

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

ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK
TRİETOKSİSİLAN ESASLI ORGANOJELLERİN TASARIMI

MÜSLÜM DURĞUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

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

ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ
OLARAK TRIETOKSİSİLAN ESASLI
ORGANOJELLERİN TASARIMI

MÜSLÜM DURĞUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2014..... tarih ve/..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Müslüm DURĞUN'un tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Polimerik jeller; şeklini muhafaza etme ve kırılmaya karşı direnç gibi katıların sahip oldukları bütün normal özelliklere sahip olmalarına rağmen, jelleri katılardan ayıran en önemli özelliklerden biri ağ yapısının içine solvent moleküllerinin yerleşerek polimerin bir jel oluşturması ve kuru haldeki boyutlarından daha büyük boyutlara şişebilmeleridir. Jeller büyük deformasyonlara dayanma kabiliyetine sahiptirler. Bu durum; metaller, seramikler ve plastikler gibi kuru ve sert olan çoğu endüstriyel maddeye karşıt bir durumdur. Sanayideki hızlı ilerlemeler ve insan yaşamına etkileri gibi nedenlerle son yıllarda çevre kirliliği önemli boyutlara ulaşmıştır. Bu kirliliklerden şüphesiz en önemlisi canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli ve olmazsa olmazı olan su kaynaklarının kirlenmesidir. Çoğu organik kökenli olan bu kirliliklerin temizlenmesi canlı hayatını korumak için oldukça gereklidir. Petrol ve petrokimya tesisleri, rafineri bölgeleri gibi organik kirlilik üretebilecek sanayi kuruluşlarının atıkları, içilebilir suyun tadını, kokusunu bozmakta, kalitesini düşürmekte ve çevreye çeşitli zararlar vermektedir. Ani petrol yayılması ve petrol ürünlerinin acil bir şekilde temizlenmesinde kullanılan en etkin teknik, onların su yüzeyinden ince tabakalar halinde absorbentler yardımıyla toplanmasıdır.

Bu tez çalışmasında 1,3-1,4 sikloheksandimetanol (UNOXOL™) ile aromatik trietoksisilan monomerlerinin kondenzasyonu ile çapraz bağlı polimerler sentezlendi. Tez; çapraz bağlı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve polimerlerin organik solvent absorblama özelliklerinin incelenmesi olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Sentezlenen polimerler FT-IR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si NMR ve termal metodlar ile karakterize edilmiştir.

Bu tezin amacı; yüksek organik solvent absorblama özelliğine sahip polimerlerin sentezlenmesi ve bunların organik solventlerin çevreden temizlenmesi ve geri kazanımında kullanılmasıdır. Farklı trietoksisilan monomerlerinin polimerin özelliklerine etkileri ayrıca incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Organojeller, Petrol absorbenti, Polimer jeller, Çaprazbağlı polimerler.

SUMMARY

Polymer gels are fascinating materials which differ in many aspects from ordinary solids. Although they possess all the normal characteristics of solids such as stability of shape, resistance to shear, etc., they can absorb solvent and swell to dimensions much larger than their dry size. Gels are capable of undergoing large deformation. This property in contrast to most industrial materials such as metals, ceramics, and plastics, are dry and hard. Owing to rapid developments in the industry and its consequences on human life, environmental pollution has reached major proportions in recent years. Undoubtedly the most important impurity is the pollution of water resources which is necessary and indispensable part of life. Organic contaminants of industrial waste which is produced by refinery areas, petroleum and petrochemical plants, distorts the taste and smell of potable water, and reduces its quality while causing various environmental damages. The most efficient method for urgent cleaning of sudden oil spill and oil products is the collection of these contaminations as a thin layer from the water surface with the help of absorbents.

In this thesis; crosslinked polymers were obtained by condensation of the 1,3-1,4 cyclohexanedimethanol with aromatic triethoxysilane monomers. The thesis has two stages that polymerization and characterization of crosslinked polymers and examination of the organic solvent uptake ability of the polymers. Synthesized polymers were characterized by FT-IR, solid state ^{13}C and ^{29}Si NMR and also thermal methods.

The main goal of this thesis is production of solvent absorbent polymer with high absorption capacity and using of these polymers for the removal of organic solvents from environment and recovery of these solvents. The effect of using the different triethoxysilane monomers on polymer properties was also examined.

Key Words: Organogels, Oil absorbent, Polymer gels, Crosslinked polymers.

TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışmasını yapma fırsatını sunan, yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleri ile birlikte her türlü desteğini eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarıyla tecrübesini esirgemeyen değerli arkadaşım Gülşah OZAN AYDIN'a

Sağlamış olduğu maddi destekten dolayı GYTE Bilimsel araştırma birimine (BAP Proje No: 2012-A-09),

Çalışmam sırasında fikir ve görüşlerinden yararlandığım Köksal KARADAĞ ve İlker YATTI'ya ve beraberinde laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma,

Yüksek lisans tezim boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman sunan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜRLER	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimer kimyası hakkında genel bilgi	2
2. POLİMERLER	
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Doğal ve Sentetik Polimerler	3
2.1.2. Yapılarına Göre Polimerler	3
2.2 Sentez Reaksiyonlarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	6
2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	6
2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	7
2.3. Polimer Jeller	8
2.3.1. Polimer Jeller Hakkında Genel Bilgi	8
2.3.2. Polimer Jellerin Sınıflandırılması	8
3. GELİŞME	14
3.1. Kullanılan Maddeler	14
3.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.3. Reaksiyon Mekanizması	14
3.4. Polimerlerin Sentezlenmesi	16
3.4.1. Pol 1 (Feniltrietoksisilan/ UNOXOL™) Sentezi	19
3.4.2. Pol 2 (Benziltrietoksisilan / UNOXOL™) Sentezi	19
3.4.3. Pol 3 (Feniletiltrimetoksisilan/ UNOXOL™) Sentezi	20
3.4.4. Pol 4 (p-Tolitrimetoksisilane/ UNOXOL™) Sentezi	20
3.4.5. Pol 5 (m,p-Etilfeniletiltrimetoksisilan/ UNOXOL™) Sentezi	21

3.5. Sentezlenen Polimerlerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması,	21
Şişme Testleri, Absorbsiyon Kinetiği ve Desorbsiyon Kinetiği	
3.5.1. Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması	21
3.5.2. Şişme Testi	22
3.5.3. Absorbsiyon Kinetiği	23
3.5.4. Desorbsiyon Kinetiği	23
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	24
4.1. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	24
4.1.1. Pol 1 (Feniltrietoksisilan/UNOXOL™) Karakterizasyonu	24
4.1.2. Pol 2 (Benziltrietoksisilan/UNOXOL™) Karakterizasyonu	26
4.1.3. Pol 3 (Feniletiltrimetoksisilan/UNOXOL™) Karakterizasyonu	29
4.1.4. Pol 4 (p-Tolitrimeoksisilane/UNOXOL™) Karakterizasyonu	31
4.1.5. Pol 5 (m,p-Etilfeniletiltrimetoksisilan/UNOXOL™	33
Karakterizasyonu	
4.2. Polimerlerin Şişme Özellikleri	35
4.2.1. Pol 1 (Feniltrietoksisilan/ UNOXOL™) Şişme Özellikleri	35
4.2.2. Pol 2 (Benziltrietoksisilan/ UNOXOL™) Şişme Özellikleri	37
4.2.3. Pol 3 (Feniletiltrimetoksisilan) / UNOXOL™) Şişme Özellikleri	39
4.2.4. Pol 4 (p-Tolitrimeoksisilane/UNOXOL™) Şişme özellikleri	40
4.3.5. Pol 5 (m,p-Etilfeniletiltrimetoksisilan/UNOXOL™) Şişme	42
özellikleri	
4.3. Tartışma	44
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
W_0	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W_s	: Şişmiş polimerin ağırlığı
W_d	: Kuru polimerin ağırlığı
CPMAS NMR	: Cross polarized Magic Angled Spining Nükleer Manyetik
ÇF	: Çözünür Fraksiyon
DCM	: Diklorometan
dk (min)	: Dakika
EHA	: Etilhekzil akrilat
FTIR	: Fourier Dönüşüm İnfrared spektroskopisi
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
LA	: Lauril akrilat
LMA	: Lauril metakrilat
MTBE	: Metiltetrahidrofur
OTES	: n-oktiltrioksolan
Pol	: Polimer
Pol 1	: Feniltrioksolan/ UNOXOL TM
Pol 2	: Benziltrioksolan/ UNOXOL TM
Pol 3	: Feniletiltrimetoksolan/ UNOXOL TM
Pol 4	: p-Toliltrimetoksolan / UNOXOL TM
Pol 5	: m,p-Etilfeniletiltrimetoksolan / UNOXOL TM
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TEOC	: Tetraetil ortokarbonat
THF	: Tetrahidrofur
UNOXOL TM	: 1,3-1,4 Sikloheksandimetanol
TGA	: Termal gravimetrik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Doğrusal polimer	4
2.2: Dallanmış polimer	4
2.3: Çapraz bağlı polimer	5
2.4: Yoğun çapraz bağlı (ağ-yapı) polimer	5
2.5: Poliester oluşumunun genel gösterimi	6
2.6: Zincir polimerizasyonu ile polimer oluşum gösterimi	7
2.7: Çapraz bağlı polimerin şişmesinin şematik gösterimi	9
2.8: Kovalent bağ ile kimyasal jel oluşumu	10
2.9: TEOC ve farklı uzunluktaki diollerden elde edilen polimerin gösterimi	11
2.10: OTES ve farklı uzunluktaki diollerden elde edilen polimerin şişme grafiği	12
2.11: β -siklodekstrin esaslı petrol absorbentine a) çaprazbağlayıcının ,b) monomerin ve c) başlatıcının etkisi	13
3.1: Asit katalizörlü hidroliz	15
3.2: Asit katalizörlü kondenzasyon	15
3.3: Bazkatalizörlü hidroliz	15
3.4: Baz katalizörlü kondenzasyon	15
3.5: pol 1 Polimerinin sentezi	19
3.6: pol 2 Polimerinin sentezi	19
3.7: pol 3 Polimerinin sentezi	20
3.8: pol 4 Polimerinin sentezi	20
3.9: pol 5 Polimerinin sentezi	21
4.1: pol 1 Polimerinin FTIR spektrumu	24
4.2: pol 1 Polimerinin TGA termogramı	25
4.3: pol 1 Polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	25
4.4: pol 1 Polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	26
4.5: pol 2 Polimerinin FTIR spektrumu	27
4.6: pol 2 Polimerinin TGA termogramı	27
4.7: pol 2 ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	28

4.8:	Pol 2 polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	28
4.9:	Pol 3 polimerinin FTIR spektrumu	29
4.10:	Pol 3 polimerinin TGA termogramı	29
4.11:	Pol 3 polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	30
4.12:	Pol 3 polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	30
4.13:	Pol 4 polimerinin FTIR spektrumu	31
4.14:	Pol 4 polimerinin TGA termogramı	31
4.15:	Pol 4 polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	32
4.16:	Pol 4 polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	32
3.17:	Pol 5 polimerinin FTIR spektrumu	33
4.18:	Pol 5 polimerinin TGA termogramı	33
4.19:	Pol 5 polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	34
4.20:	Pol 5 polimerinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	34
4.21:	Pol 1 polimerinin şişme grafiği	35
4.22:	Pol 1 polimerinin DCM absorbsiyon grafiği	36
4.23:	Pol 1 polimerinin DCM desorbsiyon grafiği	36
4.24:	Pol 2 polimerinin şişme grafiği	37
4.25:	Pol 2 polimerinin DCM absorbsiyon grafiği	38
4.26:	Pol 2 polimerinin DCM desorbsiyon grafiği	38
4.27:	Pol 3 polimerinin şişme grafiği	39
4.28:	Pol 3 polimerinin DCM absorbsiyon grafiği	40
4.29:	Pol 3 polimerinin DCM desorbsiyon grafiği	40
4.30:	Pol 4 polimerinin şişme grafiği	41
4.31:	Pol 4 polimerinin DCM absorbsiyon grafiği	41
4.32:	Pol 4 polimerinin DCM desorbsiyon grafiği	42
4.33:	Pol 5 polimerinin şişme grafiği	42
4.34:	Pol 5 polimerinin DCM absorbsiyon grafiği	43
4.35:	Pol 5 polimerinin DCM desorbsiyon grafiği	43
4.36:	Elde edilen polimerlerin genel reaksiyonu	44
4.37:	Pol 5'in kimyasal yapısının şematik gösterimi	44

4.38:	Polimerlerin FTIR spektrumu	45
4.39:	Tüm polimerini katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	46
4.40:	Tüm polimerlerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu	47
4.41:	Polimerlerin TGA termogramları	48
4.42	Polimerlerin şişme yüzdeleri	49
4.43:	Polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri	50
4.44:	Polimerlerin DCM desorpsiyon kinetikleri	51
4.45:	Pol 5'in şişme öncesi ve sonrası FTIR spektrumu	51

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Şişme ortamına göre jellerin sınıflandırılması	9
2.2: Polimerlerin bileşenlerine göre jellerin sınıflandırılması	9
3.1: Bu proje kapsamında kullanılan monomerlerin özellikleri	16
3.2: Sentezlenen polimerler ve özellikleri	17
3.3: Şişme testinde kullanılan solventlerin özellikleri	18
4.1: Polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı	48
4.2: Polimerlerin şişme özelliklerinin karşılaştırılması	52

1.GİRİŞ

Uzun makro moleküllerin oluşturduğu polimer ağları, kimyasal ve fiziksel bağlanma ile birbirlerine çapraz bağlanırlar. Sıvı içinde şişmiş polimer ağları polimerik jel olarak adlandırılır [Osada et al., 2005]. Jeller, katı-sıvı arasında özellik gösteren maddelerdir. Yapısının büyük bir kısmını sıvı kısım oluşturur ve jelin yumuşak kalmasını sağlarken, katı kısım yapının bir şekle ve biçime sahip olmasını sağlar. Katı bileşen sıvı adeta taşıyıcı bir kap vazifesi görür.

Polimerik jeller bir çok alanda kullanılmaktadır ve teknolojik uygulamalarında son yıllarda büyük ilerlemeler olmuştur. Jeller büyük deformasyonlara dayanma kabiliyetine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle son yıllarda polimerik jeller hem endüstride hem de analitik uygulamalarda absorbent materyal olarak pek çok uygulama olanağı bulunmaktadır [Lozinsky et al., 2003].

Sanayideki hızlı ilerlemeler ve teknolojinin son yıllardaki takip edilemez gelişimi günlük yaşamımız için çoğu zaman kolaylık sağlasa da bu gelişmeler çevreye ve dolayısıyla canlı yaşamına çok büyük zarar vermekte ve her geçen gün tamir edilemez sorunlara yol açmaktadır.

Petrol dünyanın en önemli enerji kaynaklarından biridir. Bununla birlikte petrolün keşfinin yanı sıra taşınması, saklanması ve kullanımı sırasında dökülme riski olacağı için önemli ölçüde çevreye zarar vermektedir. Petrol, deniz ortamına döküldüğünde yayılma, sürüklenme, buharlaşma, erime, fotoliz, biyobozunma, su-petrol emülsiyon oluşturma gibi birçok işlem meydana gelir [Wei et al., 2003].

Petrol ve petrol ürünleri denizlere yayılmasından sonra yayılan bölgelerin kıyı şeridindeki turizm, balıkçılık ve de en önemlisi deniz canlılarının yaşamı büyük tehlike içine girmektedir [Annunciado et al., 2005]. Bu kazaların önlenmesi için gerekli tedbirler alınsa dahi gerçekleşebilecek kazalar sonucunda denizlere yayılan petrol ve petrol ürünlerinin 'hızlı' ve 'etkili' biçimde temizlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla günümüze kadar bir çok çalışma ve uygulama yapılmaktadır. Suya karışan petrol ve petrol ürünlerinin temizlenmesinde kullanılan teknikler genel olarak dört grupta toplanabilir. Bunlar; mekanik çevreleme, kontrollü yakma, biyolojik temizleme ve yüzeydeki petrol ve petrol ürünlerini suyun dibine çöktürebilen ajanlar ve petrolü su yüzeyinde absorblayabilen ajanlar ile temizlemedir. Silika jel, zeolit, aktif karbon ve doğal polimerler geçtiğimiz yüzyılda petrol absorbenti olarak

oldukça ilgi çekmiştir. Bu malzemelerin petrol absorblama kapasitelerinin artırılması amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Absorbentlerin yeni bir sınıfı olarak, üç boyutlu çapraz bağlı ağ yapısına sahip jeller ile organik solventlerde ve petrolde çözünmeyen fakat bu solventleri ve petrolü absorblayarak şişebilen polimerler; sudan hafif olmaları, suda çözünmemeleri ve kolayca rejenere edilebilmeleri nedeniyle ilgi odağı haline gelmiştir [Jin et al., 2012].

Diğer teknik ve petrol absorplayabilen malzemelere kıyasla, üç boyutlu ağ yapısı ile organik solvent absorblama yeteneğine sahip polimerik jeller kullanmak önerilebilecek en etkin çözümdür. İyi bir petrol absorbentinde istenilen karakteristik özellikler; (1) hızlı şişme oranı, (2) yüksek solvent absorpsiyonu, (3) sudan daha az yoğun olması, (4) su üzerinden organik kirlilikleri iyi çekebilme özelliği, (5) rejenere edilebilirlik ve (6) düşük maliyetli olmasıdır [Jang and Kim, 2000].

1.1. Polimer Kimyası Hakkında Genel Bilgi

Çok sayıda küçük moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturduğu makromoleküllere polimer denir. Polimeri oluşturan küçük moleküllere monomer ve monomerlerin biraraya gelerek polimerleri oluşturdukları tepkimelere ise polimerizasyon denir [Oğian, 2004]. Polimer moleküllerin gösterdiği spesifik bazı özellikler vardır [Rempp and Merrill, 1991].

- Molekül ağırlıkları yüksek ve birkaç bin ile birkaç milyon arasında değişmektedir,
- Monomer olarak bilinen düşük molekül ağırlığına sahip bileşenlerin tekrarlanmasıyla oluşur. Örneğin polistiren ana zincirinde tekrarlanan ünite stiren molekülüdür,
- Polimer sentezi çok sayıda basamaktan oluşur ve her basamaktan sonra oluşan bağlar polimer ana zincir uzamasına neden olur,
- Polimerler genellikle polidisperstir; dolayısıyla bir polimer örneğinde çeşitli zincir uzunluklarında moleküller bulunmaktadır.

2. POLİMERLER

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler birçok farklı yoldan sınıflandırılabilir. En bilinen sınıflandırma polimerin kaynağına göre yapılan sınıflandırmadır, doğal polimer ve sentetik polimer. Yapılan diğer sınıflandırmalar ise polimerin yapısı, polimerizasyon mekanizması, polimerin hazırlanış teknikleri ve polimerin termal davranışlarına göre yapılan sınıflandırmalardır [Anderson and Labelle, 2000].

2.1.1. Doğal ve Sentetik Polimerler

Doğal olan polimerler olduğu gibi tamamen sentetik olan polimerler de mevcuttur. Vücudumuzda gerçekleşen tüm dönüşüm süreçleri, örneğin aldığımız yiyeceklerden enerji oluşumu, enzimlerin varlığında meydana gelmektedir. Bu enzimlerin yetersizliğinde hayat sona erebilir. Enzimler, nükleik asitler ve proteinler biyolojik kaynaklı polimerlerdir. Normalde karmaşık olan yapıları çok yakın bir zamana kadar anlayamamıştır. Birçok kültürde yiyecek maddesi olan nişasta, diğer taraftan selüloz ve doğal kauçuk bitkisel kaynaklı polimerlere birer örnektir ve yapıları enzim ve proteinlere göre daha basittir. Çeşitli türlerden oluşan birçok sentetik polimer vardır; fiberler, elastomerler, plastikler ve yapıştırıcılar. Her tür kendine ait bir alt türe sahiptir [Anderson and Labelle, 2000].

