymour R. B. And Carraher C. E., *Polymer Chemistry*, Marcel Decker Inc., (1981).
22. Ebewele, R., *Polymer Science and Technology*, Copyright (2000) by CRC Press LLC.
23. Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, (2002)..
24. Carothers W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2548, (1929).
25. Shimizu T., Koshiro S., Yamada Y., Tada K., *J Appl Polym Sci.*, 65,179 – 186, (1997).
26. Zoumpanioti M., Stamatis H., Xenakis A., *Biotechnol. Adv.*, Volume 28, Issue 3, 395-406, (2010).
27. Bhattacharya A. Et al., *Polymer Grafting and Crosslinking*, Copyright 2009 by Wiley, (2009).
28. Dergunov S. A., Nam I. K., Mun G. A., Nurkeeva Z. S., Shaikhutdinov E. M. *Radiat. Phys. Chem.*, 72, 619–623, (2005).
29. Pan L., Yu G., Zhai D., Lee H. R., Zhao W., Liu N., Wang H., Shi Y., Bao Z., Benjamin C.-Tee K., *PANS*, 109, 9287-9292, (2012).
30. Nishide, T.; Gong, J.P.; Yasunaga, H.; Nishi, N.; Osada, Y. *Macromolecules*, 27, 7877-7879, (1994).
31. Pal K., Banthia A. K., Majumdar D. K., *Des. Monomers and Polym*, 12, 197-220, (2009).
32. Karadag K., Onaran G., Sonmez H. B., *Polym. J.*, 42, 706-710, (2010).
33. Sonmez H. B., Karadag K., Onaran G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 1182-1189,(2011).

ÖZGEÇMİŞ

SONER KIZIL 1988 yılında Kadıköy’de (İstanbul) doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2006 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 2010 yılında mezun olup aynı sene içerisinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya ABD’da yüksek lisans çalışmalarına başladı. Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında; “Alkiltirietoksisilan ve Diol Esaslı Yeni Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi: Şişme Özelliklerinin İncelenmesi” adlı 1001 TÜBİTAK ve “Organik Solvent Absorbenti Olarak Bistrietoksisilan ve Diol Esaslı Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi” adlı GYTE rektörlüğü BAP projelerinde proje asistanı olarak görev yaptı.

EKLER

Ek 1

Bu tez çalışması kapsamında 4.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi'ne “ Lineer Alifatik Dioller ve Bis Trietoksisilan Türevleri ile Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve Organik Solvent Absorbenti Olarak Kullanımı” isimli bildiri ile katılmış ve poster olarak sunum gerçekleştirilmiştir.

EK 1



Bistrietoksilan Esaslı Organojellerin Sentezi ve Özellikleri



Soner KIZIL ve Hayal BÜLBÜLSÖNMEZ

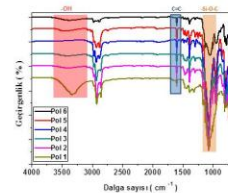
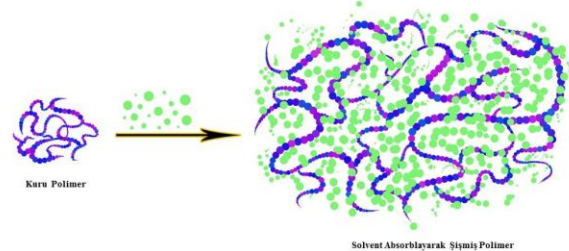
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, PK 141, 41400, Gebze-Kocaeli

skizil@gyte.edu.tr

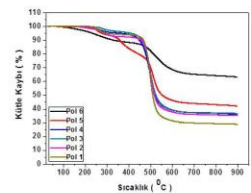
ÖZET

Sanayideki hızlı ilerlemeler ve insanın yaşamına etkileri gibi nedenlerle son yıllarda çevre kirliliği önemli boyutlara taşınmıştır. Çoğu organik kökenli olan bu kirlilikler su kaynaklarını kirlenmekte ve canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Bu kirliliklerin temizlenmesinde kullanılan en etkin yöntemlerden biri kirliliklerin absorberler aracılığıyla su yüzeyinden uzaklaştırılmasıdır^[1]. Bu amaçla polimerik jeller organik solvent absorberi olarak ilgi çekmektedir^[2,3]. Polimerik jeller, elastik çapraz bağlı ağ yapısı ve çözelti içeren katı benzeri materyallerdir. Polimerik jeller; solvent içinde çözünmezken çapraz bağlı ağ yapısı solventi içine hapsederek şişme özelliği gösterir. Daha önce yapılan çalışmalarda^[4,5], kondenzasyon polimerizasyonu kullanılarak farklı hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonat monomerinin kondenzasyonundan, oldukça temiz bir yöntem ile çapraz bağlı poli(ortokarbonat)lar sentezlenmiştir. Bu strateji grubumuz tarafından çapraz bağlı poli(ortosilikat) sentezinde ilk defa uygulanmıştır^[6,7].

