

T. C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİETER ESASLI SORBENTLER; SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ŞİŞME ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

İLKER YATI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T. C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİETER ESASLI SORBENTLER;
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ŞİŞME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İLKER YATI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2017

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**POLYETHER BASED SORBENTS;
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
EXAMINATION OF THEIR SWELLING
FEATURES**

İLKER YATI
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2017

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/06/2017 tarih ve 2017/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/12/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İlker Yatı'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. UFUK YILDIZ

ÜYE

: Doç. Dr. FERDA HACİVELİOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. BÜNYAMİN KARAGÖZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. İLKE ANAÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Polimer zincirlerinin kimyasal bağlarla veya fiziksel etkileşimlerle birbirlerine bağlanması sonucu oluşan üç boyutlu yapılara polimerik ağ yapılar denmektedir. Bu ağ yapının içerisine sıvı moleküllerinin yerleşmesi ile ortaya çıkan yapı polimer jel olarak adlandırılmakta ve yapısında katı ve sıvı kısımları bir arada bulundurmaktadır. Polimer jellerin sahip olduğu elastikiyet, dayanıklılık, kimyasal direnç ve çok yüksek miktarlarda sıvı absorblama gibi özellikleri bu malzemelerin endüstriyel ve medikal alanlarda çokça kullanılmasının önünü açmıştır.

Bu tezin amacı doğrultusunda, uzun polimer zincirlerine sahip makromonomerler birbirinden farklı çapraz bağlayıcı ajanlar yardımı ile üç boyutlu ağ yapı haline getirilerek farklı özelliklere sahip sorbentler olarak sentezlenmişlerdir. Sentezlenen sorbentlerin yapısal karakterizasyonları Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), katı hal ^{13}C ve ^{29}Si çapraz polarizasyon-sihirli açılı spin (CPMAS) nükleer manyetik rezonans (NMR) ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılırken, termal özellikleri ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) metotları ile incelendi. Tez kapsamında sentezlenen çapraz bağlayıcı ajanlar ise FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Hazırlanan sorbentler sistematik bir şekilde sentezlenmiş olup, ağ yapısı içerisinde yüksek miktarda solvent hapsedebilme özelliklerine sahiptirler. Sentezlenen sorbentler geniş bir sıcaklık aralığında termal olarak oldukça kararlı bir yapı göstermekle beraber sahip oldukları özelliklerden dolayı absorbladıkları solventleri kolay bir şekilde geri bırakabilir ve tekrar tekrar yeniden kullanılabilirler.

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağlı polimer, sorbent, poli(tetrahidrofuran), yeniden kullanım, makromonomer, absorbsiyon.

SUMMARY

Polymer networks are 3-dimensional structures that compose of various length polymer chains which are connected by chemical bonds. The structure which is formed by solvent molecules placed in the network is named “Polymer Gel” and it contains both solid and liquid segments within its structure. The properties of polymer gels such as elasticity, strength, chemical resistance and remarkable liquid absorbency pave the way for their widely usage in industrial and medical applications.

In scope of this thesis, macromonomers having long polymer chains are utilized as 3-dimensional network by the help of versatile crosslinkers to have sorbents with different properties. Structural characterization of synthesized sorbents was determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), solid state ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR) and elemental analysis, and differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA) were used to investigate their thermal properties. The synthesized crosslinkers in the thesis were characterized by FTIR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Prepared sorbents were synthesized in a systematic manner and they are capable of trapping high amount of solvents within their network structure. While synthesized sorbents have high thermal stability in a wide range of temperature, they can easily desorb absorbed solvents and can be reused repeatedly.

Keywords: Crosslinked polymers, sorbent, poly(tetrahydrofuran), reusability, macromonomer, absorption.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmemde her türlü olanağı sağlayan, gerek bilimsel bilgi birikimi gerekse manevi yönden değerli katkılarıyla kişisel gelişimimde önemli etkileri olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Hayal Bülbül Sönmez'e,

Tez izleme komitesinde yer alan ve tezime olan değerli katkılarıyla Prof. Dr. Niyazi Bıçak, Prof. Dr. Ufuk Yıldız ve Doç. Dr. Ferda Hacıvelioğlu'na,

Tez sürecinde desteklerini esirgemeyen, uzunca bir süre aynı ortamı paylaştığım laboratuvar arkadaşlarım Dr. Köksal Karadağ, Dr. Gülşah Ozan Aydın, Arş. Gör. Soner Kızıl, Rahim Dönmez, Yağmur Tezcan Demirel, Gülay Coşkun, Merve Koranoz ve grubumuzun yeni üyesi Seda Bayraktaroğlu'na,

Tez boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bu zorlu süreç boyunca her türlü sabır ve fedakarlığı gösteren sevgili aileme,

Tezimin bir kısmını 112T023 no.lu 1002 projesi ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ ve KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Petrol, Petrol Türevi Yakıtlar ve Organik Solventlerin Çevre Üzerindeki Etkileri	4
2.2. Petrol, Petrol Türevi Yakıtlar ve Organik Solventlerin Gideriminde Kullanılan Yöntemler	5
2.3. Polietilen Glikol (PEG)	6
2.4. Amfifilik Çapraz Bağlı Polimerler	7
2.5. Politetrahidrofuran (PTHF)	7
2.6. Çapraz Bağlı Polimer ve Polimer Jel Kavramı	9
2.7. Petrol, Petrol Türevi Yakıt ve Organik Solventler İçin Tasarlanan Sorbentlere Örnekler	10
2.8. Denge Şişme Teorisi	13
2.9. Kondenzasyon Polimerizasyonu	14
3. DENEYSEL BÖLÜM	16
3.1. Kullanılan Maddeler	16
3.2. Kullanılan Aletler	18
3.3. Sorbentlerin Sentezlenmesi	18
3.3.1. PEG-ICS Serisi Sorbentlerin Sentezi	20
3.3.1.1. EG-ICS Sorbentinin Sentezi (Model Sorbent)	20
3.3.1.2. PEG 200-ICS Sorbentinin Sentezi	20
3.3.1.3. PEG 600-ICS Sorbentinin Sentezi	21

3.3.1.4. PEG 1000-ICS Sorbentinin Sentezi	21
3.3.1.5. PEG 1500-ICS Sorbentinin Sentezi	22
3.3.1.6. PEG 2000-ICS Sorbentinin Sentezi	22
3.3.1.7. PEG 3000-ICS Sorbentinin Sentezi	23
3.3.1.8. PEG 4000-ICS Sorbentinin Sentezi	23
3.3.2. PTHF-ICS Serisi Sorbentlerin Sentezi	24
3.3.2.1. 1,4-bütandiol-ICS Sorbentinin Sentezi (Model Sorbent)	24
3.3.2.2. PTHF 250-ICS Sorbentinin Sentezi	25
3.3.2.3. PTHF 650-ICS Sorbentinin Sentezi	25
3.3.2.4. PTHF 1000-ICS Sorbentinin Sentezi	25
3.3.2.5. PTHF 1400-ICS Sorbentinin Sentezi	26
3.3.2.6. PTHF 2000-ICS Sorbentinin Sentezi	26
3.3.2.7. PTHF 2900-ICS Sorbentinin Sentezi	27
3.3.3. PTHF-BTESO Serisi Sorbentlerin Sentezi	27
3.3.3.1. PTHF 250-BTESO Sorbentinin Sentezi	27
3.3.3.2. PTHF 650-BTESO Sorbentinin Sentezi	28
3.3.3.3. PTHF 1000-BTESO Sorbentinin Sentezi	28
3.3.3.4. PTHF 1400-BTESO Sorbentinin Sentezi	29
3.3.3.5. PTHF 2000-BTESO Sorbentinin Sentezi	29
3.3.3.6. PTHF 2900-BTESO Sorbentinin Sentezi	29
3.3.4. Etoksisilan Fonksiyonlu Politetrahidrofuran (PTHF) Sentezi	30
3.3.4.1. PTHF'nin 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile Reaksiyonu	30
3.3.5. PTHF Esaslı Makro Çapraz Bağlayıcı Sentezi	31
3.3.6. PTHF-PTHF Serisi Sorbentlerin Sentezi	33
3.3.6.1. MC 250-PTHF 250 Sorbentinin Sentezi	34
3.3.6.2. MC 650-PTHF 650 Sorbentinin Sentezi	34
3.3.6.3. MC 1000-PTHF 1000 Sorbentinin Sentezi	35
3.3.6.4. MC 1400-PTHF 1400 Sorbentinin Sentezi	36
3.3.6.5. MC 2000-PTHF 2000 Sorbentinin Sentezi	36
3.3.6.6. MC 2900-PTHF 2900 Sorbentinin Sentezi	37
3.4. Sorbentlerin Solvent Etkileşim Özelliklerinin Tespiti	37
3.4.1. Çözünür Fraksiyonların (ÇF) Sorbent Yapısından Giderimi	37
3.4.2. Sorbentlerin Solvent Absorbsiyon Testi	38
3.4.3. Sorbentlerin Solvent Absorblama Kinetikleri	39

3.4.4. Sorbentlerin Desorbsiyon Kinetiği	40
3.4.5. Sorbentlerin Su Yüzeyinden Organik Solvent Absorbsiyonu	41
3.4.6. Sorbentlerin Yeniden Kullanımı	41
4. DENEYSEL BULGULAR	42
4.1. Sorbentlerin Karakterizasyonları ve Absorbsiyon Özellikleri	42
4.1.1. PEG-ICS Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonları	42
4.1.1.1. EG-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu (Model Sorbent)	42
4.1.1.2. PEG 200-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	44
4.1.1.3. PEG 600-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	47
4.1.1.4. PEG 1000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	49
4.1.1.5. PEG 1500-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	52
4.1.1.6. PEG 2000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	54
4.1.1.7. PEG 3000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	57
4.1.1.8. PEG 4000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	59
4.1.2. PEG-ICS Serisi Sorbentlerin Solvent Absorblama Özellikleri	61
4.1.2.1. EG-ICS Model Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	62
4.1.2.2. PEG 200-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	62
4.1.2.3. PEG 600-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	64
4.1.2.4. PEG 1000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	66
4.1.2.5. PEG 1500-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	67
4.1.2.6. PEG 2000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	69
4.1.2.7. PEG 3000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	70
4.1.2.8. PEG 4000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	72
4.1.3. PTHF-ICS Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonları	74
4.1.3.1. 1,4-Bütandiol-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu (Model Sorbent)	74
4.1.3.2. PTHF 250-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	76
4.1.3.3. PTHF 650-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	78
4.1.3.4. PTHF 1000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	80
4.1.3.5. PTHF 1400-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	83
4.1.3.6. PTHF 2000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	85
4.1.3.7. PTHF 2900-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	87
4.1.4. PTHF-ICS Serisi Sorbentlerin Absorbsiyon Özellikleri	90
4.1.4.1. 1,4-Bütandiol-ICS Model Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	90
4.1.4.2. PTHF 250-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	91

4.1.4.3. PTHF 650-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	92
4.1.4.4. PTHF 1000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	94
4.1.4.5. PTHF 1400-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	96
4.1.4.6. PTHF 2000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	97
4.1.4.7. PTHF 2900-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	99
4.1.5. PTHF-BTESO Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonu	101
4.1.5.1. PTHF 250-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	101
4.1.5.2. PTHF 650-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	103
4.1.5.3. PTHF 1000-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	105
4.1.5.4. PTHF 1400-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	108
4.1.5.5. PTHF 2000-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	110
4.1.5.6. PTHF 2900-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	112
4.1.6. PTHF-BTESO Serisi Sorbentlerin Absorbsiyon Özellikleri	114
4.1.6.1. PTHF-BTESO Sorbentlerinin Solvent Absorblama Özellikleri	115
4.1.6.2. PTHF 2000-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	117
4.1.7. Sentezlenen Makro Çapraz Bağlayıcıların Karakterizasyonu	118
4.1.7.1. Sentezlenen Makro Çapraz Bağlayıcıların FTIR Spektrumları	119
4.1.7.2. MC 250'nin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları	120
4.1.7.3. MC 650'nin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları	121
4.1.7.4. MC 1000'in ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları	121
4.1.7.5. MC 1400'ün ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları	123
4.1.7.6. MC 2000'in ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları	124
4.1.7.7. MC 2900'ün ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları	125
4.1.8. PTHF-PTHF Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonu	126
4.1.8.1. MC 250-PTHF 250 Sorbentinin Karakterizasyonu	126
4.1.8.2. MC 650-PTHF 650 Sorbentinin Karakterizasyonu	129
4.1.8.3. MC 1000-PTHF 1000 Sorbentinin Karakterizasyonu	131
4.1.8.4. MC 1400-PTHF 1400 Sorbentinin Karakterizasyonu	133
4.1.8.5. MC 2000-PTHF 2000 Sorbentinin Karakterizasyonu	136
4.1.8.6. MC 2900-PTHF 2900 Sorbentinin Karakterizasyonu	139
4.1.9. PTHF-PTHF Serisi Sorbentlerin Absorbsiyon Özellikleri	141
4.1.9.1. MC 250-PTHF 250 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	142
4.1.9.2. MC 650-PTHF 650 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	143
4.1.9.3. MC 1000-PTHF 1000 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	145

4.1.9.4. MC 1400-PTHF 1400 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	146
4.1.9.5. MC 2000-PTHF 2000 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	149
4.1.9.6. MC 2900-PTHF 2900 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	150
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	152
5.1. PEG-ICS Serisi Sorbentler	152
5.2. PTHF-ICS Serisi Sorbentler	163
5.3. PTHF-BTESO Serisi Sorbentler	175
5.4. PTHF-PTHF Serisi Sorbentler	184
KAYNAKLAR	199
ÖZGEÇMİŞ	206
EKLER	207

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

μ	: Kimyasal potansiyel
T	: Mutlak sıcaklık
V	: Hacim
δ	: Solvent ile ağ yapı arasındaki etkileşim parametresi
γ_i	: Ağ yapı parametresi
W_o	: Ekstraksiyon öncesi sorbent ağırlığı
W	: Ekstraksiyon sonrası sorbent ağırlığı
W_s	: Solvent absorblamış sorbentin ağırlığı
W_d	: Kuru sorbent ağırlığı
k	: Absorbsiyon kinetik sabiti
t	: Zaman
Q_t	: t anındaki sorbentin absorbsiyon yüzdesi
Q_{max}	: Sorbentin denge absorbsiyon yüzdesi
BTESO	: 1,8-Bis(trietoksisilil) oktan
BTEX	: Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen solventleri
CPMAS	: Çapraz polarizasyon-sihirli açılı spin
χ_F	: Çözünür fraksiyon
DABCO	: 1,4-Diazabisiklo[2.2.2]oktan (Trietilendiamin)
DCM	: Diklorometan
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EGDA	: Etilen glikol diakrilat
EGDMA	: Etilen dimetakrilat
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
ICS	: Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanurat
MA	: Maleik anhidrit
MC	: Makro çapraz bağlayıcı
MTBE	: Tersiyer bütül metil eter
NMR	: Nükleer manyetik rezonans

OC	: Okten
OH	: Oksijen ve hidrojen atomlarından oluşan fonksiyonel grup, hidroksil grubu
OPEC	: Petrol İhraç Eden Ülkeler Birliği
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PEG	: Poli(etilen glikol)
PTHF	: Poli(tetrahidrofuran)
TD	: Tetradesen
TGA	: Termal gravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Polietilen glikol (PEG) polimerinin genel sentez reaksiyonu.	7
2.2:	Amfifilik çapraz bağlı polimerin genel gösterimi.	7
2.3:	Politetrahidrofuran polimerinin genel sentez reaksiyonu.	8
2.4:	Polimer zincirlerinin çeşitli fiziksel yapıları.	9
2.5:	AA ve AABB tipi kondenzasyon polimerizasyonu.	15
2.6:	Diol ile etoksi grupları arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu.	15
3.1:	Tez kapsamında sentezlenen sorbentlerin genel reaksiyon şeması.	19
3.2:	EG-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	20
3.3:	PEG 200-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	21
3.4:	PEG 600-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	21
3.5:	PEG 1000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	22
3.6:	PEG 1500-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	22
3.7:	PEG 2000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	23
3.8:	PEG 3000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	23
3.9:	PEG 4000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	24
3.10:	1,4-bütandiol-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	24
3.11:	PTHF 250-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	25
3.12:	PTHF 650-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	25
3.13:	PTHF 1000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	26
3.14:	PTHF 1400-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	26
3.15:	PTHF 2000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	26
3.16:	PTHF 2900-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.	27
3.17:	PTHF 250-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.	27
3.18:	PTHF 650-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.	28
3.19:	PTHF 1000-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.	28
3.20:	PTHF 1400-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.	29
3.21:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.	29
3.22:	PTHF 2900-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.	30
3.23:	Tipik ürethan reaksiyonu.	30
3.24:	3-(trietoksisilil) propil izosiyanatın moleküler yapısı.	31

3.25:	Üretan reaksiyon mekanizması.	32
3.26:	PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcıların genel reaksiyon şeması.	33
3.27:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin genel reaksiyon şeması.	34
3.28:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin genel reaksiyon şeması.	35
3.29:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin genel reaksiyon şeması.	35
3.30:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin genel reaksiyon şeması.	36
3.31:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin genel reaksiyon şeması.	36
3.32:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin genel reaksiyon şeması.	37
4.1:	EG-ICS model sorbentinin FTIR spektrumu.	43
4.2:	EG-ICS model sorbentinin TGA termogramı.	43
4.3:	EG-ICS model sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	44
4.4:	EG-ICS model sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	44
4.5:	PEG 200-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	45
4.6:	PEG 200-ICS sorbentinin TGA termogramı.	45
4.7:	PEG 200-ICS sorbentinin DSC termogramı.	46
4.8:	PEG 200-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	46
4.9:	PEG 200-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	47
4.10:	PEG 600-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	47
4.11:	PEG 600-ICS sorbentinin TGA termogramı.	48
4.12:	PEG 600-ICS sorbentinin DSC termogramı.	48
4.13:	PEG 600-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	49
4.14:	PEG 600-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	49
4.15:	PEG 1000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	50
4.16:	PEG 1000-ICS sorbentinin TGA termogramı.	50
4.17:	PEG 1000-ICS sorbentinin DSC termogramı.	51
4.18:	PEG 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	51
4.19:	PEG 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	52
4.20:	PEG 1500-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	52
4.21:	PEG 1500-ICS sorbentinin TGA termogramı.	53
4.22:	PEG 1500-ICS sorbentinin DSC termogramı.	53
4.23:	PEG 1500-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	54
4.24:	PEG 1500-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	54
4.25:	PEG 2000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	55
4.26:	PEG 2000-ICS sorbentinin TGA termogramı.	55

4.27:	PEG 2000-ICS sorbentinin DSC termogramı.	56
4.28:	PEG 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	56
4.29:	PEG 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	56
4.30:	PEG 3000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	57
4.31:	PEG 3000-ICS sorbentinin TGA termogramı.	57
4.32:	PEG 3000-ICS sorbentinin DSC termogramı.	58
4.33:	PEG 3000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	58
4.34:	PEG 3000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	59
4.35:	PEG 4000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	59
4.36:	PEG 4000-ICS sorbentinin TGA termogramı.	60
4.37:	PEG 4000-ICS sorbentinin DSC termogramı.	60
4.38:	PEG 4000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	61
4.39:	PEG 4000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	61
4.40:	EG-ICS model sorbentinin a) DCM absorbsiyon grafiği, b) DCM desorbsiyon grafiği.	62
4.41:	PEG 200-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	62
4.42:	PEG 200-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	63
4.43:	PEG 200-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	64
4.44:	PEG 600-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	64
4.45:	PEG 600-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	65
4.46:	PEG 600-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	65
4.47:	PEG 1000-ICS sorbentinin absorbsiyon özellikleri.	66
4.48:	PEG 1000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	66
4.49:	PEG 1000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	67
4.50:	PEG 1500-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	67
4.51:	PEG 1500-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	68
4.52:	PEG 1500-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	68
4.53:	PEG 2000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	69
4.54:	PEG 2000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	70
4.55:	PEG 2000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	70
4. 56:	PEG 3000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	71
4.57:	PEG 3000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	71
4.58:	PEG 3000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	72
4.59:	PEG 4000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	72

4.60:	PEG 4000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	73
4.61:	PEG 4000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	73
4.62:	1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	74
4.63:	1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin TGA termogramı.	75
4.64:	1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	75
4.65:	1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	76
4.66:	PTHF 250-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	76
4.67:	PTHF 250-ICS sorbentinin TGA termogramı.	77
4.68:	PTHF 250-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	77
4.69:	PTHF 250-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	78
4.70:	PTHF 650-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	78
4.71:	PTHF 650-ICS sorbentinin TGA termogramı.	79
4.72:	PTHF 650-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	79
4.73:	PTHF 650-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	80
4.74:	PTHF 1000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	80
4.75:	PTHF 1000-ICS sorbentinin TGA termogramı.	81
4.76:	PTHF 1000-ICS sorbentinin DSC termogramı.	81
4.77:	PTHF 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	82
4.78:	PTHF 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	82
4.79:	PTHF 1400-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	83
4.80:	PTHF 1400-ICS sorbentinin TGA termogramı.	83
4.81:	PTHF 1400-ICS sorbentinin DSC termogramı.	84
4.82:	PTHF 1400-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	84
4.83:	PTHF 1400-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	85
4.84:	PTHF 2000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	85
4.85:	PTHF 2000-ICS sorbentinin TGA termogramı.	86
4.86:	PTHF 2000-ICS sorbentinin DSC termogramı.	86
4.87:	PTHF 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	87
4.88:	PTHF 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	87
4.89:	PTHF 2900-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	88
4.90:	PTHF 2900-ICS sorbentinin TGA termogramı.	88
4.91:	PTHF 2900-ICS sorbentinin DSC termogramı.	89
4.92:	PTHF 2900-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	89
4.93:	PTHF 2900-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	90

4.94:	1,4-Bütandiol-ICS model sorbentinin absorbsiyon grafiği.	90
4.95:	PTHF 250-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	91
4.96:	PTHF 250-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	92
4.97:	PTHF 250-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	92
4.98:	PTHF 650-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	93
4.99:	PTHF 650-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	93
4.100:	PTHF 650-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	94
4.101:	PTHF 1000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	94
4.102:	PTHF 1000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	95
4.103:	PTHF 1000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	95
4.104:	PTHF 1400-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	96
4.105:	PTHF 1400-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	96
4.106:	PTHF 1400-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	97
4.107:	PTHF 2000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	98
4.108:	PTHF 2000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	98
4.109:	PTHF 2000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	99
4.110:	PTHF 2900-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.	99
4.111:	PTHF 2900-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	100
4.112:	PTHF 2900-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	100
4.113:	PTHF 250-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	101
4.114:	PTHF 250-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	102
4.115:	PTHF 250-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	102
4.116:	PTHF 250-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	103
4.117:	PTHF 650-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	103
4.118:	PTHF 650-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	104
4.119:	PTHF 650-BTESO sorbentinin DSC termogramı.	104
4.120:	PTHF 650-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	105
4.121:	PTHF 650-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	105
4.122:	PTHF 1000-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	106
4.123:	PTHF 1000-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	106
4.124:	PTHF 1000-BTESO sorbentinin DSC termogramı.	106
4.125:	PTHF 1000-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	107
4.126:	PTHF 1000-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	107

4.127:	PTHF 1400-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	108
4.128:	PTHF 1400-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	108
4.129:	PTHF 1400-BTESO sorbentinin DSC termogramı.	109
4.130:	PTHF 1400-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	109
4.131:	PTHF 1400-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	110
4.132:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	110
4.133:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	111
4.134:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin DSC termogramı.	111
4.135:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	112
4.136:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	112
4.137:	PTHF 2900-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	112
4.138:	PTHF 2900-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	113
4.139:	PTHF 2900-BTESO sorbentinin DSC termogramı.	113
4.140:	PTHF 2900-BTESO sorbentinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	114
4.141:	PTHF 2900-BTESO sorbentinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	114
4.142:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin DCM absorpsiyon grafiği.	115
4.143:	PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM absorpsiyon kinetikleri.	116
4.144:	PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM desorpsiyon kinetikleri.	116
4.145:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin absorpsiyon grafiği.	117
4.146:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.	118
4.147:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.	118
4.148:	Sentezlenen makro çapraz bağlayıcılara ve kullanılan çıkış maddelerine ait toplu FTIR spektrumu.	119
4.149:	MC 250 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.	120
4.150:	MC 250 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.	120
4.151:	MC 650 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.	121
4.152:	MC 650 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.	122
4.153:	MC 1000 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.	122
4.154:	MC 1000 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.	123
4.155:	MC 1400 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.	123
4.156:	MC 1400 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.	124
4.157:	MC 2000 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.	124

4.158 :	MC 2000 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.	125
4.159:	MC 2900 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.	125
4.160:	MC 2900 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.	126
4.161:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin FTIR spektrumu.	127
4.162:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin TGA termogramı.	127
4.163:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	128
4.164:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	128
4.165:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin FTIR spektrumu.	129
4.166:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin TGA termogramı.	129
4.167:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin DSC termogramı.	130
4.168:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	130
4.169:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	131
4.170:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin FTIR spektrumu.	131
4.171:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin TGA termogramı.	132
4.172:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DSC termogramı.	132
4.173:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	133
4.174:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	134
4.175:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin FTIR spektrumu.	134
4.176:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin TGA termogramı.	135
4.177:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin DSC termogramı.	135
4.178:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	136
4.179:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	136
4.180:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin FTIR spektrumu.	137
4.181:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin TGA termogramı.	137
4.182:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin DSC termogramı.	138
4.183:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	138
4.184:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	139
4.185:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin FTIR spektrumu.	139

4.186:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin TGA termogramı.	140
4.187:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DSC termogramı.	140
4.188:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	141
4.189:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	141
4.190:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin absorbsiyon grafiği.	142
4.191:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	143
4.192:	MC 250-PTHF 250 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	143
4.193:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin absorbsiyon grafiği.	144
4.194:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	144
4.195:	MC 650-PTHF 650 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	145
4.196:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin absorbsiyon grafiği.	145
4.197:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	146
4.198:	MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	147
4.199:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin absorbsiyon grafiği.	147
4.200:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	148
4.201:	MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	148
4.202:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin absorbsiyon grafiği.	149
4.203:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	149
4.204:	MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	150
4.205:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin absorbsiyon grafiği.	150
4.206:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.	151
4.207:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.	151
5.1:	PEG-ICS sorbentlerinin genel reaksiyon şeması.	152
5.2:	PEG-ICS sorbentlerine ait toplu FTIR spektrumu.	153
5.3:	PEG-ICS sorbentlerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	154
5.4:	PEG-ICS sorbentlerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	154
5.5:	PEG-ICS sorbentlerinin toplu TGA termogramı.	155
5.6:	PEG-ICS sorbentlerinin toplu DSC termogramı.	155
5.7:	PEG-ICS sorbentlerinin toplu absorbsiyon grafiği.	156
5.8:	PEG-ICS sorbentlerinin toplu DCM absorbsiyon grafiği.	157
5.9:	PEG-ICS sorbentlerinin toplu DCM desorbsiyon grafiği.	158
5.10:	PEG-ICS sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği.	158

5.11:	PEG-ICS sorbentleri için partikül içi difüzyon (IPD) eğrileri	159
5.12:	PEG 2000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyonuna reaksiyon süresinin etkisi.	161
5.13:	PEG-ICS sorbentlerinin destile su absorpsiyon grafiği.	162
5.14:	PTHF-ICS esaslı sorbentlerin genel reaksiyon şeması.	163
5.15:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu FTIR spektrumu.	164
5.16:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu TGA termogramı.	165
5.17:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DSC termogramı.	165
5.18:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	166
5.19:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	167
5.20:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu absorpsiyon grafiği.	167
5.21:	PTHF-ICS VE PEG-ICS sorbentlerinin karşılaştırılması.	168
5.22:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DCM absorpsiyonu.	169
5.23:	PTHF-ICS sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği.	169
5.24:	PTHF-ICS sorbentleri için partikül içi difüzyon (IPD) eğrileri	170
5.25:	PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DCM desorpsiyonu.	171
5.26:	PTHF 2900-ICS sorbentinin yeniden kullanım grafiği.	172
5.27:	PTHF 2900-ICS sorbentinin farklı solventlerdeki absorpsiyonlarına ait fotoğraflar.	172
5.28:	PTHF 2900-ICS sorbentinin su üzerinden toluen absorpsiyonu.	173
5.29:	PTHF 2000-ICS sorbentinin su ve organik sıvılar içerisindeki dayanımı.	174
5.30:	PTHF 2000-ICS sorbentinin su ve organik sıvılardaki uzun süreli dayanım testleri öncesi ve sonrası için FTIR spektrumları.	175
5.31:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin genel reaksiyon şeması.	176
5.32:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu FTIR spektrumu.	176
5.33:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	177
5.34:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	177
5.35:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu TGA termogramı.	178
5.36:	PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu DSC termogramı.	178
5.37:	PTHF-BTESO sorbentlerinin toplu DCM absorpsiyonu.	179
5.38:	PTHF-BTESO sorbentleri için zamana karşı t/Q_t grafiği	180

5.39:	PTHF-BTESO sorbentleri için partikül içi difüzyon (IPD) eğrileri	181
5.40:	PTHF-BTESO sorbentlerinin toplu DCM desorbsiyonu.	182
5.41:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin solvent absorbsiyonu.	182
5.42:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin farklı sular ve su/benzen karışımındaki absorbsiyon değerleri.	183
5.43:	PTHF 2000-BTESO sorbentinin farklı sulardaki absorbsiyonundan sonra elde edilen FTIR spektrumları.	183
5.44:	PTHF-BTESO ve PTHF-ICS sorbentlerinin absorbsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	184
5.45:	Sentezlenen makro çapraz bağlayıcıların toplu ^1H NMR spektrumu.	185
5.46:	Sentezlenen makro çapraz bağlayıcıların toplu ^{13}C NMR spektrumu.	186
5.47:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin genel reaksiyon şeması.	186
5.48:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu FTIR spektrumu.	187
5.49:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	187
5.50:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	188
5.51:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu TGA termogramı.	188
5.52:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu DSC termogramı.	189
5.53:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu absorbsiyon grafiği.	191
5.54:	PTHF esaslı sorbent serilerinin karşılaştırılması.	191
5.55:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu DCM absorbsiyonu.	192
5.56:	PTHF-PTHF sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği.	192
5.57:	PTHF-PTHF sorbentleri için partikül içi difüzyon eğrileri.	193
5.58:	PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu DCM desorbsiyonu.	194
5.59:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM'deki yeniden kullanımı.	195
5.60:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin MTBE'deki yeniden kullanımı.	195
5.61:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin farklı sular ve su/benzen karışımındaki absorbsiyon değerleri.	196
5.62:	MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin farklı sulardaki absorbsiyonundan sonra elde edilen FTIR spektrumları.	197

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Polimerik jellerin sınıflandırılması	10
3.1: Kullanılan kimyasal maddelerin genel özellikleri	16
3.2: Absorbsiyon testinde kullanılan solventlerin genel özellikleri	17
3.3: Absorbsiyon testlerinde kullanılan yakıtların genel özellikleri	17
3.4: PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcıların sentezine ait deneysel veriler	33
5.1: PEG-ICS sorbentlerinin II. dereceden kinetik parametreleri.	159
5.2: PEG-ICS sorbentlerine ait IPD kinetik parametreleri.	160
5.3: PEG 2000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi.	160
5.4: PTHF-ICS sorbentlerine ait II. dereceden kinetik parametreler.	170
5.5: PTHF-ICS sorbentlerine ait IPD kinetik parametreleri	170
5.6: PTHF-BTESO sorbentlerine ait II. dereceden kinetik parametreler.	180
5.7: PTHF-BTESO sorbentlerine ait IPD kinetik parametreleri.	181
5.8: PTHF-PTHF sorbentlerine ait II. dereceden kinetik parametreler.	192
5.9: PTHF-PTHF sorbentlerinin IPD kinetik parametreleri.	193
5.10: Tez kapsamında sentezlenen sorbentlerin literatürdeki benzerleri ile karşılaştırılması.	197

1. GİRİŞ

Modern endüstriyel dünyada kullanılan birçok kimyasal ve sentetik polimer için ham madde kaynağı olan petrol, aynı zamanda en önemli enerji kaynaklarından biridir. Dünya her ne kadar temiz enerji kaynaklarına doğru bir yönelim gösterse de yıllık petrol üretimi hala çok büyük miktarlara ulaşmaktadır. Petrol İhraç Eden Ülkeler Birliğinin (OPEC) Nisan 2017 yılı verilerine göre dünyadaki toplam petrol üretimi günlük 64 milyon varil olarak rapor edilmektedir. Petrol arama çalışmaları, üretim ve taşıma süreçleri sırasında petrolün çevreye sızması veya dökülmesi gibi büyük riskler her zaman için ortaya çıkabilmekte ve çevresel felaketlerin önünü açabilmektedir. Sadece ham petrol değil endüstride birçok farklı işlevde kullanılan petrol türevi organik solventler de çevreye yayıldıklarında istenmeyen çevresel felaketlere sebep olmaktadır. Petrol ve petrol türevi organik solventlerin denizlere, yer altı ve yer üstü sulara yayılmaları bu bölgelerdeki canlı hayatını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Bununla beraber, bu gibi sızıntıların ve dökülmelerin temiz su kaynaklarına ulaşması insanların yaşam kalitesini azaltmakta ve ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Petrol ve petrol türevi organik solventler sadece sulu ortamlara değil karasal alanlara da yayıldıklarında aynı yıkıcı etkileri göstermektedirler. Bu sızıntı ve dökülmeler tarım alanlarının verimliliğini düşürebilmekte, verimli araziler artık ekilemez duruma gelebilmektedir. Bu istenmeyen sızıntılar ve dökülmeler insan sağlığı, canlı hayatı gibi faktörleri etkilemesinin yanında ekonomik olarak da büyük bir kayba yol açmaktadır. Dolayısıyla, petrol ve petrol türevi organik solventlerin çevreye yayılmasının önlenmesi, yayıldıklarında ise etkin bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması önemle üzerinde durulması gereken konuların başında gelmektedir.

Petrol ve petrol türevi organik sıvıların çevreye -özellikle sulara- karışması ile ortaya çıkan kirliliğin temizlenmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel veya biyolojik işlemler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Uygulanan bu yöntemlere örnek vermek gerekirse, özellikle su yüzeyinde birikerek bir katman “oil slick” oluşturan petrolün veya petrol türevli organik sıvıların yüzer bariyerler ile çevrilip mekanik olarak toplanması, çeşitli çöktürücü ajanlar yardımı ile petrolün suyun dibine çöktürülmesi, yine su yüzeyindeki petrolün kontrollü bir şekilde yakılması, bakteriler yardımı ile hidrokarbonların parçalanması işlemiyle temizleme ve petrol veya organik solventlerin sorbentlere emdirilerek ortamdan uzaklaştırılması

gibi temizleme yöntemlerinden bahsedilebilir. Bu yöntemlerin her birinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin su yüzeyinde petrolün yakılması işlemi sırasında ortaya çıkan duman ikinci bir kirlilik yaratmaktadır. Bakterilerin kullanıldığı yöntemler genelde uzun süreli uygulamalar gerektirmektedir. Bu temizleme yöntemleri arasında sorbent kullanımı etkinlik, pratiklik ve hız anlamında diğer yöntemlere göre daha ön plana çıkmaktadır. Kullanılan sorbentler doğal veya sentetik birçok farklı malzemeden elde edilebilmektedir.

Petrol ve petrol türevi organik solventler için ideal bir sorbentin bazı özelliklere sahip olması istenmektedir. Bu özellikler, a) yüksek absorpsiyon kapasitesi, b) hızlı absorpsiyon oranı, c) yeniden kullanılabilir olması, d) absorpsiyon öncesi ve sonrası su yüzeyinde batmadan kalabilmesi olarak sıralanabilir. Bu özelliklere sahip sorbentlerin elde edilmesinde kullanılacak en iyi yöntem çapraz bağlı polimerlerin sentezlenmesidir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar, farklı özelliklerde çapraz bağlı polimerlerin sentezlenmesini ve bu çapraz bağlı polimerlerin petrol, petrol türevi yakıtlar ve organik solventlerin yayıldıkları ortamdan temizlenmesi amacıyla sorbent olarak kullanımlarının incelenmesini içermektedir.

Bu tez kapsamında dört farklı seri sorbent sentezlenmiştir. İlk seri, her iki ucunda hidroksil fonksiyonu bulunduran farklı molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol (PEG) polimerlerinin dokuz tane metoksisilan fonksiyonel grubuna sahip tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanurat (ICS) çapraz bağlayıcı ajanı ile polikondenzasyonundan sentezlendi. İkinci seri ise, poli(etilen glikol) (PEG) polimerleri yerine hidrofobik karakteri daha yüksek olan hidroksil fonksiyonlu farklı molekül ağırlıklarındaki poli(tetrahidrofuran) (PTHF) polimerleri ile ICS çapraz bağlayıcı ajanı arasındaki polikondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edildi. Sorbentlerin üçüncü serisi, hidroksil fonksiyonlu farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF polimerlerinin 1,8-Bis(trietoksisilil) oktan (BTESO) çapraz bağlayıcı ajanı ile oluşturdukları polikondenzasyon reaksiyonları üzerinden sentezlendi. Dördüncü seri sorbentlerin sentezi PTHF-PTHF esaslı bir ağ yapısı elde etmek amacıyla gerçekleştirildi. Bunun için, öncelikle farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF polimerlerinin zincir uçlarındaki hidroksil grupları 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile reaksiyona sokularak zincir uçlarında altı tane etoksisilan grubu bulunduran PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcılar sentezlenmiştir. Daha sonra, sentezlenen her bir makro çapraz bağlayıcı ajan uç gruplarında hidroksil grupları bulunduran farklı

moleköl ağırlıklarındaki PTHF polimerleri ile polikondenzasyona uğratarak dördüncü seri sorbentlerin sentezi tamamlanmıştır.

Sentezlenen tüm sorbentlerin ideal sorbent olarak gerekli özellikleri karşılayıp karşılamadığı, gerçekleştirilen absorpsiyon testleri, absorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri ve yeniden kullanım testleri ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin hem kendi içlerinde hem de benzerleri ile karşılaştırılmasıyla literatürdeki yeri belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ ve KURAMSAL TEMELLER

2.1. Petrol, Petrol Türevi Yakıtlar ve Organik Solventlerin Çevre Üzerindeki Etkileri

Petrol, endüstriyel toplum için bir gereklilik olduğu kadar, halihazırdaki yaşam tarzımızın sürekliliği için de önemli bir faktördür. Dünya genelinde kullanılan enerjinin büyük bir bölümü petrol ve petrol ürünlerinin çokça tüketildiği ulaşım alanında harcanmaktadır. Enerji kullanımındaki eğilimlere bakıldığında gelecekte petrol ve petrol ürünlerinin kullanımlarının fazla bir düşüş yaşamayacağı muhtemeldir. Petrol ve petrol türevleri gelecekte de hâlâ ihtiyaç duyulacak plastikler, gübre ve kimyasal hammaddeler gibi hayati ürünlerin üretiminde sanayi tarafından kullanılmaktadır.

Dünya genelinde petrol ve petrol türevli ürünlerin üretim ve tüketimi artmaya devam ettikçe, buna bağlı olarak ortaya çıkan petrol sızıntısı ve ani petrol dökülmeleri gibi ciddi tehditler de artmaya devam edecektir. Petrolün üreticiden tüketiciye ulaşması tankerler, petrol boru hatları, petrol gemileri ve yük trenleri gibi birçok farklı yollar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yollar boyunca petrol ve petrol türevli ürünler iletim noktaları, terminaller ve rafinerilerde depolanmaktadır. Tüm bu ulaşım ve depolama basamaklarında da kazaların meydana gelmesi kaçınılmazdır [1].

Petrol içerisinde benzen, toluen, etil benzen, ksilen gibi toksik uçucu bileşikler ile organik asitler, fenoller, aromatik hidrokarbonlar gibi kimyasalları barındırmaktadır. Ayrıca tersiyer bütil metil eter (MTBE), diklorometan (DCM) gibi ilaç, petrol, tekstil gibi alanlarda kullanılan birçok organik solvent toksik etki göstermektedir [2-4]. Petrol ve petrol türevli ürünler sulara ya da karasal alanlara yayıldıklarında hem saldıkları uçucu bileşikler ile atmosferi kirletirken, hem de temiz yer altı ve yer üstü sularına sızarak bu alanların kirlenmesine, özellikle içme sularının kalitesinin bozulmasına yol açmaktadır. Ayrıca petrol ve petrol türevi ürünlerin çevreye yayılması deniz canlıları, kuşlar, memeliler gibi hayvanlar ile insanlar için de ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu yayılmalar sadece sağlık açısından riskli değil, aynı zamanda büyük ekonomik kayıplara da neden olabilmektedir [1, 5-7]. Petrolden elde edilen katma değeri yüksek solventler ve yakıtların da çevreye karışması ekonomik zararlara da yol açabilmektedir. Ani petrol ve petrol türevi yakıt ve solvent

yayılmalarına karşı önlem alınması ve çevreye yayıldıkları takdirde etkin ve hızlı bir şekilde yayıldıkları ortamdan uzaklaştırılmaları büyük bir önem arz etmektedir.

2.2. Petrol, Petrol Türevi Yakıtlar ve Organik Solventlerin Gideriminde Kullanılan Yöntemler

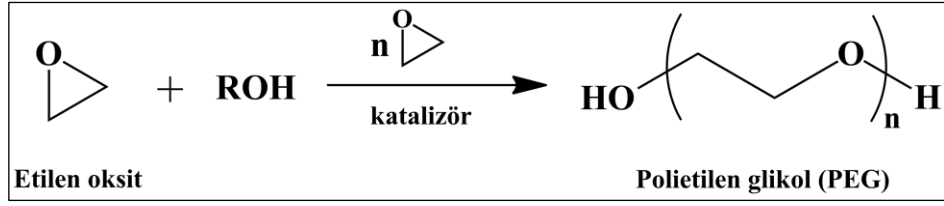
Petrol ve petrol türevi yakıtların ve ürünlerin yayıldıkları ortamdan temizlenmesi için birtakım metotlar geliştirilmiştir. “Booms” ve “Skimmers” yöntemleri sırasıyla sulara yayılan petrolün geniş alanlara dağılmasının engellenmesi ve petrolün su yüzeyinden mekanik yollarla toplanması amacıyla kullanılmaktadır. Yerinde yakma yöntemi petrolün yayıldığı ortamda yakılması ile gerçekleştirilmektedir. Fakat bu yöntem, petrolün tutuşturulması için yayılan petrolün su yüzeyinde belli bir kalınlıkta olması gerekliliği ve tutuştuktan sonra da ortaya çıkan toksik dumanın atmosferi kirletmesi gibi dezavantajları barındırmaktadır. Bir başka yöntem kimyasal dağıtıcılar yardımıyla petrolün su üzerinde dağılmasını sağlamaktır. Bu yöntem özellikle petrol yayılmasının hassas kıyı kesimleri ve kuş kolonileri gibi faktörleri tehdit ettiğinde tercih edilebilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı olarak ise fazla etkili olmayışı ve kullanılan kimyasalların toksik oluşu gösterilebilir. Bir başka yöntem jelleştirme ajanlarının kullanılmasıdır. Jelleştirme ajanları iki veya daha fazla çapraz bağlı molekülden oluşan veya molekülleri birbirine bağlamaya yarayan polimerizasyon katalizörü içeren materyallerdir. Bu ajanlar su üzerindeki petrol tabakasını katı bir forma dönüştürerek toplanmasını kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Jelleştirme ajanları petrolün geri kazanılmasını zorlaştırmaları ve uygulama için çok fazla miktarda ürün kullanımına ihtiyaç duymaları açısından dezavantajlıdır. Bakteriler yardımı ile petrolün ayrıştırılması bir diğer yöntemdir. Fakat bu yöntemin uygulamaları haftalar hatta yıllar alabilmektedir. Karasal alanların temizliği genellikle vakum, mekanik uzaklaştırma, kimyasal temizleme ajanları veya sorbentler yardımı ile yapılmaktadır. Bir diğer yöntem, petrolün sorbentlere emdirilerek ortamdan uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Burada kullanılan sorbentler sentetik (plastikler), doğal (yosunlar) veya inorganik (kil) malzemelerden oluşabilmektedir [1, 8-20]. Kullanılan bu yöntemler arasında sorbent kullanımı yüksek temizleme etkinliği, maliyet ve uygulama kolaylığı bakımından ön plana çıkmaktadır. Tekrar tekrar kullanılabilen sorbentler tüm bu avantajları ekonomik yönden bir adım öne taşımaktadır.

Petrol ve petrol türevi ürünler ile etkileştiğinde çözünmeyen, etkin bir sorbent sentezleme yönteminin çapraz bağlı polimerler sentezlemek olduğu bilinmektedir [21]. Petrol ve petrol türevi yakıtlar ve organik solventler için tasarlanan sorbentlerden beklenen birtakım özellikler bulunmaktadır. Bunlar, hidrofobiklik, yüksek absorpsiyon kapasitesi, hızlı absorpsiyon, yeniden kullanılabilirlik, düşük maliyet ve toksik özellikler göstermeme ve su yüzeyinde kalabilme gibi özelliklerdir [22].

Bu tez çalışması kapsamında, petrol ve petrol türevi yakıtlar ve organik solventler için birer sorbent olarak kullanılabilecek çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin yapısında polietilen glikol (PEG) ve çoğunlukla politetrahidrofuran (PTHF) polimerleri birer makro monomer olarak kullanılmıştır.

2.3. Polietilen Glikol (PEG)

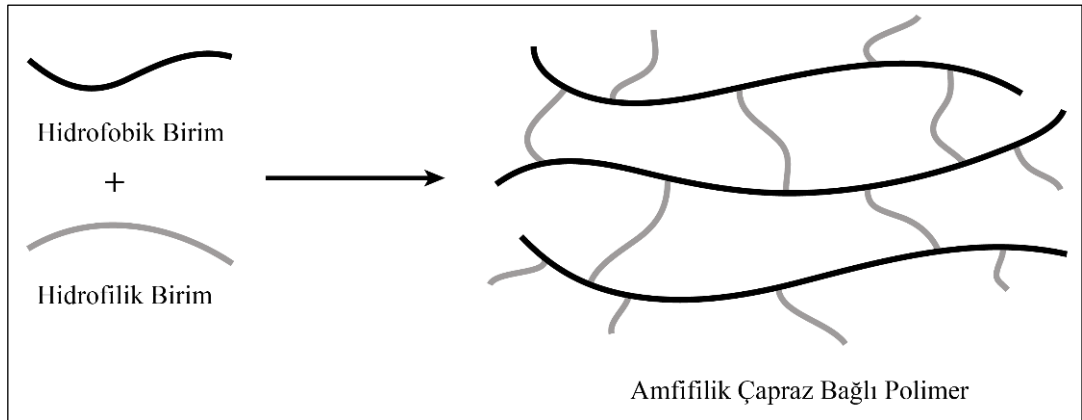
Polietilen glikol (PEG), endüstriyel, biyoteknik ve medikal uygulamalarda büyük bir öneme sahip toksik olmayan, suda çözünebilir sentetik bir polimerdir [23]. PEG, etilen oksitin asit ya da baz katalizörlüğünde su, etilen glikol ya da etilen glikol oligomerleri ile gerçekleştirilen genellikle iyonik polimerizasyon ile sentezlenmektedir. PEG polimerine ait genel sentez reaksiyonu Şekil 2.1’de verilmiştir. PEG polimerlerinin en önemli özellikleri arasında suda ve toluen, etanol, aseton ve metilen klorür gibi çoğu solventlerde çözünebilmesi, toksik olmaması, biyoyumluluk ve vücuttan kolayca atılabilmesi gösterilebilir [24, 25]. PEG polimerleri oldukça esnek polimer zincirlerine sahiptir. PEG polimerlerinin çapraz bağlanması yaygın biçimde ultraviyole ışınlar ve zincir uç gruplarının metakrilat ve akrilat ile fonksiyonlandırılması ile gerçekleştirilmektedir [26, 27]. PEG polimerlerinin zincir uçlarındaki OH grupları polimerlerin çapraz bağlanma reaksiyonları için önemli bir rol oynamaktadır. Çapraz bağlanma polimerlerin kimyasal, termal ve mekanik dayanımlarını arttırmak için çok amaçlı kullanılan etkili bir yöntemdir [28]. PEG polimerleri başta hidrojel olmakla beraber amfifilik çapraz bağlı polimer uygulamalarında da kullanılmaktadırlar. PEG polimerlerinin biyoyumlu yapısı sayesinde ilaç salınım sistemleri gibi medikal uygulamalarda polimer ağ yapısı içine hapsedilmiş ilacın hedef bölgeye gönderilmesinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında sentezlenen PEG esaslı sorbentler amfifilik özellik göstermektedir.



Şekil 2.1: Polietilen glikol (PEG) polimerinin genel sentez reaksiyonu.

2.4. Amfifilik Çapraz Bağlı Polimerler

Amfifilik çapraz bağlı polimerler hidrofilik ve hidrofobik birimlerin kimyasal bağlarla bir araya getirilmesi ile oluşturulmaktadır [29]. Amfifilik çapraz bağlı polimerler hem hidrofilik hem de hidrofobik özelliklerinden dolayı birçok uygulama olanağı bulmaktadırlar. Örneğin, ilaç salınım sistemleri, çürüme önleyici kaplamalar, gaz sensörleri, biyokataliz, biyosensörler, membranlar, medikal uygulamalar için yapay deriler ve kontakt lensler kullanılan bazı uygulamalar olarak sıralanabilir [30-36]. Ayrıca amfifilik çapraz bağlı polimerler hem polar hem de non-polar solventleri absorblayabilmektedir. Şekil 2.2’de örnek bir amfifilik çapraz bağlı polimer yapısı gösterilmiştir.

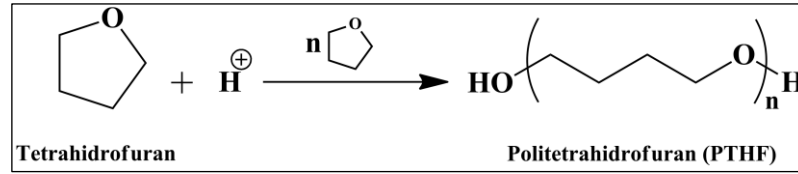


Şekil 2.2: Amfifilik çapraz bağlı polimerin genel gösterimi.

2.5. Politetrahidrofuran (PTHF)

Politetrahidrofuran (PTHF), ana zinciri üzerinde tekrar eden tetrametilen oksit birimlerinden oluşan uç gruplarında hidroksil gruplarına sahip daha çok poliesterler, poliüretanlar gibi termoplastik elastomerlerin üretiminde kullanılmasıyla bilinen çok önemli ticari polimerlerden biridir [37]. PTHF, tetrahidrofuranın katyonik halka

açılma polimerizasyonu ile geleneksel başlatıcılar veya foto-başlatıcılar varlığında sentezlenebilmektedir [38, 39]. PTHF genel sentez reaksiyonu Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Politetrahidrofuran polimerinin genel sentez reaksiyonu.

PTHF polimerleri yapısına girdiği ürünlere yüksek esneklik, iyi hidrolitik stabilite, mükemmel aşınma direnci, yüksek hidrofobik karakteri, biyoyumluluk, etkin dinamik özellikler ve kusursuz dayanım gibi üstün özellikler sağlamaktadır. PTHF uygulama alanlarına göre, yapıştırıcı, yapay deri, tekstil, kaplama, otomotiv, paten lastikleri, spor ayakkabılar gibi birçok farklı ürün ve alanda yer bulmuştur [40]. PTHF blok kopolimer, amfifilik ağ yapılar, yıldız polimerler, ilaç dağıtım sistemleri ve termojeller gibi uygulamalar için de sıklıkla kullanılmaktadır [41, 42]. PTHF polimerleri amfifilik çapraz bağlı yapılarda daha çok hidrofobik birim olarak kullanılmaktadır. PTHF'nin çapraz bağlı olarak elde edilmesi ile ilgili örnekler aşağıda verilmiştir.

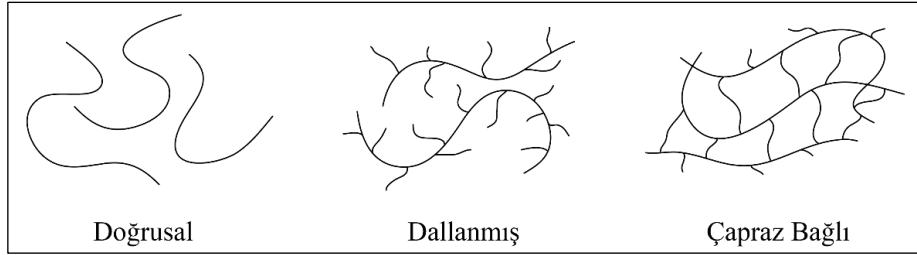
2002 yılındaki bir çalışmada, N-izopropil akrilamid PTHF diakrilat ile serbest radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlanarak amfifilik bir ağ yapı sentezlenmiştir. Elde edilen çapraz bağlı yapının absorpsiyonu yapısındaki monomer oranlarından etkilenmektedir. Çapraz bağlı polimer hem su hem organik solventlerde absorpsiyon göstermektedir. Amfifilik polimer hidrofobik ve hidrofilik segmentlerin bir arada bulunmasından dolayı dört ayrı çözünürlük parametresi göstermektedir [43].

Bir diğer çalışmada ise, farklı oranlarda PTHF dimetakrilat çapraz bağlayıcısı ile N-vinilimidazolün çapraz bağlanması ile amfifilik ağ yapılar sentezlenmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerin amfifilik karakteri hem nonpolar (tetrahidrofuran, karbon tetraklorit) hem de polar (su, metanol) solventlerde gösterdiği absorpsiyon yeteneğiyle tespit edilmiştir [44].

Çeşitli PTHF oligomerleri dört fonksiyonlu çapraz bağlayıcı ajanlar yardımı ile çapraz bağlanarak model PTHF ağ yapı polimerler sentezlenmiştir. Polimerlerin termal karakteristikleri çapraz bağlanma yoğunluklarına göre incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada erime sıcaklığı ile kristalinitenin çapraz bağ yoğunluğundan etkilendiği tespit edilmiştir [45].

2.6. Çapraz Bağlı Polimer ve Polimer Jel Kavramı

Polimer kelimesi en yaygın ifadeyle kovalent bağlarla birbirine bağlanmış tekrar eden yüzlerce hatta binlerce küçük birimin (monomer) oluşturduğu büyük moleküller olarak bilinmektedir. Meydana gelen bu büyük moleküler yapı çoğu zaman polimer zinciri olarak adlandırılmaktadır. Polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılara sahip olabilmektedir. Polimer ana zinciri üzerinde yalnızca monomere ait grupların bulunduğu, zincirler arasında herhangi bir kovalent bağlanmanın görülmediği fiziksel yapılar doğrusal polimerleri oluşturmaktadır. Dallanmış polimerler, ana zincir yapısına kendi kimyasal yapısına benzeyen kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümündeki zincir parçalarından oluşmaktadır. Dallanmış polimer zincirleri arasında da herhangi bir kovalent bağ etkileşimi yoktur. Çapraz bağlı polimerler ise polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu sistemlerdir ve bu polimerler çözücülerde çözünmez iken onları absorblayıp şişebilirler [46-48]. Şekil 2.4'te polimerlerin fiziksel yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Polimer zincirlerinin çeşitli fiziksel yapıları.

Polimerik jeller, iki farklı bileşenden oluşmaktadır. Bunlardan birincisi, polimer jelin iskelet yapısını oluşturan ve yapıya sertliğini veren çapraz bağlı ağ yapıdaki polimerdir. İkinci kısım ise çapraz bağlı polimerin üç boyutlu yapısı içerisinde bulunan ve polimer jele yumuşaklık sağlayan sıvı moleküllerdir. Bu iki bileşenin bir araya gelmesi polimer jelleri oluşturmaktadır. Polimerik jeller, genel olarak yumuşak, katı benzeri yapılardır ve yüksek deformasyonlara uğrayabilmektedirler. Polimerik jeller, katı maddelerden farklı olarak çapraz bağlı yapısı sayesinde çözücüler içerisinde çözünmezken bunları absorblayarak orijinal boyutlarının çok üzerine çıkarak şişebilmektedirler. Polimerik jellerin sınıflandırılması şişme ortamına göre, çapraz bağlanma türüne göre ya da polimerin yapısına göre farklı şekillerde yapılabilmektedir. [49]. Polimerik jellerin sınıflandırılması Tablo 2.1 de verilmiştir.

Bu tez kapsamında sentezlenen sorbentler (polimerik jeller), şişme ortamına göre organojel, yapısına göre sentetik jel ve çapraz bağlanmasına göre ise kimyasal jel sınıfına girmektedir.

Tablo 2.1: Polimerik jellerin sınıflandırılması.

Şişme Ortamına Göre				Yapısına Göre			Çapraz Bağlanmasına Göre	
Hidrojel	Organojel	Liojel	Aerojel	Doğal	Sentetik	Hibrit	Kimyasal	Fiziksel
Su	Organik solvent	Yağımsı sıvı	Gaz				Kovalent Bağ	Moleküler Arası Etkileşim

Polimerik jel uygulamaları çok geniş bir alana yayılmıştır. Bunlar arasında, kişisel tüketim malzemeleri (bebek bezleri, peçeteler, oyuncaklar, parfümler, kozmetik, oda spreyleri), yiyecek endüstrisi (jelatin, tatlandırıcılar), tarım (tarım ilaçları, su absorbentleri), kimya endüstrisi (temizlik kimyasalları, yapıştırıcılar), elektronik (elektrotlar, sensörler) ve çevre uygulamaları (metal uzaklaştırma, yangın söndürme ajanları, sorbentler) gibi birçok farklı uygulama örnek gösterilebilir.

Polimerik jeller, ekolojik çevreye karışan petrol, petrol türevi yakıtlar ve organik solventler için sorbent materyal olarak kullanılmaktadır. Literatürde bu konuya ilişkin birçok çalışma yapılmıştır ve halen devam etmektedir.

2.7. Petrol, Petrol Türevi Yakıt ve Organik Solventler İçin Tasarlanan Sorbentlere Örnekler

Sorbent çevreye yayılan etkin bir petrol ve petrol türevi organik solvent ve yakıtların temizliği için ilgi çekici materyallerdir. Bu bölümde, literatürde bu amaçla sentezlenmiş çeşitli sorbentlere örnekler verilmiştir.

Atta ve Arndt, 2005 yılında yayınladıkları bir çalışmada, 1-okten-izodesil akrilat kopolimeri esaslı çapraz bağlı polimer sentezlemişlerdir. Kopolimerin çapraz bağlanması etilen glikol diakrilat (EGDA) ve etilen dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcılarıyla gerçekleştirildi. Çapraz bağlanma yoğunluğu ve monomer dönüşümü gibi özellikler ham petrol kullanılarak yapılan absorpsiyon çalışmalarında incelenmiştir. Yapılan değerlendirmede çapraz bağ derecesinin ve kopolimerin hidrofobik özelliklerinin absorpsiyon değerlerine etki ettiği tespit edildi [50].

Bir başka çalışmada, maleik anhidritin (MA) okten (OC) ve tetradesen (TD) monomerleri ile oluşturulan kopolimerleri, etilen glikol (EG) ve farklı molekül ağırlıklarındaki polietilen glikoller (PEG) gibi farklı glikoller ile çapraz bağlanarak bir sorbent materyal elde edilmiştir [21]. Çalışmada kullanılan glikolün türü, çapraz bağlanma oranı, kullanılan petrol veya solventin absorpsiyonu üzerindeki etkisi gibi faktörler incelenmiştir. EG kullanılarak sentezlenen sorbentlerin PEG kullanılanlara göre daha yüksek absorpsiyon gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı molekül ağırlıklarındaki PEG kullanılan sorbentlerde ise PEG'in molekül ağırlığının düşmesi sorbentin daha yüksek absorpsiyon göstermesini sağlamıştır.

Ceylan ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ise bütül kauçuğu esaslı makroporöz bir sorbentin tasarlanmasını içermektedir. Yapılan absorpsiyon çalışmaları sentezlenen sorbentin 15-23 g/g arası bir değerde ham petrol ve petrol türevi ürünler için absorpsiyon gösterdiğini ortaya koymuştur [51].

Işığa duyarlı hidrofobik bir petrol absorbenti Kulawardana ve Neckers tarafından sentezlenmiştir. Sorbent sentezinde monomer olarak lauril akrilat, izodesil akrilat ve tersiyer bütüstiren, ışığa duyarlı monomer ve ışığa duyarlı yüzey çapraz bağlayıcısı olarak ise 4-(metakrilamino)azobenzen ve bis(metakriloilamino) azobenzen kullanılmıştır. Elde edilen sorbent kuru ağırlığının 16 katına kadar diklorometan (DCM) absorpsiyonu yapabilirken, hızlı ve ışığa duyarlı bir desorpsiyon da göstermektedir [52].

2011 yılında gerçekleştirilen bir başka çalışma ise küp şekerin kalıp olarak kullanılması ile elde edilen polidimetilsiloksan (PDMS) süngerin sorbent olarak kullanılması amacını taşımaktadır. Elde edilen sorbent DCM'de ağırlıkça yaklaşık %1000 ve toluende yaklaşık %500 gibi bir absorpsiyon değerine ulaşmıştır. Elde edilen PDMS süngerin absorpsiyon kapasitesi kullanılan kalıbın çeşitlendirilmesi ile optimize edilebilmektedir [53].

Diğer bir çalışmada ise nanoporlu yapıda, yüksek yüzey alanına sahip grafen sünger sorbent olarak elde edilmiştir. Elde edilen sorbent sadece petrol ve ürünlerinde değil aynı zamanda toksik organik solventler için de etkili olmaktadır. Sorbent en az 10 defa yeniden kullanılabilirken, yeniden kullanımı için ısıya ihtiyaç duymaktadır [54].

Song ve arkadaşları 2013 yılında, oktadesil akrilat ve bütül akrilat monomerlerinin β -siklodekstrin ile çapraz bağlanması ile yüksek absorpsiyona sahip, hızlı ve yeniden kullanılabilir bir sorbent sentezlemişlerdir. En az 10 defa yeniden

kullanılabilen sorbent karbon tetra klorürdeki maksimum kapasitesine 3 saat içinde ulaşabilmektedir [55].

Porlu PDMS tanecikleri n-oktan ve karbontetraklorürün sırasıyla solvent ve por yapıcı ajan olarak kullanıldığı süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen porlu PDMS'ler por yapıcı ajan kullanılmadan sentezlenen PDMS'lere göre daha yüksek bir absorpsiyon göstermiştir. PDMS sorbentlerin maksimum absorpsiyonu CCl₄'te yaklaşık 6 g/g olarak belirlenmiştir [56].

2015 yılındaki bir çalışmada elde edilen sorbent metakriloksipropil trimetoksi silan ile modifiye edilmiş grafenin poliüretan süngerin hidrofobik özelliklerini arttırmak için kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Elde edilen poliüretan süngerin hidrofobik yapısını kaybetmeden 120 defa kullanılabileceği rapor edildi [57].

Başka bir çalışmada ise, polibutylmetakrilat/kapok lif kompoziti hazırlanmış ve sentezde kullanılan başlatıcı, çapraz bağlayıcı, emülsiyon yapıcı ve kapok miktarı gibi parametrelerin sorbent üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmaya göre, absorpsiyonun dengeye gelmesi 15 dakika içinde gerçekleşmiştir. Ayrıca yapıdaki kapok lifleri absorpsiyon oranını arttırmıştır [58].

Sonmez ve Wudl geliştirdikleri basit bir metotla tetraetil ortokarbonat esaslı çapraz bağlı poli(ortokarbonat)'ları sentezlemişlerdir. Çapraz bağlanma reaksiyonları farklı aromatik diol monomerlerinin tetraetil ortokarbonat ile kondenzasyonu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm sorbentler hızlı ve yüksek bir absorpsiyon göstermektedirler. Tetrahidrofuran (THF) içindeki yaklaşık %350'lik bir absorpsiyon değeri sorbentler tarafından ulaşılan maksimum kapasite olarak belirtilmiştir [59].

Görüldüğü üzere birçok farklı kimyasallar çeşitli tekniklerle bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemelerin petrol, yakıtlar ve organik solventler için sorbent olarak kullanımları incelenmiştir. Grubumuzun bu konu ile ilgili gerçekleştirdiği bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

2010 yılında Karadağ ve arkadaşları sikloheksandiol türevli monomerler kullanarak çapraz bağlı poli(ortosilikat)'lar sentezlemişlerdir. Sentezlenen sorbentlerin absorpsiyon kapasiteleri tetrahidrofuran (THF), diklorometan, benzen ve aseton gibi solventlerde incelenmiştir. Sorbentler maksimum absorpsiyon kapasitesini THF'de %165 olarak tespit edilmiştir [60].

Yatı ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada ise tetraetil ortokarbonat çapraz bağlayıcı ajanının farklı uzunluklara sahip doğrusal alifatik diol

monomerleri ile kondenzasyonundan organik solvent absorbenti olarak kullanılmak amacıyla çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Termal kararlılığı yüksek olan bu sorbentler hızlı absorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri göstermektedir. Elde edilen sorbentler, DCM’de yaklaşık %250’lik bir absorpsiyon gösterirken bu değer THF’de yaklaşık %200 olarak tespit edilmiştir [61].

Aydın ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, yeniden kullanılabilir hidrofobik poli(alkoksisilan) sorbentleri sentezlenmiştir. Sorbentler, farklı uzunlukta alkil zincirlerine sahip alkiltrioksisilanların sikloalifatik glikoller ile verdiği çapraz bağlanma reaksiyonları yardımıyla sentezlenmiştir. Sorbentlerin petrol, yakıt ve organik solventlerdeki absorpsiyon kapasiteleri absorpsiyon testleri ile belirlenmiştir. Sorbentlerin absorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksek bulunmuştur. Sorbentlerin yeniden kullanım testleri gerçekleştirilmiş ve DCM için en az 9 kere kapasite kaybı olmadan kullanılabileceği rapor edilmiştir [62].

Diğer bir çalışma ise Kızıl ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bifenil köprülü çapraz bağlı polialkoksisilanların sentezlenmesidir. Bu çalışmada sorbentler, 4,4'-bis(trietoksisilil)-1,1'-bifenil ve farklı uzunluklardaki doğrusal alifatik dioller arasında meydana gelen kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilmişlerdir. Yakıt ve organik solventlerde absorpsiyon testleri gerçekleştirilen sorbentler DCM’de %1400 şişme değerlerine ulaşmaktadır [63].

2016 yılında yayınlanan bir çalışmada ise sentezlenen sorbentler doğrusal alifatik diol monomerlerinin 1,8-bis(trietoksisilil) oktan çapraz bağlayıcısı arasındaki kondenzasyondan sentezlenmiştir. Sorbentlerin BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen), yakıtlar ve DCM, THF gibi diğer organik solventlerdeki absorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Yüksek termal dayanıma sahip olan sorbentler aynı zamanda yüksek absorpsiyon da göstermektedirler. Ayrıca sorbentler DCM için en az 10 defa yeniden kullanılabilir özelliklere sahiptir [64].

2.8. Denge Şişme Teorisi

Ağ yapıların absorpsiyon ve desorpsiyonunu kontrol eden yürütücü kuvvet kimyasal potansiyeldir. Ağ yapıli sistemlerde kimyasal potansiyel çok değişkenli bir fonksiyon ile tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.1).

$$\mu = f(\pi, V, T, \delta, \{\gamma_i\}) \quad (2.1)$$

Burada, π toplam ozmotik basıncı, V hacmi, T mutlak sıcaklık değerini, ϕ solvent ile ağ yapısı arasındaki etkileşim parametresini ve $\{\gamma_i\}$ ise ağ yapısı parametresini tanımlamaktadır.

Şişme süresince ağ yapısı deformasyona uğramaktadır. Bu deformasyon ağ yapısındaki polimer zincirleri üzerindeki baskıyı arttırmakta ve ileri şişme oranını etkilemektedir. Flory ve Rehner'in bu konu üzerindeki çalışmalarına göre, jellerin şişme derecelerindeki her artışta şişmiş ağ yapısı daha yüksek bir gerilim oluşturmaktadır. Başka bir deyişle, denge şişme teorisi polimer zincirlerinin elastik kuvvetleri ve polimer birimlerinin termodinamik uyumu ile jellerin şişme derecesini belirleyen solvent molekülleri arasında kurulan denge esasına dayanmaktadır [65].

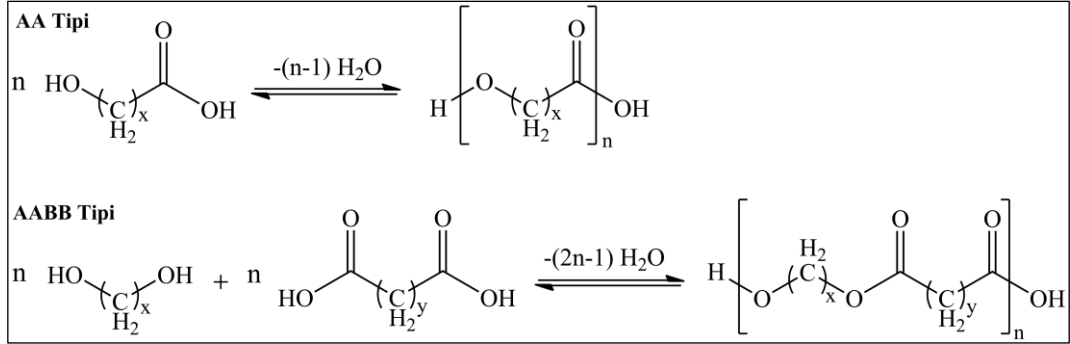
2.9. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu (polikondenzasyon) iki ya da çoklu fonksiyonlu bileşenlerin arasında gerçekleşen ve reaksiyon sonunda su veya alkol gibi küçük bir molekülün açığa çıktığı büyük molekül ağırlıklarındaki moleküllerin elde edilmesinde kullanılan basamaklı reaksiyonlar üzerinden ilerleyen bir polimerizasyon yöntemidir [66]. İki fonksiyonlu bir bileşenden doğrusal bir kondenzasyon polimerinin hazırlanması için iki farklı yol izlenebilir. Bunlardan birincisi, kondenzasyon reaksiyonuna girebilecek iki farklı fonksiyonel grubu yapısında bulunduran bir bileşen kullanarak polimerizasyonu başlatmaktır (AB tipi). İkinci olarak ise, her biri bir çift eş fonksiyonel grup barındıran ve birbirleri ile kondenzasyona girebilecek iki ayrı bileşen kullanarak polimerizasyonu gerçekleştirmektir (AABB tipi). Bu bileşenlerden herhangi birinin çoklu fonksiyona sahip olması çapraz bağlı kondenzasyon polimeri elde edilmesine olanak sağlamaktadır. AA ve AABB tipi bir polikondenzasyona örnek olarak hidroksikarboksilik asit ve diol ve dikarboksilik asitler arasındaki reaksiyonlar verilebilir. Şekil 2.5 AA ve AABB tipi kondenzasyon polimerizasyonunu göstermektedir.

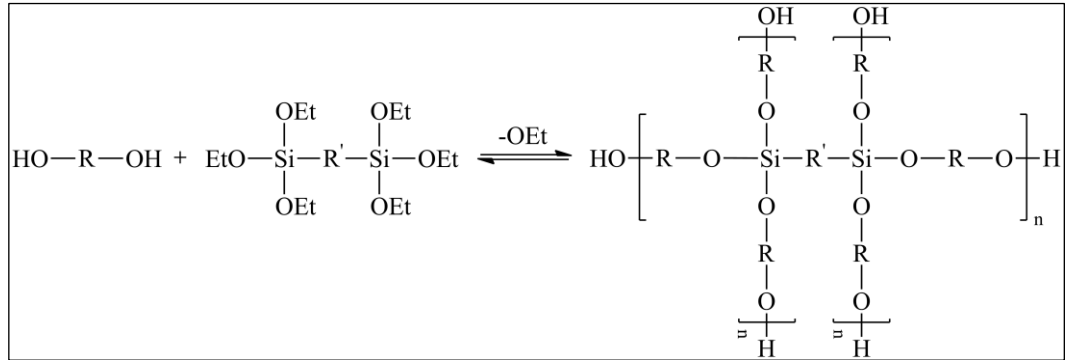
Kondenzasyon polimerizasyonu basamaklı bir polimerizasyon sistemidir. Bu yüzden polimerizasyon ilk aşamada aynı fonksiyonel gruplara sahip bir dimer oluşumu ile başlayıp daha sonra bu dimerin diğer bir monomer veya dimer ile birleşmesi ve tekrar eden benzer reaksiyonlar ile devam etmektedir.

Bu tez kapsamında sentezlenen sorbentler poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(tetrahidrofuran) (PTHF) polimerlerinin zincir uçlarındaki hidroksil grupları ile

çeşitli morfolojik yapılarıdaki çapraz bağlayıcıların üzerindeki çoklu metoksisilan ve etoksisilan grupları arasında gerçekleşen polikondenzasyon ile sentezlenmiştir. Şekil 2.6'da dioller ile etoksi ve metoksi grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu genel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5: AA ve AABB tipi kondenzasyon polimerizasyonu.



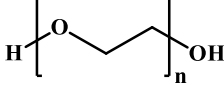
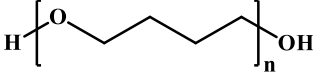
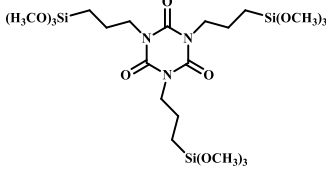
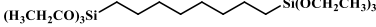
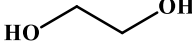
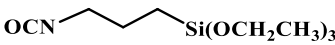
Şekil 2.6: Diol ile etoksi grupları arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Maddeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasalların, monomerlerin ve solventlerin özellikleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddelerin genel özellikleri.

Kimyasal Adı	Moleküler Yapısı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Poli(etilen glikol) (PEG)		200	(-55)-(-40)	-
		600	15-25	-
		1000	35-40	-
		1500	43-46	-
		2000	50-53	-
		3000	56-59	-
		4000	54-59	-
Poli(tetrahydrofuran) (PTHF)		250	-14	-
		650	11-19	-
		1000	25-33	-
		1400	33-36	-
		2000	28-40	-
Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanat (ICS)		615.85	-	250
1,8-Bis(trietoksisilil) oktan (BTESO)		438.76	<0	172
Etilen glikol (EG)		62.07	-12.9	197.3
1,4-Bütandiol		90.12	16	230
3-(trietoksisilil) propil izosiyanat		247.36	-	283
1,4-Diazabisiklo[2.2.2]oktan (Trietilendiamin) (DABCO)		112.17	156	-

Tablo 3.2: Absorbsiyon testinde kullanılan solventlerin genel özellikleri.

Solvent/Yakıt	Dielektrik Sabiti	Çözünürlük Parametresi (δ)	Özgül Ağırlık (g/mL)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Diklorometan	8.93	9.93	1.325	84.93	-97	40
Tetrahidrofuran	7.52	9.52	0.889	72.11	-108	65
Benzen	2.27	9.15	0.874	78.11	5.5	80
Toluen	2.38	8.91	0.865	92.14	-93	110
Etilbenzen	2.41	8.9	0.867	106.17	-95	135
Ksilen	2.34	8.80	0.866	106.17	-	139
Metil t-bütil eter	-	8.91	0.74	88.15	-	55
Aseton	21.01	9.77	0.791	58.08	-94	56
Su	80.10	23.5	1.0	18.02	0	100

Tablo 3.3 absorbsiyon testlerinde kullanılan yakıtların genel özelliklerini göstermektedir.

Tablo 3.3: Absorbsiyon testlerinde kullanılan yakıtların genel özellikleri.

Yakıt	Moleküler Yapısı	Yoğunluk (15°C'de) (g/ml)	Viskozite (mm ² /s)	Referans
Kurşunsuz Benzin (95 Oktan)	C4-C12 arası hidrokarbon karışımı	0.72	0.61	[67]
Motorin (Dizel)	C10-C28 arası hidrokarbon karışımı	0.85	4.60	
Ham Petrol	Hidrokarbon karışımı	0.85	7.39	

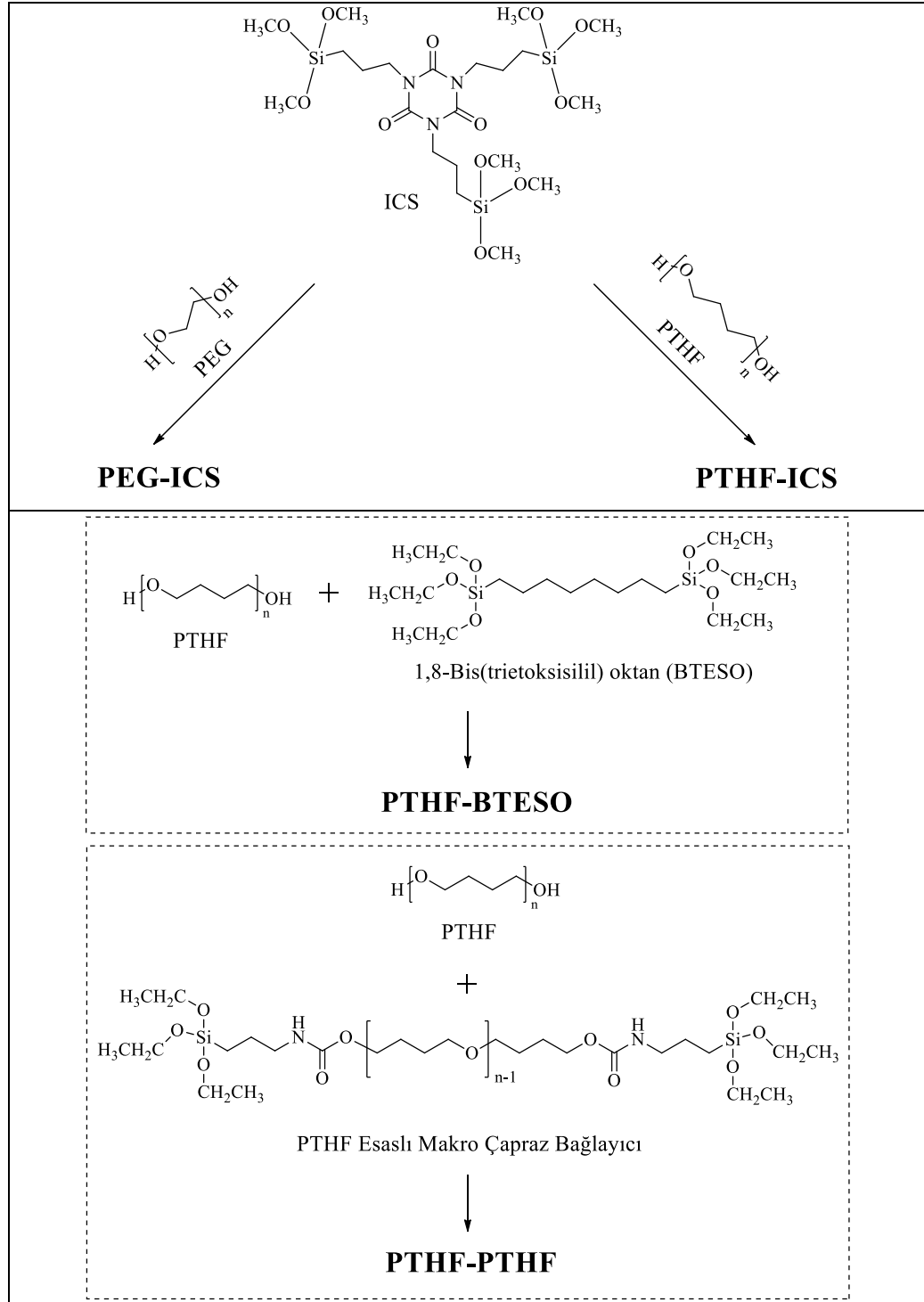
3.2. Kullanılan Aletler

Perkin Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi monomerlerin ve sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) spektrumlarının elde edilmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen makromonomerlerin ^{13}C ve ^1H nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi ile elde edildi. Çapraz bağlı polimerlerin katı hal ^{13}C ve ^{29}Si çapraz polarizasyon sihirli açılı spini (CPMAS) NMR spektrumları Bruker Superconducting FT. NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB spektrometresi ile alınmıştır. Termogravimetrik analizler (TGA) Mettler Toledo cihazları ile argon gazı altında, 25°C 'den 900°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo cihazında, argon atmosferinde, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma/soğutma hızında alınmıştır. Şişme testlerinde sorbent-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla (Innova 2000/platform shaker) çalkalayıcı kullanılmıştır.

3.3. Sorbentlerin Sentezlenmesi

Tez kapsamında dört seri sorbent sentezlenmiştir. İlk iki seride kullanılan çapraz bağlayıcı (ICS) sabit tutulurken, kullanılan makromonomerler değiştirildi. Üçüncü ve dördüncü seri sorbentlerde ise makromonomer (PTHF) sabit tutulup farklı çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. PEG-ICS serisi sorbentler farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG makromonomerlerinin ICS çapraz bağlayıcı ajanıyla çapraz bağlanma reaksiyonundan elde edilirken, PTHF-ICS serisi sorbentler ise farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF makromonomerlerinin ICS çapraz bağlayıcı ajanı ile verdikleri çapraz bağlanma reaksiyonları yardımı ile oluşturuldu. PTHF-BTESO serisi sorbentler, farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF makromonomerlerinin 1,8-bis(trietoksisilil) oktan çapraz bağlayıcı ajanı ile çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu sentezlendi. PTHF-PTHF serisi sorbentler ise farklı molekül ağırlıklarındaki her bir PTHF makromonomerinin modifiye edilip birer makro çapraz bağlayıcı ajana dönüştürülmesi ve bu makro çapraz bağlayıcıların PTHF makromonomerleri ile kondenzasyona uğratılması sonucu elde edildi. Bütün sorbent serilerinin genel reaksiyon şeması Şekil 3.1'de gösterildi. Sorbentlerin sentezi, kondenzasyon

polimerizasyonu ile kütle-yığın polimerizasyonu tekniği kullanılarak kısmen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Çapraz bağlı polimerlerin (sorbentlerin) sentezinde herhangi bir başlatıcı, aktive edici, katalizör veya solvent gibi ilave maliyet artırıcı hiçbir materyal kullanılmadı. Elde edilen Sorbentler Solvent ile yıkama haricinde daha ileri bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan oldukça saf bir şekilde elde edildi.

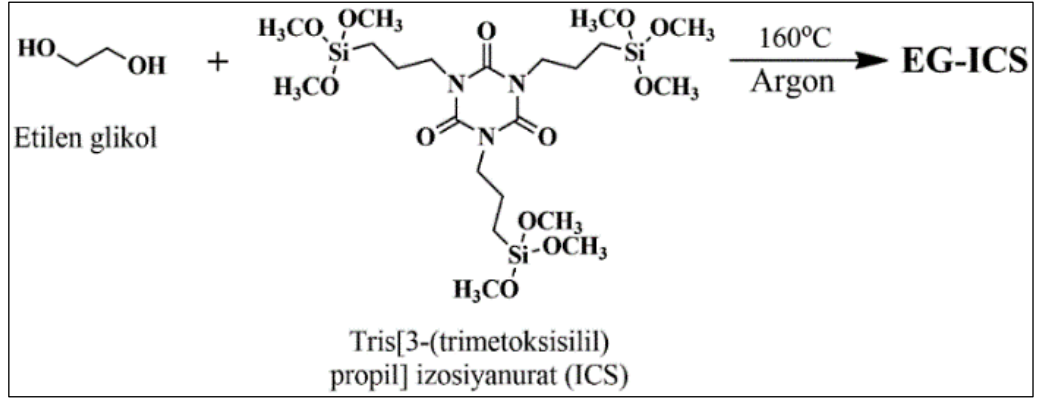


Şekil 3.1: Tez kapsamında sentezlenen sorbentlerin genel reaksiyon şeması.

3.3.1. PEG-ICS Serisi Sorbentlerin Sentezi

PEG-ICS sorbentleri farklı molekül ağırlıklarındaki PEG makromonomerlerinin ICS çapraz bağlayıcı ajanı ile çapraz bağlanması sonucu elde edildiler. Etilen glikol ve ICS'nin reaksiyonundan model bir sorbent sentezlenmiştir. Her bir sorbentin sentezi detaylı bir şekilde aşağıda belirtilmiştir.

3.3.1.1. EG-ICS Sorbentinin Sentezi (Model Sorbent)

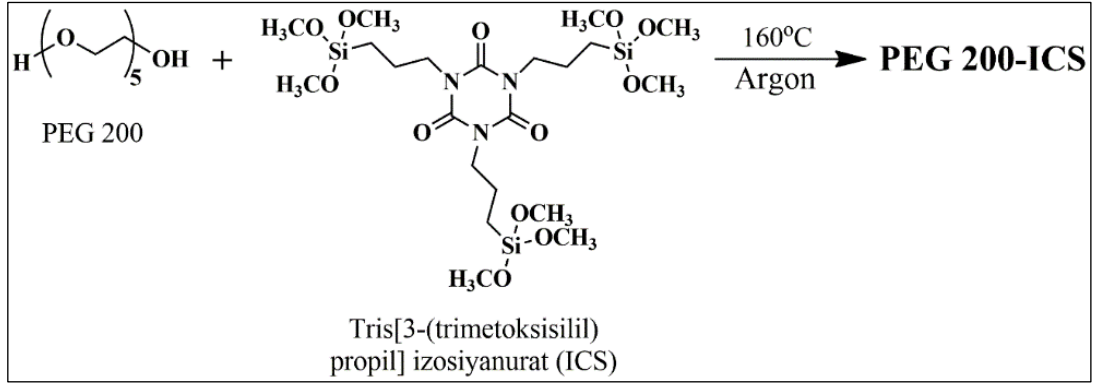


Şekil 3.2: EG-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

Stokiyometrik oranlarda alınan 0.31 mL (5.54 mmol) etilen glikol (EG) ve 0.76 g (1.23 mmol) ICS argon atmosferi altında basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınıp 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. 13 dk sonra polimerizasyon sonlandırıldı ve elde edilen şeffaf, renksiz ve camsı görünüme sahip çapraz bağlı polimer destile su, etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakum altına alınarak sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 0.55 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.2’de verilmektedir.

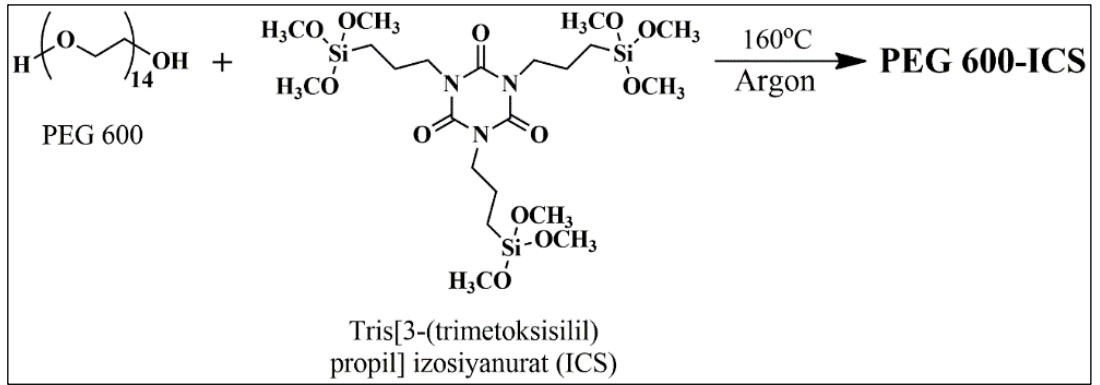
3.3.1.2. PEG 200-ICS Sorbentinin Sentezi

0.77 g (3.83 mmol) PEG 200 ve 0.53 g (0.86 mmol) ICS çapraz bağlayıcı ajanı basınca dayanıklı reaksiyon kaplarına alınarak argon gazı atmosferi altında 160°C’de 1 saatte reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen katı, beyaz çapraz bağlı polimer destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (m= 0.77 g). Çapraz bağlı polimerin (sorbentin) genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.3’te verilmektedir.