2.1.2. Yapılarına Göre Polimerler

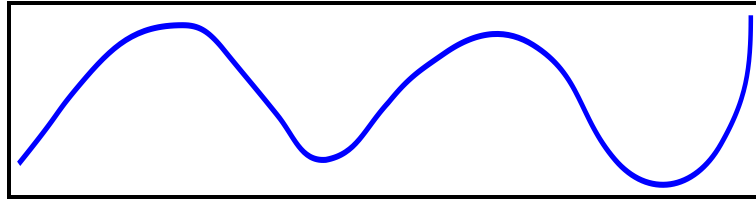
Tek tür monomerden yola çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Örneğin saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretilen, polivinil klorür polimerleri birer homopolimerdir.

Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerlere ise kopolimer denir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu (kopolimerizasyon), zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren birimlerinin yer aldığı stiren-akrilonitril kopolimerini verir [Saçak, 2004].

Polimerler zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak kendi içlerinde,

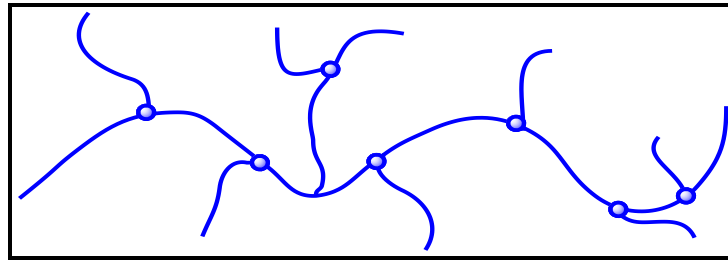
- doğrusal polimerler
 - dallanmış polimerler
 - çapraz bağlı polimerler
- gruplarına ayrılırlar.

Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlere, doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.



Şekil 2.1: Doğrusal polimer.

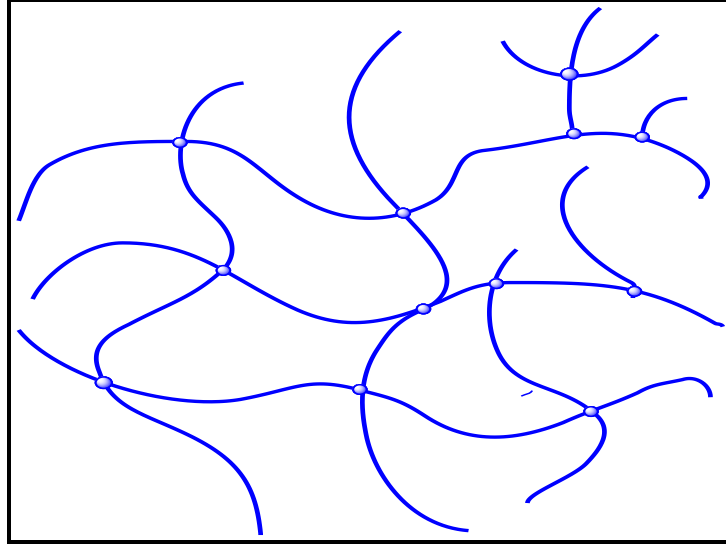
Dallanmış polimerler adı verilen bir başka polimer grubunda, ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabileceği gibi yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır.



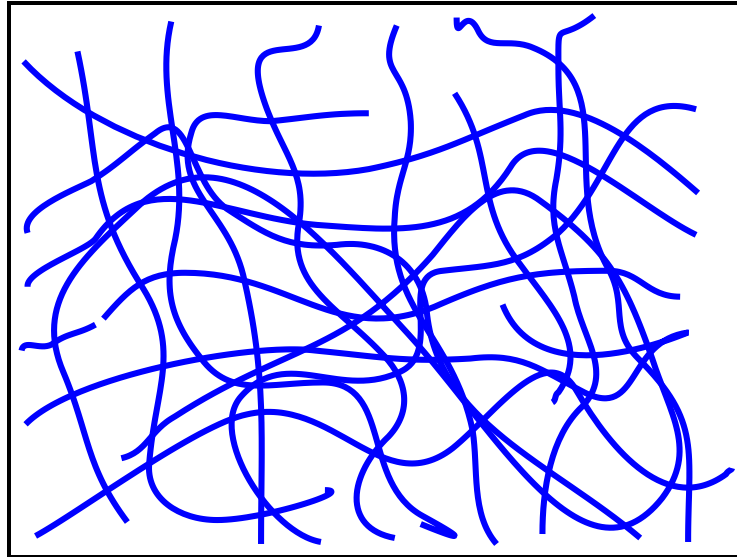
Şekil 2.2: Dallanmış polimer.

Çapraz bağlı polimerler adı verilen polimerlerde; ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması halinde ağ-yapılı polimer yapısı elde edilir. Ağ-yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir ve polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm

polimer örneğinin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler     nmezler ancak uygun       lerde belli oranda şişebilirler. şişme oranı, çapraz bağ oranıyla yakından ilgilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıķ a polimerin       deki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer       lerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağ, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir.



şekil 2.3: Çapraz bağlı polimer.



şekil 2.4: Yoğun  apraz bağlı (ağ-yapı) polimer.

2.2. Sentez Reaksiyonlarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

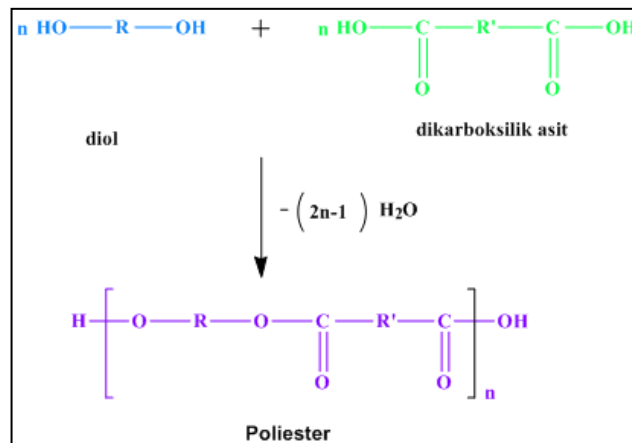
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir [Oğian, 2004].

2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkarak tepkimeye girmesiyle elde edilir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 gibi küçük moleküller çıkarak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Kondenzasyon polimerizasyonuna örnek olarak; aşağıda gösterilen diol ve dikarboksilik asit fonksiyonlu iki monomerin genel tepkimesi verilebilir (Şekil 2.5), [Tanaka, 1981].



Şekil 2.5: Poliester oluşumunun genel gösterimi.

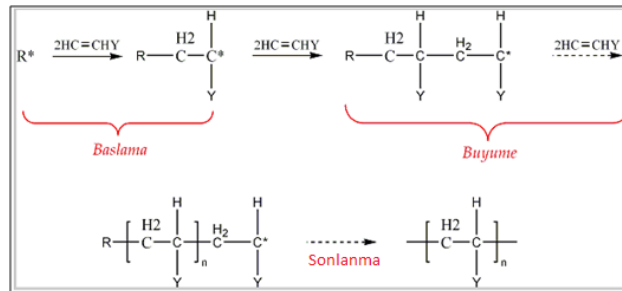
2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Işık, ısı ve katalizörlerin etkisiyle monomer moleküllerinde bulunan çift bağlar parçalanır ve oluşan aktif merkezler diğer monomer molekülleri ile zincir mekanizmasıyla reaksiyona girerek makromolekülleri meydana getirir. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrarlanır [Edward, 1986]. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Bir zincir polimerizasyonu reaksiyonu olabilmesi için zincir sonunda doymamış ya da heterosiklik bir monomerle reaksiyona girebilecek aktif bir yapı olmalıdır. En çok karşılaşılan aktif uç gruplar yani zincir taşıyıcıları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Serbest radikaller, serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonlarında,
- Karbonyonlar (karbon metal bağları) anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Karbonyum iyonları, katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Bir geçiş elementi ile beraber koordinasyon bağları Ziegler-Natta polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılır [Ji et al., 2011]

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonuyla polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikler ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna uygun monomerlerdir. Viniliden klorür, metil metakrilat, α -metil stiren türü viniliden bileşikler de ($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) bu yöntemle polimerleşebilirler [Hermans, 1946].



Şekil 2.6 : Zincir polimerizasyonu ile polimer oluşum gösterimi.

2.3. Polimer Jeller

2.3.1. Polimer Jeller Hakkında Genel Bilgi

Jel; katı ile sıvı arasında katımsı bir madde şeklidir. Jeller birbirine çapraz bağlarla bağlanmış polimer ağ yapısı ve bunların içinde bulunduğu çözücünden oluşur. Dolayısıyla jeller en basit şekliyle katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen, katı-sıvı arası özellik gösteren maddelerdir. Yapısının büyük bir kısmını sıvı kısım oluşturur ve jelin yumuşak kalmasını sağlarken, katı kısım yapının bir şekle ve biçime sahip olmasını sağlar. Katı bileşen sıvı için adeta taşıyıcı bir kap vazifesi görür [Osada et al., 2004]. Jeller ıslak, yumuşak ve katı görünümlüdür ama geniş deformasyonlara uğramaya yatkındır [Hermans, 1949].

2.3.2. Polimer Jellerin Sınıflandırılması

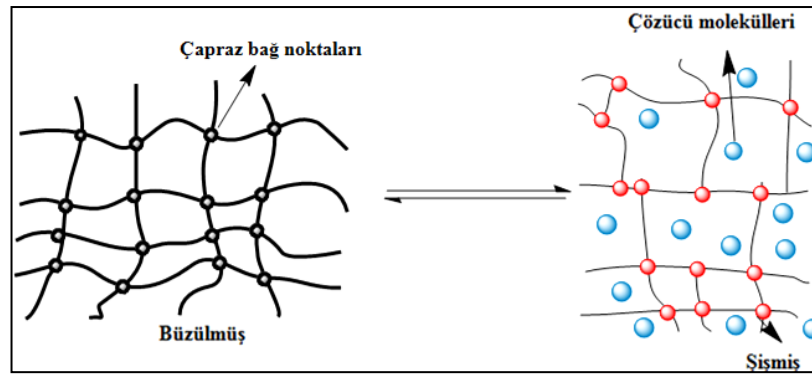
Jelleri sınıflandırmak için çeşitli yollar vardır; örneğin kaynağına göre doğal jel ve sentetik jel, polimer ağ yapısı içindeki sıvı ortamına göre hidrojel ya da organojel, çapraz bağlanmalarına göre de kimyasal jel ve fiziksel jel.

Hidrojeller suda şişme özelliği gösteren ve yapısına önemli miktarda su absorblayabilen (yaklaşık 300 kat), fakat suda çözünmeyen polimerik malzemelerdir. Hem hayvansal hem de bitkisel kaynaklı doğal maddelerin, doğal yapıların modifiye edilmesi ile hazırlanan materyallerin ve çapraz bağlı sentetik materyallerin büyük bir kısmı hidrojeldir.

Organojeller ise hidrofobik yapıdadırlar ve organik sıvılarda çözünmezler, fakat yapılarında bulunan çapraz bağlar sebebiyle bu sıvıları absorblayarak şişerler. Hızlı bir şekilde ve yüksek kapasitede absorblama yapabilirler.

Jel üç boyutlu elekten oluşan bir çözücü kabı gibi düşünebiliriz. Kuru durumda jel katı bir maddedir. Çözücü ilavesiyle denge durumuna kadar şişerek jel, yumuşak bir hal alır. Jelin şişmesi Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir.

Jeller; şişme ortamı, polimer bileşenleri, çapraz bağlanma gibi yapısal ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Şişme ortamına göre jeller Tablo 2.1’de gösterildiği gibi sınıflandırılır [Hermans, 1949].



Şekil 2.7 : Çapraz bağlı polimerin şişmesinin şematik gösterimi.

Tablo 2.1: Şişme ortamına göre jellerin sınıflandırılması

Şişme ortamı	Jel	Absorbladığı madde
Katı-sıvı	Hidrojel	Su
	Organojel	Organik solvent
	Liojel	Petrolumsu solvent
	Alkojel	Alkol
Katı-gaz	Xerogel, Aerojel	Hava
Katı-katı	Polimer-Jel polimer	-----

Polimerlerin bileşenlerine göre jeller; doğal jel, sentetik jel ve hibrid jel olmak üzere üçe ayrılır. Sentetik jeller kendi içinde organik ve inorganik jeller olarak ikiye ayrılır. Tablo 2.2’de polimer bileşenlerine göre jellerin sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Polimerlerin bileşenlerine göre jellerin sınıflandırılması.

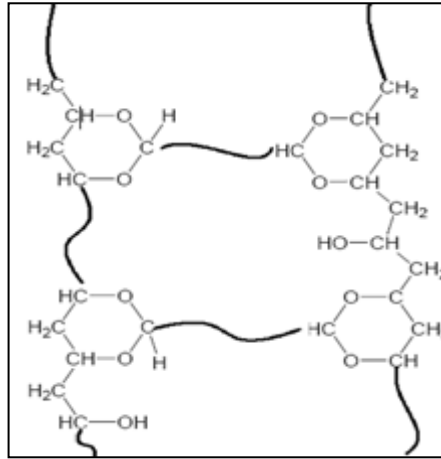
Doğal jel	Protein jel, polisakkarit jel
Sentetik jel	a) Organik jel b) Anorganik jel
Hibrit jel	Polisakkarit ve Sentetik polimer, Protein ve Sentetik polimer

Jeller çapraz bağlanmasına (yapısal özellik) göre ise ikiye ayrılır [Flory, 1953];

Kimyasal jeller; Birbirine çözünmez kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılarıdır. Radikal polimerizasyonunda ortama divinil türevi ($\text{CH}_2=\text{CH-R-CH}=\text{CH}_2$) monomer eklenirse reaksiyon çapraz bağlı

polimer verir. Polimerik ağda ‘R’ grubu çapraz bağlayıcı köprü görevini görür. Kondenzasyon polimerizasyonunda polifonksiyonlu monomer kullanarak jel elde edilir. Örneğin triol ile dikarboksilik asitin kondenzasyonu ile çapraz bağlı polimerik jel elde edilir [Tsuruta, 1999]. Şekil 2.8’de kimyasal jellere bir örnek gösterilmiştir.

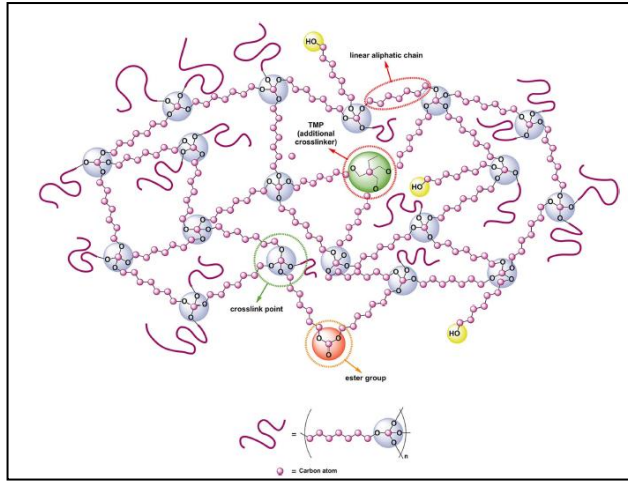
Fiziksel jeller; Moleküllerin hidrojen bağı, van der Waals, kolombik etkileşimleri, koordinasyon bağı gibi fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşan tersinir polimerik ağ yapılarıdır. Jelatin jelleri bu gruba girer.



Şekil 2.8 : Kovalent bağ ile kimyasal jel oluşumu.

Bu tez çalışmasının amacı organik solvent ve petrol türevi yakıtlar için kullanılacak organojellerin sentezi olduğu için aşağıda literatürde bu amaçla kullanılan polimerlerden örnekler verilmiştir.

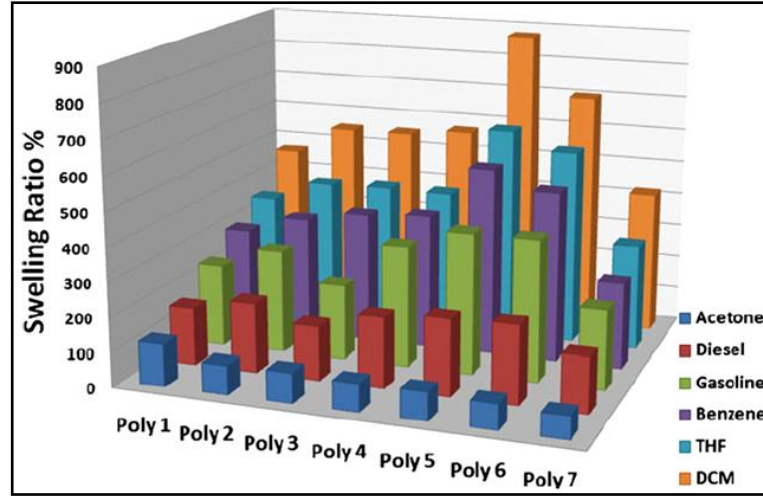
Grubumuzun yaptığı bir çalışmada çapraz bağlı poliortokarbonatlar farklı uzunluktaki lineer alifatik dioller ile tetraetil ortokarbonatın (TEOC) kondenzasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin şişme özellikleri incelenmiş ve şişme sonuçlarına göre kullanılan diol monomerlerinin zincir uzunluğunun artmasının polimerlerin solvente olan ilgisini artırdığı ve polimerlerin şişme kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 2.9’da önerilen polimer yapısı verilmektedir [Yati et al., 2013].



Şekil 2.9 : TEOC ve farklı uzunluktaki diollerden elde edilen polimerin gösterimi.

Grubumuzun yaptığı başka bir çalışmada çapraz bağlı polialkoksisisilanlar farklı uzunluktaki (1,5 pentandiolden 1,12 dodekandiole kadar) alifatik dioller ile n-oktiltrietoksisisilanın (OTES) kondensasyonu ile elde edilmiştir. Alifatik diol monomerinde zincir uzunluğu arttıkça polimerin yapısındaki hidrofobik karakter artmakta bu durum solvent absorblama kapasitesini artırmaktadır. Maksimum absorpsiyonun 1,9 nanondiol ve OTES'in reaksiyonundan elde edilen polimerlerde gözlemlendiği; bundan sonra alkil grubundaki uzamanın şişme oranı üzerine pozitif etki etmediği gözlemlenmiştir (Pol5 (C9) > Pol 6 (C10) > Pol 4 (C8) > Pol 3 (C7) ≈ Pol 2(C6) > Pol 1 (C5) > Pol 7 (C12)). Bunun sebebi zincir dolaşmalarının artması ve solventin difüzyonunun zorlaşmasındandır [Karadağ and Sonmez, 2013].

Jyongsik Jang ve Beom-Seok Kim yapmış olduğu çalışmalarla; çapraz bağlı stiren-alkil akrilat kopolimerlerinin iyi bir petrol absorbenti olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada; çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu ve polimerizasyon sıcaklığı gibi parametrelerin, polimerin solvent absorblama kapasitesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Akrilat veya metakrilat ve uzun alkil grupları içeren akrilat türlerinin petrol absorpsiyonu üzerindeki etkisini incelediklerinde; petrol absorpsiyonu Etilhekzil akrilat (EHA) < Lauril akrilat (LA) < Laurilmetakrilat (LMA) < Stearilakrilat (SA) şeklinde bulmuşlardır. Bu alkil gruplarındaki karbon sayısı EHA (C8), LA (C12), SA (C18) şeklinde olup alkil gruplarının uzunluğu arttıkça hidrofobik özellik artmakta, camı geçiş sıcaklığı düşmekte ve böylelikle esnekliğin artması ile şişme kolaylaşmaktadır [Jang and Kim, 2000].



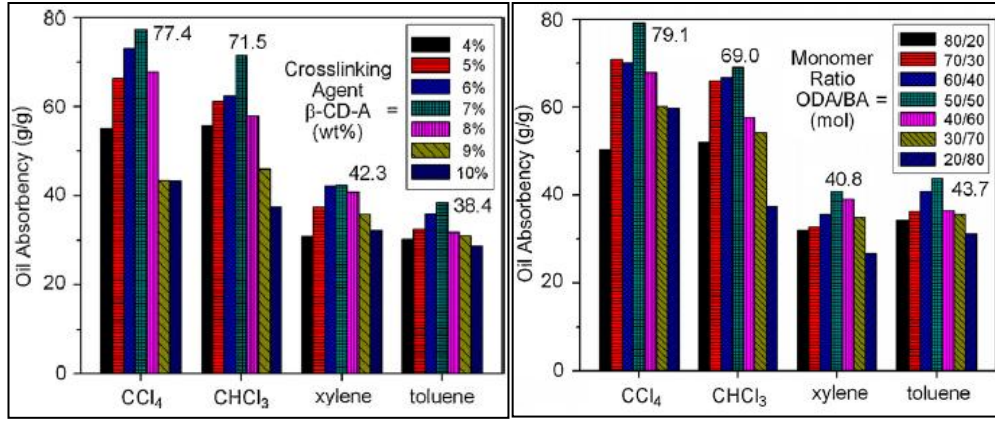
Şekil 2.10 : OTES ve farklı uzunluktaki diollerden elde edilen polimerin şişme grafiği.