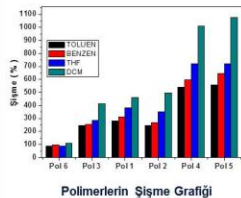
Bu çalışmada; 1,12-Dodekandiol, 1,10-Dekandiol gibi lineer alifatik dioller ile 4,4'-Bis(trietoksil)-1,1'-bifenil kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyona uğratarak çapraz bağlı polimer elde edilmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), benzen, toluen gibi organik solventleri absorblama özellikleri ve diol monomerinin değişiminin polimerlerin özelliklerinde ve absorber olarak kullanımlarındaki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.



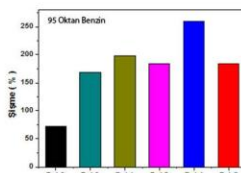
Polimerlerin FTIR Spektrumu



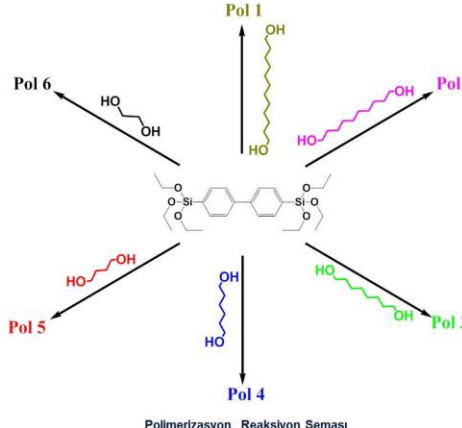
Polimerlerin TGA Termogramı



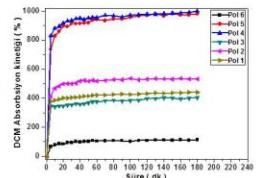
Polimerlerin Şişme Grafiği



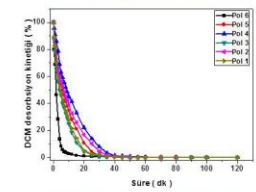
Polimerlerin Benzen Absorblama Kapasitesi



Polimerizasyon Reaksiyon Şeması



Polimerlerin DCM Adsorblama Kinetiği



Polimerlerin DCM Desorblama Kinetiği

SONUÇLAR

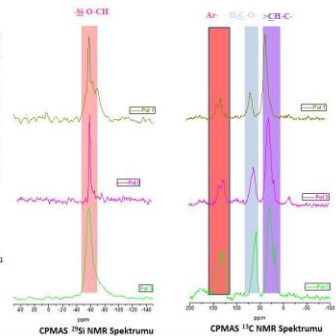
Sentezlenen polimerlerin şişme özellikleri incelendiğinde, en fazla absorblanan solvent DCM'dır. DCM'dan sonra gelen solvent ise THF'dir. Benzen ve toluen için ise kimyasal benzerliklerinden dolayı şişme yüzdeleri birbirlerine yakındır. En fazla solvent absorblayan polimer Pol 5'dir. DCM kullanılarak gerçekleştirilen adsorbsiyon kinetikleri polimer solvent absorblama hızlarının yüksek olduğunu göstermektedir. Polimerler 20 dk gibi kısa bir sürede kapasitelerinin %90'ına ulaşabilmekte ve maksimum kapasitelerine ulaşma süreleri yaklaşık 2 saat olmaktadır. Desorbsiyon kinetikleri göz önüne alındığında, polimerler absorbladıkları solventin neredeyse tamamını 40 dk'da geri bırakmaktadır. Bu çalışmadaki şişme sonuçları en az dört ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır. Dolayısıyla elde edilen sonuçların tutarlı ve tekrar edilebilir olması sentezlenen polimerlerin kullanım fonksiyonunu artırmaktadır. Elde edilen sonuçlara polimerlerin hızlı ve yüksek solvent absorblayabilen organojeller olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Ding L., Li Y., Jia D., Deng J., Yang W., *Carbohydr. Polym.*, 83, 1990-1996, 2011.
2. Jang J., Kim B.-S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 903-913, 2000.
3. Zhou M. H., Cho W. J., *Polym. Int.*, 50, 1193-1200, 2001.
4. Sonmez H. B., Wudl F., *Macromolecules*, 38, 1623-1626, 2005.
5. Sonmez H. B., Karadag K., Onaran G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 121, 3300-3305, 2011.
6. Sonmez H. B., Karadag K., Onaran G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 1182-1189, 2011.
7. Sonmez H. B., Karadag K., Onaran G., *Polym. J.*, 42, 706-710, 2010.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma GYTE BAP-2011-A-08 no'lu BAP projesi tarafından desteklenmektedir.



CPMAS ¹³C NMR Spektrumu

CPMAS ¹³C NMR Spektrumu