Şekil 3.3: PEG 200-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.1.3. PEG 600-ICS Sorbentinin Sentezi

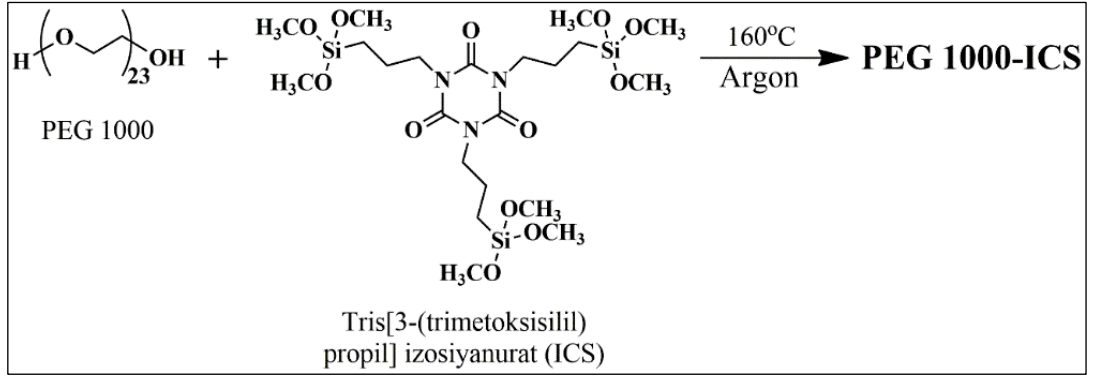


Şekil 3.4: PEG 600-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.24 g (2.06 mmol) PEG 600 ve 0.28 g (0.46 mmol) ICS basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak argon atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. 30 dk. sonra elde edilen katı ve beyaz çapraz bağlı polimer destile su, etanol ve su ile yıkanarak oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (m= 0.46 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.4’te verilmektedir.

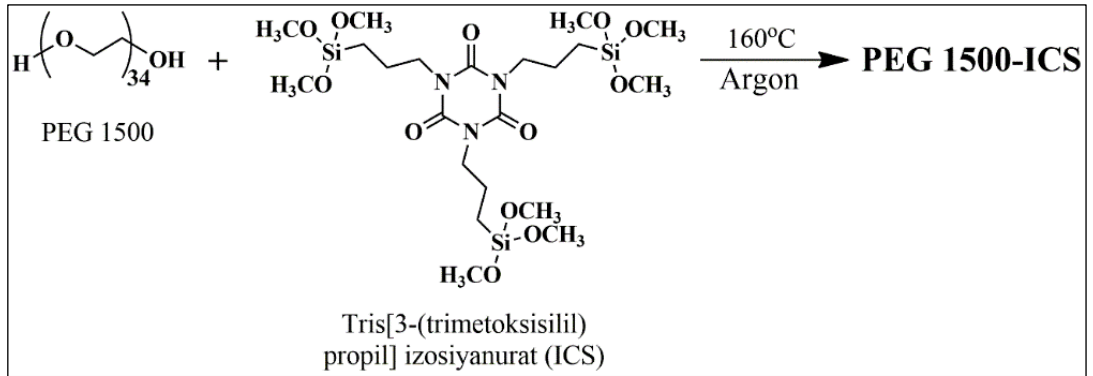
3.3.1.4. PEG 1000-ICS Sorbentinin Sentezi

0.98 g (0.65 mmol) PEG 1000 ve 0.13 g (0.21 mmol) ICS çapraz bağlayıcı ajanı basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak 160°C’de argon gazı atmosferi altında 2 saatte reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen katı, beyaz renk çapraz bağlı polimer destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu (m= 0.65 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5: PEG 1000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.1.5. PEG 1500-ICS Sorbentinin Sentezi

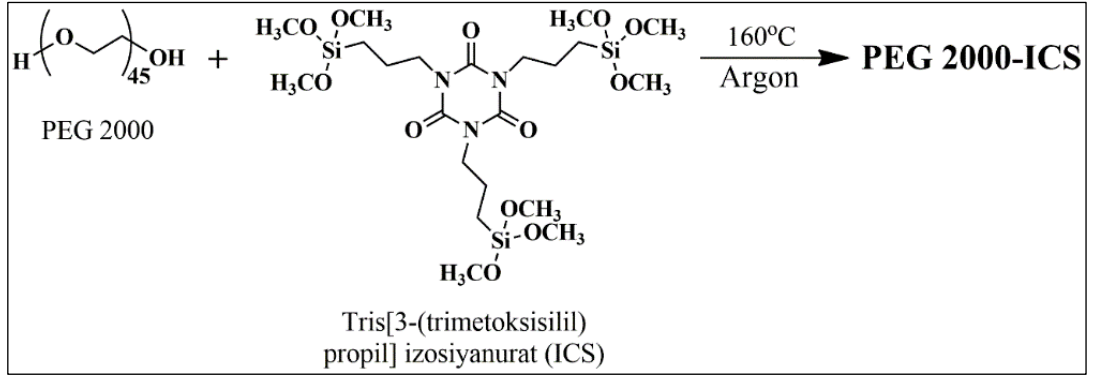


Şekil 3.6: PEG 1500-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

0.51 g (0.34 mmol) PEG 1500 ve 0.05 g (0.081 mmol) ICS basınca dayanıklı reaksiyon kabına konularak 2,5 saat argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. Sentezlenen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkandı. Elde edilen beyaz, katı çapraz bağlı polimer oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (m= 0.27 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.6’da verilmektedir.

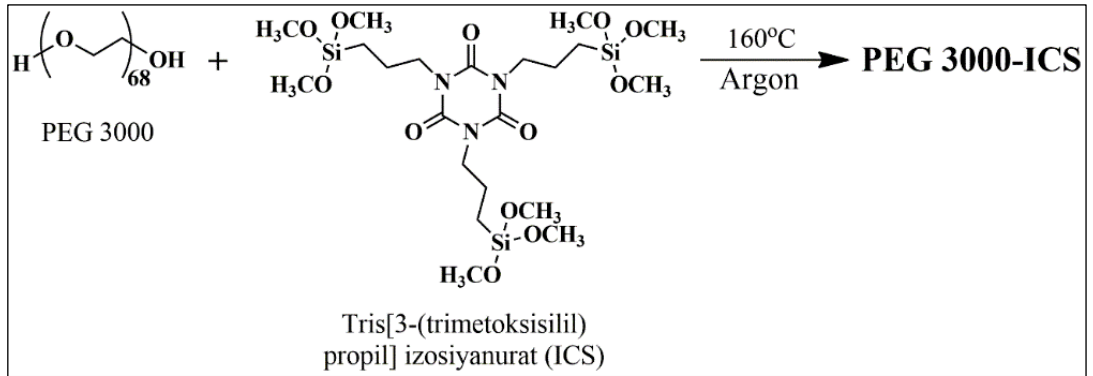
3.3.1.6. PEG 2000-ICS Sorbentinin Sentezi

1.04 g (0.52 mmol) PEG 2000 ve 0.07 g (0.11 mmol) ICS çapraz bağlayıcı ajanı basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak 160°C’de argon gazı atmosferinde reaksiyon gerçekleştirildi. 3 saat sonra elde edilen katı, beyaz çapraz bağlı polimer destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (m= 0.65 g). Çapraz bağlı polimerin (sorbentin) genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.7’de verilmektedir.



Şekil 3.7: PEG 2000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.1.7. PEG 3000-ICS Sorbentinin Sentezi

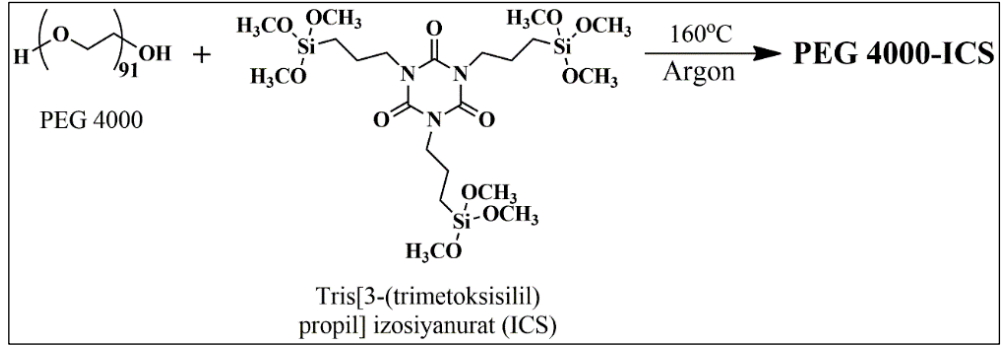


Şekil 3.8: PEG 3000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.25 g (0.42 mmol) PEG 3000 ve 0.06 g (0.097 mmol) ICS basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. 4 saat sonunda elde edilen katı, beyaz renkli çapraz bağlı polimer destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak vakum altında oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu (m= 0.59 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.8’de verilmektedir.

3.3.1.8. PEG 4000-ICS Sorbentinin Sentezi

0.97 g (0.24 mmol) PEG 4000 ve 0.03 g (0.049 mmol) ICS çapraz bağlayıcı ajanı basınca dayanıklı reaksiyon kabına konularak 4 saat argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen beyaz, katı çapraz bağlı polimer oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu (m= 0.27 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.9’da verilmektedir.

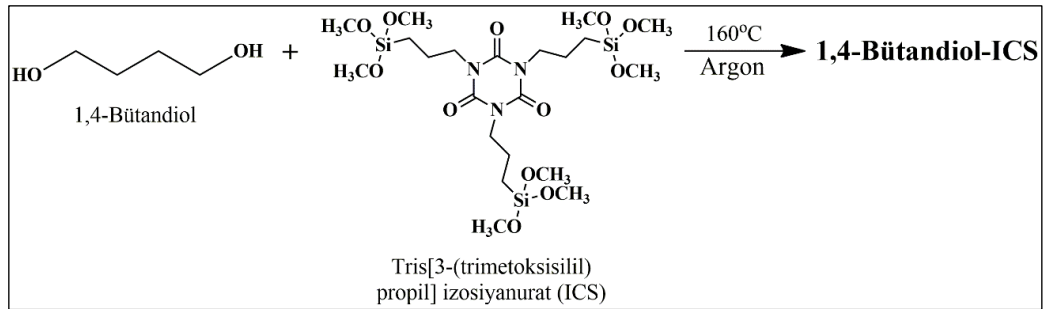


Şekil 3.9: PEG 4000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.2. PTHF-ICS Serisi Sorbentlerin Sentezi

PTHF-ICS serisi sorbentler, farklı molekül ağırlıklarındaki poli(tetrahidrofuran) makromonomerlerinin ICS çapraz bağlayıcı ajanı ile kondenzasyonundan elde edildiler. Bu seride, PTHF 250, PTHF 650, PTHF 1000, PTHF 1400, PTHF 2000 ve PTHF 2900 makromonomer olarak kullanıldı. Kullanılan PTHF polimerlerinin molekül ağırlıklarının sentezlenen sorbent üzerindeki etkilerini gözlemlemek adına düşük molekül ağırlıklı 1,4-bütandiol monomeri ICS ile çapraz bağlanarak model bir sorbent sentezlendi. Her bir sorbentin detaylı sentez yöntemi aşağıda belirtilmiştir.

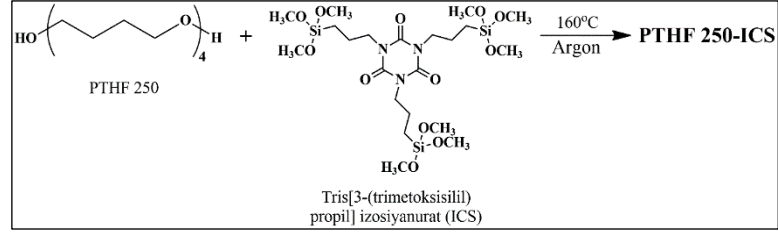
3.3.2.1. 1,4-bütandiol-ICS Sorbentinin Sentezi (Model Sorbent)



Şekil 3.10: 1,4-bütandiol-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

0.64 g (7.15 mmol) 1,4-bütandiol ve 0.99 g (1.62 mmol) ICS argon gazı atmosferinde 160°C'deki yağ banyosunda basınca dayanıklı reaksiyon kabında 1 saat boyunca kondenzasyona uğratıldı. 1 saat sonunda elde edilen çapraz bağlı polimer destile su, aseton ve etanolle yıkandıktan sonra oda koşullarında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 1.05 g, şeffaf, camsı, renksiz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.10'da verilmektedir.

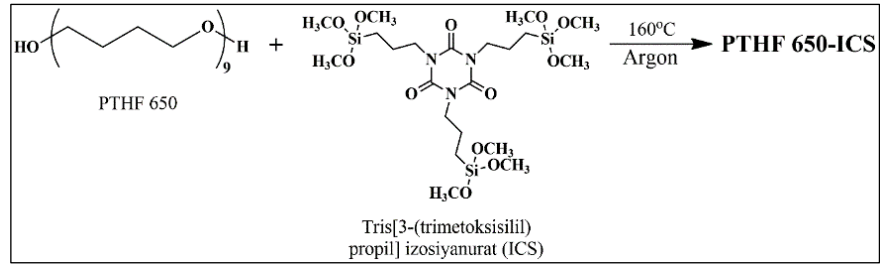
3.3.2.2. PTHF 250-ICS Sorbentinin Sentezi



Şekil 3.11: PTHF 250-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

0.99 g (3.99 mmol) PTHF 250 ve 0.55 g (0.89 mmol) ICS basınca dayanıklı reaksiyon kabında argon gazı atmosferinde 160°C sıcaklıkta 3 saat boyunca reaksiyona sokuldu. 3 saat sonunda elde edilen sorbent destile su, aseton ve etanol ile yıkandıktan sonra oda koşullarında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 1.00 g, esnek, beyaz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.11’de verilmektedir.

3.3.2.3. PTHF 650-ICS Sorbentinin Sentezi



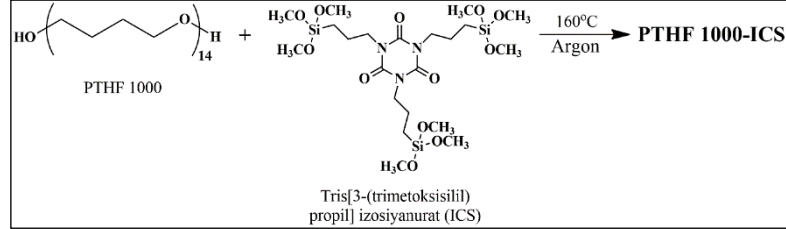
Şekil 3.12: PTHF 650-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.05 g (1.62 mmol) PTHF 650 ve 0.22 g (0.36 mmol) ICS basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak 160°C’de argon gazı atmosferinde reaksiyon gerçekleştirildi. 6 saat sonunda elde edilen çapraz bağlı polimer destile su, aseton ve etanol ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu (m= 0.70 g, esnek, beyaz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.12’de verilmektedir.

3.3.2.4. PTHF 1000-ICS Sorbentinin Sentezi

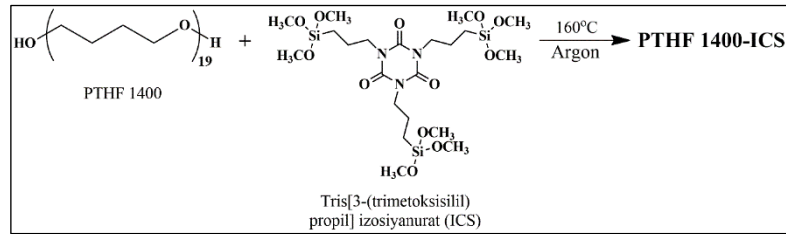
1.45 g (1.45 mmol) PTHF 1000 ve 0.19 g (0.32 mmol) ICS basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak argon atmosferinde 160°C’lik yağ banyosunda 17 saat reaksiyon vermek üzere tutuldu. Reaksiyon sonunda elde edilen sorbent destile su,

etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu (m=0.98 g, katı, beyaz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.13'te verilmektedir.



Şekil 3.13: PTHF 1000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

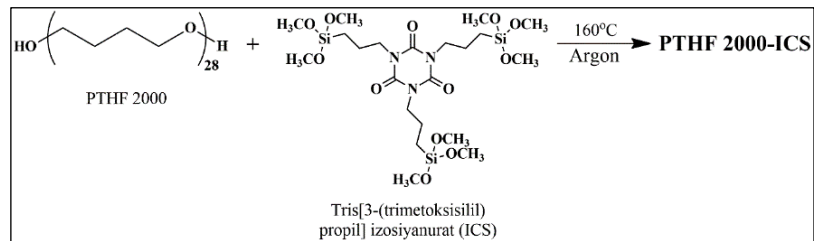
3.3.2.5. PTHF 1400-ICS Sorbentinin Sentezi



Şekil 3.14: PTHF 1400-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.44 g (1.03 mmol) PTHF 1400 ve 0.14 g (0.23 mmol) ICS'nin kondenzasyon polimerizasyonu, argon gazı atmosferinde ve 160°C'de 26 saatte tamamlandı. Elde edilen sorbent sırasıyla destile su, etanol ve aseton ile yıkandı (m= 1.08 g, katı, esnek, beyaz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.14'te verilmektedir.

3.3.2.6. PTHF 2000-ICS Sorbentinin Sentezi

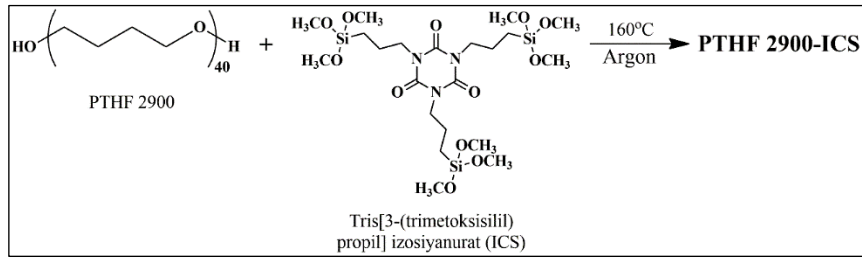


Şekil 3.15: PTHF 2000-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.81 g (0.91 mmol) PTHF 2000 ve 0.12 g (0.20 mmol) ICS 160°C'de argon gazı atmosferinde 35 saat süresince reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda elde edilen

sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 1.31 g, katı, esnek, beyaz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.15’de verilmektedir.

3.3.2.7. PTHF 2900-ICS Sorbentinin Sentezi



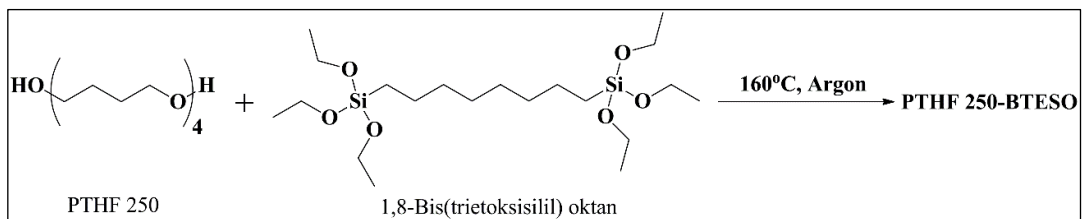
Şekil 3.16: PTHF 2900-ICS sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.32 g (0.45 mmol) PTHF 2900 ile 0.06 g (0.10 mmol) ICS argon gazı atmosferinde 160°C sıcaklıkta 64 saat süreyle kondenzasyon reaksiyonuna uğratıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 1.00 g, katı, esnek, beyaz sorbent). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.16’da verilmektedir.

3.3.3. PTHF-BTESO Serisi Sorbentlerin Sentezi

PTHF-BTESO serisi sorbentler, farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF polimerinin 1,8-Bis(trietoksisilil) oktan (BTESO) çapraz bağlayıcı ajanı ile kondenzasyonu sonucu elde edildi. Bu seride, lineer alkil köprülü çapraz bağlayıcı kullanımının sentezlenen sorbentlerin özellikleri üzerinde oluşturduğu etki incelendi. Sorbentlerin hazırlanmasına dair deneysel detaylar aşağıda sunulmuştur.

3.3.3.1. PTHF 250-BTESO Sorbentinin Sentezi

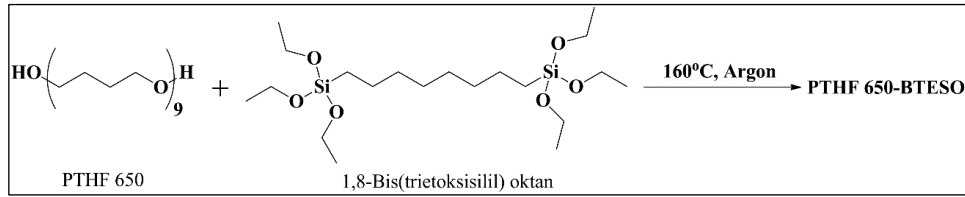


Şekil 3.17: PTHF 250-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1:1 stokiyometrik oranda alınan 1.03 g (4.13 mmol) PTHF 250 ve 0.65 mL (1.38 mmol) BTESO reaksiyon kabına alınarak argon atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. 54 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda reaksiyon kabında görülen jel destile su, etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Reaksiyon sonunda şeffaf, renksiz, granül formda bir sorbent elde edildi (m= 0.70 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.17’de verilmektedir.

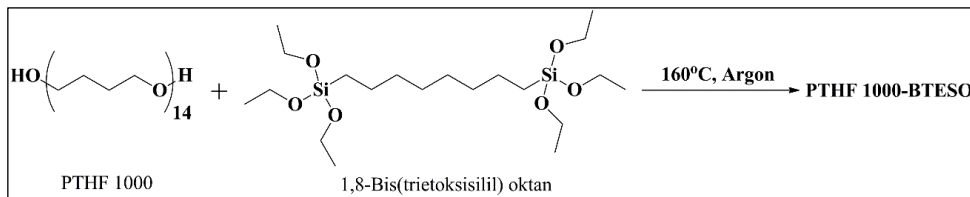
3.3.3.2. PTHF 650-BTESO Sorbentinin Sentezi

1.25 g (1.92 mmol) PTHF 650, 0.30 mL (0.64 mmol) BTESO ile beraber reaksiyon kabına alındıktan sonra, inert argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon 97 saat sonra durdurularak reaksiyon kabında oluşan jel destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurumaya alındı. Elde edilen sorbent şeffaf, renksiz ve elastik bir forma sahiptir (m= 0.99 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.18’de verilmektedir.



Şekil 3.18: PTHF 650-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.3.3. PTHF 1000-BTESO Sorbentinin Sentezi



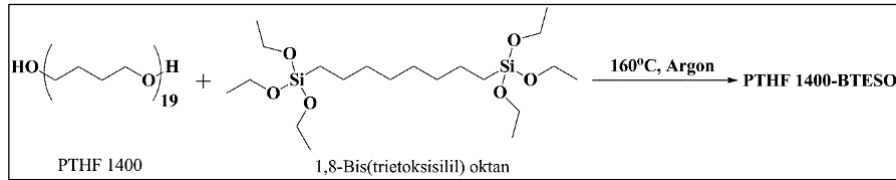
Şekil 3.19: PTHF 1000-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.

PTHF 1000-BTESO sorbenti, 1.37 g (1.37 mmol) PTHF 1000 ve 0.22 mL (0.46 mmol) BTESO çapraz bağlayıcı ajanının reaksiyon kabına alınıp argon gazı atmosferinde 160°C sıcaklıktaki yağ banyosunda 109 saat devam ettirilen polimerizasyonu sonucunda elde edildi. Elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanmasının ardından oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Elde edilen sorbent renksiz, şeffaf ve elastik özellik göstermektedir (m= 0.96 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.19’da verilmektedir.

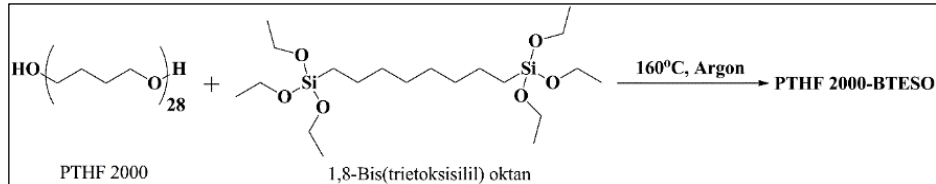
3.3.3.4. PTHF 1400-BTESO Sorbentinin Sentezi

0.92 g (0.66 mmol) PTHF 1400 ve 0.10 mL (0.21 mmol) BTESO argon gazı altında reaksiyon kabına alınıp 160°C sıcaklıkta 51 saat reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen şeffaf, renksiz ve elastik sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 0.85 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.20’de verilmektedir.



Şekil 3.20: PTHF 1400-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.3.5. PTHF 2000-BTESO Sorbentinin Sentezi



Şekil 3.21: PTHF 2000-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.

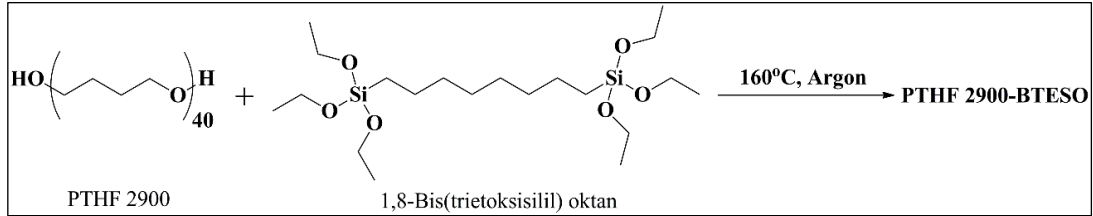
1.30 g (0.65 mmol) PTHF 2000 ve 0.10 mL (0.22 mmol) BTESO argon gazı altında reaksiyon kabına alınıp 160°C sıcaklıkta 120 saat reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon sonunda elde edilen şeffaf, renksiz ve elastik sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 0.94 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.21’de verilmektedir.

3.3.3.6. PTHF 2900-BTESO Sorbentinin Sentezi

Monomerlerin 1:1 oranlarında alınması PTHF 2900-BTESO sorbentinin reaksiyon süresinin çok uzun olmasına (en az 10 gün) ve reaksiyon sonunda elde edilen

sorbentin absorpsiyon testlerinde çözünmesine neden olmuştur. Bu nedenle, 1:1 monomer oranlarında sentezlenen PTHF 2900-BTESO sorbentinin yeterli çapraz bağlanmayı gösteremediğinden dolayı, PTHF 2900-BTESO sorbenti çapraz bağlayıcı oranının 2 katına çıkarılması ile sentezlendi. Sentez koşulları aşağıda verilmiştir.

1.09 g (0.38 mmol) PTHF 2900 ve 0.119 g (0.27 mmol) BTESO argon gazı altında reaksiyon kabına alınıp 160°C sıcaklıktaki yağ banyosuna 103 saat reaksiyon vermek üzere yerleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen şeffaf ve renksiz sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m= 0.79 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.22’de verilmektedir.



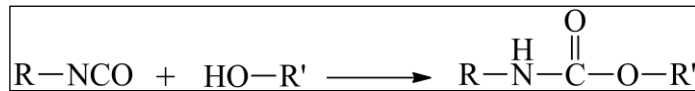
Şekil 3.22: PTHF 2900-BTESO sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.4. Etoksisilan Fonksiyonlu Politetrahidrofuran (PTHF) Sentezi

PTHF zincir sonlarında hidroksil gruplarına sahip bir polimerdir. PTHF-PTHF esaslı bir polimerik ağ yapı sentezleyebilmek için bu tez kapsamında kullanılan yöntem uygun olarak PTHF polimerlerinin uç hidroksil grupları çoklu etoksisilan gruplarına dönüştürülmelidir. Aşağıda PTHF polimerlerinin 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile etoksisilan fonksiyonlu olarak çapraz bağlı bir ajana dönüştürülmesi anlatılmıştır.

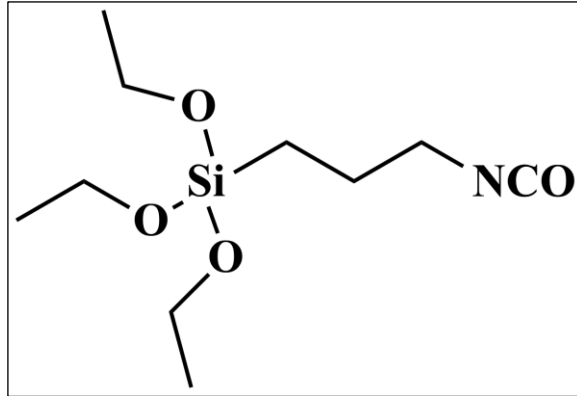
3.3.4.1. PTHF’nin 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile Reaksiyonu

İzosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki reaksiyon üretan reaksiyonu olarak bilinmektedir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: Tipik üretan reaksiyonu.

Bu reaksiyon PTHF'nin hidroksil grupları ile 3-(trietoksisilil) propil izosiyanatın (Şekil 3.24) izosiyanat grupları arasında gerçekleşebilmektedir.



Şekil 3.24: 3-(trietoksisilil) propil izosiyanatın moleküler yapısı.

Üretan reaksiyonunun bir avantajı herhangi bir yan ürün oluşturmamasıdır. Böylece, silan gruplarının bir sonraki reaksiyon için korunumu sağlanabilmektedir. Bu reaksiyon doğrudan gerçekleşen bir reaksiyon olduğundan elde edilen ürün solvent evaporasyonu ve katalizörün süblimleştirilmesi dışında herhangi bir saflaştırmaya gerek duymamaktadır. İzosiyanat grupları neme karşı çok duyarlı olup su ile reaksiyona girerek karbondioksit ve primer amin oluşturabilmektedir.

Üretan reaksiyonları reaksiyon oranının yükseltilmesi bakımından katalizöre gereksinim duymaktadır. Bu tez kapsamında, tersiyer amin yapısında olan trietilen diammin katalizör olarak kullanılmıştır [68].

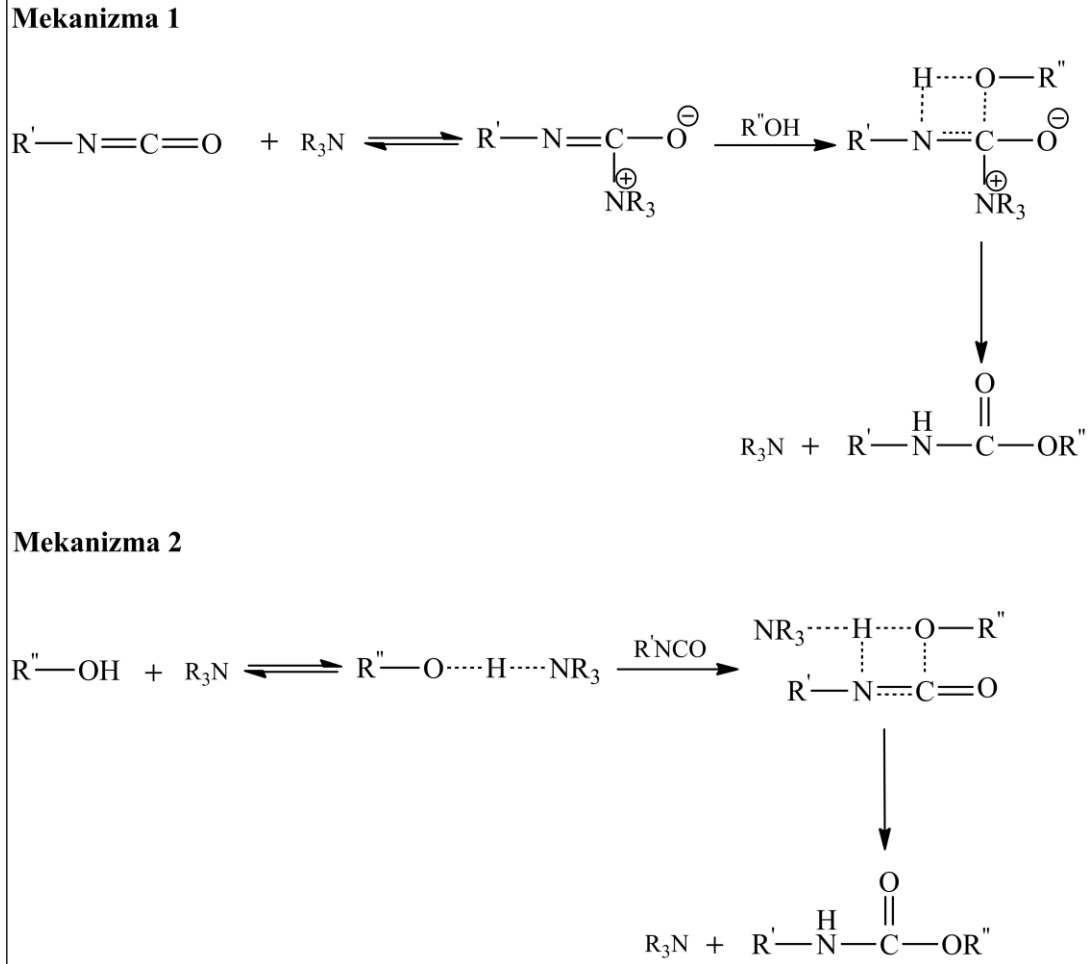
Tersiyer amin katalizörlerinin aktiviteleri yapısındaki sterik engelden etkilenmektedir. Nitrojen atomu ve ortaklanmamış elektron çifti üzerinde düşük sterik engele sahip tersiyer aminler üretan reaksiyonlarını hızlandırabilirler. Ayrıca tersiyer aminlerin sahip oldukları sterik engel üretan bağı oluşumları gibi üre oluşumlarında da etkilidirler [69, 70].

Üretan reaksiyonları muhtemel iki reaksiyon mekanizması üzerinden yürümektedir. Şekil 3.25 olası iki üretan reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.

3.3.5. PTHF Esaslı Makro Çapraz Bağlayıcı Sentezi

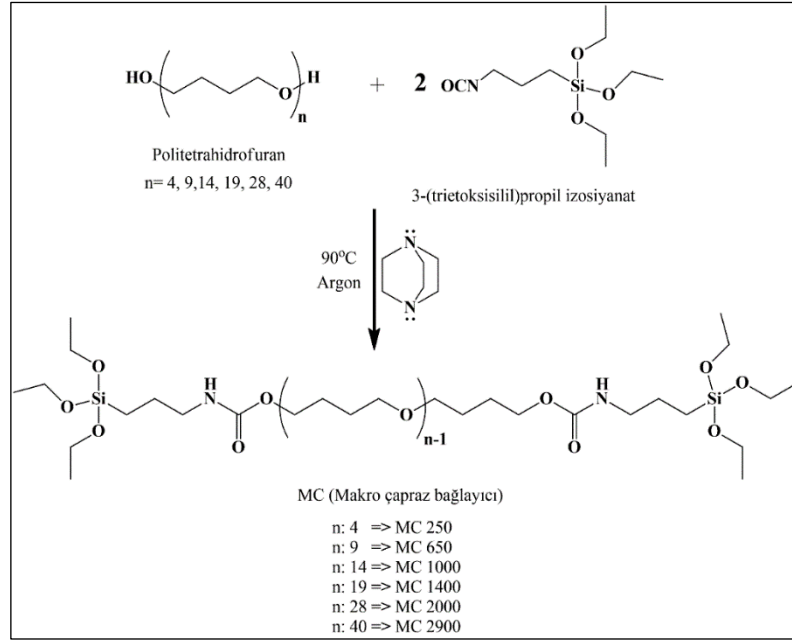
PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcılar, farklı molekül ağırlığındaki PTHF polimerlerinin uç gruplarının 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile modifikasyonu sonucu elde edildi (Şekil 3.26). Altı tane fonksiyonel gruba (etoksisilan) sahip olarak

elde edilen makro çapraz bağlayıcıların kendi molekül ağırlıklarındaki hidroksil fonksiyonlu PTHF polimerleri ile reaksiyona sokulmasıyla sorbentler sentezlendi. Makro çapraz bağlayıcıların sentezi aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.25: Üretan reaksiyon mekanizması.

Farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF polimerleri, 50 mL benzende çözüldükten sonra stokiometrik oranda alınan 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat (TEPI) (OH konsantrasyonuna göre %5 fazlası) argon gazı atmosferinde 40 mg trietilendiamin (DABCO) varlığında bu çözelti içerisine eklendi [71]. Daha sonra karışım balonu 90°C'deki yağ banyosuna geri soğutucu varlığında argon atmosferinde daldırıldı. Reaksiyon 45 saat devam ettirildi. PTHF polimerlerinin uç gruplarının modifikasyonunda kullanılan deneysel parametreler Tablo 3.4'de verilmektedir. Makro çapraz bağlayıcıların karakterizasyonu ¹H NMR, ¹³C NMR ve FTIR metodları ile gerçekleştirildi. Elde edilen her bir makro çapraz bağlayıcı ajan PTHF-PTHF esaslı çapraz bağlı polimerlerin sentezinde kullanıldı.



Şekil 3.26: PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcıların genel reaksiyon şeması.

Tablo 3.4: PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcıların sentezine ait deneysel veriler.

Kod	PTHF (Mw) (g)	3-(triethoksisilil) propil izosiyanat (g)	Trietilendiamin (DABCO) (mg)	Benzen (mL)
*MC 250	250 (1.09)	2.27	20	25
*MC 650	650 (2.21)	1.77	40	50
*MC 1000	1000 (2.03)	1.06	40	50
*MC 1400	1400 (2.46)	0.91	40	50
*MC 2000	2000 (1.99)	0.52	40	50
*MC 2900	2900 (2.10)	0.38	40	50

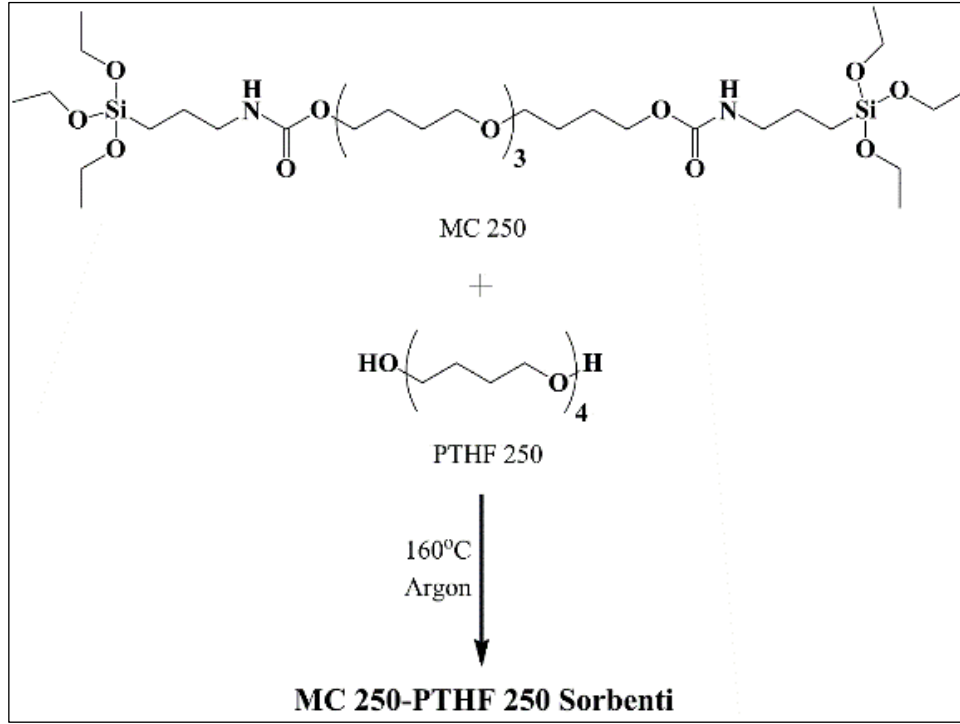
***Reaksiyon Sıcaklığı: 90°C, Reaksiyon Süresi: 45 saat**

3.3.6. PTHF-PTHF Serisi Sorbentlerin Sentezi

PTHF-PTHF serisi sorbentler, farklı molekül ağırlıklarında kullanılan her hidroksil fonksiyonlu PTHF polimerinin kendisi ile aynı molekül ağırlığına sahip etoksisilan fonksiyonlu olarak modifiye edilerek makro çapraz bağlayıcı haline dönüştürülmüş türü ile kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonları

üzerinden sentezlendi. Böylelikle, makromonomer ve çapraz bağlayıcı olarak bütün bileşenleri ile tetrametilen oksit birimleri içeren PTHF esaslı ağ yapılar sentezlendi. Sorbentlerin detaylı sentezi aşağıda verilmektedir.

3.3.6.1. MC 250-PTHF 250 Sorbentinin Sentezi

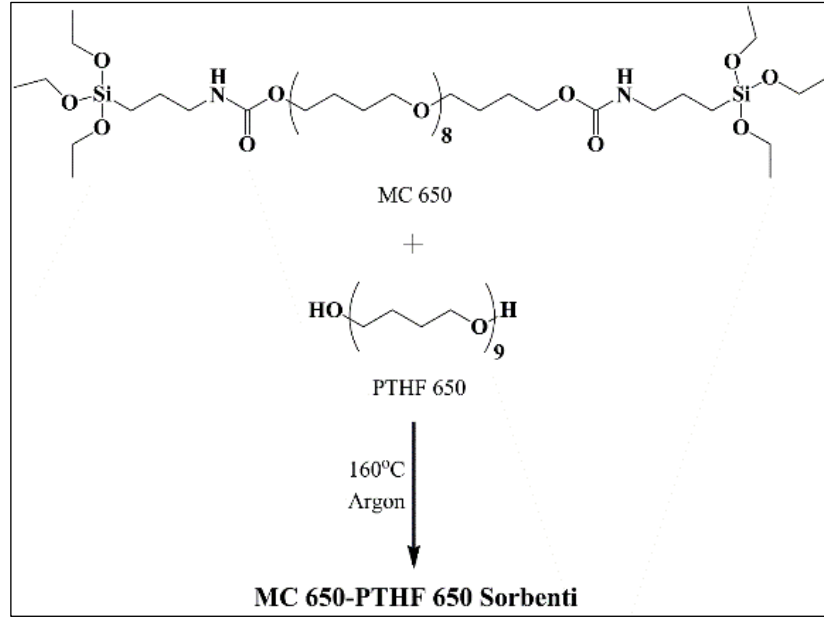


Şekil 3.27: MC 250-PTHF 250 sorbentinin genel reaksiyon şeması.

1.03 g MC 250 çapraz bağlayıcı ajanı ve 1.04 g PTHF 250 reaksiyon kabına alınarak argon gazı atmosferinde 160°C’lik yağ banyosuna daldırıldı. 30 saat süren reaksiyon sonunda polimerizasyon sonlandırıldı ve elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu (m: 1.07 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.27’de verilmektedir.

3.3.6.2. MC 650-PTHF 650 Sorbentinin Sentezi

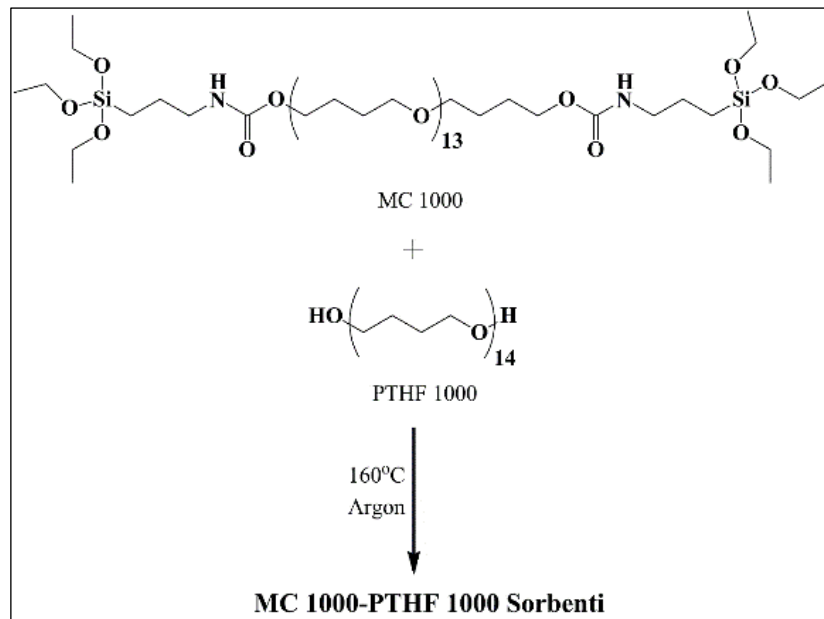
0.62 g MC 650 ve 1.06 g PTHF 650 reaksiyon kabı içerisine tartılmış ve argon gazı atmosferinde 160°C’de 24 saatte reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu (m: 1.07 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.28’de verilmektedir.



Şekil 3.28: MC 650-PTHF 650 sorbentinin genel reaksiyon şeması.

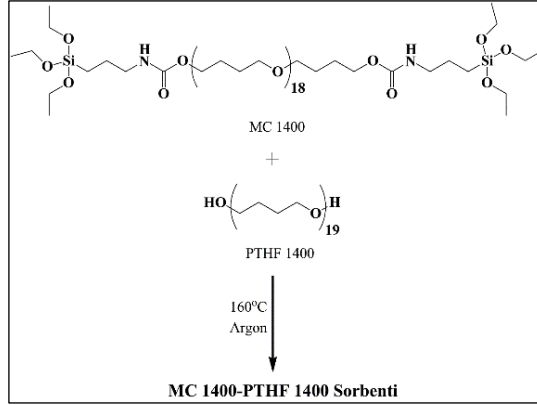
3.6.3. MC 1000-PTHF 1000 Sorbentinin Sentezi

Reaksiyon kabı içerisine 0.62 g MC 1000 ve 1.24 g PTHF 1000 tartılarak argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. 43 saat süren reaksiyon sonunda elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m: 1.38 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.29’da verilmektedir.



Şekil 3.29: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.6.4. MC 1400-PTHF 1400 Sorbentinin Sentezi

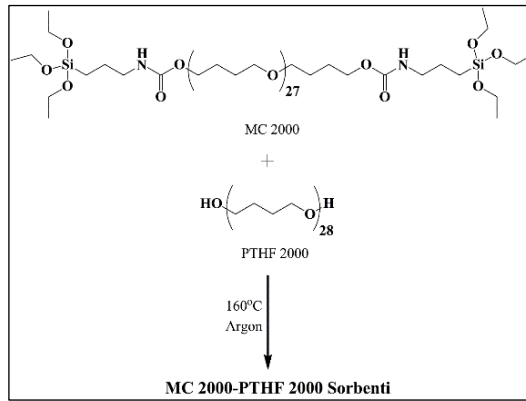


Şekil 3.30: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin genel reaksiyon şeması.

0.53 g MC 1400 ve 1.17 g PTHF 1400 reaksiyon kabına alınarak 160°C'deki yağ banyosuna daldırıldı. Argon gazı atmosferinde 45 saat süren reaksiyon sonunda elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m: 1.36 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.30'da verilmektedir.

3.3.6.5. MC 2000-PTHF 2000 Sorbentinin Sentezi

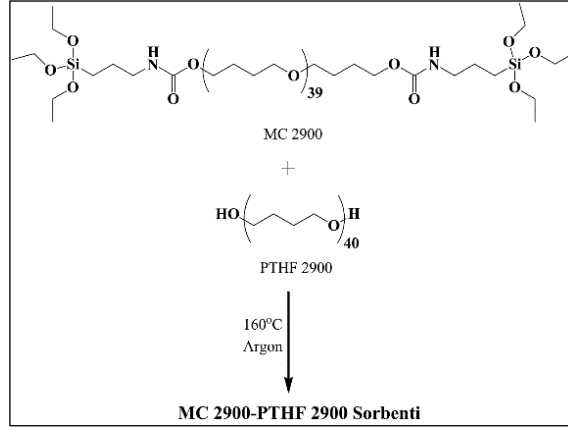
0.44 g MC 2000 ve 1.06 g PTHF 2000 reaksiyon kabına tartılarak argon gazı atmosferi altında reaksiyon vermek üzere 160°C'lik yağ banyosuna alındı. 49 saat süren reaksiyon süresinin sonunda elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m: 1.08 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.31'de verilmektedir.



Şekil 3.31: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.3.6.6. MC 2900-PTHF 2900 Sorbentinin Sentezi

0.43 g MC 2900 ve 1.09 g PTHF 2900 reaksiyon kabına alınarak argon gazı atmosferinde 160°C'deki yağ banyosuna yerleştirildi. 48 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen sorbent destile su, etanol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu (m: 1.08 g). Sorbentin genel oluşum reaksiyonu Şekil 3.32'de verilmektedir.



Şekil 3.32: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin genel reaksiyon şeması.

3.4. Sorbentlerin Solvent Etkileşim Özelliklerinin Tespiti

3.4.1. Çözünür Fraksiyonların (ÇF) Sorbent Yapısından Giderimi

Kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin ağ yapıları içerisinde reaksiyona girememiş monomerler veya çapraz bağlanmayı gerçekleştirememiş lineer polimerler bulunmaktadır. Çapraz bağlı polimerlerin yanında bulunabilen bu çözünebilir kısımlar çözünür fraksiyon (ÇF) olarak adlandırılmaktadır. Sorbentlere uygulanan şişme testlerinin sağlıklı bir şekilde yürütülebilmesi için öncelikle bu çözünür fraksiyonların uzaklaştırılması gerekmektedir. Çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak için seçilen solvent, sorbentin ana yapısına zarar vermeyen, sadece çözünür fraksiyonları çözebilecek nitelikte olmalıdır. Bu çalışmada, çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacıyla diklorometan kullanıldı.

Çözünür fraksiyonları uzaklaştırma işlemi, sorbentin çözücü ile etkileşimini arttırmak amacıyla sürekli çalkalayıcıda -her 24 saatte bir çözücü değiştirilmek suretiyle- 72 saat boyunca çözücü ile muamele edilmesi yoluyla gerçekleştirildi. Bu

süre sonunda sorbent süzölmüş ve ekstraksiyon ile ortamdan ayrılan çözünür fraksiyonların yüzdesi hesaplandı. Çözünür fraksiyonların yüzde miktarının hesaplanabilmesi için aşağıdaki formöl kullanıldı. Buna göre başlangıçtaki miktarı belli olan sorbent çözöcö (DCM) içerisine bırakılarak ekstraksiyon başlatıldı ve belli bir süre sonunda çözünmeden kalan sorbent üzerinden ağırlık hesaplaması yapılması amacıyla sorbent oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutulup yeniden tartıldı ve çapraz bağı polimere tutunmuş olan çözünür fraksiyonlar sorbentten uzaklaştırılmaya çalışıldı [72].

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

Eşitlik 3.1’de, W_o ekstraksiyon öncesi sorbent ağırlığını, W ise ekstraksiyon sonrası sorbent ağırlığını temsil etmektedir. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra her bir sorbent oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye kadar kurutulup absorbsiyon testi için hazır duruma getirildi.

3.4.2. Sorbentlerin Solvent Absorbsiyon Testi

Çözünür fraksiyonlardan arındırılan sorbentlerin absorbsiyon testleri şu şekilde gerçekleştirildi: Kuru tartımı alınan sorbent paslanmaz çelikten üretilmiş gözenekli metal kafes (Gözenek boyutu 60 mikrometredir (μm).) içerisine konuldu. Daha sonra, bu metal kafesler içinde absorbsiyon testinin yapılacağı solventler bulunan cam kavanozlara daldırıldı. Kavanozlar sorbent-çözöcö etkileşimini arttırmak amacıyla sürekli çalkalayıcıya alındı. Belirli süreler sonunda solvent içerisinden çıkarılan kafesler üzerinde kalan fazla solventin kâğıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartıldı. Ölçümler sırasında kapalı sistemin kullanılması ile uçucu solventlerin evaporasyonu önlendi. Sorbent şişme yüzdeleri, her solvent için sorbentlerde meydana gelen ağırlık artışından yararlanılarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı [73].

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

Eşitlik 3.2’de, W_s solvent absorblamış sorbentin ağırlığını, W_d ise kuru sorbent ağırlığını ifade etmektedir.

3.4.3. Sorbentlerin Solvent Absorblama Kinetikleri

Absorbsiyon kinetiği, sorbentlerin en fazla absorbsiyon gösterdiği solvent olan diklorometan ile çalışıldı. Absorbsiyon kinetiği, absorbsiyon testine benzer şekilde yapıldı. Absorbsiyon testinden farklı olarak ölçüm aralıkları kısa tutuldu ve sorbentin absorbsiyon davranışı incelendi. Buna göre; kuru tartımı alınan sorbent metal kafes içerisine konularak, kinetik testinin yapılacağı solvent (DCM) içine daldırıldı. Sorbent içeren metal kafesin olduğu kapaklı cam kap çözücü-sorbent etkileşimini arttırmak için sürekli çalkalayıcıya bırakıldı. Her sorbent kısa süreler (5 dk, 10 dk, vs.) sonunda kaptan çıkarılarak maksimum kapasitesine ulaşmaya kadar sürekli bir şekilde kapalı bir sistemde tartımı alındı.

Sentezlenen sorbentlerin absorbsiyon sürecini daha iyi anlayabilmek adına sorbentlerin absorbsiyon kinetiğinden elde edilen veriler, Pseudo kinetik modelleri kullanılarak ileri bir analize tabi tutuldu [74]. Pseudo I. dereceden kinetik modele göre sorbentlerin absorbsiyon oranı Eşitlik 3.3'deki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_{max} - Q_t) \quad (3.3)$$

Burada Q_t , t zamanında sorbentin absorbsiyon yüzdesini ve Q_{max} , sorbentin denge absorbsiyon yüzdesini belirtmektedir. Eşitlik 3.3'ün integrasyonu ile Eşitlik 3.4 elde edilmektedir.

$$\ln\left(\frac{Q_{max}}{Q_{max}-Q_t}\right) = k_1 t \quad (3.4)$$

$\ln[Q_{max}/(Q_{max} - Q_t)]$ 'nin zamana (t) karşı grafiği çizildiğinde elde edilen grafik doğrusal bir çizgi oluşturur ise, absorbsiyon süreci Pseudo I. dereceden kinetiği izlemektedir.

Eşitlik 3.5 ise sorbentlerin absorbsiyon oranları için Pseudo 2. dereceden kinetiği tanımlamaktadır.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_{max} - Q_t)^2 \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.5'in integrasyonu ile Eşitlik 3.6 elde edilmektedir.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{max}^2} + \frac{1}{Q_{max}} t \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6'dan yola çıkılarak, t/Q_t 'nin (t) zamana karşı çizilen grafiğinin doğrusal olması, absorpsiyon sürecinin Pseudo 2. dereceden kinetiği izlediğini göstermektedir.

Partikül içi (Intraparticle) difüzyon modeli (IPD) Weber ve Morris tarafından ifade edilmiştir [75, 76]. IPD model temelinde gerçekleşen absorpsiyon prosesinde absorpsiyonun zamana bağlı matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (3.7)$$

q_t ; t süresindeki absorpsiyon oranını, k_i ; IPD hız sabitini, t ise absorpsiyon zamanını ifade etmektedir.

q_t 'nin zamanın kareköküne ($t^{0.5}$) karşı çizilen grafiğinden elde edilen çoklu-lineer eğri absorpsiyonun iki ya da daha fazla aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. İlk aşama, genellikle dış yüzeyde ani olarak gerçekleşen absorpsiyona ait olmaktadır. İkinci aşama, absorbantın iç kesimlere doğru difüzlendiği, absorpsiyonun kademeli ilerlediği evre olarak tanımlanmıştır. Üçüncü aşamada ise absorbant büyük gözeneklerden küçük gözeneklere doğru ilerlemektedir ve absorpsiyon hızı oldukça düşüktür.

3.4.4. Sorbentlerin Desorpsiyon Kinetiği

Sentezlenen tüm sorbentlerin desorpsiyon kinetikleri, sorbentlerin en fazla absorbladığı solvent olan DCM ile çalışıldı. Desorpsiyon kinetiği şu şekilde gerçekleştirildi: İlk olarak kuru tartımı alınan sorbent, kinetik çalışmasının yapılacağı solvent içerisine daldırıldı. Sorbent, denge absorpsiyon değerine ulaştıktan sonra solvent içerisinden çıkarılıp yüzeye yapışan fazla solventin kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartıldı ve sorbent açık havaya (Laboratuvar ortamına bırakılmıştır.) bırakılarak sorbentin absorbladığı solventi laboratuvar ortamında geri bırakması izlendi. Sorbentte meydana gelen ağırlık kaybının zamana karşı incelenmesi ile sorbentlerin desorpsiyon sürecine ait veriler elde edildi. Burada izlenen yöntemde sorbentler sıkma, vakum, ısıtma vb. herhangi bir dış etkiye maruz bırakılmadı.

3.4.5. Sorbentlerin Su Yüzeyinden Organik Solvent Absorbsiyonu

Elde edilen sorbentlerin farklı su ortamlarında (destile su, tuzlu su (simule su), göl ve deniz suyu vb.) gösterdiği absorbsiyon özellikleri Bölüm 3.4.2’de bahsedilen absorbsiyon testlerinin sorbentlere uygulanması ile tespit edildi. Buradaki tek farklılık organik solvent yerine farklı tipte suların kullanılmış olmasıdır. Su absorbsiyon testleri su miktarının aşırısı kullanılarak gerçekleştirildi.

Daha sonra sorbentlerin su yüzeyinden organik solventleri absorblama özellikleri araştırıldı. Bunun için 1:1 oranında su (destile su, göl suyu vb.) ve organik solvent karışımı hazırlandı (Su ve organik solventin aşırısı kullanıldı). Sorbent hazırlanan bu karışıma batırılarak absorbsiyon testleri gerçekleştirildi ve sorbentlerin absorbsiyon yüzdeleri kayda geçirildi.

3.4.6. Sorbentlerin Yeniden Kullanımı

Sentezlenen sorbentlerin yeniden kullanımı belirlenen sorbentlerin DCM, MTBE, toluen, benzin ve su içindeki absorbsiyon-desorbsiyon döngülerinin incelenmesi ile belirlendi. Açıklanan absorbsiyon ve desorbsiyon testleri seçilen sorbentlere uygulanarak sorbentlerin uzun süreli (10 ve üzeri döngü sayısı) kullanımlardaki özellikleri incelendi.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Sorbentlerin Karakterizasyonları ve Absorbsiyon Özellikleri

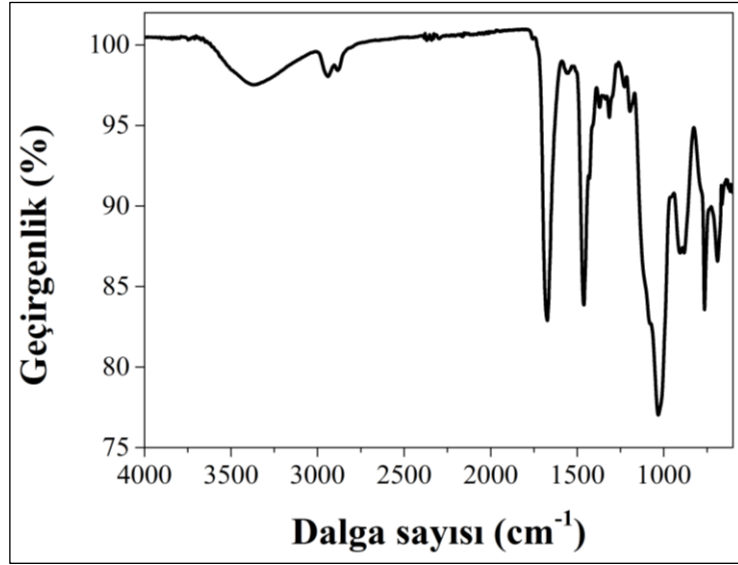
Sorbentler sentezlendikten sonra, sorbentlerin üzerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen sorbentler çapraz bağlı yapılarından dolayı solventlerde çözünmemektedirler. Bundan dolayı bu sorbentlerin yapı tayini katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR spektroskopileri ile gerçekleştirildi. Sentezi yapılan makro çapraz bağlayıcıların yapısal tayini ise sıvı ^{13}C ve ^{29}Si NMR spektroskopileri ile yapılabildi. Sorbentlerin ısı karşısındaki davranışları ise inert atmosfer altında alınan TGA ve DSC termogramları ile incelendi. Karakterizasyonları tamamlanan sorbentlerin sıvı absorblama özellikleri çeşitli organik sıvılar kullanılarak belirlendi. Ayrıca, sorbentlerin solvent absorblama kinetikleri ile desorbsiyon kinetikleri en fazla absorbsiyon gösterdikleri solvent olan DCM ile çalışıldı.

4.1.1. PEG-ICS Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonları

PEG-ICS serisi sorbentler, farklı molekül ağırlıklarındaki PEG polimerlerinin (hidroksil fonksiyonlu makromonomerler) dokuz tane metoksisilan fonksiyonlu ICS çapraz bağlayıcı ajanı ile verdikleri kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda elde edildi. EG-ICS çapraz bağlı polimeri uzun makromonomer zincirlerinin sentezlenen Sorbentler üzerindeki etkisini gözlemlemek adına model sorbent olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin karakterizasyonu FTIR, TGA, DSC, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR yöntemleri ile gerçekleştirildi. Aşağıda bu sorbentlere ait karakterizasyonlar ayrı ayrı verilmiştir.

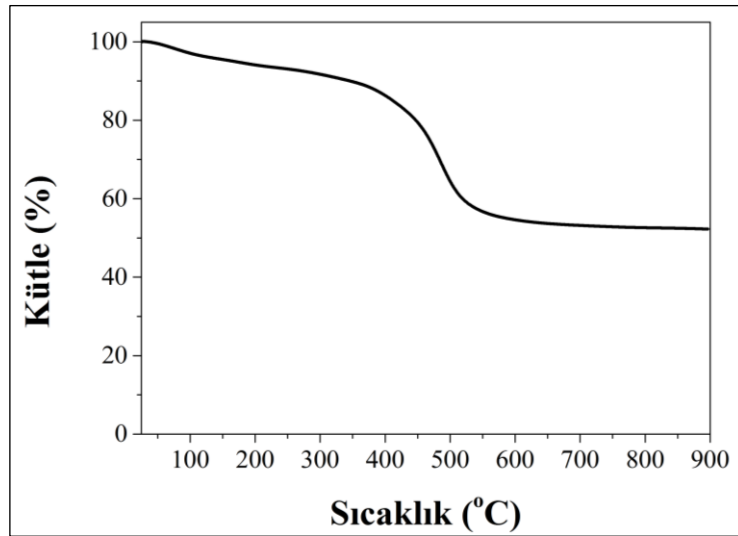
4.1.1.1. EG-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu (Model Sorbent)

EG-ICS çapraz bağlı polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de sorbent uç gruplarındaki geniş $-\text{OH}$ piki, $2996\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, 1675 cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1023 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1467 cm^{-1} 'de alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.1).



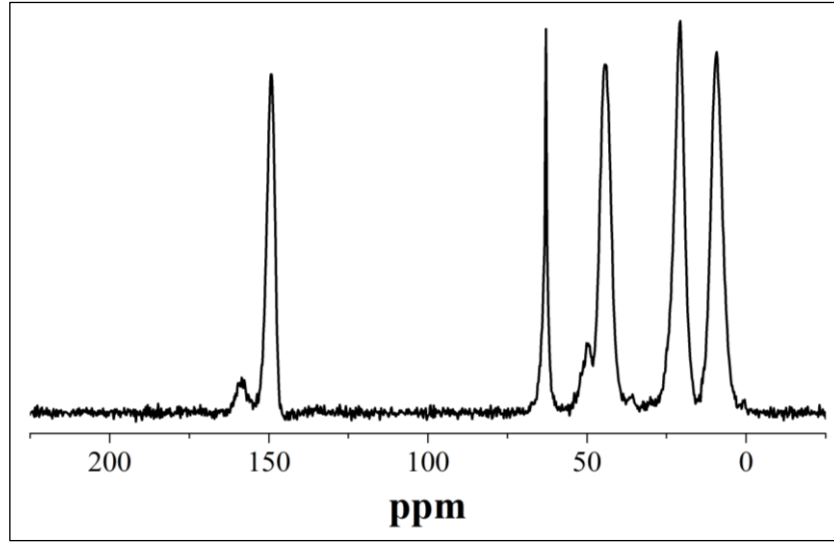
Şekil 4.1: EG-ICS model sorbentinin FTIR spektrumu.

EG-ICS model sorbentinin Şekil 4.2'deki TGA termogramı incelendiğinde, model sorbent 200°C'de %6'lık bir madde kaybı ile bozunmaya başlamıştır. Sorbentin bozunmadan kalan yaklaşık %50'lik kütesinin çapraz bağlayıcıdan gelen Si atomuna ait olduğu ve polimerin çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olduğu sonucunu göstermektedir.



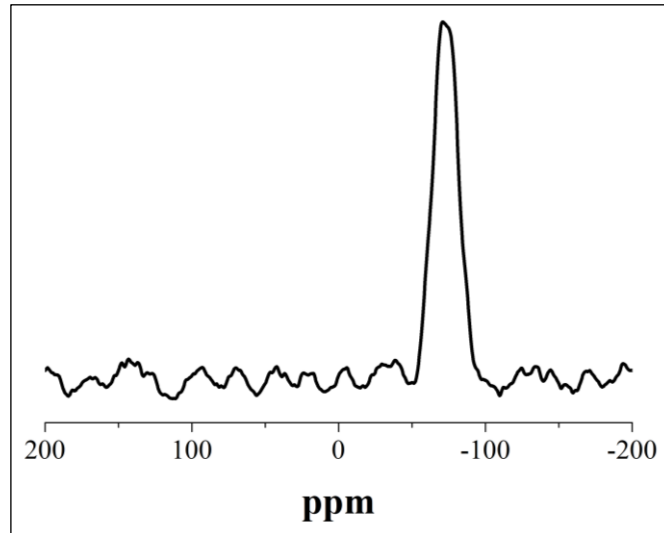
Şekil 4.2: EG-ICS model sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.3'te EG-ICS model çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 149 ppm'de C=O piki, 63 ppm'de Si-O-CH₂ piki, 44 ppm'de -CH₂-CH₂-N- piki, 21 ppm'de -Si-CH₂-CH₂-CH₂-N- piki ve 9 ppm'de -Si-CH₂-CH₂-CH₂-N- grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.3: EG-ICS model sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.4'te EG-ICS model çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumda belirlenen -74 ppm'deki pik çapraz bağlı polimerdeki silisyumların ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.

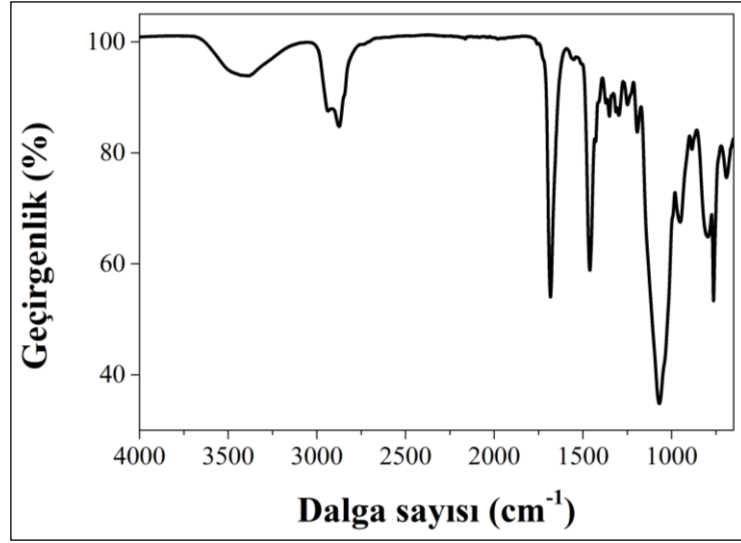


Şekil 4.4: EG-ICS model sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.1.2. PEG 200-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PEG 200-ICS sorbentinin FTIR spektrumu incelendiğinde; $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de sorbent uç gruplarındaki geniş -OH piki, $2758\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1680 cm^{-1} 'de izosiyanat halkasındaki karbonlara ait keskin -C=O piki, 1072 ve 1100

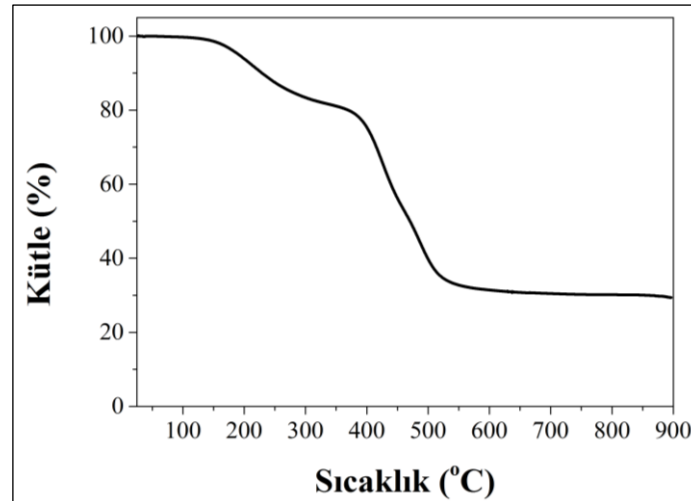
cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri gözlenmektedir. Ayrıca 1488-1345 cm^{-1} civarlarındaki pikler ise alifatik CH eğilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: PEG 200-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı (Şekil 4.6) incelendiğinde, sorbent 200°C sıcaklıkta %7'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Çapraz bağlı polimerin yapısında kütlece yaklaşık %30 Si atomu içerdiği görülmektedir.

Çapraz bağlı polimerin DSC termogramı (Şekil 4.7) incelendiğinde; kristalin 82°C'de erime sıcaklığı gözlenmektedir.

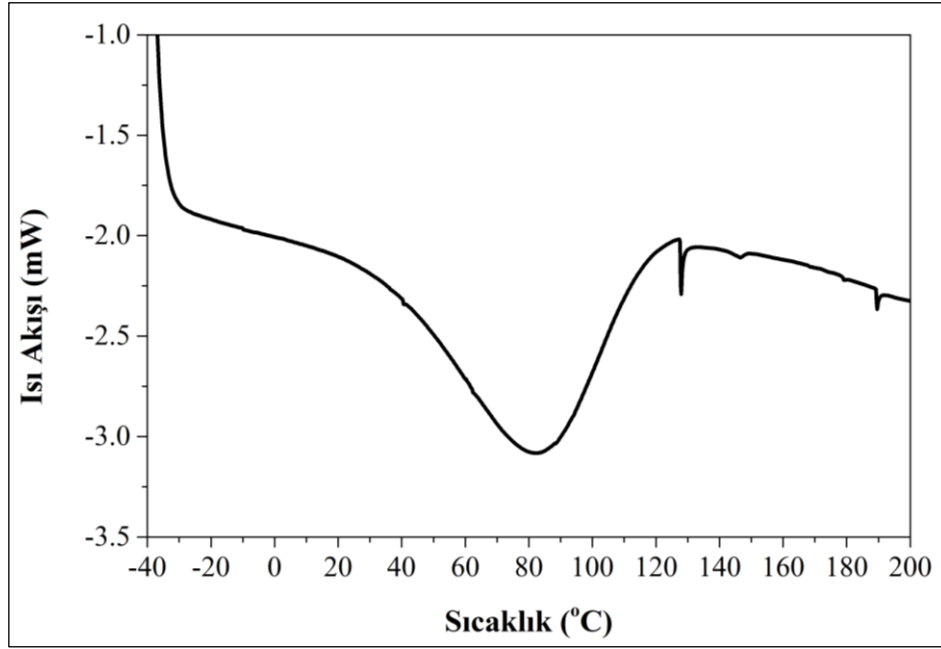


Şekil 4.6: PEG 200-ICS sorbentinin TGA termogramı.

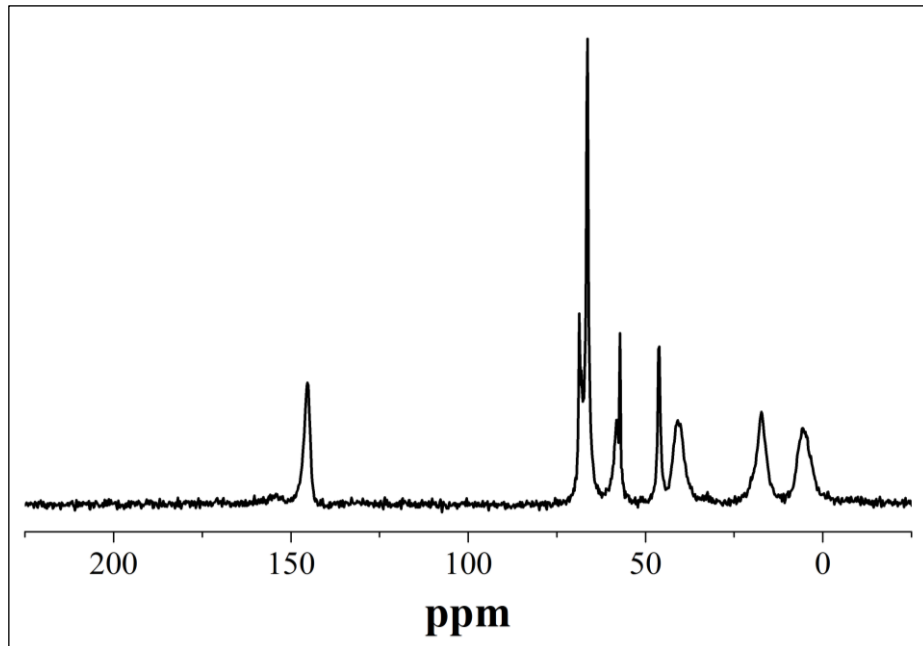
PEG 200-ICS çapraz bağlı polimerinin Şekil 4.8'deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 145 ppm'de C=O piki, 68 ppm'de $\text{CH}_2\text{-OH}$ piki, 58

ppm'de $-\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ piki, 46 ppm'de $-\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ piki, 41 ppm'de $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-$ piki, 17 ppm'de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki ve 6 ppm'de $-\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.

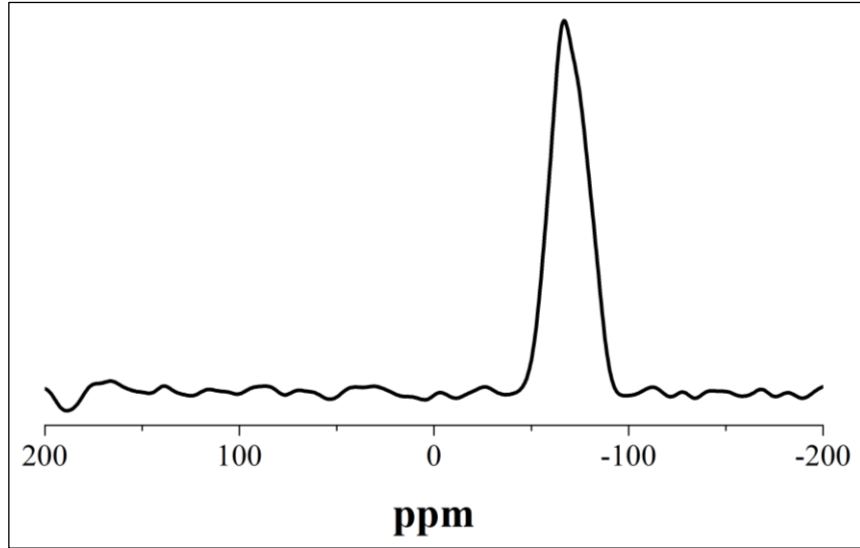
PEG 200-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda (Şekil 4.9) -69 ppm'de görülen pik, yapı içerisindeki silisyumun ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7: PEG 200-ICS sorbentinin DSC termogramı.



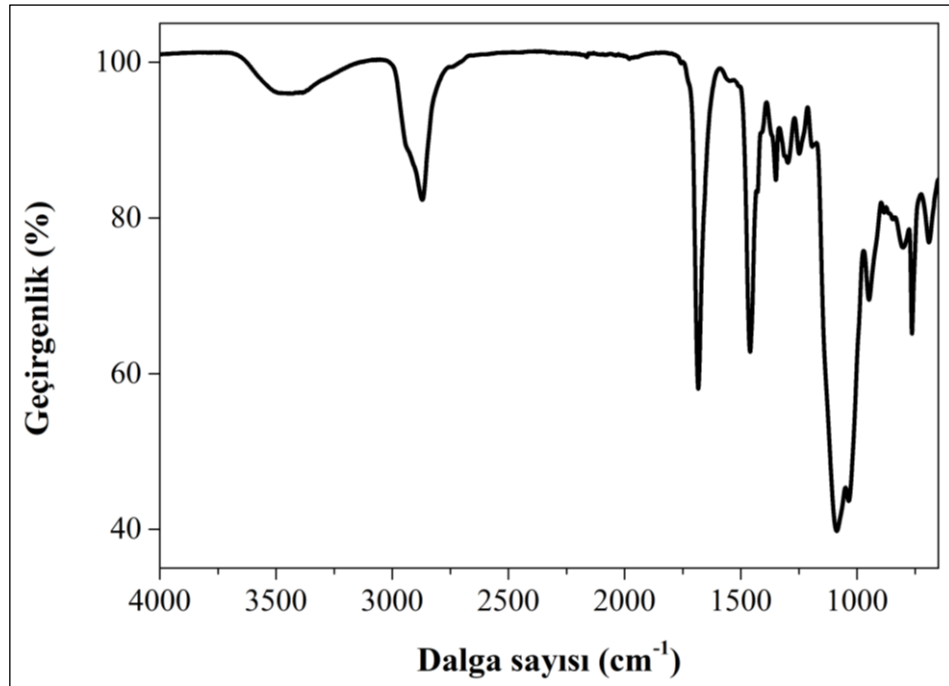
Şekil 4.8: PEG 200-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.



Şekil 4.9: PEG 200-ICS sorbentinin katı hal ²⁹Si CPMAS NMR spektrumu.

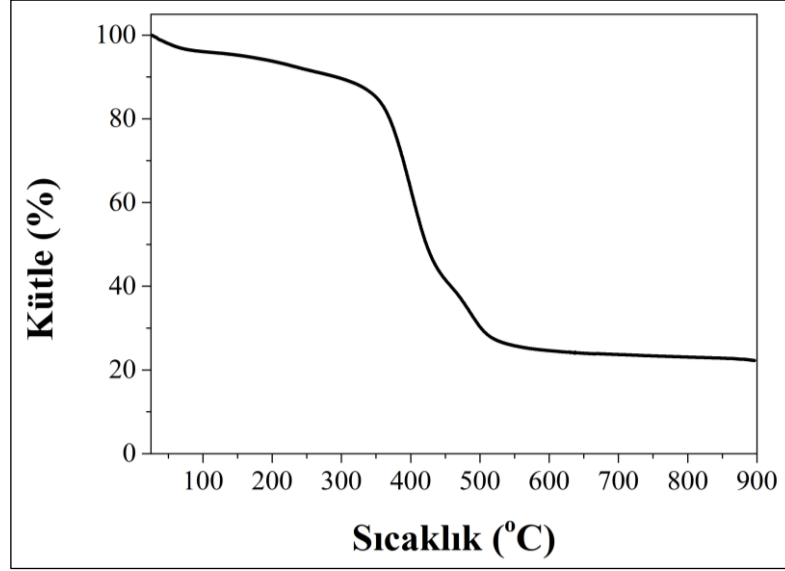
4.1.1.3. PEG 600-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı PEG 600-ICS polimerinin Şekil 4.10'daki FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3500 cm⁻¹'de sorbent uç gruplarındaki geniş –OH piki, 2750-3000 cm⁻¹'de alifatik –CH gerilmeleri, 1680 cm⁻¹'de keskin –C=O piki, 1080 cm⁻¹'de Si-O gerilmeleri, 1470-1328 cm⁻¹ civarlarında alifatik CH eğilmelerine ait olan pikler gözlenmektedir.



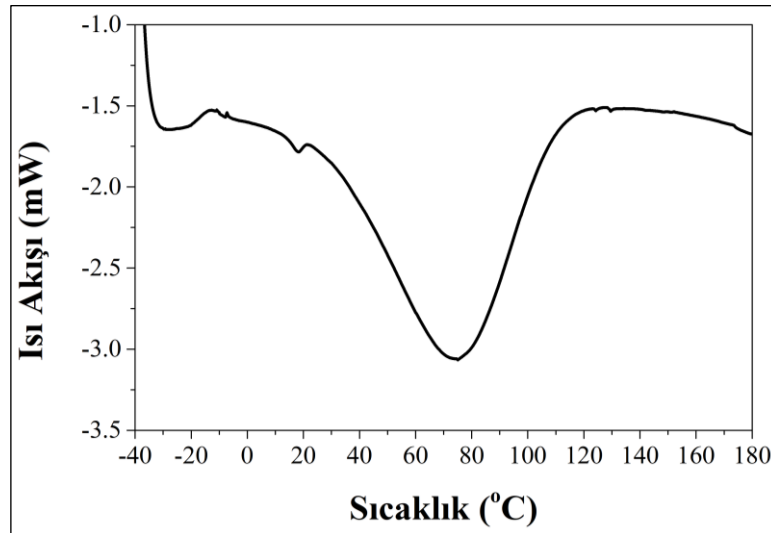
Şekil 4.10: PEG 600-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

PEG 600-ICS sorbentinin TGA termogramı incelendiğinde (Şekil 4.11) 200°C sıcaklıkta %6'lık bir kütle kaybı ile polimer bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında yaklaşık %20 civarında Si atomu bulunmaktadır.



Şekil 4.11: PEG 600-ICS sorbentinin TGA termogramı.

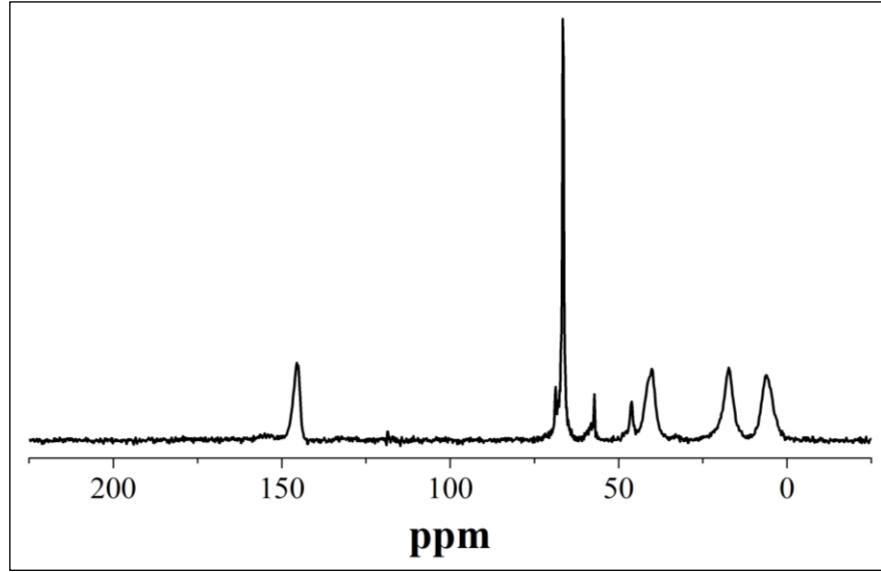
DSC termogramı incelendiğinde; PEG 600-ICS çapraz bağlı polimerinin 75°C'de erime sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12: PEG 600-ICS sorbentinin DSC termogramı.

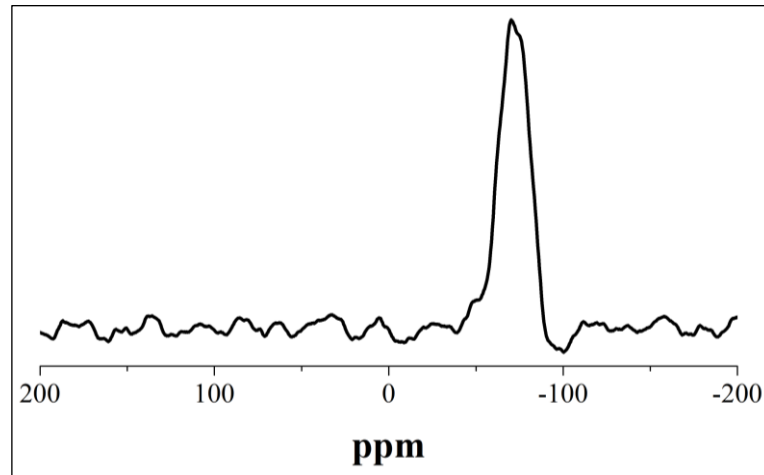
Şekil 4.13'te PEG 600-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 146 ppm'de $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ piki, 68 ppm'de $-\text{CH}_2-\text{OH}$ piki, 57 ppm'de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ piki, 46 ppm'de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ piki, 40

ppm’de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki, 17 ppm’de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki ve 6 ppm’de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.13: PEG 600-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.14’te PEG 600-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumdan görüldüğü gibi -71 ppm’de görünen pik ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-$), silisyuma bağlı olan organik grubun varlığını kanıtlamaktadır.

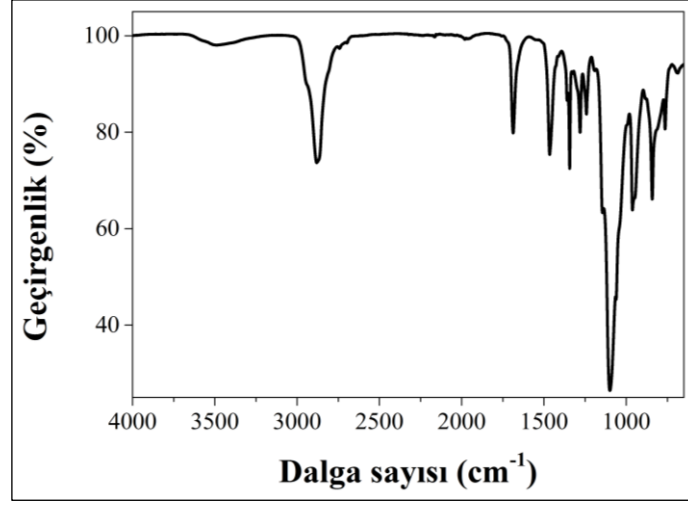


Şekil 4.14: PEG 600-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.1.4. PEG 1000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PEG 1000-ICS çapraz bağlı polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15); $3224-3654\text{ cm}^{-1}$ ’de sorbent uç gruplarındaki geniş $-\text{OH}$ piki, $2767-2956\text{ cm}^{-1}$ ’de

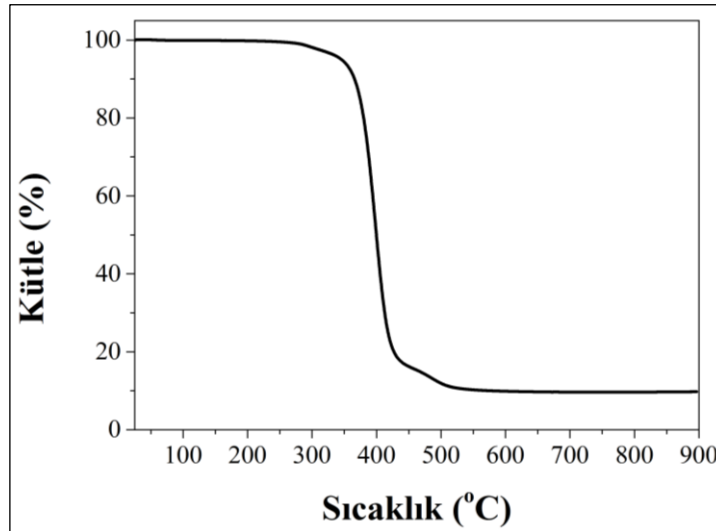
alifatik $-CH$ gerilmeleri, 1681 cm^{-1} 'de keskin $-C=O$ piki, 1086 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, $1376-1492\text{ cm}^{-1}$ civarlarında alifatik $-CH$ eğilme pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.15: PEG 1000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

PEG 1000-ICS sorbentine ait TGA termogramı incelendiğinde (Şekil 4.16); 343°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında yaklaşık %9 Si atomu olduğu görülmektedir.

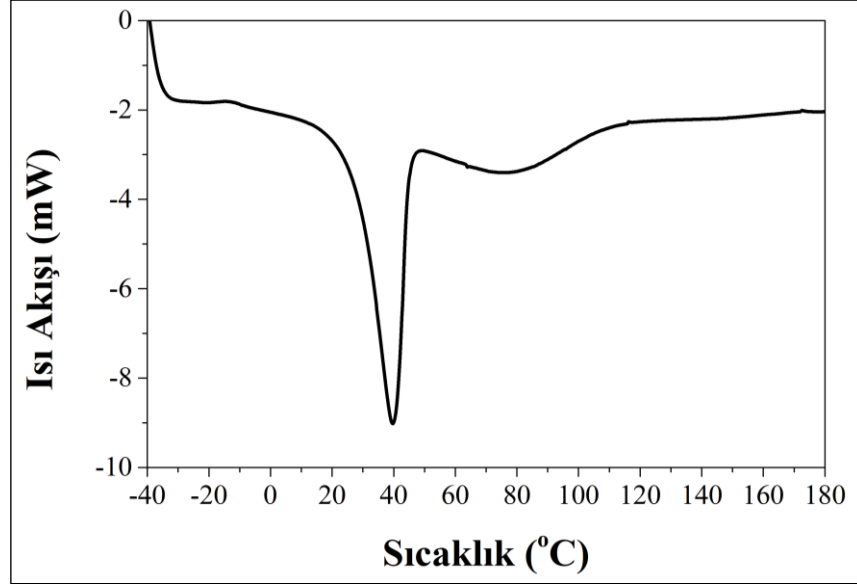
Şekil 4.17'de verilen DSC termogramına göre PEG 1000-ICS sorbenti 40°C 'de erime sıcaklığı göstermektedir.