Ayman M. Atta ve arkadaşları; sentezledikleri alfa-olefin ve maleik anhidrit kopolimerlerinin solvent absorblayarak şişmesinin hangi özelliklere göre iyi sonuç vereceğini araştırmışlar ve bu polimerlerin de petrol absorbenti olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [Atta et al, 2007].

Bir diğer çalışmada ise Mei Hua Zhou ve arkadaşları sentezledikleri 4-tert-bütülstiren-EPDM-divinilbenzen aşırı kopolimerinin de iyi bir petrol absorbenti olduğunu kanıtlamışlardır. Ayrıca bu çalışmalarında polimere eklenen liflerin, kompozitin mekanik özelliklerinin arttırmasının yanında bir miktar şişme kapasitesini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir [Zhou and Cho, 2001].

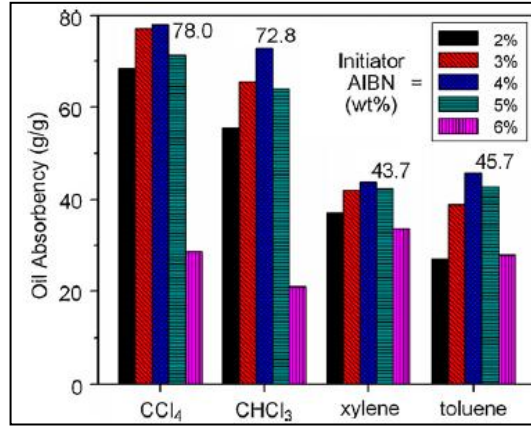
Deniz Ceylan ve arkadaşları; bütül kauçuğu ile yaptıkları çalışmalarda ticari olarak kullanılan polipropilene kıyasla ham petrol ve petrol ürünlerinin bütül kauçuğu için absorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermişlerdir [Ceylan et al, 2009].

Yang ve arkadaşları β -siklodekstrin esaslı petrol absorbenti hazırlamışlardır. β -siklodekstrin akrilolil klorür ile radikalik çapraz bağlayıcısına dönüştürülerek, oktadekil akrilat ve bütül akrilat monomerlerinin çapraz bağlanmasında kullanılmıştır. Sentezlenen β -siklodekstrin esaslı organojel tolueni 45.7 g/g absorblamaktadır. Bu çalışmada absorbent malzemenin yeniden kullanılması test edilmiştir. Absorbent ikinci kullanımda % 20-25'lik bir kapasite kaybına uğramıştır. Bu da bir absorbentin kullanımı açısından istenilmeyen bir durumdur [Ding et al, 2011].



a)

b)



c)

Şekil 2.11: β -siklodekstrin esaslı petrol absorbentine, a) çaprazbağlayıcının, b) monomerin ve c) başlatıcının etkisi.

3. GELİŞME

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu tez kapsamında monomer olarak; 1,3-1,4 sikloheksandimetanol (UNOXOL™) (Dow Chemical), feniltrietoksisilan (Alfa Aesar), benziltrietoksisilan (Gelest), feniletiltrimetoksisilan (ABCR), p-tolitrimeretoksisilan (Gelest) ve m,p-etilfeniletiltrimetoksisilan (Gelest) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Şişme testlerinde kullanılan solventler ticari olup, herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmemişlerdir [diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), benzen, toluen, aseton, metiltersiyerbütileter (MTBE), etanol, sikloheksan]. Şişme testlerinde kullanılmış olan kağıt ise; Filter paper, quantitative, Grade 391, mavi bant.

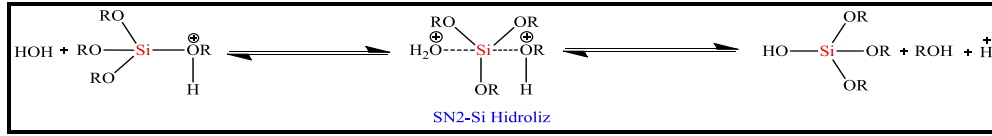
3.2. Kullanılan Cihazlar

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

3.3. Reaksiyon Mekanizması

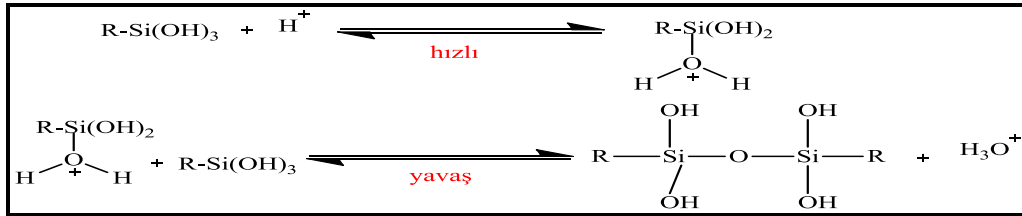
Tez kapsamında kullanılan etoksi silan monomerleri, sol-jel prosesinde kullanılmaktadır. Sol-jel reaksiyonu çözelti ortamında, asit veya baz katalizörlüğünde oluşmaktadır. Etoksi silan içeren monomerler öncelikle $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizmasıyla hidroliz olmakta, daha sonra monomerlerin kendi üzerinde hidrolizle oluşan reaktif grupların kondenzasyonu ile ağ yapısı oluşmaktadır. Şekil

3.1’de asit katalizörlü ortamda hidroliz reaksiyonu verilmiştir [Deiters and Holmes, 1987a], [Deiters and Holmes, 1987b], [Corriu and Guerin, 1980].



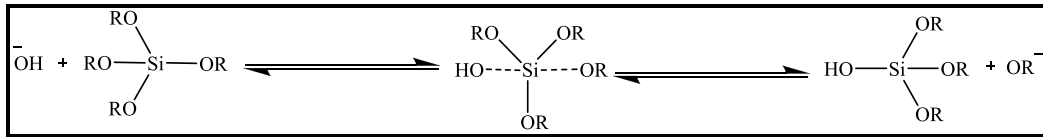
Şekil 3.1: Asit katalizörlü hidroliz.

Hidroliz reaksiyonundan ardı sıra gelen asit katalizörlü kondenzasyon reaksiyonu Şekil 3.2 de verilmiştir.



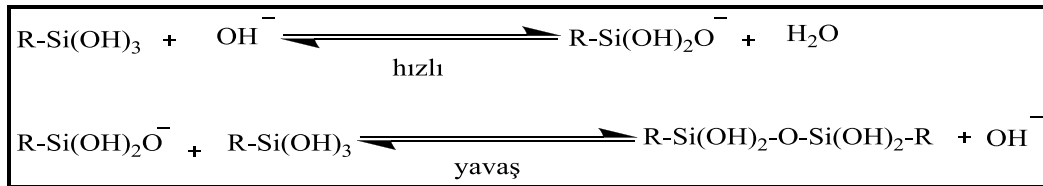
Şekil 3.2 : Asit katalizörlü kondenzasyon.

Şekil 3.3’de gösterilen baz katalizörlü hidroliz reaksiyonu da S_N2 mekanizması üzerinden yürümektedir [Deiters and Holmes, 1987b], [Brinker and Scherer, 1989].



Şekil 3.3: Baz katalizörlü hidroliz.

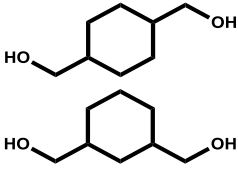
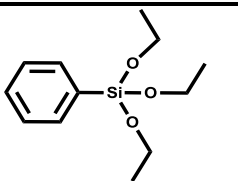
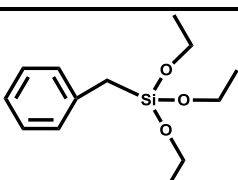
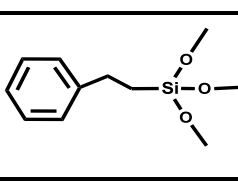
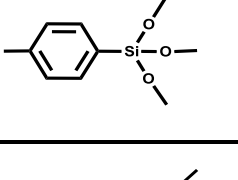
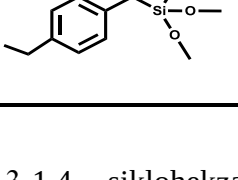
Şekil 3.4’de baz katalizörlü kondenzasyon reaksiyonu verilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda ağ yapı oluşmaktadır.



Şekil 3.4: Baz katalizörlü kondenzasyon.

3.4. Polimerlerin Sentezlenmesi

Tablo 3.1: Bu tez kapsamında kullanılan monomerlerin özellikleri.

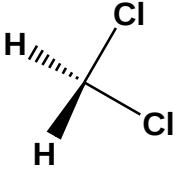
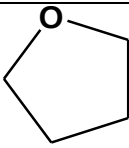
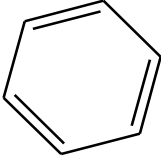
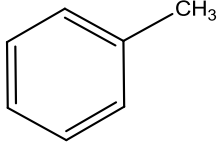
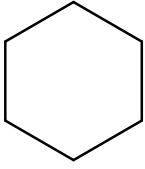
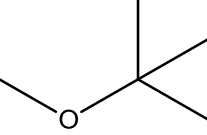
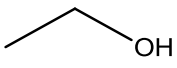
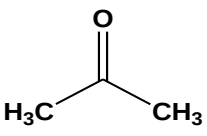
No	Monomer	Yapısı	E.N. (K)	K.N. (K)	Fiziksel Hal
1	1,3-1,4 sikloheksandimetanol UNOXOL™		-	548.6	Renksiz viskoz
2	Feniltrietoksisilan		-	559.6	Renksiz Sıvı
3	Benziltrietoksisilan		-	602.4	Renksiz Sıvı
4	Feniletiltrimetoksisilan		-	559.6	Renksiz Sıvı
5	p-Toliltrimetoksisilan		-	206.2	Renksiz Sıvı
6	m,p- Etilfeniletiltrimetoksisilan		-		Reksiz Sıvı

Bu proje kapsamında, 1,3-1,4 sikloheksandimetanol (UNOXOL™) monomeri ile farklı uzunluklarda trietoksisilan monomerleri kullanılarak beş farklı polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler Pol 1, Pol 2, Pol 3, Pol 4, Pol 5 olarak adlandırılmıştır. Tablo 3.1’de kullanılan monomerler ve özellikleri, Tablo 3.2’de sentezlenen polimerler ve özellikleri, Tablo 3.3’de ise şişme testinde kullanılan solventlerin özellikleri gösterilmiştir.

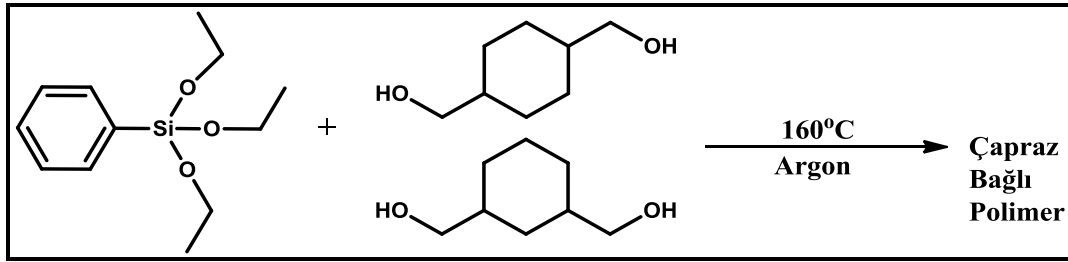
Tablo 3.2: Sentezlenen polimerler ve özellikleri

Polimer Adı	Polimer Kodu	Reaksiyon Koşulları	Polimerin Görünümü
Feniltrietoksisilan / UNOXOL TM	Pol 1	160 °C, 1 gün	Camsı, renksiz, şeffaf
Benziltrietoksisilan / UNOXOL TM	Pol 2	160 °C, 3 gün	Camsı, şeffaf, açık sarı
Feniletiltrimetoksisilan / UNOXOL TM	Pol 3	160 °C, 1.5 gün	Camsı, şeffaf, renksiz
p-Toliltrimetoksisilan/UNOXOL TM	Pol 4	160 °C, 2 gün	Camsı, şeffaf, renksiz
m,p- Etilfeniletiltrimetoksisilan/UNOXOL TM	Pol 5	160 °C, 1.5 gün	Camsı, şeffaf, açık sarı

Tablo 3.3: Şişme testinde kullanılan solventlerin özellikleri.

Solvent	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik sabiti (ϵ)	Molekül Formülü
DCM	84.93	-96.7	39.6	10.6	
THF	72.11	-108.4	66	7.4	
Benzen	78.11	-5.5	80.1	2.27	
Toluen	92,14	-93	110,6	2.4	
Siklohekzan	84,16	-105.15	87.85	2.0	
MTBE	88,15	-102.89	60.04	2.6	
Etanol	46,07	-114.3	74.8	24.3	
Aseton	58.08	-94.9	56.53	20.7	

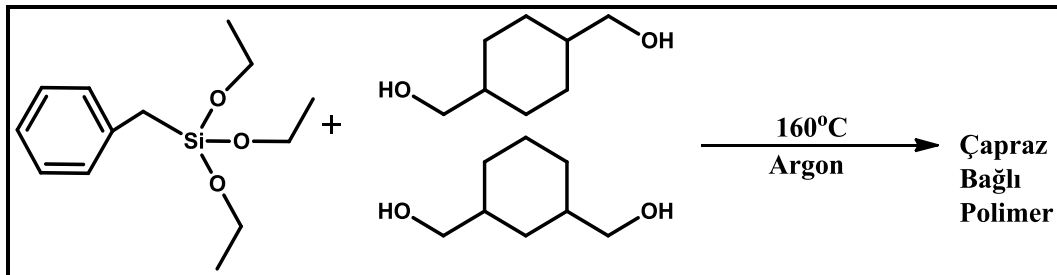
3.4.1. Pol 1 (Feniltrietoksisilan / UNOXOL™) Sentezi



Şekil 3.5: Pol 1 Polimerinin sentezi.

0.56 g (3.88 mmol) UNOXOL™ ve 0.62 mL (2.57 mmol) feniltrietoksisilan argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160°C’de reaksiyona sokuldu. 20 saat sonra jelleşme görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sentezlenen çapraz bağlı polimer için reaksiyon şeması Şema 1’de verilmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, şeffaf ve renksiz polimer elde edildi (m=0.49 g).

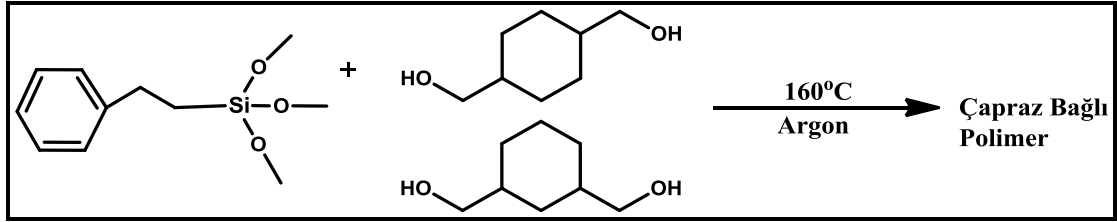
3.4.2. Pol 2 (Benziltrietoksisilan / UNOXOL™) Sentezi



Şekil 3.6: Pol 2 Polimerinin sentezi.

0.51 g (3.54 mmol) UNOXOL™ ve 0.61 mL (2.36 mmol) benziltrietoksisilan argon gazı kullanılarak, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak, 160°C’de reaksiyona sokuldu. Üç gün sonunda jelleşme görüldüğü anda reaksiyon sonlandırıldı. Polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve DCM ile yıkanıp, kurutuldu. Sonuç olarak camsı, şeffaf ve sarı renkte polimer elde edildi (m=0.4 g).

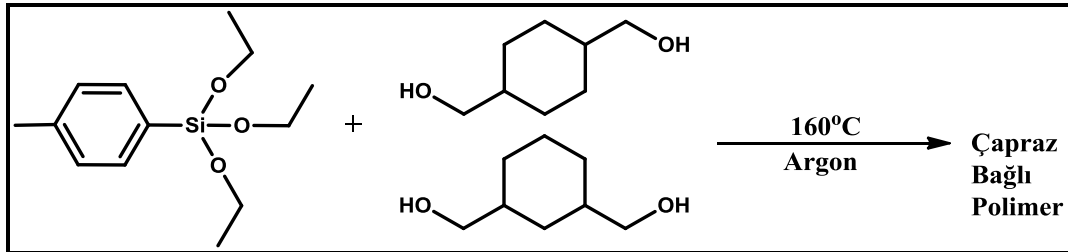
3.4.3. Pol 3 (Feniletiltrimetoksisilan / UNOXOL™) Sentezi



Şekil 3.7: Pol 3 Polimerinin sentezi.

0.51 g (3.48 mmol) UNOXOL™ ve 0.37 mL (2.38 mmol) feniletiltrimetoksisilan, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160°C'de 15 saat devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve aseton ile yıkanıp, vakum altında kurutuldu. Elde edilen polimer camsı, şeffaf ve renksiz özellik göstermektedir (m= 0.58 g).

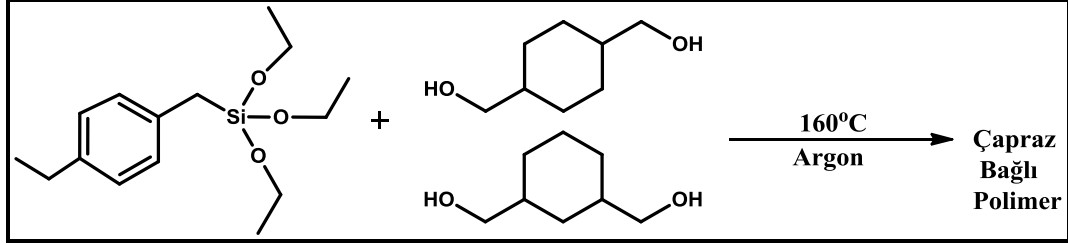
3.4.4. Pol 4 (p-Tolitrimeoksisilan/ UNOXOL™) Sentezi



Şekil 3.8: Pol 4 Polimerinin sentezi.

0.51g (3.61 mmol) UNOXOL™ ve 0.50 mL (2.40 mmol) p-tolitrimeoksisilan, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160°C'de 1.5 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve aseton ile yıkanıp, vakum altında kurutuldu. Elde edilen polimer camsı, şeffaf ve renksiz özellik göstermektedir (m= 0.45 g).

3.4.5. Pol 5 (m,p-Etilfeniletiltrimetoksilan/ UNOXOL™) Sentezi



Şekil 3.9: Pol 5 Polimerinin sentezi.

0.56 g (3.93 mmol) UNOXOL™ ve 0.67 mL (2.62 mmol) m,p-etilfeniletiltrimetoksilan, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160°C'de 2 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve aseton ile yıkanıp, vakum altında kurutuldu. Elde edilen polimer camsı, şeffaf ve renksiz özellik göstermektedir (m= 0.53 g).

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

3.5.1. Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması

Elde edilen çapraz bağlı polimerlerin, üç boyutlu ağ yapısı içerisinde, reaksiyona girmeden kalan monomerler veya çapraz bağlanmayı gerçekleştirememiş polimerler de bulunabilmektedir. Sentezlenen polimerlerde genel olarak çözünme göstermeyen yapıların yanında bulunan çözünebilir bu kısımlara çözünür fraksiyon denmektedir. Sağlıklı bir şişme testi yapabilmek için sözü edilen bu çözünür fraksiyonların (ÇF) ana yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Çözünür fraksiyonların uzaklaştırma işlemi, polimer yapısına zarar vermeyecek, fakat çözünür fraksiyonları çözme yeteneğine sahip organik çözücüler kullanılarak yapılabilir. Bu çalışmada bu amaç için DCM gibi organik çözücüler kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler aynı zamanda bu solventlerde çözünmeyip, şişme özelliği gösterirler.

Çözünür fraksiyonu uzaklaştırma işlemi polimerin, çözücü ile etkileşimini arttırmak amacıyla sürekli çalkalayıcıda 24 saat, 48 saat gibi sürelerle çözücü ile muamele edilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda polimer süzölmüş ve ekstraksiyon ile ortamdaki ayrılan çözünür fraksiyonların yüzdesi hesaplanmıştır. Çözünür fraksiyon hesabı için aşağıdaki formül kullanılmıştır. Buna göre başlangıçtaki miktarı belli olan polimer solvent içerisine bırakılarak ekstraksiyon başlatılmış ve belli süre sonunda çözünmeden kalan polimer üzerinden ağırlık hesaplaması yapıp polimer kurutulup yeniden tartılmış ve çapraz bağlı polimere tutunmuş olan çözünür fraksiyon polimerden uzaklaştırılmaya çalışılmıştır [Atta ., 2002].

$$\text{ÇF (\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (2.1)$$

- W_0 = Ekstraksiyondan önceki ağırlık
- W = Ekstraksiyondan sonraki ağırlık

3.5.2. Şişme Testi

Çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak için yapılan ekstraksiyondan sonra, polimer oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur. Polimer kurutulduktan sonra şişme testleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Kuru tartımı alınan polimer süzgeç kağıdından yapılan küçük paketlerin içine konulmuştur. Daha sonra bu paketler içinde şişme testinin yapılacağı solventler bulunan cam kavanozlara daldırılmıştır. Kavanozlar polimer-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla sürekli çalkalayıcıya alınmıştır. Belli süreler sonunda solvent içerisinden çıkarılan paketler üzerinde kalan fazla solventin kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Polimer şişme yüzdeleri, polimerlerde meydana gelen ağırlık artışından yararlanarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [Zhou et al., 2000].

$$\text{Şişme Yüzdesi (\%)} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (2.2)$$

- W_s = Şişmiş polimerin ağırlığı
- W_d = Kuru polimerin ağırlığı

3.5.3. Absorbsiyon Kinetiği

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

Kuru tartımı alınan polimer süzgeç kağıdından yapılmış paketler içine konularak, kinetik testinin yapılacağı solvent içine daldırıldı. Çözücü-polimer etkileşimini arttırmak için sürekli çalkalayıcıya bırakıldı. Polimer kısa süreler (5 dk gibi) sonunda kaptan çıkarılarak kapalı tartımı alınmıştır.

3.5.4. Desorbsiyon Kinetiği

Desorbsiyon kinetiği polimerin en fazla şişme gösterdiği solvent ile absorpsiyon kinetiğinden hemen sonra yapıldı. Desorbsiyon kinetiği, polimerin açık havada solventi geri bırakmasının zamana karşı incelenmesi esasına dayanarak yapıldı. Bunun için absorpsiyon kinetiği yapılmış polimer 24 saat sonra kaptan alınarak kağıt havlu ile üzerinde kalan solvent fazlasının uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Bu ilk tartımdan sonra polimeri içeren paket saat camı üzerinde oda sıcaklığında açık havada bırakılmıştır. Yani kısa sürelerde kapalı sistemde tartımlar alınarak meydana gelen ağırlık kaybından polimerin solventi geri bırakması incelenmiştir.

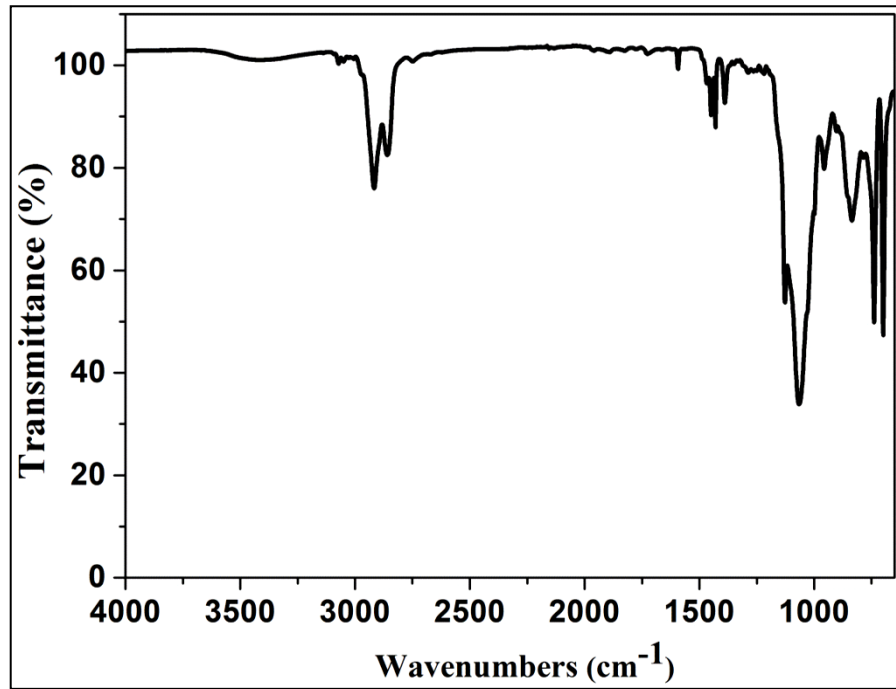
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

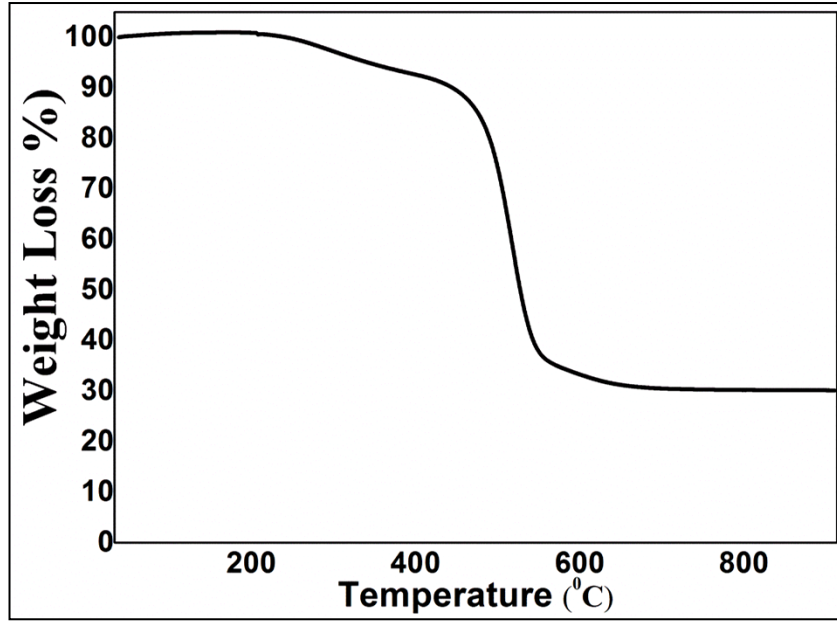
Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile termal özellikleri ise TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ile incelendi.

4.1.1. Pol 1'in Karakterizasyonu

Elde edilen çapraz bağlı polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapıldı. FTIR spektrumu incelendiğinde; 3500 cm^{-1} 'de geniş -OH gerilmeleri, $3072\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik -CH gerilmeleri, 2856 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1062 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri ve 950 cm^{-1} 'de Si-OH gerilmesi görülmektedir (Şekil 4.1).

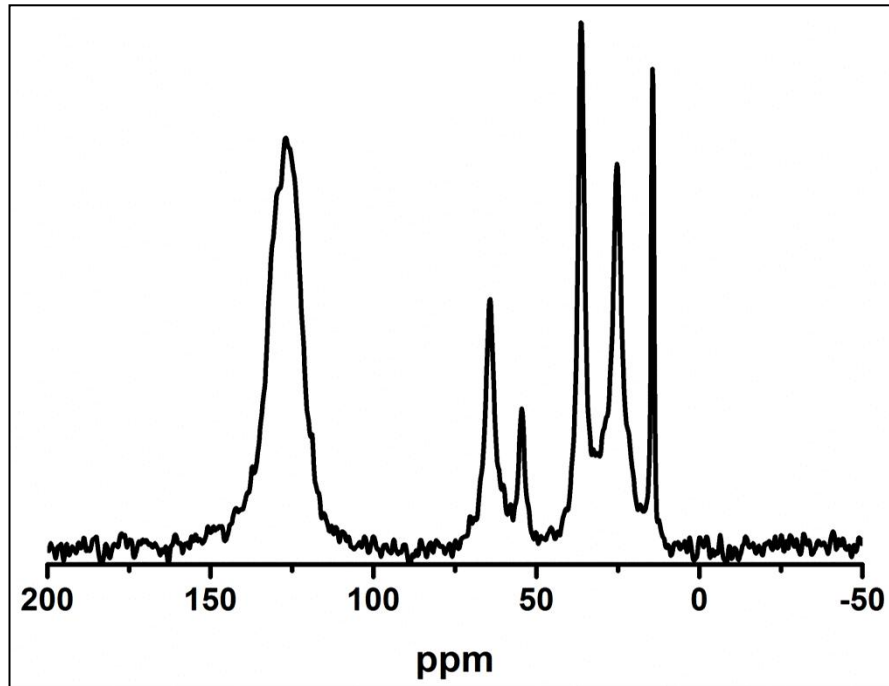


Şekil 4.1: Pol 1'in FTIR spektrumu.



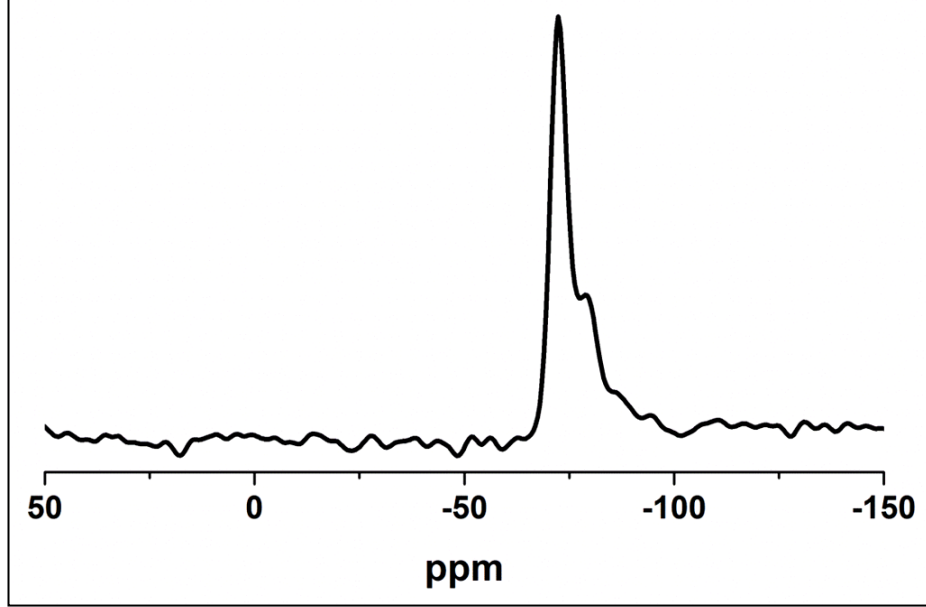
Şekil 4.2: Pol 1'in TGA termogramı.

Şekil 4.2'de Pol 1'in TGA termogramı verilmektedir. Polimerin TGA termogramı incelendiğinde, sentezlenen polimerin 300⁰C'de % 3.5'lük bir madde kaybı ile bozunmaya başladığı ve termal olarak kararlı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.3: Pol 1'in katı hal ¹³C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.3’de Pol 1’e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 64-55 ppm’de $(-\text{CH}_2-\text{O})$ karbonları, 26-36 ppm’de $(-\text{CH}_2-)$ karbonları 125 ppm’de aromatik karbon atomları gözlenmektedir.

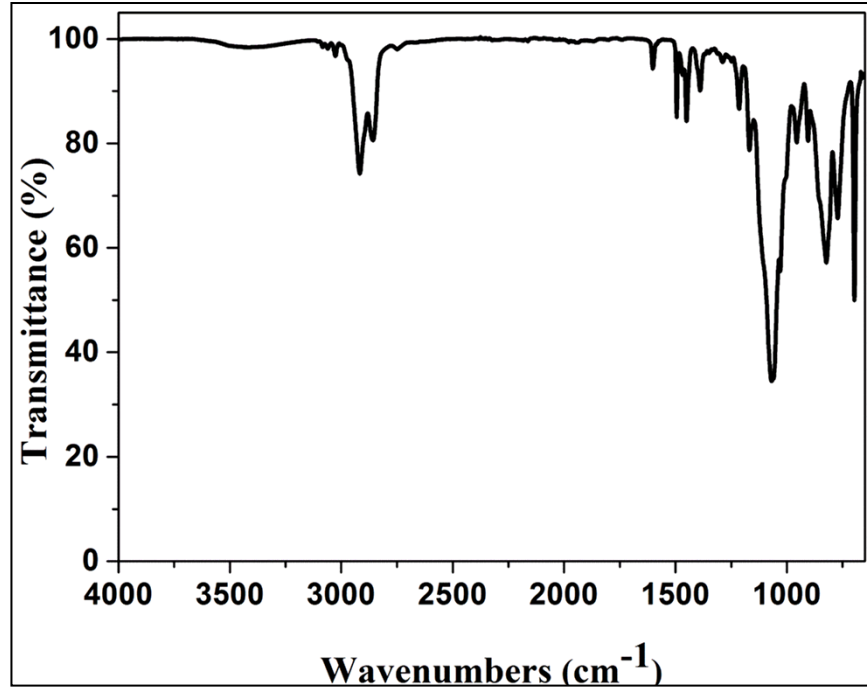


Şekil 4.4: Pol 1'in katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.4’de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -73 ppm’de bulunan pik $(-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2)$ grubunun varlığını göstermektedir.

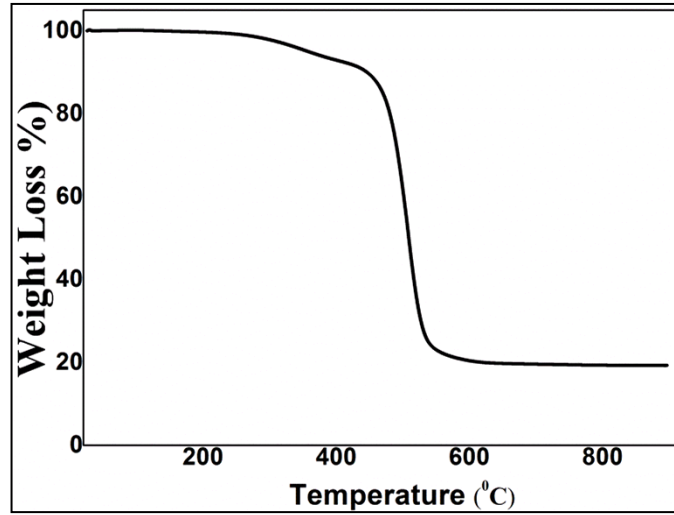
4.1.2. Pol 2'in Karakterizasyonu

Elde edilen çapraz bağlı polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3400 cm^{-1} ’de geniş $-\text{OH}$ gerilmeleri, 3070 cm^{-1} ’de aromatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri, 1062 cm^{-1} ’de $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ gerilmeleri ve 820 cm^{-1} ’de $\text{Si}-\text{OH}$ gerilmesi görülmektedir (Şekil 4.5).

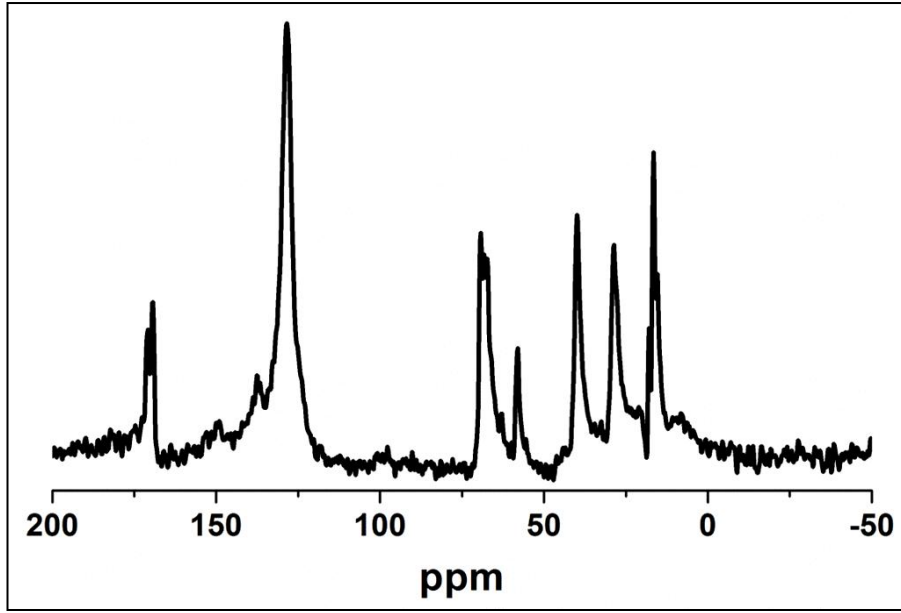


Şekil 4.5: Pol 2'in FTIR spektrumu.

Şekil 4.6'da Pol 2'nin TGA termogramı görülmektedir. Pol 2, 300°C sıcaklıkta %2'lik bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve polimer ısısal olarak stabildir.

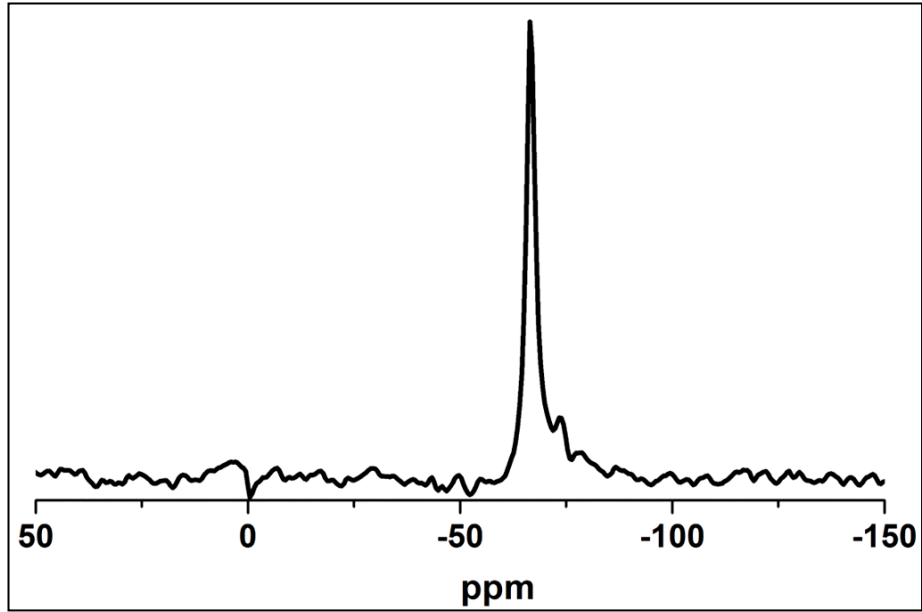


Şekil 4.6: Pol 2'in TGA termogramı.



Şekil 4.7: Pol 2'in katı hal ^{13}C CPMAS nmr spektrumu.