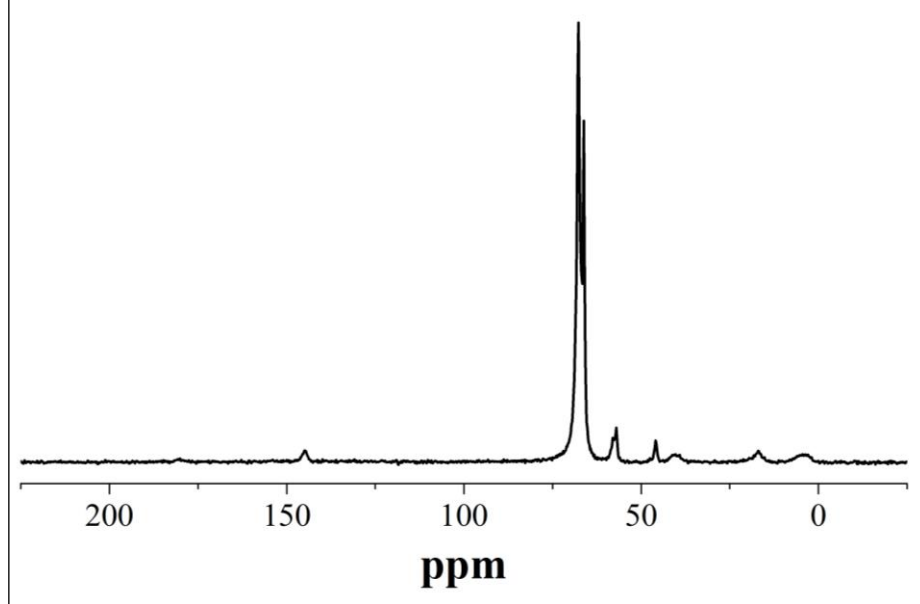
Şekil 4.16: PEG 1000-ICS sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.18'de PEG 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 145 ppm 'de $-N-\underline{C}=O$ piki, 67 ppm 'de $-\underline{C}H_2-OH$

piki, 57 ppm'de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ piki, 46 ppm'de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ piki, 40 ppm'de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki, 17 ppm'de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki ve 5 ppm'de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.

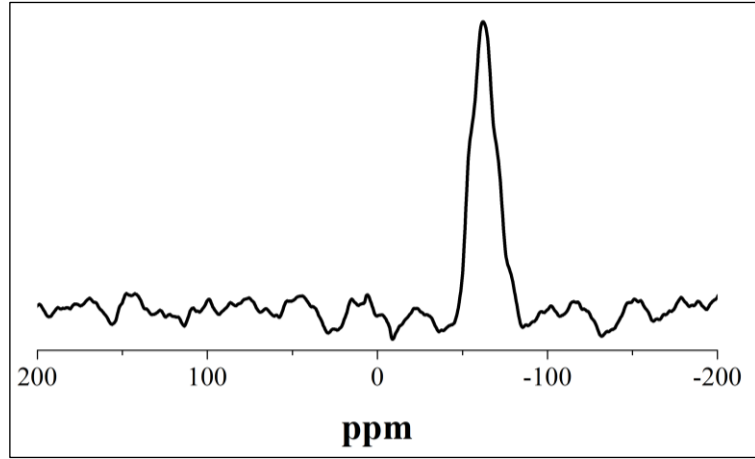


Şekil 4.17: PEG 1000-ICS sorbentinin DSC termogramı.



Şekil 4.18: PEG 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

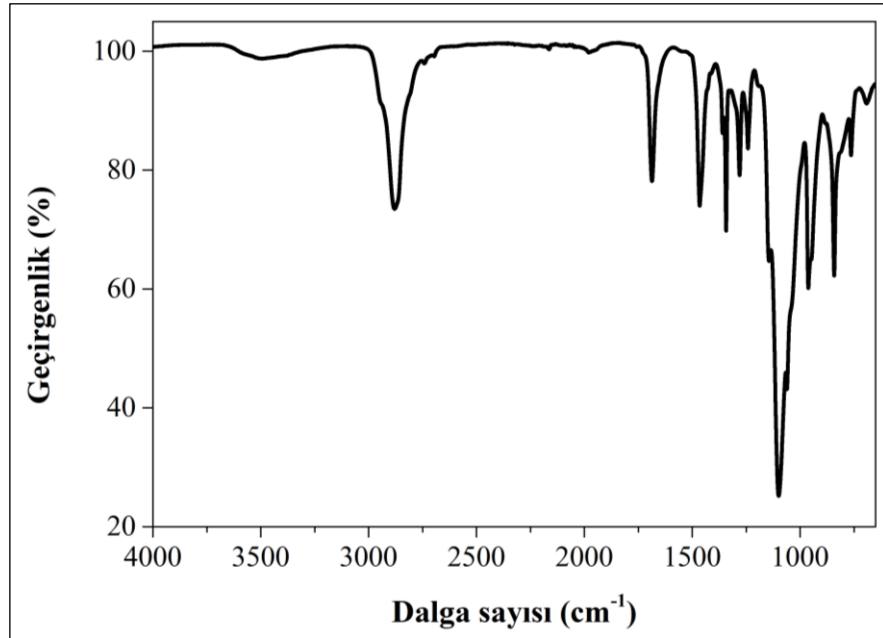
Şekil 4.19'da verilen katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumundan da görüleceği gibi; PEG 1000-ICS çapraz bağlı polimerinin sahip olduğu silisyumlar bir organik gruba bağlıdır. Spektrumda -62 ppm'de gözlenen pik silisyumun ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-$) bir organik gruba bağlı olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 4.19: PEG 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

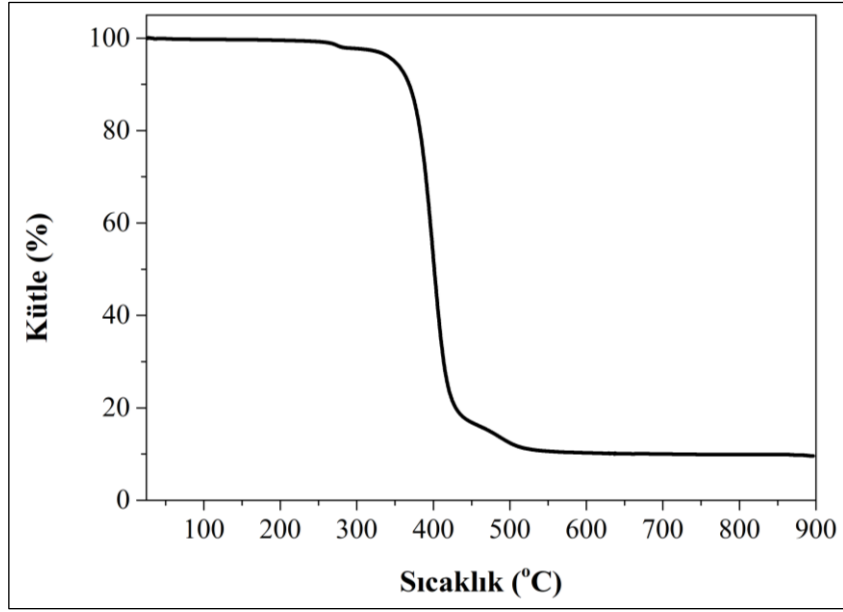
4.1.1.5. PEG 1500-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PEG 1500-ICS sorbentinin Şekil 4.20'deki FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3500 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş $-\text{OH}$ piki, 2755-3024 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, 1682 cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1070 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1470-1309 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme pikleri gözlenmektedir.



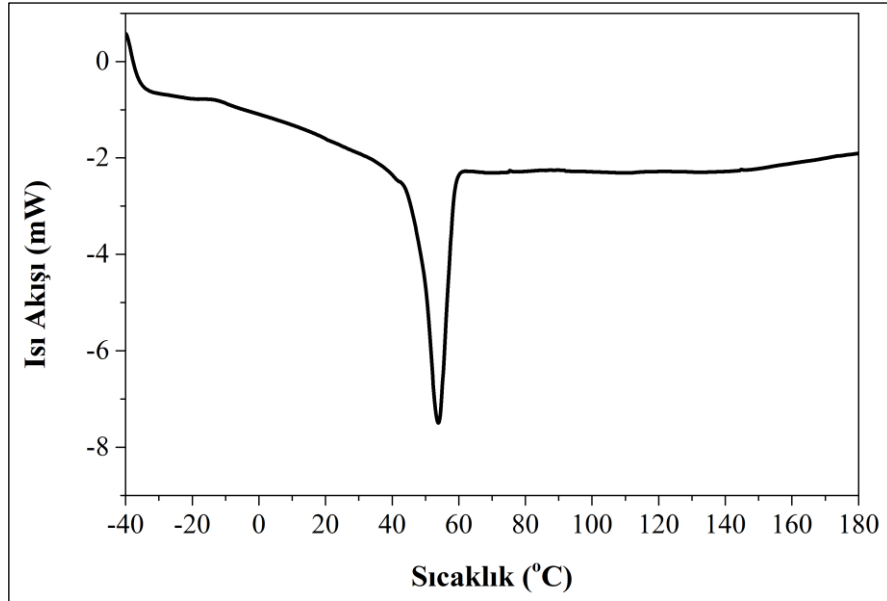
Şekil 4.20: PEG 1500-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı (Şekil 4.21) incelendiğinde; 350°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında yaklaşık %10 Si atomu olduğu görülmektedir.



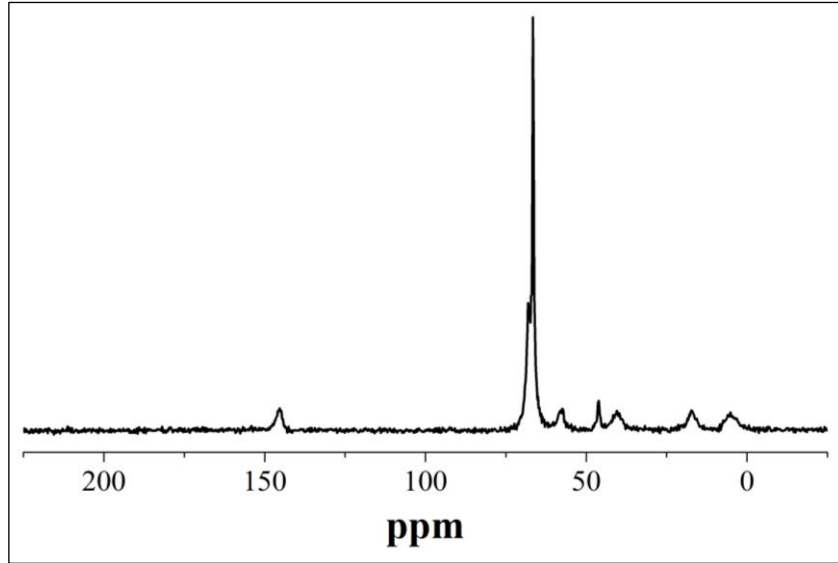
Şekil 4.21: PEG 1500-ICS sorbentinin TGA termogramı.

Sorbentin DSC termogramı incelendiğinde çapraz bağlı polimerin 54°C’de erime sıcaklığı göstermektedir (Şekil 4.22).



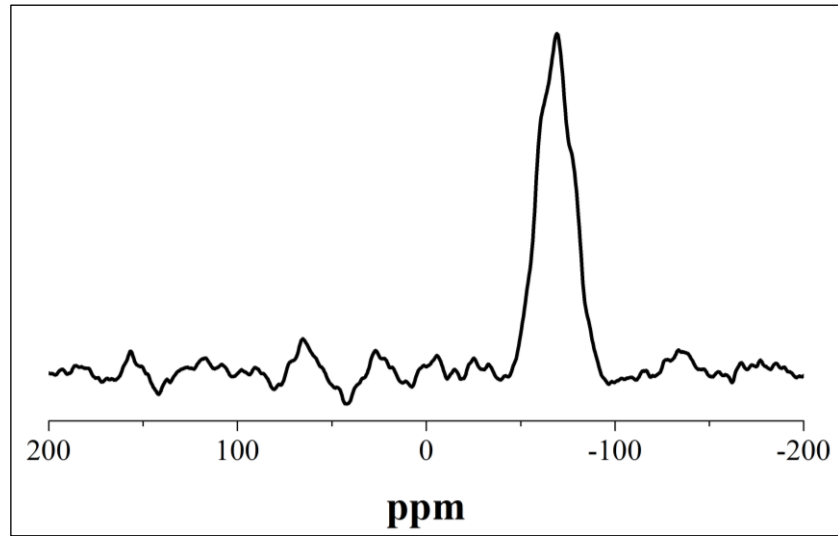
Şekil 4.22: PEG 1500-ICS sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.23’te PEG 1500-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 145 ppm’de C=O piki, 68 ppm’de $-\text{CH}_2\text{-OH}$ piki, 57 ppm’de $-\text{Si-O-CH}_2-$ piki, 46 ppm’de $-\text{Si-O-CH}_3$ piki, 41 ppm’de $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 17 ppm’de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 6 ppm’de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.23: PEG 1500-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

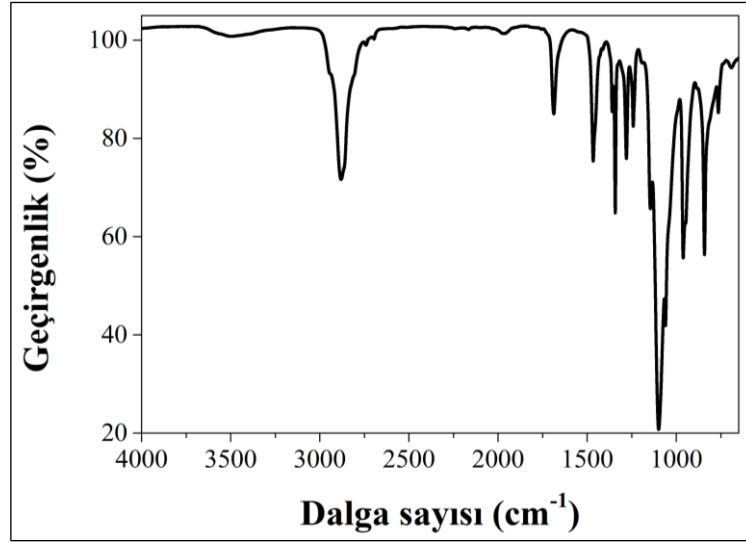
PEG 1500-ICS çapraz bağlı polimerine ait olan silisyumların ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{Si}}\text{-O-}$) bir organik gruba bağlı oldukları sorbentin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda -68 ppm’de görülen pikten anlaşılmaktadır.



Şekil 4.24: PEG 1500-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.1.6. PEG 2000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerin Şekil 4.25’teki FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3500 cm^{-1} ’de sorbent uç gruplarındaki geniş -OH piki, 2980-2670 cm^{-1} ’de alifatik -CH gerilmeleri, 1680 cm^{-1} ’de keskin -C=O piki, 1070 cm^{-1} ’de Si-O gerilmeleri ile 1479-1293 cm^{-1} civarlarındaki pikler de alifatik CH eğilme titreşimlerine aittir.

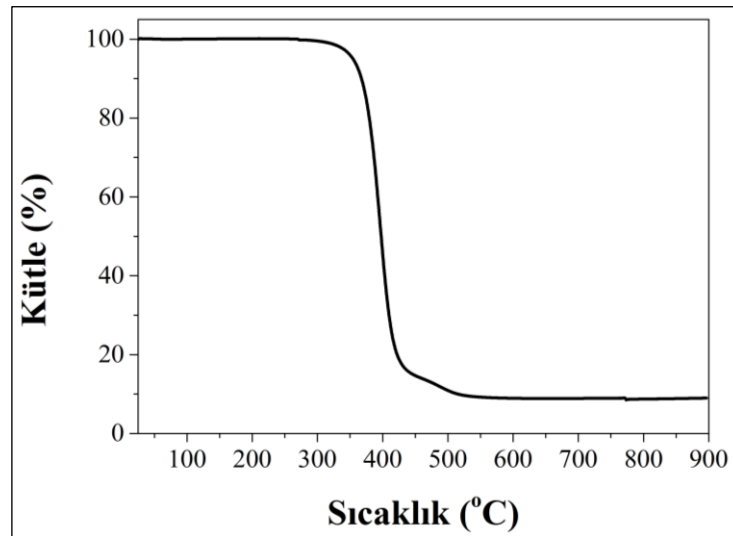


Şekil 4.25: PEG 2000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

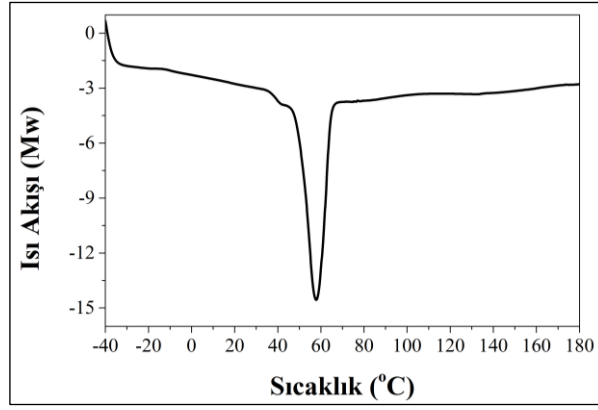
Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı incelendiğinde (Şekil 4.26); 350°C sıcaklıkta %5’lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir. Sorbentin yapısında yaklaşık %9 civarında Si atomu bulunmaktadır.

Çapraz bağlı polimerin DSC termogramı incelendiğinde (Şekil 4.27) PEG 2000-ICS çapraz bağlı polimerine ait 58°C’deki erime sıcaklığı gözlenmektedir.

Şekil 4.28’de PEG 2000-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 145 ppm’de $\text{C}=\text{O}$ piki, 66 ppm’de $-\text{CH}_2-\text{OH}$ piki, 57 ppm’de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ piki, 46 ppm’de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ piki, 40 ppm’de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki, 16 ppm’de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ piki ve 6 ppm’de $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.

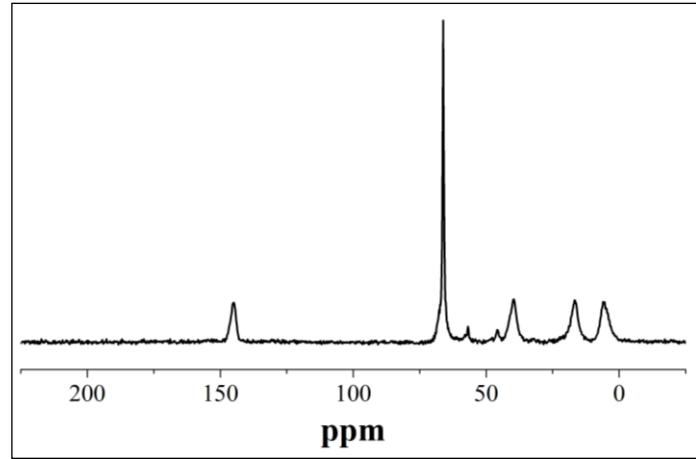


Şekil 4.26: PEG 2000-ICS sorbentinin TGA termogramı.

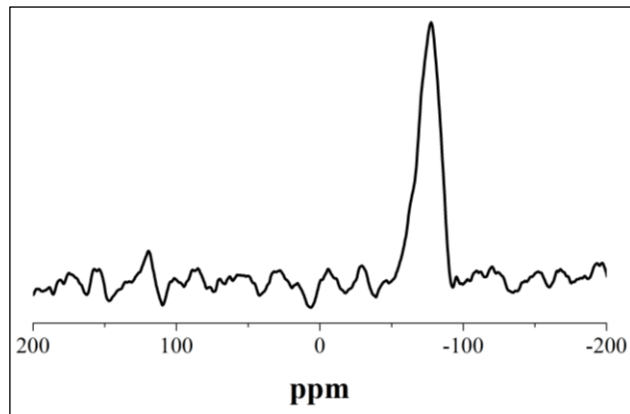


Şekil 4.27: PEG 2000-ICS sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.29’da PEG 2000-ICS çapraz bağlı polimerine ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda -77 ppm’de gözlenen pik çapraz bağlı polimerdeki silisyumların ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{Si}}\text{-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



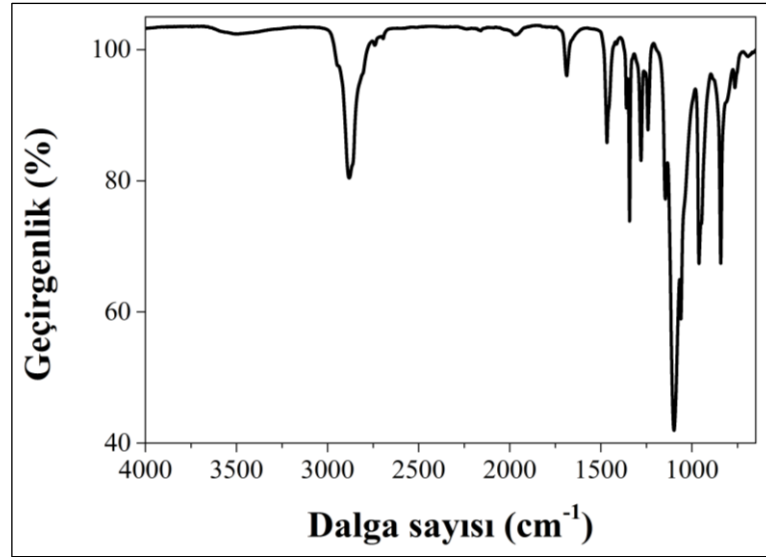
Şekil 4.28: PEG 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.



Şekil 4.29: PEG 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

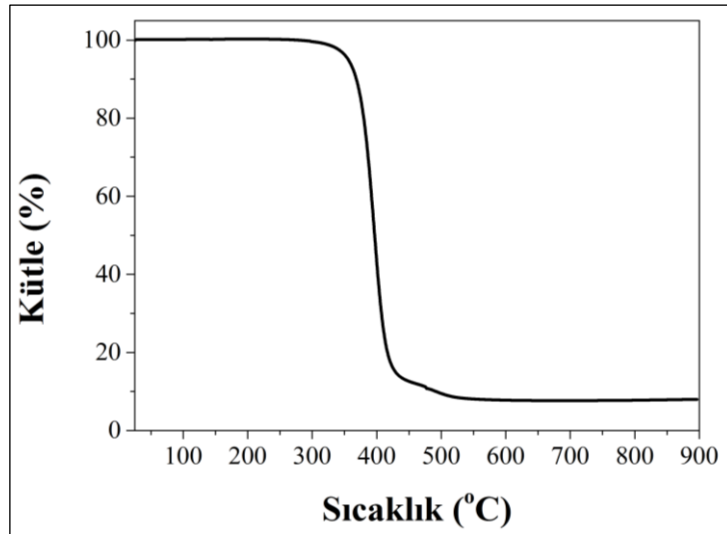
4.1.1.7. PEG 3000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3500 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş –OH piki, 2989-2678 cm^{-1} 'de alifatik –CH gerilmeleri, 1693 cm^{-1} 'de keskin –C=O piki, 1090 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1488-1310 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.30).



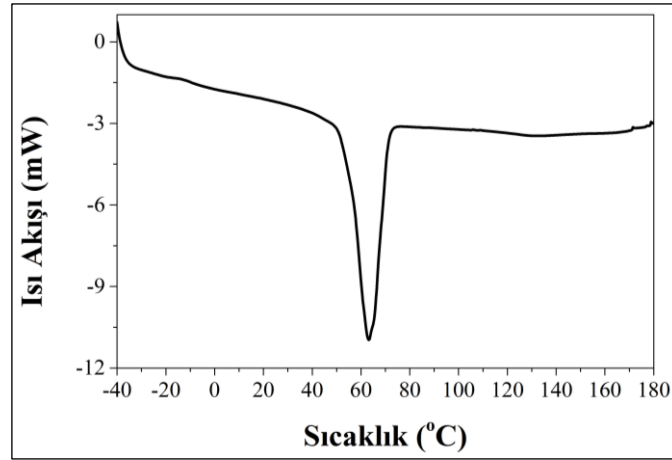
Şekil 4.30: PEG 3000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı incelendiğinde; 350°C sıcaklıkta %4'lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında yaklaşık %8 civarında Si atomu olduğu görülmektedir.



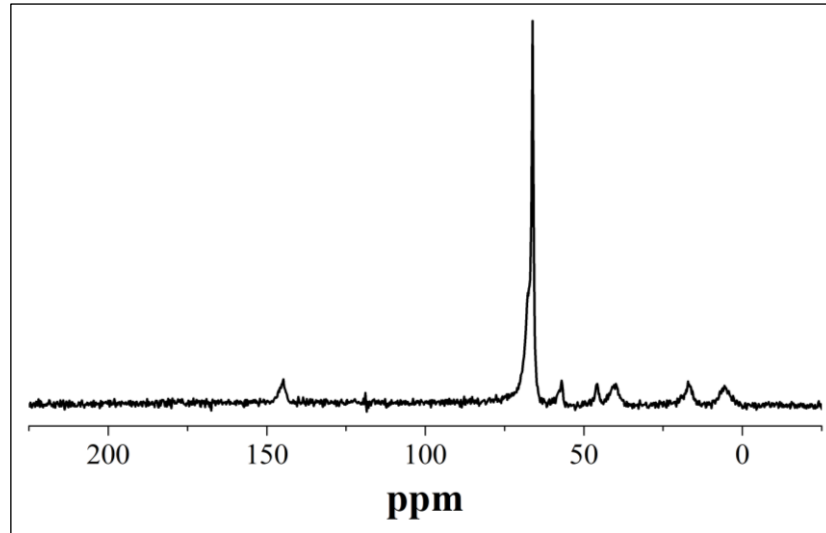
Şekil 4.31: PEG 3000-ICS sorbentinin TGA termogramı.

DSC termogramına göre (Şekil 4.32) PEG 3000-ICS çapraz bağlı polimerine ait erime sıcaklığı 63°C’de gözlenmektedir.



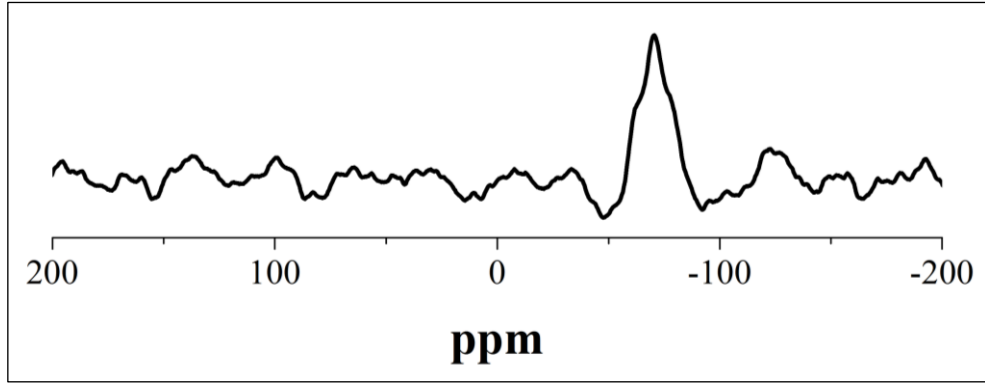
Şekil 4.32: PEG 3000-ICS sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.33’te PEG 3000-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 145 ppm’de $\text{C}=\text{O}$ piki, 66 ppm’de $-\text{CH}_2\text{-OH}$ piki, 57 ppm’de $-\text{Si-O-CH}_2-$ piki, 46 ppm’de $-\text{Si-O-CH}_3$ piki, 40 ppm’de $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 17 ppm’de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 6 ppm’de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.33: PEG 3000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

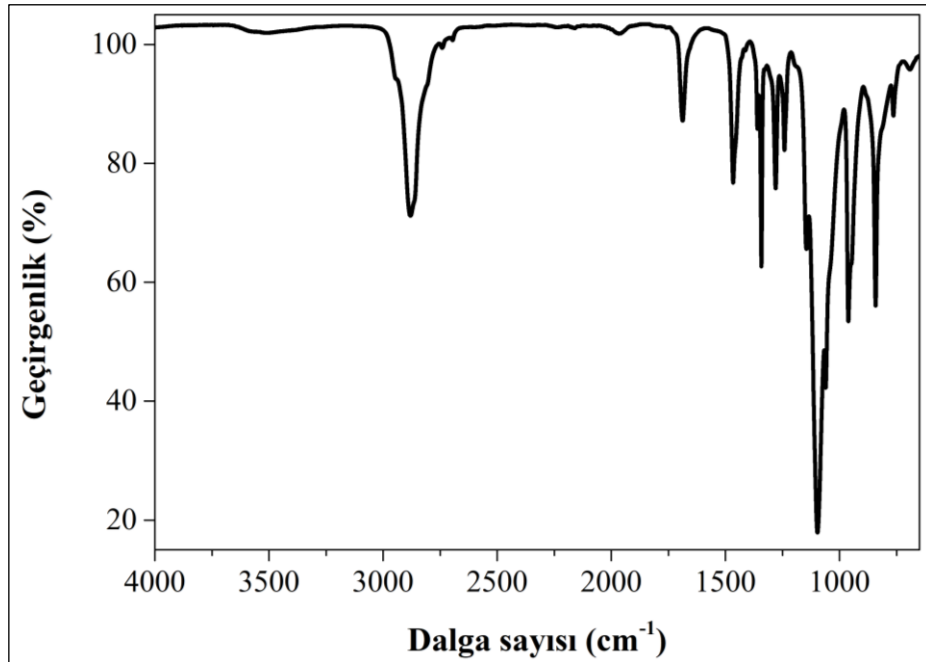
Şekil 4.34’te PEG 3000-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumda -71 ppm’de görülen pik polimerdeki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.34: PEG 3000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

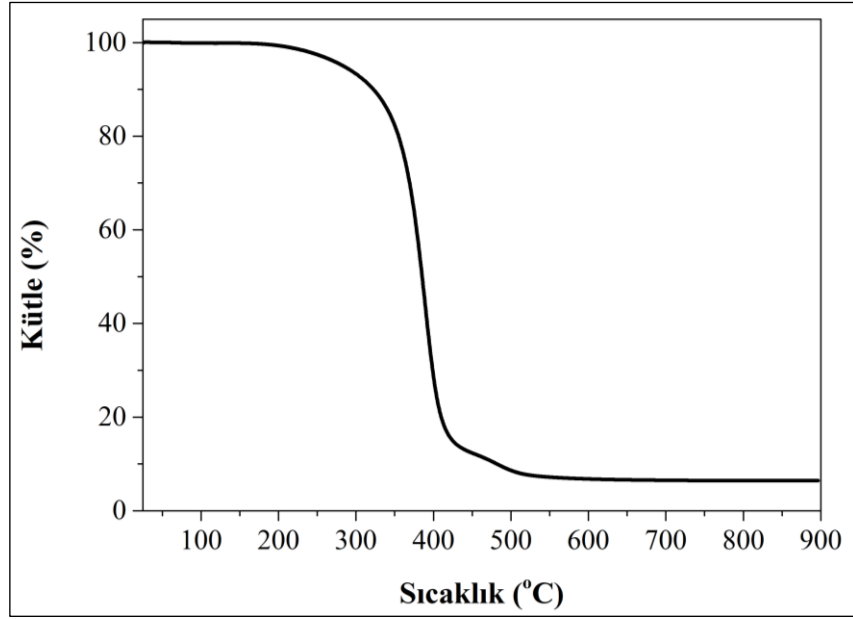
4.1.1.8. PEG 4000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.35); 3280-3641 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş $-\text{OH}$ piki, 2985-2766 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, 1699 cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1096 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1490-1341 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir.



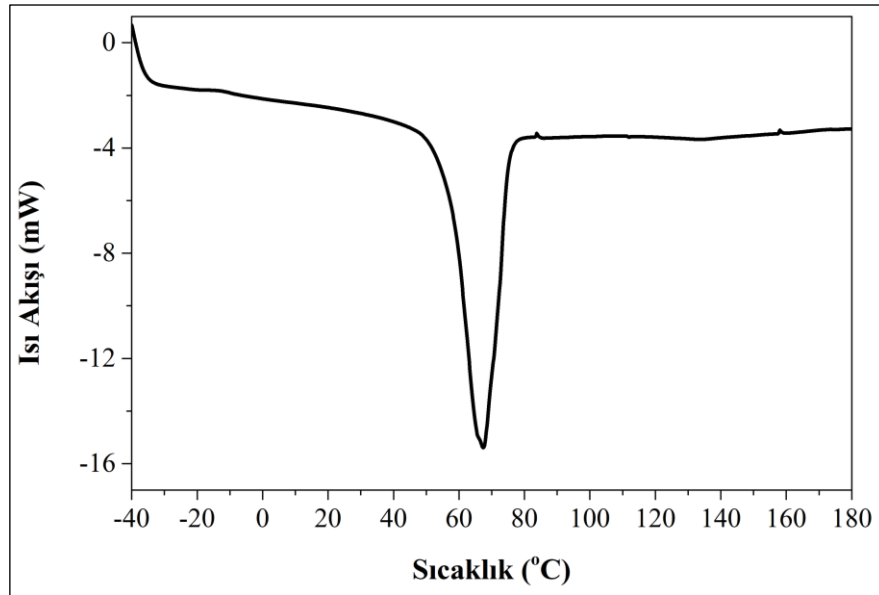
Şekil 4.35: PEG 4000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.36'daki PEG 4000-ICS çapraz bağlı polimerinin TGA termogramına göre 282°C'de %5'lik bir madde kaybı ile çapraz bağlı polimer bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında yaklaşık %6 civarında Si atomu olduğu görülmektedir.



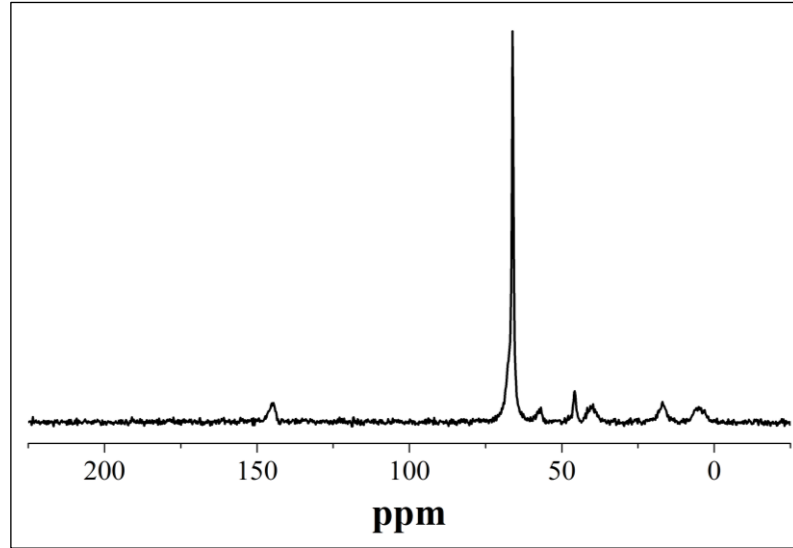
Şekil 4.36: PEG 4000-ICS sorbentinin TGA termogramı.

PEG 4000-ICS çapraz bağlı polimerinin DSC termogramı incelendiğinde; çapraz bağlı polimerin erime sıcaklığı 67°C’de gözlenmektedir (Şekil 4.37).



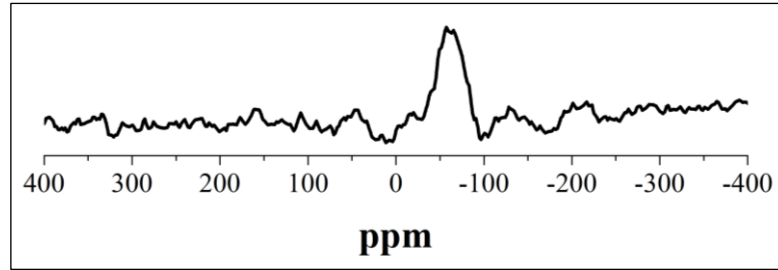
Şekil 4.37: PEG 4000-ICS sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.38’de PEG 4000-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 145 ppm’de C=O piki, 66 ppm’de $\text{-CH}_2\text{-OH}$ piki, 57 ppm’de $\text{-Si-O-CH}_2\text{-}$ piki, 46 ppm’de -Si-O-CH_3 piki, 40 ppm’de $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 17 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 5 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.38: PEG 4000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.39’da PEG 4000-ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda belirlenen -62 ppm’deki pik çapraz bağlı polimerdeki silisyumların ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{Si}}\text{-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.

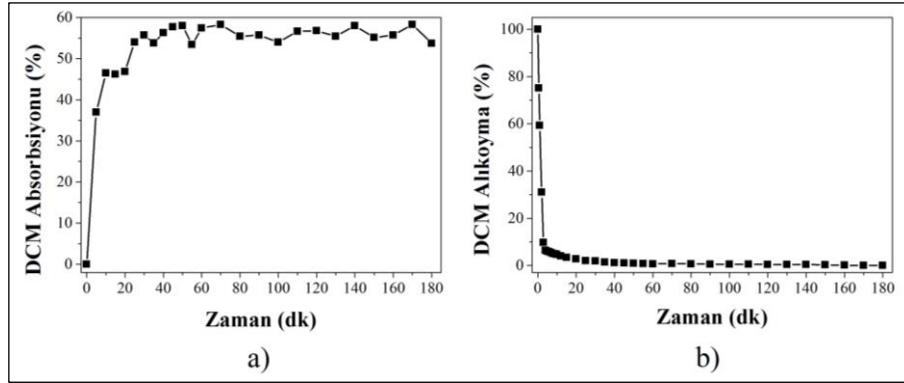


Şekil 4.39: PEG 4000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.2. PEG-ICS Serisi Sorbentlerin Solvent Absorblama Özellikleri

Sentezlenen PEG-ICS esaslı sorbentlerin organik solvent absorpsiyon özellikleri ve absorpsiyon-desorpsiyon kinetiklerine ait veriler aşağıda belirtilmiştir. PEG esaslı sorbentler, PEG’in hidrofilik karakterinden dolayı suya da ilgi duymaktadır. Bundan dolayı bu sorbentler amfifilik özellikler göstermektedir. PEG esaslı sorbentlerin su absorpsiyon özellikleri 5. Bölümdeki SONUÇLAR ve TARTIŞMA kısmında ayrıntılı olarak incelendi. Yine aynı bölümde PEG-ICS esaslı sorbentlerin absorpsiyon özelliklerine reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisi de detaylı bir şekilde tartışıldı.

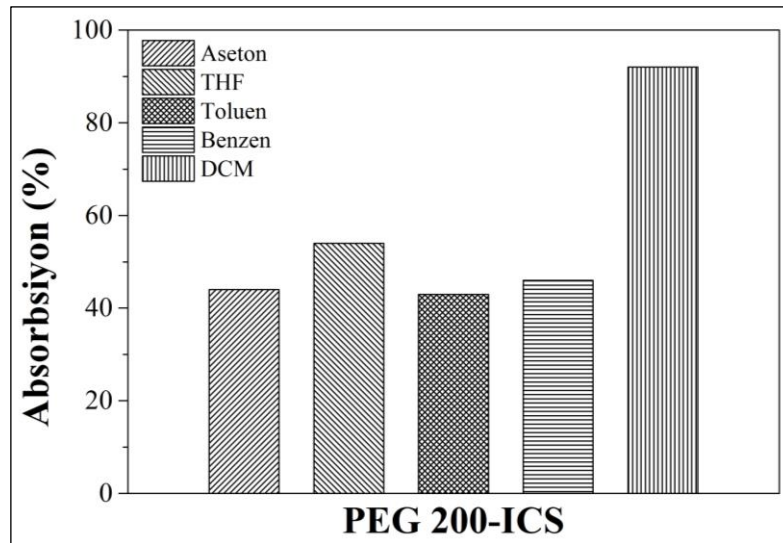
4.1.2.1. EG-ICS Model Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri



Şekil 4.40: EG-ICS model sorbentinin a) DCM absorpsiyon grafiği, b) DCM desorpsiyon grafiği.

Şekil 4.40’da EG-ICS model sorbentinin DCM ile yapılan kinetik çalışmalarına ait grafik verilmektedir. PEG polimerlerinden farklı olarak daha düşük molekül ağırlığına sahip etilen glikol monomerinin ICS ile kondenzasyonundan sentezlenen EG-ICS model sorbenti, DCM’de ortalama %55 değerlerinde bir absorpsiyon göstermektedir (Şekil 4.40.a). Sorbentin absorbladığı DCM’nin büyük bir bölümünü desorbe etmesi 1 dakikadan az sürmüştür (Şekil 4.40.b). Tüm absorblanan DCM’nin geri bırakılması 30 dakikada tamamlanmıştır. Sorbentten %4’lük bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı.

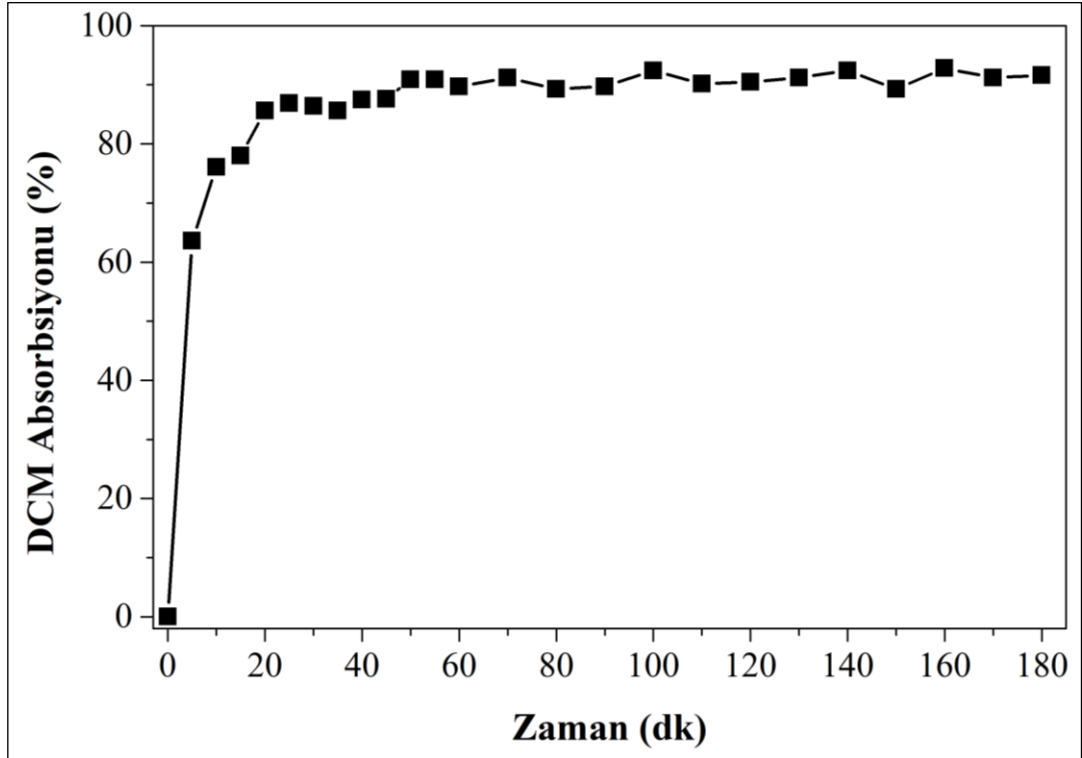
4.1.2.2. PEG 200-ICS Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri



Şekil 4.41: PEG 200-ICS sorbentinin absorpsiyon grafiği.

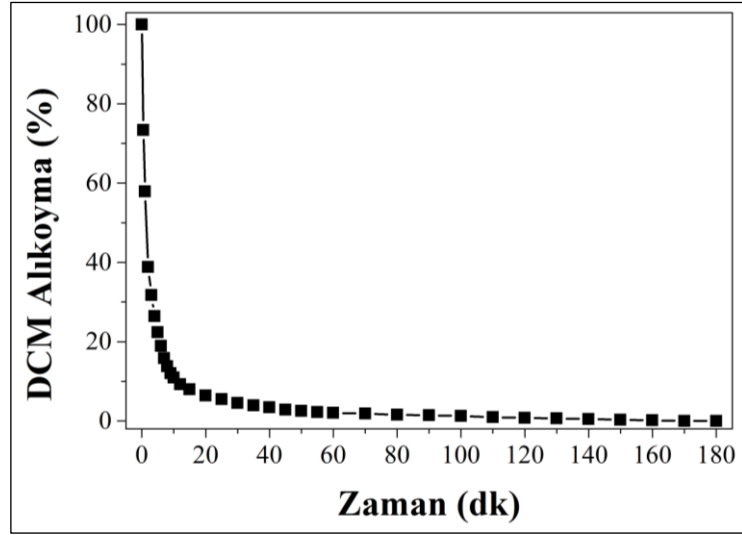
PEG 200-ICS sorbenti sentezlendikten sonra, şişme testi gerçekleştirilmeden önce, yapı içerisinde hapsolan çözünür fraksiyonların giderilmesi için 72 saat boyunca yapılan ekstraksiyon sonucu %31'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonların uzaklaştırılmasından sonra gerçekleştiren absorpsiyon testlerinde sorbentin absorpsiyon kapasitesi aseton için %44, THF için %54, toluen için %43, benzen için %46 ve DCM için %92 olarak bulundu (Şekil 4.41).

Sorbent en fazla absorpsiyonu DCM'de gerçekleştirmiştir. Bundan dolayı sorbentin absorpsiyon kinetiği DCM'de çalışıldı. Şekil 4.42'de verilen sorbentin DCM absorpsiyon kinetiğine göre sorbent yaklaşık 40 dakikada maksimum kapasitesine ulaşmıştır.



Şekil 4.42: PEG 200-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

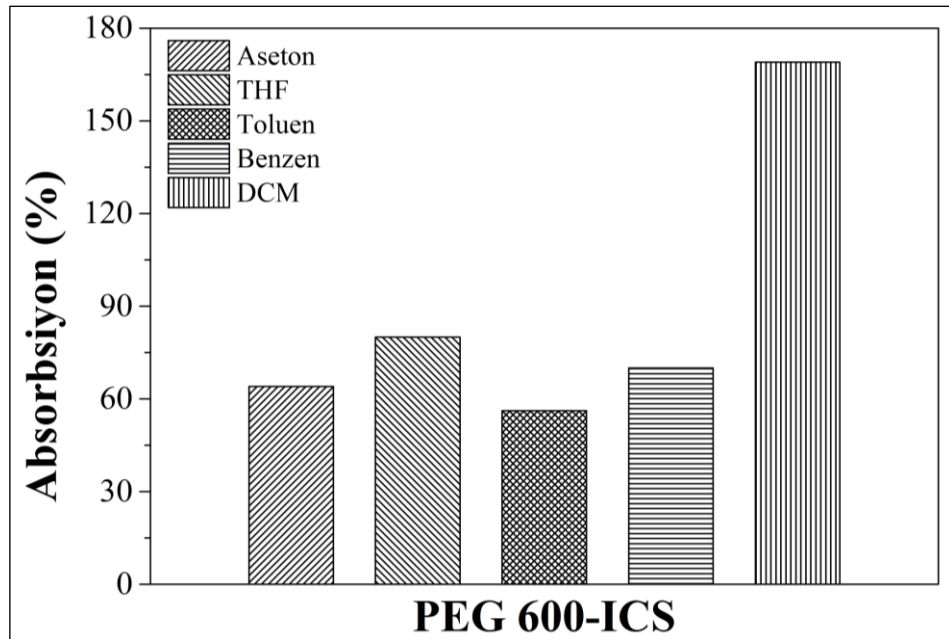
Sorbentlerin absorpsiyon kapasiteleri ve absorpsiyon hızları kadar desorpsiyon hızları da önemlidir. Sorbentin desorpsiyon hızını belirlemek için sorbentin absorbladığı DCM'yi oda koşullarında geri bırakması incelendi. Şekil 4.43 PEG 200-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, sorbent absorbladığı DCM'yi herhangi bir dış etki uygulanmaksızın (sıcaklık, sıkma, vakum, vb.) hızlı bir şekilde bırakmaktadır. Absorblanan DCM 40 dakikada geri bırakılmıştır.



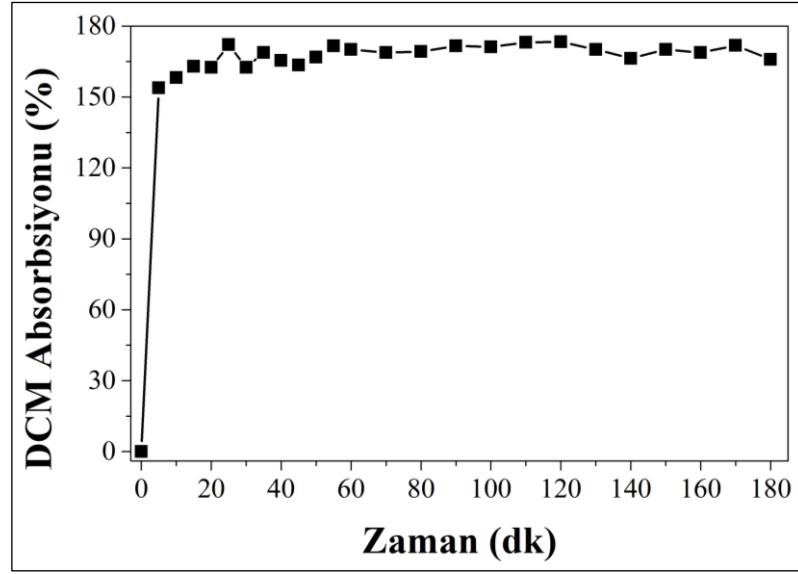
Şekil 4.43: PEG 200-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

4.1.2.3. PEG 600-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

PEG 600-ICS sorbentinin sentezi gerçekleştirildikten sonra, şişme testinden önce, yapı içerisinde hapsolan çözünür fraksiyonların giderilmesi için 72 saat boyunca yapılan ekstraksiyon sonucu %48'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonların uzaklaştırılmasından sonra gerçekleştiren absorbsiyon testlerinde sorbentin absorbsiyon kapasitesi aseton için %64, THF için %80, toluen için %56, benzen için %70 ve DCM için %169 olarak bulundu (Şekil 4.44).



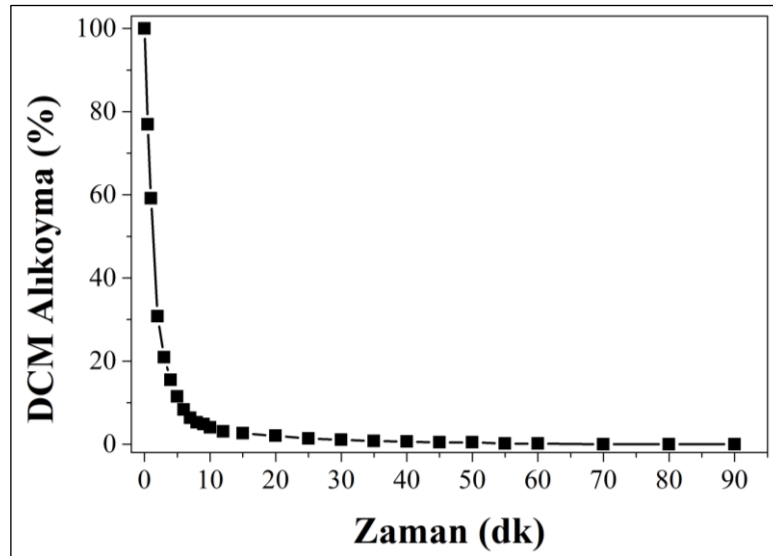
Şekil 4.44: PEG 600-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.



Şekil 4.45: PEG 600-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Sorbentin en fazla absorbladığı solvent DCM olduğu için kinetik çalışmaları bu solventte yapıldı. Şekil 4.45’de verilen sorbentin DCM absorpsiyon kinetiğine göre sorbent yaklaşık 40 dakikada maksimum kapasitesine ulaşmıştır.

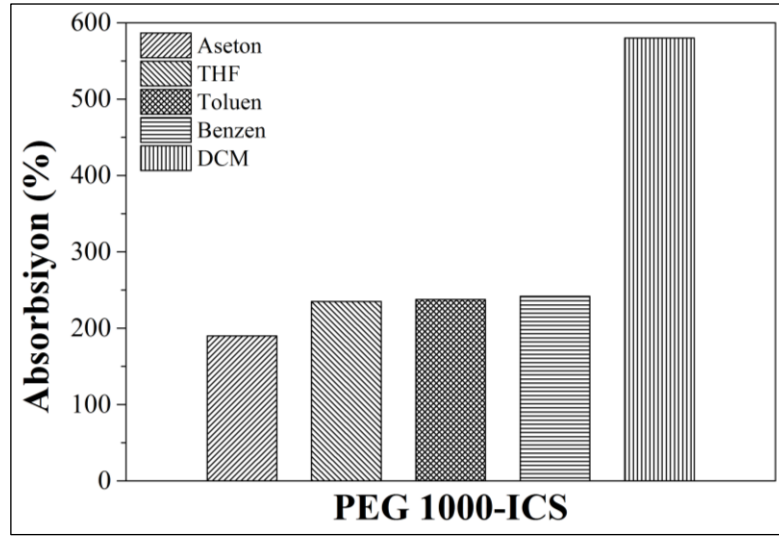
Sorbentin desorpsiyon hızını belirlemek için sorbentin absorbladığı DCM’yi oda koşullarında geri bırakması zamana karşı incelendi. Şekil 4.46’da PEG 600-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği verilmektedir. Grafik incelendiğinde, sorbent absorbladığı DCM’yi herhangi bir dış etki uygulanmaksızın (sıcaklık, sıkma, vakum, vb.) hızlı bir şekilde bırakmaktadır. Absorbladığı solventin yaklaşık %95’ini 5 dakikada bırakan sorbent, tüm DCM’yi 30 dakikada geri bırakmıştır.



Şekil 4.46: PEG 600-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

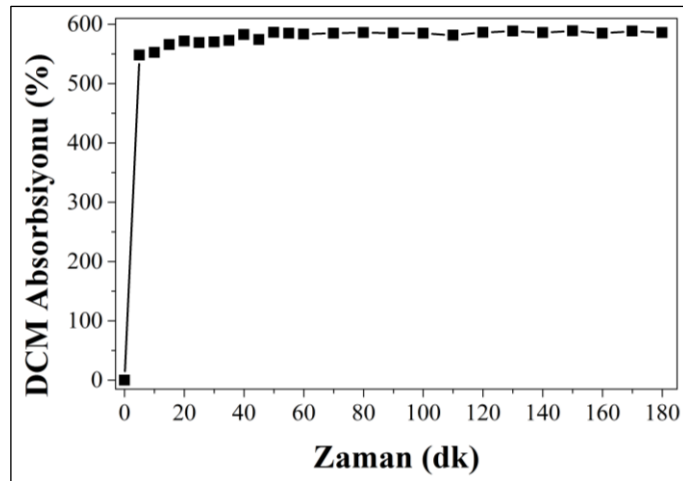
4.1.2.4. PEG 1000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

Şekil 4.47’de PEG 1000-ICS sorbentine ait ağırlıkça absorpsiyon yüzdeleri verilmektedir. Sentezlenen sorbentten uzaklaştırılan çözüner fraksiyon oranı %24’tür. Çözüner fraksiyonların uzaklaştırılmasından sonra gerçekleştirilen absorpsiyon testlerinde sorbentin kapasitesi aseton için %190, THF için %235, toluen için %238, benzen için %242 ve DCM için %580 olarak bulunmuştur.



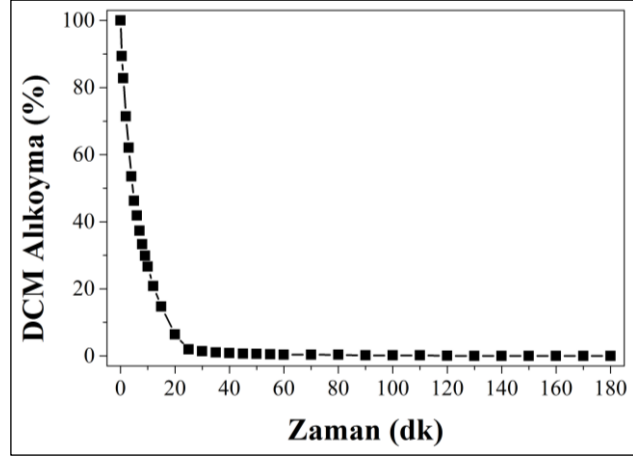
Şekil 4.47: PEG 1000-ICS sorbentinin absorpsiyon özellikleri.

Sorbentin DCM absorpsiyon grafiği incelendiğinde kapasitesinin %90’ına ulaşması 10 dakika sürmüştür (Şekil 4.48). Maksimum DCM absorpsiyon kapasitesi 40 dakikada gerçekleşmiştir.



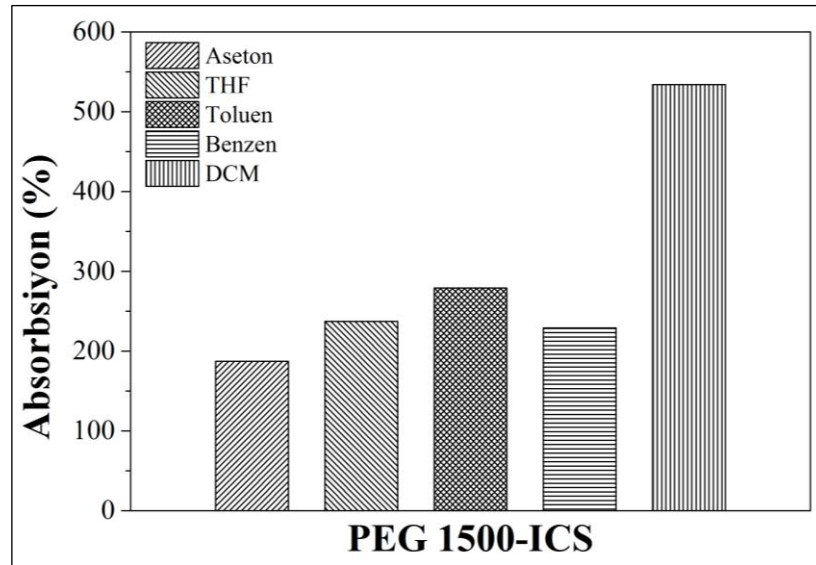
Şekil 4.48: PEG 1000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.49'daki grafik PEG 1000-ICS sorbentinin absorbladığı DCM'yi zamana karşı desorbe etmesini göstermektedir. Sorbent herhangi bir dış etkene maruz kalmadan absorbladığı DCM'yi 20 dakika gibi kısa bir sürede geri bırakmıştır.



Şekil 4.49: PEG 1000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

4.1.2.5. PEG 1500-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

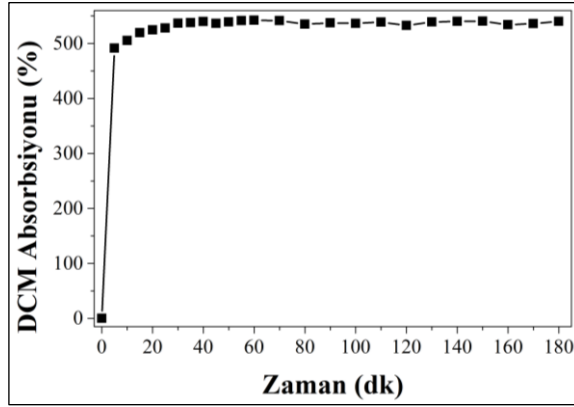


Şekil 4.50: PEG 1500-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.

PEG 1500-ICS çapraz bağlı polimeri 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonucunda %43'lük bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyon uzaklaştırıldıktan sonra sorbent kapasitesini belirlemek için çeşitli solventlerde absorpsiyon testleri yapıldı. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler

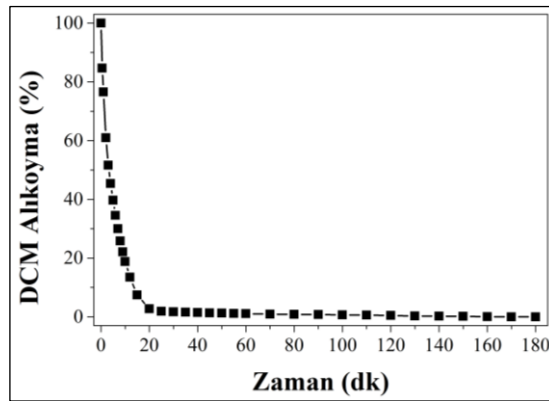
zamana karşı çizilerek absorpsiyon grafiği elde edildi (Şekil 4.50). Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %534, THF için %237, benzen için %229, toluen için %279 ve aseton için %187 olarak bulundu.

Sorbentin solvent absorblama kinetiğini belirlemek amacıyla kinetik çalışmaları yapıldı. Absorpsiyon kinetiği; sorbent dengeye ulaşmaya kadar 5 dakikada bir, dengeye ulaştıktan sonra 10 dakikada bir kapalı sistemde ölçüm alınarak yapıldı. Sorbentin absorpsiyon kinetiği; en fazla absorbladığı solvent olan DCM kullanılarak yapıldı ve Şekil 4.51'deki grafikte gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, sorbent kapasitesinin %95'ine 20. dakikada ulaşmakta ve 35 dakikada maksimum absorpsiyona erişmektedir.



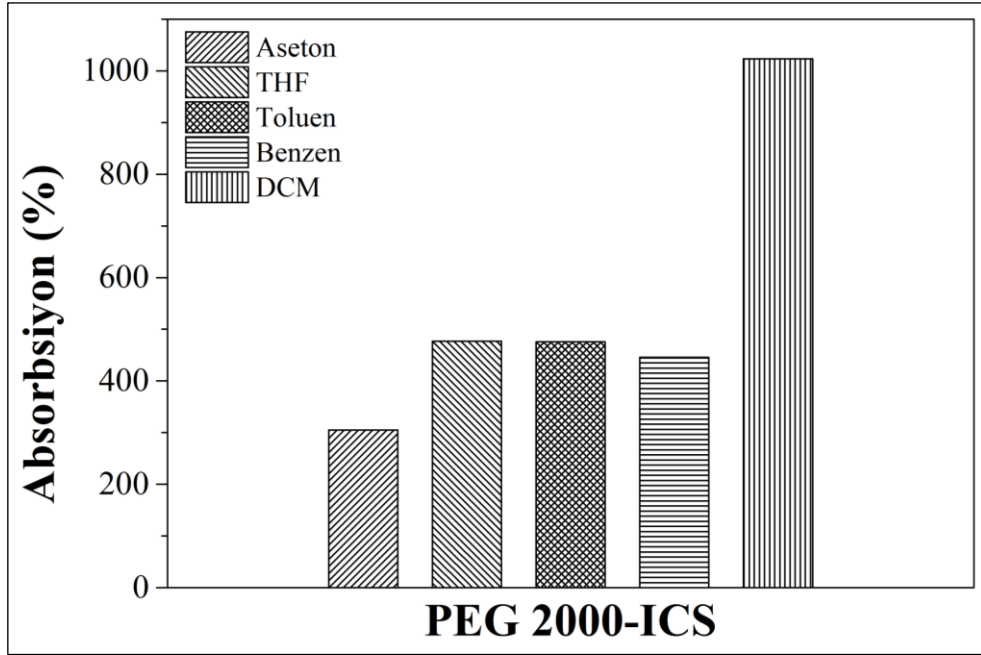
Şekil 4.51: PEG 1500-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Elde edilen sorbentlerin absorbladığı solventi geri bırakma ve sorbentin geri kazanımını anlamak için desorpsiyon kinetiği incelendi. Şekil 4.52'de görüleceği gibi; sorbent 10 dakika gibi kısa bir sürede absorbladığı DCM'nin %80'ini geri bırakmaktadır ve absorbladığı solventin tamamını 30 dakikada geri bırakmaktadır.



Şekil 4.52: PEG 1500-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

4.1.2.6. PEG 2000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

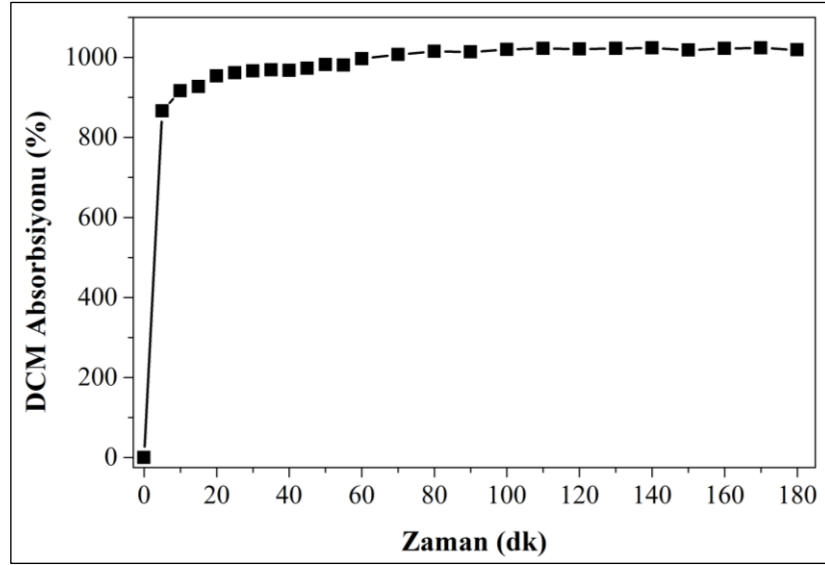


Şekil 4.53: PEG 2000-ICS sorbentinin absorpsiyon grafiği.

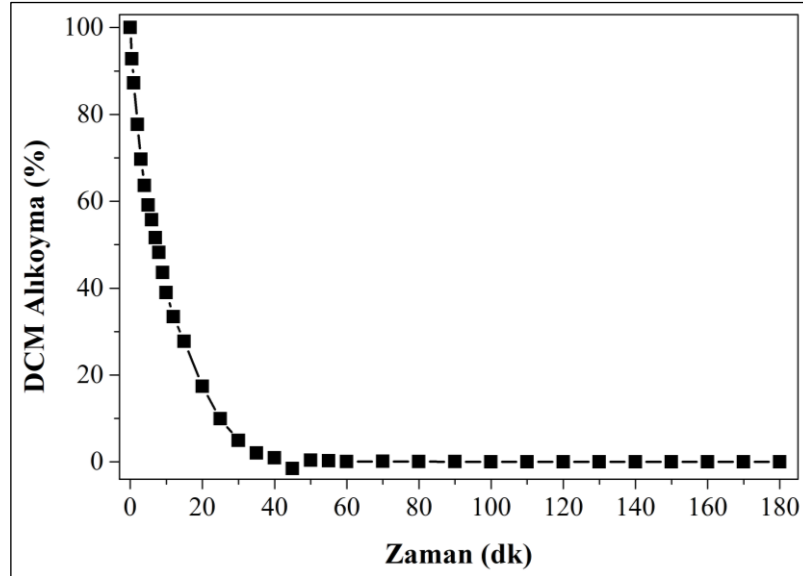
PEG 2000-ICS sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak çözünür fraksiyonların ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonucunda %48'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyon uzaklaştırıldıktan sonra sorbente absorpsiyon testleri yapıldı. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek grafik elde edildi (Şekil 4.53). Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM'de %1023, THF'de %477, benzende %446, toluende %476 ve asetonda %305 olarak bulundu.

Sorbentin solvent absorblama kinetiğini belirlemek amacıyla kinetik çalışmaları yapıldı. Absorpsiyon kinetiği; sorbent dengeye ulaşmaya kadar 5 dakikada bir, dengeye ulaştıktan sonra 10 dakikada bir kapalı sistemde ölçüm alınarak yapıldı. Sorbentin absorpsiyon kinetiği; en fazla absorbladığı solvent olan DCM'de yapıldı ve ilgili grafik Şekil 4.54'te gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, sorbentin kapasitesinin %93'üne 20. dakikada ulaşmakta ve 60. dakikada maksimum absorpsiyona erişmektedir.

Elde edilen sorbentin absorbladığı solventi geri bırakma ve sorbentin geri kazanımını anlamak için desorpsiyon kinetiği incelendi. Şekil 4.55'de görüleceği gibi; sorbent 25 dakikada absorbladığı DCM'nin %90'ını geri bırakmaktadır ve absorbladığı solventin tamamını 40 dakikada geri bırakmaktadır.



Şekil 4.54: PEG 2000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

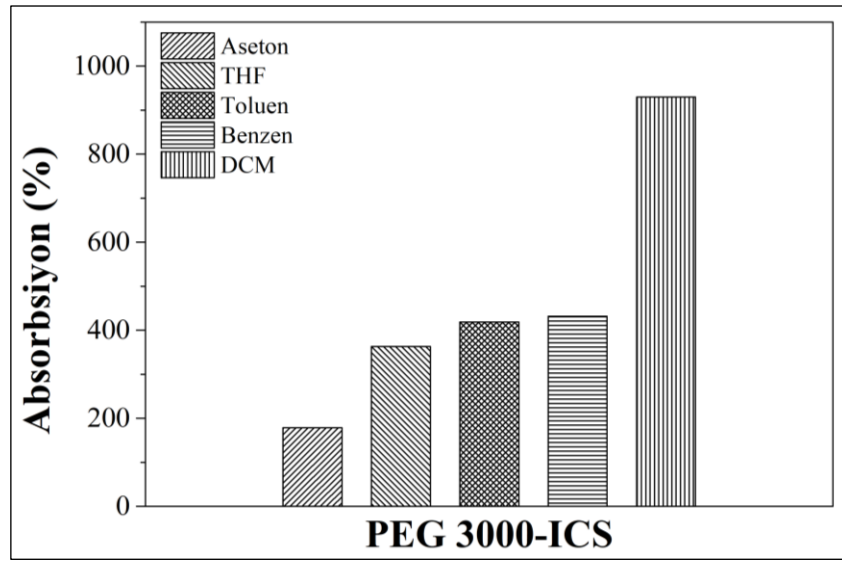


Şekil 4.55: PEG 2000-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

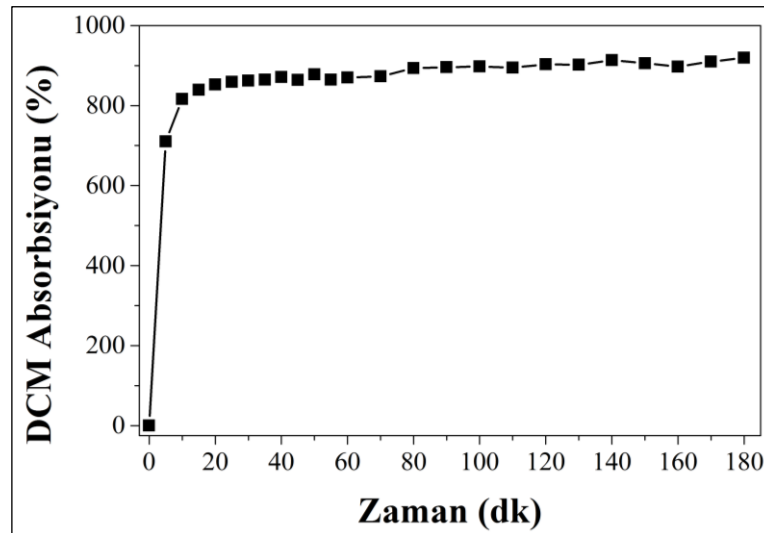
4.1.2.7. PEG 3000-ICS Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

PEG 3000-ICS sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak çözünür fraksiyonların ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonucunda %47'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyon uzaklaştırıldıktan sonra sorbent için absorpsiyon testleri gerçekleştirildi. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler grafiğe geçirildi (Şekil 4.56). Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM'de %930, THF'de %363, benzende %432, toluende %419 ve asetonunda %179 olarak bulundu.

Sorbentin solvent absorblama kinetiğini belirlemek amacıyla kinetik çalışmaları yapıldı. Absorbsiyon kinetiği; sorbent dengeye ulaşınca kadar 5 dakikada bir, dengeye ulaştıktan sonra 10 dakikada bir kapalı sistemde ölçüm alınarak yapıldı. Sorbentin absorbsiyon kinetiği; en fazla absorbladığı solvent olan DCM’de yapıldı ve ilgili grafik Şekil 4.57’de verilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, sorbent kapasitesinin %92’sine 20. dakikada ulaşmakta ve 80 dakikada neredeyse maksimum absorbsiyona erişmektedir.



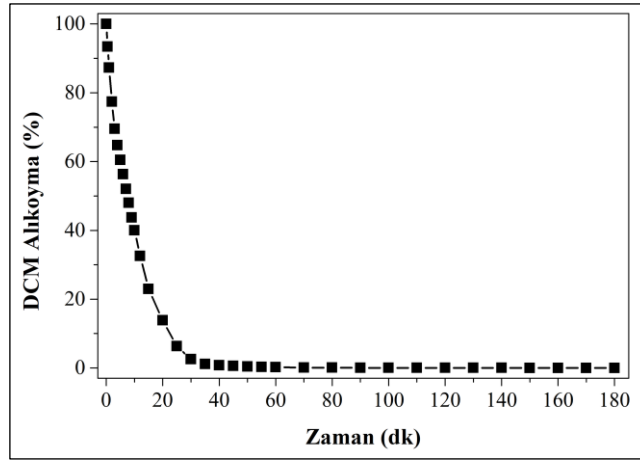
Şekil 4. 56: PEG 3000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.



Şekil 4.57: PEG 3000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.

Elde edilen sorbentlerin absorbladığı solventi geri bırakma ve sorbentin geri kazanımını anlamak için desorbsiyon kinetiği incelendi. Şekil 4.58’de görüleceği gibi;

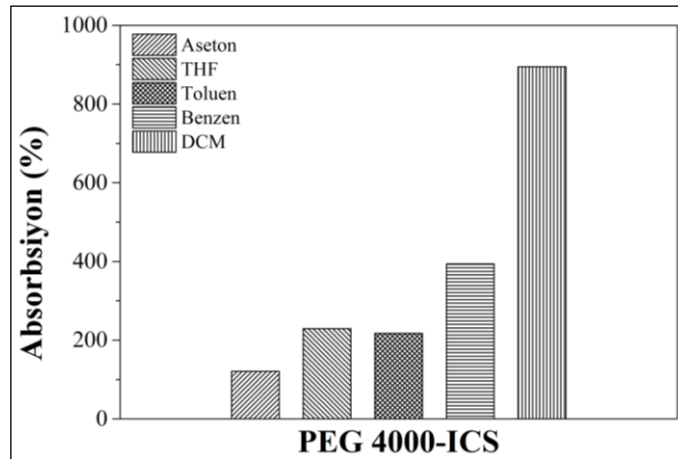
sorbent 20 dakikada absorbladığı DCM'nin %87'ini geri bırakmaktadır ve absorbladığı solventin tamamını 30 dakikada desorbe etmiştir.



Şekil 4.58: PEG 3000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

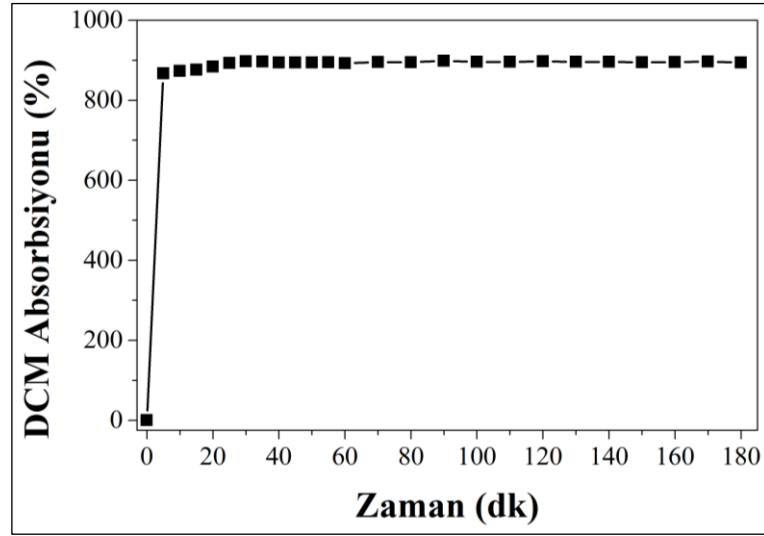
4.1.2.8. PEG 4000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

PEG 4000-ICS sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak yapıdaki çözünür fraksiyonların ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonucunda %34'lük bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyon uzaklaştırıldıktan sonra sorbent için absorbsiyon testleri gerçekleştirildi. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek elde edilen grafik Şekil 4.59'da gösterilmektedir. Sorbentin ağırlıkça solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM'de %895, THF'de %230, benzende %394, toluende %218 ve asetonda %121 olarak bulundu.



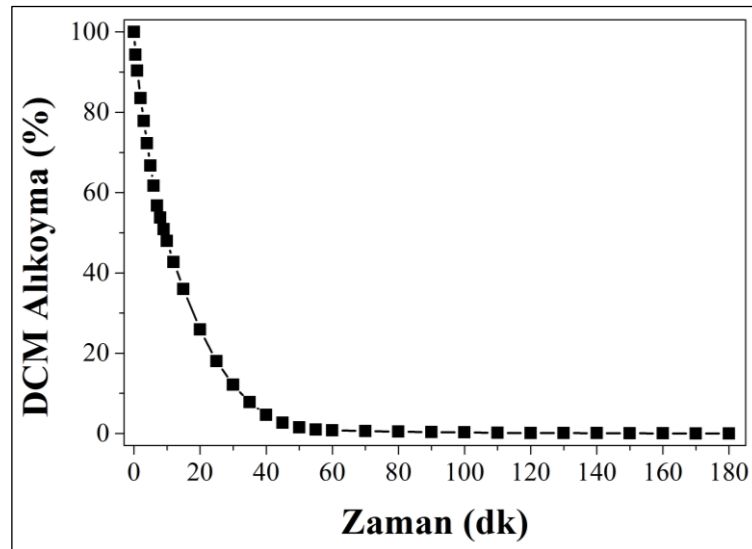
Şekil 4.59: PEG 4000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.

Sorbentin absorpsiyon kinetiği; sorbent dengeye ulaşınca kadar 5 dakikada bir, dengeye ulaştıktan sonra 10 dakikada bir kapalı sistemde ölçüm alınarak yapıldı. Absorpsiyon kinetiği; sorbent tarafından en fazla absorblanan solvent olan DCM’de yapıldı ve Şekil 4.60’da gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, sorbent 25 dakikada maksimum absorpsiyona erişmektedir.



Şekil 4.60: PEG 4000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Elde edilen sorbentin absorbladığı solventi geri bırakma ve sorbentin geri kazanımını anlamak için desorpsiyon kinetiği incelendi. Şekil 4.61’de görüleceği gibi; sorbent 30 dakika gibi kısa bir sürede absorbladığı DCM’nin %88’ini geri bırakmaktadır ve absorbladığı solventin tamamını 50 dakikada desorbe etmiştir.



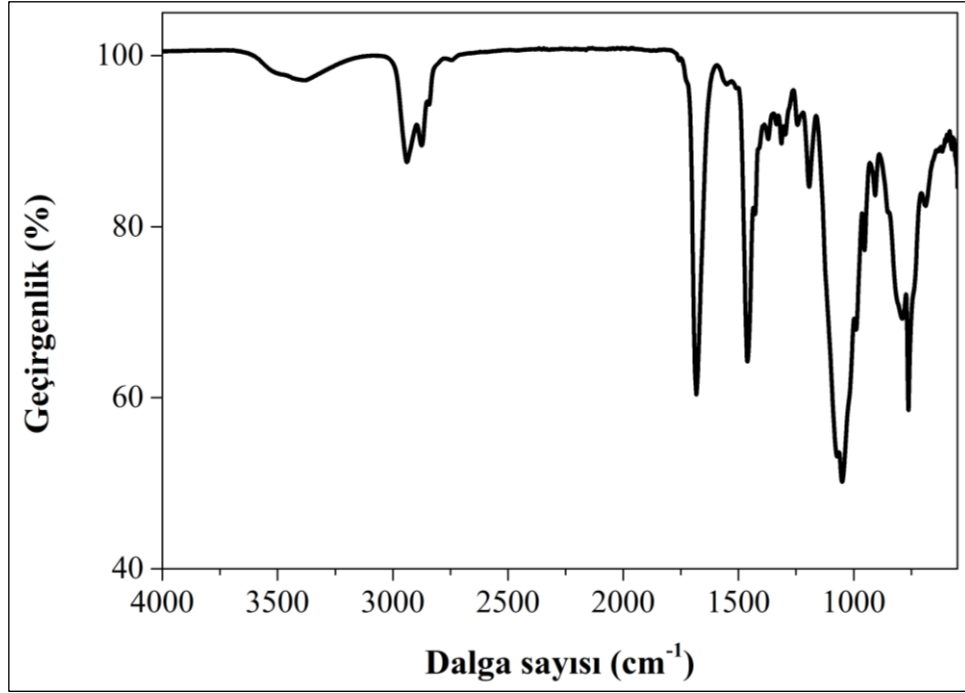
Şekil 4.61: PEG 4000-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

4.1.3. PTHF-ICS Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonları

PTHF-ICS serisi sorbentler, farklı zincir uzunluklarına sahip PTHF polimerlerinin ICS çapraz bağlayıcı ajanı ile çapraz bağlanma reaksiyonları yardımı ile sentezlendi. Sentezlenen sorbentlerin karakterizasyonu FTIR, TGA, DSC, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR yöntemleri ile gerçekleştirildi. Aşağıda bu sorbentlere ait karakterizasyonlar detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

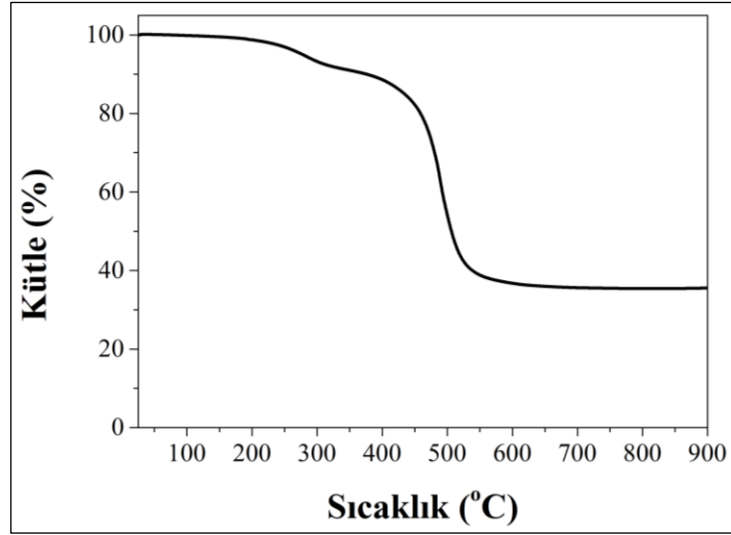
4.1.3.1. 1,4-Bütandiol-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu (Model Sorbent)

Model sorbentin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3600 cm^{-1} 'de sorbentin uç gruplarındaki -OH piki, 2900-2800 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1680 cm^{-1} 'de keskin -C=O piki, 1050 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1450-1300 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.62).



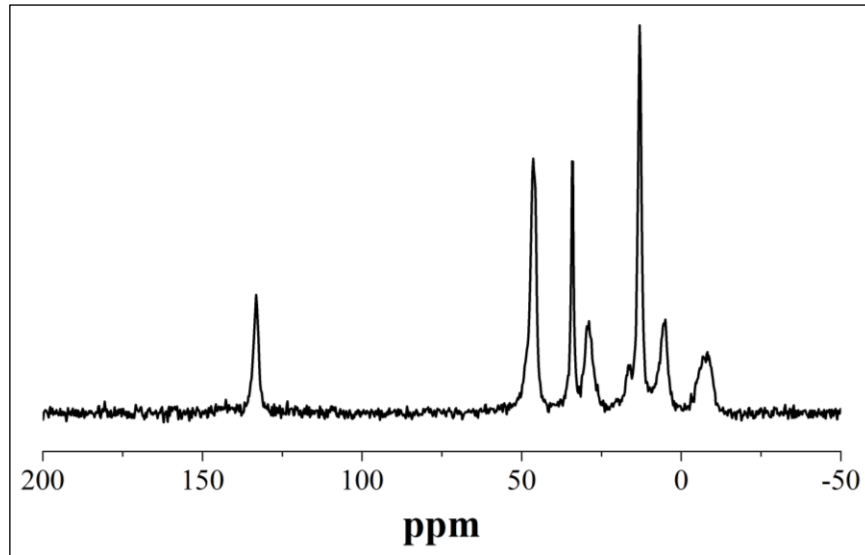
Şekil 4.62: 1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin Şekil 4.63'teki TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 180°C'ye kadar yapısını korurken, 276°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Model sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %35 civarında Si atomu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.63: 1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin TGA termogramı.

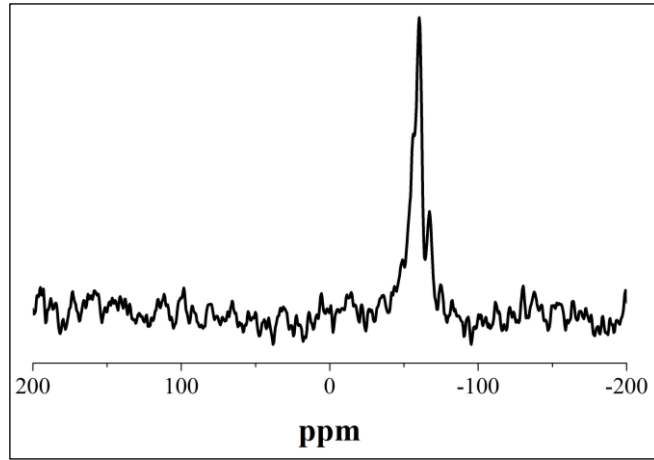
Model sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 133 ppm'de siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik görülmektedir. 46 ppm'de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. 1,4-bütandiol monomeri üzerinde bulunan alifatik $-\text{CH}_2$ karbonları spektrumda 13 ppm civarında gözlenmektedir. Spektrumdan (Şekil 4.64) izlenen pikler 1,4-bütandiol'ün ve çapraz bağlayıcının sorbent yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.64: 1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.65'te 1,4-Bütandiol-ICS model sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -58 ve -68 ppm'de görülen pik sorbent

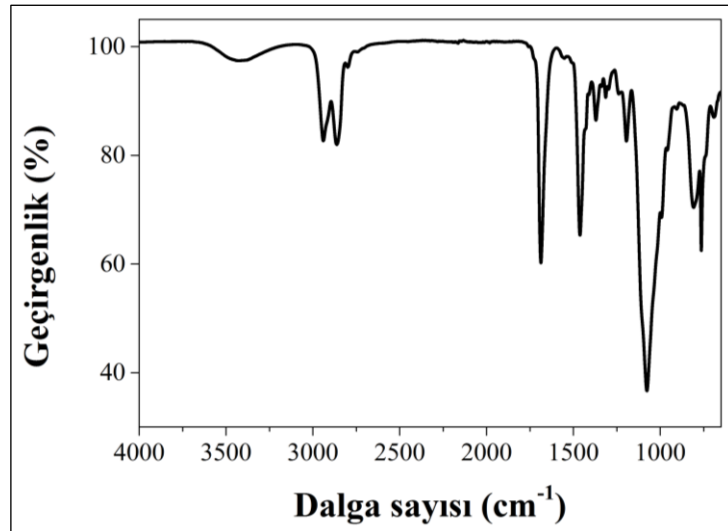
yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.65: 1,4-Bütandiol-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.3.2. PTHF 250-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PTHF 250-ICS sorbentinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3600 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş -OH piki, 2990-2770 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1684 cm^{-1} 'de keskin -C=O piki, 1077 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1498-1330 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.66).

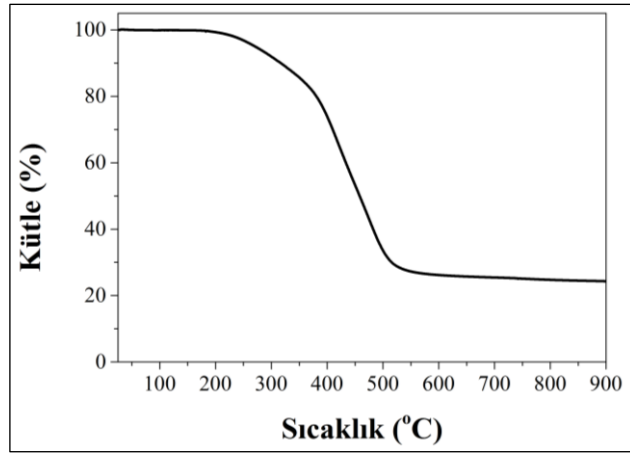


Şekil 4.66: PTHF 250-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

PTHF 250-ICS sorbentinin TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 180°C'ye kadar yapısını korurken, 270°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya

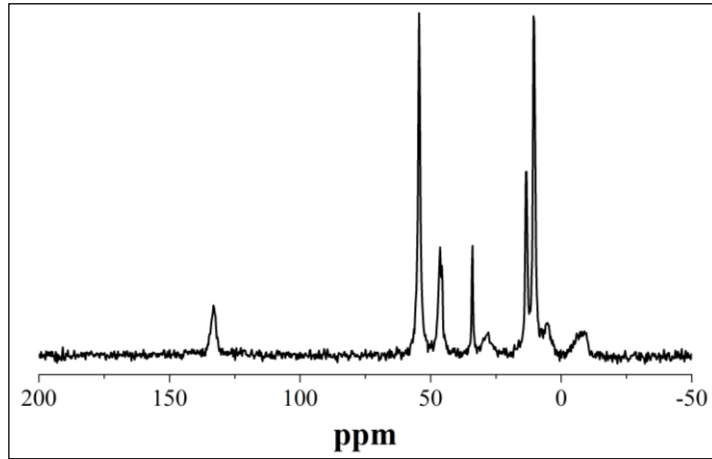
başlamaktadır. Sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %24 civarında Si atomu olduğu görülmektedir (Şekil 4.67).

PTHF 250-ICS sorbentine ait DSC termogramına göre, sorbent herhangi bir kristalin erime sıcaklığı göstermemiştir.



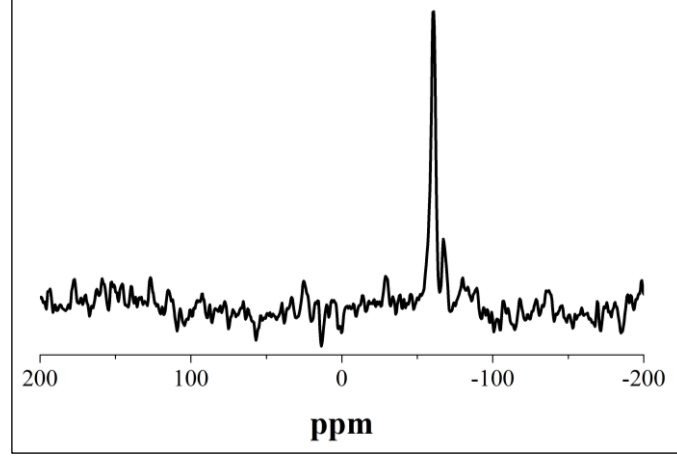
Şekil 4.67: PTHF 250-ICS sorbentinin TGA termogramı.

Sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 130 ppm'de siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik görülmektedir. PTHF zincirleri üzerindeki oksijenin her iki tarafındaki karbonlara ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ait pikler 54 ppm civarında gözlenmektedir. 46 ppm'de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. PTHF makromonomerinden ileri gelen alifatik $-\text{CH}_2$ karbonları spektrumda 11 ppm civarında gözlenmektedir. Spektrumdan gözlenen pikler PTHF makromonomeri ve çapraz bağlayıcının sorbent yapısına girdiğini göstermektedir (Şekil 4.68).



Şekil 4.68: PTHF 250-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

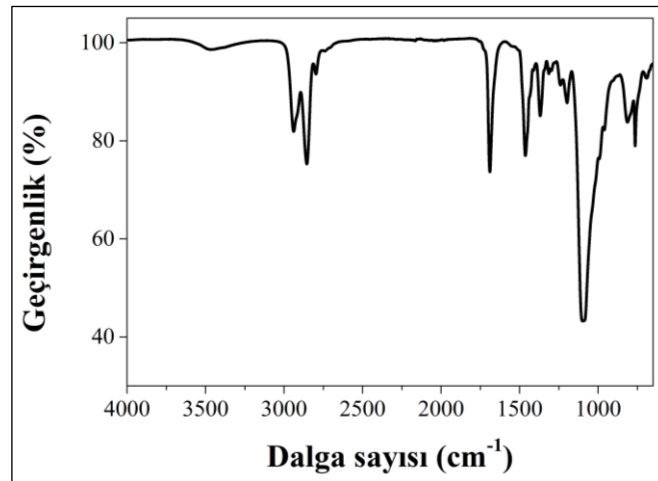
Şekil 4.69’da PTHF 250-ICS sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -60 ve -67 ppm’de görülen pik sorbent yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{Si}}\text{-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.69: PTHF 250-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.3.3. PTHF 650-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

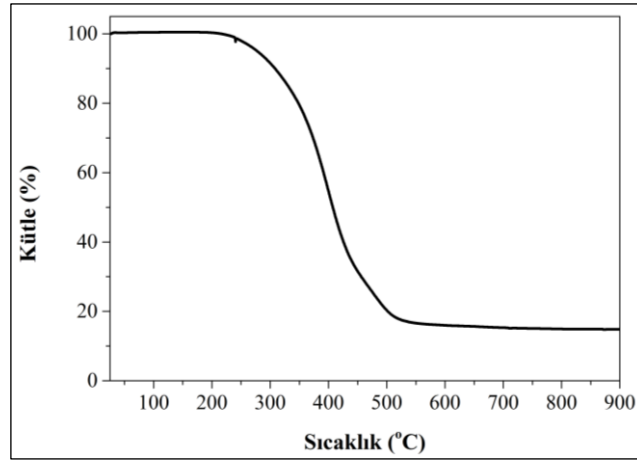
Çapraz bağlı PTHF 650-ICS polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3250-3600 cm^{-1} ’de sorbent uç gruplarındaki geniş -OH piki, 2990-2770 cm^{-1} ’de alifatik -CH gerilmeleri, 1689 cm^{-1} ’de keskin -C=O piki, 1095 cm^{-1} ’de Si-O gerilmeleri, 1493-1327 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.70).



Şekil 4.70: PTHF 650-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı PTHF 650-ICS polimerinin TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 200°C’ye kadar yapısını korurken, 277°C sıcaklıkta %5’lik bir kütle kaybı ile

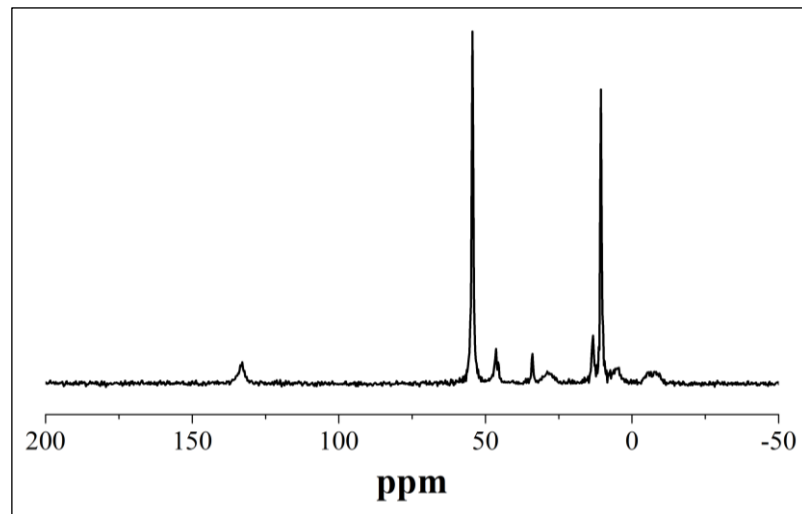
bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %15 civarında Si atomu olduğu görülmektedir (Şekil 4.71).



Şekil 4.71: PTHF 650-ICS sorbentinin TGA termogramı.

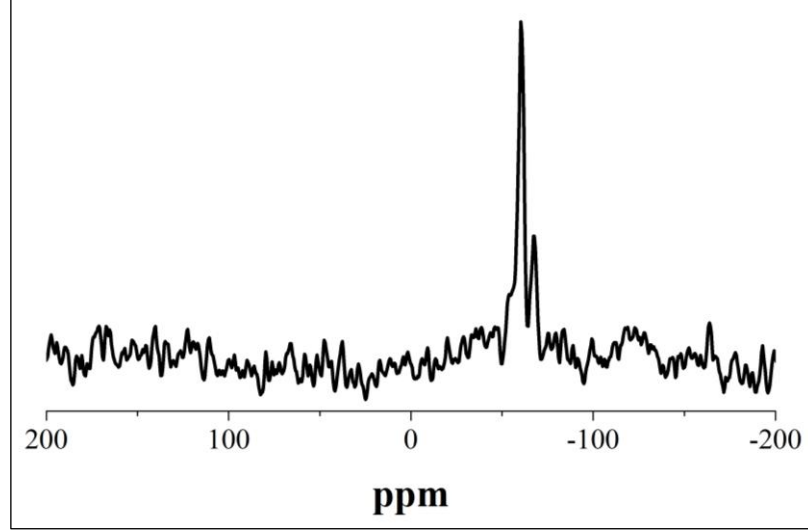
PTHF 650-ICS sorbenti herhangi bir camsı geçiş veya kristalin erime sıcaklığı göstermemiştir.

Sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 132 ppm’de siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik görülmektedir. PTHF makromonomeri üzerindeki oksijenin her iki tarafındaki karbonlara ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$) ait pikler 54 ppm civarında gözlenmektedir. 46 ppm’de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. PTHF makromonomeri üzerinde bulunan alifatik $-\text{CH}_2$ karbonları spektrumda 11 ppm civarında gözlenmektedir (Şekil 4.72).



Şekil 4.72: PTHF 650-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

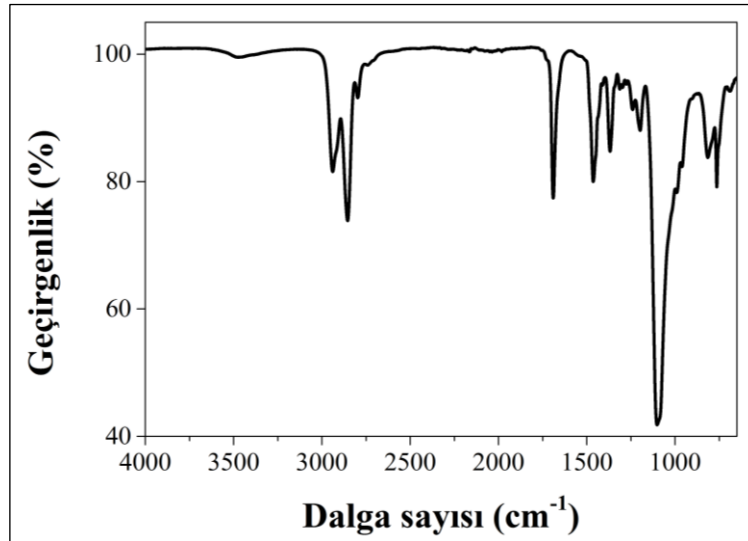
Şekil 4.73'te PTHF 650-ICS sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -60 ve -68 ppm'de görülen pik sorbent yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{Si}}\text{-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.73: PTHF 650-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

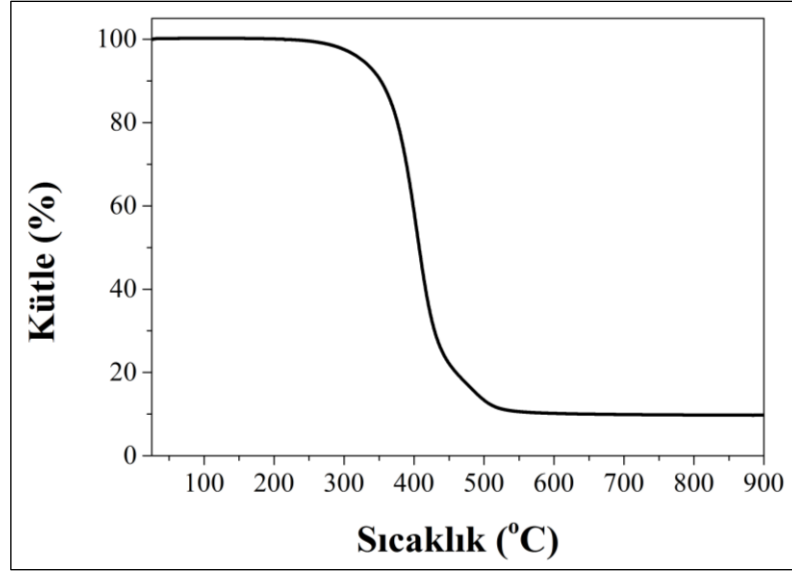
4.1.3.4. PTHF 1000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PTHF 1000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3215-3615 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş -OH piki, 2983-2764 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1689 cm^{-1} 'de keskin -C=O piki, 1095 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1493-1332 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.74).



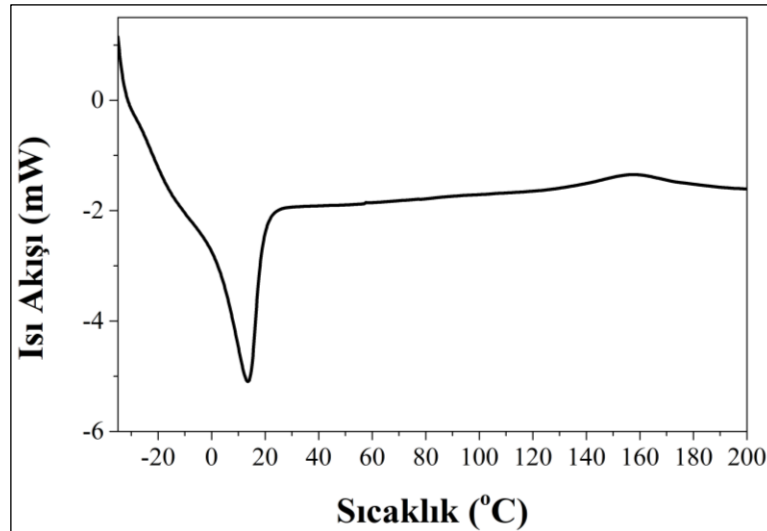
Şekil 4.74: PTHF 1000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı PTHF 1000-ICS polimerinin TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 235°C'ye kadar yapısını korurken, 325°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %10 civarında Si atomu olduğu görülmektedir (Şekil 4.75).



Şekil 4.75: PTHF 1000-ICS sorbentinin TGA termogramı.

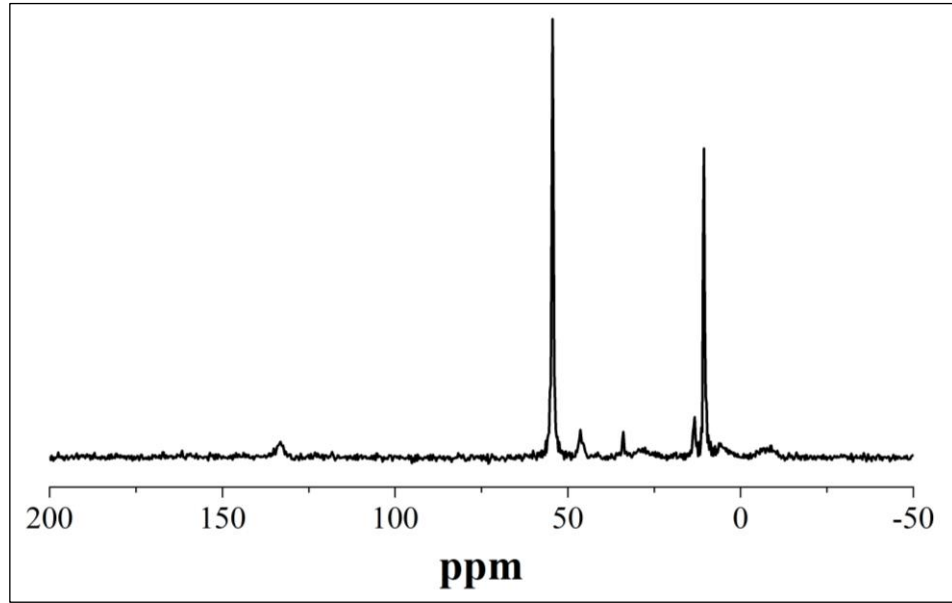
Şekil 4.76'daki PTHF 1000-ICS sorbentine ait DSC termogramı incelendiğinde, 13°C'de kristalin erime sıcaklığı gözlenmiştir.



Şekil 4.76: PTHF 1000-ICS sorbentinin DSC termogramı.

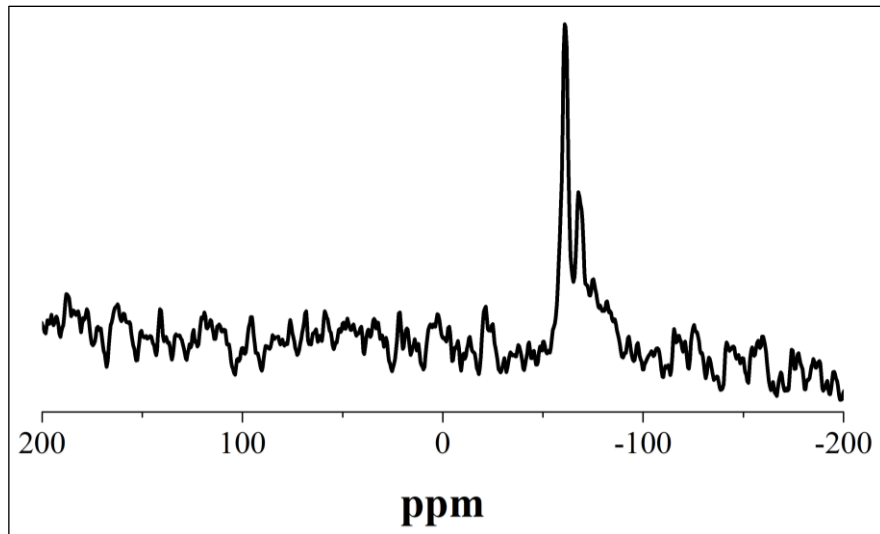
Sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 133 ppm'de siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik görülmektedir. PTHF zincirleri üzerindeki

oksijenin her iki tarafındaki karbonlara ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ait pikler 54 ppm civarında gözlenmektedir. 46 ppm’de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{C}}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. PTHF makromonomeri üzerinde bulunan alifatik $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ karbonları spektrumda 11 ppm civarında gözlenmektedir (Şekil 4.77).



Şekil 4.77: PTHF 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

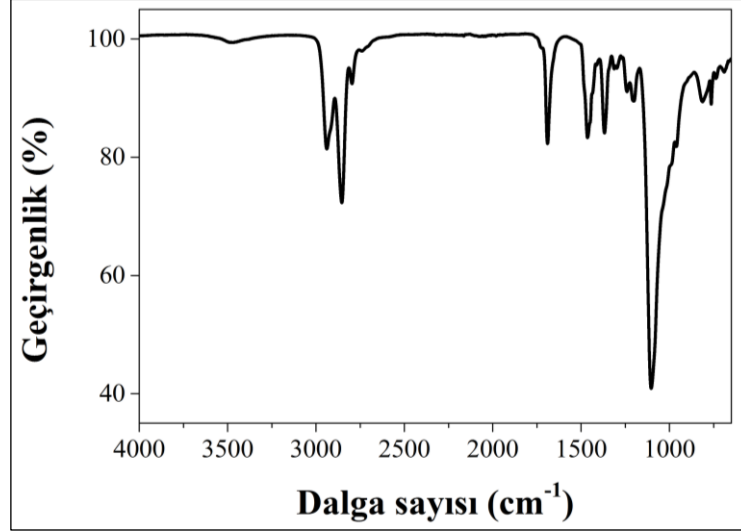
Şekil 4.78’de PTHF 1000-ICS sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -60 ve -68 ppm’de görülen pik sorbent yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2-\underline{\text{Si}}-\text{O}-$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.78: PTHF 1000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

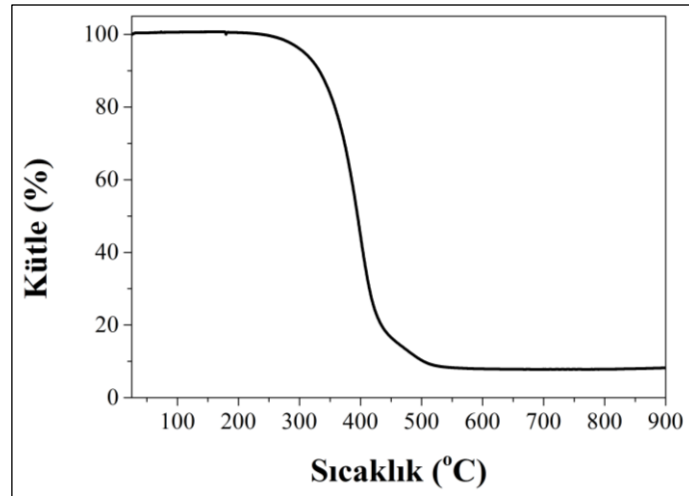
4.1.3.5. PTHF 1400-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PTHF 1400-ICS sorbentinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3300-3600 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş $-\text{OH}$ piki, 2990-2750 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, 1690 cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1090 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1490-1300 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.79).



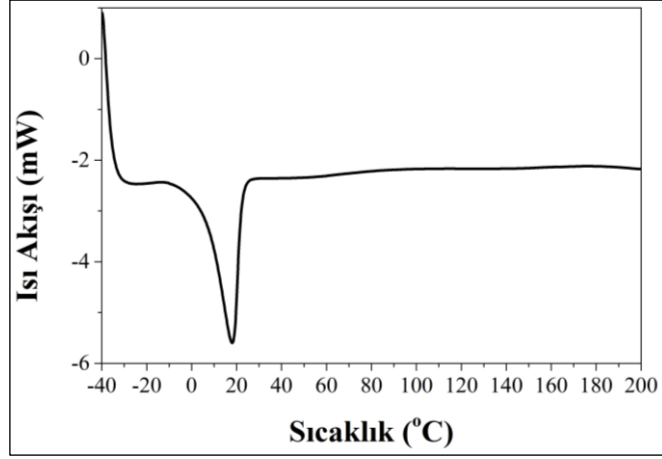
Şekil 4.79: PTHF 1400-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 225°C'ye kadar yapısını korurken, 307°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %8 civarında Si atomu olduğu görülmektedir (Şekil 4.80).



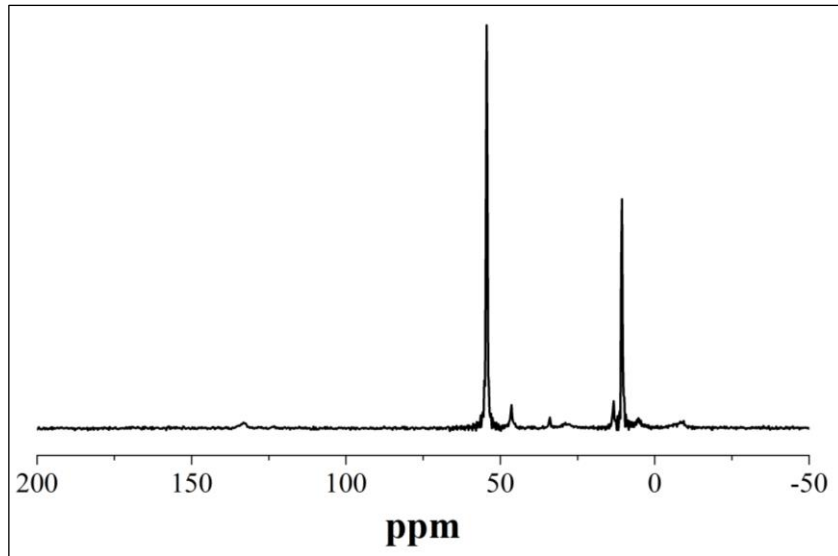
Şekil 4.80: PTHF 1400-ICS sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.81'deki PTHF 1400-ICS sorbentine ait DSC termogramı incelendiğinde, 17°C'de kristalin erime sıcaklığı gözlenmiştir. Sorbentte herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir.



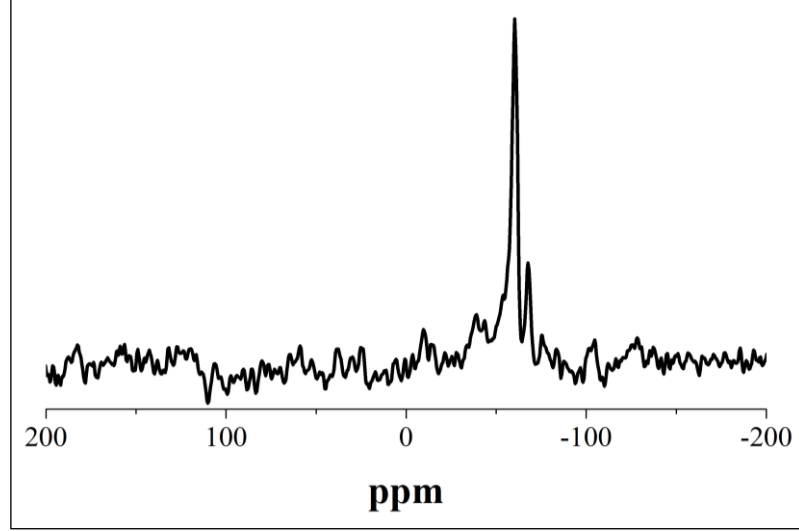
Şekil 4.81: PTHF 1400-ICS sorbentinin DSC termogramı.

Sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 133 ppm'de siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik görülmektedir. PTHF zincirleri üzerindeki oksijenin her iki tarafındaki karbonlara ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ait pikler 54 ppm civarında gözlenmektedir. 46 ppm'de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. PTHF makromonomeri üzerinde bulunan alifatik $-\text{CH}_2$ karbonları spektrumda 11 ppm civarında gözlenmektedir (Şekil 4.82).



Şekil 4.82: PTHF 1400-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

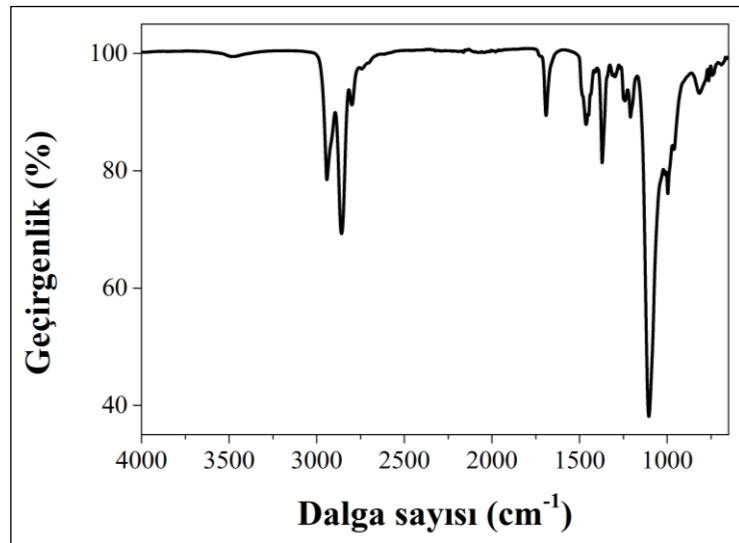
Şekil 4.83'te PTHF 1400-ICS sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -60 ve -68 ppm'de görülen pik sorbent yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{Si}}\text{-O-}$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.83: PTHF 1400-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

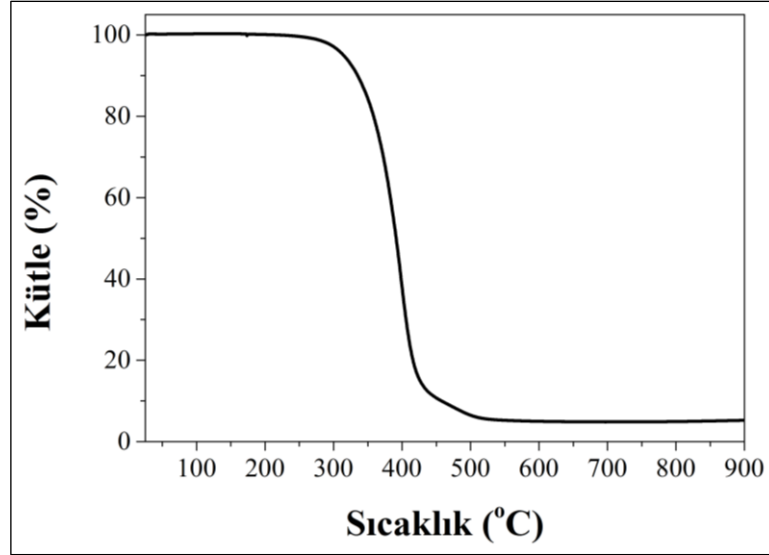
4.1.3.6. PTHF 2000-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

PTHF 2000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3300-3600 cm^{-1} 'de sorbent uç gruplarındaki geniş -OH piki, 2900-2700 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1690 cm^{-1} 'de keskin -C=O piki, 1095 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, 1490-1300 cm^{-1} civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.84).



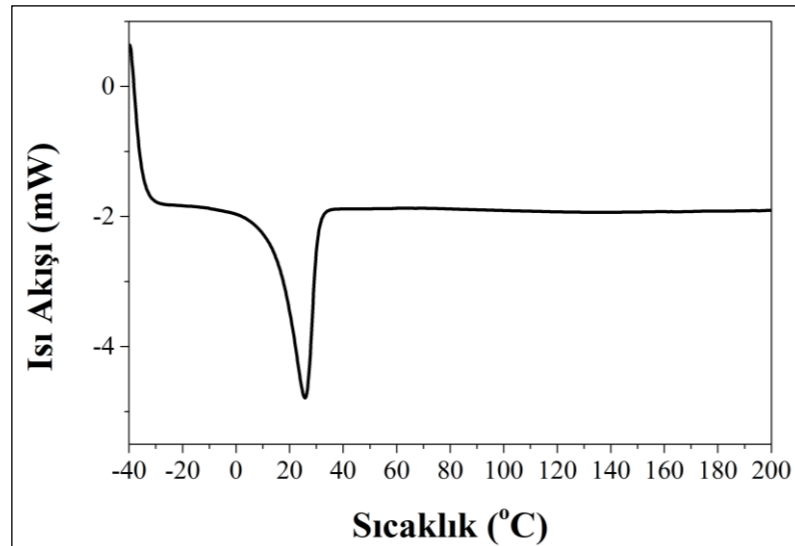
Şekil 4.84: PTHF 2000-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 230°C'ye kadar yapısını korurken, 314°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %5 civarında Si atomu olduğu görülmektedir (Şekil 4.85).



Şekil 4.85: PTHF 2000-ICS sorbentinin TGA termogramı.

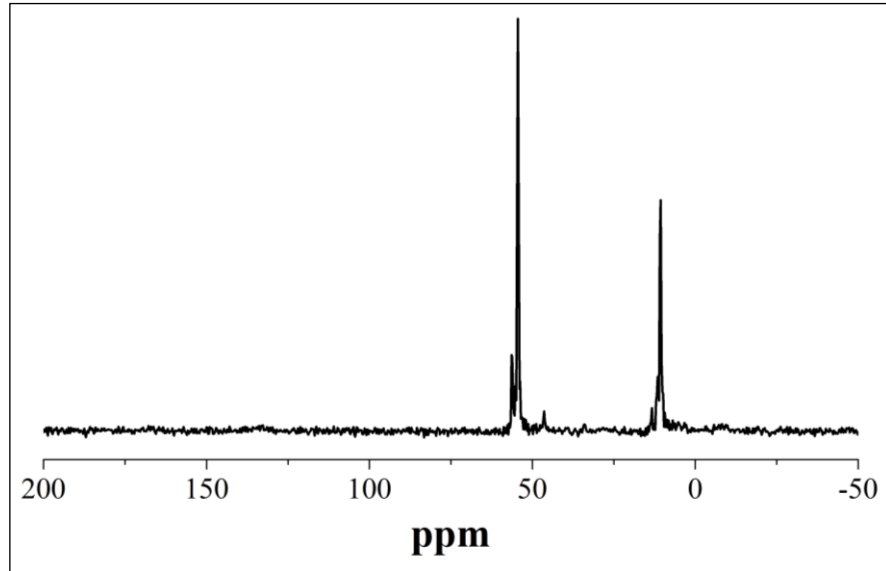
Şekil 4.86'daki PTHF 2000-ICS sorbentine ait DSC termogramı incelendiğinde, 26°C'de kristalin erime sıcaklığı gözlenmiştir.



Şekil 4.86: PTHF 2000-ICS sorbentinin DSC termogramı.

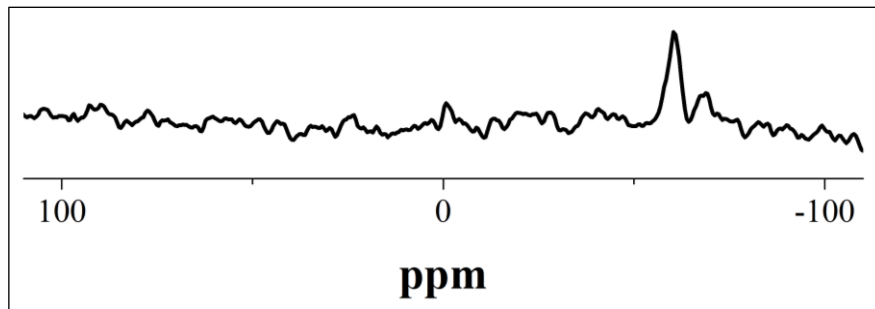
Sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.87); siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pikler sorbent sentezinde kullanılan ICS

miktarının az olmasından dolayı tespit edilememiştir. PTHF zincirleri üzerindeki oksijenin her iki tarafındaki karbonlara ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ait pikler 54 ppm civarında gözlenmektedir. 46 ppm’de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{C}}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. PTHF makromonomeri üzerinde bulunan alifatik $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ karbonları spektrumda 11 ppm civarında gözlenmektedir.



Şekil 4.87: PTHF 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.88’de PTHF 2000-ICS sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -60 ve -68 ppm’de görülen pik sorbent yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2-\underline{\text{Si}}-\text{O}-$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.

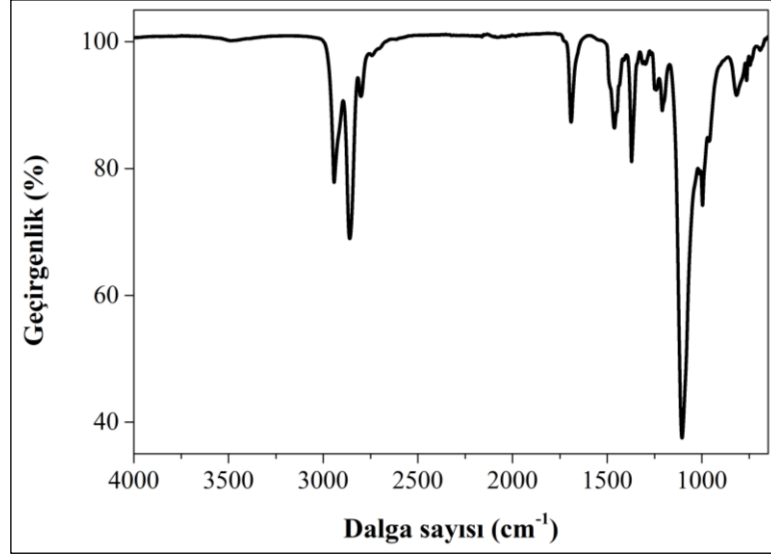


Şekil 4.88: PTHF 2000-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.3.7. PTHF 2900-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

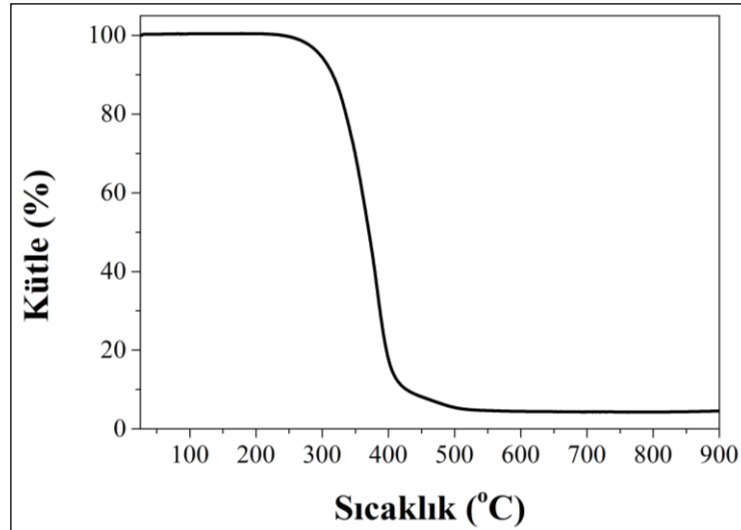
Sorbentin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3300-3600 cm^{-1} ’de sorbent uç gruplarındaki geniş $-\text{OH}$ piki, 2900-2700 cm^{-1} ’de alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, 1685

cm^{-1} 'de keskin $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1095 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri, $1490\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ civarlarında alifatik CH eğilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.89).



Şekil 4.89: PTHF 2900-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

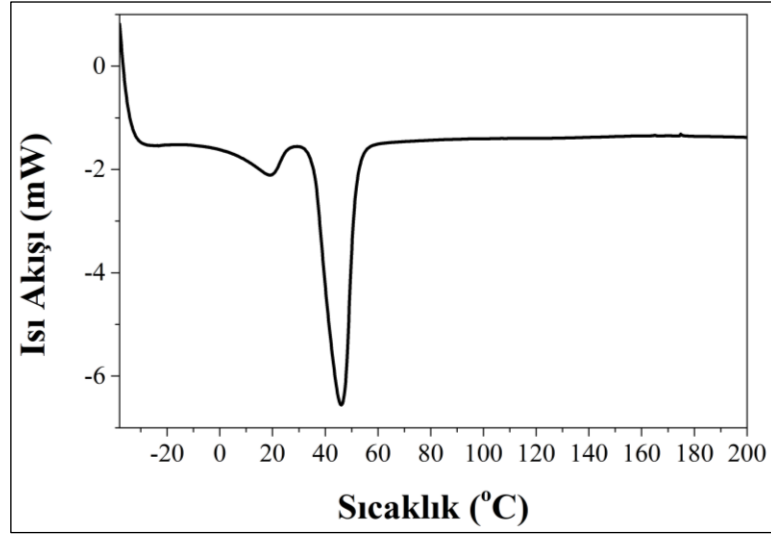
Çapraz bağlı polimerin TGA termogramı incelendiğinde; sorbent 226°C 'ye kadar yapısını korurken, 296°C sıcaklıkta %5'lik bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. Sorbentin yapısında kütlece yaklaşık %4 civarında Si atomu olduğu görülmektedir (Şekil 4.90).



Şekil 4.90: PTHF 2900-ICS sorbentinin TGA termogramı.

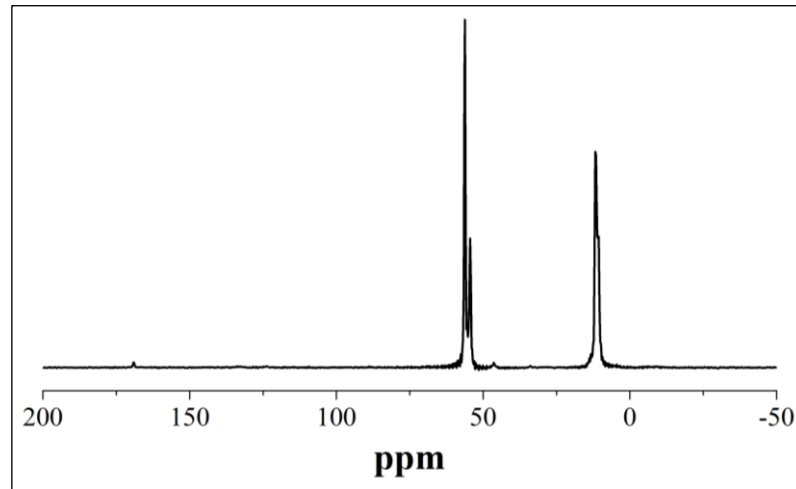
Şekil 4.91'deki PTHF 2900-ICS sorbentine ait DSC termogramı incelendiğinde, 45°C 'de kristalin erime sıcaklığı gözlenmiştir.

Sorbentin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.92); siyanurat halkasındaki karbonlara ($-\text{C}=\text{O}$) ait pikler 169 ppm’de görülmektedir. PTHF zincirleri üzerindeki oksijenin her iki tarafındaki karbonlara ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ait pikler 56 ppm civarında gözlenmektedir. 46 ppm’de gelen $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ karbonlarına ait olan pikler silisyumun bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir. PTHF makromonomeri üzerinde bulunan alifatik $-\text{CH}_2$ karbonları spektrumda 11 ppm civarında gözlenmektedir.

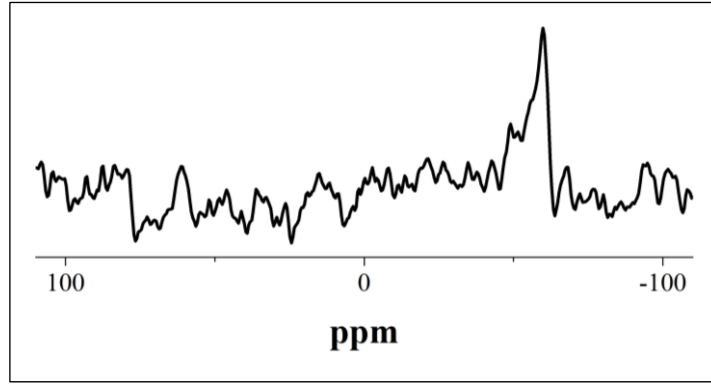


Şekil 4.91: PTHF 2900-ICS sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.93’te PTHF 2900-ICS sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda -60 ve -68 ppm’de görülen pik sorbent yapısındaki silisyum atomlarının ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-$) bir organik gruba bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.92: PTHF 2900-ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

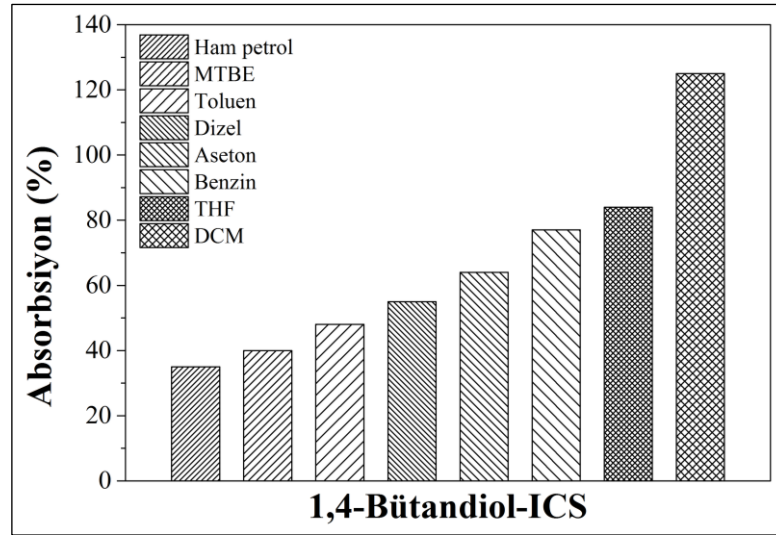


Şekil 4.93: PTHF 2900-ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.4. PTHF-ICS Serisi Sorbentlerin Absorbsiyon Özellikleri

Farklı molekül ağırlıklarına sahip PTHF polimerleri ile ICS çapraz bağlayıcısının polikondenzasyonu ile sentezlenen PTHF-ICS sorbentlerinin absorbsiyon özellikleri aşağıda sunulmuştur.

4.1.4.1. 1,4-Bütandiol-ICS Model Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri



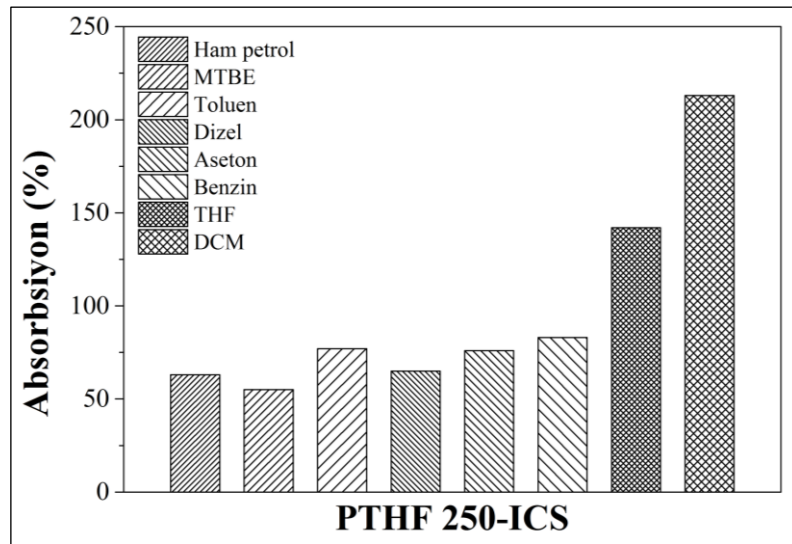
Şekil 4.94: 1,4-Bütandiol-ICS model sorbentinin absorbsiyon grafiği.

1,4-Bütandiol-ICS model sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak sorbent yapısındaki çözünür fraksiyonların ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonucunda %9.5'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra sorbentin organik solventlerle etkileşimi

sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek absorpsiyon grafiği elde edildi (Şekil 4.94). Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM’de %125, toluende %48, THF’de %84, MTBE’de %40, asetonda %64, benzinde %77, dizelde %55 ve ham petrolde %35 olarak bulundu. Model sorbentin sentez amacı makro molekül kullanımının hedef sorbentlerin absorpsiyon kapasitesine etkisinin incelenmesidir. Bundan dolayı, 1,4-Bütandiol-ICS model sorbenti için kinetik çalışmaları yapılmadı.

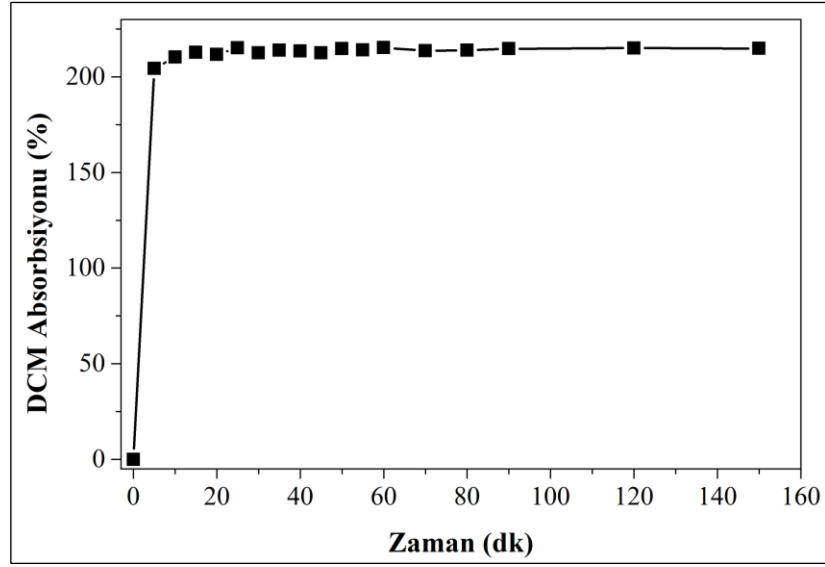
PTHF 250-ICS sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldı. Ekstraksiyon sonucunda %23’lük bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra sorbente çeşitli solventlerde absorpsiyon testleri yapıldı. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek Şekil 4.95’teki grafik elde edildi. Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM’de %213, THF’de %142, toluende %77, asetonda %76, metil tersiyer bütül eterde (MTBE) %55, benzinde %83, dizelde %65 ve ham petrolde %63 olarak bulundu.

4.1.4.2. PTHF 250-ICS Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri



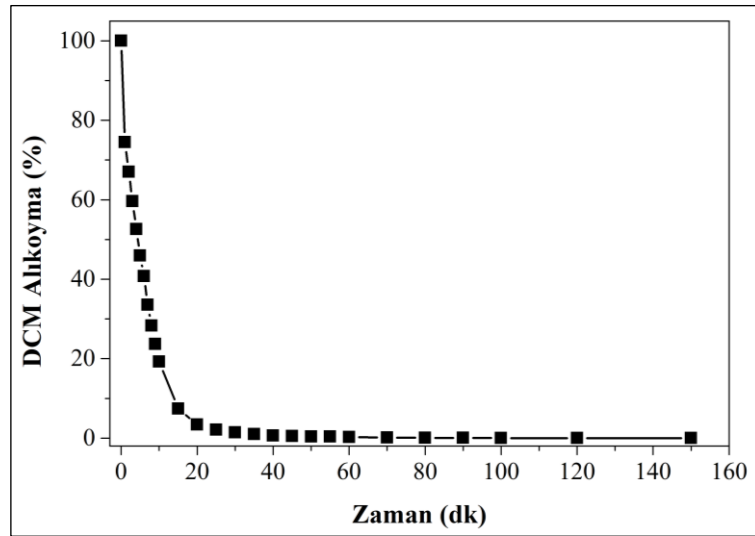
Şekil 4.95: PTHF 250-ICS sorbentinin absorpsiyon grafiği.

PTHF 250-ICS sorbenti en fazla absorpsiyonu DCM’de göstermiştir. Bu solvent ile gerçekleştirilen absorpsiyon kinetiği Şekil 4.96’da verilmektedir. Grafik incelendiğinde sorbentin DCM absorpsiyon hızının çok yüksek olduğu ve maksimum kapasiteye 10 dakikada ulaştığı saptanmıştır.



Şekil 4.96: PTHF 250-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Sorbentin desorpsiyon kinetiği sorbentin absorbladığı DCM'yi oda koşullarında zamana karşı geri bırakması ile izlenerek incelendi. Şekil 4.97'de verilen grafiğe göre sorbentin absorbladığı DCM'yi desorbe etmesi oda koşullarında yaklaşık 30 dakika sürmüştür. Sorbent absorbladığı DCM'nin büyük bir kısmını 10 dakikanın altında geri bırakmıştır.

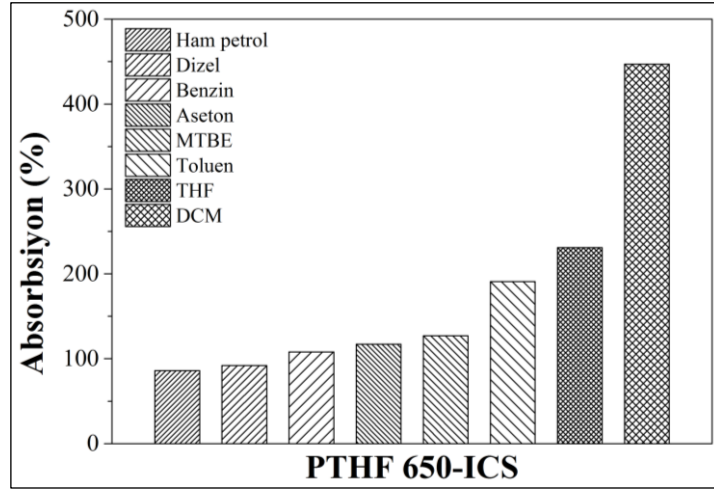


Şekil 4.97: PTHF 250-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

4.1.4.3. PTHF 650-ICS Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

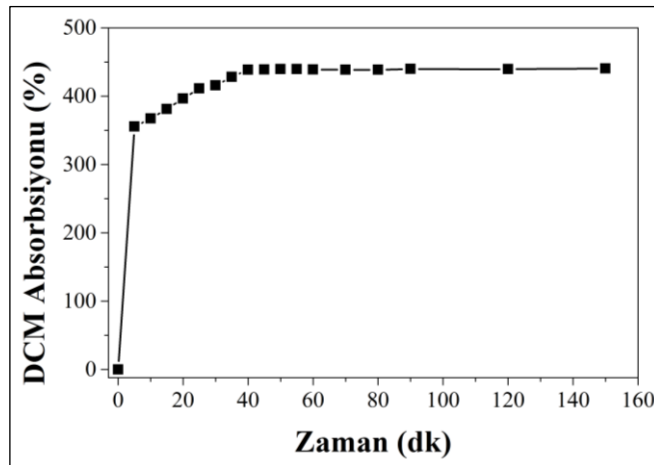
PTHF 650-ICS sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak çözünür fraksiyonlar ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda %34'lük bir çözünür

fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra sorbente çeşitli solventlerde absorpsiyon testleri yapıldı. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek Şekil 4.98'deki absorpsiyon grafiği elde edildi. Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM'de %447, THF'de %231, toluende %191, asetonunda %117, MTBE'de %127, benzinde %108, dizelde %92 ve ham petrolde %86 olarak bulundu.

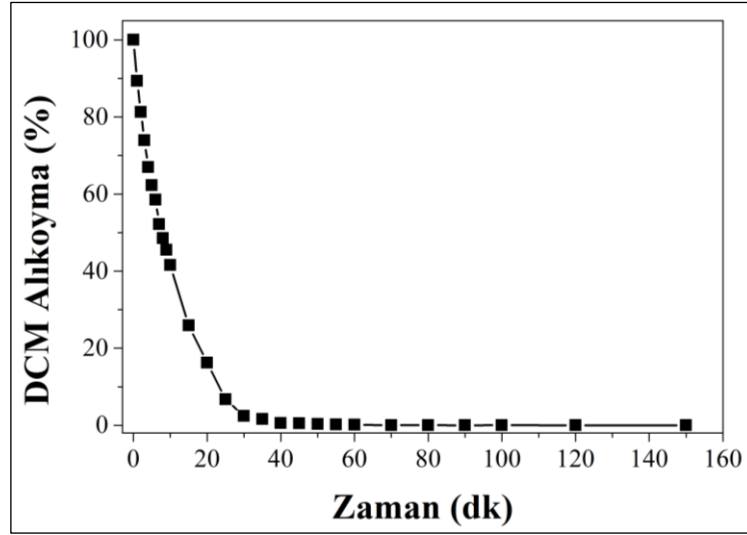


Şekil 4.98: PTHF 650-ICS sorbentinin absorpsiyon grafiği.

PTHF 650-ICS sorbenti en fazla absorpsiyonu DCM'de göstermiştir. Sorbentin DCM absorpsiyon kinetiği Şekil 4.99'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde sorbent tarafından gerçekleştirilen DCM absorpsiyonu ilk dakikalarda bile çok yüksektir ve kapasitesinin %75'inden fazlasına ilk 5 dk. içerisinde ulaşmıştır. Sorbent 40 dk. sonra maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır.



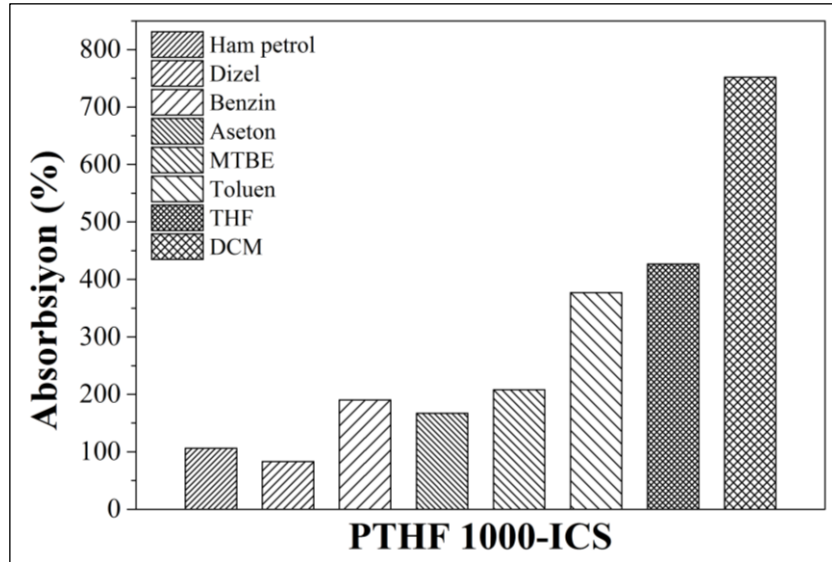
Şekil 4.99: PTHF 650-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.100: PTHF 650-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

PTHF 650-ICS sorbentine ait Şekil 4.100'deki DCM desorbsiyon grafiği göz önüne alındığında sorbentin absorbladığı DCM'yi geri desorbe etmesi hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Sorbentin absorbladığı solventin neredeyse tamamı 20 dk sonra desorbe edildi.

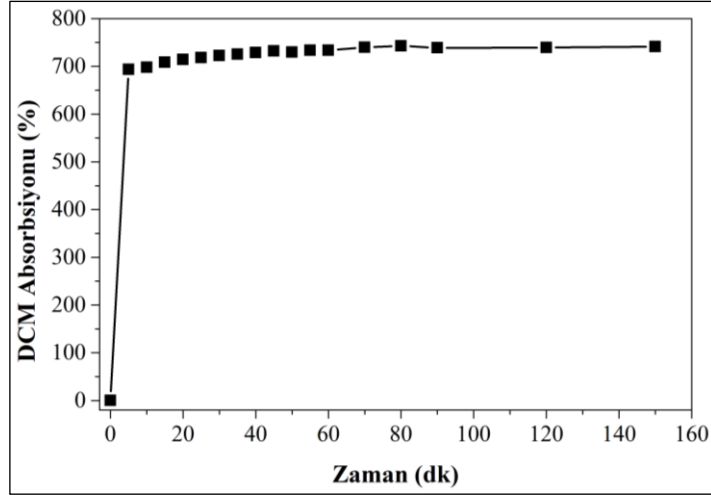
4.1.4.4. PTHF 1000-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri



Şekil 4.101: PTHF 1000-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.

PTHF 1000-ICS sorbentinin 72 saat DCM içerisindeki ekstraksiyonu sonucunda %30'luk bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra çeşitli solventlerde absorpsiyon testleri yapıldı. Sorbentin organik solventlerle

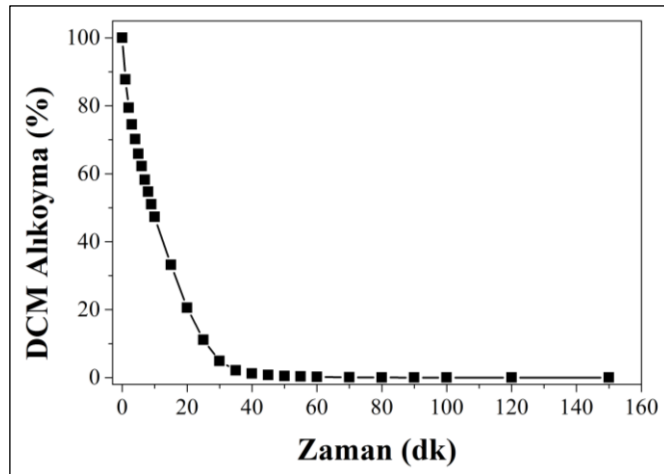
etkileşimi sonucunda elde edilen verilerden yola çıkılarak Şekil 4.101'deki absorpsiyon grafiği elde edildi. Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM'de %752, THF'de %427, toluende %377, asetonda %167, MTBE'de %208, benzinde %190, dizelde %83 ve ham petrolde %106 olarak bulundu.



Şekil 4.102: PTHF 1000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

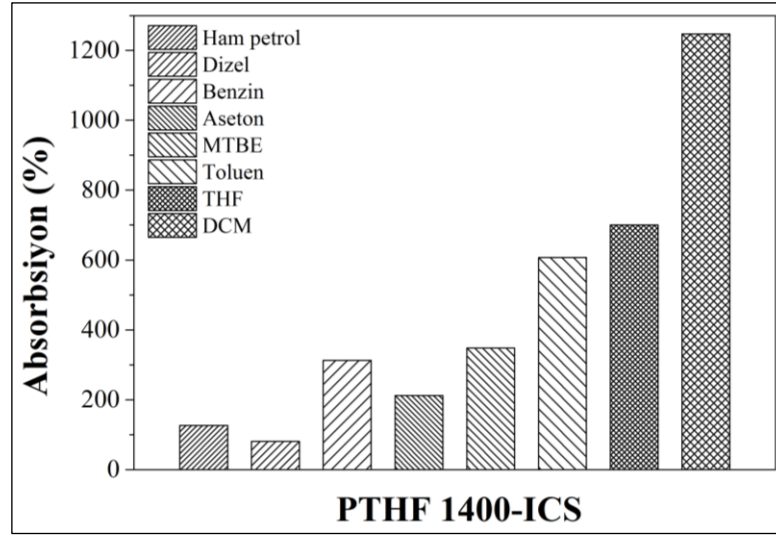
Şekil 4.102'de PTHF 1000-ICS sorbentinin DCM kinetik çalışmasına ait veriler grafiğe geçirilmiştir. Grafik incelendiğinde, 5 dk. gibi kısa bir sürede sorbent neredeyse tam kapasitesine ulaşmaktadır. Sorbent maksimum denge absorpsiyon değerlerine 40 dk. sonucunda ulaşmıştır.

PTHF 1000-ICS sorbentinin Şekil 4.103'teki DCM desorpsiyon grafiği incelendiğinde, absorblanan tüm DCM'nin yaklaşık 30 dk. sonunda sorbentten desorbe edildiği anlaşılmıştır.



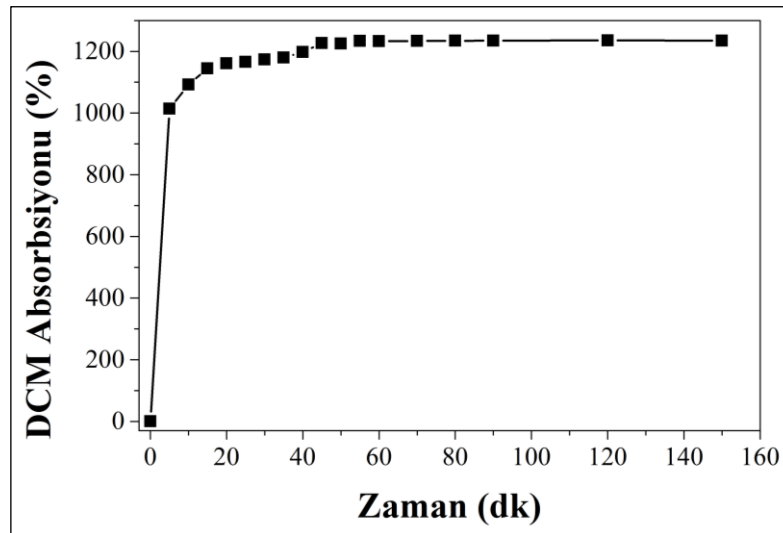
Şekil 4.103: PTHF 1000-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

4.1.4.5. PTHF 1400-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri



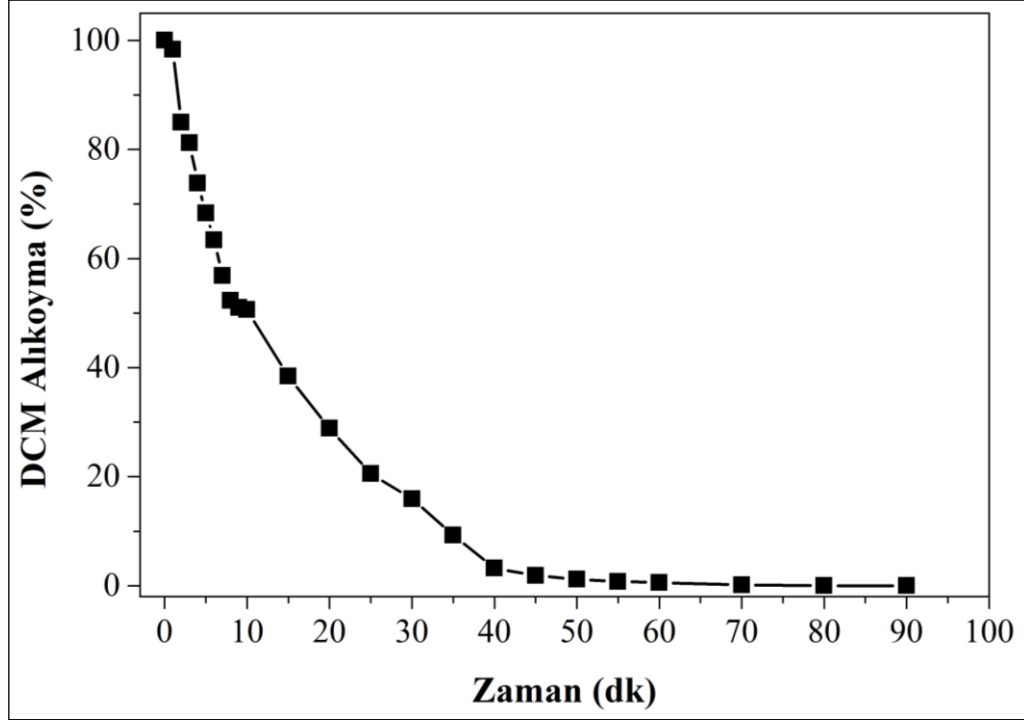
Şekil 4.104: PTHF 1400-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.

PTHF 1400-ICS sorbentinden uzaklaştırılan çözünür fraksiyon miktarı 72 saat DCM içerisindeki ekstraksiyondan sonra %43 olarak bulunmuştur. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra çeşitli solventlerde absorbsiyon testleri yapıldı. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen verilerden yola çıkılarak Şekil 4.104'deki absorbsiyon grafiği elde edildi. Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM'de %1247, THF'de %700, toluende %607, asetonunda %212, MTBE'de %348, benzinde %313, dizelde %81 ve ham petrolde %126 olarak bulundu.



Şekil 4.105: PTHF 1400-ICS sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.

PTHF 1400-ICS hızlı bir DCM absorpsiyonu göstermektedir. Sorbent 10 dk gibi kısa bir sürede kapasitesinin yaklaşık %80'ine ulaşmaktadır. Sorbentin maksimum DCM absorpsiyonuna ulaşması 40 dakikada gerçekleşmektedir (Şekil 105).

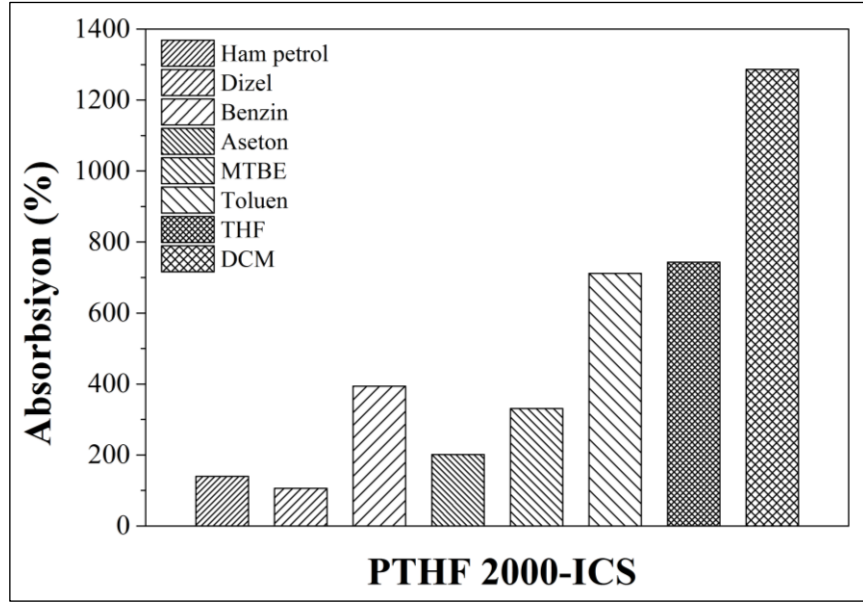


Şekil 4.106: PTHF 1400-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

PTHF 1400-ICS sorbentinin DCM desorbsiyonu oda koşullarında ve herhangi bir dış etki olmaksızın yaklaşık 40 dakika sürmektedir. 40 dk sonunda sorbent absorbladığı DCM'yi tamamen desorbe etmiştir (Şekil 106).

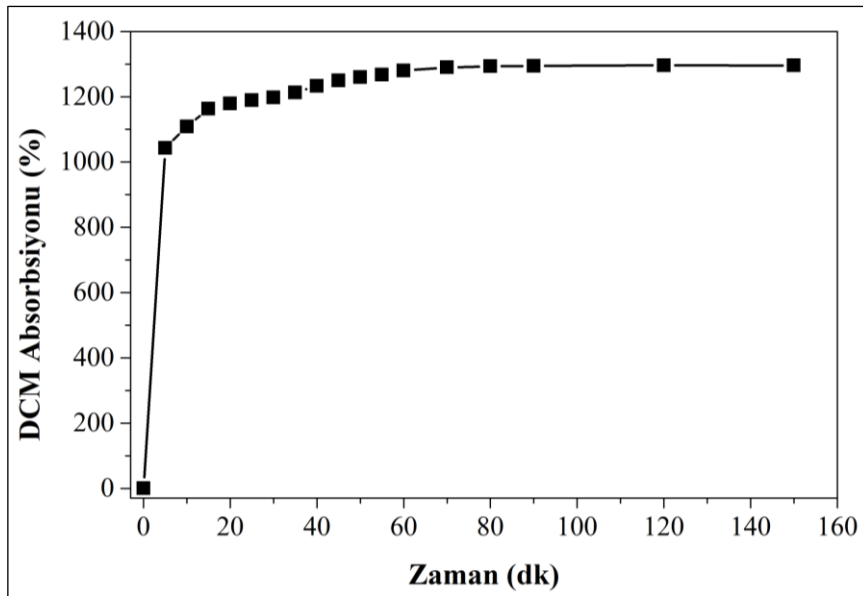
4.1.4.6. PTHF 2000-ICS Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

PTHF 2000-ICS sorbenti yapısındaki çözünür fraksiyonların giderimi amacıyla 72 saat süreyle DCM ile ekstrakte edildi. Gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda çapraz bağlı yapıya katılmamış %39'luk bir kısım çözünür fraksiyon olarak yapıdan uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlardan arındırılan sorbent çeşitli organik sıvılarda absorpsiyon testlerine tabi tutuldu. Absorpsiyon testlerinden elde edilen veriler Şekil 4.107'de gösterilmektedir. PTHF 2000-ICS sorbentinin absorpsiyon verilerine göre her bir organik sıvı için absorpsiyon yüzdeleri sırasıyla DCM için %1267, THF için %743, toluen için %712, MTBE için %331, aseton için %201, benzin için %394, dizel için %106 ve ham petrol için %140 olarak tespit edildi.



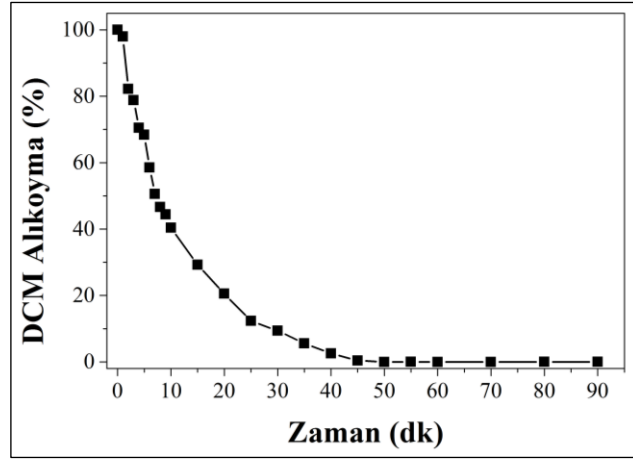
Şekil 4.107: PTHF 2000-ICS sorbentinin absorpsiyon grafiği.

PTHF 2000-ICS sorbentinin en fazla absorpsiyon gösterdiği solvent olan DCM kullanılarak absorpsiyon kinetiği çalışılmıştır ve Şekil 4.108’de gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere sorbent 5 dk’da absorpsiyon kapasitesinin %80’ine ulaşmaktadır. Sorbentin maksimum kapasiteye ulaşması yaklaşık 60 dk. sürmüştür.



Şekil 4.108: PTHF 2000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

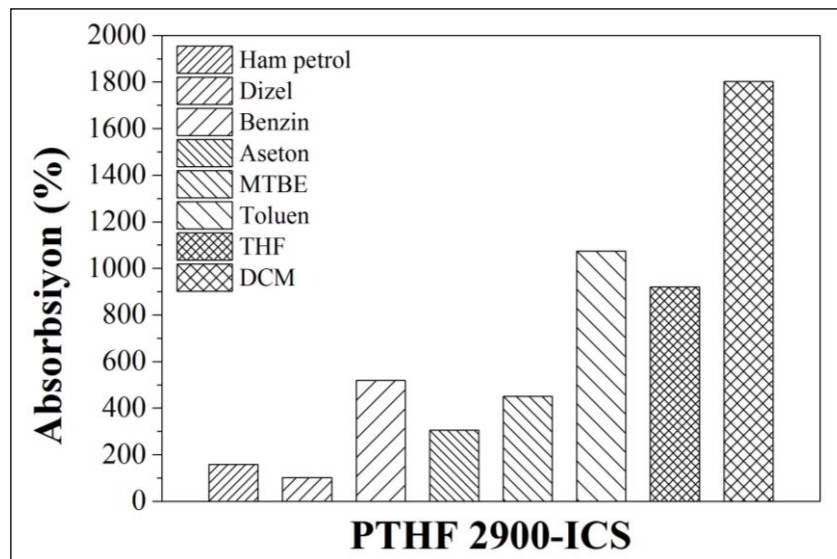
PTHF 2000-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği Şekil 4.109’da gösterilmiştir. Sorbent 10 dk’da absorbladığı DCM’nin yarısını desorbe etmiştir. Tüm DCM’nin desorpsiyonu yaklaşık 45 dk. sürmüştür.



Şekil 4.109: PTHF 2000-ICS sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

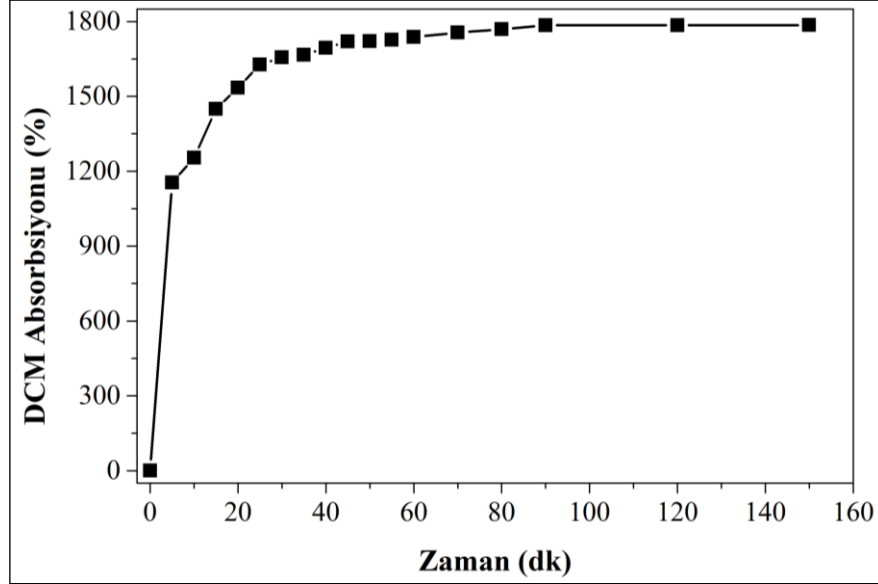
4.1.4.7. PTHF 2900-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

PTHF 2900-ICS sorbenti yapısındaki çözünür fraksiyonların giderimi amacıyla 72 saat süreyle DCM ile ekstrakte edildi. Gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda çapraz bağlı yapıya katılmamış %35'lik bir kısım çözünür fraksiyon olarak yapıdan uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlardan arındırılan sorbent çeşitli organik sıvılarda absorbsiyon testlerine tabi tutuldu. Absorbsiyon testlerinden elde edilen veriler Şekil 4.110'da verilmektedir. PTHF 2900-ICS sorbentinin absorbsiyon verilerine göre her bir organik sıvı için absorbsiyon yüzdeleri sırasıyla DCM için %1802, THF için %921, toluen için %1074, MTBE için %451, aseton için %306, benzin için %519, dizel için %102 ve ham petrol için %159 olarak bulundu.



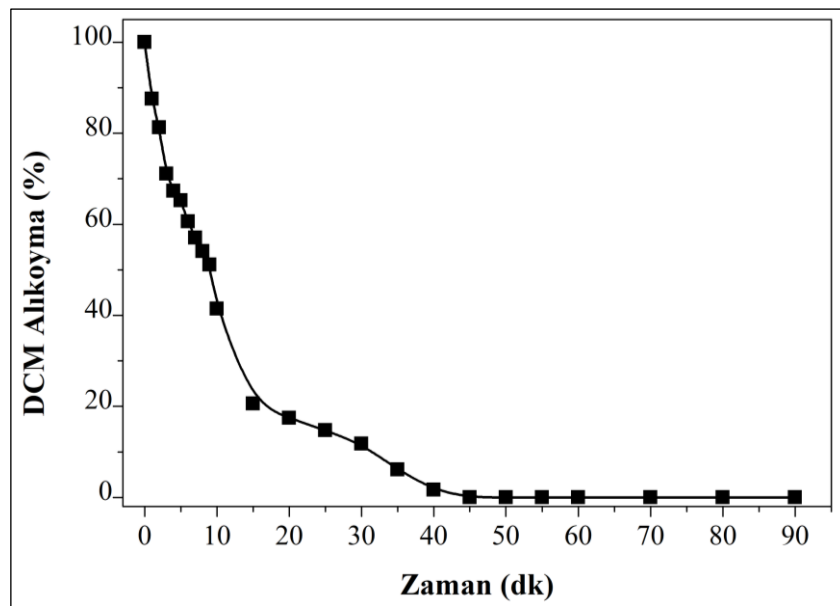
Şekil 4.110: PTHF 2900-ICS sorbentinin absorbsiyon grafiği.

Şekil 4.111’de PTHF 2900-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon kinetik verileri sunulmaktadır. Sorbent 5 dk’da absorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %65’ine ulaşmıştır. Sorbentin maksimum kapasitesine ulaşması yaklaşık 80 dakika sürmüştür.



Şekil 4.111: PTHF 2900-ICS sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

PTHF 2900-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği Şekil 4.112’de verilmiştir. Sorbent absorbladığı DCM’nin yaklaşık yarısını ilk 10 dakika içinde desorbe etmiştir. Absorblanan DCM’nin tamamının desorpsiyonu yaklaşık 45 dakikada gerçekleşmiştir.



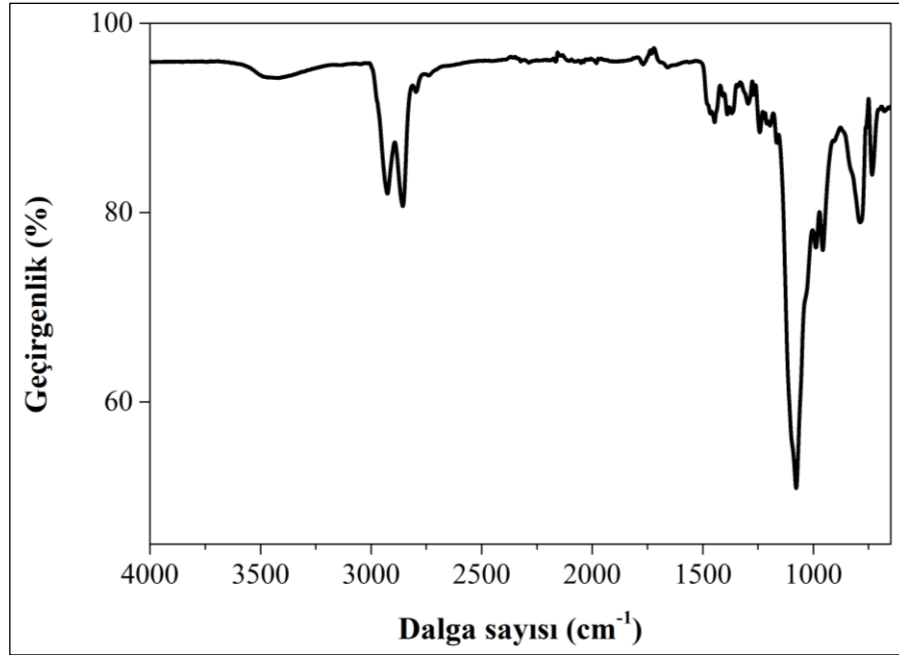
Şekil 4.112: PTHF 2900-ICS sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

4.1.5. PTHF-BTESO Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonu

Farklı molekül ağırlıklarındaki, bir başka deyişle farklı zincir uzunluklarına sahip her bir PTHF polimerinin BTESO monomeri ile verdikleri kondenzasyon reaksiyonları üzerinden bir seri çapraz bağlı polimer grubu (sorbent) sentezlendi. Sentezlenen PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin karakterizasyonu ile ilgili bilgiler aşağıda detaylarıyla sunulmuştur.

4.1.5.1. PTHF 250-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

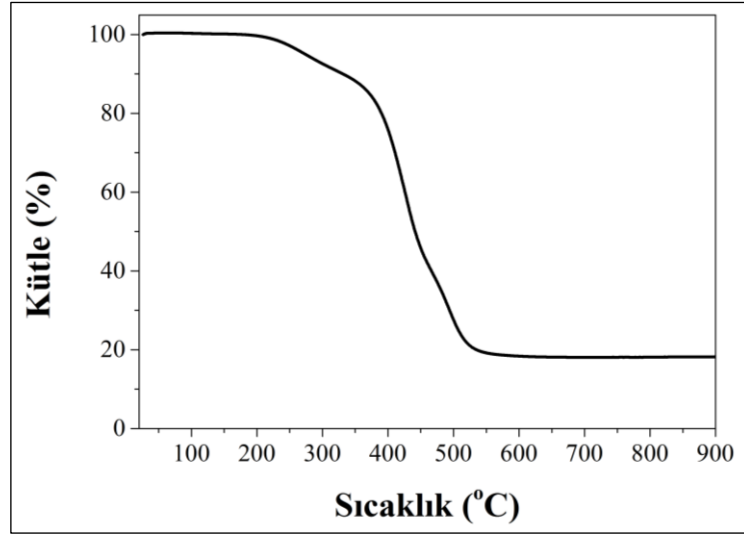
Şekil 4.113'deki PTHF 250-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde geniş hidroksil pikleri, 2850 ve 2930 cm^{-1} bölgesinde alifatik CH pikleri, 1449 ve 1364 cm^{-1} bölgelerinde CH eğilme pikleri ve 1077 cm^{-1} 'de Si-O titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 4.113: PTHF 250-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

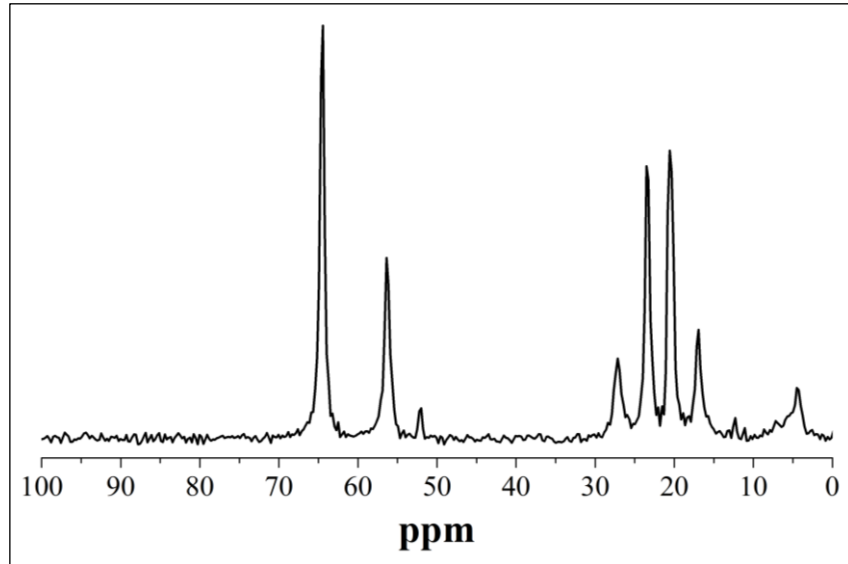
PTHF 250-BTESO sorbentinin Şekil 4.114'te verilen TGA termogramı incelendiğinde, sorbentin 200°C'ye kadar yapısını muhafaza ettiği görülmektedir. Bu verilere göre sorbentin bu sıcaklıklara kadar olan termal dayanımı oldukça yüksektir.

PTHF 250-BTESO sorbenti DSC termogramında herhangi bir camsı geçiş ve erime sıcaklığı göstermemiştir.



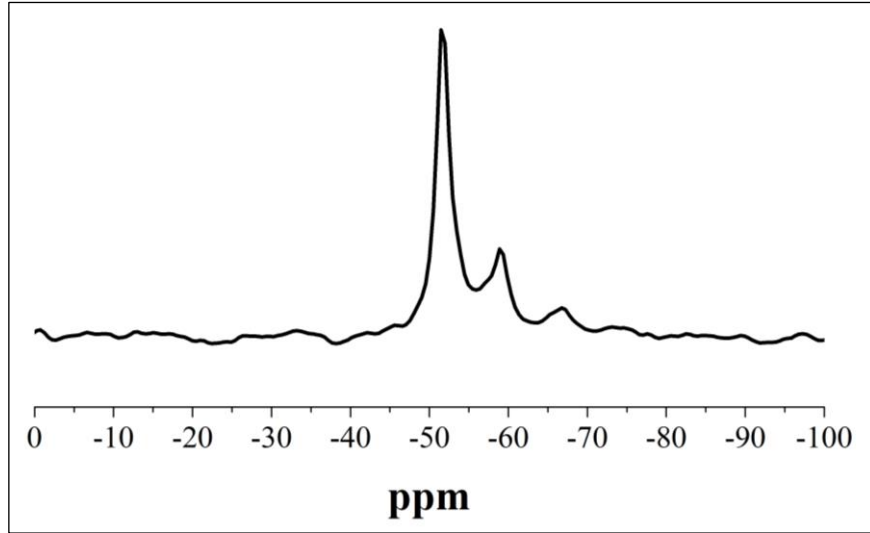
Şekil 4.114: PTHF 250-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.115’de verilen PTHF 250-BTESO sorbentine ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde, 65 ppm’de sorbent yapısındaki PTHF zincirleri üzerindeki oksijenlere komşu karbonlar, 56 ppm’de $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları, 52 ppm’de sorbent uç grup hidroksil gruplarına bağlı karbonlar, 27, 23 ve 20 ppm’lerde sorbent yapısındaki alifatik karbonlar, 17 ppm’de $-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları ve 4 ppm’de silisyum atomuna komşu karbonlar ($-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$) görülmektedir.