Şekil 4.7'de Pol 2'ye ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 66-58 ppm'de ($-\text{CH}_2\text{-O}$) karbonları, 25-34 ppm'de ($-\text{CH}_2$) karbonları 130 ppm civarında ise aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



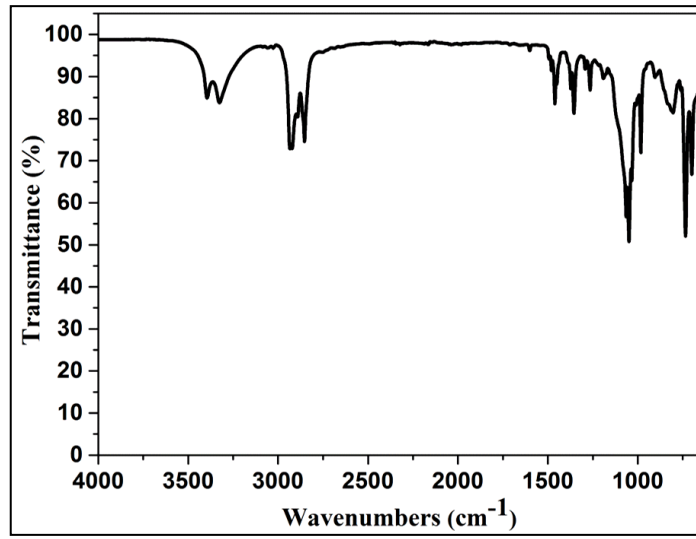
Şekil 4.8: Pol 2'in katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.8'de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -67 ppm'de bulunan pik ($-\text{Si-O-}$

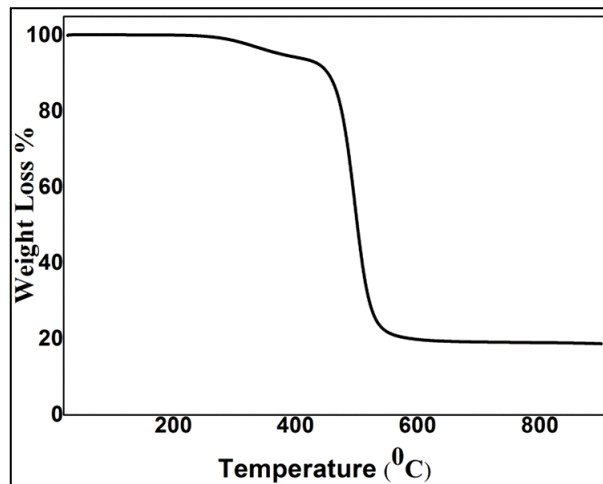
CH₂) grubunun varlığını göstermektedir.

4.1.3. Pol 3'ün Karakterizasyonu

Şekil 4.9'de, polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3390-3300 cm⁻¹'de –OH gerilmeleri 2906 cm⁻¹'de aromatik –CH gerilmeleri, 2855 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1049 cm⁻¹'de Si-O-C gerilmeleri ve 901 cm⁻¹'de Si-OH gerilmesi görülmektedir.

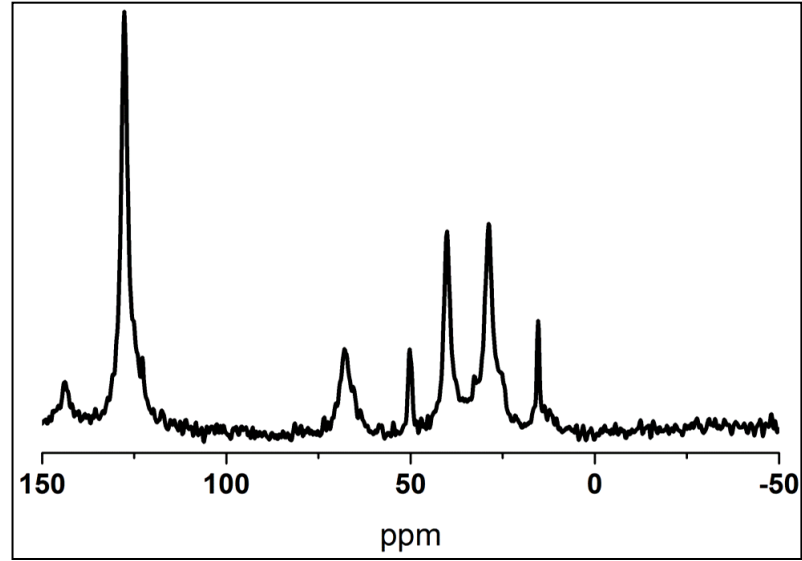


Şekil 4.9: Pol 3'ün FTIR spektrumu.



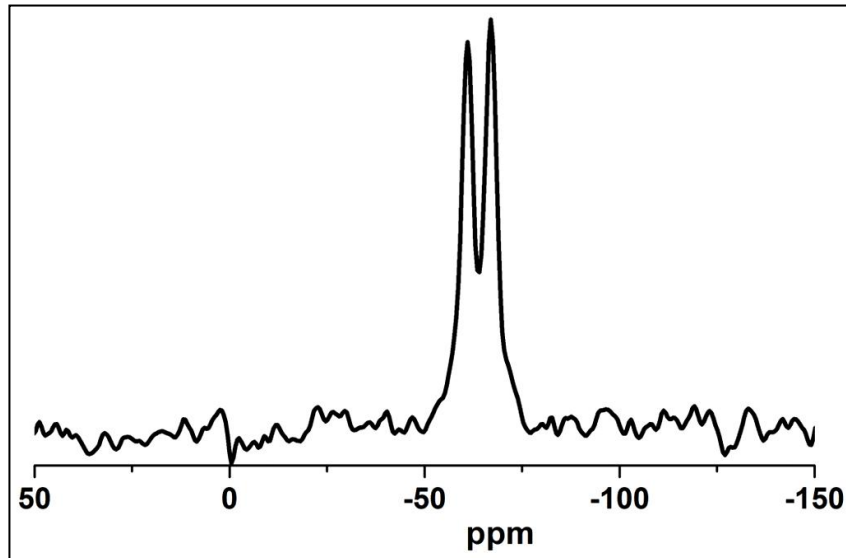
Şekil 4.10: Pol 3'ün polimerinin TGA termogramı.

Şekil 4.10'da Pol 3'ün TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300 °C sıcaklıkta % 1,4'lik bir madde kaybı ile bozunmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 4.11: Pol 3'ün katı hal ^{13}C CPMAS nmr spektrumu.

Şekil 4.11'de Pol 3'e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 68 ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{O}$) karbonları, 15-35 ppm'de ($-\text{CH}_2-$) karbonları 125 ppm civarında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



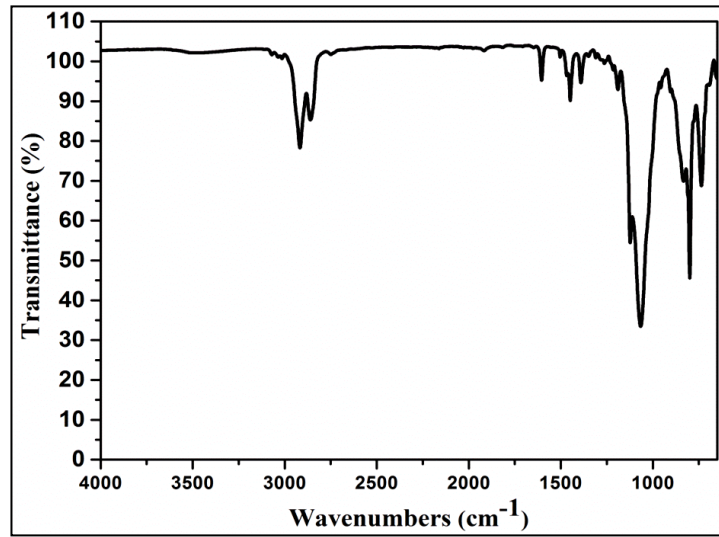
Şekil 4.12: Pol 3'ün katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.12'de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu

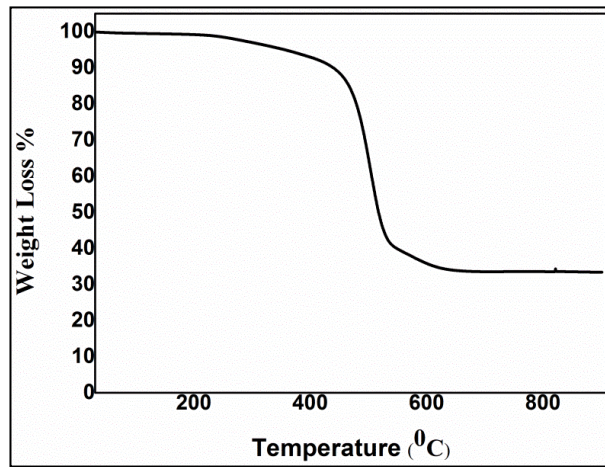
görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -63 ppm'de bulunan pik (-Si-O-CH₂) grubunun varlığını göstermektedir.

4.1.4. Pol 4'ün Karakterizasyonu

Elde edilen çapraz bağlı polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile yapıldı. FTIR spektrumu; 3483 cm⁻¹'de -OH gerilmeleri, 3040 cm⁻¹'de aromatik -CH gerilmeleri, 2920-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1070 cm⁻¹'de Si-O-C gerilmeleri ve 800 cm⁻¹'de Si-OH gerilmesi görülmektedir (Şekil 4.13).



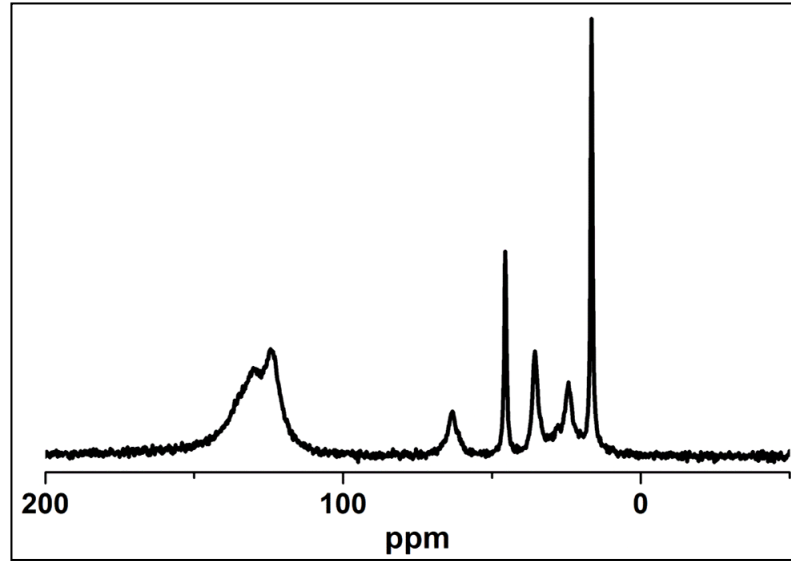
Şekil 4.13: Pol 4'ün FTIR spektrumu.



Şekil 4.14: Pol 4'ün polimerinin TGA termogramı.

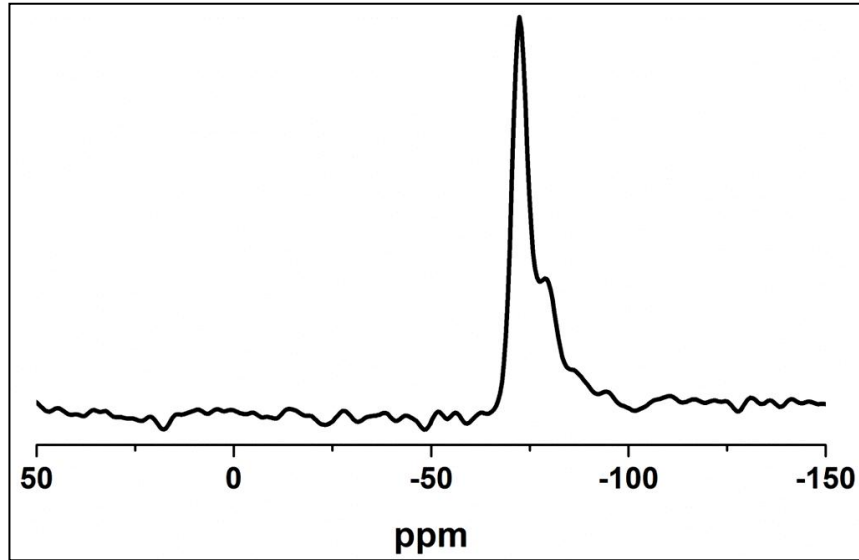
Şekil 4.14'da Pol 4'ün TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300 °C

sıcaklıkta % 3,6'lık bir madde kaybı ile bozunmaya başlandığı görülmektedir.



Şekil 4.15: Pol 4'ün katı hal ^{13}C CPMAS nmr spektrumu.

Şekil 4.15'de Pol 4'e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 63 ppm'de ($-\text{CH}_2\text{-O}$) karbonları, 40-24 ppm'de ($-\text{CH}_2-$) karbonları 130-123 ppm arasında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



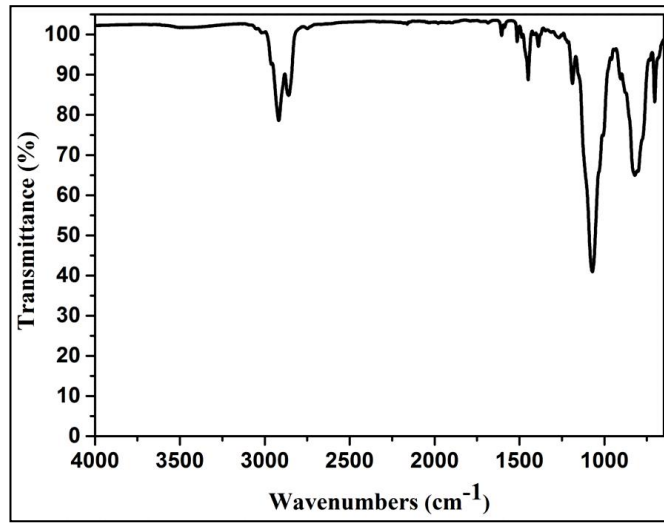
Şekil 4.16: Pol 4'ün katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 4.16'de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -72 ppm'de bulunan pik ($-\text{Si-O}-$)

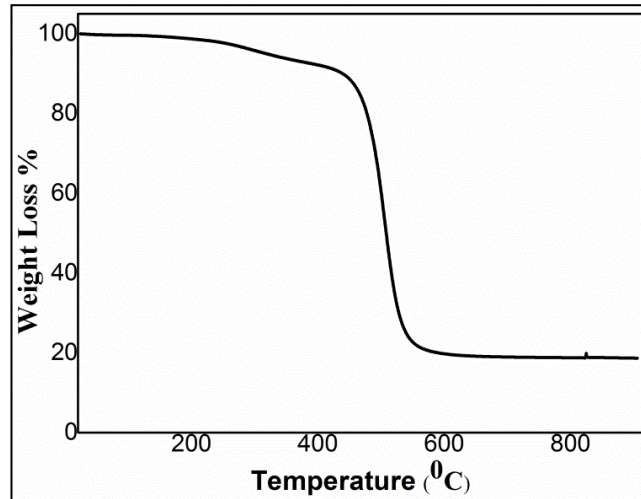
CH₂) grubunun varlığını göstermektedir.

4.1.5. Pol 5'ün Karakterizasyonu

Şekil 4.17'de, polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3451 cm⁻¹'de –OH gerilmeleri 3066 cm⁻¹'de aromatik –CH gerilmeleri, 2913-2849 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1062 cm⁻¹'de Si-O-C gerilmeleri ve 806 cm⁻¹'de Si-OH gerilmesi görülmektedir.



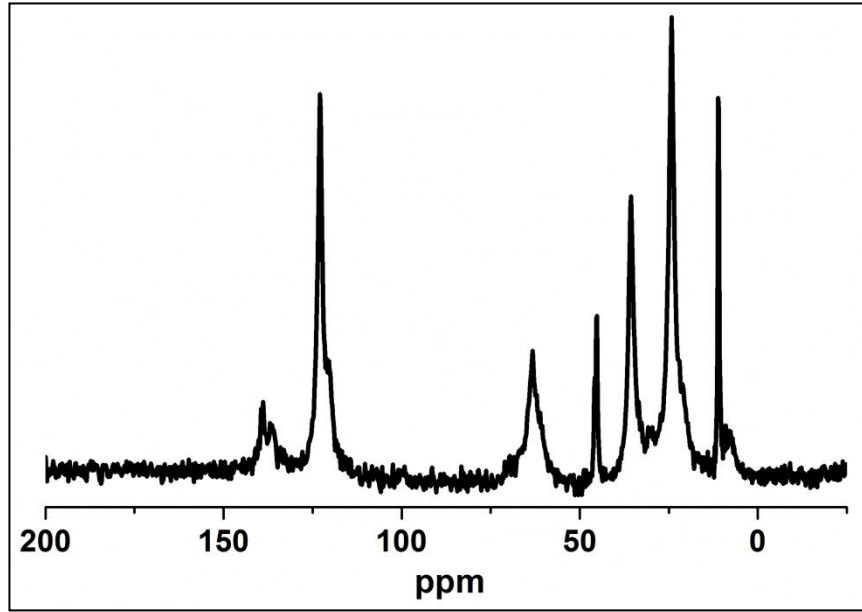
Şekil 4.17: Pol 5'ün FTIR spektrumu.



Şekil 4.18: Pol 5'ün polimerinin TGA termogramı.

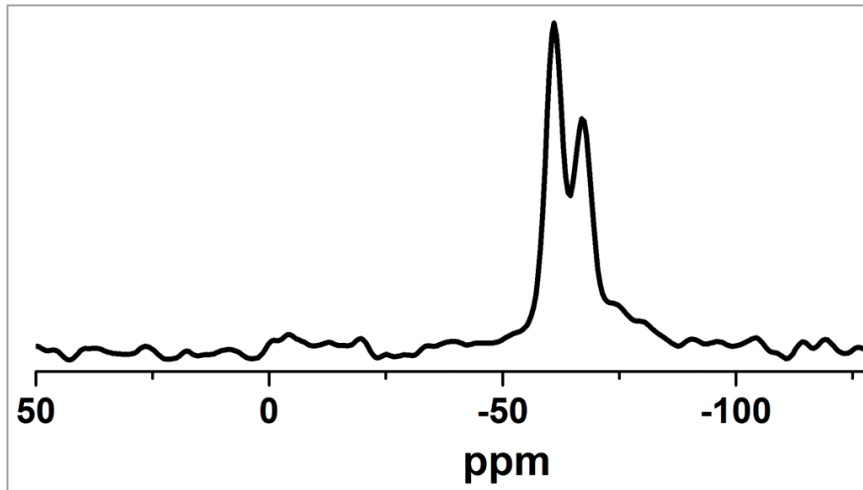
Şekil 4.18'da Pol 5'in TGA termogramı incelendiğinde polimerin 300 °C

sıcaklıkta % 4.7'lik bir madde kaybı ile bozunmaya başlandığı görülmektedir.



Şekil 4.19: Pol 5'ün katı hal ^{13}C CPMAS nmr spektrumu.

Şekil 4.19'de Pol 5'e ait katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; 63 ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{O}$) karbonları, 20-35 ppm'de ($-\text{CH}_2-$) karbonları 139-121 ppm civarında aromatik karbon atomları gözlenmektedir.



Şekil 4.20: Pol 5'in katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

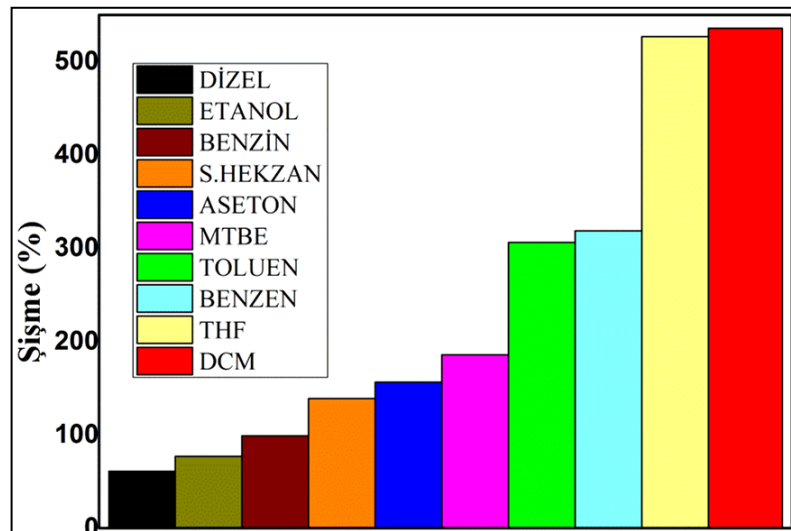
Şekil 4.20'de polimere ait katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde; yaklaşık -64 ppm'de bulunan pik ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$) grubunun varlığını göstermektedir.