Şekil 4.115: PTHF 250-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

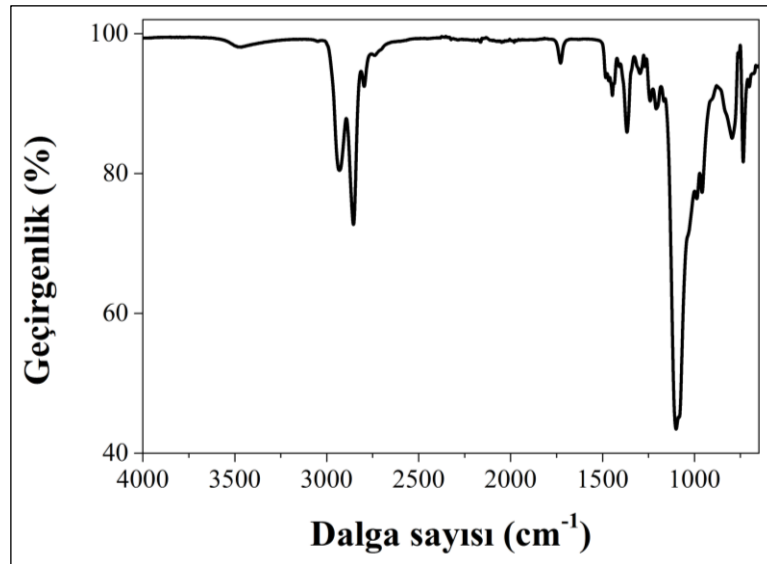
PTHF 250-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.116’da verilmiştir. BTESO çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına girdiği -52 ppm’de görülen silisyum atomlarından açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.116: PTHF 250-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

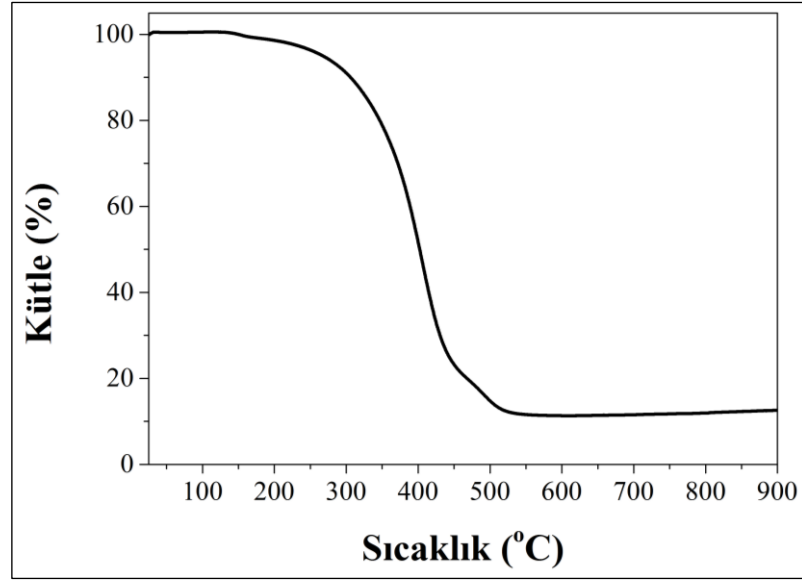
4.1.5.2. PTHF 650-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 4.117 PTHF 650-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde, $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde geniş hidroksil pikleri, 2850 ve 2930 cm^{-1} bölgesinde alifatik CH pikleri, 1450 ve 1360 cm^{-1} bölgelerinde CH eğilme pikleri ve 1093 cm^{-1} 'de Si-O titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 4.117: PTHF 650-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

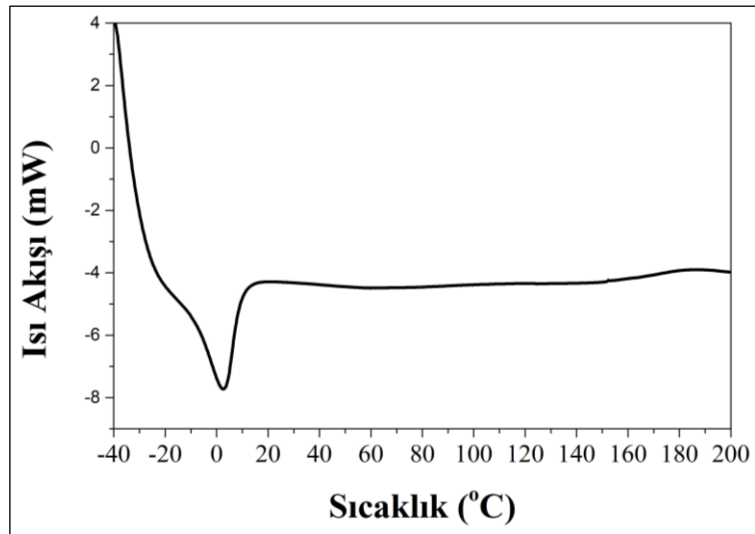
PTHF 650-BTESO sorbenti yüksek bir termal dayanım göstermekte ve 150°C 'ye kadar yapısında herhangi bir termal bozunma görünmemektedir (Şekil 4.118).



Şekil 4.118: PTHF 650-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

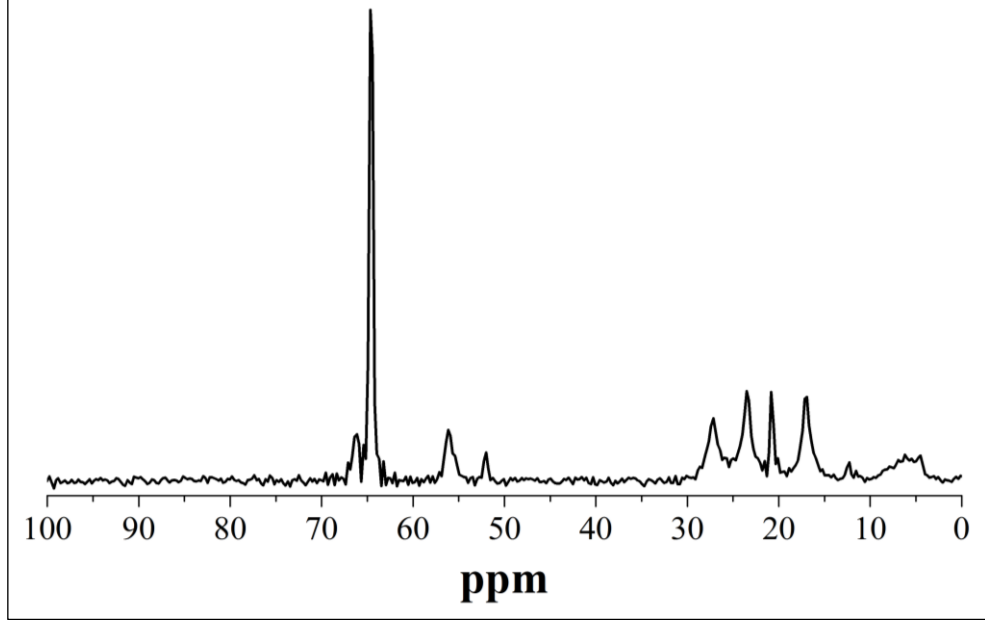
Şekil 4.119'daki termograma göre PTHF 650-BTESO sorbenti herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı göstermemektedir. Sorbent 3°C'de kristalin erime sıcaklığı göstermektedir.

Şekil 4.120 PTHF 650-BTESO sorbentine ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. 65 ppm'de sorbent ana yapısındaki PTHF zincirleri üzerindeki oksijenlere komşu karbonlar, 56 ppm'de $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları, 52 ppm'de sorbent uç grup hidroksil gruplarına bağlı karbonlar, 27, 23 ve 20 ppm'lerde sorbent yapısındaki alifatik karbonlar, 17 ppm'de $-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları ve 4 ppm'de silisyum atomuna komşu karbonlar ($-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$) görülmektedir.

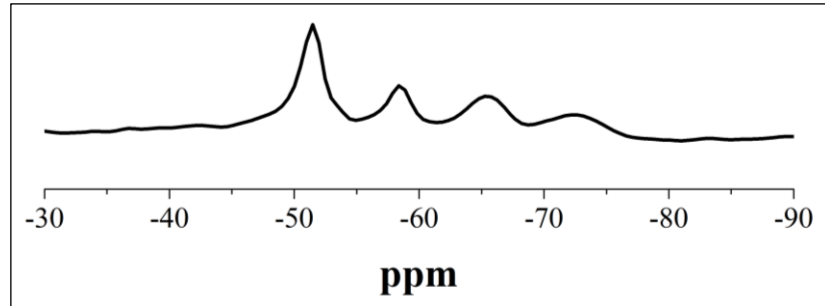


Şekil 4.119: PTHF 650-BTESO sorbentinin DSC termogramı.

PTHF 650-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.121’de verilmiştir. Sorbent sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına girdiği -52 ppm’de görülen silisyum atomlarından açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.120: PTHF 650-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

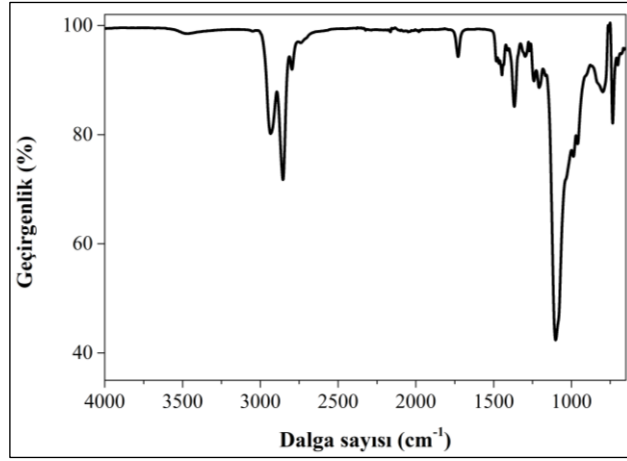


Şekil 4.121: PTHF 650-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

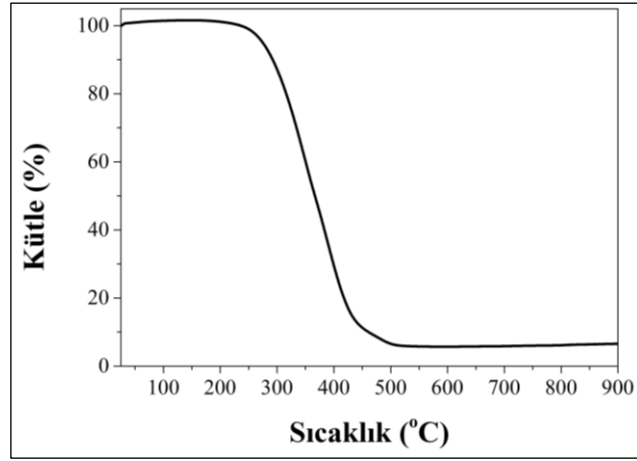
4.1.5.3. PTHF 1000-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 4.122’deki PTHF 1000-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3300-3600 cm^{-1} bölgesinde geniş hidroksil pikleri, 2853 ve 2937 cm^{-1} bölgesinde alifatik CH pikleri, 1449 ve 1364 cm^{-1} bölgelerinde CH eğilme pikleri ve 1100 cm^{-1} ’de Si-O titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.123’te verilen TGA termogramı incelendiğinde PTHF 1000-BTESO sorbentinin 200°C’ye kadar yapısını koruduğu anlaşılmaktadır. Sorbent bu sıcaklıklara kadar oldukça iyi bir termal dayanım göstermektedir.

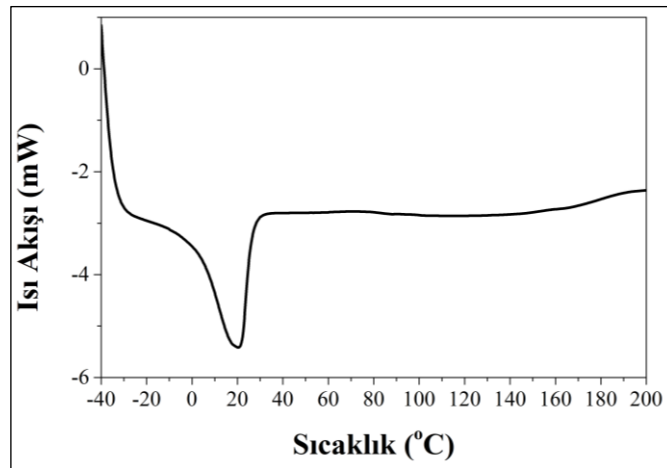


Şekil 4.122: PTHF 1000-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

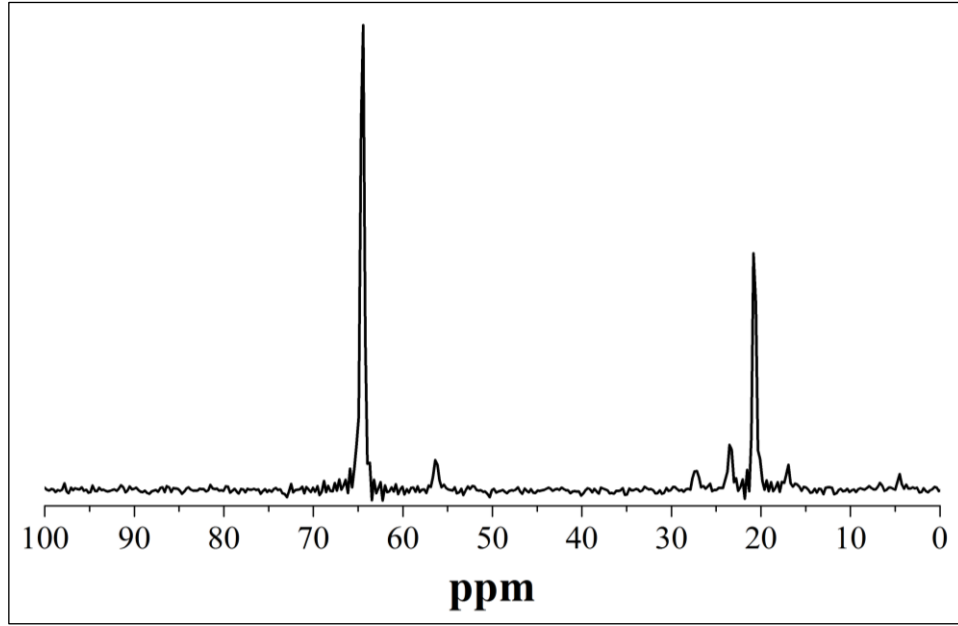


Şekil 4.123: PTHF 1000-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.124'te verilen PTHF 1000-BTESO sorbentinin DSC termogramı incelendiğinde, sorbentin 20°C'de kristalin erime sıcaklığı gösterdiği tespit edildi.

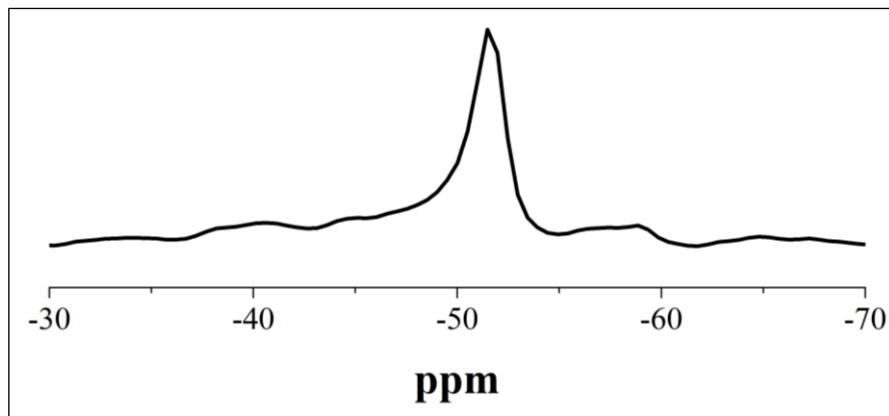


Şekil 4.124: PTHF 1000-BTESO sorbentinin DSC termogramı.



Şekil 4.125: PTHF 1000-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

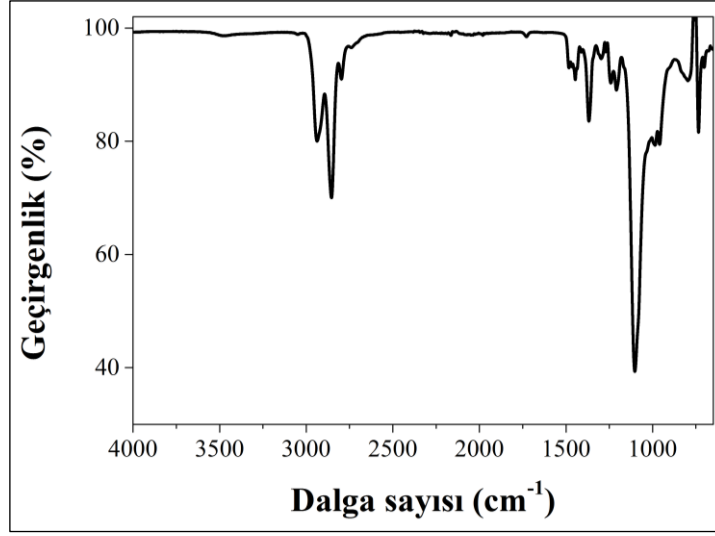
Şekil 4.125 PTHF 1000-BTESO sorbentine ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde, 65 ppm'de sorbent ana yapısındaki PTHF zincirleri üzerindeki oksijenlere komşu karbonlar, 56 ppm'de $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$ karbonları, 52 ppm'de sorbent uç gruplarında eser miktardaki hidroksil gruplarına bağlı karbonlar, 27, 23 ve 20 ppm'lerde sorbent yapısındaki alifatik karbonlar, 17 ppm'de $-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları ve 4 ppm'de silisyum atomuna komşu karbonlar ($-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$) görülmektedir.



Şekil 4.126: PTHF 1000-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

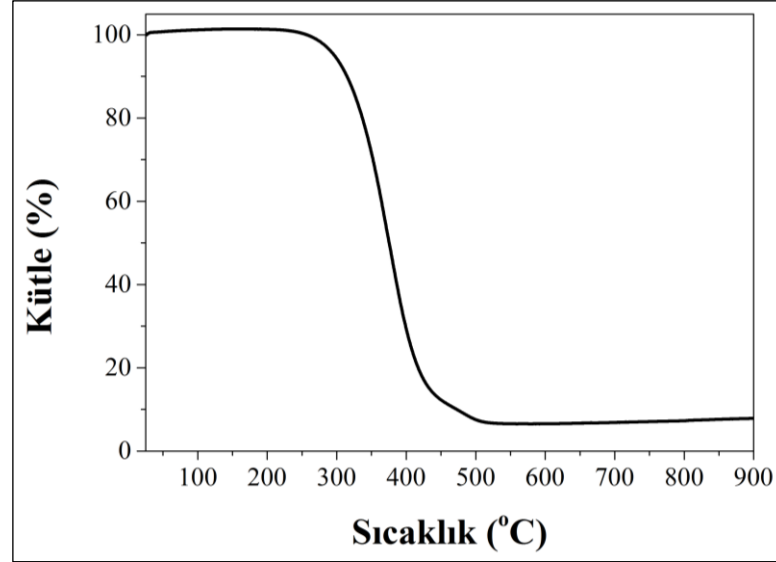
PTHF 1000-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.126'da verilmektedir. Sorbent sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına katıldığı -52 ppm'de görülen silisyum atomlarından açıkça anlaşılmaktadır.

4.1.5.4. PTHF 1400-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu



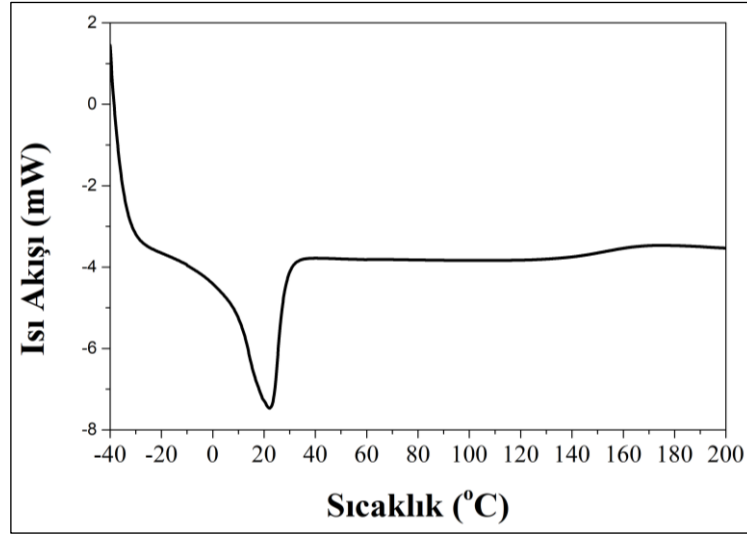
Şekil 4.127: PTHF 1400-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.127 PTHF 1400-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde geniş hidroksil pikleri, 2850 ve 2940 cm^{-1} bölgesinde alifatik CH pikleri, 1455 ve 1365 cm^{-1} bölgelerinde CH eğilme pikleri ve 1100 cm^{-1} 'de Si-O titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.



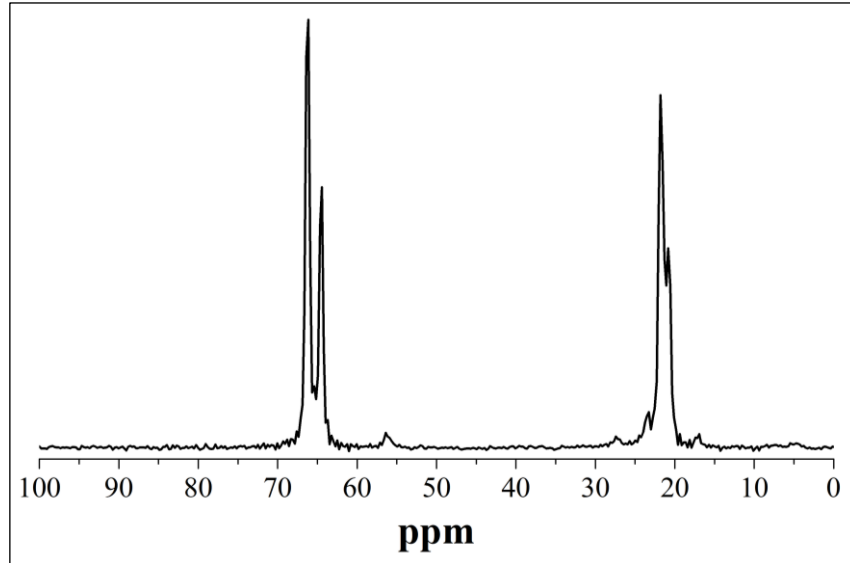
Şekil 4.128: PTHF 1400-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.128'de verilen TGA termogramına göre PTHF 1400-BTESO sorbenti 250°C dolaylarına kadar yapısını korumaktadır. Termogram sorbentin termal dayanımının oldukça yüksek olduğunu belirtmektedir.



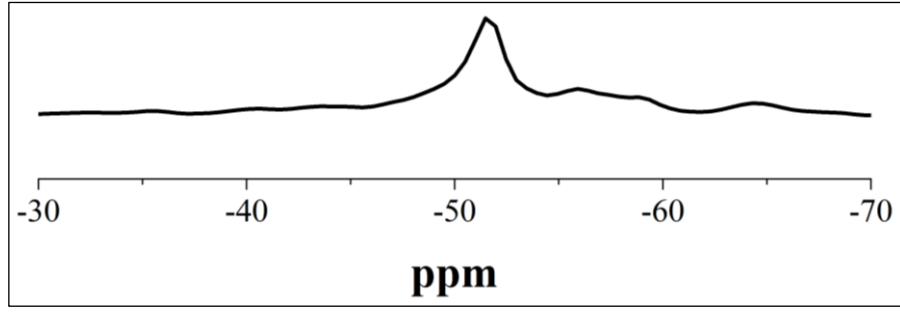
Şekil 4.129: PTHF 1400-BTESO sorbentinin DSC termogramı.

PTHF 1400-BTESO sorbentine ait DSC termogramı Şekil 4.129’da verilmektedir. Termograma göre sorbent 22°C’de kristalin erime sıcaklığına sahiptir.



Şekil 4.130: PTHF 1400-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

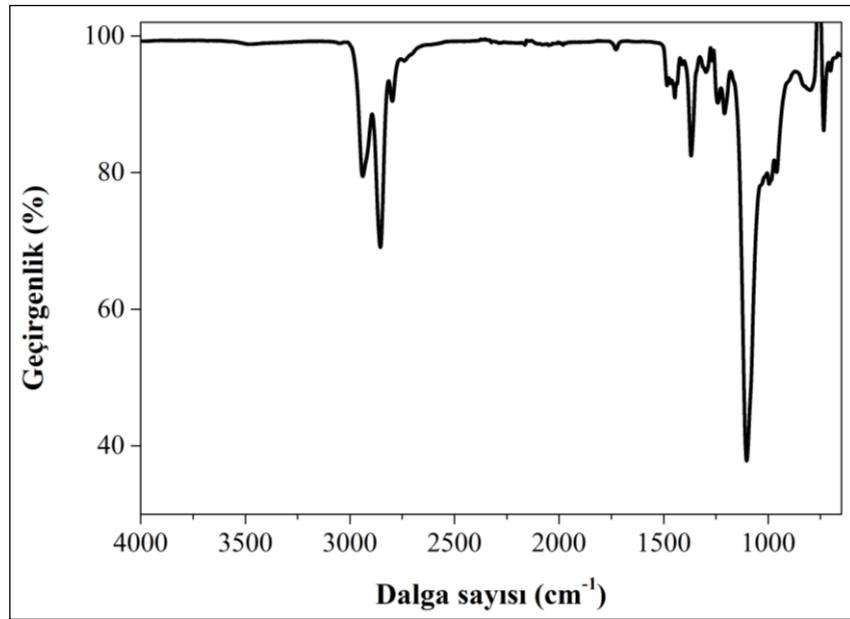
Şekil 4.130’da verilen PTHF 1400-BTESO sorbentine ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde, 65 ve 66 ppm’de sorbent ana yapısındaki PTHF zincirleri üzerindeki oksijenlere komşu karbonlar, 56 ppm’de $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları, 52 ppm’de sorbent uç gruplarında eser miktardaki hidroksil gruplarına bağlı karbonlar, 27, 23 ve 20 ppm’lerde sorbent yapısındaki alifatik karbonlar, 17 ppm’de $-\text{OSiCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları ve 4 ppm’de silisyum atomuna komşu karbonlar ($\text{OSiCH}_2\text{CH}_2$) görülmektedir.



Şekil 4.131: PTHF 1400-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

PTHF 1400-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.131’de verilmektedir. Sorbent sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına katıldığı -52 ppm’de görülen silisyum atomlarından açıkça anlaşılmaktadır.

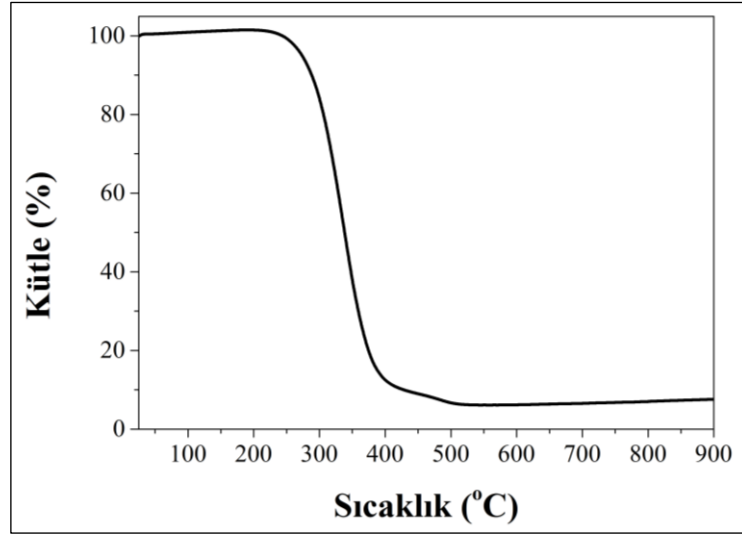
4.1.5.5. PTHF 2000-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu



Şekil 4.132: PTHF 2000-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

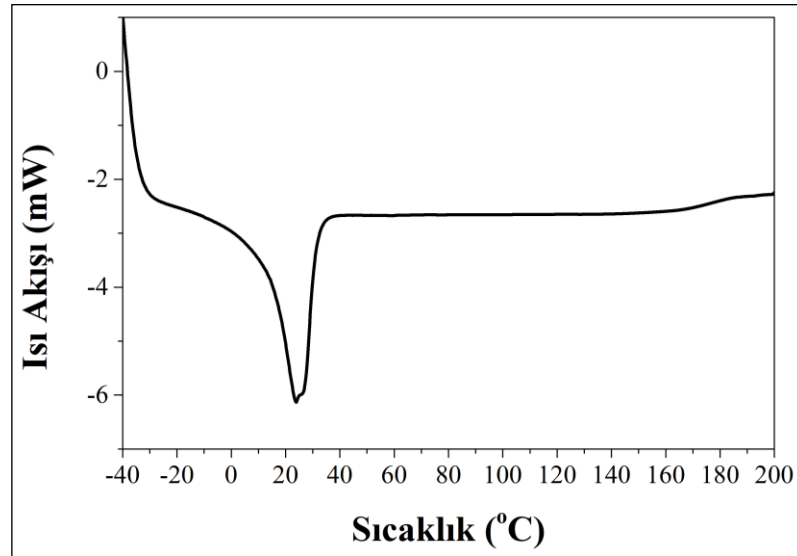
Şekil 4.132’deki PTHF 2000-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde geniş hidroksil pikleri, 2850 ve 2940 cm^{-1} bölgesinde alifatik CH pikleri, 1444 ve 1360 cm^{-1} bölgelerinde CH eğilme pikleri ve 1100 cm^{-1} ’de Si-O titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.133’te verilen termograma göre PTHF 2000-BTESO sorbenti 250°C dolaylarına kadar yapısını koruyabilmekte ve bu sıcaklıklara kadar yüksek bir termal dayanım göstermektedir.



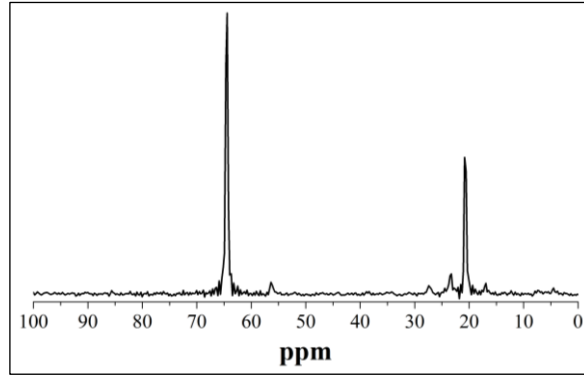
Şekil 4.133: PTHF 2000-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

PTHF 2000-BTESO sorbentinin Şekil 4.134'deki DSC termogramına göre sorbent 24°C'de kristalin erime sıcaklığı göstermektedir.



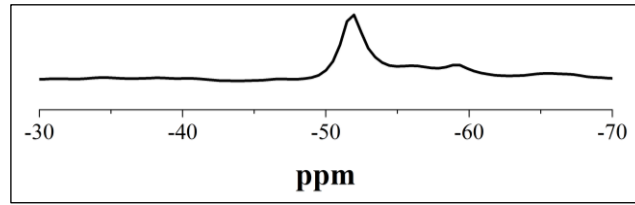
Şekil 4.134: PTHF 2000-BTESO sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.135'te verilen PTHF 2000-BTESO sorbentine ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde, 65 ppm'de sorbent ana yapısındaki PTHF zincirleri üzerindeki oksijenlere komşu karbonlar, 56 ppm'de $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları, 52 ppm'de sorbent uç gruplarında eser miktardaki hidroksil gruplarına bağlı karbonlar, 27, 23 ve 20 ppm'lerde sorbent yapısındaki alifatik karbonlar, 17 ppm'de $\text{OSiCH}_2\text{CH}_2$ karbonları ve 4 ppm'de silisyum atomuna komşu karbonlar ($\text{OSiCH}_2\text{CH}_2$) görülmektedir.



Şekil 4.135: PTHF 2000-BTESO sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

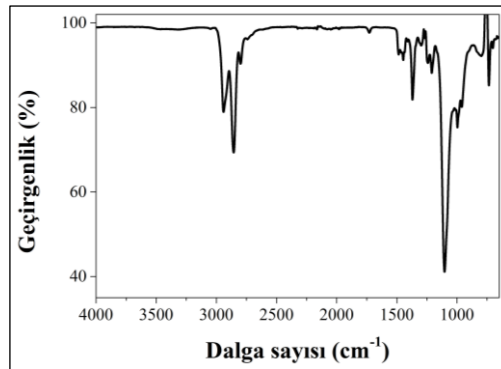
PTHF 2000-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.136'da verilmektedir. Sorbent sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına katıldığı -52 ppm'de görülen silisyum atomlarından açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.136: PTHF 2000-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

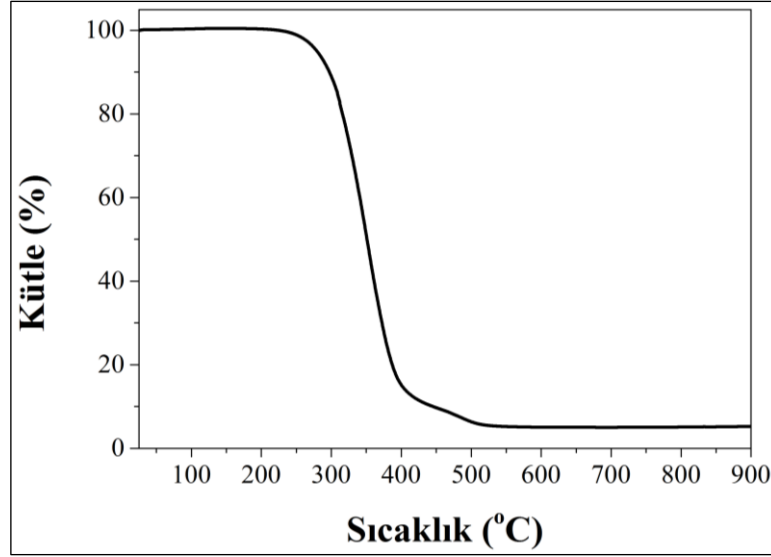
4.1.5.6. PTHF 2900-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 4.137 PTHF 2900-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde geniş hidroksil pikleri, 2853 ve 2943 cm^{-1} bölgesinde alifatik CH pikleri, 1449 ve 1370 cm^{-1} bölgelerinde CH eğilme pikleri ve 1100 cm^{-1} 'de Si-O titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.



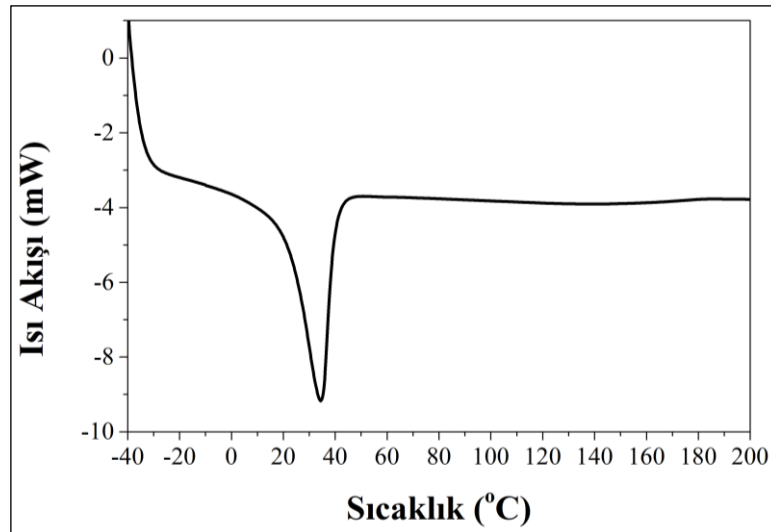
Şekil 4.137: PTHF 2900-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.138 PTHF 2900-BTESO sorbentinin TGA termogramını göstermektedir. Termogram incelendiğinde sorbentin 300°C'ye kadar yapısını koruduğu gözlemlenmiştir. Termogramdan elde edilen verilere göre, sorbent bu sıcaklıklara kadar yüksek bir termal dayanıma sahiptir.



Şekil 4.138: PTHF 2900-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

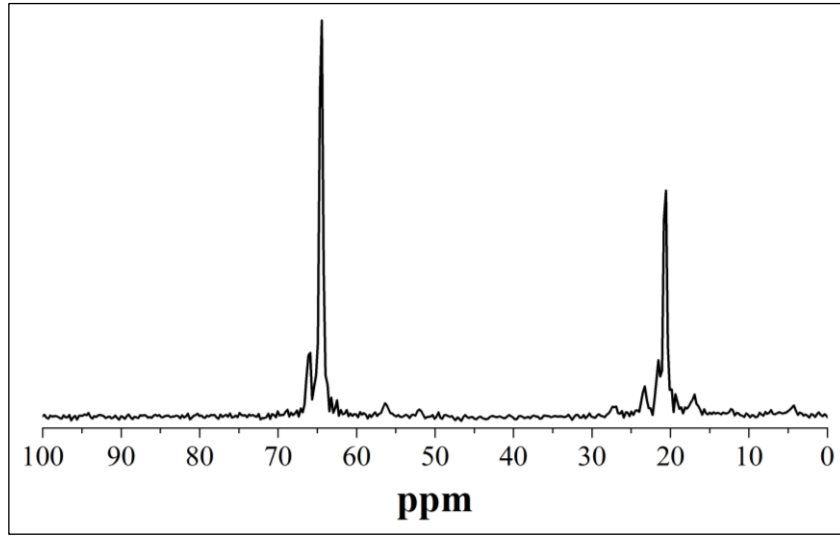
PTHF 2900-BTESO sorbentinin Şekil 4.139'da verilen DSC termogramına göre sorbent 34°C'de kristalin erime sıcaklığı göstermektedir.



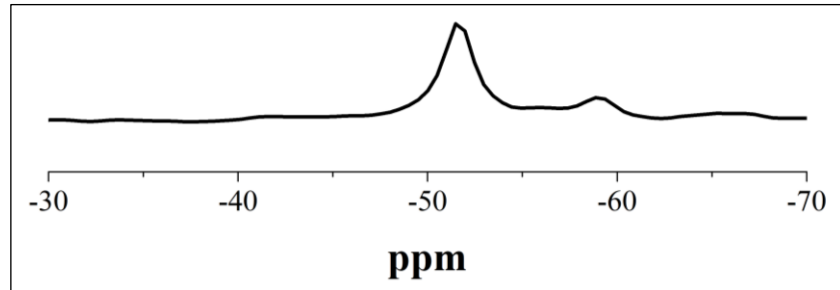
Şekil 4.139: PTHF 2900-BTESO sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.140'da verilen PTHF 2900-BTESO sorbentine ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde, 65 ppm'de sorbent ana yapısındaki PTHF zincirleri

üzerindeki oksijenlere komşu karbonlar, 56 ppm'de $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_2-$ karbonları, 52 ppm'de sorbent uç gruplarında eser miktardaki hidroksil gruplarına bağlı karbonlar, 27, 23 ve 20 ppm'lerde sorbent yapısındaki alifatik karbonlar, 17 ppm'de $\text{OSiCH}_2\text{CH}_2$ karbonları ve 4 ppm'de silisyum atomuna komşu karbonlar ($\text{OSiCH}_2\text{CH}_2$) görülmektedir.



Şekil 4.140: PTHF 2900-BTESO sorbentinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.



Şekil 4.141: PTHF 2900-BTESO sorbentinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

PTHF 2900-BTESO sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.141'de verilmektedir. Sorbent sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına katıldığı -52 ppm'de görülen silisyuma ait pikten anlaşılmaktadır.

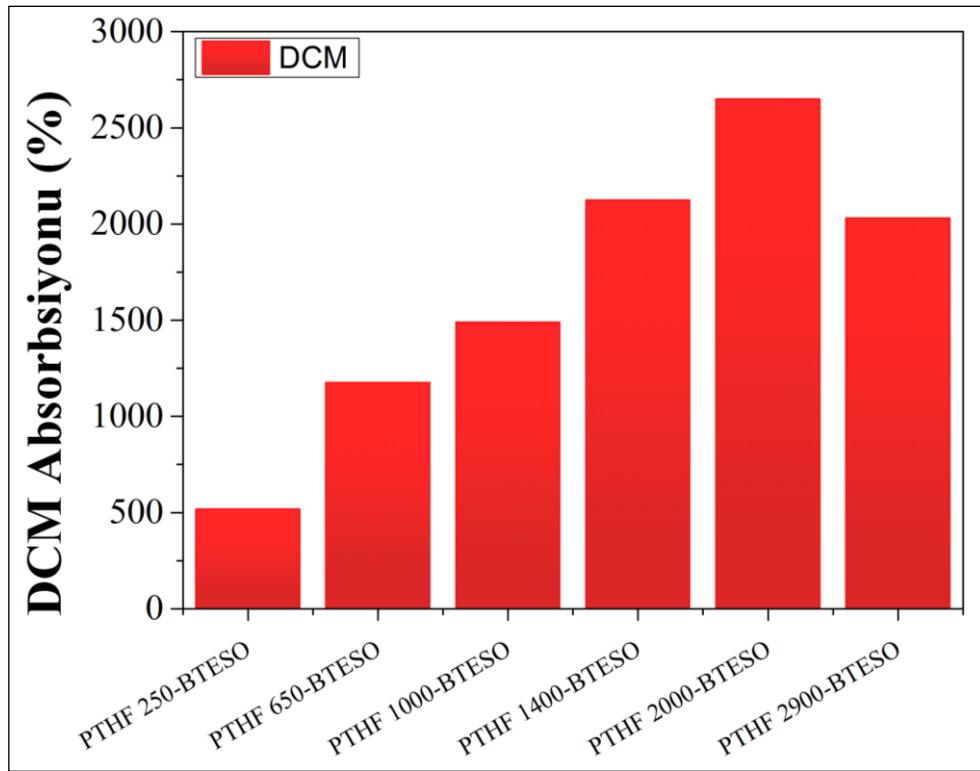
4.1.6. PTHF-BTESO Serisi Sorbentlerin Absorbsiyon Özellikleri

PTHF-BTESO serisi sorbentler sentezlenirken yine farklı molekül ağırlıklarında PTHF polimerleri kullanıldı. Bu seride çapraz bağlayıcı olarak alkil köprülü BTESO tercih edilerek PTHF esaslı sorbentlerin farklı bir çapraz bağlayıcı ajan kullanıldığında

solvent absorpsiyon özellikleri incelendi. Bu bölümde PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin absorpsiyon özellikleri sunulmaktadır.

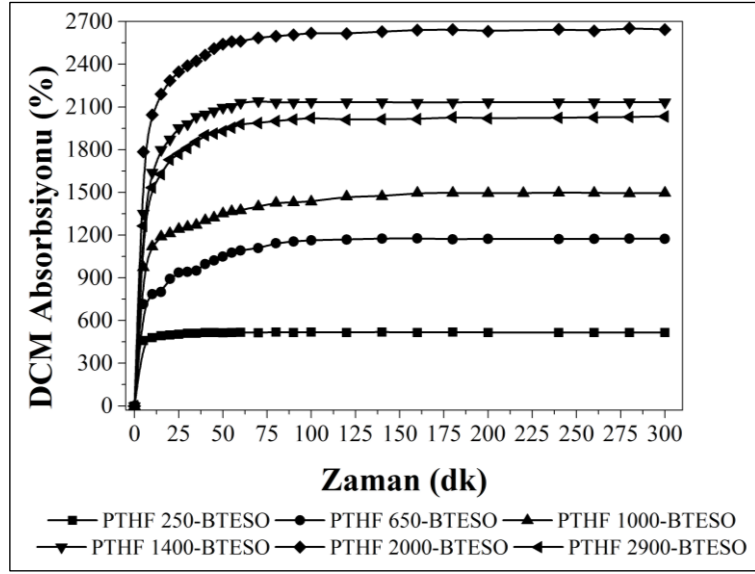
4.1.6.1. PTHF-BTESO Sorbentlerinin Solvent Absorblama Özellikleri

Sentezlenen PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM absorpsiyonu Şekil 4.142’de verilmektedir. DCM solventi şimdiye kadar elde edilen tüm serilerin hepsinde en fazla absorblanan organik solvent olmuştur. PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM absorpsiyon sonuçları değerlendirilerek en fazla absorpsiyon kapasitesi gösteren solvent belirlendi. Daha sonra en çok absorpsiyon gösteren bu sorbent için diğer organik sıvılarda gösterdiği absorpsiyon değerlerini tespit etmek amacıyla ileri absorpsiyon testleri uygulandı.



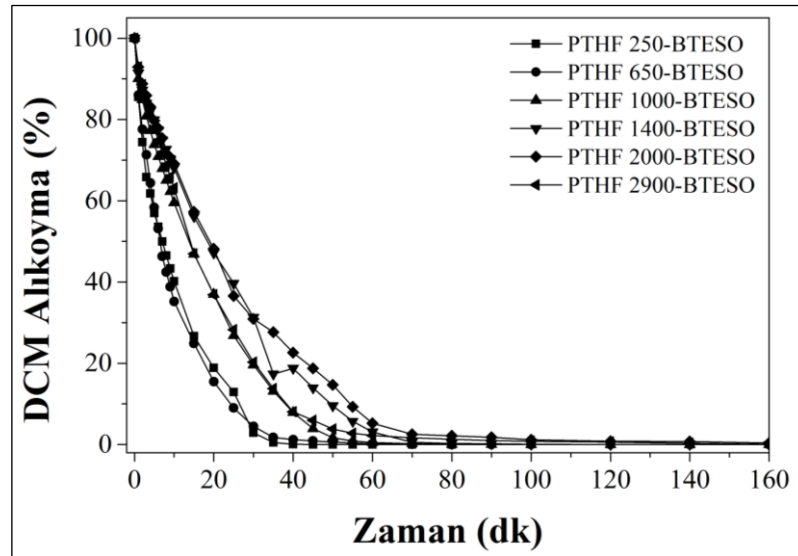
Şekil 4.142: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin DCM absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.142’deki PTHF-BTESO sorbentlerine ait absorpsiyon grafiği incelendiğinde en fazla DCM absorpsiyon kapasitesi %2649’luk bir yüzdeyle PTHF 2000-BTESO sorbentine ait olduğu görülmektedir. En düşük absorpsiyon kapasitesi gösteren sorbent beklenildiği üzere PTHF 250-BTESO sorbenti olmuştur.



Şekil 4.143: PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM absorpsiyon kinetikleri.

Şekil 4.143’de PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM absorpsiyon kinetik verileri verilmektedir. Absorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre düşük olan PTHD 250-BTESO sorbenti maksimum kapasitesine 10 dakikanın altında ulaşmaktadır. Kullanılan PTHF polimerlerinin molekül ağırlıkları arttıkça hem kapasite hem de maksimum absorpsiyona ulaşma süresi artmaktadır. En yüksek DCM absorpsiyonu gösteren PTHF 2000-BTESO yaklaşık 100 dakikada maksimum kapasitesine ulaşmaktadır. PTHF 2000-BTESO sorbenti 30 dakika gibi kısa bir sürede kapasitesinin %90’ına kadar DCM absorblamaktadır. Sorbentler genel olarak, maksimum 60 dakikada istenilen seviyeye gelmektedir.

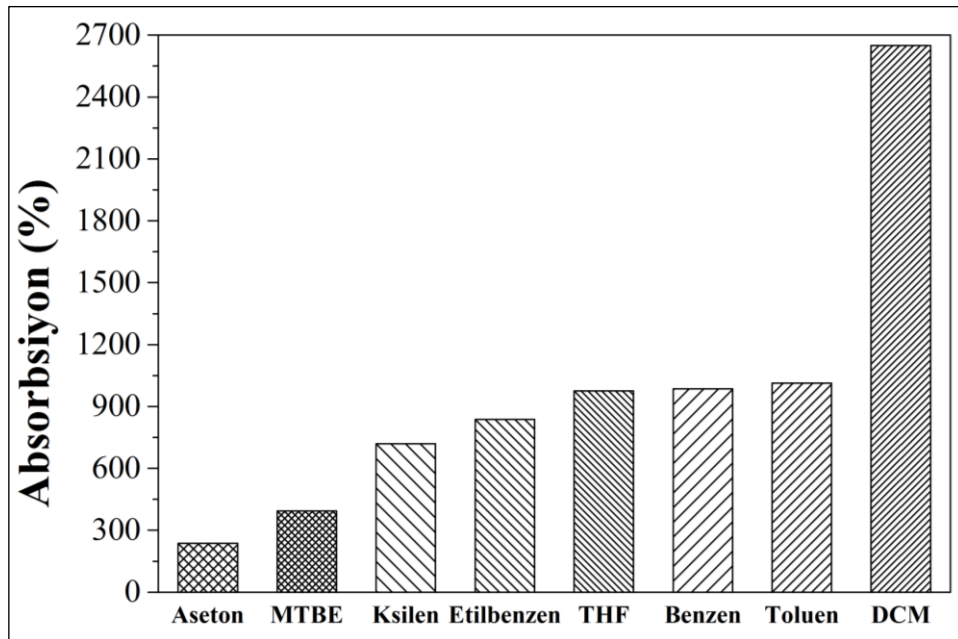


Şekil 4.144: PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM desorpsiyon kinetikleri.

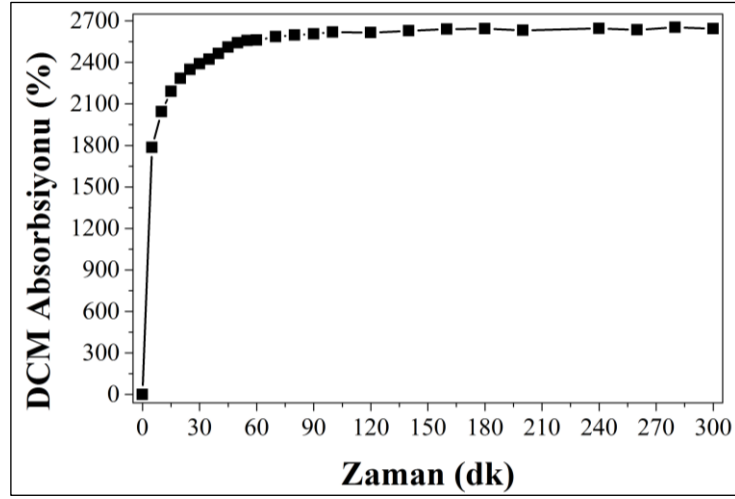
Şekil 4.144’de PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM desorbsiyonu verilmektedir. Sorbentlerin aldıkları DCM’yi geri salması oldukça hızlıdır. Hiçbir ekstra kuvvete ihtiyaç duymadan tüm sorbentler absorblanan DCM’nin tamamına yakını tahminen yaklaşık 1 saatte desorbe etmektedir. Sorbent yapısı küçük molekül ağırlıklı PTHF’ler kullanıldığında solvent difüzyonu daha hızlı gerçekleşmektedir.

4.1.6.2. PTHF 2000-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

PTHF-BTESO esaslı sorbent serisi içerisinde en yüksek absorbsiyon kapasitesine sahip olan sorbent PTHF 2000-BTESO olarak tespit edilmiştir. Bu sorbentin diğer organik solventler için absorbsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Öncelikle, PTHF 2000-BTESO sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak yapıya bağlanmamış çözünür fraksiyonlar ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda %27’lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırılmıştır. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra absorbsiyon testleri için hazır olan sorbente çeşitli çeşitli solventlerde absorbsiyon testleri yapılmıştır. Sorbentin organik solventlerle etkileşimi sonucunda elde edilen veriler zamana karşı çizilerek Şekil 4.145’deki absorbsiyon grafiği elde edildi. Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %2649, THF için %976, benzen için %986, aseton için %236, etilbenzen için %838, toluen için %1013, ksilen için %720 ve MTBE için %394 olarak tespit edildi.

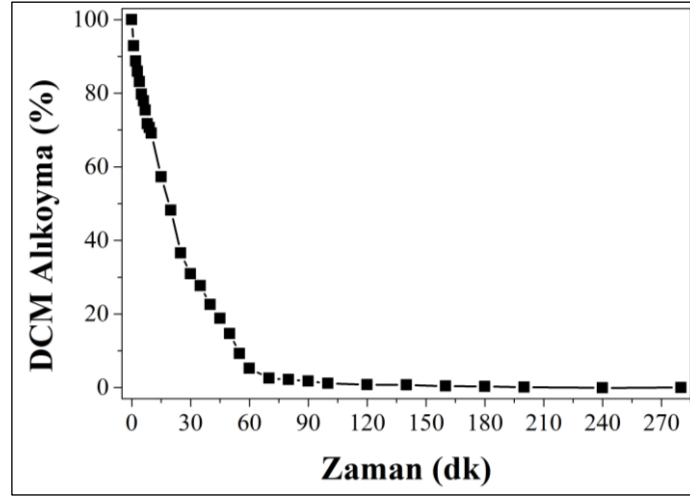


Şekil 4.145: PTHF 2000-BTESO sorbentinin absorbsiyon grafiği.



Şekil 4.146: PTHF 2000-BTESO sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.146'da PTHF 2000-BTESO sorbentinin DCM absorpsiyon kinetiğine ait grafik verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere sorbent %90 kapasitesine 30 dakikada ulaşmaktadır. Sorbent yaklaşık 60 dakikada tam kapasitesine ulaşmaktadır.



Şekil 4.147: PTHF 2000-BTESO sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

Şekil 4.147'de PTHF 2000-BTESO sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği verilmektedir. Sorbent absorbladığı DCM'nin %70'ini 30 dakikada desorbe ederken, tüm solventin desorpsiyonu 65 dakikada gerçekleşmiştir.

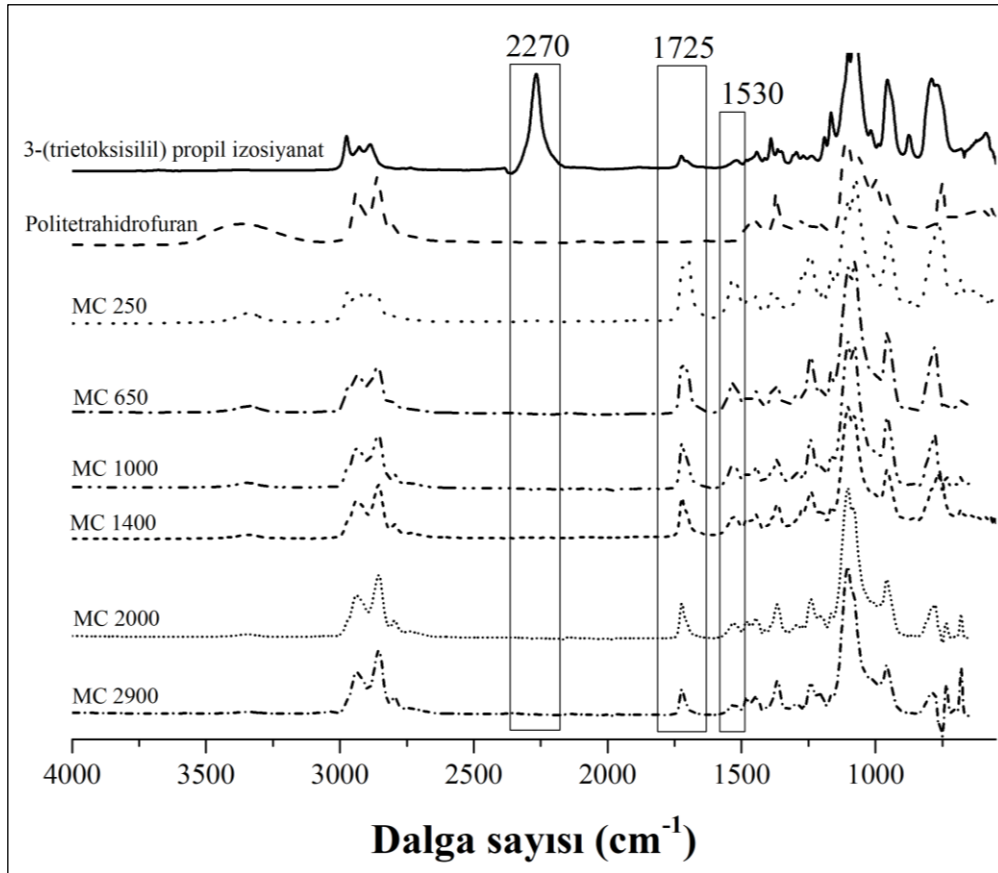
4.1.7. Sentezlenen Makro Çapraz Bağlayıcıların Karakterizasyonu

PTHF-PTHF serisi sorbentlerin sentezinde kullanılmak amacıyla sentezlenen makro çapraz bağlayıcıların karakterizasyonu bu bölümde verilmiştir. Molekül

ağırlıkları birbirinden farklı olan her bir PTHF polimerinden elde edilen çapraz bağlayıcıların karakterizasyonu FTIR, ^{13}C ve ^{29}Si NMR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi.

4.1.7.1. Sentezlenen Makro Çapraz Bağlayıcıların FTIR Spektrumları

Makro çapraz bağlayıcıların sentezi, 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile poly(tetrahidrofuran) polimerlerinin arasındaki üretan bağı oluşum reaksiyonları ile gerçekleştirildi. Şekil 4.148'deki FTIR spektrumundan, izosiyanatın (NCO) reaksiyonlarda tüketilip (2270 cm^{-1} 'deki izosiyanata ait pikin yok olması), üretan bağlarına ait piklerin (1725 cm^{-1} 'deki C=O gerilmelerine ait pikler ve 1530 cm^{-1} civarındaki -NH eğilme pikleri) oluşumu görülmektedir. Makro çapraz bağlayıcıların sentezinin sorunsuz bir şekilde gerçekleştirildiği FTIR spektrumlarından anlaşılmaktadır.

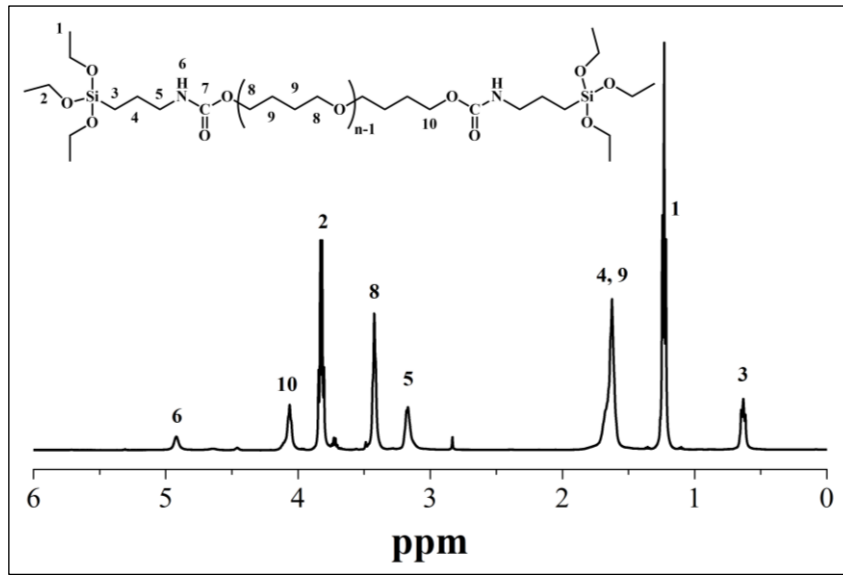


Şekil 4.148: Sentezlenen makro çapraz bağlayıcılara ve kullanılan çıkış maddelerine ait toplu FTIR spektrumu.

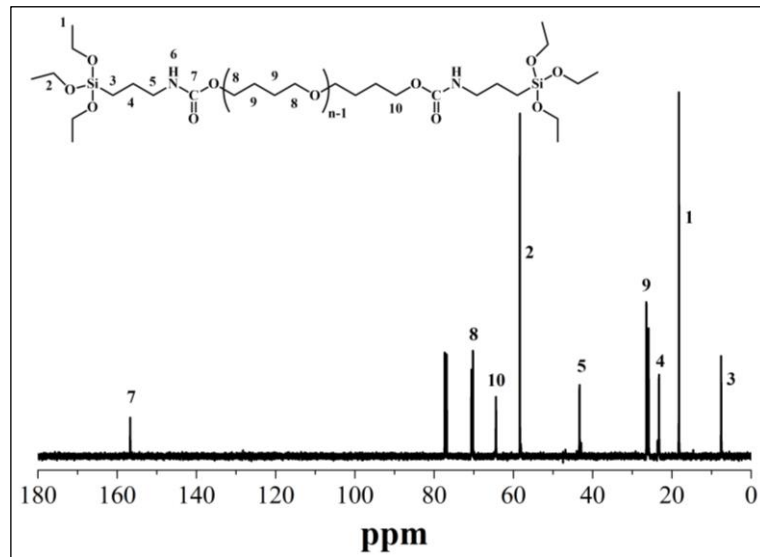
4.1.7.2. MC 250'nin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları

Şekil 4.149'daki ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, başlangıç maddelerinin dönüşümü 4.1 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 4.9 ppm'de ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkan piklerden anlaşılmaktadır.

MC 250'nin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.150) incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 62 ppm'deki pikin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (PTHF polimerinden kaynaklanan) kaybolması ve 157 ppm ($\text{C}=\text{O}$, üretan bağına ait pik) ile 64 ppm'deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkması ile anlaşılmaktadır.

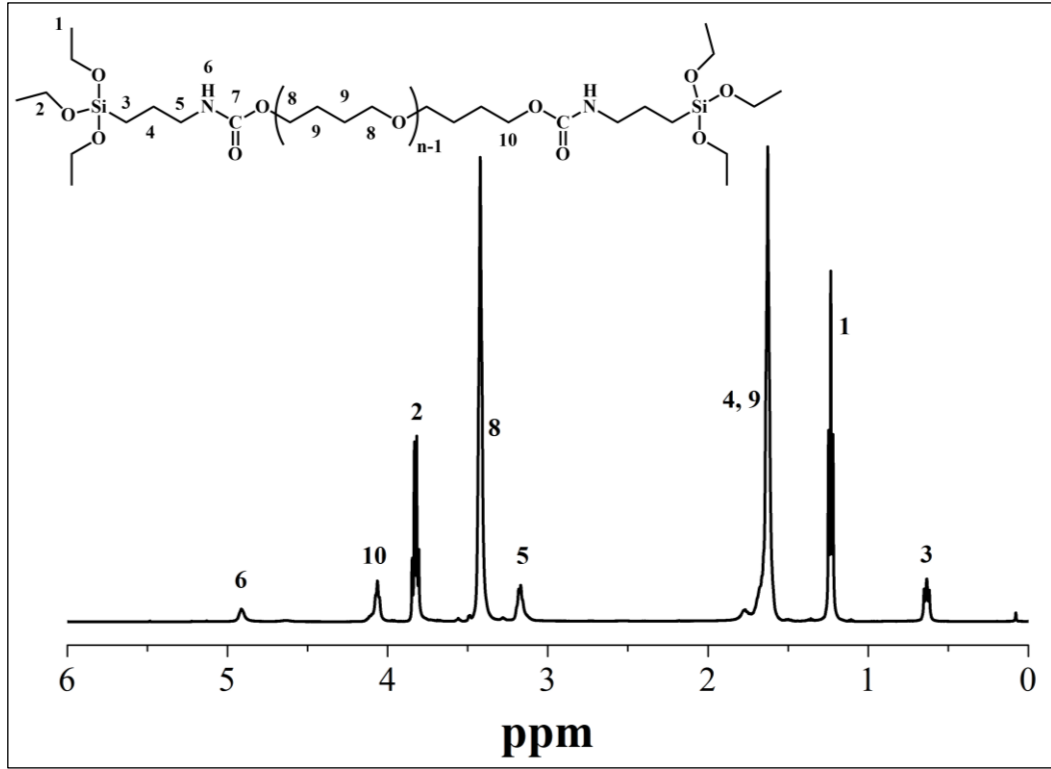


Şekil 4.149: MC 250 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.150: MC 250 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.

4.1.7.3. MC 650'nin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



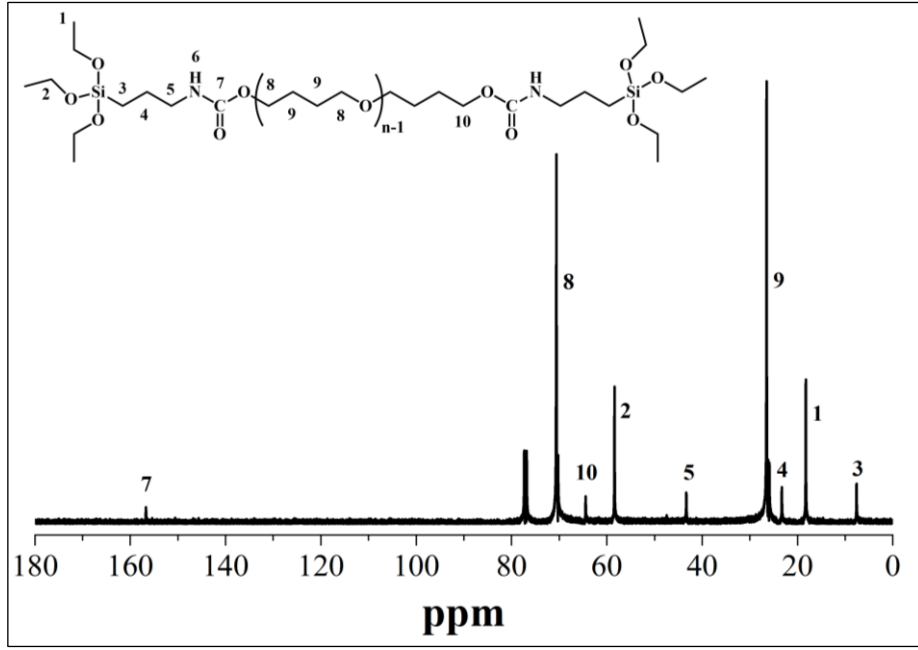
Şekil 4.151: MC 650 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.151'de sentezlenen MC 650 makro çapraz bağlayıcı ajanın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, başlangıç maddelerinin dönüşümü 4.0 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 4.9 ppm'de ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkan piklerden görülmektedir.

Makro çapraz bağlayıcı MC 650'nin ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil 4.152) bakıldığında, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 62 ppm'deki pikin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (PTHF polimerinden kaynaklanan) kaybolması ve 157 ppm ($\text{C}=\text{O}$, üretan bağına ait pik) ile 64 ppm'deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkması ile ortaya konmaktadır.

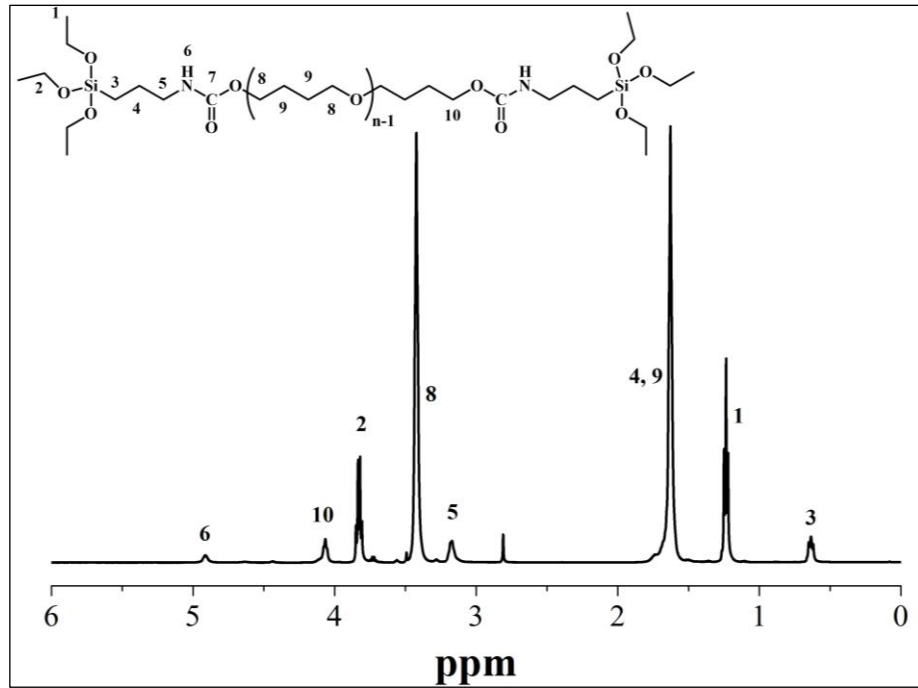
4.1.7.4. MC 1000'in ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları

Şekil 4.153'te sentezlenen MC 1000 makro çapraz bağlayıcı ajanın ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, başlangıç maddelerinin dönüşümü 4.0 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 4.9 ppm'de ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkan piklerden anlaşılmaktadır.

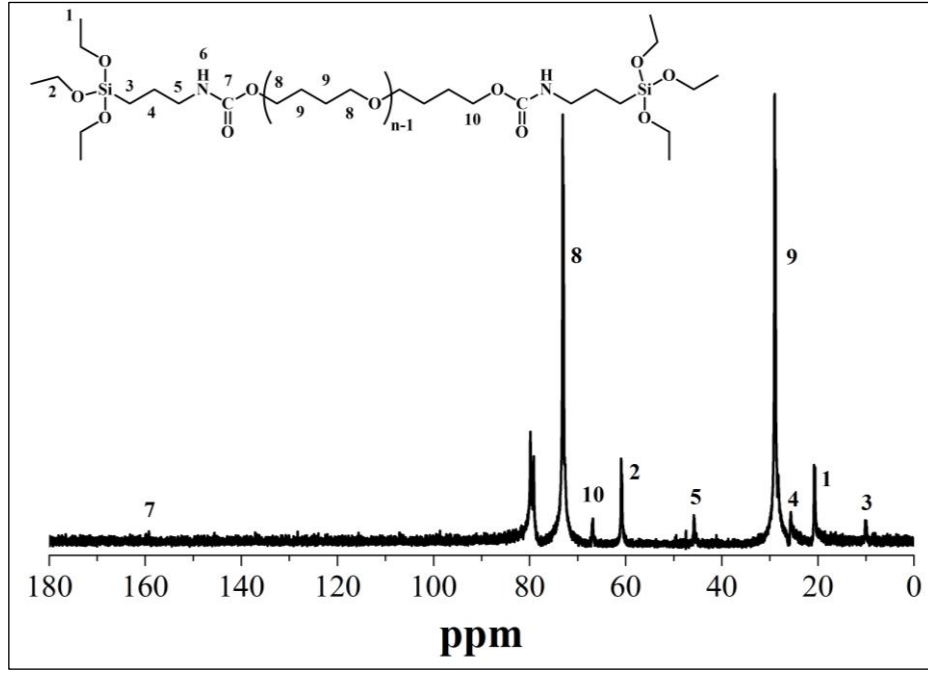


Şekil 4.152: MC 650 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.

Sentezlenen makro çapraz bağlayıcı MC 1000'in ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.154) incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 62 ppm'deki pikin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (PTHF polimerinden kaynaklanan) kaybolması ve 159 ppm ($\text{C}=\text{O}$, üretan bağına ait pik) ile 67 ppm'deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkması ile ortaya konmaktadır.

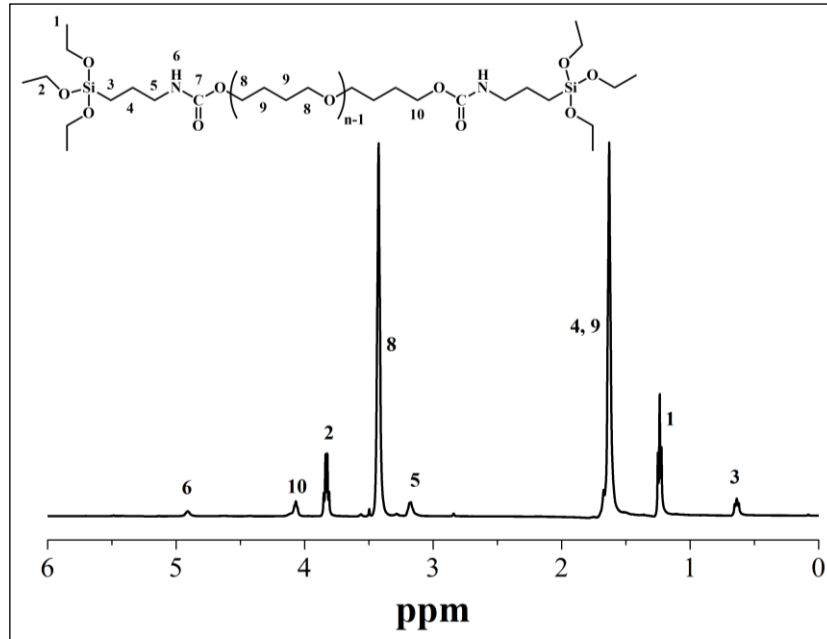


Şekil 4.153: MC 1000 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.



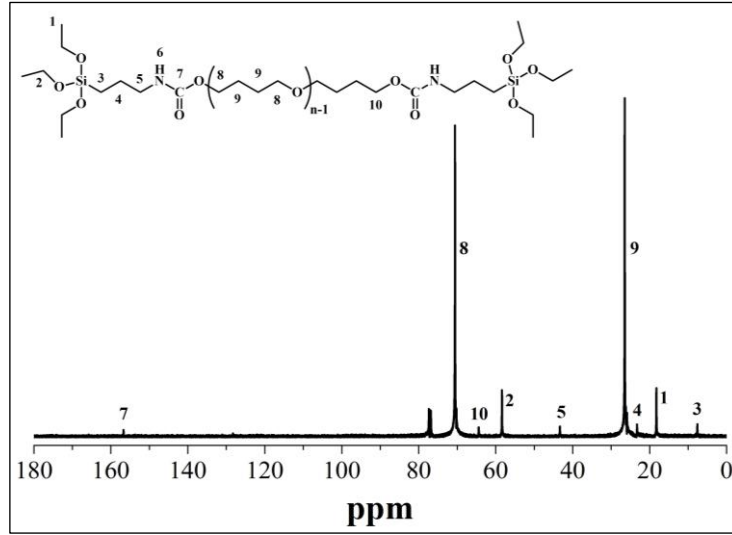
Şekil 4.154: MC 1000 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.

4.1.7.5. MC 1400'ün ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



Şekil 4.155: MC 1400 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.

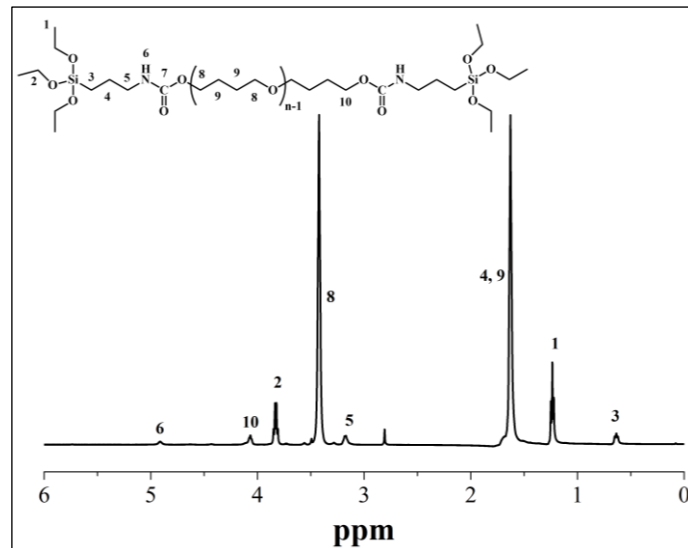
Şekil 4.155'de sentezlenen MC 1400 makro çapraz bağlayıcı ajanın ^1H NMR spektrumu verilmektedir. Şekil incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü 4.0 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 4.9 ppm'de ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkan piklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.156: MC 1400 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.

Şekil 4.156’da verilen sentezlenen makro çapraz bağlayıcı MC 1400’ün ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 62 ppm’deki pikin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (PTHF polimerinden kaynaklanan) kaybolması ve 157 ppm ($\text{C}=\text{O}$, üretan bağına ait pik) ile 64 ppm’deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkması ile anlaşılmaktadır.

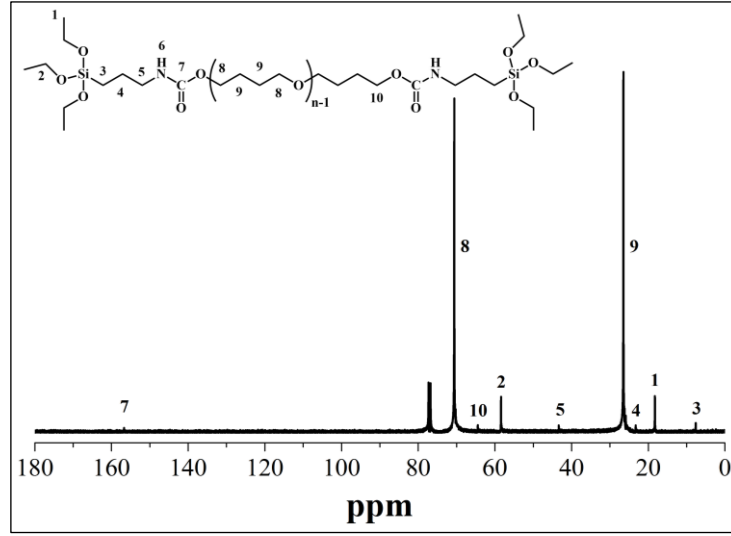
4.1.7.6. MC 2000’in ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



Şekil 4.157: MC 2000 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.157’te sentezlenen MC 2000 makro çapraz bağlayıcı ajanın ^1H NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne

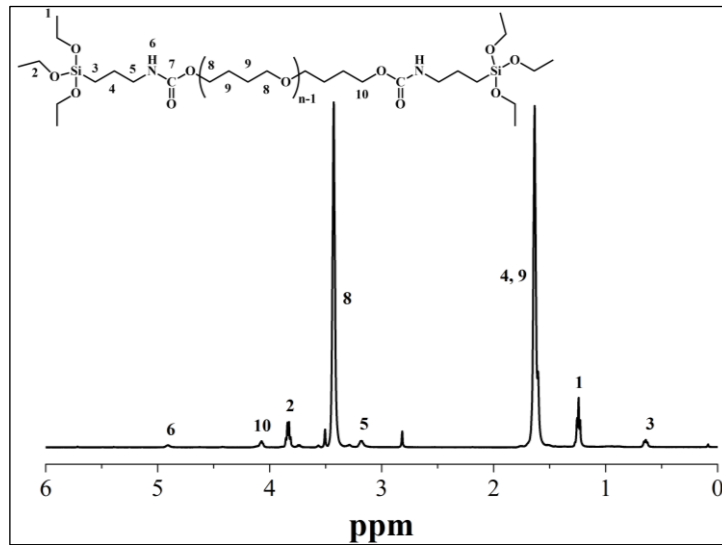
dönüşümü 4.0 ppm ($OCH_2CH_2CH_2CH_2OCONH$) ve 4.9 ppm'de ($OCH_2CH_2CH_2CH_2OCONH$) görünen piklerle desteklenmektedir.



Şekil 4.158 : MC 2000 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.

Şekil 4.158'de verilen makro çapraz bağlayıcı MC 2000'in ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 62 ppm'deki pikin ($OCH_2CH_2CH_2CH_2OH$) (PTHF polimerinden kaynaklanan) kaybolması ve 157 ppm ($C=O$, ürean bağına ait pik) ile 64 ppm'deki piklerin ($OCH_2CH_2CH_2CH_2OCONH$) oluşması ile anlaşılmaktadır.

4.1.7.7. MC 2900'ün ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



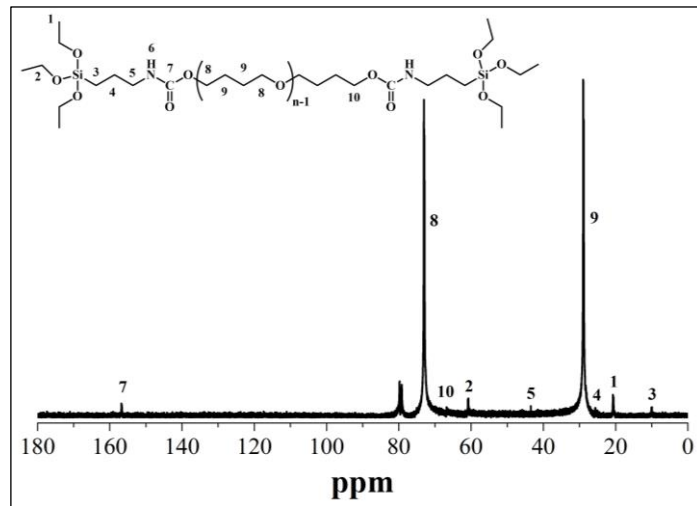
Şekil 4.159: MC 2900 çapraz bağlayıcısının ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.159’da MC 2900 makro çapraz bağlayıcı ajanın ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü 4.0 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 4.9 ppm’de ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) beliren piklerden anlaşılmaktadır.

Makro çapraz bağlayıcı MC 2900’ün ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.160) incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 62 ppm’deki pikin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (PTHF polimerinden kaynaklanan) kaybolması ve 157 ppm ($\text{C}=\text{O}$, ürean bağına ait pik) ile 67 ppm’deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkması ile anlaşılmaktadır.

4.1.8. PTHF-PTHF Serisi Sorbentlerin Karakterizasyonu

PTHF polimerlerinin uç hidroksil gruplarının etoksisilanlara dönüştürülmesi sonucu elde edilen makro çapraz bağlayıcıların her biri hidroksil fonksiyonlu PTHF polimerleri ile çapraz bağlanma reaksiyonuna sokularak bir seri PTHF-PTHF esaslı sorbent elde edildi. Elde edilen PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin karakterizasyonları aşağıda ayrıntılı olarak incelendi.



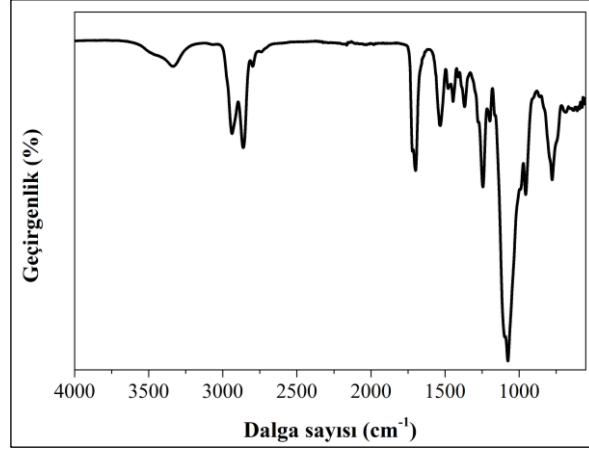
Şekil 4.160: MC 2900 çapraz bağlayıcısının ^{13}C NMR spektrumu.

4.1.8.1. MC 250-PTHF 250 Sorbentinin Karakterizasyonu

MC 250-PTHF 250 sorbentinin Şekil 4.161’deki FTIR spektrumu sorbentin beklenen yapısına uygun fonksiyonel gruplara ait pikleri göstermektedir. Spektrum incelendiğinde; 3400-3600 cm^{-1} ’de hidroksil gruplarına ait pikler, 3335 cm^{-1} ’de NH

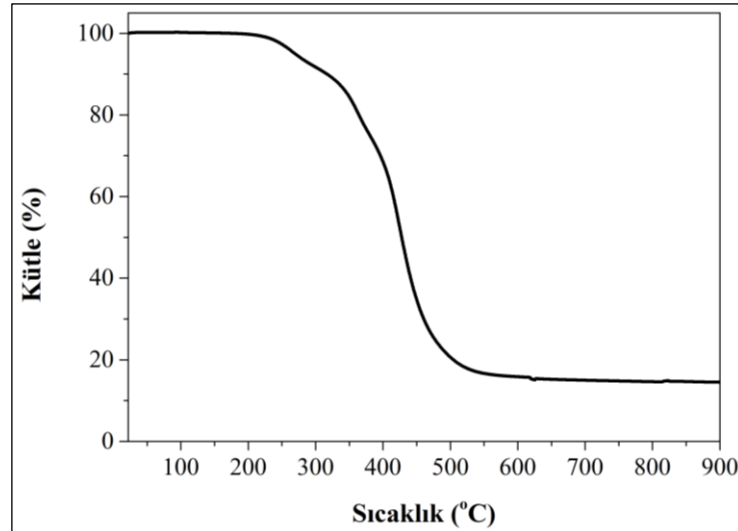
gerilmeleri, 2940 ve 2865 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1701 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri, 1248 cm^{-1} 'de C-N gerilmeleri, 1081 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 777 cm^{-1} 'de NH eğilme titreşimleri gözlenmektedir.

MC 250-PTHF 250 sorbentine ait Şekil 4.162'deki TGA termogramı sorbentin 200°C'ye kadar yapısal özelliklerini koruduğunu ve yüksek bir termal dayanıma sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.161: MC 250-PTHF 250 sorbentinin FTIR spektrumu.

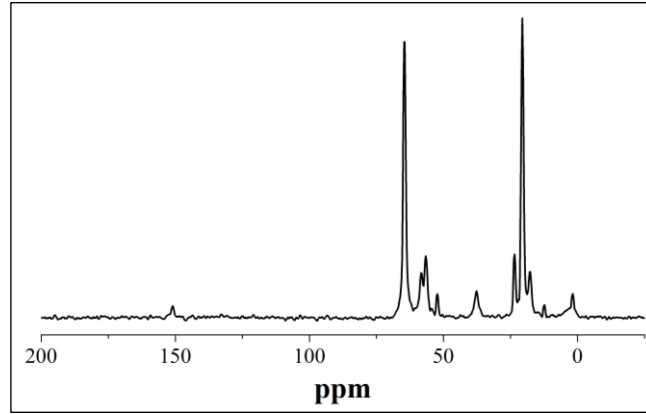
MC 250-PTHF 250 sorbenti herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı göstermemektedir.



Şekil 4.162: MC 250-PTHF 250 sorbentinin TGA termogramı.

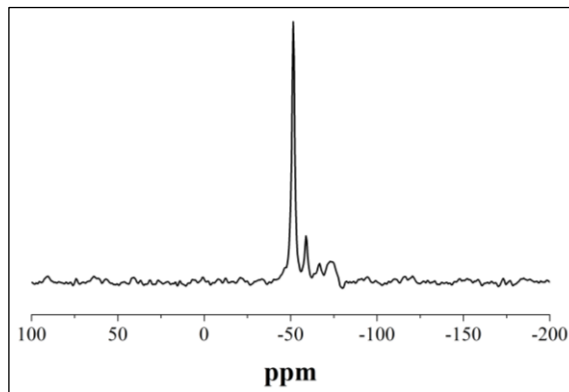
Şekil 4.163'de MC 250-PTHF 250 kodlu sorbentin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumun incelenmesiyle, 151 ppm'de NH-C=O

gruplarına ait pik, 65 ppm’de ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) PTHF zinciri üzerindeki oksijene bağlı karbonlara ait pik, 57 ppm’de ($\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2$) üretan bağındaki oksijene bağlı karbonlara ait pikler, 38 ve 52 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 21 ve 24 ppm’de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 18 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik, 12 ve 2 ppm’de reaksiyona girememiş metil gruplarına ait pik ve ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$) silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir. Spektrumdan elde edilen veriler, sentezlenen makromonomer ile hidroksil fonksiyonlu PTHF polimerinin çapraz bağlanma reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



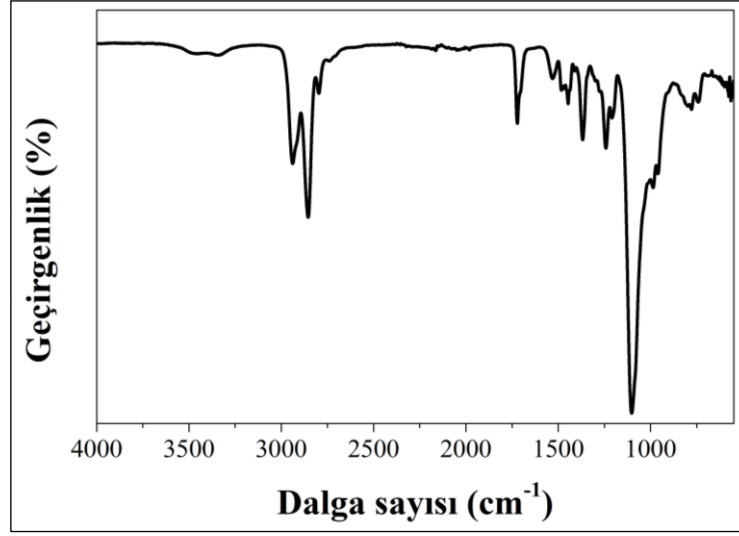
Şekil 4.163: MC 250-PTHF 250 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

MC 250-PTHF 250 sorbentinin Şekil 4.164’deki spektrumu incelendiğinde -52 ve -59 ppm’de farklı çevrelerdeki silisyum atomuna ait pikler gözlenmektedir. Spektruma göre, sentezi gerçekleştirilen makro çapraz bağlayıcının sorbent ağ yapısına katıldığı anlaşılmaktadır.