4.2. Polimerlerin Şişme Özellikleri

Sentezlenen bütün polimerler, şişme testi yapılan organik solventlerde (DCM, THF, aseton, benzen, toluen, sikloheksan, etanol, MTBE) çözünmeyip, bu solventlerde şişme özellikleri göstermişlerdir.

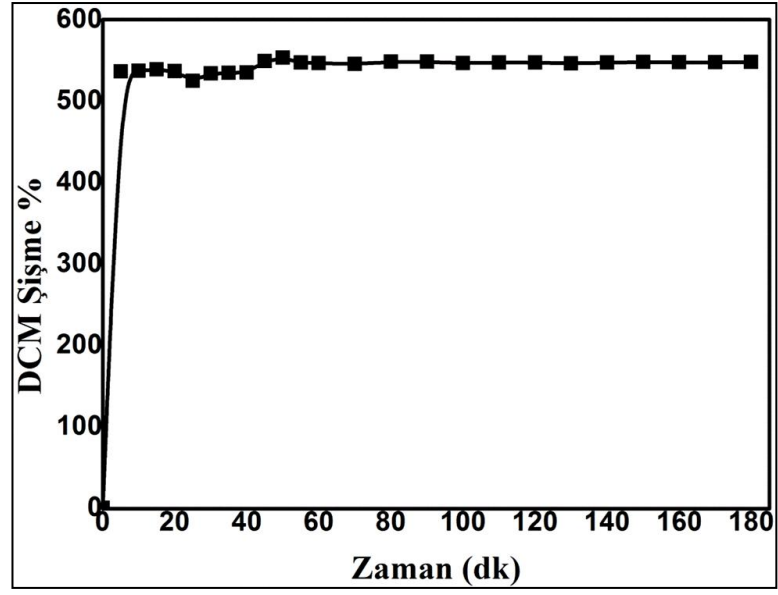
4.2.1. Pol 1'in Şişme Özellikleri

Polimerin çözünür fraksiyonlarını incelemek için, polimer örneği diklorometan ile 48 saat sürekli çalkalayıcıda muamele edildi. Bu süre sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve çözünür fraksiyon yüzdesi 8 olarak hesaplandı. Pol 1'in Şekil 4.21'de verilen solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde solvent absorblama yüzdeleri DCM'de %535, THF'de %526, benzende %318 ve asetonunda %156, toluende %306, sikloheksanda %138, etanolde %77, MTBE'de %185, dizelde % 60, benzinde %98 olarak belirlenmiştir.



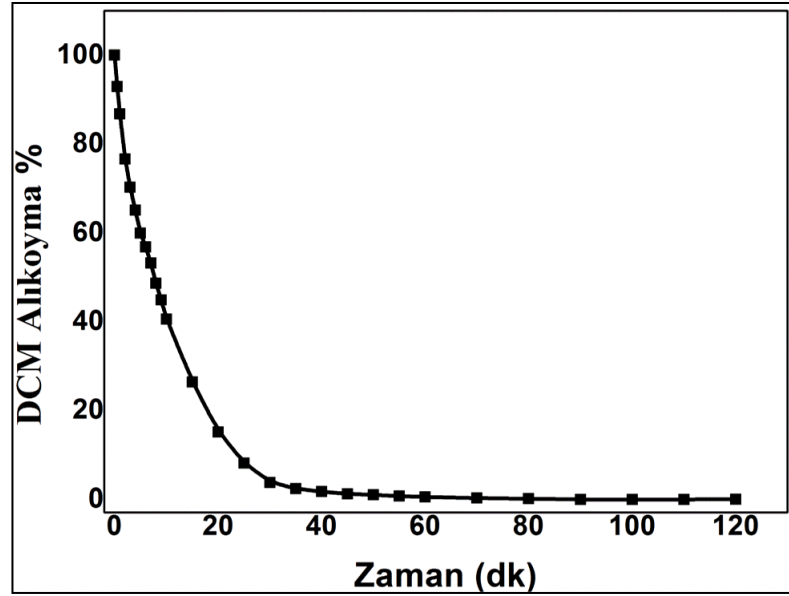
Şekil 4.21: Pol 1'in polimerinin şişme grafiği.

Pol 1'in DCM absorpsiyon kinetiği grafiği (Şekil 4.22) incelendiğinde; polimerin solventi hızlı bir şekilde absorbladığı ve maksimum kapasitesine 30 dk'da ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.22: Pol 1'in DCM absorpsiyon grafiği.

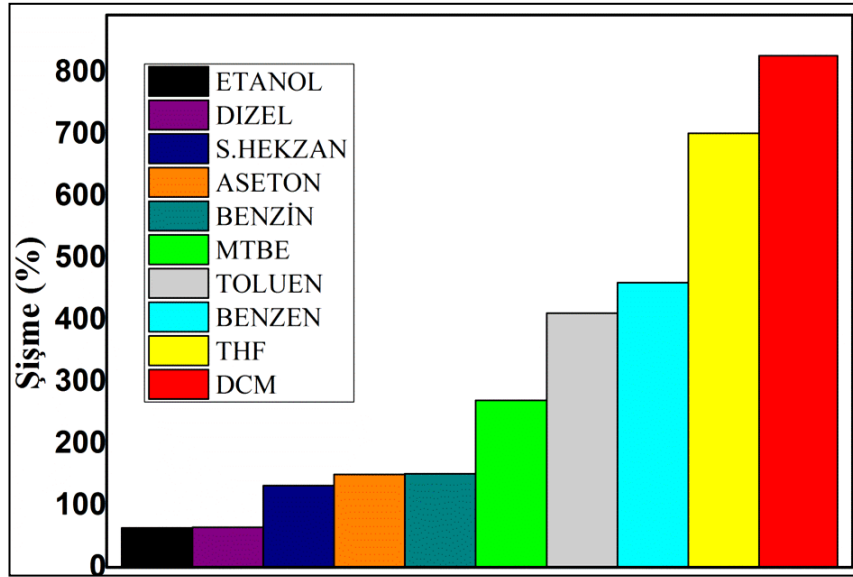
Şekil 4.23'te Pol 1'in desorpsiyon grafiği incelendiğinde; polimerin solventi geri bırakmasının çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin hemen hemen tamamının geri bırakıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.23: Pol 1'in DCM desorpsiyon grafiği.

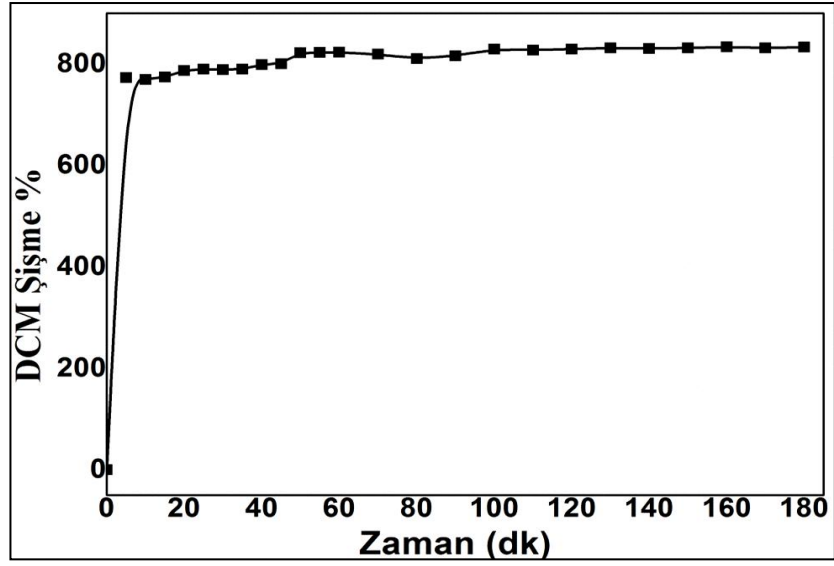
4.2.2. Pol 2'nin Şişme Özellikleri

Polimerin çözünür fraksiyonlarını incelemek için, polimer örneği diklorometan ile 48 saat sürekli çalkalayıcıda muamele edildi. Bu süre sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve çözünür fraksiyon yüzdesi 2.6 olarak hesaplandı. Pol 2'in Şekil 4.24'de verilen solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde solvent absorblama yüzdeleri DCM'de % 825, THF'de % 700, benzende %460, asetonda % 150, toluende % 412, sikloheksanda % 131, etanolde % 62, metiltersiyerbütilelerde % 271, dizelde % 65 ve benzinde %151 olarak belirlenmiştir.



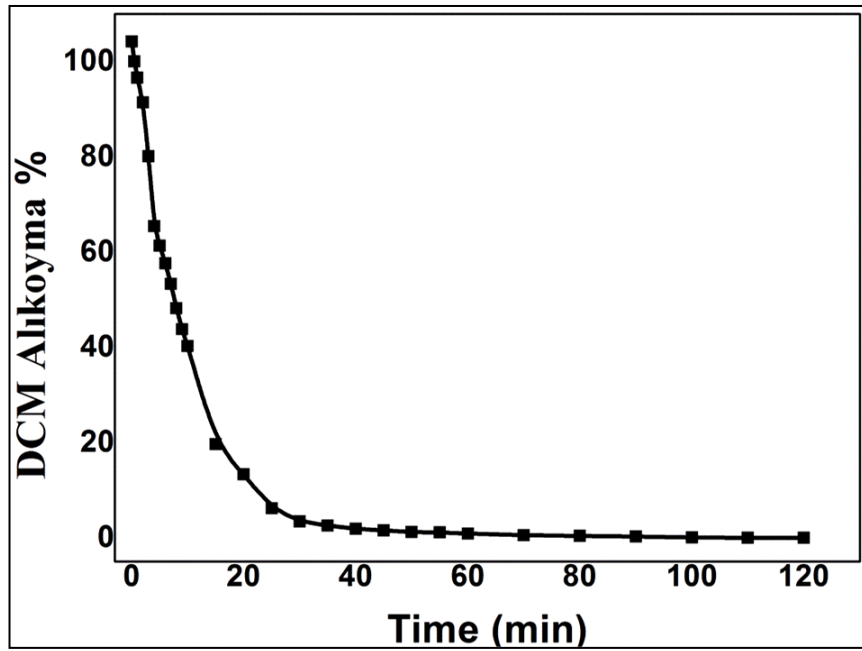
Şekil 4.24: Pol 2'nin polimerinin şişme grafiği.

Pol 2'nin DCM absorpsiyon grafiği (Şekil 4.25) incelendiğinde; polimerin solventi hızlı bir şekilde absorbladığı ve maksimum kapasitesine 50 dk'da çıktığı görülmektedir.



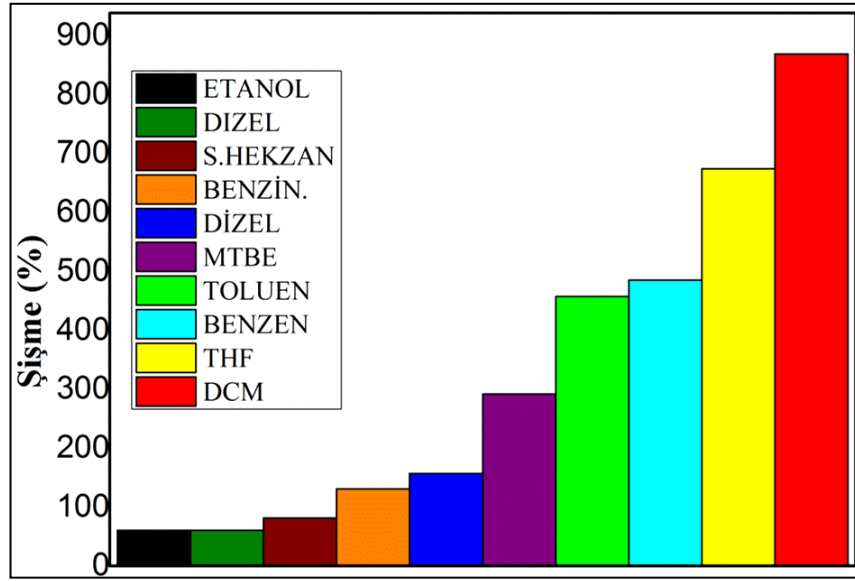
Şekil 4.25: Pol 2'nin DCM absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.26'de Pol 2'nin desorpsiyon grafiği incelendiğinde; polimerin solventi geri bırakmasının çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin hemen hemen tamamının geri bırakıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26: Pol 2'in polimerinin DCM desorpsiyon grafiği.

4.2.3. Pol 3'ün Şişme Özellikleri

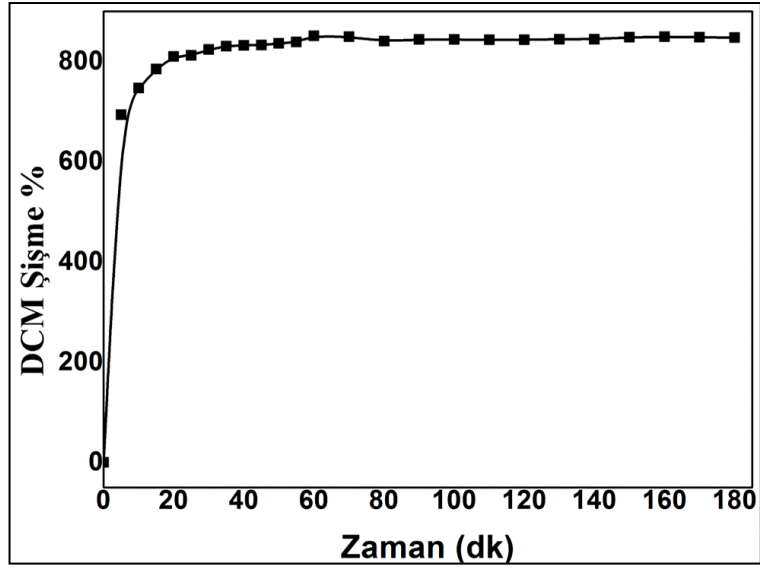


Şekil 4.27: Pol 3'nin polimerinin şişme grafiği.

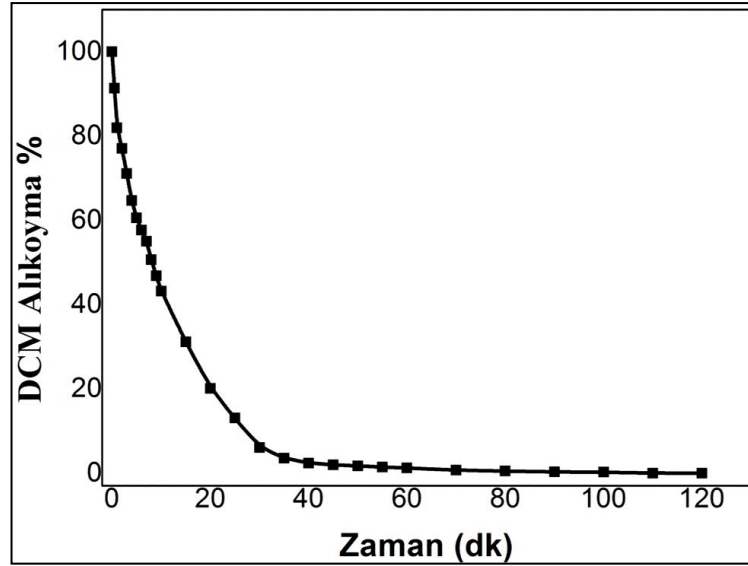
Pol 3'ün çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı. Yapılan hesaplamada çözünür fraksiyon % 3.6 olarak belirlendi. Şekil 4.27'deki solvent absorpsiyon grafiğine göre Pol 3'ün solvent absorblama kapasitesi; DCM'de % 870, THF'de % 673, benzende % 485, asetonda % 156 toluende, %457, sikloheksanda % 81, etanolde % 60, metil-tersiyerbütileterde % 291, dizelde % 60 ve benzinde % 131 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.28'da Pol 3'ün DCM absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama hızının yüksek olduğunu ve maksimum kapasitesine 30 dakikada çıkabildiğini görülmektedir.

Şekil 4.29'de Pol 3'ün desorpsiyon grafiğini görmekteyiz. Grafikten anlaşılacağı üzere polimerin solventi geri bırakması hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99'luk bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.



Şekil 4.28: Pol 3'ün DCM absorpsiyon grafiği.

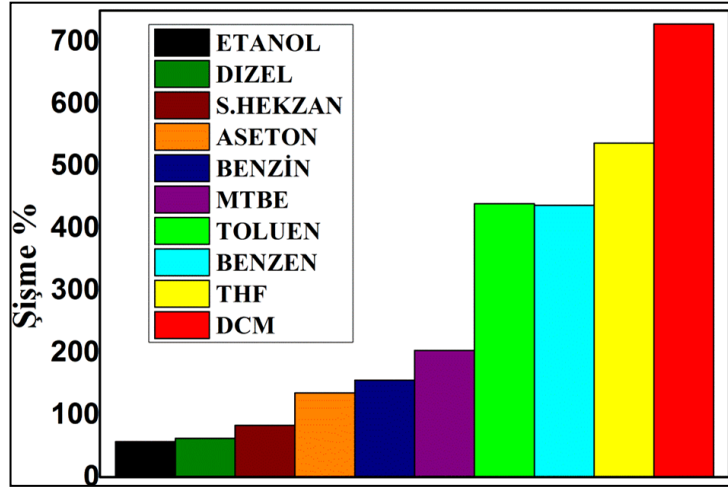


Şekil 4.29: Pol 3'ün DCM desorpsiyon grafiği

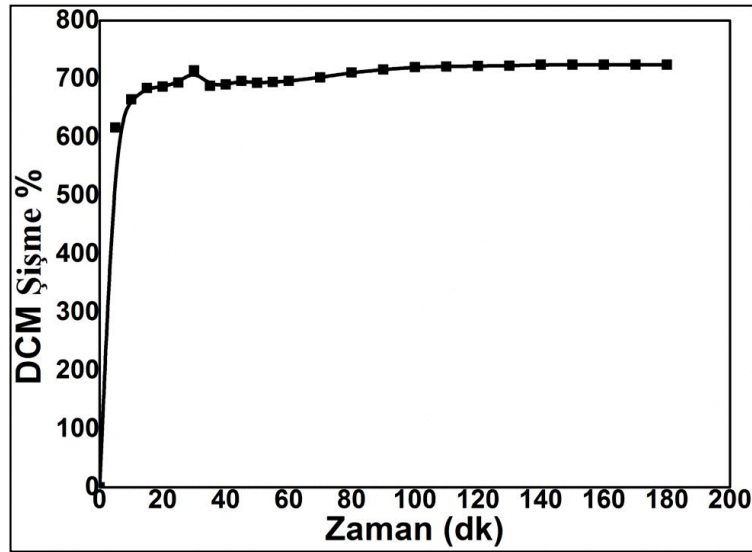
4.2.4. Pol 4'ün Şişme Özellikleri

Pol 4'ün çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı. Yapılan hesaplamada çözünür fraksiyon %10.7 olarak belirlendi. Şekil 4.30'deki solvent absorpsiyon grafiğine göre Pol 4'ün solvent absorblama kapasitesi; DCM'de % 729, THF'de % 537, benzende % 437, asetonda

% 135, toluende % 440, sikloheksanda % 83, etanol % 57, metil-terciyerbütilelerde % 204, dizelde % 63 ve benzinde % 156 olarak belirlenmiştir.



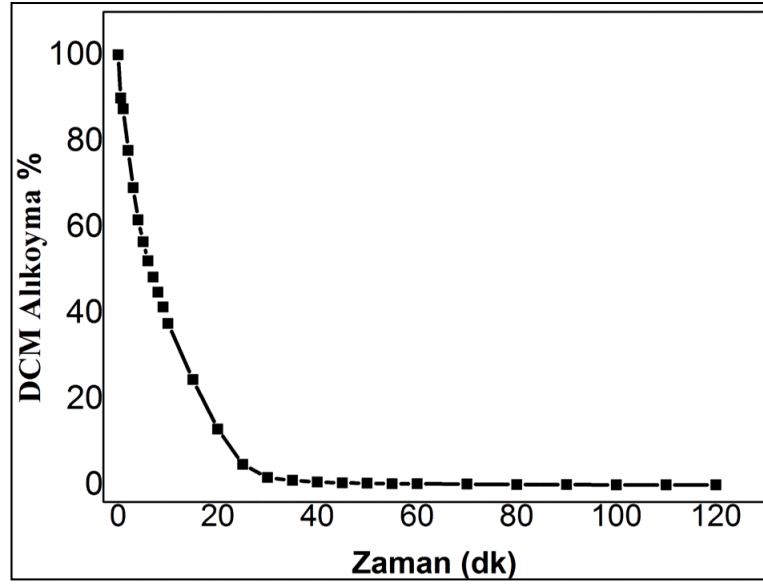
Şekil 4.30: Pol 4'in polimerinin şişme grafiği.