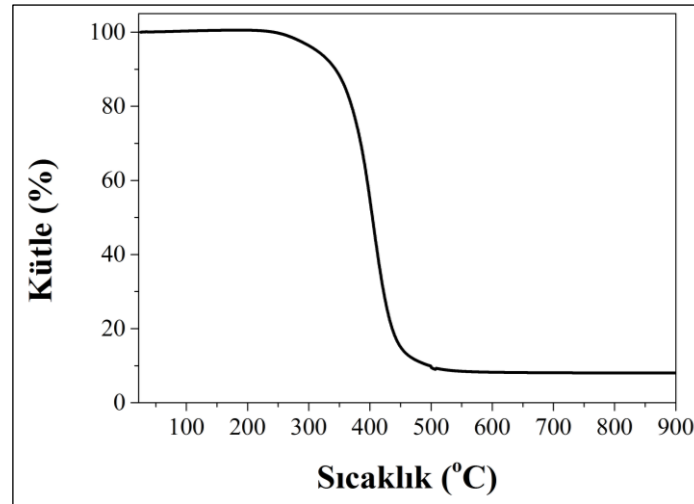
Şekil 4.164: MC 250-PTHF 250 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.8.2. MC 650-PTHF 650 Sorbentinin Karakterizasyonu



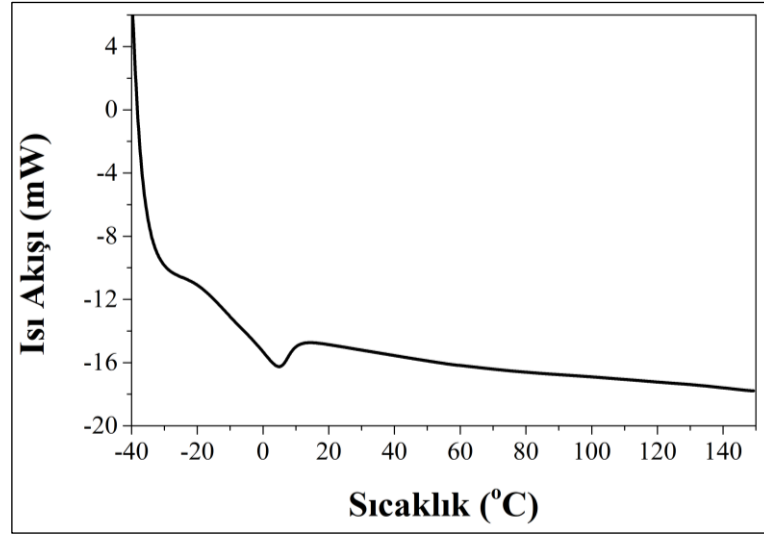
Şekil 4.165: MC 650-PTHF 650 sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.165'te MC 650-PTHF 650 sorbentinin FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 3400-3600 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarına ait pikler, 3340 cm^{-1} 'de NH gerilmeleri, 2940 ve 2857 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1718 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri, 1240 cm^{-1} 'de C-N gerilmeleri, 1100 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 787 cm^{-1} 'de NH eğilme titreşimleri gözlenmektedir.



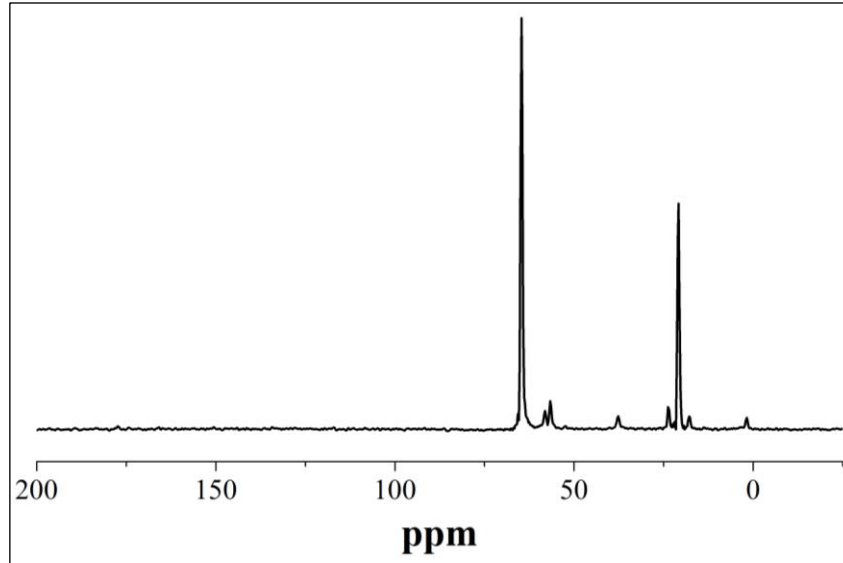
Şekil 4.166: MC 650-PTHF 650 sorbentinin TGA termogramı.

MC 650-PTHF 650 sorbentine ait Şekil 4.166'daki TGA termogramından anlaşılabileceği üzere sorbentin 250°C'ye kadar yapısal özelliklerini koruduğu ve yüksek bir termal dayanıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.167: MC 650-PTHF 650 sorbentinin DSC termogramı.

MC 650-PTHF 650 sorbentine ait DSC termogramı Şekil 4.167’de verilmiştir. Sorbent 5°C’de kristalin erime sıcaklığına sahiptir.

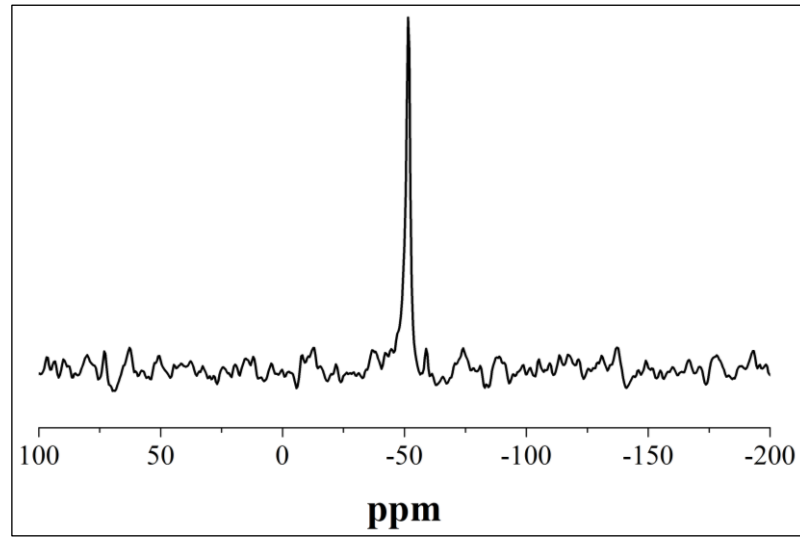


Şekil 4.168: MC 650-PTHF 650 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

MC 650-PTHF 650 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.168’de verilmektedir. Spektrum incelendiğinde, 177 ppm’de $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait pik, 65 ppm’de $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ PTHF zinciri üzerindeki oksijene bağlı karbonlara ait pik, 57 ppm’de $(\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ ürean bağındaki oksijene bağlı karbonlara ait pikler, 38 ve 52 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 21 ve 24 ppm’de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 18

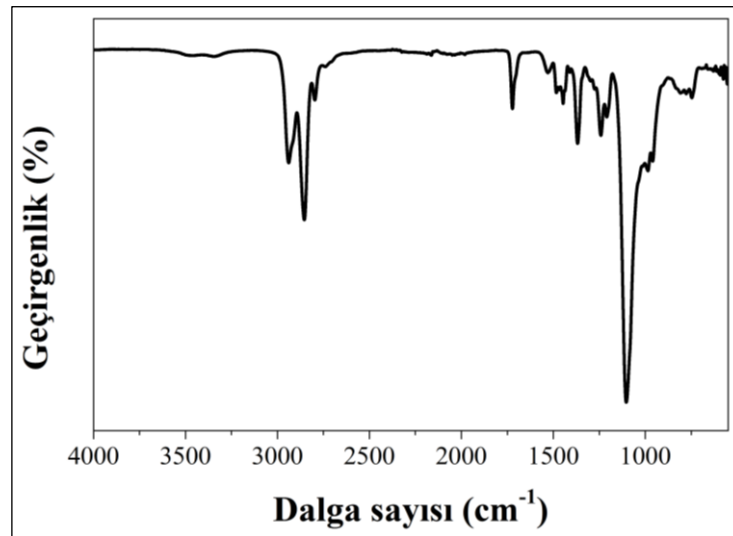
ppm'de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik ve 2 ppm'de ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$) silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir. Spektrumdan elde edilen verilere göre, sentezlenen makromonomerin PTHF-PTHF sorbent yapısına dahil edildiği anlaşılmaktadır.

MC 650-PTHF 650 sorbentinin Şekil 4.169'daki spektrumu incelendiğinde -52 ppm'de silisyum atomuna ait pikler gözlenmektedir. Spektrum verilerine göre, sentezi gerçekleştirilen makro çapraz bağlayıcının sorbent ana yapısına katıldığı anlaşılmaktadır.



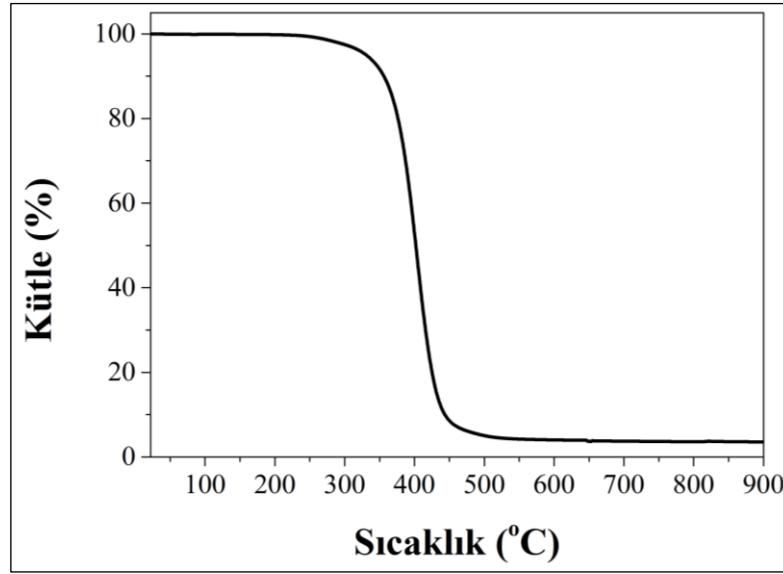
Şekil 4.169: MC 650-PTHF 650 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.8.3. MC 1000-PTHF 1000 Sorbentinin Karakterizasyonu



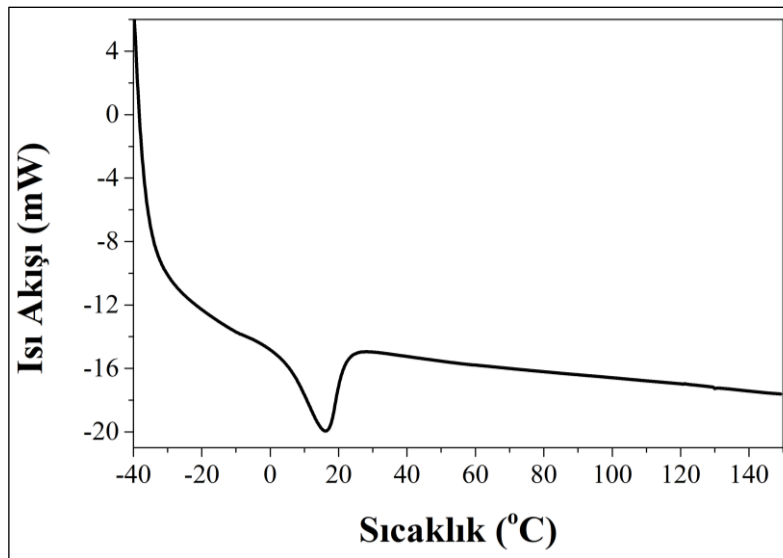
Şekil 4.170: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin FTIR spektrumu.

MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin FTIR spektrumu Şekil 4.170’de verilmektedir. Spektrumdan anlaşılacağı üzere; 3400-3600 cm^{-1} ’de hidroksil gruplarına ait pikler, 3340 cm^{-1} ’de NH gerilmeleri, 2941 ve 2851 cm^{-1} ’de alifatik CH gerilmeleri, 1723 cm^{-1} ’de C=O gerilmeleri, 1240 cm^{-1} ’de C-N gerilmeleri, 1100 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri ve 745 cm^{-1} ’de NH eğilme titreşimleri gözlenmektedir.



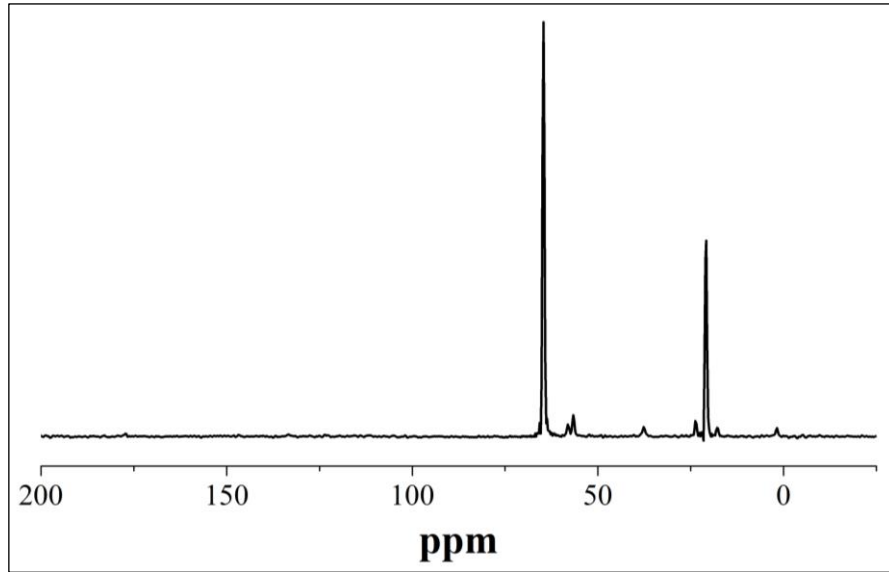
Şekil 4.171: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin TGA termogramı.

MC 1000-PTHF 1000 sorbentine ait Şekil 4.171’deki TGA termogramından görüldüğü gibi sorbent 300-350°C’ye kadar yapısal özelliklerini koruyarak yüksek bir termal dayanıma sahiptir.



Şekil 4.172: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DSC termogramı.

Şekil 4.172’de MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DSC termogramı sunulmuştur. Sorbent 16°C’de kristalin erime sıcaklığına sahiptir.



Şekil 4.173: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

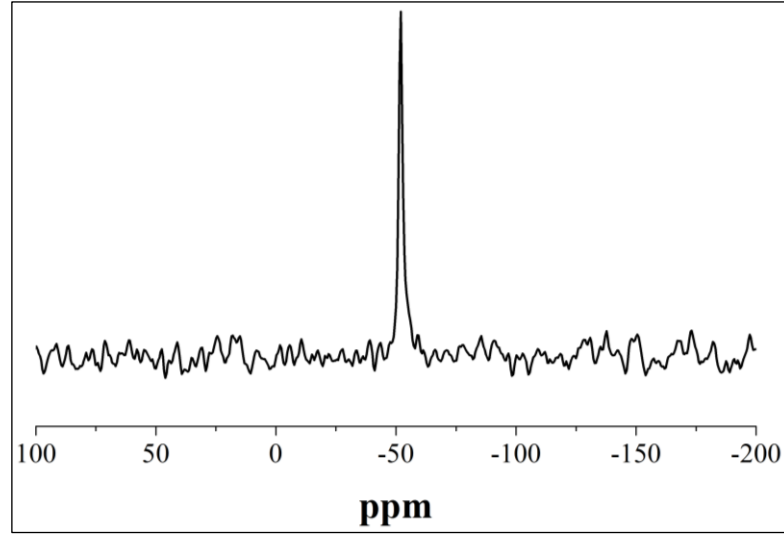
MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.173’de verilmektedir. 177 ppm’de $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait pik, 65 ppm’de $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ PTHF zinciri üzerindeki oksijene bağlı karbonlara ait pik, 57 ppm’de $(\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ üretan bağındaki oksijene bağlı karbonlara ait pikler, 38 ve 52 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 21 ve 24 ppm’de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 18 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik ve 2 ppm’de $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O})$ silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir.

MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin Şekil 4.174’de verilen katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumundan görüldüğü gibi -52 ppm’de görülen Si atomuna ait pik sentezlenen makro çapraz bağlayıcının sorbent yapısına katıldığını kanıtlamaktadır.

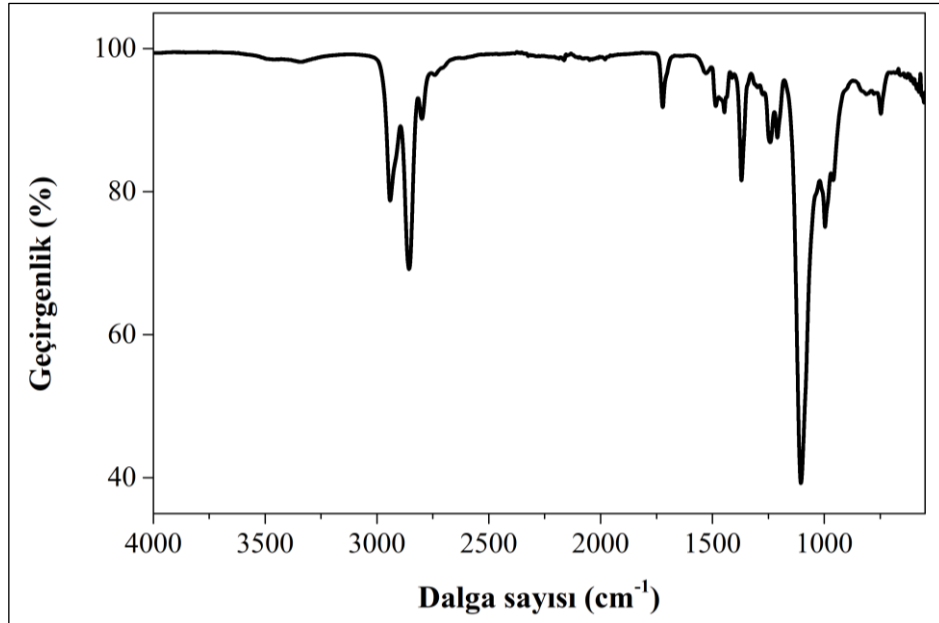
4.1.8.4. MC 1400-PTHF 1400 Sorbentinin Karakterizasyonu

MC 1400-PTHF 1400 sorbentine ait FTIR spektrumu Şekil 4.175’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 3400-3550 cm^{-1} ’de hidroksil gruplarına ait pikler, 3335 cm^{-1} ’de NH gerilmeleri, 2941 ve 2856 cm^{-1} ’de alifatik CH gerilmeleri, 1718 cm^{-1} ’de

C=O gerilmeleri, 1244 cm^{-1} 'de C-N gerilmeleri, 1106 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 745 cm^{-1} 'de NH eğilme titreşimleri gözlenmektedir.



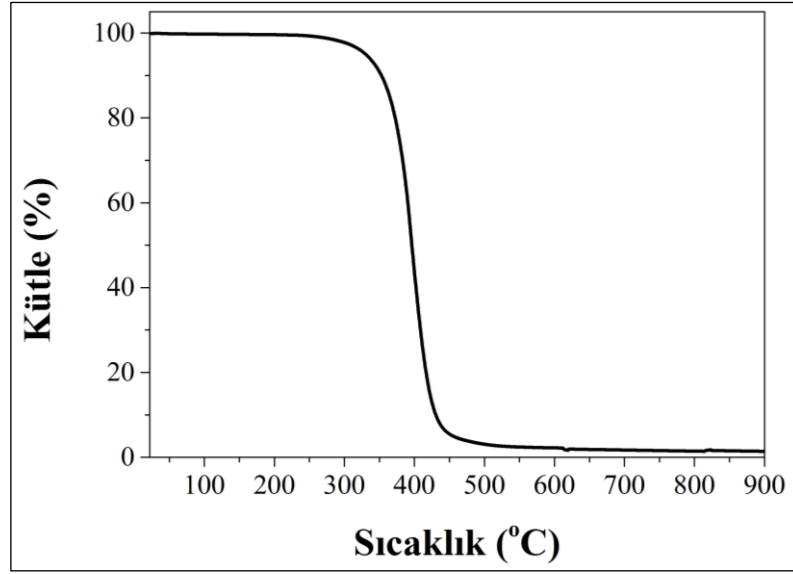
Şekil 4.174: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.



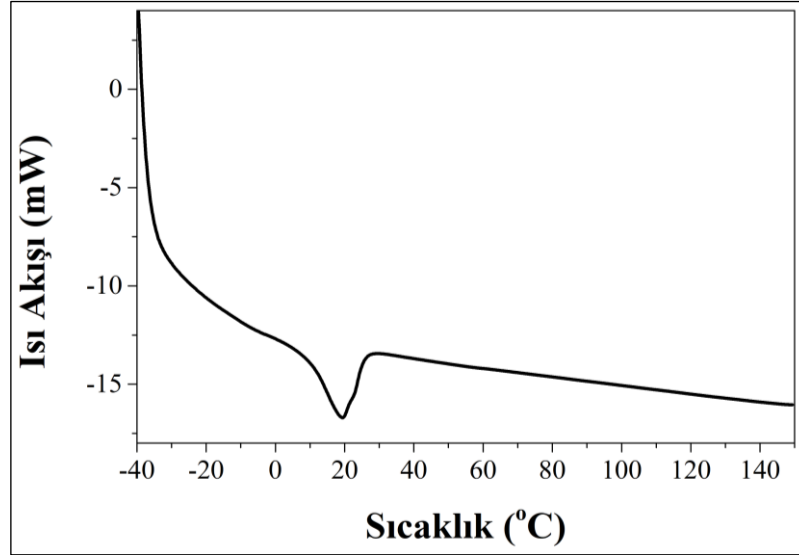
Şekil 4.175: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.176'da verilen MC 1400-PTHF 1400 sorbentine ait TGA termogramı incelendiğinde sorbentin 300°C'ye kadar olan sıcaklıklarda yapısını koruduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.177'deki DSC termogramı MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin 19°C'de kristalin erime sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir.

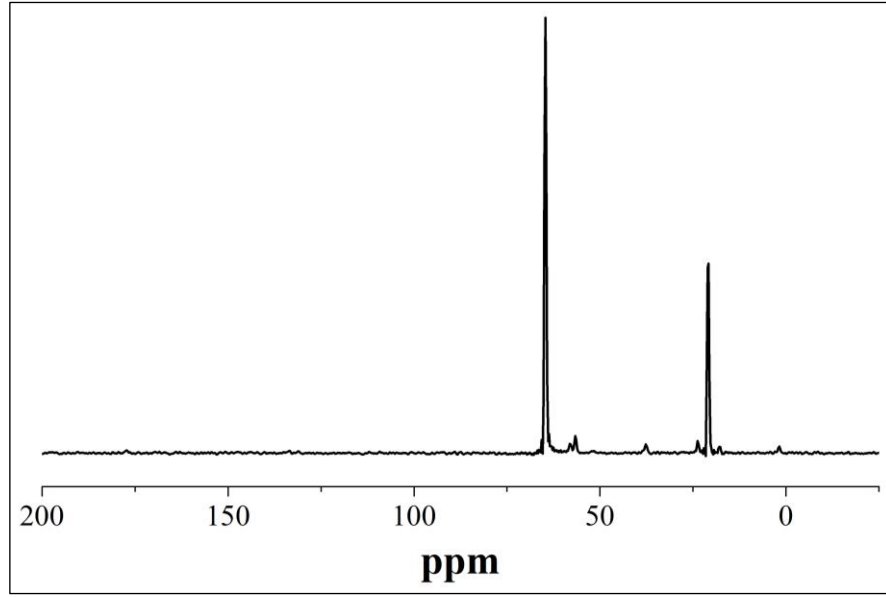


Şekil 4.176: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin TGA termogramı.



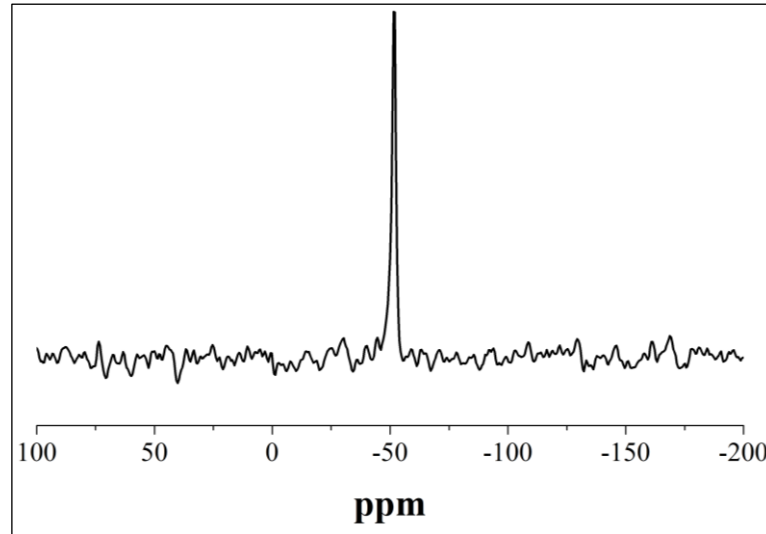
Şekil 4.177: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin DSC termogramı.

MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 4.178'de verilmektedir. 177 ppm'de $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait pik, 65 ppm'de $(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ PTHF zinciri üzerindeki oksijene bağlı karbonlara ait pik, 57 ppm'de $(\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)$ üretan bağındaki oksijene bağlı karbonlara ait pikler, 38 ve 52 ppm'de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 21 ve 24 ppm'de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 18 ppm'de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik ve 2 ppm'de $(\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O})$ silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir.



Şekil 4.178: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.179'daki MC 1400-PTHF 1400 sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde -52 ppm'de Si atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Bu durum sentezlenen makromonomerin sorbent yapısına girdiğini teyit etmektedir.

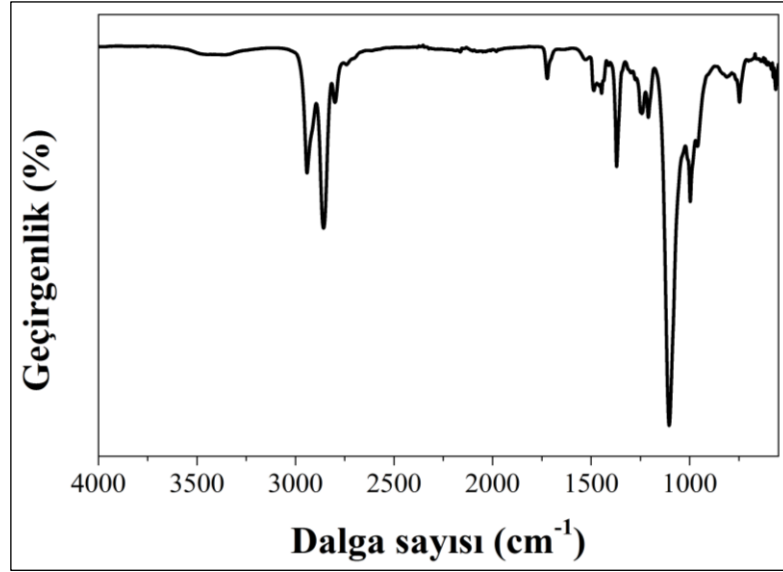


Şekil 4.179: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

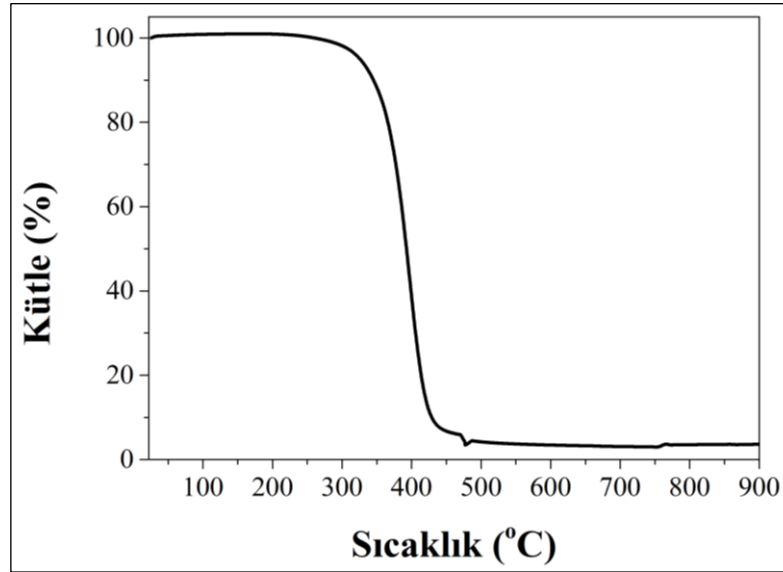
4.1.8.5. MC 2000-PTHF 2000 Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 4.180'de MC 2000-PTHF 2000 sorbentine ait spektrum verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 3400-3600 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarına ait pikler, 3340 cm^{-1} 'de NH gerilmeleri, 2941 ve 2856 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1718 cm^{-1} 'de

C=O gerilmeleri, 1244 cm^{-1} 'de C-N gerilmeleri, 1107 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 745 cm^{-1} 'de NH eğilme titreşimleri gözlenmektedir.



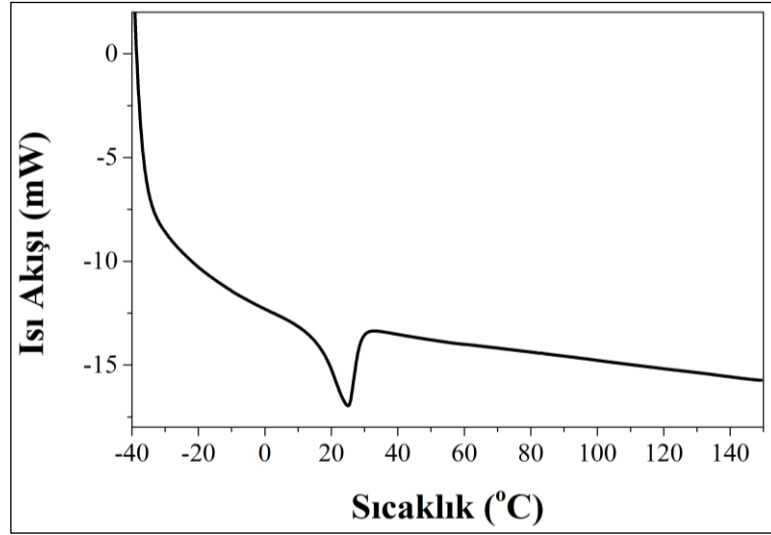
Şekil 4.180: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin FTIR spektrumu.



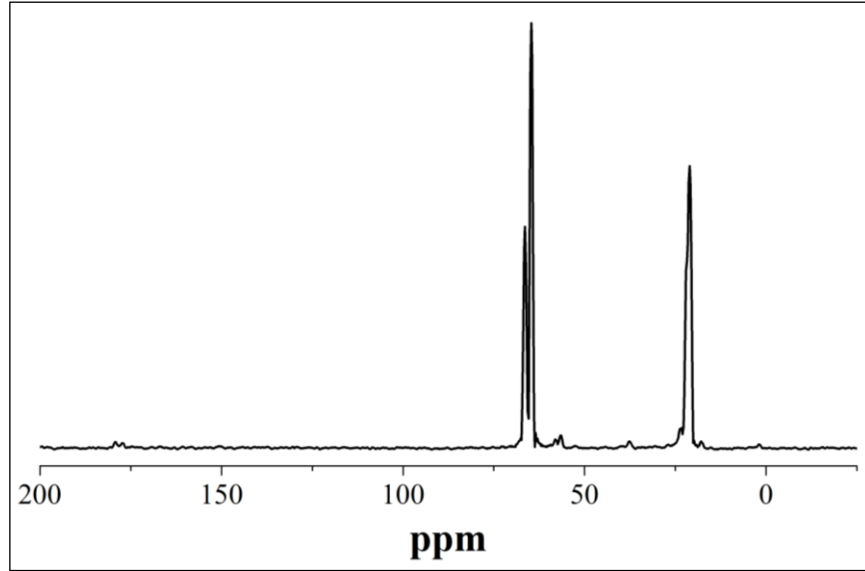
Şekil 4.181: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin TGA termogramı.

Şekil 4.181'de sunulan MC 2000-PTHF 2000 sorbentine ait TGA termogramından elde edilen verilere göre sorbentin yaklaşık 300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklıklarda yapısını koruduğu gözlenmektedir. Sorbentin bu sıcaklıklarda yüksek bir termal dayanıma sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.182'de verilen DSC termogramına göre MC 2000-PTHF 2000 sorbenti 25 $^{\circ}\text{C}$ dolaylarında kristalin erime sıcaklığı göstermektedir.



Şekil 4.182: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin DSC termogramı.

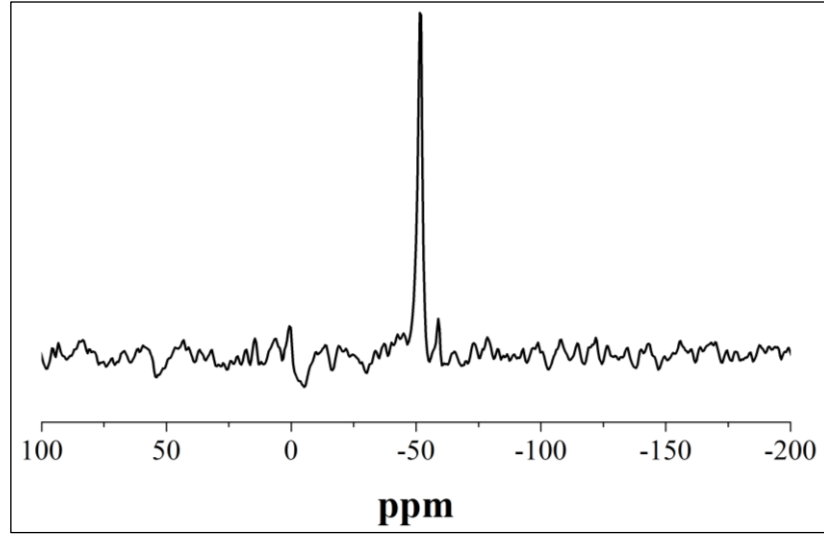


Şekil 4.183: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.183'te MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. 179 ppm'de $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait pik, 65 ppm'de $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ PTHF zinciri üzerindeki oksijene bağlı karbonlara ait pik, 57 ppm'de $(\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ üretan bağındaki oksijene bağlı karbonlara ait pikler, 38 ve 53 ppm'de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 21 ve 23 ppm'de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 18 ppm'de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik ve 2 ppm'de $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O})$ silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir.

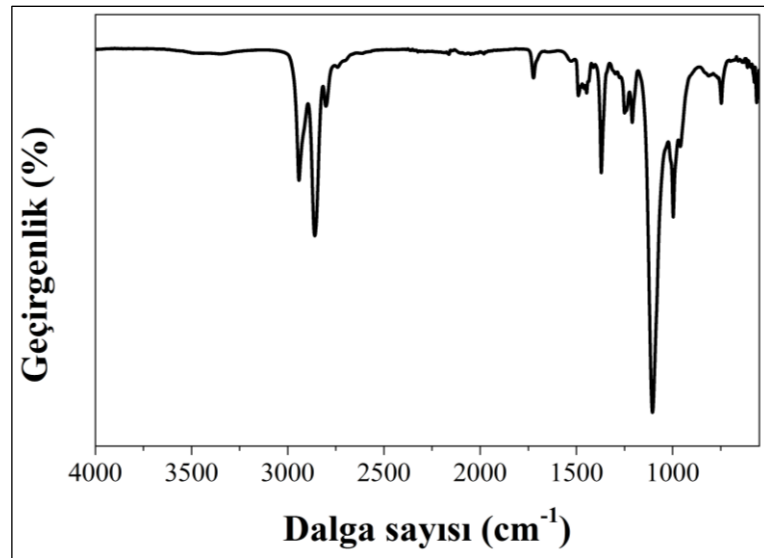
Şekil 4.184'deki MC 2000-PTHF 2000 sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde -52 ppm'de Si atomlarına ait pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.185'de MC 2900-PTHF 2900 sorbentine ait spektrum verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 3200-3600 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarına ait pikler, 2941 ve 2862 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmeleri, 1723 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri, 1245 cm^{-1} 'de C-N gerilmeleri, 1100 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 745 cm^{-1} 'de NH eğilme titreşimleri gözlenmektedir.

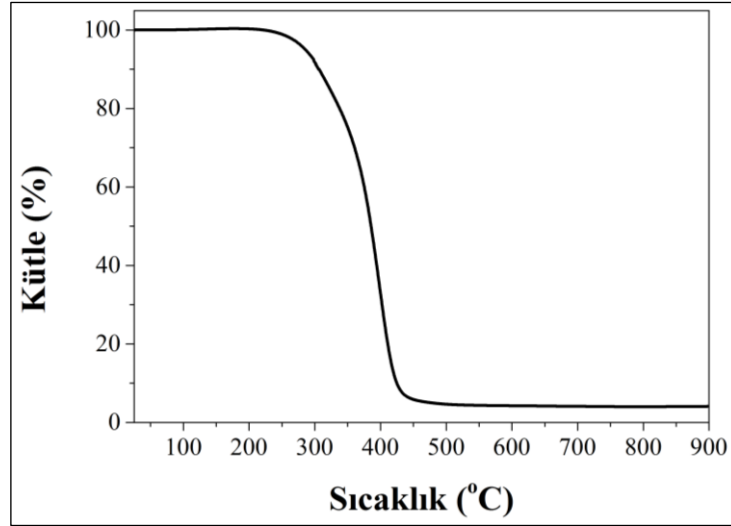


Şekil 4.184: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

4.1.8.6. MC 2900-PTHF 2900 Sorbentinin Karakterizasyonu

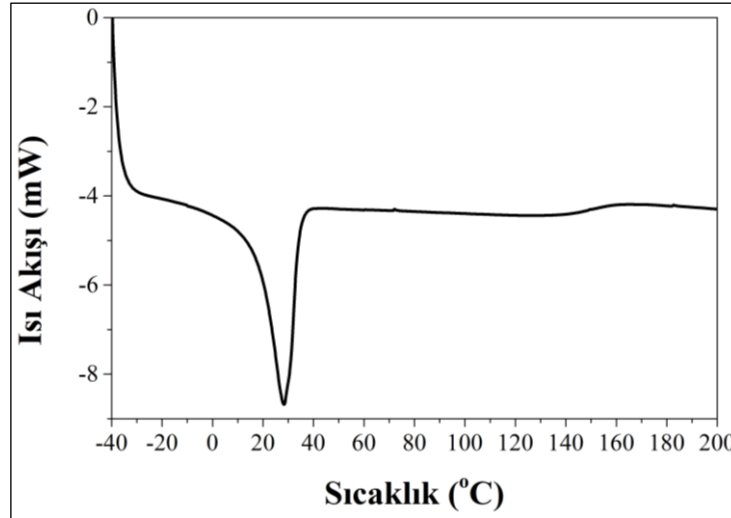


Şekil 4.185: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.186: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin TGA termogramı.

MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin Şekil 4.186'daki TGA termogramından anlaşılacağı üzere sorbent 250°C dolaylarına kadar yapısını korumaktadır. Sorbent bu sıcaklıklara kadar iyi bir termal dayanım göstermektedir.

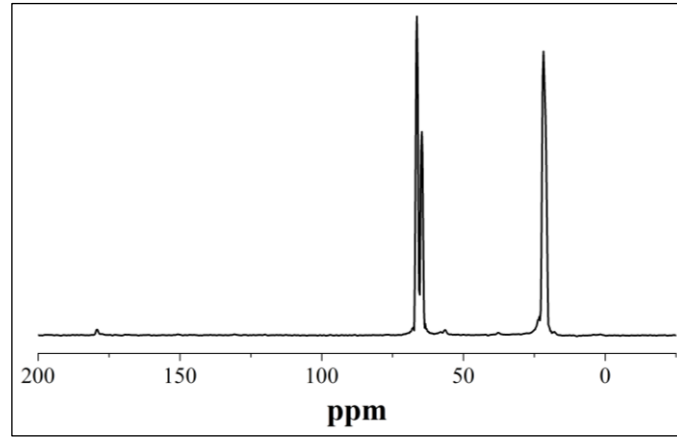


Şekil 4.187: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DSC termogramı.

MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin Şekil 4.187'deki DSC termogramı, sorbentin 29°C'de kristalin erime sıcaklığına sahip olduğunu işaret etmektedir.

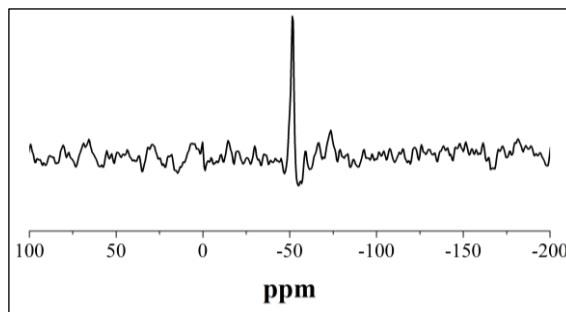
Şekil 4.188 MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin katı hal ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu verilmektedir. 179 ppm'de $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait pik, 65 ppm'de $(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})$ PTHF zinciri üzerindeki oksijene bağlı karbonlara ait pik, 57 ppm'de $(\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ürethan bağındaki oksijene bağlı karbonlara ait pikler, 38 ppm'de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NHC}=\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 22 ve 23

ppm’de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki karbonlara ait pikler, 18 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik ve 2 ppm’de ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$) silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir. Spektrumdan elde edilen verilere göre, sentezlenen makromonomerin PTHF-PTHF sorbent yapısına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.188: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.189’deki MC 2900-PTHF 2900 sorbentine ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde -52 ppm’de Si atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Sentezlenen makromonomerin sorbent yapısına girdiği yapıdaki Si atomlarından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.189: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

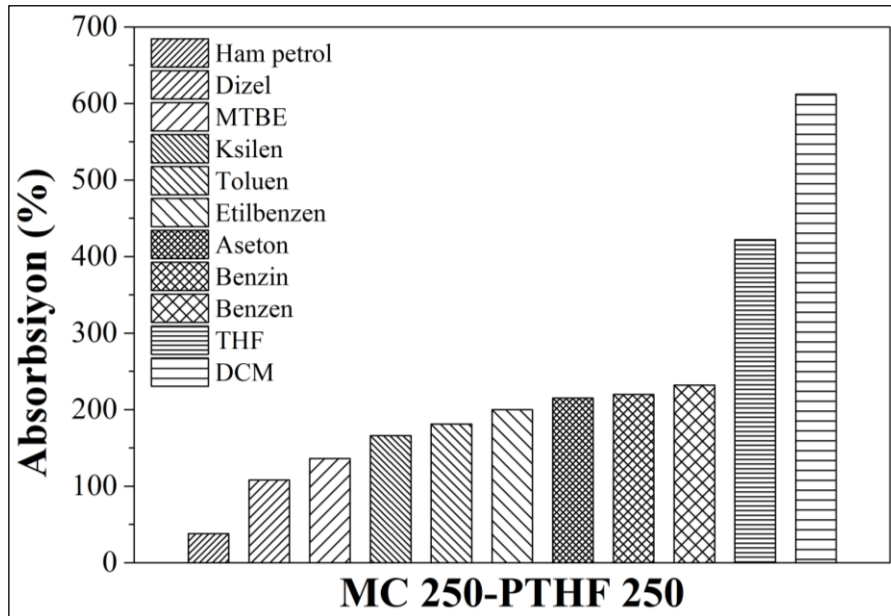
4.1.9. PTHF-PTHF Serisi Sorbentlerin Absorbsiyon Özellikleri

PTHF-PTHF esaslı sorbentler, öncelikle farklı molekül ağırlıklarına sahip PTHF polimerlerinin uç hidroksil gruplarının modifiye edilerek bir çapraz bağlı ajana

dönüştürülmesi, ardından elde edilen bu çapraz bağlayıcıların PTHF polimerleri ile tekrar kondenzasyon reaksiyonuna uğratılması ile elde edilen çapraz bağlı yapılar olarak sentezlenmiştir. Aşağıda bu sorbentlerin absorpsiyon özellikleri ayrı ayrı verilmiştir.

4.1.9.1. MC 250-PTHF 250 Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

MC 250-PTHF 250 sorbenti sentezlendikten sonra ağ yapıya katılmamış kısımların uzaklaştırılması amacıyla 72 saat boyunca DCM ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda yapıdan %30'luk bir çözünür kısım uzaklaştırıldı. Absorpsiyon testleri için hazır hale gelen sorbent farklı solventler ile muamele edilerek her bir solvent için absorpsiyon değerleri tespit edildi (Şekil 4.190). Buna göre, sorbentin absorpsiyon yüzdeleri DCM için %613, THF için %423, benzen için %233, benzin için %220, aseton için %216, etilbenzen için %200, toluen için %182, ksilen için %166, MTBE için %135, dizel için %109 ve ham petrol için %39 olarak tespit edildi.



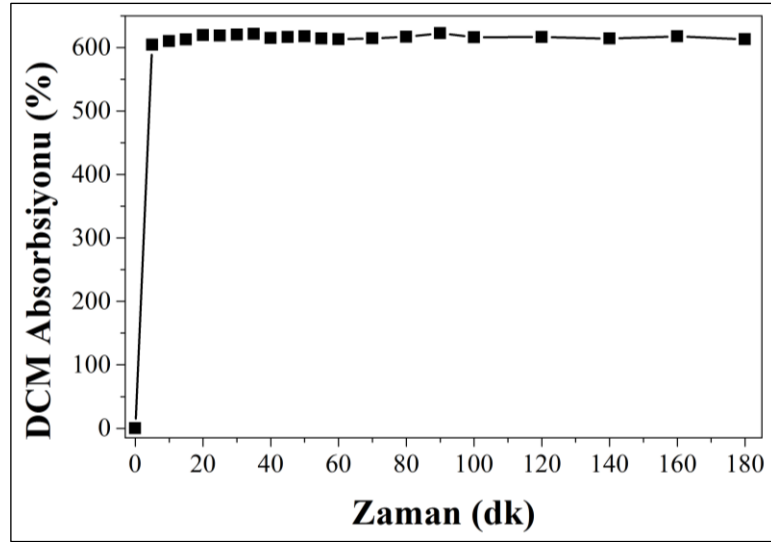
Şekil 4.190: MC 250-PTHF 250 sorbentinin absorpsiyon grafiği.

MC 250-PTHF 250 sorbentinin Şekil 4.191'deki DCM absorpsiyon grafiğine göre sorbent 10 dk. gibi kısa bir sürede maksimum kapasitesine ulaşmaktadır.

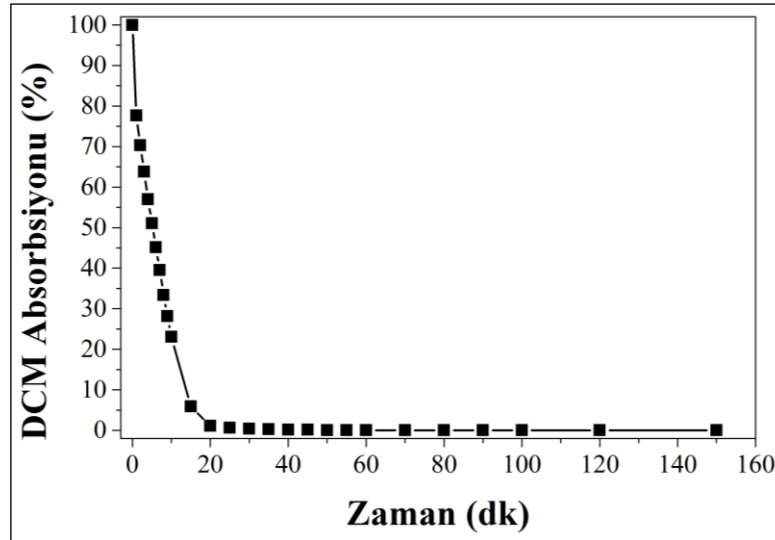
Şekil 4.192 MC 250-PTHF 250 sorbentinin DCM desorpsiyonunu göstermektedir. Sorbent 10. dakikada absorbladığı DCM'nin %80'ini desorbe

etmektedir. Absorblanan tüm DCM'nin desorbsiyonu toplam 20 dakikada gerçekleşmektedir.

4.1.9.2. MC 650-PTHF 650 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri



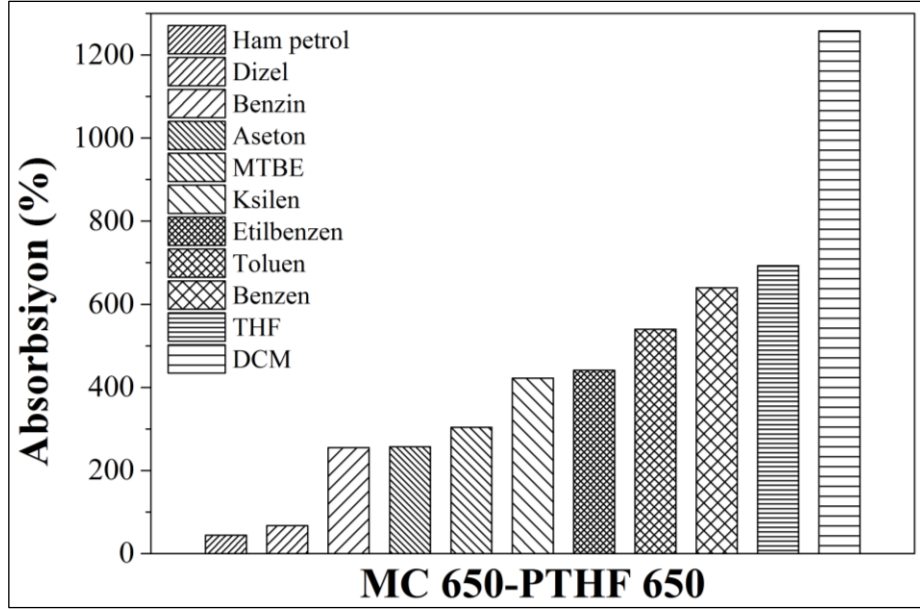
Şekil 4.191: MC 250-PTHF 250 sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.



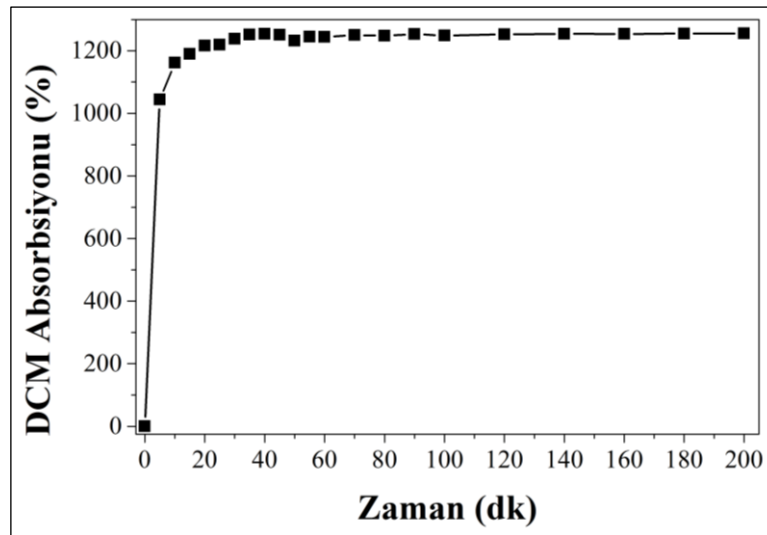
Şekil 4.192: MC 250-PTHF 250 sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

MC 650-PTHF 650 sorbentinin sentezinden sonra ağ yapıya katılmamış çözünür kısımların uzaklaştırılması amacıyla sorbent 72 saat boyunca DCM ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda yapıdan %57'lik bir çözünür kısım uzaklaştırılmıştır. Absorpsiyon testleri için hazır hale getirilen sorbent farklı solventler ile etkileştirilerek her bir solvent için absorpsiyon değerleri tespit edildi (Şekil 4.193). Buna göre,

sorbentin absorbsiyon yüzdeleri DCM için %1260, THF için %693, benzen için %640, benzin için %255, aseton için %256, etilbenzen için %442, toluen için %540, ksilen için %420, MTBE için %311, dizel için %67 ve ham petrol için %51 olarak tespit edildi.

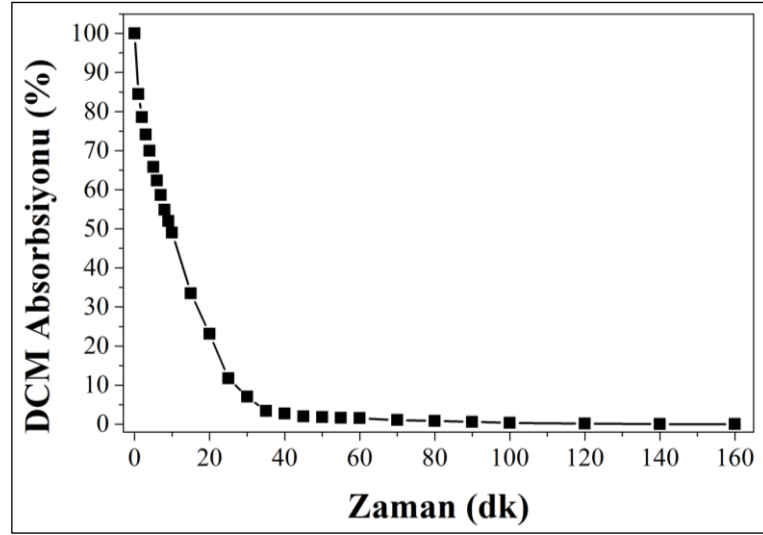


Şekil 4.193: MC 650-PTHF 650 sorbentinin absorbsiyon grafiği.



Şekil 4.194: MC 650-PTHF 650 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği.

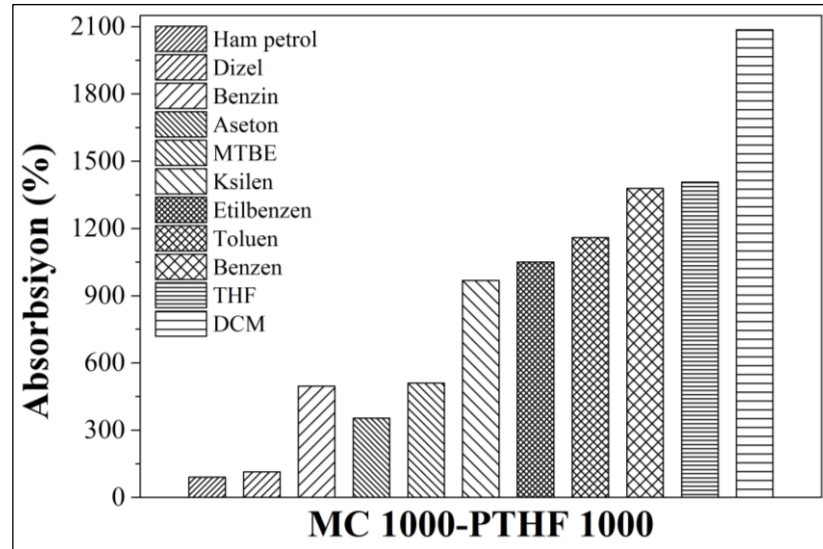
MC 650-PTHF 650 sorbentinin DCM absorbsiyon grafiği Şekil 4.194’de verilmiştir. Sorbentin DCM absorbsiyonu zamana karşı incelenmiş ve kapasitesinin %95’ine 5 dakikada çıktığı görülmüştür. Sorbent yaklaşık 20 dakikada maksimum DCM absorbsiyon kapasitesine ulaşmaktadır.



Şekil 4.195: MC 650-PTHF 650 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

MC 650-PTHF 650 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği (Şekil 4.195) incelendiğinde, sorbent absorbladığı solventi yaklaşık %80'ini 20 dakikada desorbe ederken, tüm DCM'nin yapıdan uzaklaşması yaklaşık 40 dakika almaktadır.

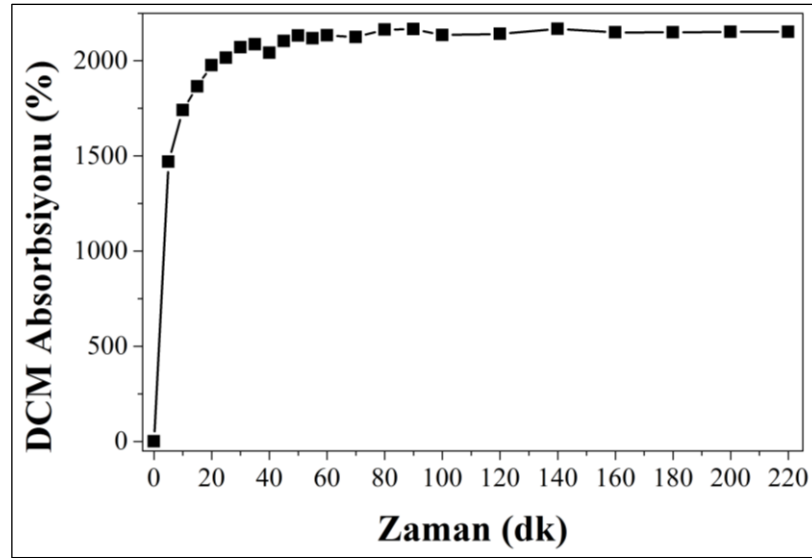
4.1.9.3. MC 1000-PTHF 1000 Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri



Şekil 4.196: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin absorpsiyon grafiği.

MC 1000-PTHF 1000 sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak çözünür fraksiyonlar ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda %27'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra sorbente çeşitli solventlerde absorpsiyon testleri yapıldı (Şekil 4.196). Sorbentin

solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %2086, THF için %1406, benzen için %1379, benzin için %495, aseton için %353, etilbenzen için %1098, toluen için %1160, ksilen için %969, MTBE için %511, dizel için %115 ve ham petrol için %90 olarak tespit edildi.



Şekil 4.197: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

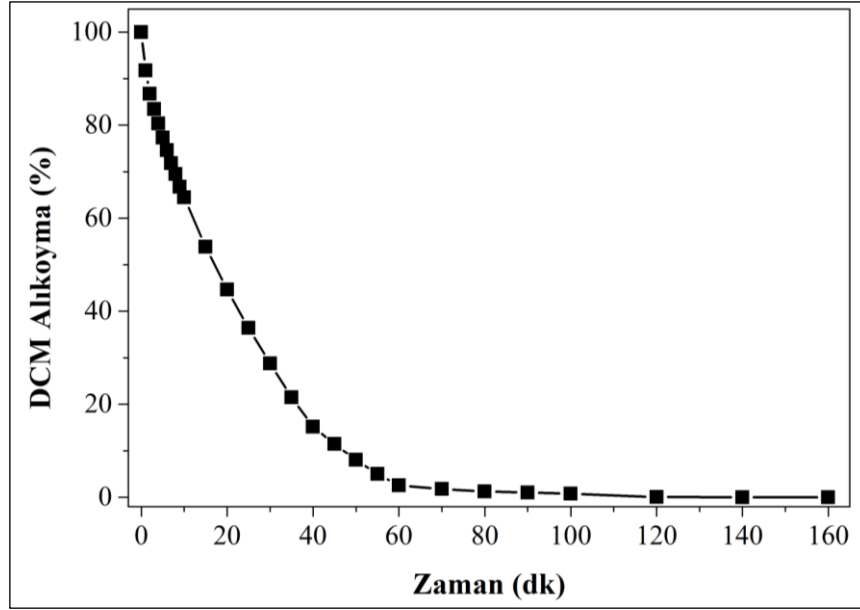
MC 1000-PTHF 1000 sorbenti DCM absorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %90'ına 20 dakikada ulaşmaktadır. Şekil 4.197'deki sorbentin DCM absorpsiyon grafiğine göre maksimum absorpsiyon değerine yaklaşık 50 dk'da ulaşmaktadır.

Şekil 4.198 MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DCM desorpsiyon grafiğini göstermektedir. Sorbentin DCM desorpsiyonu grubundaki diğer solventlere göre daha uzun bir sürede gerçekleşmektedir. Tüm absorblanan DCM 60 dakikada yapıdan desorbe edildi.

4.1.9.4. MC 1400-PTHF 1400 Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

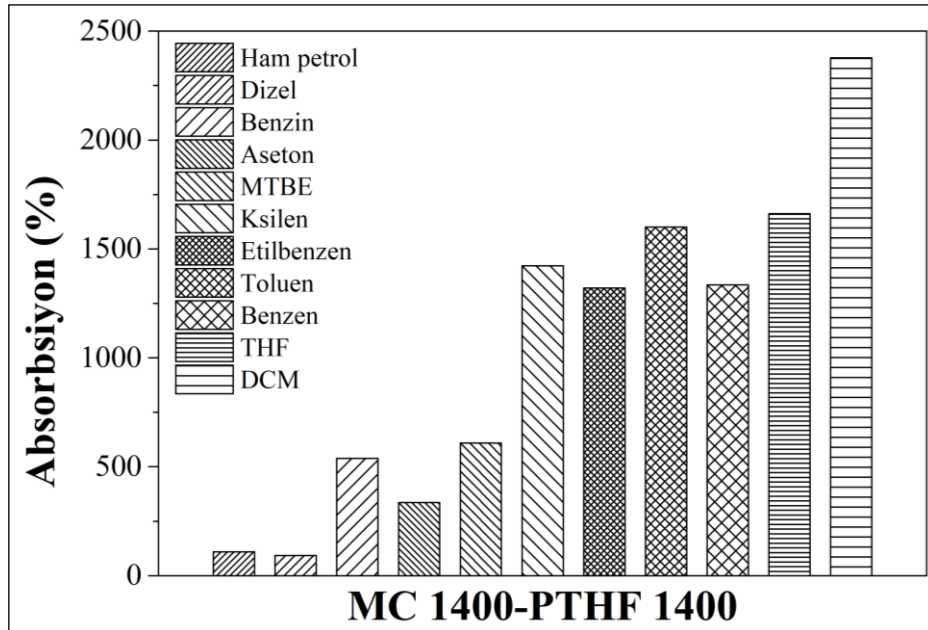
MC 1400-PTHF 1400 sorbenti sentezlendikten sonra ağ yapıya katılmamış kısımların uzaklaştırılması amacıyla 72 saat boyunca DCM ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda yapıdan uzaklaştırılan çözünür fraksiyon miktarı yaklaşık %55'tir. Absorpsiyon testleri için hazır hale gelen sorbent farklı organik solventler ile muamele edilerek her bir solvent için absorpsiyon değerleri tespit edildi (Şekil 4.199). Buna göre, sorbentin absorpsiyon yüzdeleri DCM için %2378, THF için %1662, benzen için %1335, benzin için %538, aseton için %336, etilbenzen için %1321, toluen

için %1600, ksilen için %1423, MTBE için %609, dizel için %93 ve ham petrol için %110 olarak tespit edildi.

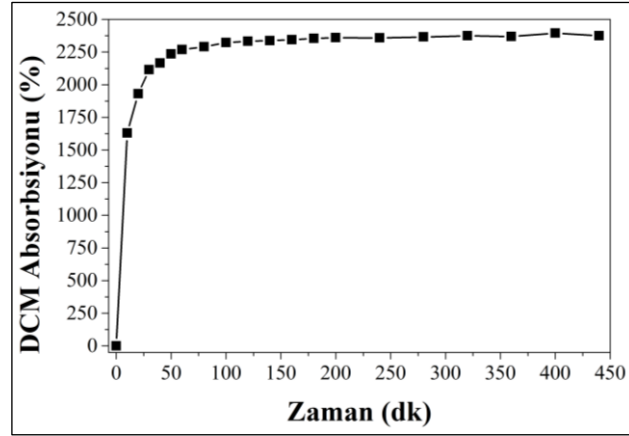


Şekil 4.198: MC 1000-PTHF 1000 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin Şekil 4.200'de verilen DCM absorpsiyon grafiği incelendiğinde sorbent yaklaşık %90 kapasitesine 25 dakikada ulaşmaktadır. Sorbentin maksimum DCM absorpsiyon kapasitesine ulaşması yaklaşık 100 dakika almaktadır.

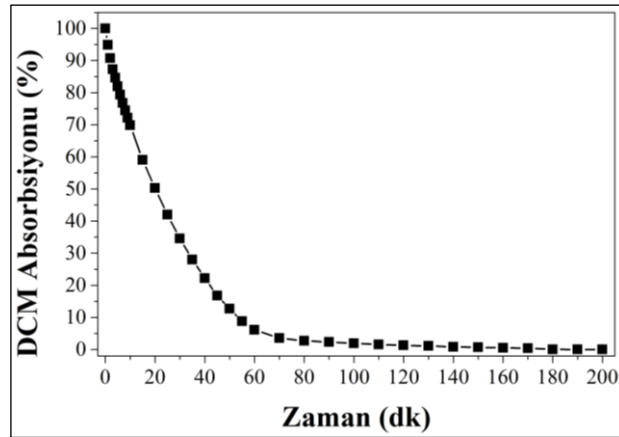


Şekil 4.199: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.200: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

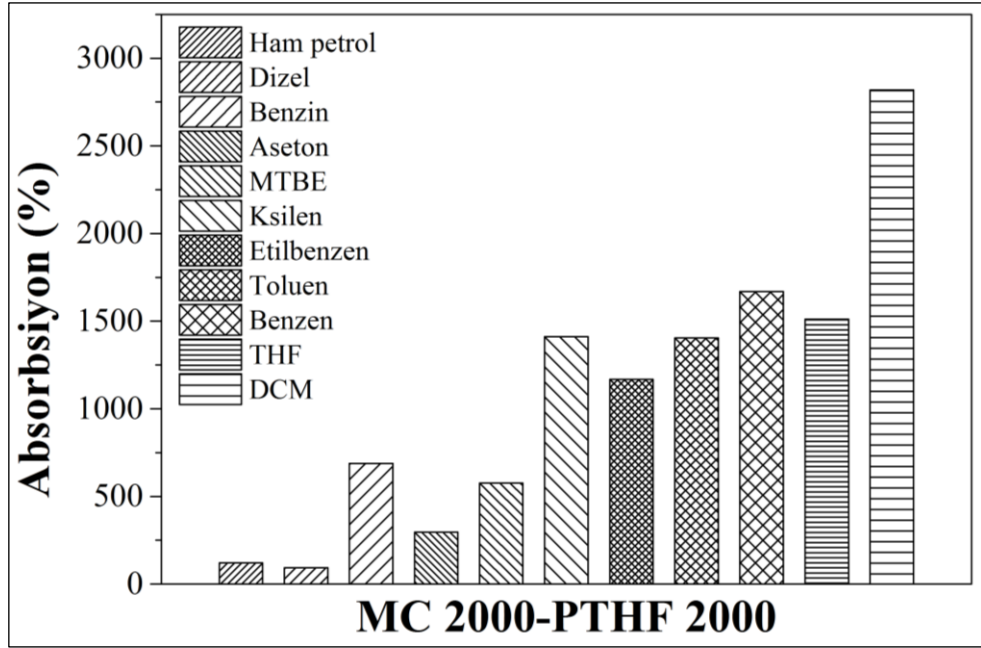
Şekil 4.201 MC 1400-PTHF 1400 sorbentine ait DCM desorpsiyon grafiğini göstermektedir. Sorbentin absorbladığı tüm DCM'yi oda koşullarında geri bırakması yaklaşık 100 dakikada gerçekleşmektedir.



Şekil 4.201: MC 1400-PTHF 1400 sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin sentezinden sonra ağ yapıya katılmamış çözünür kısımların uzaklaştırılması sorbentin 72 saat boyunca DCM ile ekstrakte edilmesiyle gerçekleştirildi. Bu ekstraksiyon sonucunda ağ yapıdan %55'lik bir çözünür kısım uzaklaştırıldı. Absorpsiyon testleri için hazır hale getirilen sorbent çeşitli organik solventler ile etkileştirilerek her bir solvent için absorpsiyon değerleri tespit edildi. Şekil 4.202'de tespit edilen absorpsiyon değerleri sunulmaktadır. Buna göre, sorbentin absorpsiyon yüzdeleri DCM için %2819, THF için %1512, benzen için %1669, benzin için %687, aseton için %298, etilbenzen için %1170, toluen için %1406, ksilen için %1411, MTBE için %578, dizel için %93 ve ham petrol için %121 olarak tespit edildi.

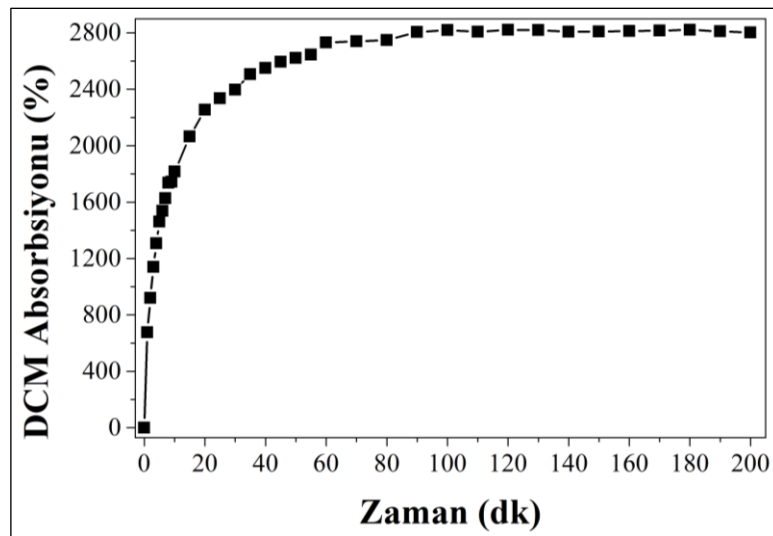
4.1.9.5. MC 2000-PTHF 2000 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri



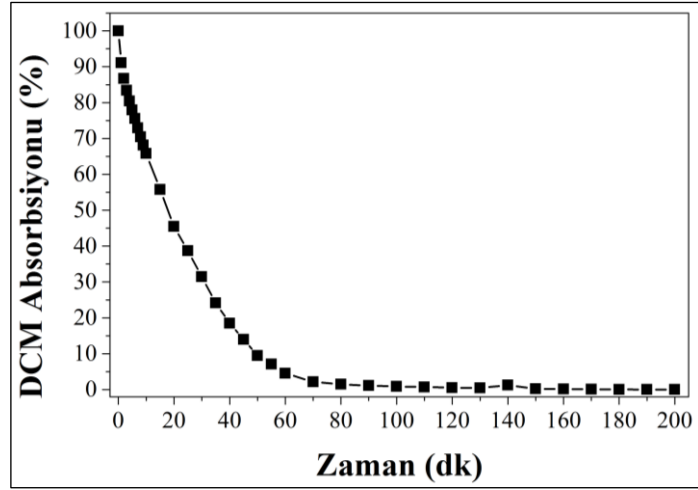
Şekil 4.202: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin absorpsiyon grafiği.

MC 2000-PTHF 2000 sorbentine ait DCM absorpsiyonu Şekil 4.203'deki grafikte verilmektedir. Grafiğe göre sorbentin maksimum DCM absorpsiyon kapasitesine ulaşması düzgün bir eğri üzerinde gerçekleşmekte ve yaklaşık 90 dakikada maksimum değerine ulaşmaktadır.

Şekil 4.204'de sorbentin zamana karşı DCM desorpsiyonu gösterilmiştir. Sorbent absorbladığı DCM'yi oda koşullarında 80 dakikada desorbe etmektedir.



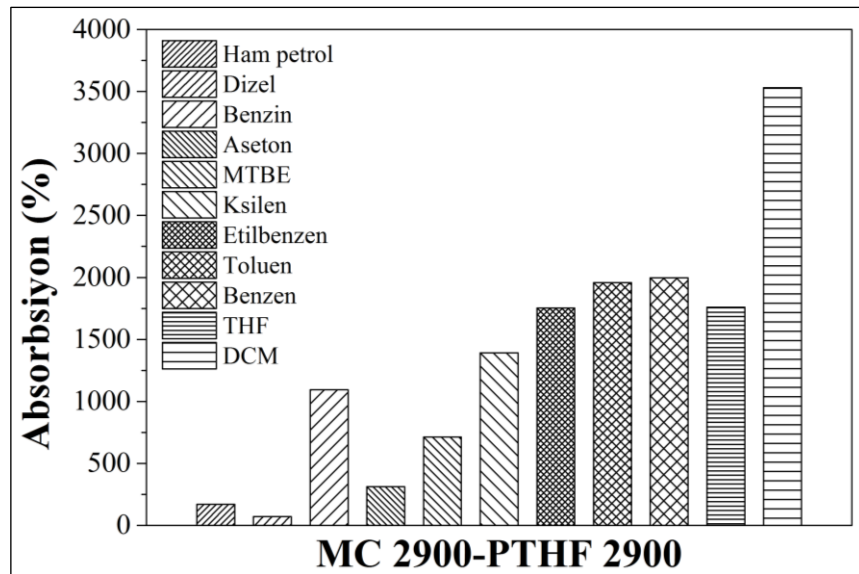
Şekil 4.203: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.204: MC 2000-PTHF 2000 sorbentinin DCM desorbsiyon grafiği.

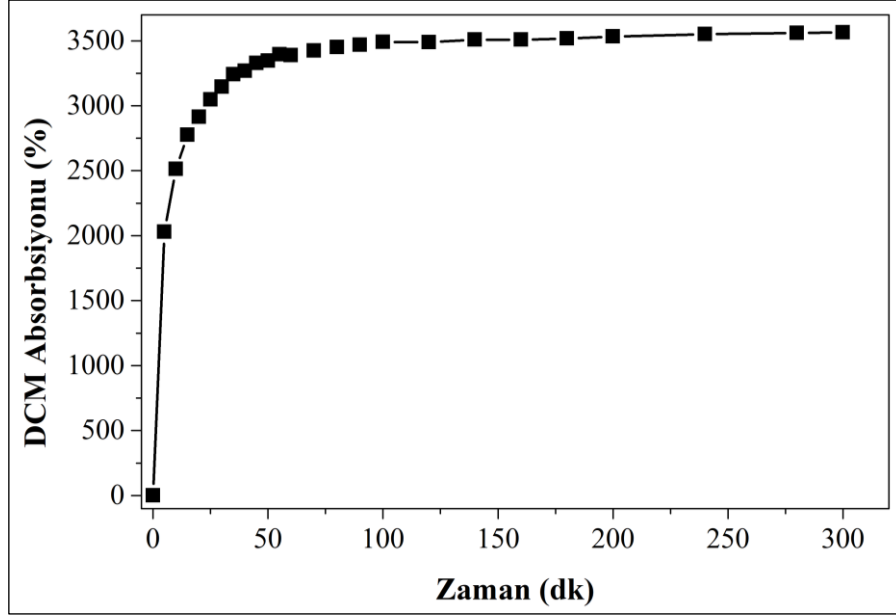
4.1.9.6. MC 2900-PTHF 2900 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

MC 2900-PTHF 2900 sorbenti 72 saat DCM içerisinde sürekli çalkalayıcıda bırakılarak çözünür fraksiyonlar ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonucunda %27'lik bir çözünür fraksiyon uzaklaştırıldı. Çözünür fraksiyonlar uzaklaştırıldıktan sonra absorpsiyon testleri için hazır olan sorbente çeşitli çeşitli solventlerde absorpsiyon testleri yapıldı (Şekil 4.205). Sorbentin solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %3530, THF için %1761, benzen için %1999, benzin için %1094, aseton için %313, etilbenzen için %1755, toluen için %1960, ksilen için %1397, MTBE için %714, dizel için %70 ve ham petrol için %169 olarak tespit edildi.



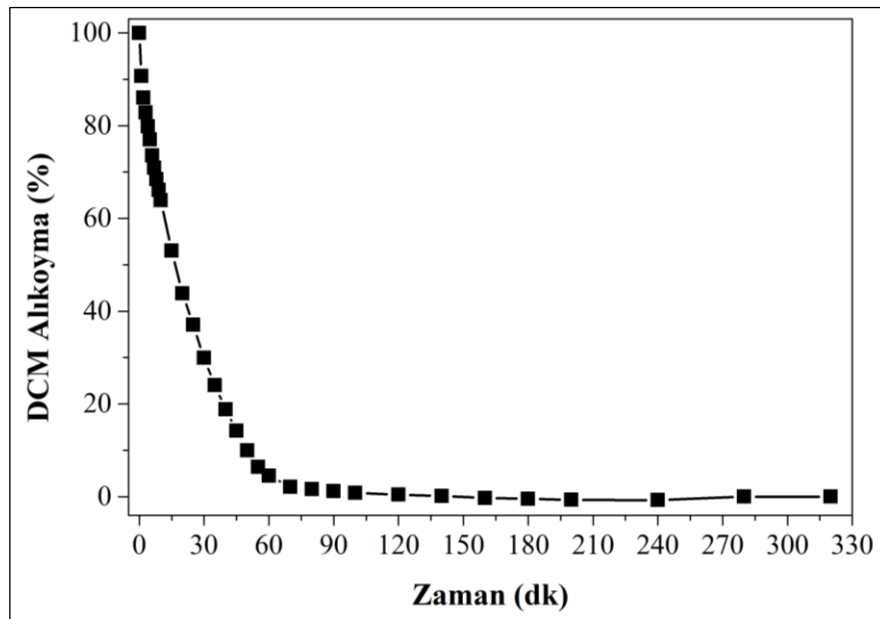
Şekil 4.205: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.206'daki MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği incelendiğinde, sorbentin DCM absorpsiyonunun hızlı olduğu ve yaklaşık 25 dakikada kapasitesinin %85'ine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.206: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.207'de MC 2900-PTHF 2900 sorbentine ait DCM desorpsiyonu grafiği verilmektedir. Sorbent absorbladığı solventin %70'ini yarım saatte desorbe edebilmektedir. DCM'nin tamamen desorbe edilmesi 60 dakikada gerçekleşmiştir.

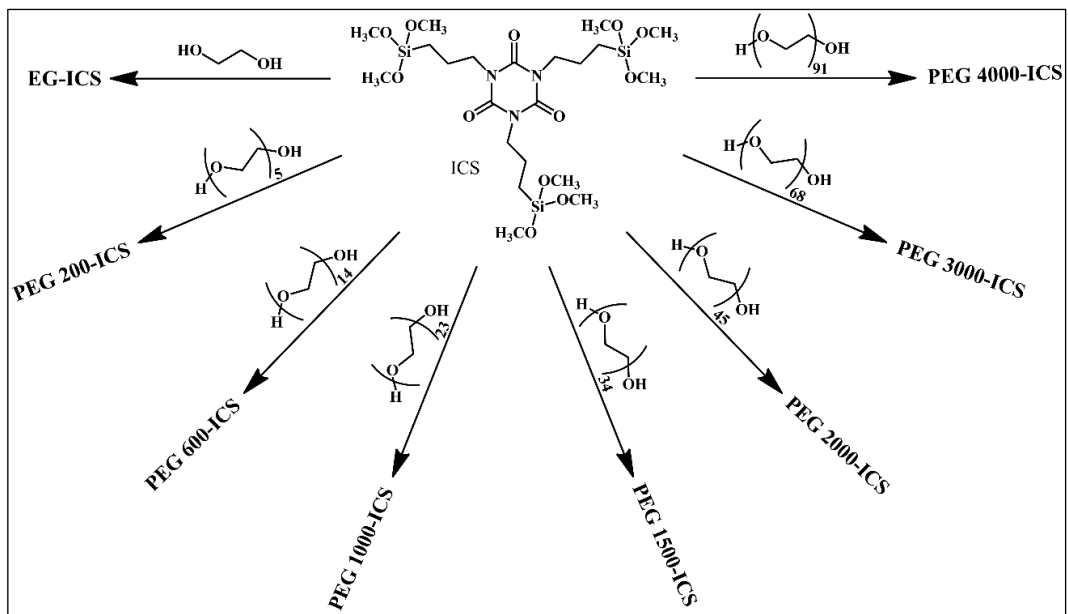


Şekil 4.207: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM desorpsiyon grafiği.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu doktora tezi ile çeşitli polieter esaslı polimerlerle farklı yapısal özelliklere sahip çapraz bağlayıcı ajanlar arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları ile dört farklı seri çapraz bağlı polimer (sorbent) grubu sentezlendi, karakterize edildi ve absorpsiyon özellikleri incelendi. İlk sorbent grubu farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG polimerlerinin ICS ile çapraz bağlanma reaksiyonları üzerinden sentezlendi. İkinci sorbent grubunda ise yine aynı ICS çapraz bağlayıcı ajanı kullanılırken polieter esaslı polimer olarak PEG'e göre hidrofobik özellikleri daha baskın olan PTHF polimerleri kullanıldı. Üçüncü sorbent serisinde PTHF polimerleri farklı moleküler yapıya sahip alkil köprülü BTESO ile çapraz bağlanarak farklı bir sorbent serisi oluşturuldu. Tezin son aşamasında ise PTHF polimerlerinin uç hidroksil grupları modifiye edilerek altı fonksiyonel gruba sahip çapraz bağlayıcı ajanlara dönüştürüldü. Elde edilen bu çapraz bağlayıcılar PTHF polimerlerinin kendisi ile reaksiyona sokularak bir seri PTHF-PTHF esaslı sorbent sentezlendi. Elde edilen tüm sorbentlerin absorpsiyon değerleri belirlenirken en az dört farklı ölçümün ortalaması alınarak sonuçlar kayda geçirildi. Devam eden bölümde sorbent serilerine ait toplu sonuçlar ve bu sonuçların değerlendirmelerine yer verilmiştir.

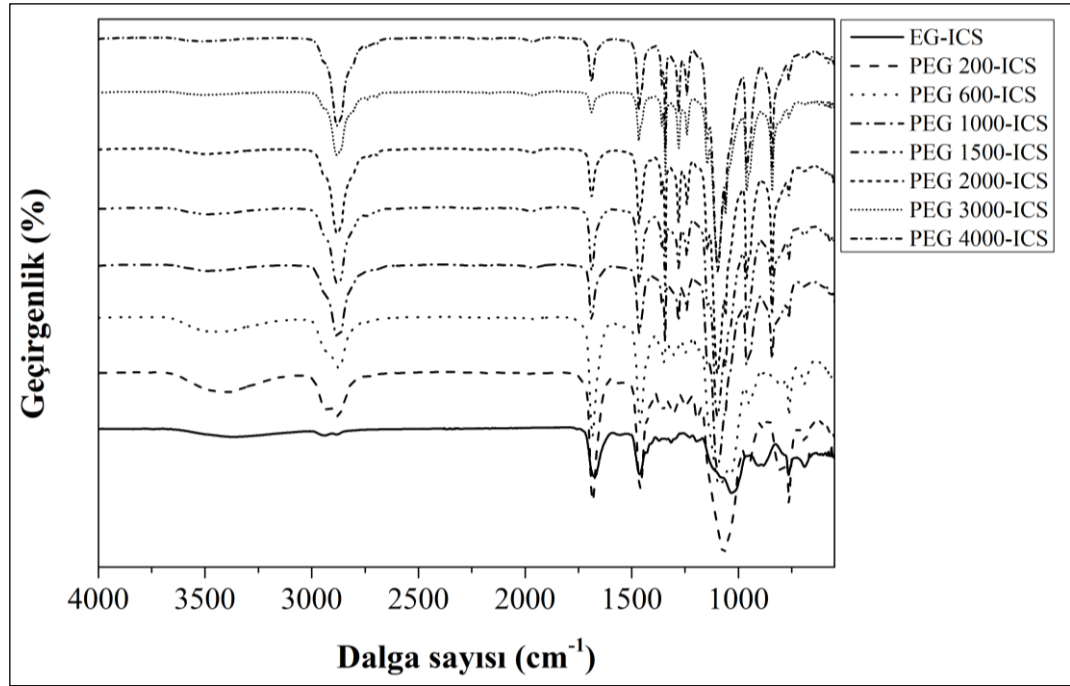
5.1. PEG-ICS Serisi Sorbentler



Şekil 5.1: PEG-ICS sorbentlerinin genel reaksiyon şeması.

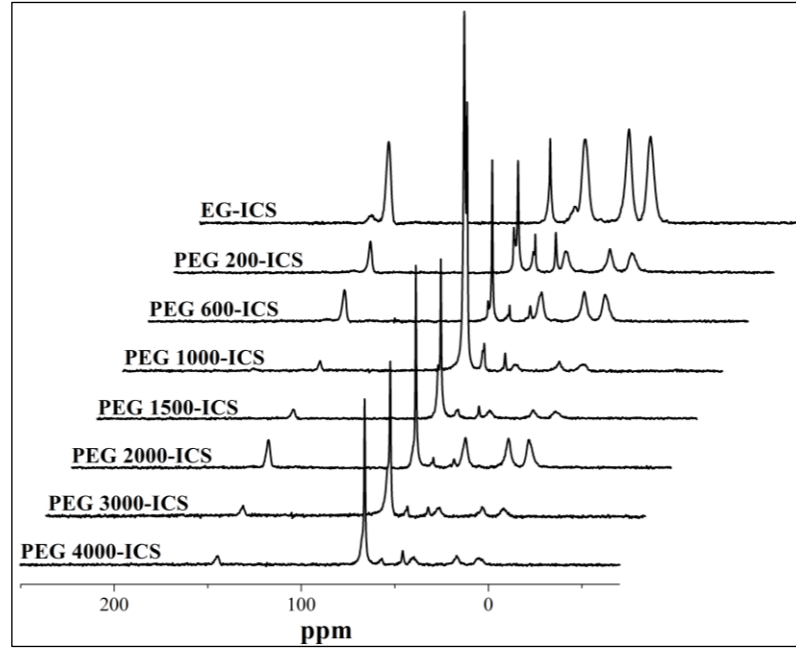
Şekil 5.1’de PEG-ICS esaslı sorbent serisine ait genel reaksiyon şeması verilmektedir. Burada EG-ICS model sorbenti, küçük molekül ağırlıklı monomerler yerine uzun zincirlere sahip polimerler kullanılması ile elde edilecek sorbentlerin özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla model bir sorbent olarak sentezlendi. Sorbentlerin yapıları FTIR, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR, TGA ve DSC ile aydınlatıldı.

Sorbentlerin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.2) sorbent uç gruplarında hidroksil gruplarının varlığı $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki piklerden anlaşılmaktadır. Yapıdaki alifatik CH gerilme ve eğilme pikleri yaklaşık olarak $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ile 1490 cm^{-1} ’de görülmektedir. ICS çapraz bağlayıcı ajanının yapıya katılması 1680 ve 1100 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkan izosiyanat halkasındaki karbonil grupları ile Si-O bağına ait titreşimlere ait piklerle desteklenmektedir.



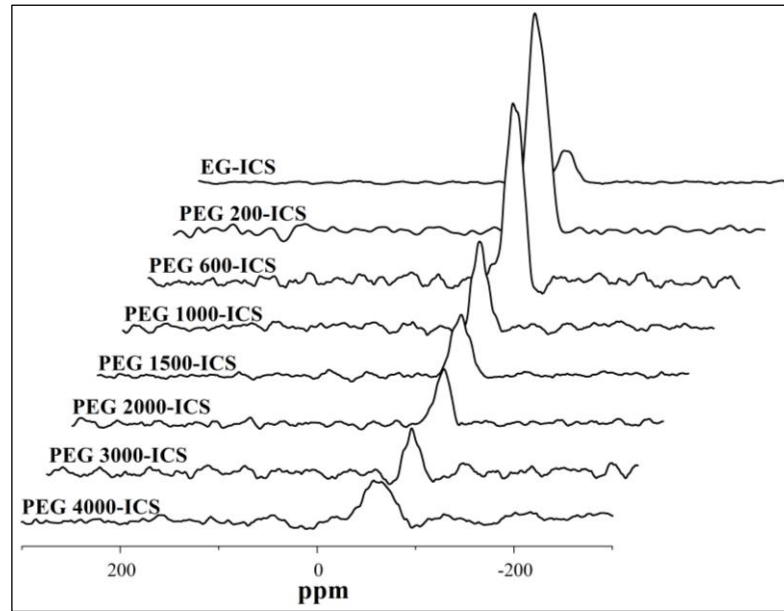
Şekil 5.2: PEG-ICS sorbentlerine ait toplu FTIR spektrumu.

PEG-ICS sorbentlerine ait toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumunda (Şekil 5.3) ortaya çıkan 146 , 40 , 17 ve 6 ppm ’deki pikler ICS çapraz bağlayıcı ajanın yapıya başarıyla katıldığını göstermektedir. Spektrumda 46 ppm ’de gözlenen $-\text{Si-O-CH}_3$ karbonlarına ait piklere göre sorbent yapısında çapraz bağlanmayı gerçekleştirememiş en az bir tane metoksi grubu bulunmaktadır. 146 ppm ’de izosiyanurat halkasındaki karbonillere ait pikler açıkça spektrumda görülmektedir. ^{13}C CPMAS NMR spektrumu çapraz bağlı polimerin beklenen moleküler yapısının sağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.3: PEG-ICS sorbentlerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

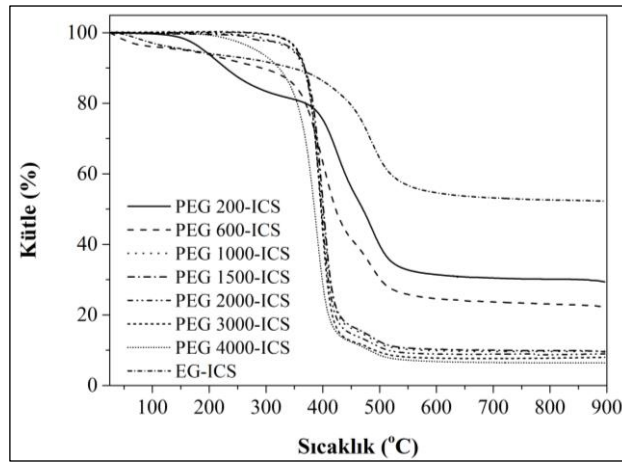
Şekil 5.4 PEG-ICS sorbentlerinin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık olarak -70 ppm bölgesinde gözlemlenen pikler ICS'den ileri gelen Si atomlarının yapıya katıldığını ispatlamaktadır.



Şekil 5.4: PEG-ICS sorbentlerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

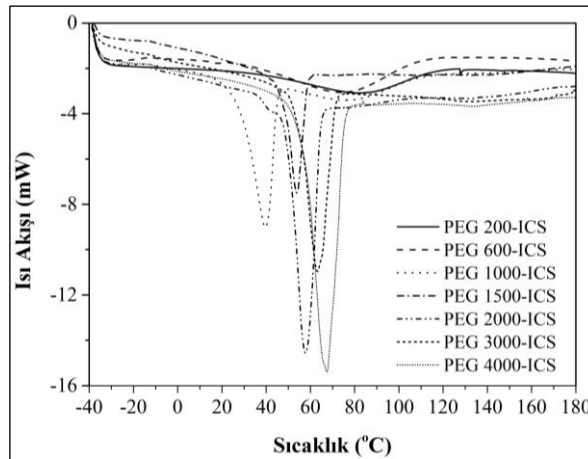
Şekil 5.5'de verilen PEG-ICS sorbentlerine ait TGA termogramları incelendiğinde, sorbent elde edilmesinde kullanılan makromonomerin molekül ağırlığının artmasıyla yapıya giren çapraz bağlayıcının azaldığı gözlenmektedir. Buna

göre, 900°C’de ortamda kalan Si atomlarından yola çıkılarak içeriğinde en fazla Si miktarı bulunduran sorbentin EG-ICS model sorbenti olduğu görülmektedir. Bu nedenle, model sorbent yapısında diğer sorbentlere göre daha fazla çapraz bağlayıcı içermektedir. Bu durum daha sert ve sıkı sorbent yapısına neden olarak absorpsiyon üzerinde negatif yönde etki etmektedir. Sorbent yapısına giren çapraz bağlayıcı miktarının azalması sorbenti yoğun yapısından kurtarıp daha esnek ve solvent geçişini mümkün kılan bir yapıya doğru götürmektedir.



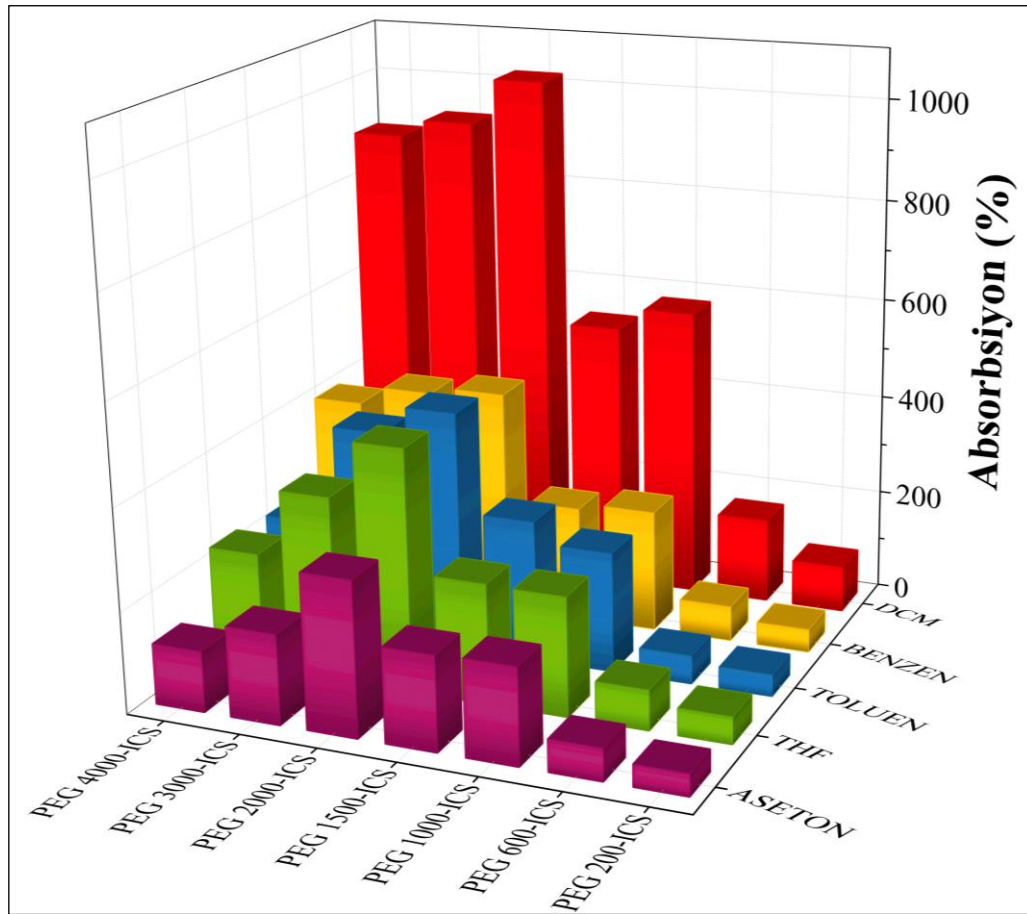
Şekil 5.5: PEG-ICS sorbentlerinin toplu TGA termogramı.

PEG-ICS sorbentlerinin Şekil 5.6’daki toplu DSC termogramları incelendiğinde, PEG 200-ICS ve PEG 600-ICS sorbentleri herhangi bir camsı geçiş sıcaklığı ya da kristalin erime sıcaklığı göstermemektedir. Sorbent içerisindeki PEG polimerlerinin molekül ağırlıklarının artmasıyla PEG polimerlerinden ileri gelen kristalin erime sıcaklıkları göze çarpmaktadır.



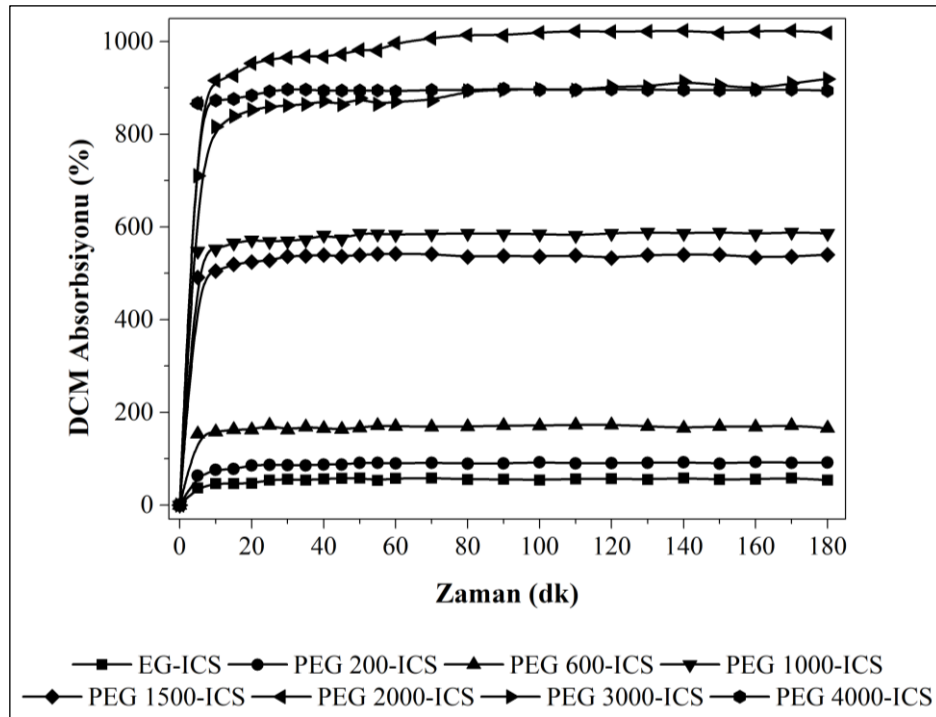
Şekil 5.6: PEG-ICS sorbentlerinin toplu DSC termogramı.

Şekil 5.7 PEG-ICS sorbentlerinin farklı solventlerdeki absorpsiyonlarını göstermektedir. Sorbentin ve organik solventin yapısına bağlı olarak sorbentler farklı absorpsiyon değerleri göstermektedir. EG-ICS sorbentinin absorpsiyon değeri (DCM’de %55 olarak tespit edildi.) yoğun çapraz bağlı yapısından dolayı beklenildiği gibi çok düşük bulundu. Genel olarak değerlendirildiğinde, sorbentlerin absorpsiyon kapasitesi yapı içerisindeki PEG polimerinin molekül ağırlığı arttıkça artmaktadır. En yüksek absorpsiyon değerleri PEG 2000-ICS sorbentine aittir ve en yüksek absorpsiyon DCM’de gerçekleşmiştir. Sorbentlerin absorpsiyon değerleri PEG 2000-ICS sorbentinden sonra bir düşüş eğilimi göstermektedir. Yüksek molekül ağırlıklarına çıkıldıkça artan absorpsiyon, belli bir noktadan sonra sorbent içerisindeki PEG kısımlarının artması ile düşüşe geçmektedir. PEG 2000-ICS sorbentinden sonra meydana gelen düşüş, sorbent yapılarındaki hidrofobik-hidrofilik kısımlarının dengesinin hidrofilik kısma doğru kaymasından ve ayrıca daha yüksek molekül ağırlıklar ile sentezlenen sorbentlerde ekstra zincir dolaşmalarının meydana geldiği ve bunun da solvent difüzyonunu engellediği şeklinde düşünülmektedir.



Şekil 5.7: PEG-ICS sorbentlerinin toplu absorpsiyon grafiği.

PEG-ICS sorbentlerinin maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşmasının detaylı incelenmesi absorpsiyon kinetikleri vasıtası ile gerçekleştirilirken, desorpsiyon özellikleri desorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi ile belirlendi. Absorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri sorbentlerin en yüksek absorpsiyon gösterdikleri DCM ile çalışıldı. Şekil 5.8 PEG-ICS sorbentlerinin zamana karşı DCM absorpsiyonunu göstermektedir. Grafiğin incelenmesi ile sorbentlerin hepsinin maksimum absorpsiyon değerlerine 10 dakikanın altında ulaştığı saptandı. PEG 4000-ICS sorbenti maksimum absorpsiyona 60 dakikada ulaşsa da kapasitesinin %90'ına 10 dakika gibi kısa bir sürede erişmektedir. Genel olarak sorbentlerin DCM absorpsiyon hızları oldukça yüksektir ve iyi bir sorbent için gerekli olan hızlı absorpsiyon özelliklerini etkili bir şekilde göstermektedir.

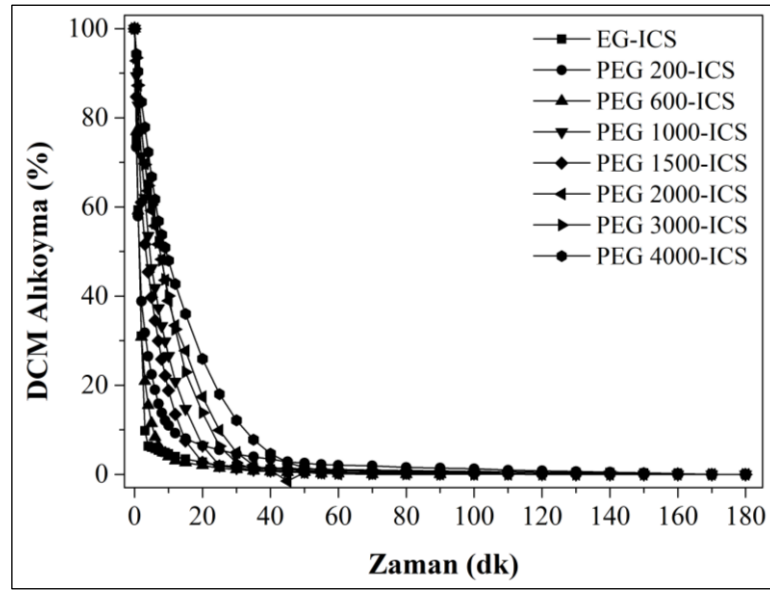


Şekil 5.8: PEG-ICS sorbentlerinin toplu DCM absorpsiyon grafiği.

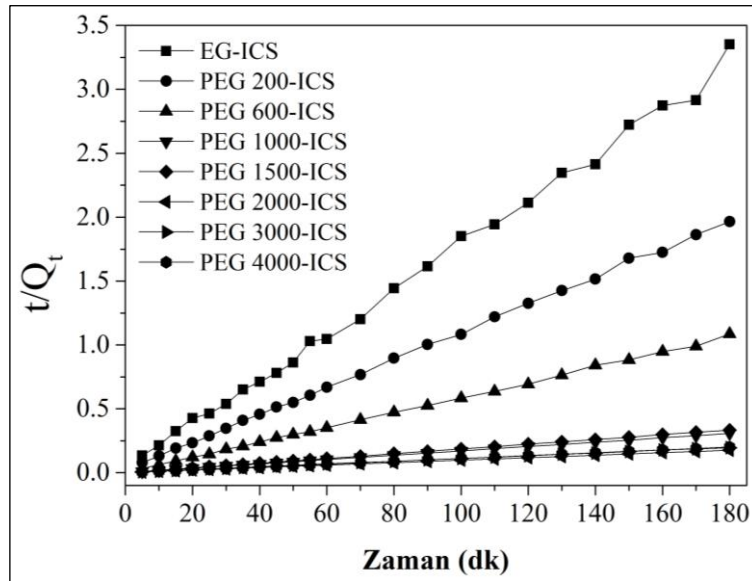
PEG-ICS sorbentlerinin DCM desorpsiyonu oda sıcaklığında incelendi. Desorpsiyon işlemi, sorbentlere herhangi bir dış etki (sıkma, vakum, ekstraksiyon, vb.) uygulanmaksızın sorbentin absorbladığı DCM'yi kendiliğinden desorbe etmesinin zamana karşı incelenmesi ile gerçekleştirildi. Şekil 5.9'daki grafik sorbentlerin DCM desorpsiyonunun zamanla incelenmesini göstermektedir. Grafikten anlaşılabileceği üzere, EG-ICS model sorbenti ve PEG 200-ICS sorbentinin DCM desorpsiyonu çok hızlı bir şekilde 5 dakika gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Sorbentlerin yapısındaki PEG

polimerlerinin molekül ağırlıklarındaki artış desorbsiyonun daha uzun zamanda gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni, sorbentin “*bulky*” yapısının solvent desorbsiyonunun yavaşlamasına neden olmasıdır. Aynı zamanda, yüksek molekül ağırlıklı PEG’ler ile elde edilen sorbentlerin absorbladığı DCM miktarının fazla olması da desorbsiyon süresinin bir miktar uzamasına neden olabilmektedir.

Genel anlamda değerlendirilecek olursa, sorbentlerin laboratuvar ortamındaki DCM desorbsiyon hızları ideal bir sorbentten beklenecek ölçüde yüksektir. Bu sorbentlerin desorbsiyon hızları vakum, sıkma vb. uygulamalarla çok daha fazla hızlandırılabilir.



Şekil 5.9: PEG-ICS sorbentlerinin toplu DCM desorbsiyon grafiği.

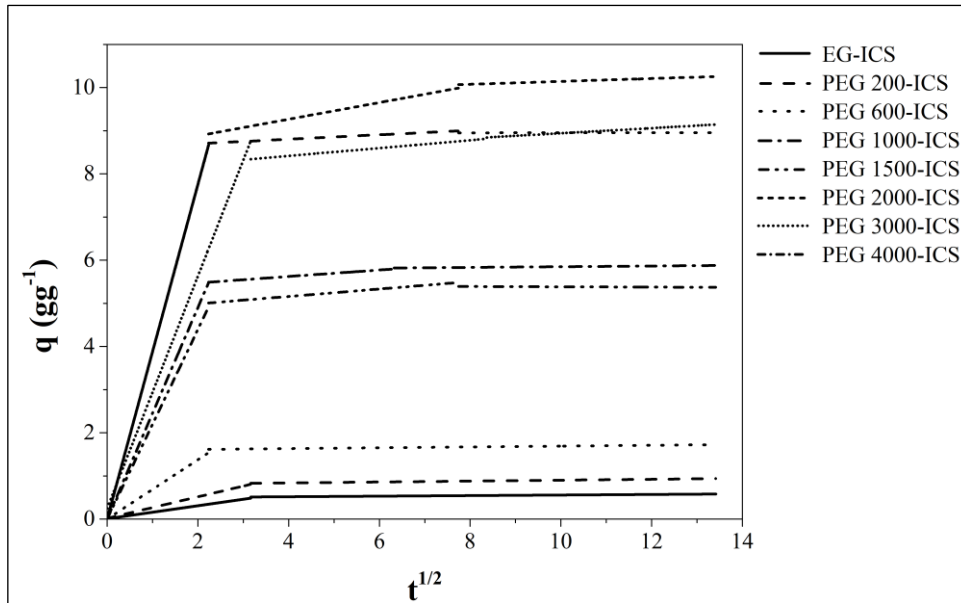


Şekil 5.10: PEG-ICS sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği.

PEG-ICS sorbentlerinin DCM absorpsiyon değerlerinin daha ileri incelenmesiyle Şekil 5.10'daki pseudo kinetik modellemesine ait grafik elde edildi. Zamana karşı çizilen t/Q_t verileri lineer bir doğru vermektedir. Buna göre, PEG-ICS sorbentlerinin absorpsiyon mekanizmasının ikinci dereceden kinetiği izlediği belirlendi. PEG-ICS sorbentlerinin II. dereceden kinetik verileri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: PEG-ICS sorbentlerinin II. dereceden kinetik parametreleri.

Sorbent	k_2 $\times 10^{-3}$	R^2	Q (%) (Teorik)	Q (%) (Deneysel)
EG-ICS	14.233	0.99687	57	55
PEG 200-ICS	5.223	0.99950	93	92
PEG 600-ICS	15.932	0.99922	170	169
PEG1000-ICS	2.535	0.99996	588	580
PEG 1500-ICS	7.601	0.99991	538	534
PEG 2000-ICS	0.492	0.99989	1034	1023
PEG 3000-ICS	0.491	0.99971	917	930
PEG 4000-ICS	0.861	0.99999	893	895



Şekil 5.11: PEG-ICS sorbentleri için partikül içi difüzyon (IPD) eğrileri

Absorpsiyonun (q) zamanın kareköküne karşı çizilen grafiğinden (Şekil 5.11) görüldüğü üzere, sorbentlerin absorpsiyonu en az iki aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşamalarda hızlı gerçekleşen absorpsiyon, diğer aşamalarda yavaşlayarak maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Sorbentlere ait IPD kinetik parametreleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: PEG-ICS sorbentlerine ait IPD kinetik parametreleri.

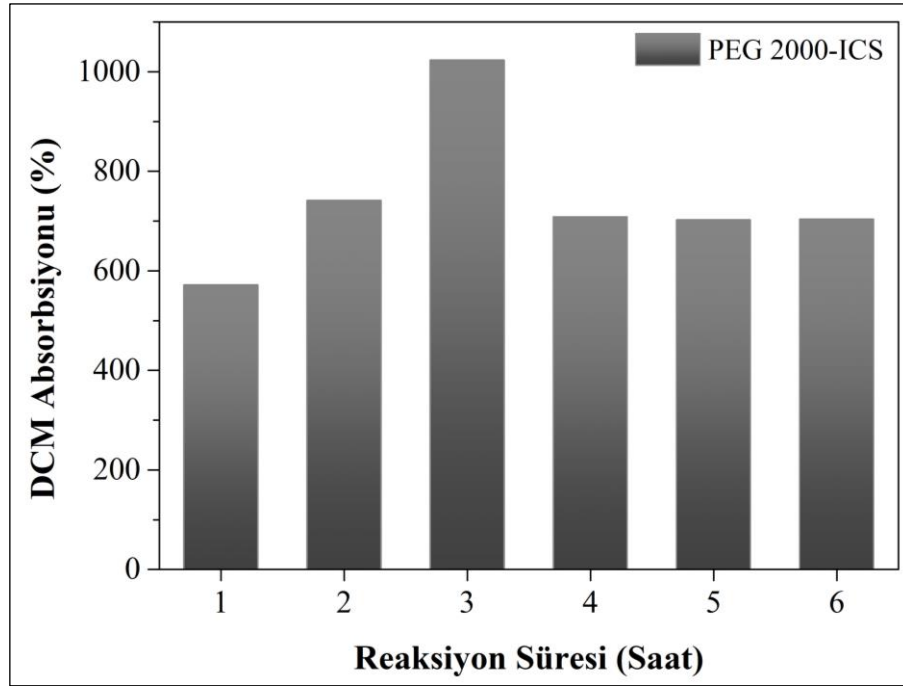
Sorbent	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2
EG-ICS	0.11	0.85	0.02	0.70
PEG 200-ICS	0.25	0.96	0.03	0.71
PEG 600-ICS	0.54	0.86	0.06	0.84
PEG 1000-ICS	1.88	0.85	0.07	0.81
PEG 1500-ICS	1.71	0.86	0.12	0.96
PEG 2000-ICS	3.08	0.89	0.19	0.87
PEG 3000-ICS	2.69	0.94	0.08	0.90
PEG 4000-ICS	2.97	0.84	0.09	0.90

Tablo 5.3: PEG 2000-ICS sorbentinin DCM absorpsiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi.

Sorbent	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)	Çözünür Fraksiyon (%)	Absorpsiyon (%)
PEG 2000-ICS	120	23.3	37	513
	140	15.0	41	736
	160	3.0	48	1023
	180	1.3	77	592
	200	0.5	88	551

PEG esaslı polimerlerin özelliklerine reaksiyon sıcaklığının etkisinin incelenmesi amacıyla farklı reaksiyon sıcaklıklarında sorbentler sentezlenerek solvent absorblama özellikleri incelendi. Bunun için seçilen PEG 2000-ICS sorbenti farklı sıcaklıklarda sentezlendi ve her bir sorbent için DCM absorpsiyon değerleri tespit edildi. Tablo 5.3'te farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen PEG 2000-ICS sorbentine ait deneysel veriler sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artırılması ile sorbentin absorpsiyon kapasitesi de optimum bir noktaya kadar artmaktadır. Sorbent 160°C'de maksimum absorpsiyon göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığının arttırılmaya devam edilmesiyle absorpsiyon değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 180°C'den 200°C'ye çıkarılması absorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında (120 °C ve 140°C) çapraz bağlanma yavaş fakat daha yoğun bir yapıda meydana gelmektedir. Sorbent için optimum çapraz bağlanma oranının yakalandığı reaksiyon sıcaklığı 160°C olarak kaydedildi. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında çapraz bağlanma hızlı gerçekleşmekte ve sorbentin çözünür fraksiyon oranı da artmaktadır. Bu durum reaksiyon ortamındaki monomer veya oligomerlerin reaksiyona giremeyip hızlı oluşan çapraz bağlar arasında

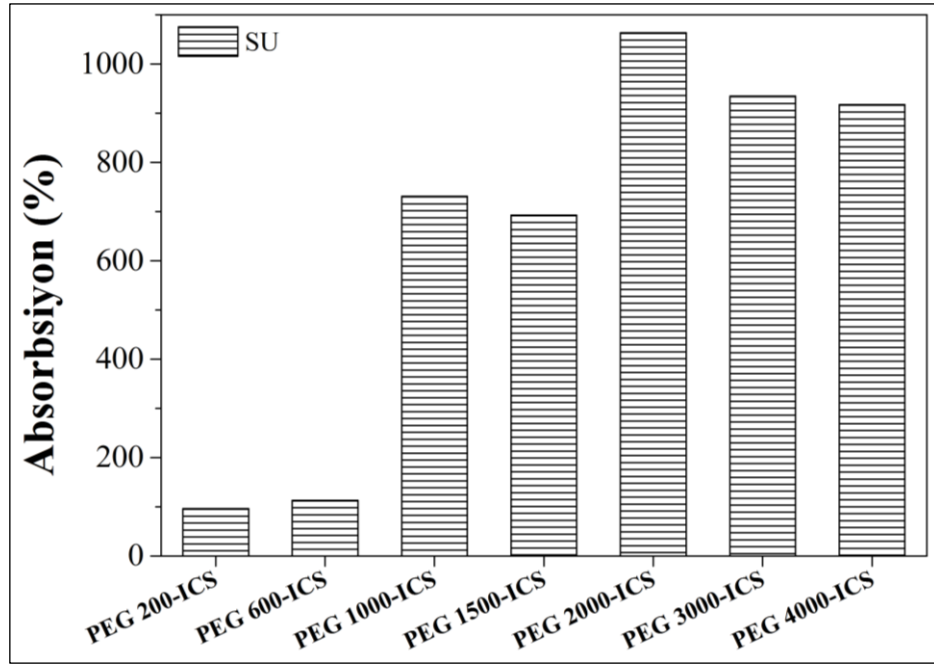
hapolmasına yol açmaktadır. Böylece çözünür fraksiyonlar artarken sorbent uygun çapraz bağlanma oranına ulaşamamakta ve absorbsiyon değerleri düşmektedir.



Şekil 5.12: PEG 2000-ICS sorbentinin DCM absorbsiyonuna reaksiyon süresinin etkisi.

PEG 2000-ICS sorbenti, PEG-ICS serisi sorbentler içinde en yüksek absorbsiyon değerlerine sahip sorbent olarak reaksiyon süresinin absorbsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin incelenmesi deneylerinde kullanıldı. Sorbentin sentezi optimum reaksiyon sıcaklığı olan 160°C’de gerçekleştirildi. Diğer bütün parametrelerin sabit tutulduğu reaksiyon ortamında 1’den 6 saate kadar olan reaksiyon süreleri seçildi ve elde edilen sorbentlere absorbsiyon testleri uygulandı. Elde edilen veriler Şekil 5.12’de gösterilmektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere, reaksiyon süresinin artması ile sorbentin absorbsiyon kapasitesi belirli bir noktaya kadar artmakta ve bu noktadan sonra azalmaktadır. Reaksiyon süresinin daha da arttırılması absorbsiyon kapasitesi üzerinde herhangi bir değişime sebep olmamaktadır. Kısa reaksiyon süreleri sorbentin yeterli ölçüde çapraz bağlanmasını kısıtlamakta ve absorbsiyon değerlerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Reaksiyon süresinin 3 saat olduğu durumda sorbent en uygun çapraz bağlı yapıya ulaşmış ve maksimum absorbsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Reaksiyon süresinin daha da arttırılması ileri çapraz bağlanma reaksiyonlarına dolayısı ile yoğun çapraz bağlı yapılara sebep olmaktadır. Sorbent ağ yapısı içerisine solvent difüzyonunu zorlaştıran bu durum absorbsiyon kapasitesini de düşürmektedir.

Reaksiyon süresinin daha da arttırılması sorbentin çapraz bağ yoğunluğu üzerinde daha fazla değişime sebep olmamıştır ve absorbsiyon değerleri sabit kalmıştır.



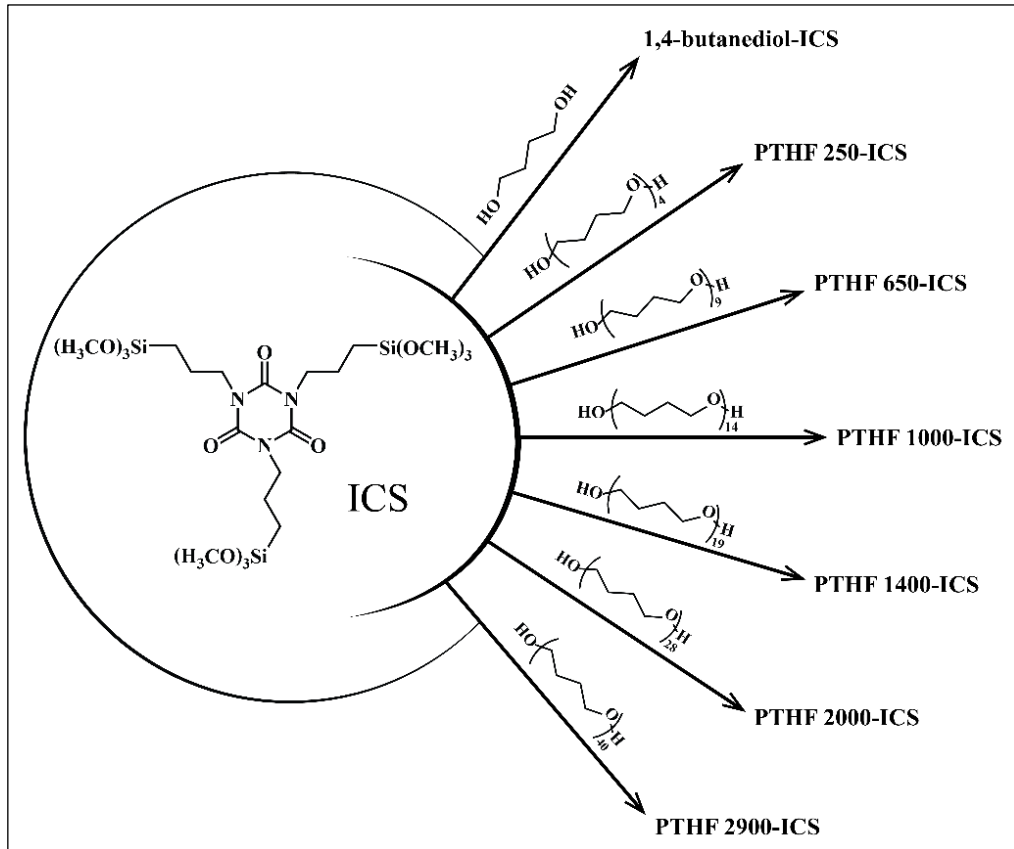
Şekil 5.13: PEG-ICS sorbentlerinin destile su absorbsiyon grafiği.

PEG-ICS sorbentleri yapısındaki PEG polimerleri dolayısıyla suyu da seven bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, bu sorbentlerin su absorbsiyon değerleri de tespit edildi. Sorbentlerin Şekil 5.13'teki grafiğine göre organik solventlerdeki absorbsiyon trendine benzer bir şekilde su absorbsiyon değerleri de sorbent yapısındaki PEG'in molekül ağırlığı arttıkça artmaktadır. Bir başka deyişle, yapıdaki suyu seven PEG kısımlarının artması ile su absorbsiyonu artmaktadır. Yine organik solventlerdeki absorbsiyon davranışlarına benzer bir şekilde, su absorbsiyon değerleri PEG 2000-ICS sorbentinden sonra bir miktar düşüşe geçmektedir. Sorbent yapısındaki PEG miktarının artmasına rağmen gerçekleşen bu düşüş, sorbentlerin yüksek molekül ağırlıklarındaki “bulky” yapısının sıvı geçişini azaltmasına bağlanabilir. PEG-ICS sorbentleri organik solventler içerisinde herhangi bir çözünme göstermezken, saf su içerisinde belirli süreler sonunda bozulmaktadırlar. Bu bozunma süreleri sırasıyla PEG 200-ICS ve PEG 600-ICS için 1 saat, PEG 1000-ICS için 13 saat, PEG 1500-ICS için 11 saat, PEG 2000-ICS için 16 saat, PEG 3000-ICS için 15 saat ve PEG 4000-ICS için 19 saat olarak bulundu. Ayrıca sorbentlerin toluen/saf su (1:1) karışımında gerçekleştirilen absorbsiyon verilerine göre yapıdaki PEG polimerlerinin molekül ağırlıklarının değişmesine bağlı olarak maksimum absorbsiyonun %36-48'lik bir

kısmı toluen, %52-64'lük bir kısmı ise saf su olarak bulundu. Genel olarak bir değerlendirme yapılırsa, sorbentlerin organik sıvı-su sistemlerindeki organik sıvı ve su absorpsiyonları neredeyse yarı yarıya gerçekleşmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak, PEG-ICS esaslı sorbentler hem organik sıvılarda hem de su ortamında absorpsiyon gösterebilen amfifilik yapılar olarak ortaya çıkmaktadır. Sentezlenen sorbentler, bahsedilen absorpsiyon ve sudaki bozunma özellikleri sebebiyle medikal uygulamalar için ilaç salınım sistemlerinde kullanılabilecek iyi birer aday konumuna sahiptirler.

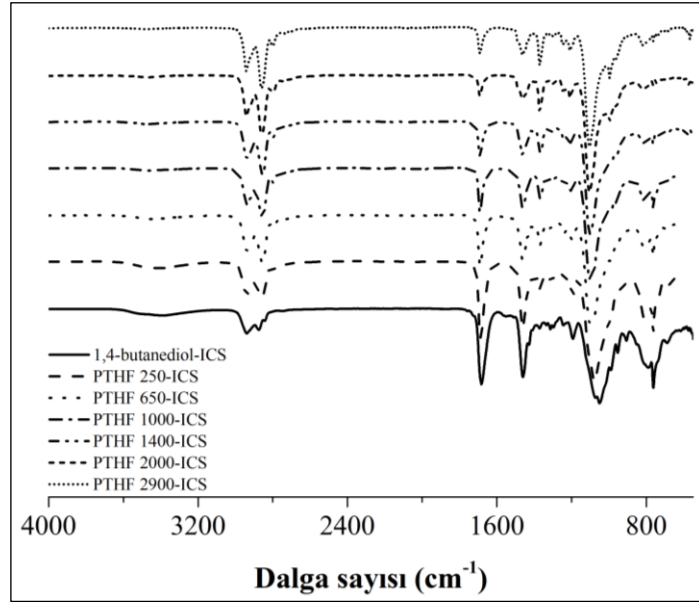
5.2. PTHF-ICS Serisi Sorbentler

Şekil 5.14'de PTHF-ICS serisi sorbentlerin genel reaksiyon şeması verilmektedir. Farklı molekül ağırlıklarındaki PTHF'ler ile ICS'nin çapraz bağlanması ile sorbentler sentezlendi. 1,4-bütandiol-ICS sorbenti düşük molekül ağırlıklı 1,4-bütandiol monomerinden yola çıkılarak model sorbent olarak sentezlendi. Sorbentlerin yapısal ve termal karakterizasyonları FTIR, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR, TGA ve DSC ile gerçekleştirildi.



Şekil 5.14: PTHF-ICS esaslı sorbentlerin genel reaksiyon şeması.

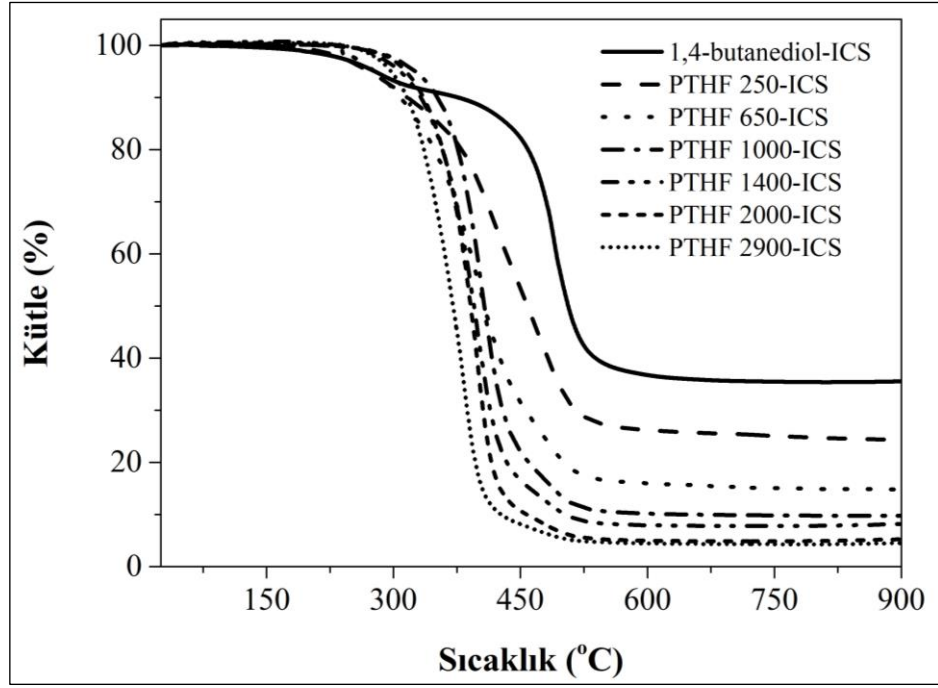
PTHF-ICS sorbentlerinin toplu FTIR spektrumu Şekil 5.15’de verilmektedir. Spektrumdan elde edilen pikler sorbentlerin beklenen yapısını desteklemektedir. Özellikle 1685 cm^{-1} bölgesindeki ICS’den kaynaklanan keskin karbonil piki ve yine ICS çapraz bağlayıcı ajanından gelen 1090 cm^{-1} civarındaki Si-O gerilmeleri çapraz bağlayıcı ajanın başarıyla yapıya katıldığını göstermektedir. Sorbentlerin uç gruplarında ise en az bir tane hidroksil grubu varlığı gözlenmektedir.



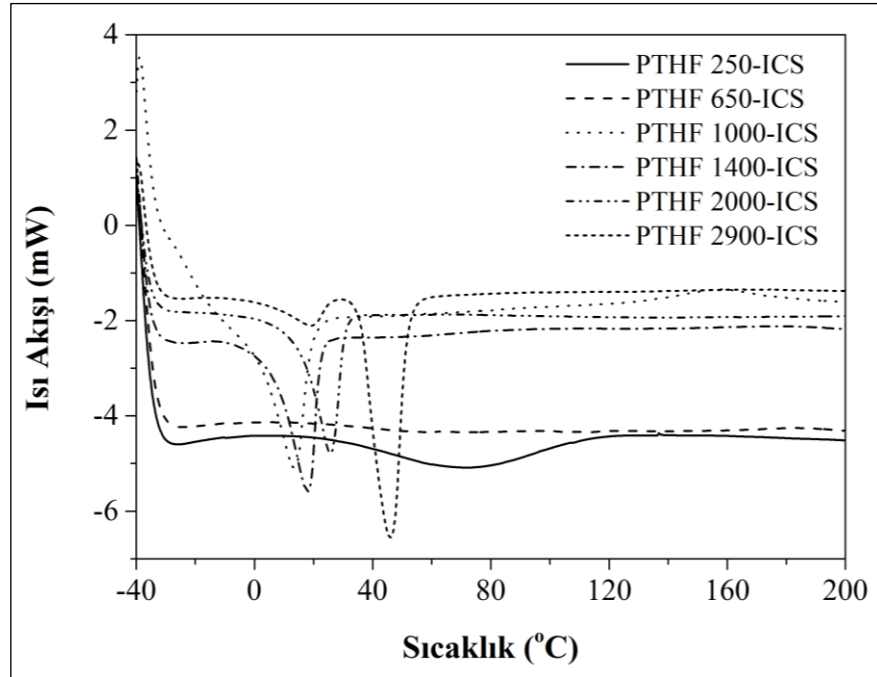
Şekil 5.15: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu FTIR spektrumu.

Sorbentlerin toplu TGA termogramları Şekil 5.16’da verilmektedir. Termograma göre sentezlenen tüm sorbentlerin 250°C ’ye kadar yapısında herhangi bir termal değişim gözlenmemektedir. Sorbentlerin yapısındaki PTHF polimerlerinin molekül ağırlığı arttıkça yapıya giren çapraz bağlayıcı oranı düşmektedir. Buna göre, en yoğun çapraz bağ oranı 1,4-bütandiol-ICS sorbentinde ortaya çıkmaktadır. Yoğun çapraz bağ oranı sorbent yapısının daha sert olmasına neden olmakta ve yapı içerisine solvent girişini zorlaştırmaktadır. Bu açıdan çapraz bağ yoğunluğunun düşük gözlemlendiği yüksek molekül ağırlıklı PTHF’ler içeren sorbentlerin absorpsiyonu daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Şekil 5.17’de verilen sorbentlerin toplu DSC termogramı incelendiğinde PTHF 250-ICS ve PTHF 650-ICS sorbentleri herhangi bir erime ya da camsı geçiş sıcaklığı göstermemektedir. Sorbent yapılarındaki PTHF’lerin zincir uzunluklarının artması ile sorbent yapılarında PTHF’lerden kaynaklanan kristalin erime sıcaklıkları gözlenmektedir.

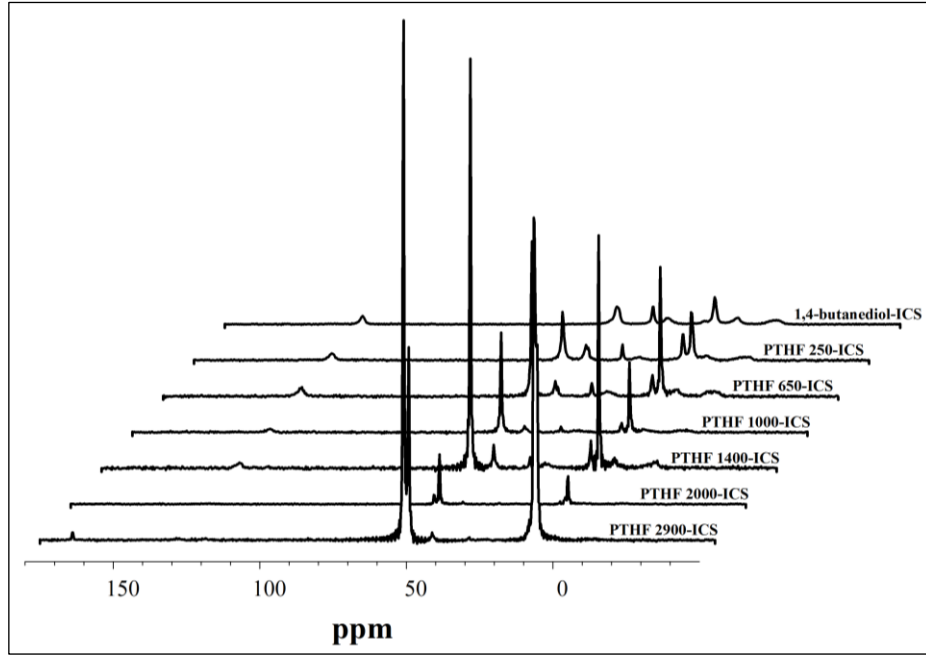


Şekil 5.16: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu TGA termogramı.



Şekil 5.17: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DSC termogramı.

PTHF-ICS sorbentlerinin Şekil 5.18'deki katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumları incelendiğinde, ICS'nin sorbent yapısına girdiği 130 ppm civarındaki piklerden anlaşılmaktadır. 46 ppm civarındaki Si-O-C karbonlarına ait pikler ile PTHF polimerine ait 54, ve 11 ppm bölgesindeki pikler PTHF ve ICS'nin çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştiğini ispatlamaktadır.

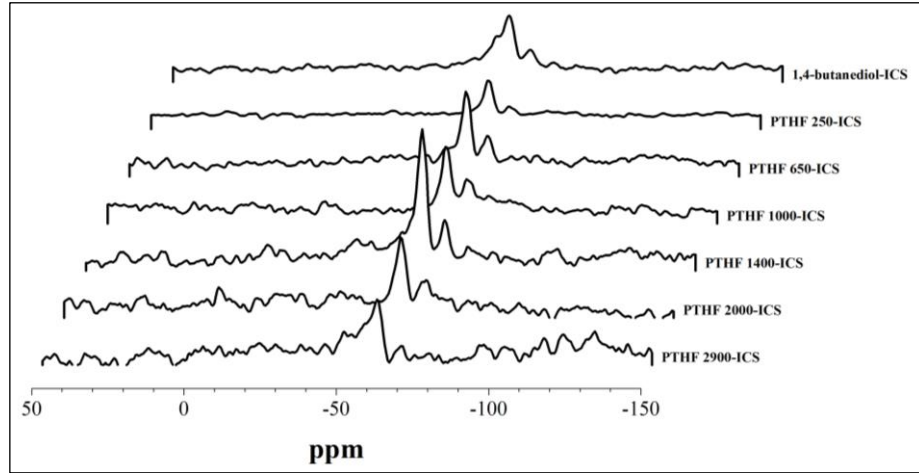


Şekil 5.18: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

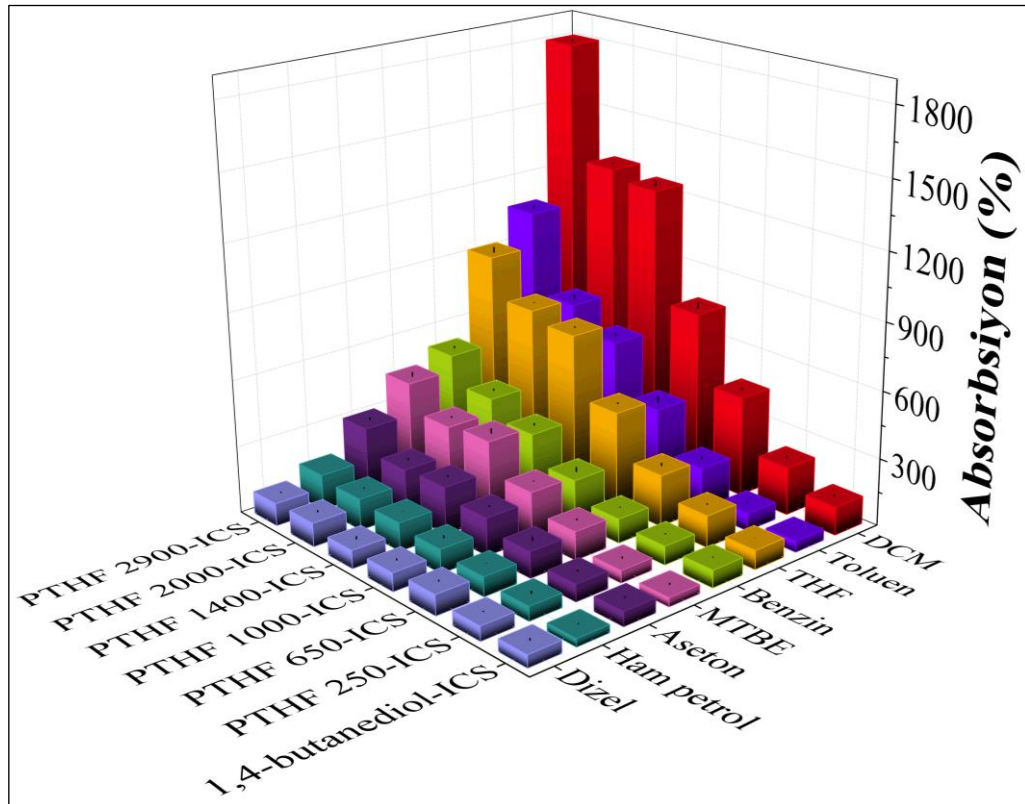
PTHF-ICS sorbentlerinin sentezinin başarıyla gerçekleştiği, Şekil 5.19’da verilen toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda Si atomlarına ait piklerin (60 ppm bölgesi) varlığıyla da desteklenmektedir.

PTHF-ICS sorbentlerinin farklı organik sıvılar içerisindeki absorpsiyon değerleri Şekil 5.20’deki grafikte topluca gösterilmektedir. Grafikteki absorpsiyon değerleri incelendiğinde model sorbentin (1,4-bütandiol-ICS) beklenildiği gibi diğer sorbentlere oranla daha düşük absorpsiyon değerleri gösterdiği belirlenmiştir. Sorbent yapısında yüksek molekül ağırlıklı polimerlere nazaran küçük molekül ağırlıklarına sahip monomerler kullanıldığında çapraz bağlanma noktaları arasındaki mesafe azalmakta ve çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Çapraz bağ oranının yüksek olduğu ağ yapılar solvent geçişini zorlaştırmakta ve düşük absorpsiyon oranlarına sebep olmaktadır. Sorbent yapısında polimerlerin, yani yüksek molekül ağırlıklı makromonomerlerin kullanılmasıyla solvent absorpsiyon derecesi artmaktadır. Sorbent eldesinde kullanılan PTHF polimerlerinin molekül ağırlığı, bir başka deyişle zincir uzunluğu arttırıldıkça sorbentlerin absorpsiyon derecesi de artış göstermektedir. Sorbent yapısındaki polimer zincirlerinin uzunluğunun arttırılması sorbent gözeneklerinin hacmini, dolayısıyla solvent moleküllerinin yerleşeceği alanların hacmini arttırmakta ve sorbentin absorpsiyon kapasitesini yukarılara doğru çekmektedir. Sorbentlerin absorpsiyon testleri sonucunda en yüksek absorpsiyon kapasitesi PTHF 2900-ICS sorbentine aittir. Absorpsiyon değerleri sadece sorbent

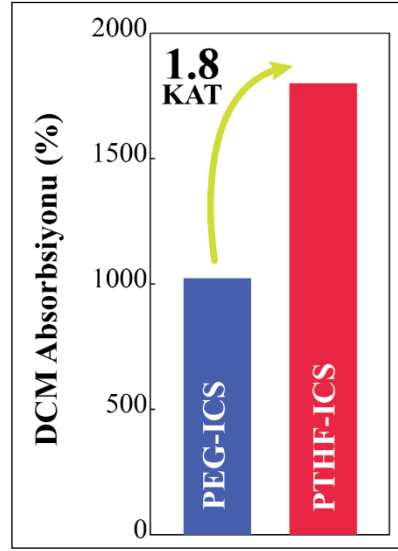
yapısına bağıl değıl aynı zamanda absorblanan solventin özelliklerine göre de değışmektedir. Viskozitesi düşük, uçucu olan organik sıvıların (DCM, THF, vb.) absorbsiyon değıerleri daha yüksek olurken, viskozitesi daha yüksek sıvılar (Ham petrol, dizel, vb.) söz konusu olduğıunda absorbsiyon değıerleri daha aşığı değıerlerde seyretmektedir. Viskozitesi yüksek sıvıların sorbent içine difüzyonunun zor olması sorbentin absorbsiyon değıerlerini negatif yönde etkilemektedir.



Şekil 5.19: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.



Şekil 5.20: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu absorbsiyon grafiğı.



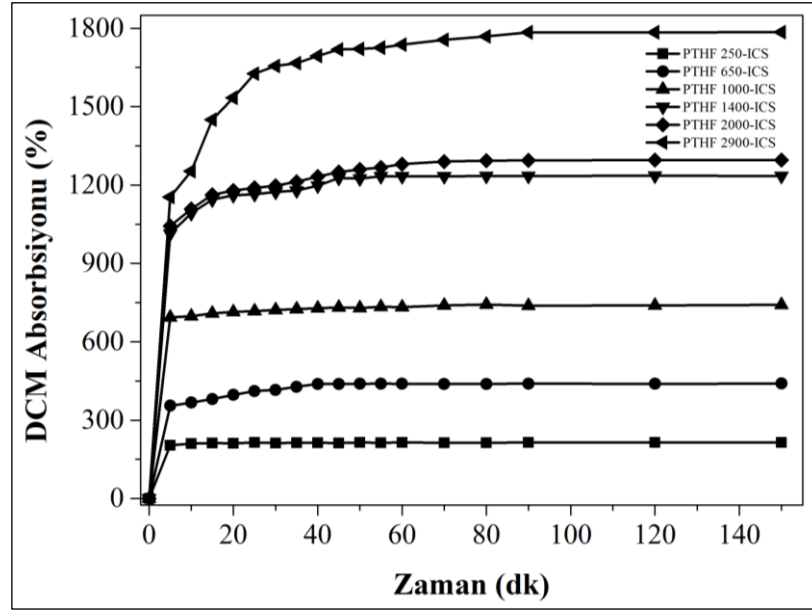
Şekil 5.21: PTHF-ICS VE PEG-ICS sorbentlerinin karşılaştırılması.

Bu kısımda sentezlenen PTHF-ICS esaslı sorbentlerin absorpsiyon değerleri, PEG-ICS serisindeki sorbentlere göre oldukça yüksektir. Şekil 5.21’de PTHF-ICS sorbentlerinin PEG-ICS sorbentleri ile karşılaştırılması verilmektedir. PEG-ICS serisinin kapasitesi en yüksek sorbenti ile PTHF-ICS serisinin kapasitesi en yüksek sorbenti DCM absorpsiyonlarına göre karşılaştırıldı. PTHF-ICS esaslı sorbentin kapasitesinin PEG-ICS esaslı sorbente göre 1.8 katlık bir artışla daha yüksek seviyelere çıktığı tespit edildi. PTHF-ICS serisinin eldesinde kullanılan PTHF polimerleri PTHF-ICS sorbentlerinin absorpsiyon yeteneklerini çok yukarılara taşımıştır. PTHF polimerlerinin PEG polimerlerine göre gösterdiği üstün hidrofobik özellikler bu sorbentlerin organik sıvılara karşı ilgisini önemli bir şekilde arttırmıştır.

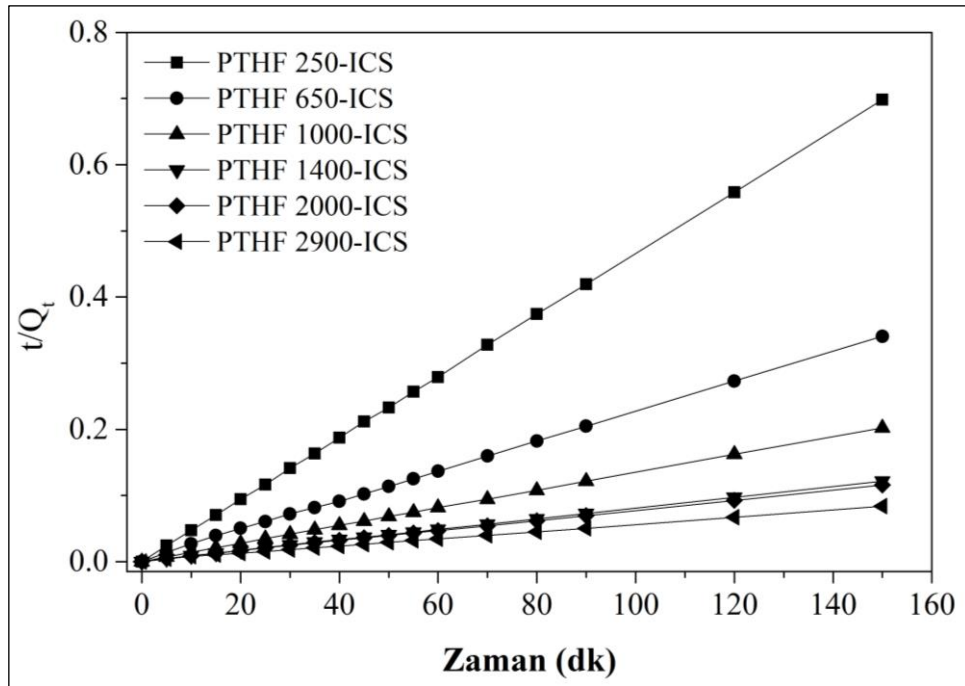
PTHF-ICS sorbentleri en fazla absorpsiyonu DCM içerisinde göstermiştir. Sorbentlerin DCM absorpsiyonu zamana karşı incelenmiş ve doygunluğa ulaştıkları nokta kinetik çalışmaları ile belirlenmiştir. Şekil 5.22’de PTHF-ICS sorbentlerinin DCM absorpsiyon grafiği verilmektedir. Grafikteki veriler ışığında, PTHF 250-ICS, PTHF 650-ICS ve PTHF 1000-ICS sorbentlerinin maksimum absorpsiyona ulaşması 10 dakikanın altında gerçekleşmektedir. PTHF makromonomerlerinin zincir uzunluklarının artması ile sorbentlerin maksimum kapasitelerine ulaşması biraz daha zaman almaktadır. Fakat yine de 20 dakikada sorbentler maksimum absorpsiyon derecelerine oldukça yaklaşmaktadırlar. PTHF 2900-ICS sorbenti tüm sorbentler içinde en yüksek absorpsiyon (1g sorbent başına yaklaşık 19g DCM absorblamaktadır.) gösteren sorbenttir. Bu sorbent kapasitesinin yaklaşık %80’ine 10 dakika gibi kısa bir sürede ulaşmaktadır. Solvent difüzyonunun sorbentin iç

kısımlarına kadar ulaşması sorbentin sahip olduğu uzun polimer zincirleri nedeniyle daha fazla bir zamana ihtiyaç duymaktadır.

Şekil 5.23'te PTHF-ICS sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği verilmektedir. Grafikte elde edilen her bir sorbente ait doğrusal çizgiler absorpsiyon mekanizmasının ikinci dereceden kinetiği izlediğini göstermektedir. Sorbentlere ait II. dereceden kinetik parametreler Tablo 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.22: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DCM absorpsiyonu.



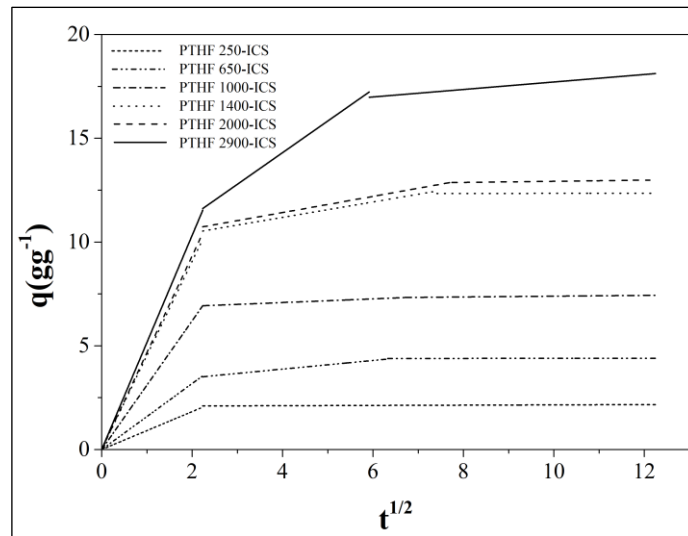
Şekil 5.23: PTHF-ICS sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği.

Tablo 5.4: PTHF-ICS sorbentlerine ait II. dereceden kinetik parametreler.

Sorbent	k_2 $\times 10^{-4}$	R^2	^aQ (%) (Teorik)	^aQ (%) (Deneysel)
PTHF 250-ICS	212	0.99998	217	213
PTHF 650-ICS	13.3	0.99967	500	445
PTHF 1000-ICS	2.0	0.99995	746	745
PTHF 1400-ICS	6.8	0.99982	1248	1240
PTHF 2000-ICS	4.0	0.99966	1314	1287
PTHF 2900-ICS	1.8	0.99945	1826	1800

^aDCM'deki maksimum absorbsiyon

PTHF-ICS sorbentlerinin IPD eğrileri Şekil 5.24'deki grafikte gösterilmiştir. Absorbsiyonun (q) zamanın kareköküne karşı çizilen grafik en az iki eğriden oluşmaktadır. Bu durumda, PTHF-ICS sorbentlerinin absorbsiyonu en az iki aşamada gerçekleşmektedir. Solvent difüzyonu ilk aşamada çok hızlı gerçekleşmekte ve diğer aşamalarda difüzyon hızı azalarak sorbent maksimum kapasitesine ulaşmaktadır. PTHF-ICS sorbentlerinin IPD kinetik parametreleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

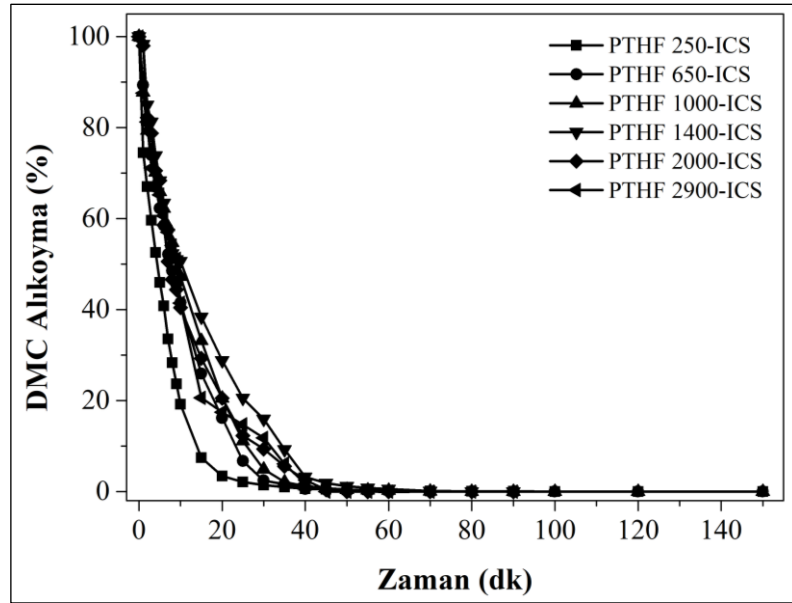


Şekil 5.24: PTHF-ICS sorbentleri için partikül içi difüzyon (IPD) eğrileri

Tablo 5.5: PTHF-ICS sorbentlerine ait IPD kinetik parametreleri

Sorbent	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2
PTHF 250-ICS	0.71	0.86	0.01	0.44
PTHF 650-ICS	1.24	0.87	0.21	0.99
PTHF 1000-ICS	1.55	0.84	0.09	0.99
PTHF 1400-ICS	3.65	0.90	0.40	0.88
PTHF 2000-ICS	3.72	0.89	0.39	0.96
PTHF 2900-ICS	4.18	0.91	0.92	0.83

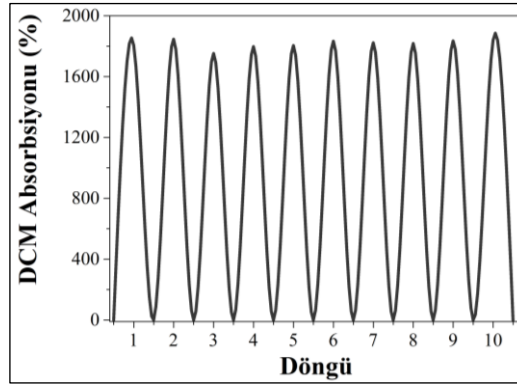
PTHF-ICS sorbentlerinin DCM desorbsiyon kinetikleri sorbentlerin absorbladıkları DCM'yi oda koşullarında, sorbent üzerine herhangi bir dış kuvvet uygulamaksızın geri bırakması esasına dayanarak çalışıldı. Şekil 5.25'te PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DCM desorbsiyon grafiği verilmektedir. Tüm sorbentler oldukça hızlı bir şekilde absorblanan DCM'yi desorbe etmişlerdir. Düşük molekül ağırlıklı sorbentlerin DCM desorbsiyonu genel olarak daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Sorbentlerin yüksek molekül ağırlıklı PTHF'ler kullanılmasıyla elde edilen daha yoğun ve “bulky” yapısı DCM desorbsiyon süresinin uzamasına neden olmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu daha yüksek olan düşük molekül ağırlıklı PTHF'lerin kullanıldığı sorbentlerden (PTHF250-ICS gibi) DCM salınımı 20 dakika gibi daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar, sorbentlerin kendiliğinden gerçekleştirdiği DCM desorbsiyon sonuçlarıdır. Sorbentlere uygulanacak vakum, sıkma vb. ekstra bir kuvvetle desorbsiyon sürelerinin çok daha kısılması muhtemel gözükmemektedir.



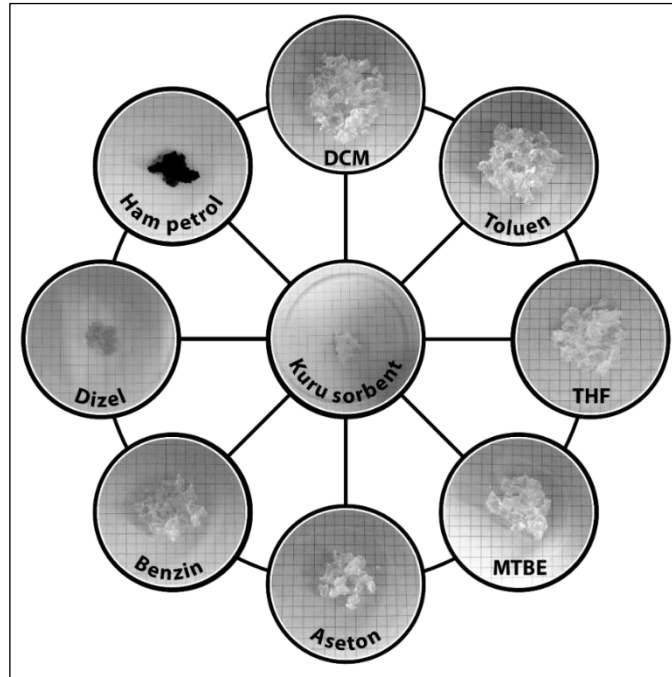
Şekil 5.25: PTHF-ICS sorbentlerinin toplu DCM desorbsiyonu.

Şekil 5.26'da PTHF-ICS serisi içindeki en yüksek solvent absorbsiyon kapasitesine sahip sorbent olan PTHF 2900-ICS sorbentinin yeniden kullanım grafiği verilmektedir. Sorbentin yeniden kullanımı şu şekilde gerçekleştirildi: kuru tartımı bilinen sorbent DCM içerisinde daldırılarak maksimum absorbsiyona ulaşması beklendi. Daha sonra denge absorbsiyon seviyesine ulaşmış sorbentin oda koşullarında desorbsiyon testlerindeki aynı yöntem ile absorbladığı DCM'yi tamamen desorbe etmesi sağlandı. Böylelikle sorbent için bir tane absorbsiyon-desorbsiyon döngüsü

tamamlandı. Absorbsiyon-desorbsiyon döngüsü 10 defa tekrar edildi ve elde edilen veriler grafiğe geçirildi. Deneysel veriler PTHF 2900-ICS sorbentinin en az 10 defa kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmaksızın kullanılabileceğini göstermektedir. Sorbentin yeniden kullanım özellikleri sorbentin etkinliğini ekonomik olarak bir adım öne çıkarmaktadır.



Şekil 5.26: PTHF 2900-ICS sorbentinin yeniden kullanım grafiği.

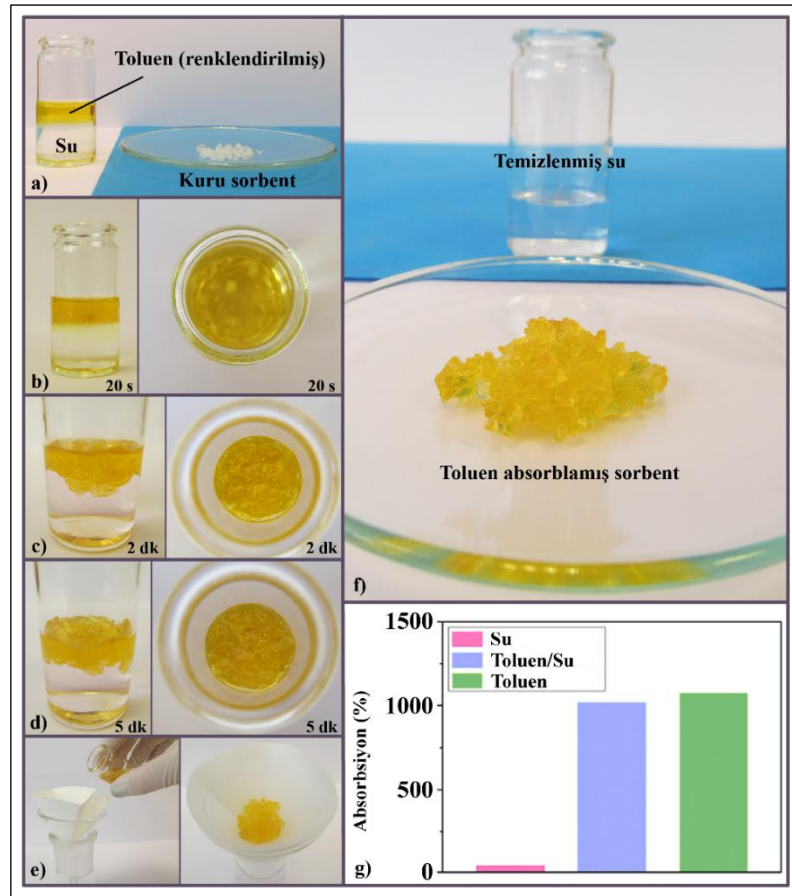


Şekil 5.27: PTHF 2900-ICS sorbentinin farklı solventlerdeki absorpsiyonlarına ait fotoğraflar.

PTHF 2900-ICS sorbentinin farklı solventlerde gösterdiği absorpsiyon özellikleri Şekil 5.27’de fotoğraflanmıştır. Elde edilen fotoğraflarda absorpsiyondan sonraki sorbent hacminin sorbentin kuru hacminden daha fazla olduğu görülmektedir. Absorpsiyon sonrasında sorbentteki hacim değişimini görsel olarak gösteren bu

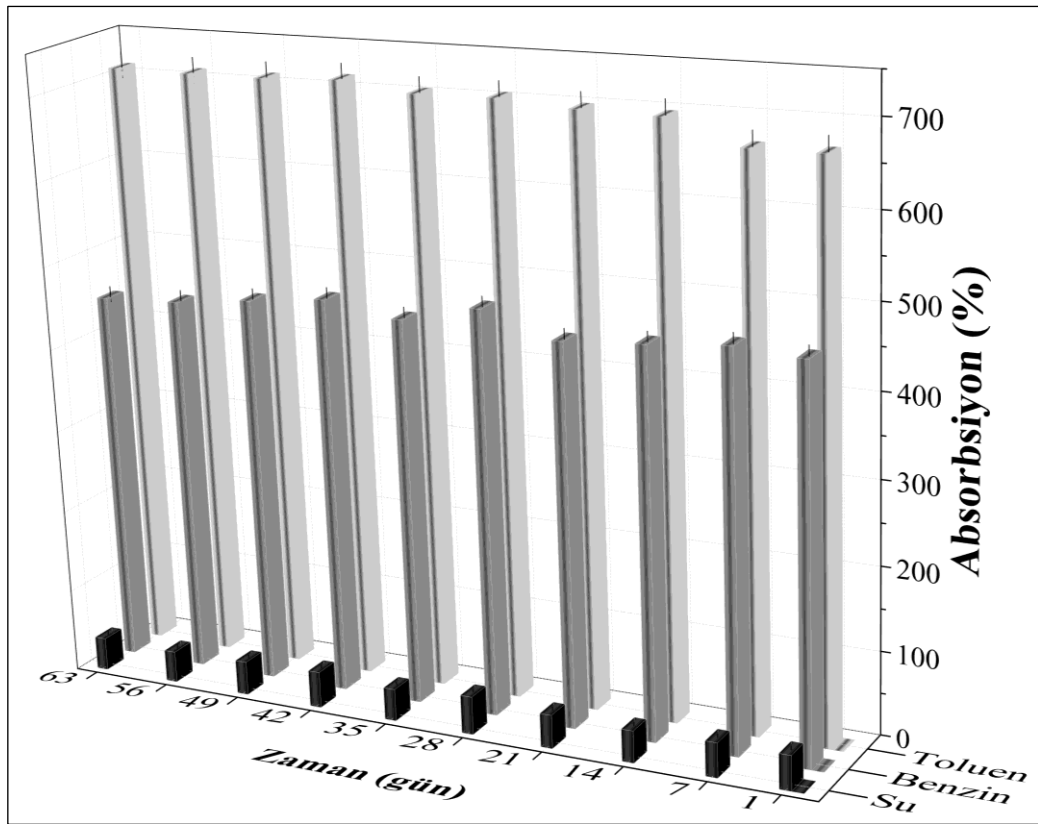
fotoğraflar ayrıca sorbentin farklı organik sıvıları absorblama yüzdelere bağlı olarak şişme hacimleri de farklı olmaktadır.

Şekil 5.28'deki fotoğraflar PTHF 2900-ICS sorbentinin toluen-su karışımından toluen absorpsiyonunu göstermektedir. Sorbentin etkinliğini göstermek için yer verilen bu fotoğraflar incelendiğinde sorbent su yüzeyinden tolueni hızlı bir şekilde absorblayabilmektedir. Daha sonra basit bir süzme işlemi ile su ve toluen absorblamış sorbent birbirinden kolayca ayrılmaktadır. Şekil 5.28'de verilen grafikte de görüleceği üzere sorbent suyla etkileşmemekte ve sadece tolueni absorblamaktadır. Sorbentin saf toluen için göstermiş olduğu absorpsiyon kapasitesi toluen-su karışımında da aynı değerlere ulaşmaktadır. PTHF 2900-ICS sorbenti su üzerinden tolueni seçici bir şekilde başarıyla ayırabilmektedir ve ortamdaki suyun varlığı sorbentin kapasitesinde bir değişime sebep olmamaktadır.



Şekil 5.28: PTHF 2900-ICS sorbentinin su üzerinden toluen absorpsiyonu, a) toluen-su karışımı ve kuru sorbent, b) PTHF 2900-ICS sorbentinin 20 saniyedeki toluen absorpsiyonu, c) PTHF 2900-ICS sorbentinin 2 dakikadaki toluen absorpsiyonu, d) PTHF 2900-ICS sorbentinin 5 dakikadaki toluen absorpsiyonu, e) Basit süzme işlemi ile su-toluen ayrımı, f) Ayrılmış su ve toluen absorblamış sorbent, g) PTHF 2900-ICS sorbentinin su, toluen/su ve toluen kapasitesi.

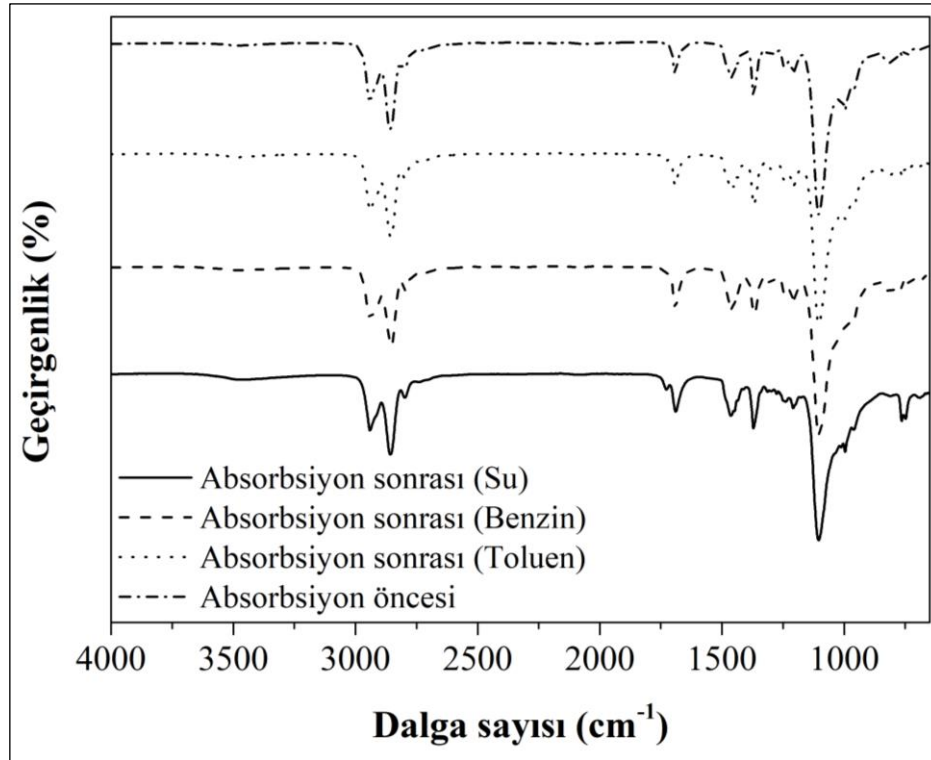
PTHF 2000-ICS sorbenti su, benzin ve toluen ile uzun süre etkileştirilerek kapasitelerinde herhangi bir değişim olup olmadığı incelendi. PTHF 2000-ICS sorbentinin Şekil 5.29'daki absorpsiyon grafiği incelendiğinde sorbentin 2 ay boyunca (63 gün) absorpsiyon kapasitelerinde ihmal edilebilir farklılıklar dışında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Sorbentin su alma kapasitesi çok düşüktür (maksimum %50) ve bu bir absorpsiyondan çok ıslanma faktörü olarak değerlendirilebilir. Elde edilen verilere göre sorbentin hidrofobik yapısı nedeniyle su iç kısımlara difüzlennmemiştir. Bu veriler ışığında sorbentin en az 2 ay gibi bir süre ile kapasitelerinde bir değişim olmaksızın kullanılabileceği öngörülmektedir.



Şekil 5.29: PTHF 2000-ICS sorbentinin su ve organik sıvılar içerisindeki dayanımı.

PTHF 2000-ICS sorbentinin 2 aylık süre sonunda yapısında herhangi bir değişimin olup olmadığı absorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen FTIR spektrumları ile incelendi. Şekil 5.30 PTHF 2000-ICS sorbentinin 63 günlük su, benzin ve toluende absorpsiyon denemelerinden öncesi ve sonrasına ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Sorbentin absorpsiyon testinden önceki FTIR spektrumları ile 63 gün süren absorpsiyon testinden sonraki FTIR spektrumları arasında bir farklılık göze çarpmamaktadır. Buna göre, sorbent yapısal dayanımını en az 63 gün süreli bir

absorbsiyon testi için koruyabilmektedir. Bu uzun süre dahilinde sorbentin herhangi bir hidrolize uğramaması sorbentin etkinliğine artı bir değer katmaktadır.

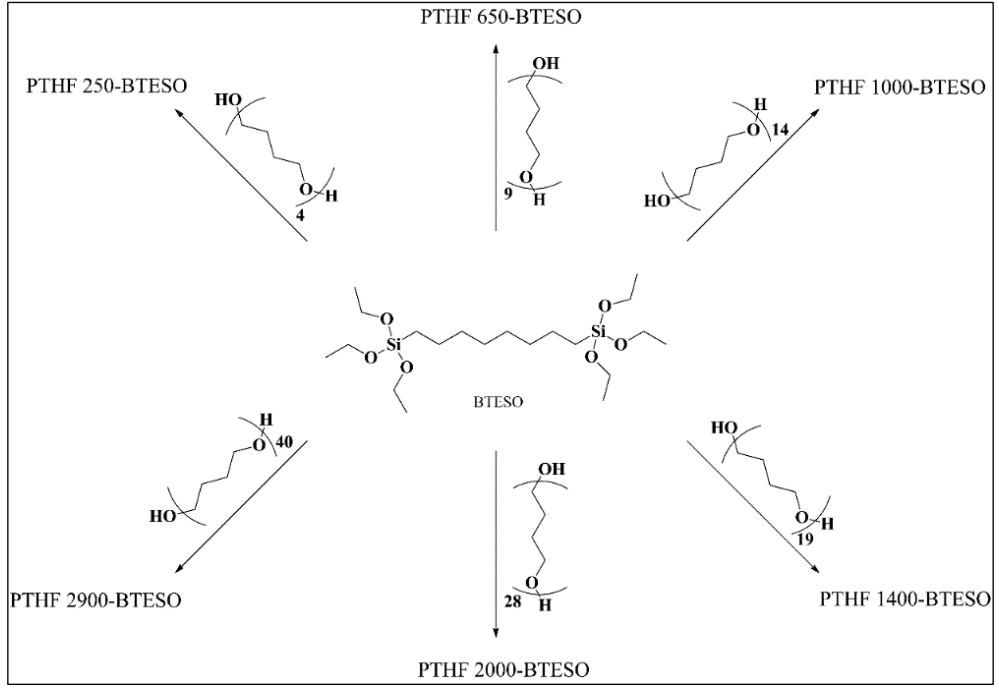


Şekil 5.30: PTHF 2000-ICS sorbentinin su ve organik sıvılardaki uzun süreli dayanım testleri öncesi ve sonrası için FTIR spektrumları.

5.3. PTHF-BTESO Serisi Sorbentler

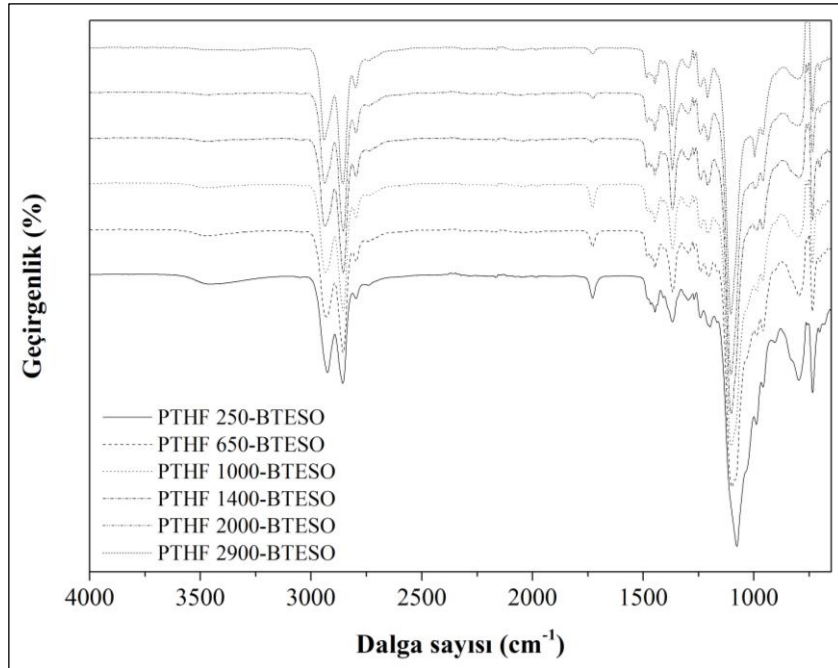
PTHF-BTESO serisi sorbentler, farklı molekül ağırlıklarındaki altı farklı PTHF polimerinin BTESO çapraz bağlayıcı ajanı ile polikondenzasyonundan sentezlendi. Şekil 5.31’de PTHF-BTESO sorbentlerinin genel reaksiyon şeması verilmektedir. Tezin bu serisinde, iki tane trietoksisilan grubunun sekiz karbonlu alifatik bir zincirle birbirine bağlanmasından oluşan farklı bir çapraz bağlayıcı tercih edildi. Çapraz bağlayıcının yapısındaki sekiz karbonlu alifatik zincirin hidrofobik etkisinin sorbentlerde meydana getirdiği değişimler incelendi. Ayrıca, BTESO çapraz bağlayıcısı ICS çapraz bağlayıcı ajana göre daha az sayıda (BTESO-6 fonksiyonlu, ICS-9 fonksiyonlu) çapraz bağlanma noktası içerdiğinden dolayı sorbent yapısının çapraz bağ yoğunluğunun azaltılması ve akabinde solvent absorpsiyonunda artış sağlanması planlandı.

Elde edilen sorbentlerin yapısal karakterizasyonları ve ısı karşısındaki davranışları FTIR, ¹³C ve ²⁹Si CPMAS NMR, TGA ve DSC ile aydınlatıldı.

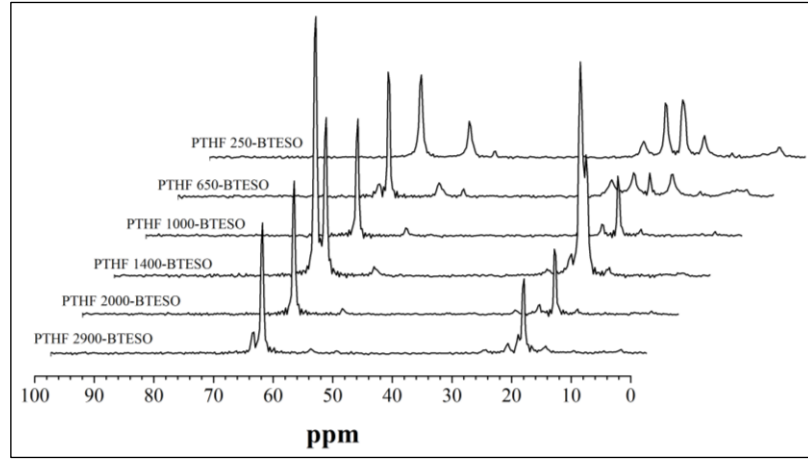


Şekil 5.31: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin genel reaksiyon şeması.

Şekil 5.32’de PTHF-BTESO sorbentlerine ait toplu FTIR spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, sorbent yapısındaki uç hidroksil grupları $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülürken, alifatik karbonlara ait gerilmeler $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. 1100 cm^{-1} ’de görülen karakteristik Si-O piki sorbent ağ yapısının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

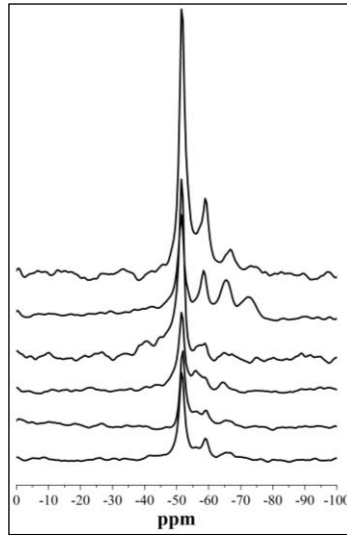


Şekil 5.32: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu FTIR spektrumu.



Şekil 5.33: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

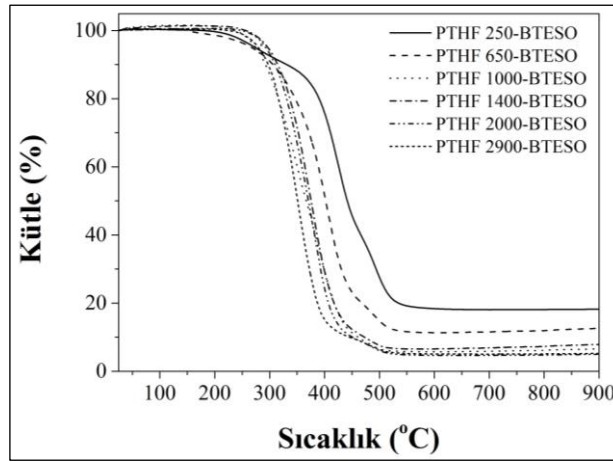
Şekil 5.33'te PTHF-BTESO sorbentlerinin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Özellikle, 65 ppm'de PTHF zincirleri üzerindeki oksijen atomlarına komşu karbonlar ile 4 ppm'de görülen silisyum atomuna bağlı karbonlar çapraz bağlı yapının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca, 56 ppm'de görülen çapraz bağ bağlantı noktalarındaki ($-\text{SiOCH}_2\text{CH}_2-$) karbonlar yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.34: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

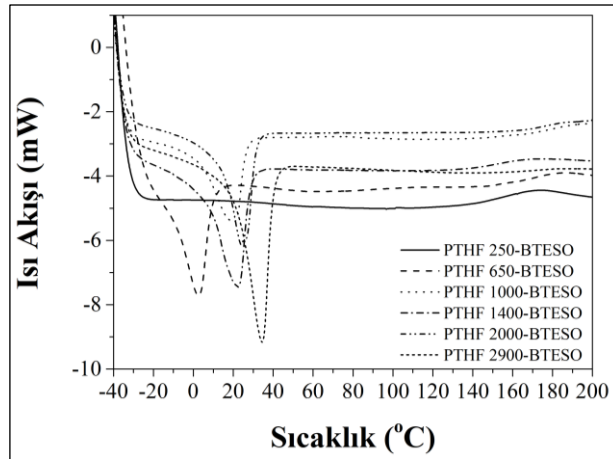
PTHF-BTESO sorbentlerinin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.34'de verilmektedir. -52 ppm'de görünen karakteristik pik çapraz bağlayıcı ajandan gelen silisyum atomlarına aittir. Spektrum hedeflenen sorbent yapısını desteklemektedir.

Şekil 5.35'te sorbentlerin toplu TGA termogramı verilmektedir. TGA termogramına göre, sorbentler 300°C'ye kadar yapısal özelliklerini korumaktadır. Termogramdan ayrıca sorbentlerin içerdiği silisyum atomları da görülebilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı PTHF polimerleri içeren sorbentlerin silisyum miktarı (çapraz bağ yoğunluğu) diğer sorbentlere göre daha fazladır. Yüksek molekül ağırlıklı PTHF polimerleri ile sentezlenen sorbentlerin silisyum miktarları hemen hemen aynı oranda tespit edildi. Genel olarak ifade edilirse, sorbentler termal stabiliteilerini kısmen yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmektedir.