Şekil 4.31: Pol 4'ün DCM absorpsiyon grafiği.

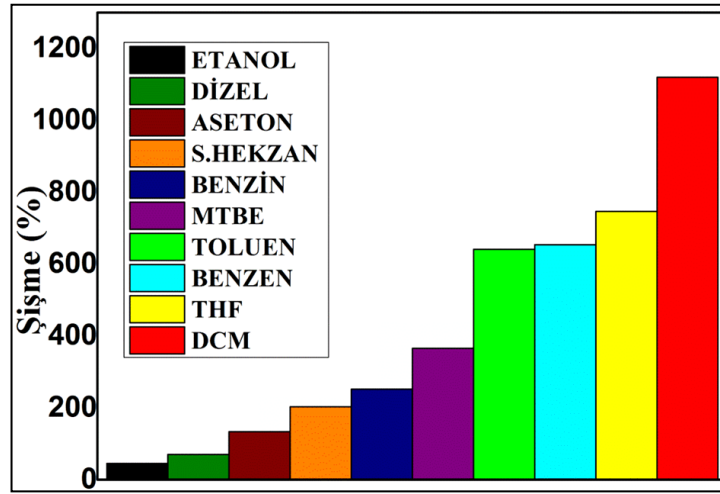
Şekil 4.31'de Pol 4'ün DCM absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama hızının yüksek olduğunu ve maksimum kapasitesine 30 dakikada çıkabildiğini görülmektedir.

Şekil 4.32'de Pol 4'ün desorpsiyon grafiğini görmekteyiz. Grafikten anlaşılacağı üzere polimerin solventi geri bırakması hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99'luk bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.



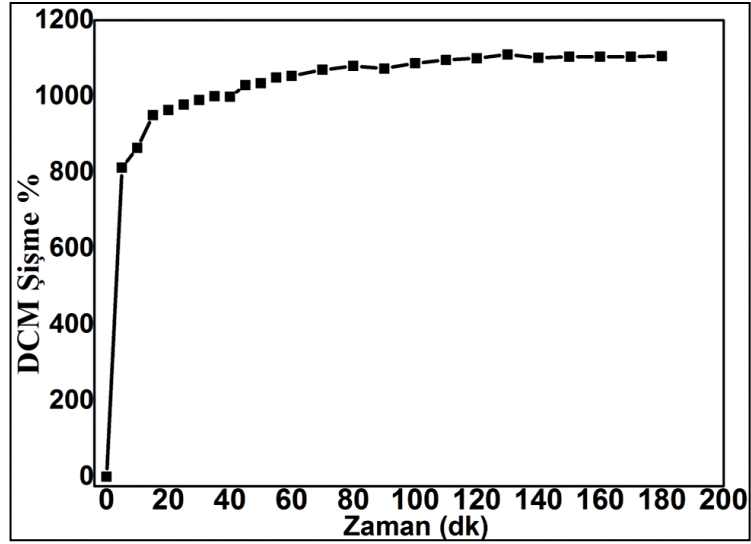
Şekil 4.32: Pol 4'ün DCM desorbsiyon grafiği.

4.2.5. Pol 5'in Şişme Özellikleri



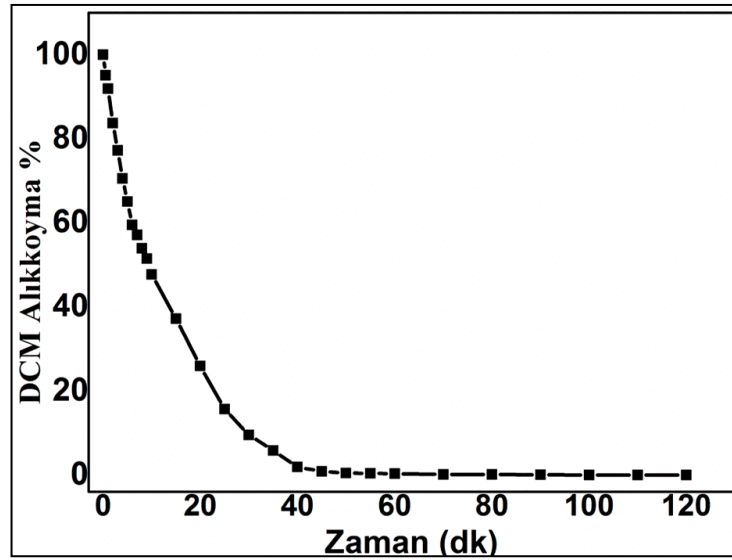
Şekil 4.33: Pol 5'in şişme grafiği.

Pol 5'in çözünür fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı. Yapılan hesaplamada çözünür fraksiyon %29.4 olarak belirlendi. Şekil 4.33'deki solvent absorpsiyon grafiğine göre Pol 5' in solvent absorblama kapasitesi; DCM'de % 1120, THF'de % 747, benzende % 654, asetonda % 133, toluende % 641, sikloheksanda % 203, etanol % 45, metil-tertiyerbütileterde % 366, dizelde % 70 ve benzinde % 252 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.34: Pol 5'in DCM absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.34'de Pol 5'in DCM absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama hızının yüksek olduğunu ve maksimum kapasitesine 30 dakikada çıkabildiğini görülmektedir.

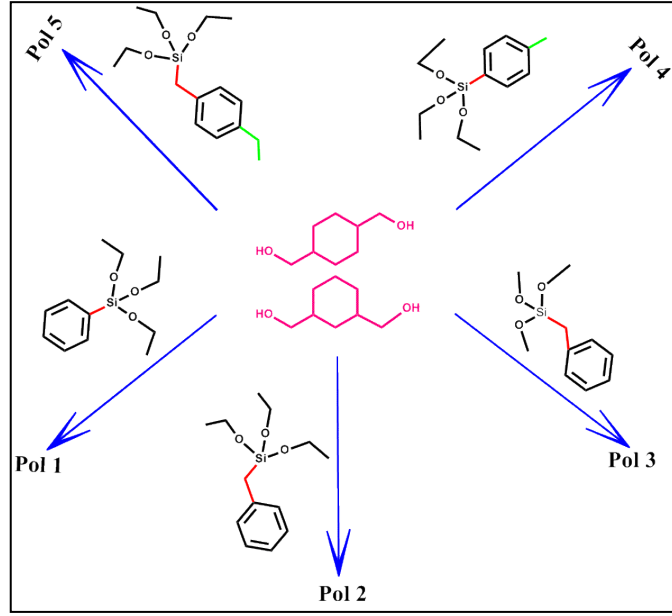


Şekil 3.35: Pol 5'in DCM desorpsiyon grafiği.

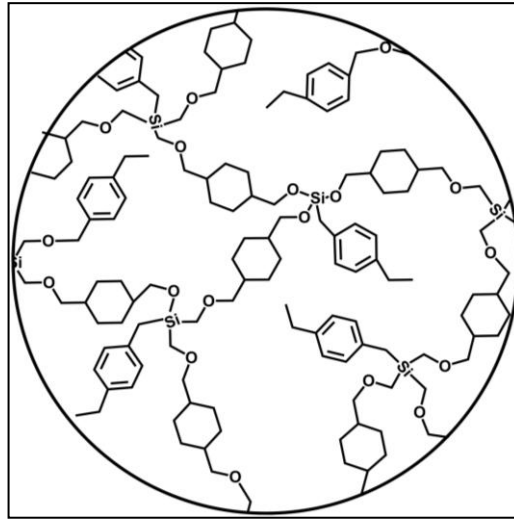
Şekil 3.35'de Pol 5'ün desorpsiyon grafiğini görmekteyiz. Grafikten anlaşılacağı üzere polimerin solventi geri bırakması hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99'luk bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.

4.3. Tartışma

Bu proje kapsamında, farklı aromatik trietoksisilan monomerleri, UNOXOLTM ile yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuna uğratarak beş farklı polimer (Pol 1, Pol 2, Pol 3, Pol 4, Pol 5) elde edilmiştir. Polimerler yığın polimerizasyonu tekniği kullanılarak solventsiz ortamda tek bir adımda sentezlenmiştir. Şekil 4.36'da elde edilen tüm polimerlerin genel reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 4.36: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyonu.

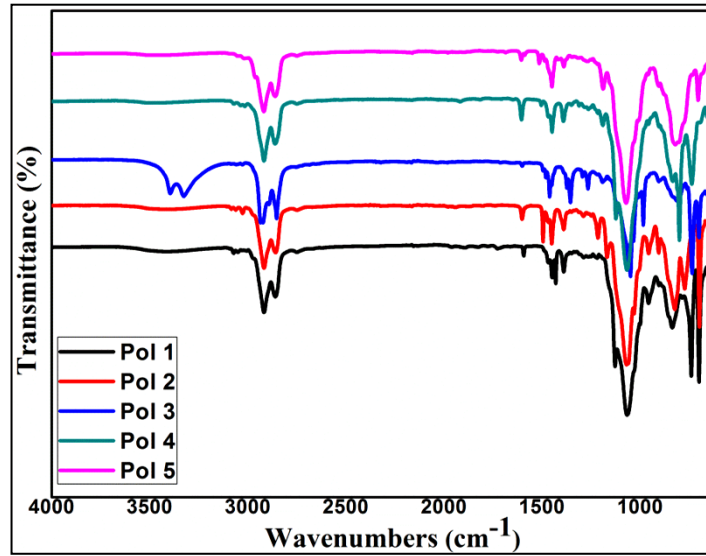


Şekil 4.37: Pol 5'in kimyasal yapısının şematik gösterimi.

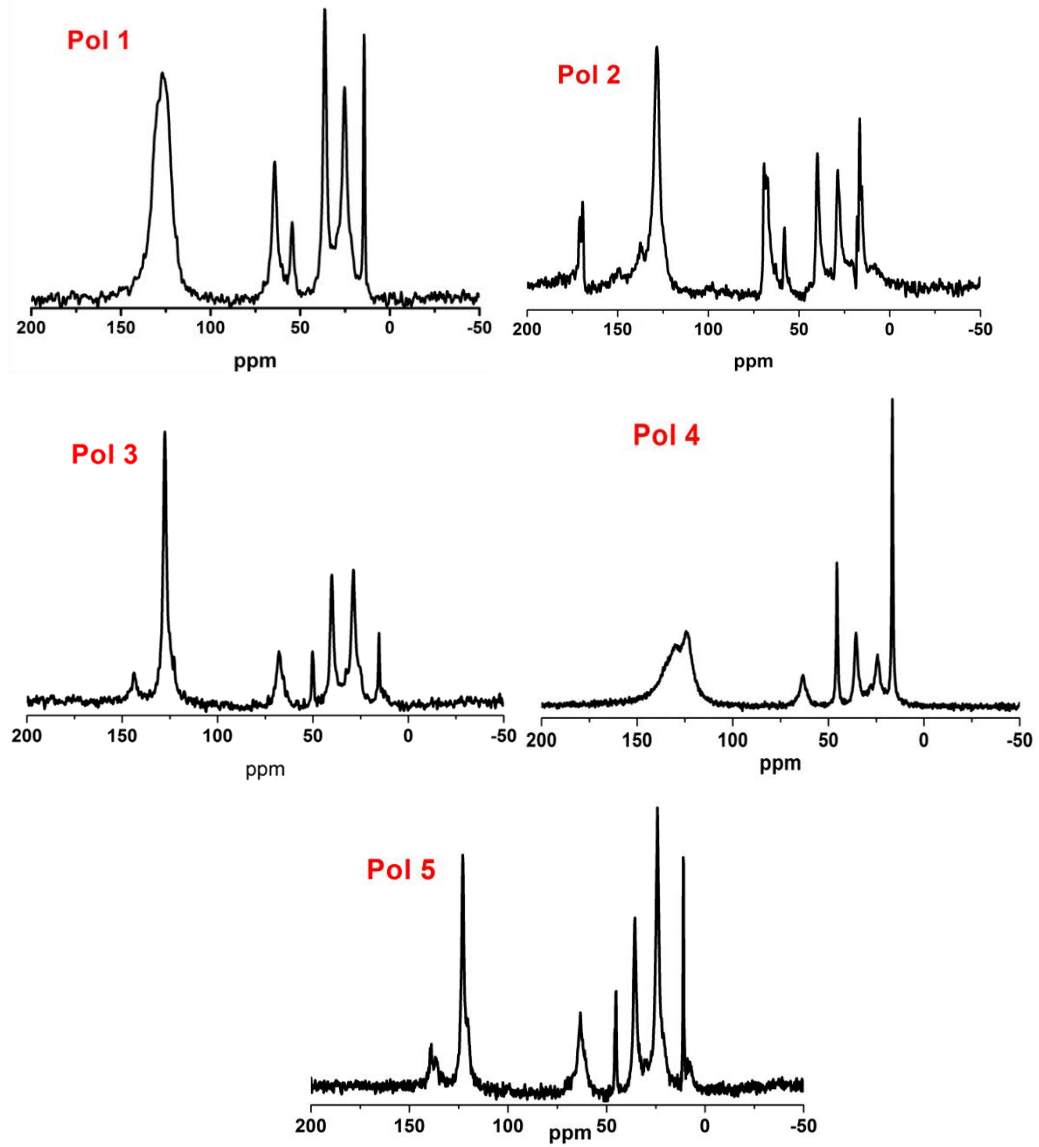
Şekil 4.37’da çapraz bağlı polimerin yapısına örnek olarak Pol %5’in yapısı verilmektedir.

Elde edilen polimerler diklorometan, tetrahidrofuran, benzen, aseton, toluen, sikloheksan, etanol, metiltersiyerbütileter gibi organik solventlerin yanında petrol türevleri olan benzin ve dizelde çözünmemekte ve bu solventlerde ve yakıtlarda şişme özellikleri göstermektedirler. Polimerlerin bu şişme özellikleri detaylı bir şekilde incelenerek organik solvent absorbenti olarak kullanımı araştırılmıştır. Polimerler en fazla DCM içinde şişmektedirler ve sentezlenen polimerler arasında Pol 5 maksimum absorpsiyon gösteren polimer olmuştur.

Şekil 4.38’taki şekilde tüm polimerlerin toplu olarak FTIR verilmiştir. FTIR spektrumu hedef polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir. Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3300- 3480 cm^{-1} ’de –OH geçiş pikleri, 2900- 3070 cm^{-1} ‘de aromatik –CH gerilmeleri, 2850- 2950 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1050- 1070 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri ve 800-900 cm^{-1} ’de Si-OH gerilmesi görülmektedir. FTIR spektrumları sentezlenen polimer yapılarını doğrulamaktadır.

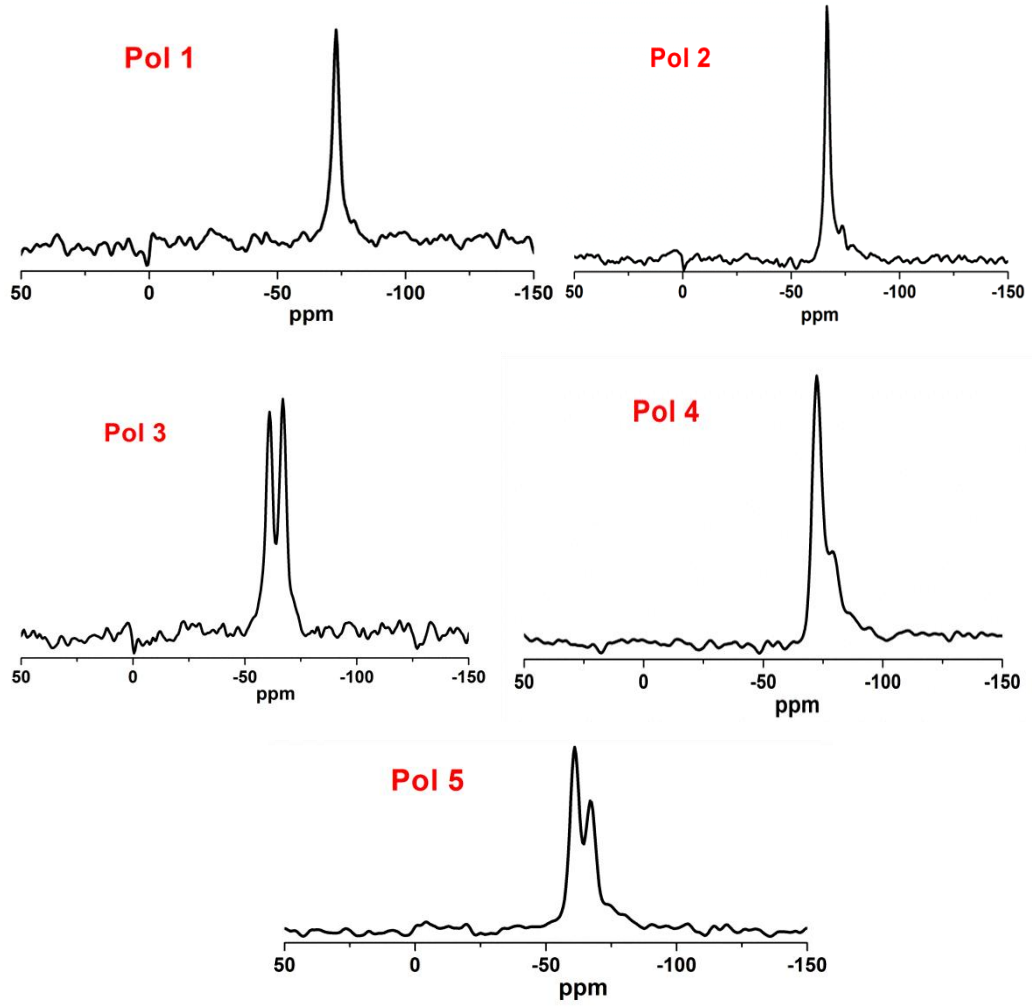


Şekil 4.38 : Tüm polimerlerin FTIR spektrumu.



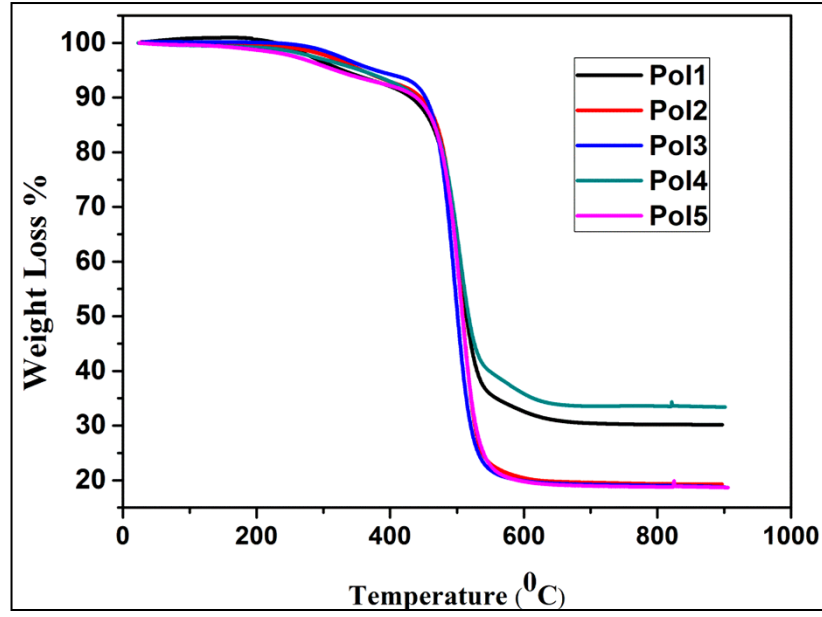
Şekil 4.39: Tüm polimerlerin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Sentezlenen polimerlerin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu incelendiğinde; 66-55 ppm aralığında farklı çevrelere komşu ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{Si}$) karbonlarına, 40-15 ppm aralığında zincirindeki farklı çevrelere ait ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) karbonlarına, son olarak 139-121 ppm aralığında aromatik karbonlarına ait sinyaller gözlenmektedir (Şekil 4.39).