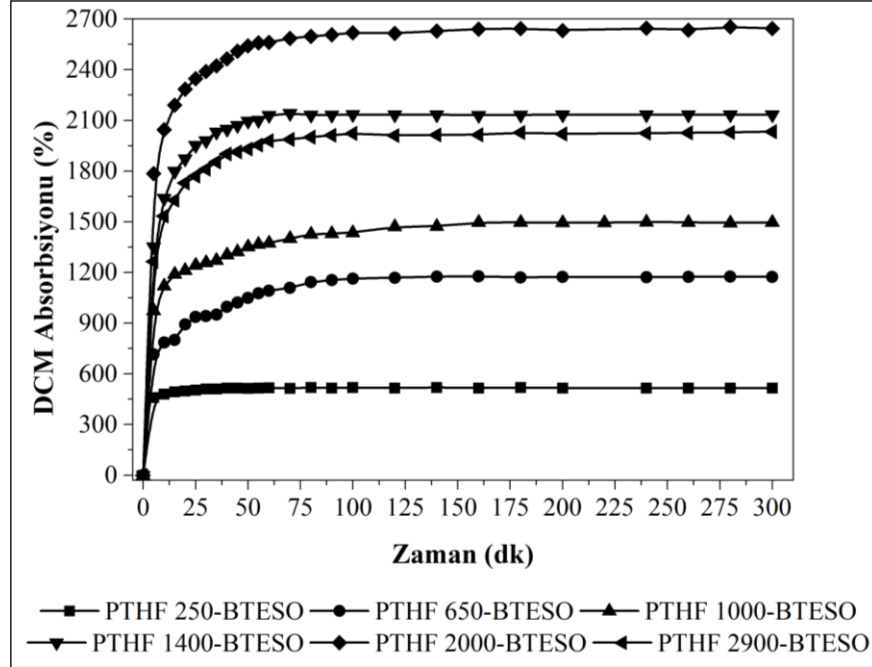
Şekil 5.35: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu TGA termogramı.

Şekil 5.36'da PTHF-BTESO sorbentlerine ait toplu DSC termogramı verilmektedir. MC 250-PTHF 250 sorbenti herhangi bir camsı geçiş ve erime sıcaklığı göstermemektedir. MC 650-PTHF 650 sorbentinden itibaren uzayan PTHF zincirlerinden dolayı sorbent yapılarında kristalin erime sıcaklıkları tespit edildi.



Şekil 5.36: PTHF-BTESO esaslı sorbentlerin toplu DSC termogramı.

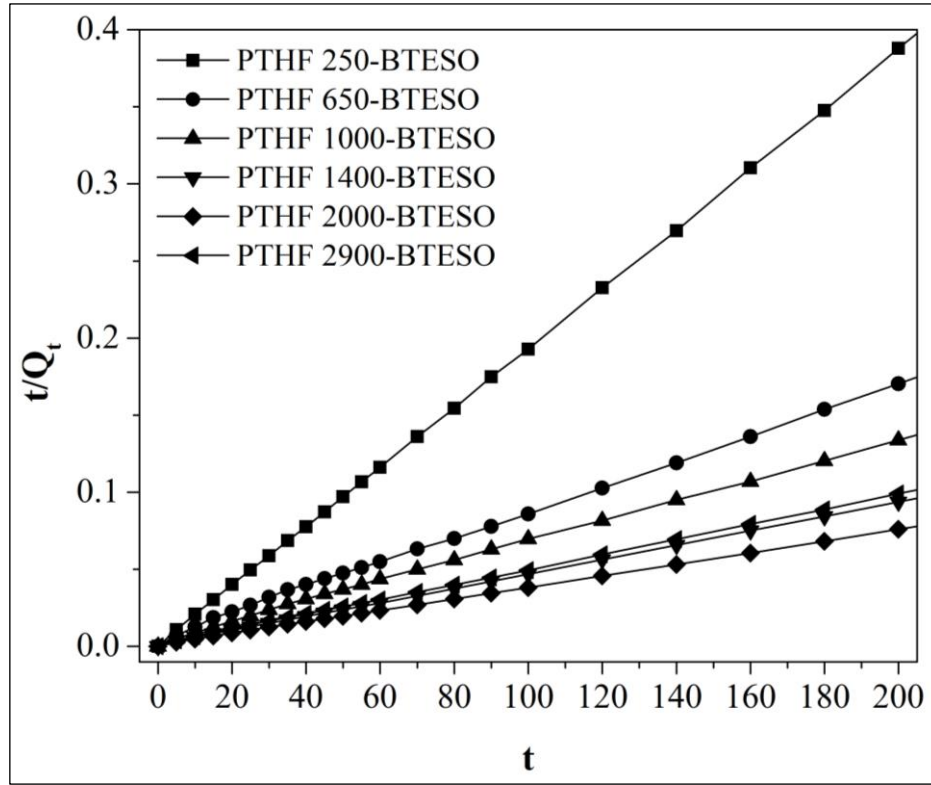
Sentezlenen PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM ile yapılan absorpsiyon testlerine göre en yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip sorbentin PTHF 2000-BTESO olduğu tespit edildi. Şekil 5.37’de PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM absorpsiyon kinetikleri verilmektedir. Sorbentlerin DCM absorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Düşük molekül ağırlıklarındaki PTHF’ler içeren sorbentler maksimum kapasitelerine yüksek molekül ağırlıklı PTHF’ler içerenlere göre daha hızlı ulaşmaktadır. En yüksek DCM absorpsiyon kapasitesine sahip olan PTHF 2000-BTESO sorbenti 30 dk gibi kısa bir sürede kapasitesinin %90’ına ulaşmaktadır. Burada PTHF 2900-BTESO sorbenti çapraz bağlayıcının 2 katı alınarak sentezlenmiştir. 1:1 monomer oranlarında sentezlenen PTHF-BTESO sorbenti yeterli çapraz bağlı yapıya ulaşamadığından absorpsiyon testlerinde çözünme göstermektedir. Çapraz bağlayıcının 2 katı kullanılarak sentezlenen PTHF 2900-BTESO sorbenti solventler karşısında stabilitesini korumaktadır. PTHF 2900-BTESO sorbenti hem çapraz bağlayıcı oranının yüksek oluşu hem de sorbent yapısında meydana gelen ekstra zincir dolaşmaları nedeniyle PTHF 2000-BTESO sorbentine göre daha düşük solvent absorpsiyonu göstermektedir.



Şekil 5.37: PTHF-BTESO sorbentlerinin toplu DCM absorpsiyonu.

Şekil 5.38’de PTHF-BTESO sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere her bir sorbent için elde edilen doğrusal çizgiler absorpsiyon mekanizmasının ikinci dereceden kinetiği izlediğini

göstermektedir. Tablo 5.6’da sorbentlerin II. dereceden kinetik parametreleri verilmiştir.

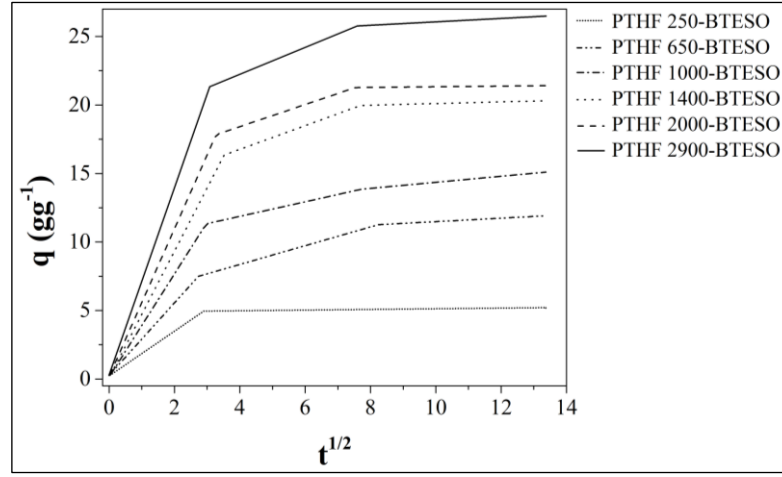


Şekil 5.38: PTHF-BTESO sorbentleri için zamana karşı t/Q_t grafiği

Tablo 5.6: PTHF-BTESO sorbentlerine ait II. dereceden kinetik parametreler.

Sorbent	k_2 $\times 10^{-4}$	R^2	Q (%) (Teorik)	Q (%) (Deneysel)
PTHF 250-BTESO	76.2	0.99998	516	517
PTHF 650-BTESO	1.5	0.99944	1203	1175
PTHF 1000-BTESO	1.3	0.9997	1525	1488
PTHF 1400-BTESO	2.7	0.9999	2151	2123
PTHF 2000-BTESO	1.4	0.99992	2672	2649
PTHF 2900-BTESO	1.7	0.9999	2052	2030

q 'nın zamanın kareköküne karşı çizilen grafiğinden (Şekil 5.39) görüldüğü üzere, sorbentlerin absorpsiyonu en az iki aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşamalarda hızlı gerçekleşen absorpsiyon, diğer aşamalarda yavaşlayarak maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Sorbentlere ait IPD kinetik parametreleri Tablo 5.7’de verilmiştir.



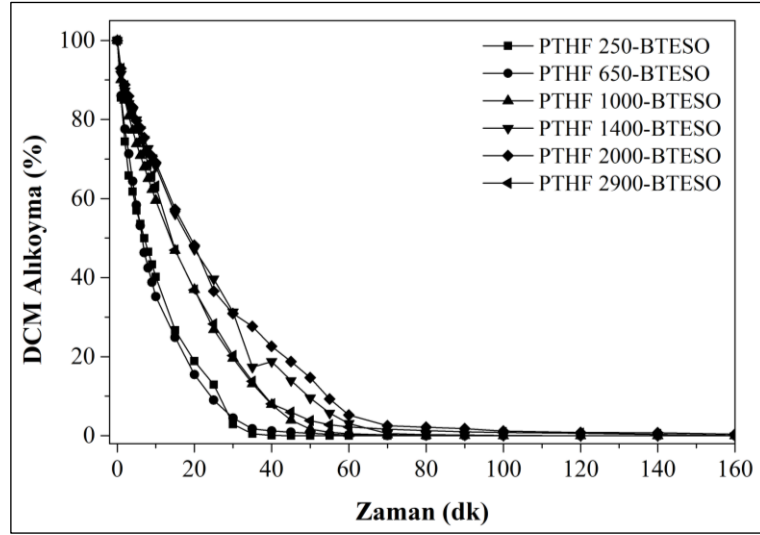
Şekil 5.39: PTHF-BTESO sorbentleri için partikül içi difüzyon (IPD) eğrileri

Tablo 5.7: PTHF-BTESO sorbentlerine ait IPD kinetik parametreleri.

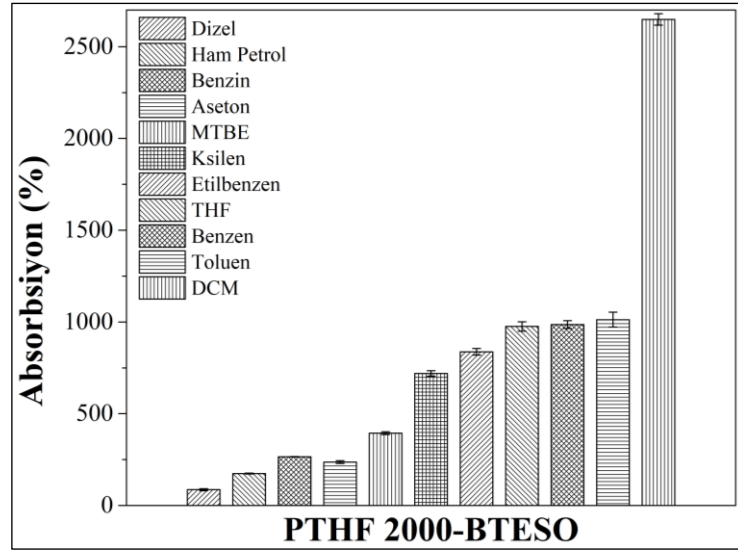
Sorbent	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2
PTHF 250-BTESO	161	0.88	9	0.92
PTHF 650-BTESO	262	0.92	69	0.96
PTHF 1000-BTESO	369	0.94	44	0.97
PTHF 1400-BTESO	535	0.97	81	0.95
PTHF 2000-BTESO	675	0.94	96	0.98
PTHF 2900-BTESO	500	0.97	86	0.97

Şekil 5.40’da PTHF-BTESO sorbentlerinin DCM desorbsiyon grafiği verilmektedir. Sorbentler absorbladıkları DCM’yi hızlı bir şekilde desorbe etmektedir. Düşük PTHF polimerleri içeren sorbentler 40 dakikada absorbladıkları DCM’yi tamamen desorbe ederken yüksek PTHF’ler içeren sorbentlerde bu süre 60 dakikayı bulmaktadır. Yüksek kapasitedeki sorbentlerin absorbladıkları DCM miktarının fazla olması desorbsiyon sürelerinin de bir miktar uzamasına neden olmaktadır. Yine de herhangi bir dış kuvvet uygulanmadan gerçekleşen desorbsiyon tüm sorbentler için oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

PTHF-BTESO esaslı sorbentlerden en yüksek absorbsiyon kapasitesine sahip sorbent olarak PTHF 2000-BTESO tespit edildi. Daha sonra bu sorbentin diğer solventlerdeki absorbsiyon kapasitesi belirlendi. PTHF 2000-BTESO sorbentine ait solvent absorbsiyon grafiği Şekil 5.41’de verilmektedir. Sorbent, absorbladığı solventlerin özelliklerine göre farklı absorbsiyon değerleri göstermektedir. En yüksek absorbsiyon DCM’de gözlenirken en düşük absorbsiyon ise dizel yakıtı ile gerçekleşmiştir. Toksik BTEX solventlerinin absorbsiyonu yaklaşık %90’ler civarında gerçekleşmektedir.

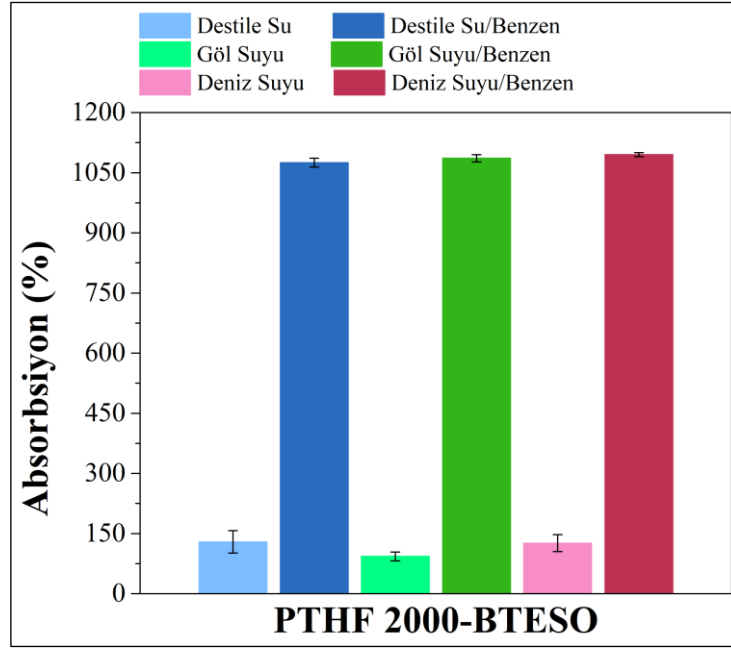


Şekil 5.40: PTHF-BTESO sorbentlerinin toplu DCM desorbsiyonu.



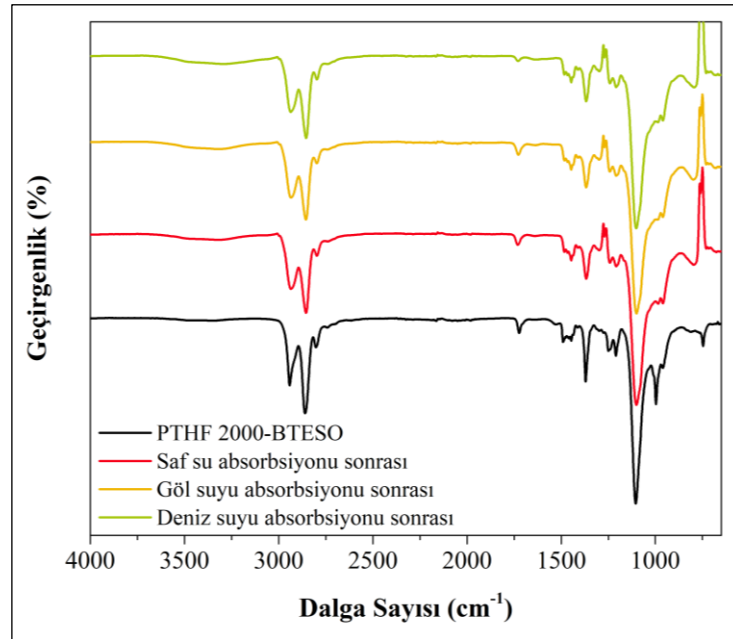
Şekil 5.41: PTHF 2000-BTESO sorbentinin solvent absorbsiyonu.

PTHF 2000-BTESO sorbentinin farklı su ortamlarındaki ve farklı su/benzen karışımlarındaki absorbsiyon davranışları incelendi. Elde edilen veriler Şekil 5.42'deki grafikte gösterilmektedir. Sorbent, destile su, göl suyu ve deniz suyu gibi ortamlarda yaklaşık aynı değerlerde (%129) su absorbsiyonu göstermiştir. Sorbentin organik solventlerdeki kapasitesi göz önüne alındığında su absorbsiyon değerleri çok düşüktür ve absorbsiyon sırasında suyun sorbentin iç kısımlarına difüzlendiği anlaşılmaktadır. Farklı su/benzen karışımlarında sorbentin absorbsiyon kapasitesi yaklaşık %1000 değerlerinde olduğu görülmektedir. Sorbentin saf benzen içindeki absorbsiyon değeri %986'dır. Bu değerler, sorbentin sulu ortamlarda dahi organik solvent absorbsiyonunu seçici olarak gerçekleştirebildiğini göstermektedir.

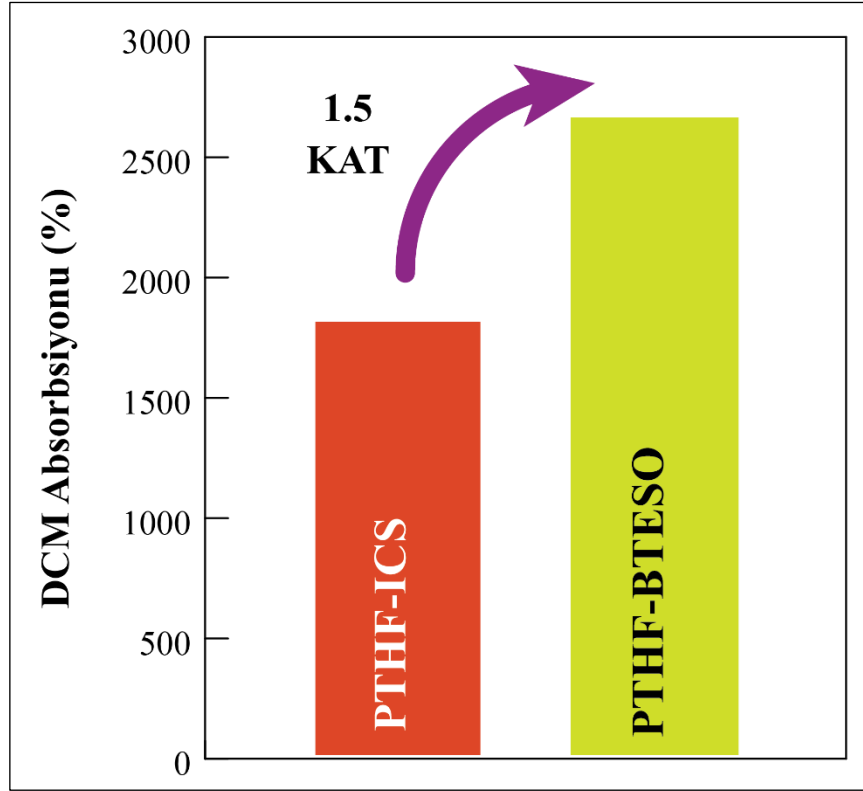


Şekil 5.42: PTHF 2000-BTESO sorbentinin farklı sular ve su/benzen karışımındaki absorpsiyon değerleri.

PTHF 2000-BTESO sorbentinin farklı tipte sulardaki absorpsiyon kapasitesi belirlendikten sonra sorbent ağ yapısında herhangi bir değişim olup olmadığı FTIR spektrumları ile incelendi. Şekil 5.43’de verilen FTIR spektrumlarına göre, sorbentin absorpsiyondan önceki FTIR spektrumları ile su absorpsiyonlarından sonraki FTIR spektrumları karşılaştırıldı ve sorbentin ana yapısını koruduğu belirlendi.



Şekil 5.43: PTHF 2000-BTESO sorbentinin farklı sulardaki absorpsiyonundan sonra elde edilen FTIR spektrumları.



Şekil 5.44: PTHF-BTESO ve PTHF-ICS sorbentlerinin absorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

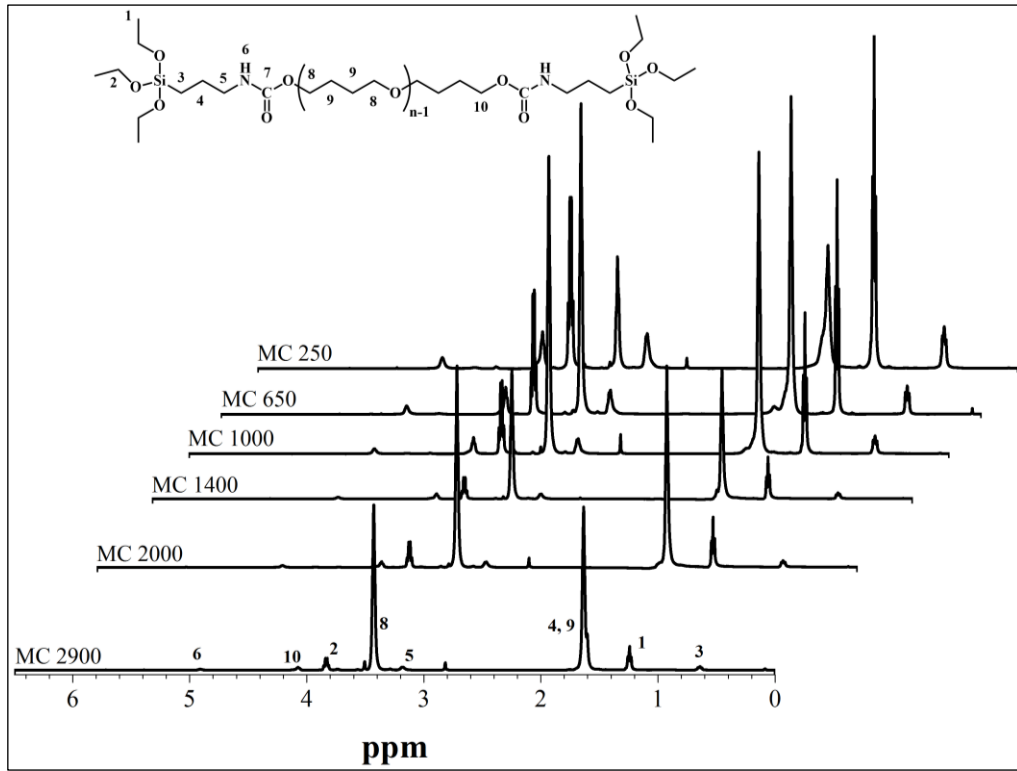
Şekil 5.44’de PTHF-BTESO ve PTHF-ICS sorbentlerinin absorpsiyon kapasitelerine göre karşılaştırılmaları verilmektedir. Grafik incelendiğinde, BTESO çapraz bağlayıcı ajanı ile sentezlenen sorbentler ICS çapraz bağlayıcı ajanı ile sentezlenen sorbentlere göre 1.5 katlık bir absorpsiyon artışı göstermektedir. Burada kullanılan alkil köprülü BTESO çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısının hidrofobik özelliklerini arttırmıştır. Ayrıca BTESO’daki çapraz bağlanma noktalarının (6 tane) ICS’deki çapraz bağlanma noktalarına (9 tane) göre daha az oluşu çapraz bağ yoğunluğunun fazla olmasının önüne geçerek absorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

5.4. PTHF-PTHF Serisi Sorbentler

Serinin bu bölümünde PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşama PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcı ajanların sentezlenmesidir. Bu aşamada farklı zincir uzunluklarına sahip PTHF polimerlerinin zincir uç grupları 3-(trioksisilil) propil izosiyanat ile modifiye edilerek her iki uç grubunda altı tane fonksiyonel etoksisilan grubu bulunan makro çapraz bağlayıcılara dönüştürüldü. Makro çapraz bağlayıcıların başarıyla sentezi FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR

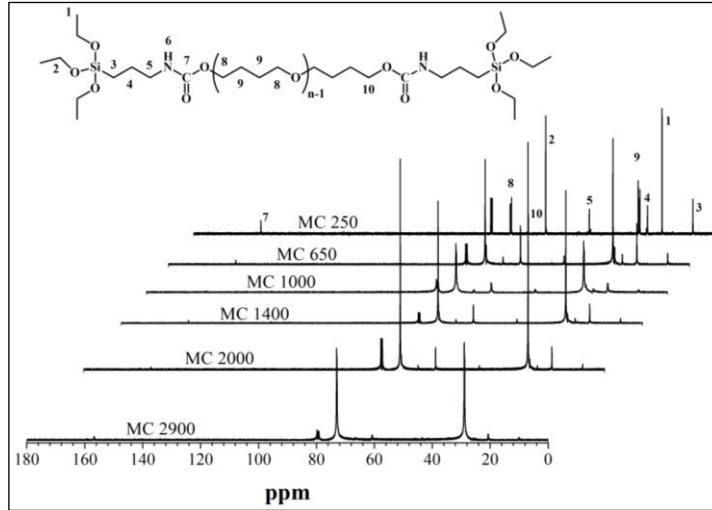
yöntemleri ile aydınlatıldı. Makro çapraz bağlayıcılara ait 4. Bölüm Şekil 4.148'deki toplu FTIR spektrumdan elde edilen ürean bağı oluşumuna ait bilgiler modifikasyonun başarıyla gerçekleştirildiği anlamına gelmektedir. Modifikasyonun gerçekleşmesi izosiyanat gruplarına (NCO, 2270 cm^{-1}) ait piklerin kaybolması ve ürean bağlarına ait piklerin (1725 cm^{-1} 'deki C=O gerilmelerine ait pikler ve 1530 cm^{-1} civarındaki -NH eğilme pikleri) ortaya çıkması ile anlaşılmaktadır.

Makro çapraz bağlayıcıların toplu ^1H NMR spektrumu Şekil 5.45'de verilmektedir. PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcıların sentezinin gerçekleştirildiği özellikle 6 no.lu NH grubuna ait proton ve 10 no.lu ester grubuna komşu protonun ortaya çıkması ile anlaşılmıştır. Ayrıca spektrumda görülen PTHF polimerleri ile etoksisilan gruplarına ait proton pikleri PTHF polimerleri ile etoksisilan gruplarının uygun bir şekilde bir araya getirildiğini göstermektedir.



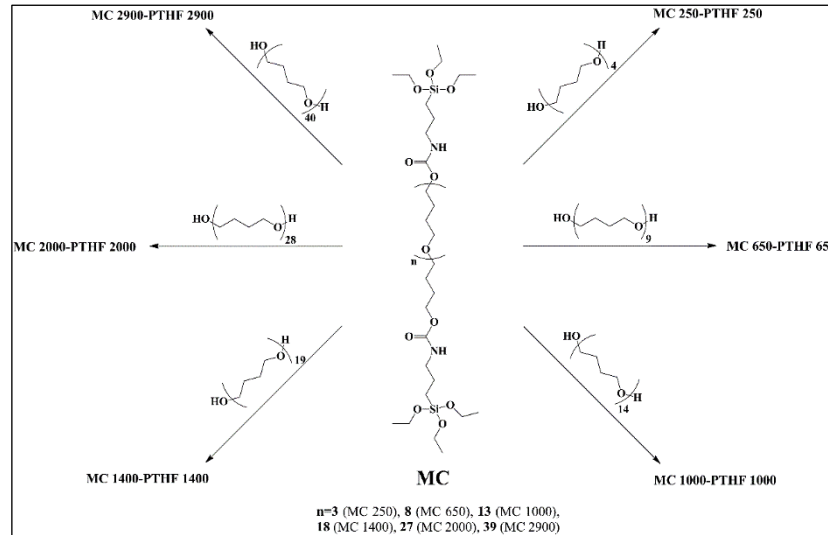
Şekil 5.45: Sentezlenen makro çapraz bağlayıcıların toplu ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.46'da sentezlenen makro çapraz bağlayıcıların toplu ^{13}C NMR spektrumları verilmektedir. Spektrumdan elde edilen ürean bağına ait karbonil gruplarına ait pikler ile ürean gruplarına komşu karbonlara (10 no.lu karbon) ait pikler yapıyı desteklemektedir. Ayrıca PTHF polimerleri ve etoksisilan gruplarına ait karbonlar spektrumdan gözlenebilmektedir.



Şekil 5.46: Sentezlenen makro çapraz bağlayıcıların toplu ^{13}C NMR spektrumu.

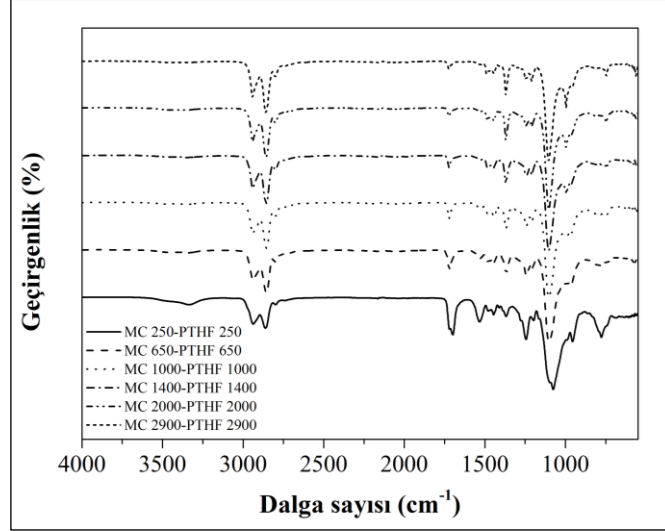
PTHF esaslı makro çapraz bağlayıcıların sentezinden sonra her bir çapraz bağlayıcı farklı molekül ağırlıklarına sahip hidroksil fonksiyonlu PTHF polimeri ile reaksiyona sokularak PTHF-PTHF esaslı sorbentler sentezlendi. Sorbentlerin genel reaksiyon şeması Şekil 5.47’de verilmektedir. Sentezlenen altı adet, farklı özellikteki PTHF-PTHF esaslı sorbentin yapısal karakterizasyonları FTIR, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile gerçekleştirilirken, termal özellikleri ise TGA ve DSC yöntemleri ile belirlendi.



Şekil 5.47: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin genel reaksiyon şeması.

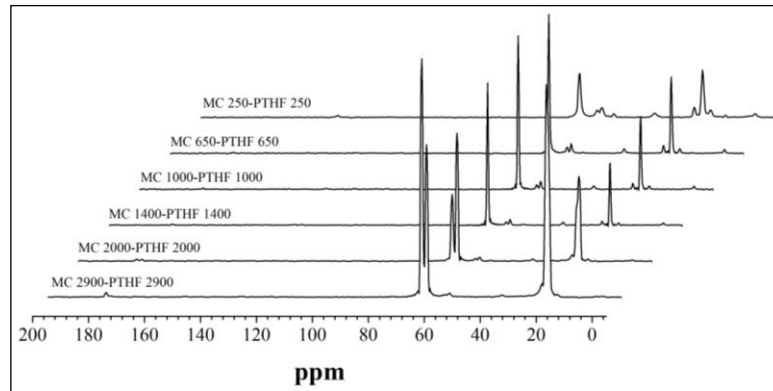
Şekil 5.48’de PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrum incelendiğinde 1720 cm^{-1} civarındaki karbonil pikleri açıkça görülebilmektedir.

1100 cm^{-1} bölgesindeki belirgin Si-O-C pikleri ağ yapı içerisindeki çapraz bağlayıcının varlığına işaret etmektedir. 1240 cm^{-1} civarındaki C-N gerilmeleri ile 745 cm^{-1} bölgesindeki -NH eğilme titreşimleri ağ yapı içerisindeki ürethan bağlarını belirtmektedir. Sorbentin beklenen yapısı FTIR spektrumları ile desteklenmektedir.



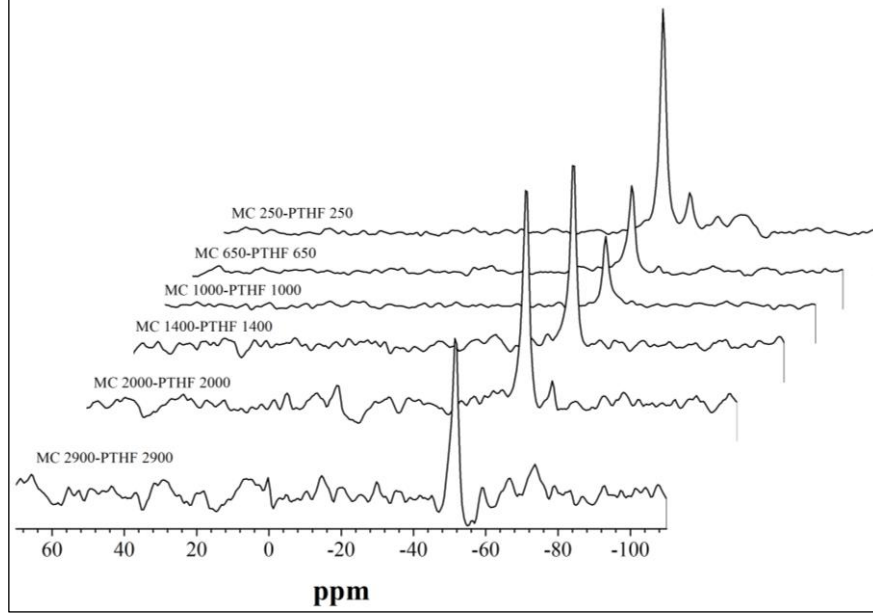
Şekil 5.48: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu FTIR spektrumu.

Elde edilen sorbentlerin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumları Şekil 5.49’da verilmektedir. Yapıdaki ürethan gruplarına ait (NH-C=O) karbonil piklerinin 170 ppm civarı görülebilmektedir. 52 ppm’de belirlenen pik (SiOCH₂CH₂CH₂CH₂O) PTHF polimerlerinin çapraz bağlayıcının etoksisilan gruplarına bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, 2 ppm’de gözlenen silisyuma bağlı karbon atomuna ait olan pik (SiCH₂CH₂CH₂NHC=O) ağ yapıya katılan makro çapraz bağlayıcının varlığını desteklemektedir.

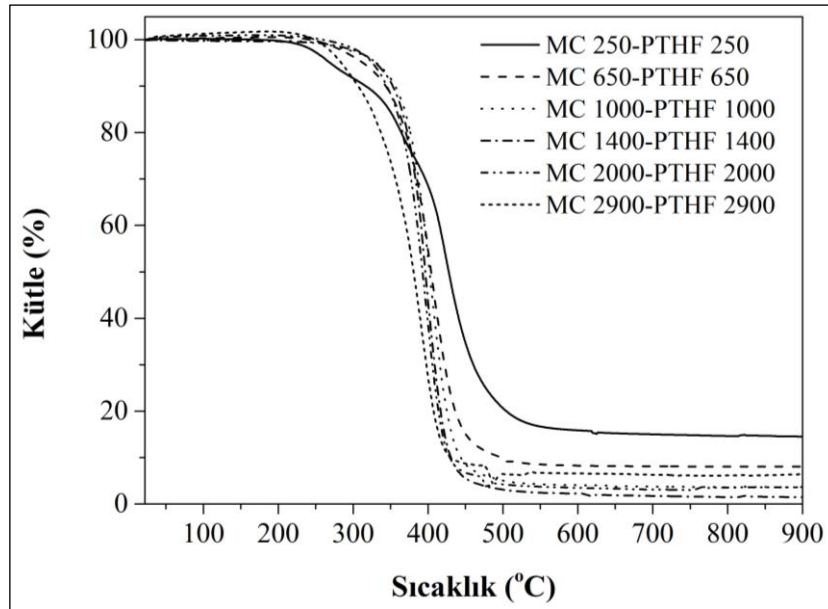


Şekil 5.49: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 5.50’de verilmekte olan PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumları incelendiğinde -50 ppm civarında ortaya çıkan pikler çapraz bağlayıcı ajanın sorbent yapısına katıldığını açıkça ifade etmektedir.



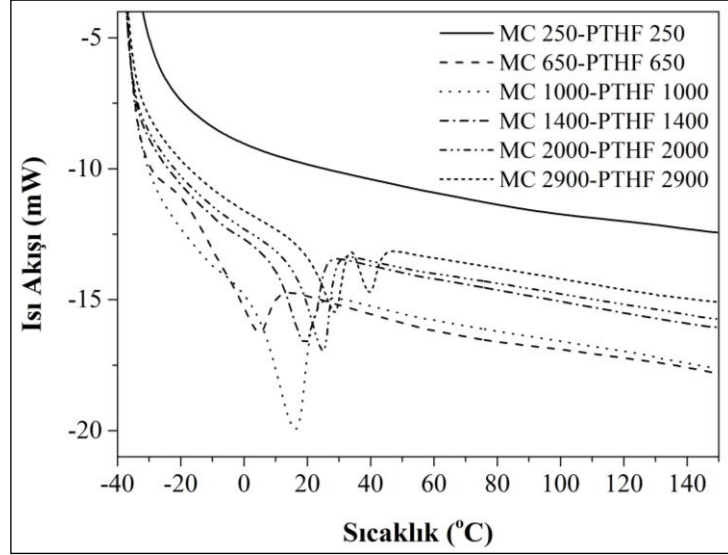
Şekil 5.50: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.



Şekil 5.51: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu TGA termogramı.

PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin TGA termogramları (Şekil 5.51), sorbentlerin termal dayanımlarının oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Termogramlar incelendiğinde, sorbentler 250°C’ye kadar yapısında herhangi bir kütle kaybı

göstermemektedirler. Sorbentlerin normal kullanım sıcaklıklarının oda sıcaklıklarında olduğu göz önüne alındığında bu sıcaklıklardaki termal kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 5.52: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu DSC termogramı.

Şekil 5.52’de sentezlenen sorbentlerin toplu DSC termogramlarına ait grafik verilmektedir. Genel olarak bakıldığında, MC 250-PTHF 250 dışındaki tüm sorbentler kristalin erime sıcaklıklarına sahiptir. Sorbent yapısındaki PTHF polimerlerinin zincir uzunluklarının artması ile görülen zincir paketlenmelerinin kristalin erime sıcaklıklarına neden olduğu değerlendirilmektedir.

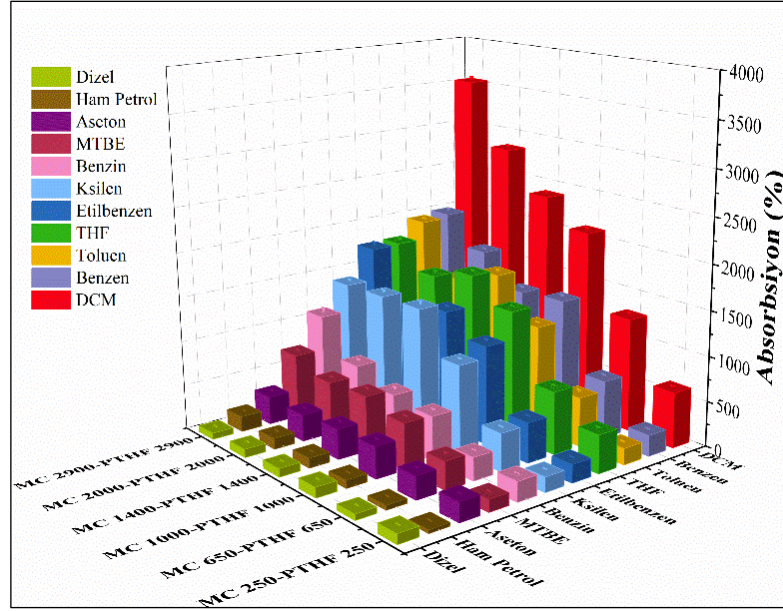
Şekil 5.53’de PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin ham petrol, çeşitli yakıtlar ve organik solventlerdeki absorpsiyon değerleri toplu halde verilmektedir. Grafik incelendiğinde, PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin absorpsiyon kapasitelerinin PEG-ICS ve PTHF-ICS esaslı sorbentlere göre oldukça yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Bu seride en yüksek solvent absorpsiyonu diğer serilere benzer şekilde DCM’de gerçekleşti. PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin sentezindeki yaklaşımla ağ yapı içerisindeki boşlukların hacmi arttırıldı. Ayrıca ağ yapının esnek PTHF zincirlerinden oluşturulması sorbent yapısının esneklik kabiliyetini arttırmış ve solvent difüzyonu sırasında sorbentin esneyerek daha fazla sıvı absorpsiyonu gerçekleştirmesini sağladığı düşünülmektedir. PTHF-PTHF esaslı sorbentlere kazandırılan bu yetenekler sayesinde sorbentlerin absorpsiyon değerleri PEG-ICS ve PTHF-ICS serisindeki sorbent değerlerinin yaklaşık 2 katına çıkarıldı. PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin solvent absorpsiyon davranışı kapasiteleri haricinde diğer serideki sorbentlere

benzemektedir. Sorbentlerin eldesinde kullanılan PTHF polimerlerinin moleköl ağırlıklarının arttırılması, sorbent yapısının çapraz bağ yoğunluğunu azaltmakta ve sorbentlerin absorbsiyon kapasitesinin artmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı en düşük solvent absorbsiyonunu MC 250-PTHF 250 sorbenti gösterirken, en yüksek solvent absorbsiyonu yaklaşık %3500 gibi bir değerle MC 2900-PTHF 2900 sorbentine aittir. Sadece DCM için değil, sentezlenen PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin benzen, toluen, etilbenzen gibi toksik ve kanserojen solventler ile benzin gibi yakıtlardaki absorbsiyon değerlerinin %1500-2000 gibi yüksek değerlere çıkması sorbentlerin bu gibi solventler için etkili bir materyal olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.54’de PTHF esaslı sorbentlerin birbirleri ile karşılaştırılması verilmektedir. Sorbent serilerindeki kapasitesi en yüksek sorbentler DCM absorbsiyonlarına göre karşılaştırıldı. PTHF-BTESO sorbentinin absorbsiyon kapasitesi PTHF-ICS sorbentine göre 1.5 kat daha fazladır. PTHF-PTHF esaslı sorbent ise absorbsiyon kapasitesinde PTHF-BTESO sorbentine göre 1.3 katlık bir artış yakalamıştır. PTHF-BTESO serisindeki çapraz bağlayıcı olarak kullanılan alkil köprölü BTESO sorbentin hidrofobik özelliklerini arttırmıştır ve absorbsiyon değerlerini PTHF-ICS sorbentinin yukarısına taşımıştır. Yüksek hidrofobik özelliklere sahip PTHF polimerleri kullanılması ile hazırlanan PTHF-PTHF ağ yapılı sorbentler hem hidrofobik özellikleri daha da arttırmış hem de uzun polimer zincirleri ile ağ yapıdaki por hacimlerinin daha da büyümesine sebep olmuştur. Bu nedenle, PTHF-PTHF sorbentleri tüm sorbentler içinde en yüksek kapasiteye ulaşan sorbentler olarak tespit edilmiştir.

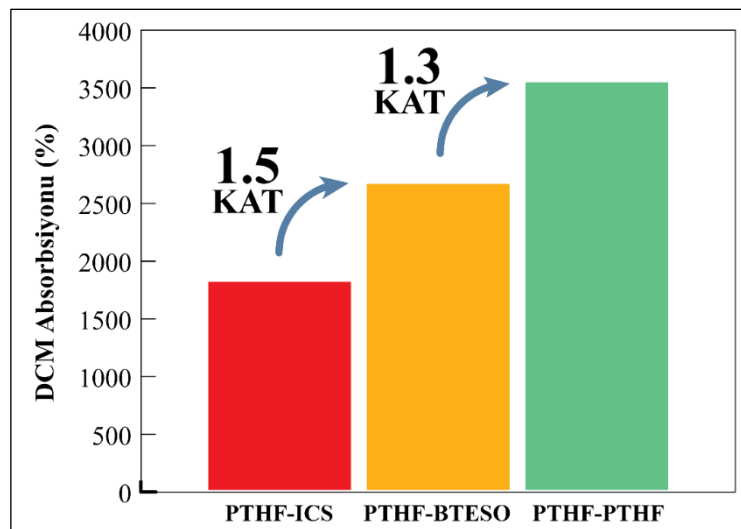
PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin absorbsiyon kinetikleri DCM ile çalışıldı. Şekil 5.55’te sentezlenen sorbentlerin toplu DCM absorbsiyonu verilmektedir. Grafik incelendiğinde, moleköl ağırlıkları düşük PTHF’lerin kullanıldığı sorbentler maksimum kapasitelerine daha kısa sürede ulaştığı görölmektedir. Buna göre, MC 250-PTHF 250 ve MC 650-PTHF 650 sorbentleri en fazla 10 dakika gibi kısa bir sürede maksimum absorbsiyona ulaşmaktadırlar. Sorbent yapısındaki PTHF’lerin moleköl ağırlıkları arttırıldığında sorbentlerin maksimum kapasiteye ulaşma süreleri artmaktadır. Bu sorbentler yine de 10 dakika gibi kısa bir sürede kapasitelerinin %80-90’ına ulaşabilmektedirler. Sorbentlerin maksimum kapasiteye ulaşması yaklaşık 60 dakikada gerçekleşmektedir. Yüksek moleköl ağırlıklı PTHF’ler kullanılarak sentezlenen sorbentlerin yüksek solvent absorbsiyon kapasitesine sahip olmasından dolayı bu sorbentlerin maksimum kapasiteye ulaşması diğerlerine göre biraz daha

zaman almaktadır. Genel bir değerlendirme ile, sorbentlerin maksimum absorpsiyon kapasitelerine ulaşması oldukça hızlıdır. PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin gösterdiği yüksek absorpsiyon özellikleri hızlı absorpsiyon oranı ile birlikte sorbentlerin etkinliğini arttırıcı rol oynamaktadır.

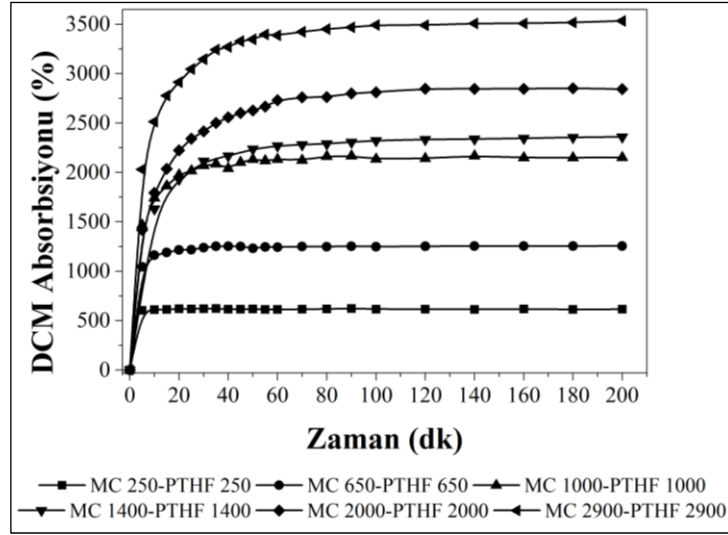


Şekil 5.53: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu absorpsiyon grafiği.

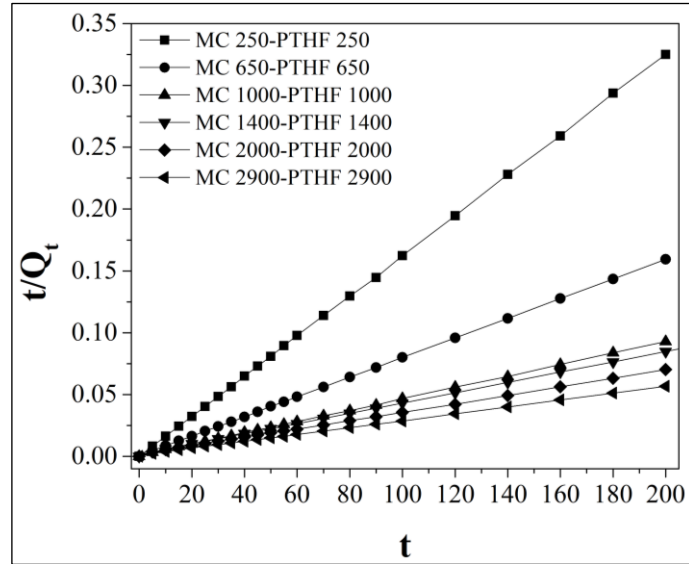
Şekil 5.56’da PTHF-PTHF sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği verilmektedir. Grafikte gözlenen doğrusal çizgiler PTHF PTHF sorbentleri için absorpsiyon mekanizmasının ikinci dereceden kinetiği izlediğini göstermektedir. Tablo 5.8’de sorbentlerin II. dereceden kinetik parametreleri verilmiştir.



Şekil 5.54: PTHF esaslı sorbent serilerinin karşılaştırılması.



Şekil 5.55: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu DCM absorpsiyonu.

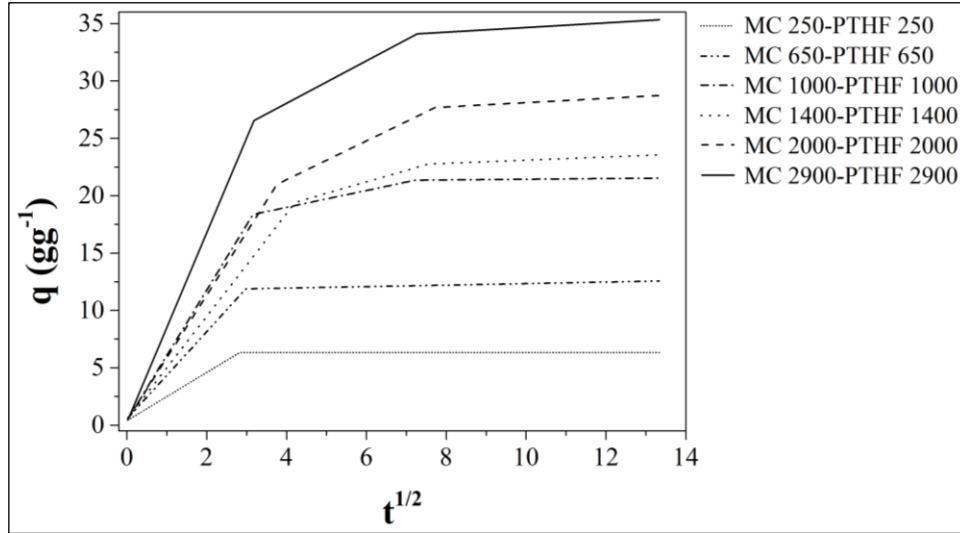


Şekil 5.56: PTHF-PTHF sorbentlerinin zamana karşı t/Q_t grafiği.

Tablo 5.8: PTHF-PTHF sorbentlerine ait II. dereceden kinetik parametreler.

Sorbent	k_2 $\times 10^{-4}$	R^2	Q (%) (Teorik)	Q (%) (Deneysel)
MC 250-PTHF 250	166.4	0.99997	614	612
MC 650-PTHF 650	13.1	0.99998	1259	1258
MC 1000-PTHF 1000	2.9	0.99983	2175	2086
MC 1400-PTHF 1400	1.2	0.99992	2400	2378
MC 2000-PTHF 2000	0.9	0.99935	2937	2819
MC 2900-PTHF 2900	0.8	0.99974	3593	3530

PTHF-PTHF sorbentlerinin partikül içi difüzyon eğrileri Şekil 5.57’de verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere sorbentlerin maksimum absorpsiyona ulaşması en az iki aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada hızlı bir şekilde gerçekleşen absorpsiyon, ikinci ve daha sonraki aşamalarda solventin iç kesimlere difüzlenmesiyle daha yavaş ilerlemektedir. Tablo 5.9’da PTHF-PTHF sorbentlerinin IPD kinetik parametreleri verilmiştir.



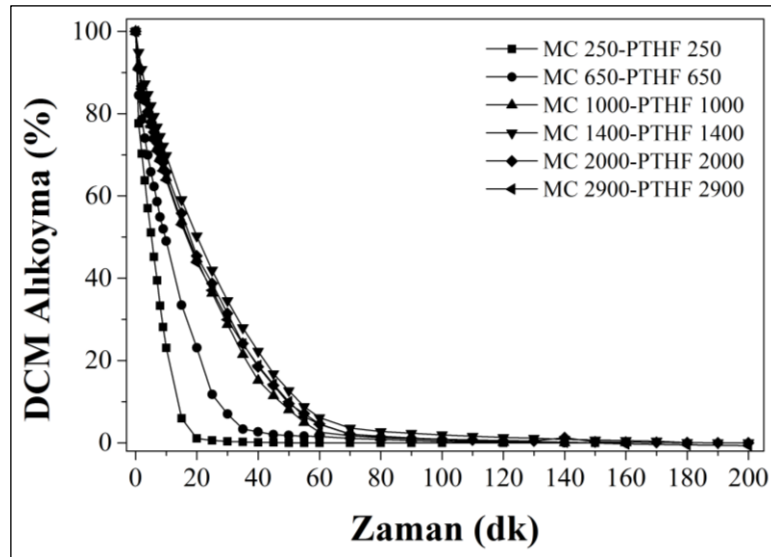
Şekil 5.57: PTHF-PTHF sorbentleri için partikül içi difüzyon eğrileri.

Tablo 5.9: PTHF-PTHF sorbentlerinin IPD kinetik parametreleri.

Sorbent	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2
MC 250-PTHF 250	207	0.85	5	0.93
MC 650-PTHF 650	386	0.92	46	0.83
MC 1000-PTHF 1000	570	0.96	164	0.92
MC 1400-PTHF 1400	447	0.96	154	0.93
MC 2000-PTHF 2000	580	0.98	166	0.96
MC 2900-PTHF 2900	737	0.96	144	0.93

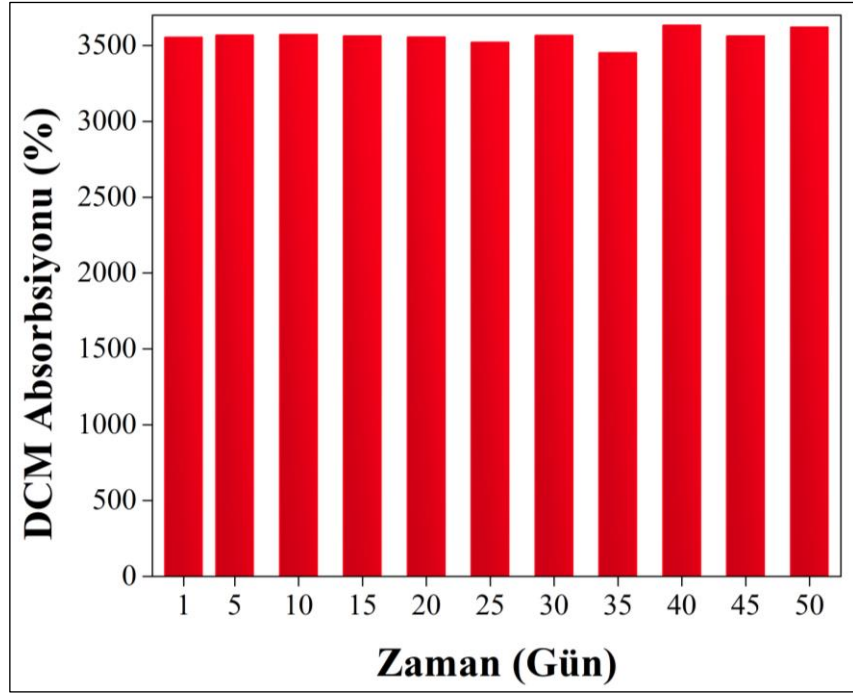
Şekil 5.58’de PTHF-PTHF sorbentlerinin DCM desorpsiyonu toplu halde verilmektedir. Sorbentlerin DCM desorpsiyonu laboratuvar şartlarında, sorbentlere dışarıdan ısı, vakum, ekstraksiyon gibi bir etki uygulanmadan, sorbentlerin absorblanan DCM’yi kendiliğinden salması izlenerek gerçekleştirildi. Sorbentlerin DCM desorpsiyonu yapıdaki PTHF zincirlerinin uzunluğundan (molekül ağırlığından) etkilenmektedir. Yapıdaki PTHF zincirlerinin uzunluğu arttıkça solvent desorpsiyon süresi de uzamaktadır. En hızlı desorpsiyon 20 ve 40 dakika ile MC 250-PTHF 250 ve MC 650-PTHF 650 sorbentleri tarafından gösterilmiştir. MC 250-PTHF 250 sorbenti

absorbladığı solventin %80'ini 10 dakika gibi kısa bir sürede desorbe etmektedir. Bu süre MC 650-PTHF 650 sorbenti için 20 dakika kadar sürmektedir. MC 1000-PTHF 1000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı PTHF'ler içeren sorbentler absorbladıkları solventin tamamını 60 dakikada desorbe edebilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklarında PTHF'ler içeren sorbentler daha büyük miktarlarda solvent absorblamaktadır. Bu durum, bu sorbentler için solvent desorbsiyon süresini diğer sorbentlere oranla bir miktar uzatmaktadır. Absorblanan solvent miktarı göz önüne alındığında (MC 2900-PTHF 2900 için yaklaşık 36 g/g) kendiliğinden gerçekleşen DCM desorbsiyonu oldukça hızlıdır. Herhangi bir dış etki uygulanmadan gerçekleşen desorbsiyonun oldukça hızlı olması, vakum, ısı gibi etkiler uygulandığında çok daha hızlı bir desorbsiyon sürecinin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

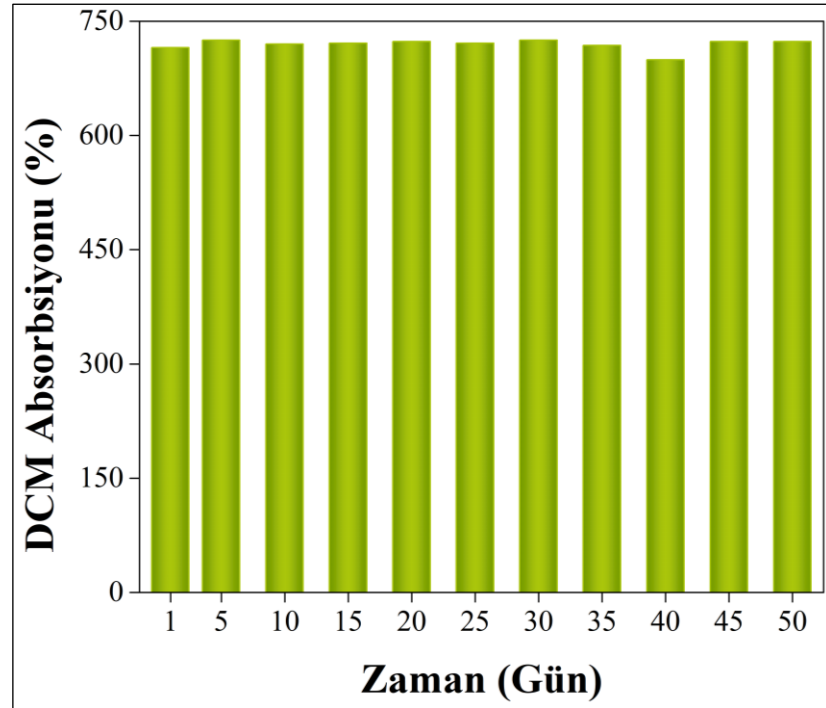


Şekil 5.58: PTHF-PTHF esaslı sorbentlerin toplu DCM desorbsiyonu.

Şekil 5.59'daki grafik MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM içindeki yeniden kullanımını göstermektedir. Sorbentin DCM içindeki absorpsiyonu 50 gün devam ettirildi. Yeniden kullanım testi, sorbentin maksimum absorpsiyona ulaştıktan sonra desorbe edilmesi ve ardından aynı sorbentin tekrardan aynı solvent içinde absorpsiyonu sağlanarak yapıldı. Buna göre, sorbent maksimum kapasiteye ulaştığı her 24 saatin (1 gün) sonunda desorbe ettirildi ve desorbsiyondan hemen sonra absorpsiyon döngüsü devam ettirildi. Absorpsiyon ölçümleri ise her 5 gün sonunda kayda geçirilerek absorpsiyonda herhangi bir değişim olup olmadığı kontrol edildi. Elde edilen verilere göre, MC 2900-PTHF 2900 sorbenti en az 50 gün absorpsiyon kapasitesinde herhangi bir kayıp olmadan kullanılabilir.



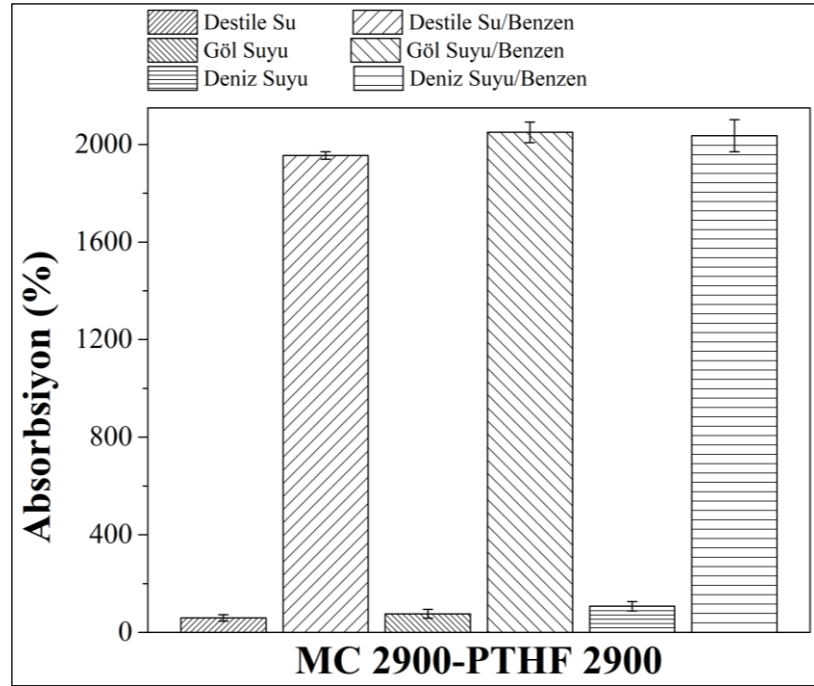
Şekil 5.59. MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin DCM'deki yeniden kullanımı.



Şekil 5.60: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin MTBE'deki yeniden kullanımı.

Şekil 5.60'da MC 2900-PTHF 2900 sorbentine ait MTBE'deki yeniden kullanım grafiği verilmektedir. Yeniden kullanım testi, DCM için yapılan test ile aynı şekilde gerçekleştirildi. MTBE absorpsiyonu 50 gün devam ettirildi ve her 5 günde bir ölçüm alınarak sonuçlar kayda geçirildi. Grafikten anlaşılacağı üzere, MC 2900-PTHF 2900

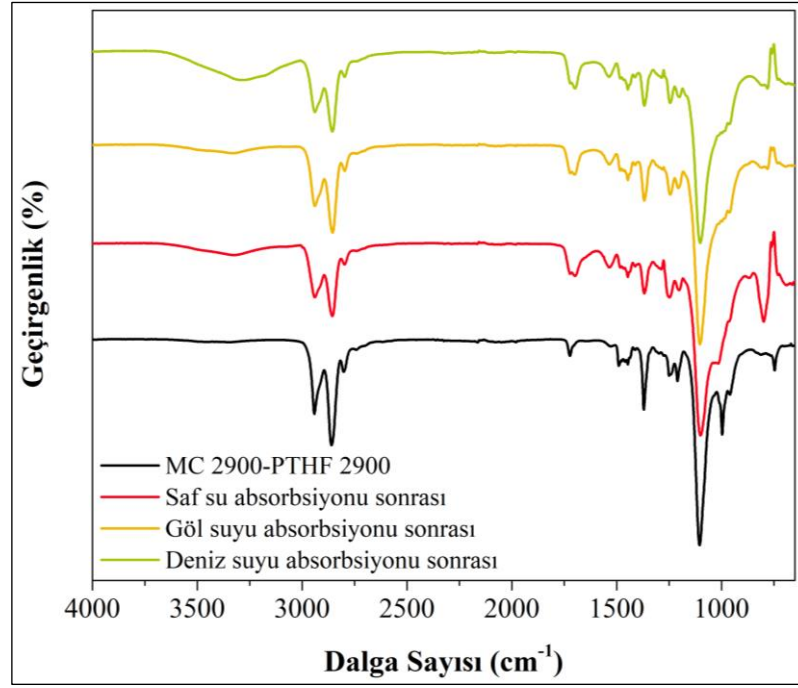
sorbenti MTBE absorpsiyonu için en az 50 gün herhangi bir kapasite kaybı yaşanmadan gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 5.61: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin farklı sular ve su/benzen karışımındaki absorpsiyon değerleri.

MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin farklı su ortamlarındaki ve farklı tipte su/benzen karışımlarındaki absorpsiyon davranışları da incelendi. Şekil 5.61 MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin su ve su/benzen karışımlarındaki absorpsiyon grafiğini göstermektedir. Sorbentin destile su, göl suyu ve deniz sularındaki absorpsiyonu ayrı ayrı belirlendikten sonra hazırlanan farklı tipte su/benzen karışımlarında gösterdiği absorpsiyon davranışı da incelendi. Grafik incelendiğinde, sorbentin su absorpsiyonuna izin vermediği açıkça görülmektedir. Su/benzen karışımlarında gözlenen yüksek absorpsiyon sorbentin organik solventlere karşı seçici olduğunu ortaya koymaktadır. Sorbent su/benzen karışımlarında dahi maksimum benzen absorpsiyonuna ulaşabilmektedir. Bu durum, sorbentin benzen absorpsiyonunda kapasitesinin sulu ortamlardan etkilenmediğini göstermektedir.

MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin farklı tipte su ile gerçekleştirilen absorpsiyon testlerinden sonra sorbent yapısında herhangi bir değişimin olup olmadığı FTIR spektrumları ile incelendi. FTIR spektrumları incelendiğinde, sorbent yapısında bulunan Si-O-C piklerinin yapısını koruduğu ve hidrolize uğramadığı görülmektedir (Şekil 5.62).



Şekil 5.62: MC 2900-PTHF 2900 sorbentinin farklı sulardaki absorpsiyonundan sonra elde edilen FTIR spektrumları.

Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen polieter esaslı sorbentler yüksek organik kökenli kirlilikleri absorblama yüzdeleri, hızlı ve etkin bir şekilde bu kirlilikleri temizlemeleri, absorpsiyondan önce ve sonra su yüzeyinde kalmaları, yeniden kullanılabilimleri ve kolay rejenere edilebilmeleri gibi özellikleri nedeniyle literatürdeki ve ticari benzerleri ile yarışabilir ve uygulanabilir niteliktedir. Tablo 5.10'da tez kapsamında sentezlenen sorbentlerin literatürdeki benzerleri ile karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 5.10: Tez kapsamında sentezlenen sorbentlerin literatürdeki benzerleri ile karşılaştırılması.

Sorbent	Organik Solvent	Absorpsiyon	Referans
PTHF-BTESO esaslı sorbentler	DCM	2649% (27 g/g)	Tez çalışması
PTHF-PTHF esaslı sorbentler	DCM	3530% (36 g/g)	Tez çalışması
PTHF-ICS esaslı sorbentler	DCM	1800% (19 g/g)	Tez çalışması
PEG-ICS esaslı sorbentler	DCM	1023% (11 g/g)	Tez çalışması
Konjuge mikropor polimerler	DCM	1250%	[77]
Poli-9-oktadesenilakrilat/metakrilat ve 1-hexene bazlı ko-poliesterler	DCM	455%	[74]

Tablo 5.10: Devam

Çapraz bağlı amino-polisiloksanlar	DCM	700%	[73]
Polidimetilsiloksan sünger	DCM	950%	[53]
Sikloheksandiol esaslı çapraz bağlı poliortosilikatlar	DCM	121%	[60]
Sikloheksandimetanol esaslı çapraz bağlı poliortosilikatlar	DCM	205%	[78]
Lineer alifatik diol esaslı poliortosilikatlar	DCM	300%	[79]
Çapraz bağlı poliortokarbonatlar	DCM	274%	[59]
Polialkoksisilan organojelleri	DCM	1060%	[62]
Yeniden kullanılabilir polialkoksisilan organojelleri	DCM	725%	[80]
Lineer diol esaslı organik solvent absorbentleri	DCM	250%	[61]
Bütıl kauçuğu	DCM	86%	[81]
Stearilmetakrilat, 4-t-bütılstiren ve divinilbenzen içeren çapraz bağlı polimerler	Toluen	380%	[82]
Çapraz bağlı poli (bütıl metakrilat-ko-pentaeritritol triakrilat)	Toluen	15.0 g/g	[83]
Poli (bütıl metakrilat /kapok fiber	Toluen	14.6 g/g	[58]
Monolitik SiO₂ Absorbent	Toluen	800%	[84]
Mikroporlu polimer ağ-yapı (Py-PP)	Toluen	1250%	[85]
Tersinir çapraz bağlı poliestерler	THF	400%	[86]

KAYNAKLAR

- [1] Fingas M., (2000), "Oil Recovery on Water". The Basics of Oil Spill Cleanup, 2nd Edition, Taylor & Francis.
- [2] Shestakova M., Sillanpää M., (2013), "Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review", *Chemosphere*, 93 (7), 1258-1267.
- [3] Ono T., Sada K., (2012), "Toward the design of superabsorbent materials for non-polar organic solvents and oils: ionic content dependent swelling behaviour of cross-linked poly(octadecyl acrylate)-based lipophilic polyelectrolytes", *Journal of Materials Chemistry*, 22 (39), 20962-20967.
- [4] Lee J. W., Jung H. J., Kwak D. H., Chung P. G., (2005), "Adsorption of dichloromethane from water onto a hydrophobic polymer resin XAD-1600", *Water Research*, 39 (4), 617-629.
- [5] Deng D., Prendergast D. P., MacFarlane J., Bagatin R., Stellacci F., Gschwend P. M., (2013), "Hydrophobic Meshes for Oil Spill Recovery Devices", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (3), 774-781.
- [6] Wang J., Zheng Y., Wang A., (2012), "Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: Preparation and high oil absorbency", *Chemical Engineering Journal*, 213 (0), 1-7.
- [7] Calcagnile P., Fragouli D., Bayer I. S., Anyfantis G. C., Martiradonna L., Cozzoli P. D., Cingolani R., (2012), "Magnetically Driven Floating Foams for the Removal of Oil Contaminants from Water", *ACS Nano*, 6 (6), 5413-5419.
- [8] Singh B., Bhattacharya A., Channashettar V., Jeyaseelan C. P., Gupta S., Sarma P., Mandal A., (2012), "Biodegradation of Oil Spill by Petroleum Refineries Using Consortia of Novel Bacterial Strains", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89 (2), 257-262.
- [9] Kujawinski E. B., Kido Soule M. C., Valentine D. L., Boysen A. K., Longnecker K., Redmond M. C., (2011), "Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill", *Environmental Science & Technology*, 45 (4), 1298-1306.
- [10] Berrojalbiz N., Dachs J., Del Vento S., Ojeda M. J., Valle M. C., Castro-Jimenez J., Mariani G., (2011), "Persistent Organic Pollutants in Mediterranean Seawater and Processes Affecting Their Accumulation in Plankton", *Environmental Science & Technology*, 45 (10), 4315-4322.
- [11] Rosales P. I., Suidan M. T., Venosa A. D., (2010), "A laboratory screening study on the use of solidifiers as a response tool to remove crude oil slicks on seawater", *Chemosphere*, 80 (4), 389-395.
- [12] de Araújo Medeiros M., de Oliveira D. L., Sansiviero M. T. C., Araújo M. H., Lago R. M., (2010), "Use of the glycerol by-product of biodiesel to modify the

surface of expanded vermiculite to produce an efficient oil absorbent", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (4), 447-452.

- [13] Ibrahim S., Ang H. M., Wang S., (2009), "Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw", *Bioresource Technology*, 100 (23), 5744-5749.
- [14] de Araújo Medeiros M., Sansiviero M. T. C., Araújo M. H., Lago R. M., (2009), "Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal", *Applied Clay Science*, 45 (4), 213-219.
- [15] Fan H. F., Li, Z.B., Liang T., (2007), "Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35 (1), 32-35.
- [16] Laffon B., Rábade T., Pásaro E., Méndez J., (2006), "Monitoring of the impact of Prestige oil spill on *Mytilus galloprovincialis* from Galician coast", *Environment International*, 32 (3), 342-348.
- [17] Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., (2005), "Oil removal from used sorbents using a biosurfactant", *Bioresource Technology*, 96 (3), 331-334.
- [18] Biswas S., Chaudhari S. K., Mukherji S., (2005), "Microbial uptake of diesel oil sorbed on soil and oil spill clean-up sorbents", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80 (5), 587-593.
- [19] Chaerun S. K., Tazaki K., Asada R., Kogure K., (2004), "Bioremediation of coastal areas 5 years after the Nakhodka oil spill in the Sea of Japan: isolation and characterization of hydrocarbon-degrading bacteria", *Environment International*, 30 (7), 911-922.
- [20] Fritz D. E., (2003), "In Situ Burning of Spilled Oil in Freshwater Inland Regions of the United States", *Spill Science & Technology Bulletin*, 8 (4), 331-335.
- [21] Atta A. M., El-Hamouly S. H., Al Sabagh A. M., Gabr M. M., (2007), "Crosslinking of reactive α -olefins and maleic anhydride copolymers as oil sorbers", *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2), 871-881.
- [22] Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O., Kokot S., (2003), "Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties", *Journal of Porous Materials*, 10 (3), 159-170.
- [23] Doytcheva M., Dotcheva D., Stamenova R., Orahovats A., Tsvetanov C., Leder J., (1997), "Ultraviolet-induced crosslinking of solid poly(ethylene oxide)", *Journal of Applied Polymer Science*, 64 (12), 2299-2307.
- [24] Heymann B., Grubmüller H., (1999), "Elastic properties of poly(ethylene-glycol) studied by molecular dynamics stretching simulations", *Chemical Physics Letters*, 307 (5-6), 425-432.
- [25] Keys K. B., Andreopoulos F. M., Peppas N. A., (1998), "Poly(ethylene glycol) Star Polymer Hydrogels", *Macromolecules*, 31 (23), 8149-8156.

- [26] Mahou R., Wandrey C., (2012), "Versatile Route to Synthesize Heterobifunctional Poly(ethylene glycol) of Variable Functionality for Subsequent Pegylation", *Polymers*, 4 (1), 561-589.
- [27] Nagata M., Sugiura R., Sakai W., Tsutsumi N., (2007), "Synthesis and characterization of biodegradable network poly(ethylene glycol) films with elastic properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (5), 2885-2891.
- [28] Mansur H. S., Oréfiçe R. L., Mansur A. A. P., (2004), "Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy", *Polymer*, 45 (21), 7193-7202.
- [29] Hiroi T., Kondo S., Sakai T., Gilbert E. P., Han Y.S., Kim T.H., Shibayama M., (2016), "Fabrication and Structural Characterization of Module-Assembled Amphiphilic Conetwork Gels", *Macromolecules*, 49 (13), 4940-4947.
- [30] Schoenfeld I., Dech S., Ryabenky B., Daniel B., Glowacki B., Ladisch R., Tiller J. C., (2013), "Investigations on diffusion limitations of biocatalyzed reactions in amphiphilic polymer conetworks in organic solvents", *Biotechnology and Bioengineering*, 110 (9), 2333-2342.
- [31] Fan X., Wang M., Yuan D., He C., (2013), "Amphiphilic Conetworks and Gels Physically Cross-Linked via Stereocomplexation of Polylactide", *Langmuir*, 29 (46), 14307-14313.
- [32] Dech S., Wruk V., Fik C. P., Tiller J. C., (2012), "Amphiphilic polymer conetworks derived from aqueous solutions for biocatalysis in organic solvents", *Polymer*, 53 (3), 701-707.
- [33] Tan H., DeFail A. J., Rubin J. P., Chu C. R., Marra K. G., (2010), "Novel multiarm PEG-based hydrogels for tissue engineering", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 92A (3), 979-987.
- [34] Howarter J. A., Youngblood J. P., (2009), "Amphiphile grafted membranes for the separation of oil-in-water dispersions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (1), 127-132.
- [35] Zhu C., Hard C., Lin C. P., Gitsov, I., (2005), "Novel materials for bioanalytical and biomedical applications: Environmental response and binding/release capabilities of amphiphilic hydrogels shape-persistent dendritic junctions", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 43 (18), 4017-4029.
- [36] Lee D. H., Kim J. W., Suh K. D., (1999), "Amphiphilic urethane acrylate hydrogels: pH sensitivity and drug-releasing behaviors", *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (10), 1305-1311.
- [37] Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2016), "Cross-linked poly(tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill", *Journal of Hazardous Materials*, 309 210-218.

- [38] Fodor C., Domjan A., Ivan B., (2013), "Unprecedented scissor effect of macromolecular cross-linkers on the glass transition temperature of poly(N-vinylimidazole), crystallinity suppression of poly(tetrahydrofuran) and molecular mobility by solid state NMR in poly(N-vinylimidazole)-l-poly(tetrahydrofuran) conetworks", *Polymer Chemistry*, 4 (13), 3714-3724.
- [39] Ge Y., Jia Z., Gao C., Zhao L., Li H., Zhang Y., Zhao Y., (2013), "SiO₂-Al₂O₃ composite oxides with hierarchical pores as solid acid catalysts for tetrahydrofuran polymerization", *Kinetics and Catalysis*, 54 (6), 761-766.
- [40] Web 1, (2017), <http://www.basf.com/group/corporate/en/literature-document:/Brand+PolyTHF-Brochure--Expand+your+success+on+elastomers+PolyTHF+for+non+Spandex+applications-English.pdf>, (Erişim Tarihi: 05/06/2017).
- [41] Tasdelen M. A., Van Camp W., Goethals E., Dubois P., Du Prez F., Yagci Y., (2008), "Polytetrahydrofuran/Clay Nanocomposites by In Situ Polymerization and "Click" Chemistry Processes", *Macromolecules*, 41 (16), 6035-6040.
- [42] Mu C. G., Fan X. D., Tian W., Bai Y., Yang Z., Fan W.W., Chen H., (2012), "Synthesis and stimulus-responsive micellization of a well-defined H-shaped terpolymer", *Polymer Chemistry*, 3 (12), 3330-3339.
- [43] Guan Y., Ding X., Zhang W., Wan G., Peng Y., (2002), "Polytetrahydrofuran Amphiphilic Networks, 5. Synthesis and Swelling Behavior of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-l-polytetrahydrofuran Networks", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203 (5-6), 900-908.
- [44] Fodor C., Kali G., Iván B. I., (2011), "Poly(N-vinylimidazole)-l-Poly(tetrahydrofuran) Amphiphilic Conetworks and Gels: Synthesis, Characterization, Thermal and Swelling Behavior", *Macromolecules*, 44 (11), 4496-4502.
- [45] Guo R., Jacob K. I., (2014), "Effect of chain length distribution on thermal characteristics of model polytetrahydrofuran (PTHF) networks", *Polymer*, 55 (17), 4468-4477.
- [46] Ravve A., (2013), "Principles of polymer chemistry", 3rd Edition, Springer Science & Business Media.
- [47] Carraher C. E. Jr., Seymour R. B., (2007), "Seymour/Carraher's polymer chemistry", 7th Edition, CRC Press Taylor & Francis.
- [48] Saçak M., (2002), "Polimer kimyası", 3. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [49] Osada Y., Ping Gong J., Tanaka Y., (2004), "Polymer Gels", *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44 (1), 87-112.
- [50] Atta A. M., Arndt K. F., (2005), "Swelling and network parameters of high oil-absorptive network based on 1-octene and isodecyl acrylate copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (1), 80-91.

- [51] Ceylan D., Dogu S., Karacik B., Yakan S. D., Okay O. S., Okay O., (2009), "Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for the Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Seawater", *Environmental Science & Technology*, 43 (10), 3846-3852.
- [52] Kulawardana E. U., Neckers D. C., (2010), "Photoresponsive oil sorbers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (1), 55-62.
- [53] Choi S. J., Kwon T. H., Im H., Moon D. I., Baek D. J., Seol M. L., Duarte J. P., (2011), "A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil from Water", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (12), 4552-4556.
- [54] Bi H., Xie X., Yin K., Zhou Y., Wan S., He L., Xu F., (2012), "Spongy Graphene as a Highly Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents", *Advanced Functional Materials*, 22 (21), 4421-4425.
- [55] Song C., Ding L., Yao F., Deng J., Yang W., (2013), " β -Cyclodextrin-based oil-absorbent microspheres: Preparation and high oil absorbency", *Carbohydrate Polymers*, 91 (1), 217-223.
- [56] Li N., Li T., Lei X., Fu B., Liao W., Qiu J., (2014), "Preparation and characterization of porous PDMS beads for oil and organic solvent sorption", *Polymer Engineering & Science*, 54 (12), 2965-2969.
- [57] Li B. B., Liu X. Y., Zhang X. Y., Zou J. C., Chai W. B., Xu J., (2015), "Oil-absorbent polyurethane sponge coated with KH-570-modified graphene", *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (16), 41821-41827.
- [58] Wang J., Zheng Y., Wang A., (2013), "Preparation and properties of kapok fiber enhanced oil sorption resins by suspended emulsion polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (3), 2184-2191.
- [59] Sonmez H. B., Wudl F., (2005), "Cross-Linked Poly(orthocarbonate)s as Organic Solvent Sorbents", *Macromolecules*, 38 (5), 1623-1626.
- [60] Karadag K., Onaran G., Sonmez H. B., (2010), "Synthesis of crosslinked poly(orthosilicate)s based on cyclohexanediol derivatives and their swelling properties", *Polymer Journal*, 42 (9), 706-710.
- [61] Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2013), "Organic Solvent Absorbents Based on Linear Diol", *Polymer Engineering and Science*, 53 (10), 2102-2108.
- [62] Aydin G. O., Sonmez H. B., (2015), "Hydrophobic poly(alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup", *Marine Pollution Bulletin*, 96 (1-2), 155-164.
- [63] Kizil S., Sonmez H. B., (2016), "Preparation of biphenyl-bridged, crosslinked polyalkoxysilanes: Determination of oil/organic solvent absorption features", *Journal of Applied Polymer Science*, 133 44193-44200.
- [64] Karadag K., Yati I., Sonmez H. B., (2016), "Effective clean-up of organic liquid contaminants including BTEX, fuels, and organic solvents from the environment

- by poly(alkoxysilane) sorbents", *Journal of Environmental Management*, 174 45-54.
- [65] Flory P. J., (1953), "Principles of polymer chemistry", 1st Edition, Cornell University Press.
- [66] Braun D., Cherdrón H., Rehahn M., Ritter H., Voit B., (2012), "Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments", 5th Edition, Springer Science & Business Media.
- [67] Wang J., Zheng Y., Kang Y., Wang, A., (2013), "Investigation of oil sorption capability of PBMA/SiO₂ coated kapok fiber", *Chemical Engineering Journal*, 223 632-637.
- [68] Zhao D., Duan E., Zhang X., Zhang J., Wang, J., (2007), "Solubility of Triethylenediamine in Methanol, Ethanol, Isopropanol, 1-Butanol, and Ethyl Acetate between 276.15 K and 363.15 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (4), 1483-1485.
- [69] Van Maris R., Tamano Y., Yoshimura H., Gay K. M., (2005), "Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines", *Journal of Cellular Plastics*, 41 (4), 305-322.
- [70] Radi B., (2010), "Reinforced Hydrogels For Silicon Copolymer Delivery For Scar Remediation", Doctorate Thesis, The Queensland University of Technology.
- [71] Radi B., Wellard R. M., George G. A., (2010), "Controlled Poly(ethylene glycol) Network Structures through Silsesquioxane Cross-Links Formed by Sol-Gel Reactions", *Macromolecules*, 43 (23), 9957-9963.
- [72] Atta A. M., (2002), "Swelling behaviors of polyelectrolyte hydrogels containing sulfonate groups", *Polymers for Advanced Technologies*, 13 (8), 567-576.
- [73] Yu T., Wakuda K., Blair D. L., Weiss R. G., (2009), "Reversibly Cross-Linking Amino-Polysiloxanes by Simple Triatomic Molecules. Facile Methods for Tuning Thermal, Rheological, and Adhesive Properties†", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (27), 11546-11553.
- [74] Dutta P., Gogoi B., Dass N. N., Sen Sarma N., (2013), "Efficient organic solvent and oil sorbent co-polyesters: Poly-9-octadecenylacrylate/methacrylate with 1-hexene", *Reactive and Functional Polymers*, 73 (3), 457-464.
- [75] A. Fungaro D., I. Borrelly S., E.M. Carvalho T., (2017), "Surfactant Modified Zeolite from Cyclone Ash as Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution", *American Journal of Environmental Protection*, 1 (1), 1-9.
- [76] Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S., (2009), "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics", *Chemical Engineering Journal*, 153 (1), 1-8.

- [77] Tan D., Fan W., Xiong W., Sun H., Li A., Deng W., Meng C., (2012), "Study on adsorption performance of conjugated microporous polymers for hydrogen and organic solvents: The role of pore volume", *European Polymer Journal*, 48 (4), 705-711.
- [78] Sonmez H. B., Karadag K., Onaran G., (2011), "Synthesis and swelling properties of crosslinked poly(orthosilicate)s from cyclohexanedimethanols", *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (2), 1182-1189.
- [79] Karadag K., Sonmez H. B., (2013), "Novel poly(orthosilicate)s based on linear aliphatic diols: Synthesis, characterization, and swelling properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (4), 2121-2127.
- [80] Kizil S., Karadag K., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2015), "Poly(alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface", *Journal of Environmental Management*, 149 (0), 57-64.
- [81] Nohilé C., Dolez P. I., Vu-Khanh T., (2008), "Parameters controlling the swelling of butyl rubber by solvents", *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (6), 3926-3933.
- [82] Zhou M. H., Kim S. H., Park J. G., Ha C. S., Cho W. J., (2000), "Preparation and oil-absorptivity of crosslinked polymers containing stearyl methacrylate, 4-t-butylstyrene, and divinylbenzene", *Polymer Bulletin*, 44 (1), 17-24.
- [83] Fan L., Chen H., Hao Z., Tan Z., (2013), "Cellulose-based macroinitiator for crosslinked poly(butyl methacrylate-co-pentaerythritol triacrylate) oil-absorbing materials by SET-LRP", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51 (2), 457-462.
- [84] Tao S., Wang Y., An Y., (2011), "Superwetting monolithic SiO₂ with hierarchical structure for oil removal", *Journal of Materials Chemistry*, 21 (32), 11901-11907.
- [85] Rao K. V., Mohapatra S., Maji T. K., George S. J., (2012), "Guest-Responsive Reversible Swelling and Enhanced Fluorescence in a Super-Absorbent, Dynamic Microporous Polymer", *Chemistry – A European Journal*, 18 (15), 4505-4509.
- [86] Tanaka A., Kohri M., Takiguchi T., Kato M., Matsumura S., (2012), "Enzymatic synthesis of reversibly crosslinkable polyesters with pendant mercapto groups", *Polymer Degradation and Stability*, 97 (8), 1415-1422.

ÖZGEÇMİŞ

İlker YATI 1984 yılının Eylül ayında İstanbul'un Beykoz ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini İstanbul'un Beykoz ve Üsküdar ilçelerinde tamamladı. 2004 yılında kaydını yaptırdığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. 2011 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl içerisinde Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora çalışmalarına başladı. Aynı zamanda Türkiye Karikatürcüler Derneği üyesidir.

EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Yapılan Çalışmalar

Yatı I., Karadağ K., Sönmez H. B., (2012), “Poli(etilen glikol) Esaslı Organojeller”, 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 5-8 Eylül.

Yati I., Karadag K., Sonmez H. B., (2013), "Poly(ethylene glycol) Gels; Synthesis and Swelling Properties", IUPAC 44th World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey, 11-16 August.

Yati I., Karadag K., Sonmez H. B., (2015), "Amphiphilic Poly(ethylene glycol) Gels and Their Swelling Features", Polymers for Advanced Technologies, 26 (6), 635-644.

Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2016), "Cross-linked Poly(tetrahydrofuran) as Promising Sorbent for Organic Solvent/Oil Spill", Journal of Hazardous Materials, 309 210-218.

Yati I., Sonmez H. B., (2017), “Removal of Toxic Organic Liquids from Environment by Poly(Tetrahydrofuran) Sorbents”, The 3rd International Congress on Environmental Researches and Technology (ICERAT), Belgrade, Serbia, 8-12 November.