Şekil 4.40: Tüm polimerlerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Sentezlenen polimerilerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumları incelendiğinde; yaklaşık - 64 ppm ve - 73 ppm aralığında ($-\text{Si-O-CH}_2$) grubunun varlığı gözlenmektedir (Şekil 4.40).

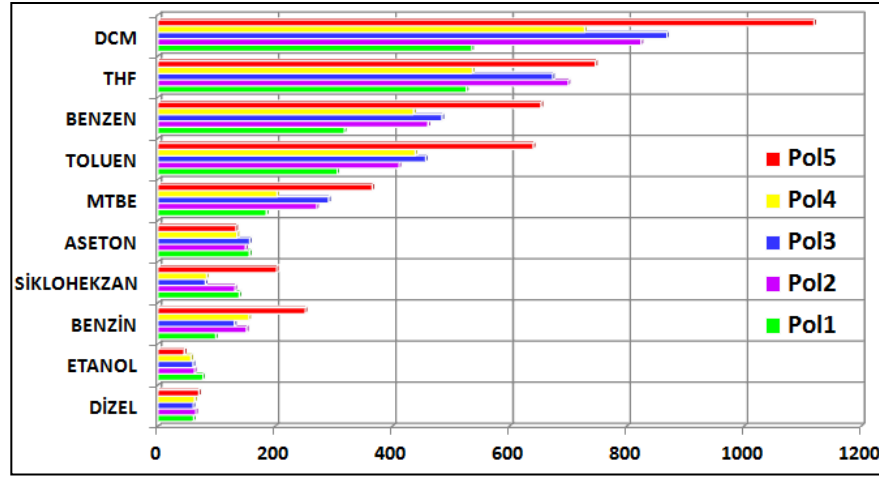


Şekil 4.41: Polimerlerin TGA termogramları.

Şekil 4.41’de bütün polimerlerin TGA termogramları görülmektedir. Grafik incelendiğinde, bütün polimerler termal olarak stabildirler ve 250 °C üzerinde bozunmaya başlamaktadırlar. Polimerlerin, 300 °C’deki bozunma miktarlarına göre sıralaması Pol 3(%1.4) > Pol 2(%2.1) > Pol 1 (%3.5) > Pol 4 (%3.6) > Pol 5 (%4.7) şeklinde olmaktadır.

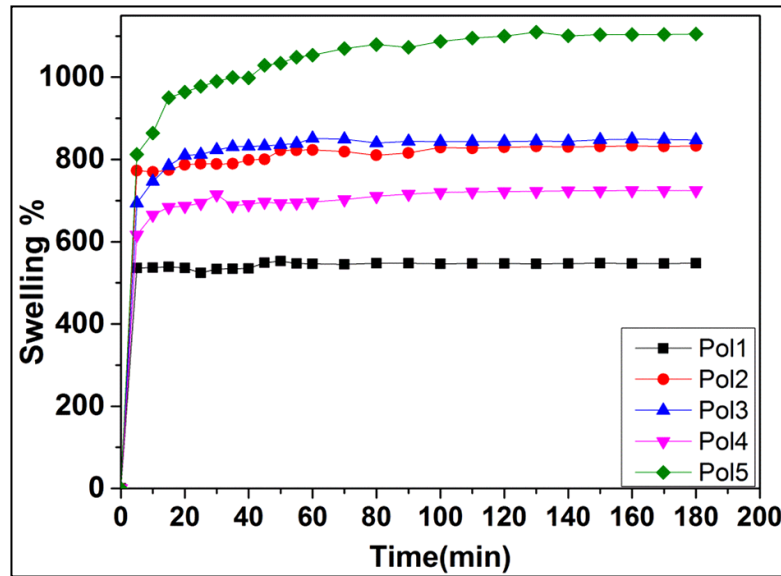
Tablo 4.1 : Polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı.

	300°C	400°C	500°C	600°C	Kalan madde
	%	%	%	%	900 °C %
Pol 1	3.5	7.9	45.3	67.2	29.9
Pol 2	2.1	7.2	40.1	79.5	20.0
Pol 3	1.4	6.3	51.5	80.3	19.2
Pol 4	3.6	7.7	36.1	64.3	33.6
Pol 5	4.7	8.0	37.8	79.5	18.6



Şekil 4.42: Polimerlerin şişme yüzdeleri.

Şekil 4.42'ta bütün polimerlerin ağırlıkça şişme yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; solvent absorpsiyonun sıralaması, Pol 5 > Pol 3 > Pol 4 > Pol 2 > Pol 1 olduğu görülmektedir. Çapraz bağlanma noktalarında yaratılan fleksibilitenin solventle olan etkileşimi artırdığı ve polimerlerin solvent absorblama kapasitelerinde artışa sebep olduğu görülmektedir. Pol 1, Pol 2, ve Pol 3 arasında bir karşılaştırma yapıldığında; Pol 3 > Pol 2 > Pol 1 şeklindedir. Pol 1, Pol 4 ve Pol 5 arasında yapılacak karşılaştırma da ise sıralama; Pol 5 > Pol 4 > Pol 1 şeklindedir. Her iki durumda da zincir uzaması ve çapraz bağlanma noktaları arasında yaratılan hidrofobiklik ve zincir esnekliği polimer-solvent etkileşiminde artışa sebep olmakta ve polimerlerin solvent absorblama kapasitelerini artırmaktadır.

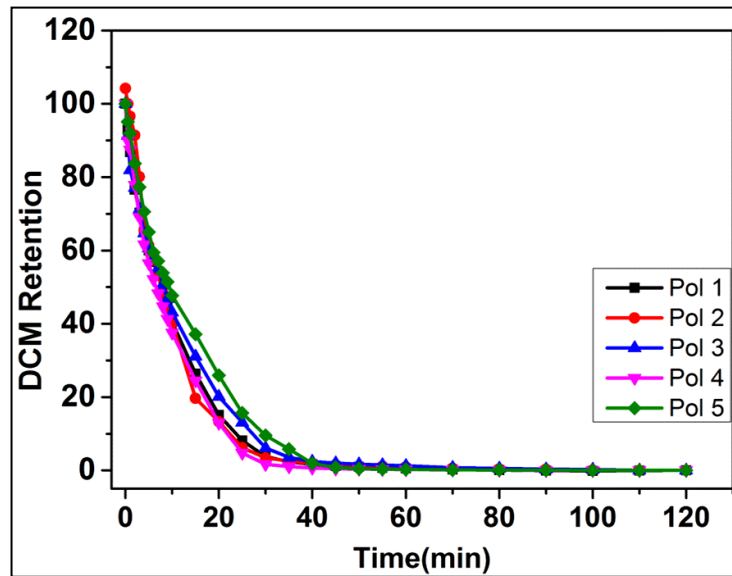


Şekil 4.43: Polimerlerin DCM absorblama kinetikleri.

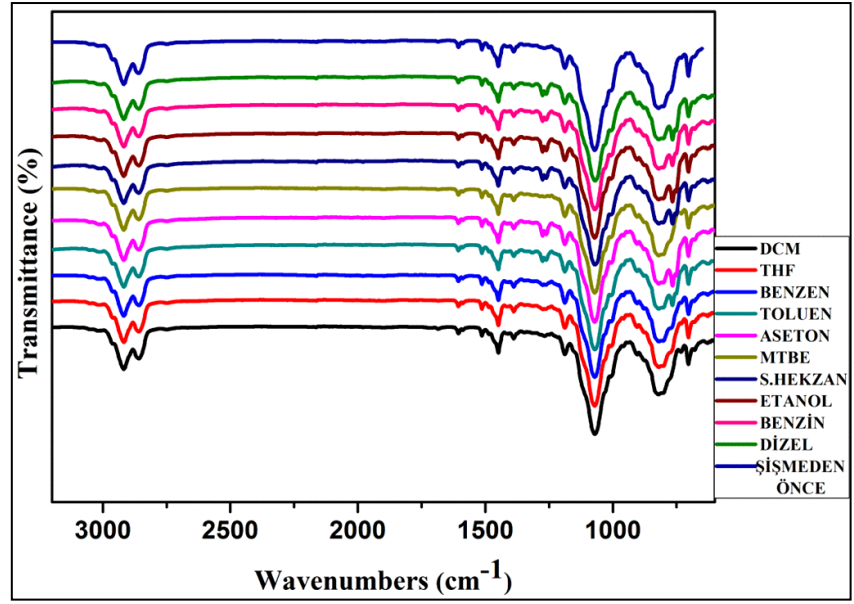
Şekil 4.43’de polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri verilmiştir. Grafiği incelediğimizde; tüm polimerlerin solventi hızlı bir şekilde absorbladığı görülmektedir ve her biri yaklaşık 30 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Polimerlerin 10 dakika gibi kısa bir sürede maksimum kapasitelerine büyük oranda yaklaşmaları, bu polimerlerin organik solvent absorbenti olarak tercih edilmesinde önemli bir etken olacaktır. Polimerlerin DCM’da şişme sıralamaları Pol 5 > Pol 3 > Pol 4 > Pol 2> Pol 1 şeklindedir.

Şekil 3.44’de bütün polimerlerin DCM desorpsiyon kinetikleri görülmektedir. Maksimum kapasitesine ulaşmış şişmiş polimerlerin açık havaya bırakılarak, 5 dakika gibi kısa ölçümlerle solventi geri bırakması izlenmiştir. Şekil 3.38’de görülen sonuçlardan da anlaşılabileceği gibi bütün polimerler 30 dakikada absorbladıkları solventin neredeyse tamamını hızlı bir şekilde geri bırakmıştır.

Bu tez kapsamında elde edilen tüm şişme testi sonuçları, en az dört farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Ayrıca şişme testi yapılmış polimerler kurutulduktan sonra tekrar aynı şişme testinden geçirilmiştir. Elde edilen absorbentlerin kullanım fonksiyonu, sonuçların birbiriyle uyumlu olması ve tekrar edilebilirlik göz önüne alındığında artmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlar bu polimerlerin tekrar tekrar, kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.44 : Polimerlerin DCM desorpsiyon kinetikler.



Şekil 4.45: Pol 5'in şişme öncesi ve sonrası FTIR spektrumu.

Şekil 4.45'deki grafikte maksimum şişme veren Pol 5'in tüm solventlerde gerçekleştirilen şişme öncesi ve şişme sonrası FTIR spektrumu verilmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi polimerin yapısında şişme yapıldıktan sonra herhangi bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Bu durum sentezlenen polimerlerin kararlı olduğunu; uç gruplarda herhangi bir ileri reaksiyon gerçekleşmediğini, ayrıca kararlı Si-O-C bağlarının oluştuğu ve herhangi bir hidroliz reaksiyonun solventle etkileşimden sonra oluşmadığının göstergesidir.

Tablo 4.2 : Polimerlerin şişme özelliklerinin karşılaştırılması.

Polimer	Solvent	Şişme %	Referans
Bütil kauçuğu	Toluen	223	34
PDMS/PVA	Diklorometan	120	35
Amino-siloksan	Hekzan	360	36
Pol(dimetilsiloksan) sünger	Toluen	400	37
Pol(sterilmetakrilat-co-DVB)	Toluen	360	38
Çaprazbağlı (steril metakrilat-co-sinamoiloksietil metakrilat)	Toluen	610	39
Polikarbonat	Diklorometan	148	40
Polieter-esash poliüretanlar	Benzen	181	41
Çaprazbağlı pol(ortokarbonat)lar	Diklorometan	320, 314	42,43
Çaprazbağlı pol(ortosilikat)lar (siklohekzandiol esash)	Diklorometan	120	44
Çaprazbağlı pol(ortosilikat)lar (siklohekzanmetanol esash)	Diklorometan	200	45,46
Çaprazbağlı pol(ortosilikat)lar (lineer alifatik diol esash)	Diklorometan	310	33
Çaprazbağlı pol(alkoksisilan)lar (lineer alifatik diol esash)	Diklorometan	876	32
Çağrazbağlı pol(aromatik trietoksisilan esash)	Diklorometan	1120	Bu çalışma

Sonuç olarak, bu tez kapsamında farklı aromatik trietoksisilan monomerleri ile 1,3-1,4 siklohekzandimetanol (UNOXOL™) monomerinin polimerizasyonundan bir dizi organik solvent absorbenti sentezlenmiştir. Bu tez kapsamında sentezlenen polimerler literatürdeki benzerleriyle karşılaştırdığımız zaman (Tablo 3.2) onlarla yarışabilir hatta daha yüksek değerlere sahip olduğu ve bu gösterdikleri özellikler bakımından çağımızda büyük bir sorun olan sudaki organik kirliliklerin temizlenmesi başta olmak üzere birçok çevre alanında kullanılabilecek kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Anderson C.M., Labelle R., (2000), ‘‘Update of Comparative Occurrence Rates for Offshore Oil Spills’’, *Spill science & technology bulletin*, 6 (5-6), 303-321.
- Atta M. A., El-Hamouly S. H., Al Sabagh M. A., Gabr M., (2007), ‘‘Crosslinking of Reactive α -Olefins and Maleic Anhydride Copolymers as Oil Sorbers’’, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2), 871-81.
- Annunciado T.R., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C., (2005), ‘‘Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills’’, *Marine Pollution Bulletin*, 50 (11), 1340–1346.
- Arbatan T., Fang X., Shen W., (2011), ‘‘Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups’’, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2), 787–791.
- Brinker C. J., Scherer G. W., (1989), ‘‘Sol-gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing’’, 1th Edition, Academic Press.
- Corriu R.J., Guerin C., (1980), ‘‘Nucleophilic Displacement at Silicon Stereochemistry and Mechanistics Implication’’, *Journal of Organometallic Chemistry*, 198 (3), 231-320.
- Choi S. J., Kwon T. H., Im, H., Moon D. I., Baek D. J., Seol M. L., Duarte J. P., Choi Y. K., (2011), ‘‘A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil from Water’’, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (12), 4552.
- Ceylan D., Dogu S., Karacık B., Yakan S.D., Okay O.S., Okay O., (2009), ‘‘Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for The Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Sea Water’’, *Environmental Science and Technology*, 43 (10), 3846-3852.
- Deiters J. A., Holmes R., (1987a), Effect of Entering and Leaving Groups on Nucleophilic Substitution Reactions at Silicon. A Molecular Orbital Approach, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (6), 1692-1696.
- Deiters J. A., Holmes R., (1987b), Pathways for Nucleophilic Substitution at Silicon. A Molecular Orbital Approach, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (6), 1686-1692.
- Ding L., Li Y., Jia D., Deng J., Yang W., (2011), ‘‘ β -Cyclodextrin-based oil-absorbents: Preparation, high oil absorbency and reusability’’, *Carbohydrate Polymers*, 83 (4), 1990–1996.

El-Rehim H. A. A., (2005), “Swelling of radiation crosslinked acrylamide-based microgels and their potential applications”, *Radiation Physics and Chemistry*, 74 (2), 111-117.

Ebewele R.O., (2000), “*Polymer Science and Technology*”, 2th Edition, CRC Press.
Flory P.J., (1953), “*Principles of Polymer Chemistry*”, 16th Edition, Cornell University Press.

Flory P.J. J. (1941), “Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers .I. Gelation”, *American Chemical Society*, 63 (11), 3083-3090.

Hermans P.H., (1949), “*Colloid Science*”, 1th Edition, Elsevier Publishing Company.

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

Jin H. X. , Dong B. , Wu B., Zhou M. H., (2012), “Oil Absorptive Polymers: Where Is the Future?”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (2), 154–159.

Jang J., Kim B.S., (2000), “Applied Polymer”, *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (4), 903–913.

Jang J., Kim B-S., (2000), “Studies of Crosslinked Styrene-Alkyl Acrylate Copolymers for Oil Absorbency Application.I.Synthesis and Characterization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (4), 903-13.

Karadag K., Sonmez H.B., (2013), “Sorption behavior of polymeric gels based on alkoxysilane and aliphatic diol”, 10-1007, 10965-013-0305-3.

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.

Karadag K., Onaran G., Sonmez H. B. (2011), “Synthesis and swelling properties of new crosslinked polyorthocarbonates”, *Journal of Applied Polymer Science*, 121 (6), 3300-3305.

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 (2), 706-710.

Lozinsky V. I., Galaev I.Y., Plieva F. M., Savina I. N., Jungvid H., Mattiasson B., (2003), “Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest”, *Trends in Biotechnology*, 21 (10), 445-451.

Marques R. S., Mac Leod T. C. O., Yoshida I. V. P., Mano V., Assis M. D., Schiavon M. A., (2010), “Synthesis and characterization of semi-interpenetrating

networks based on poly(dimethylsiloxane) and poly(vinyl alcohol)”, Journal Applied Polymer Science, 115 (1), 158-156.

Nohile C. D., Dolez P. I., V-Khanh T.(2008), “Parameters Controlling the Swelling of Butyl Rubber by Solvents”, Journal of Applied Polymer Science, 110 (6), 3926-3933.

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

Osada Y., Gong J. P., Tanaka Y., (2004), “Journal of Macromolecular Science”, Part C- Polymer Reviews, 44 (1), 87-112.

Osada Y., R. Khokhlov A., (2005), “Polymer Gels and Networks”, 5th Edition CRC Press.

Pal K., Banthia A. K., Majumdar D. K., Des. (2009), “Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications –A mini review”, Monomers and Polymers, 12 (3), 197-220.

Rempp P, Merrill E.W., (1991), “Polymer Synthesis”, 3th Edition, Hüthig & Wepf Verlag.

Saçak M., (2004), “Polimer Kimyası”, 5.baskı, Gazi Kitabevi.

Sonmez H. B., Wudl, F. (2005), “Cross-Linked Poly(orthocarbonate)s as Organic Solvent Sorbents”, Macromolecules, 38 (5), 1623.

Sonmez H. B., Karadag, K.; Onaran, G., (2008), “Use of Crosslinked Poly(Orthosilicate)s as Organic Solvent Absorbent Polymer”, Preprints of the American Chemical Society, 49 (2), 846.

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.

Srinivasan A., Viraraghavan T., (2010), “Oil removal from water using biomaterials”, Bioresource Technology, 101 (17), 6594-6600.

Tanaka T., (1981), “Gels”, Scientific American, 244 (1), 124-138.

Tsuruta T., (1999), “Polimer Kimyası”, 1.baskı, Seç Yayınları.

Toyoda M., Inagaki M., (2003), “Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite”, Spill Science & Technology Bulletin, 8 (5-6), 467-477.

Topuz F., Okay O.,(2009), “Macroporous hydrogel beads of high toughness and superfast responsivity”, Reactive and Functional Polymers, 69 (5), 273-280.

Yati İ., Aydın G.O, Sonmez H.B, (2013), “Organic Solvent Absorbents Based on Linear Diol”, Polymer Engineering and Science, 53 (10), 2102-2108.

Yu T., Wakuda K., Blair D. L., Weiss R. G. J. (2009), “Designing Amphotropic Smectic Liquid Crystals Based on Phosphonium Salts for Partial Ordering of Solutes as Monitored by NMR Spectroscopy”, *Physical Chemistry*, 113 (13), 4209-4217.

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

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.

Zoumpanioti M., Stamatis H., Xenakis A., (2010), “Microemulsion-based organogels as matrices for lipase immobilization *Biotechnology Advances*”, 28 (3), 395-406.

Zhou M. H., Cho W.J., (2001), “High oil-absorptive composites based on 4-*tert*-butylstyrene-EPDM-divinylbenzene graft polymer”, *Polymer International*, 50 (11), 1193-1200.

Wei Q.F., Mather R.R., Fotheringham A.F., Yang R.D., (2003), “Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery, *Marine Pollution Bulletin*”, 46 (6) , 780-783.

ÖZGEÇMİŞ

MÜSLÜM DURĞUN 1988 yılında Hendek'te (Sakarya) doğdu. ilköğretim ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2007 yılında başladığı Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya ABD'da yüksek lisans çalışmalarına başladı. Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında; Organik Solvent ve Petrol Döküntülerini İçin Yeni Sorbentlerin Tasarımı adlı GYTE bilimsel araştırma projesinde proje asistanı olarak görev yaptı.