

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PENTAERİTRİTOL ETOKSİLAT VE PROPOKSİLAT ESASLI
ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN SENTEZİ VE SOLVENT İLE
ETKİLEŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOĞUKAN KANDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PENTAERİTRİTOL ETOKSİLAT VE
PROPOKSİLAT ESASLI ÇAPRAZ BAĞLI
POLİMERLERİN SENTEZİ VE SOLVENT
İLE ETKİLEŞİM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

DOĞUKAN KANDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2020

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

**SYNTHESIS OF PENTAERYTHRITOL
ETHOXYLATE AND PROPOXYLATE BASED
CROSSLINKED POLYMERS AND THE
INVESTIGATION OF THEIR INTERACTION
WITH SOLVENTS**

DOĞUKAN KANDEMİR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2020 tarih ve 2020/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Doğukan KANDEMİR 'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ

ÜYE

: Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Sanayideki gelişmelerle birlikte çevre ve su kirliliği ile ilgili problemler giderek artmaktadır. Çevre ve su kirliliğinin artmasına sebep olan faktörler, endüstriyel atıklar, organik solvent sızıntıları ve döküntüleridir. Petrol ve solvent döküntülerinden kaynaklanan kirlilikler bitki, hayvan ve insan yaşamı için büyük tehlikelere sebep olmaktadır. Bu nedenle bu kontaminantların etkin bir şekilde temizlenmesi için kullanılacak malzemelere ihtiyaç vardır. Organik solvent döküntülerinin sulardan temizlenmesi için mekanik çevreleme, kontrollü yakma, çöktürücü ajanlar ve enzimler ile temizleme, süzme ve absorbent materyaller kullanarak temizleme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu metodlar arasında organik sıvı döküntülerinin sulardan temizlenmesinde yüksek ve hızlı absorpsiyon kapasitelerine sahip, yeniden kullanılabilme, seçicilik gibi özellikleri nedeniyle absorbent malzemelerin kullanımı öne çıkmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, pentaeritritol propoksilat ve pentaeritritol etoksilat monomerlerinin Tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat çapraz bağlayıcısı kullanılarak bulk polimerizasyonu yöntemiyle polikondenzasyonundan herhangi bir katalizör, başlatıcı veya aktive edici ajan kullanılmadan amfifilik polimerik jeller hazırlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonları FTIR ve CPMAS NMR gibi yöntemlerle, termal dayanımları ise TGA ile incelenmiştir.

Çapraz bağlı yapısı sayesinde elde edilen polimerler, organik solventlerde çözünmez özellik gösterirken, bu tür sıvıları absorblayabilme kabiliyetlerine sahiptirler. Bu sebeple sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin DCM, THF, benzen ve etanol gibi yaygın kullanılan organik solventlerdeki şişme kapasiteleri incelenmiştir. Aynı zamanda, çapraz bağlı polimerlerin şişme özellikleri, absorblama hızlarının belirlenmesi için absorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Amfifilik jel, çapraz bağlı polimerler, toksik organik solvent, polisiloksan, makromonomer.

SUMMARY

Environmental problems caused by solvents have been growing with the increasing developments of various industries. Water pollution, one of the most serious types of pollution, is caused by the discharge of the industrial oily wastewater due to the leakage of organic solvents. Water pollution caused by oil spills and organic pollutants has brought a serious threat to plants, animals and human beings. Therefore, it is necessary to make highly efficient clean up materials to remove these contaminants. There are numerous methods to clean up organic solvents from water such as mechanical skimming, in-situ burning, sinking agents, bioremediation using bacteria, dispersants, skimmers, and absorbents. Among these methods, using absorbent materials is an attractive approach to remove organic liquids from a spill site because of the possibility of collection and complete removal of these spillages, the absorbents having high and fast absorption abilities and reusability of the absorbents.

In this thesis, amphiphilic polymer gels will be prepared by bulk polymerization method through the polycondensation of Tris[3-(trimethoxysilyl)propyl]-isocyanate cross-linker and pentaerythritol propoxylate and pentaerythritol ethoxylate monomers without using any catalyst, initiator or activating agent. The structural and thermal properties of the crosslinked polymers were determined by FT-IR, CPMAS NMR, and thermogravimetric analysis (TGA).

The synthesized crosslinked gels were found to be insoluble in common solvents, such as tetrahydrofuran, ethyl alcohol, dichloromethane, acetone, benzene and toluene, and additionally, they displayed swelling abilities in these solvents. At the same time, swelling abilities of the amphiphilic gels were examined by conducting swelling experiments, absorption and desorption kinetics.

Keywords: amphiphilic gel, crosslinked polymers, toxic organic solvent, polysiloxane, macromonomer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmamın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle her zaman yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e,

Laboratuvardaki deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Soner KIZIL'a, çizimleri ile tezimin görselliğine büyük katkıda bulunan İlker YATI'ya ve diğer grup arkadaşlarıma,

Bu zorlu sürecin tüm aşamalarında yardımcı ve destek olan hem okul arkadaşım hem de iş arkadaşım Merve KORANOZ'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim, sevgili aileme teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Tanımlar:	2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	2
2.2.1. Kaynağına Göre Sınıflandırılması	3
2.2.2. Zincir Şekillerine Göre Polimerler	3
2.2.3. Fiziksel Özelliklerine Göre Polimerler	5
2.2.4. Sentez Yöntemlerine Göre Polimerler	5
2.2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon	5
2.2.4.2. Katılma Polimerizasyonu	6
2.3. Polimerik Jeller	7
2.4. Polimerik Jellerin Sınıflandırılması	8
3. MATERYAL VE METOT	12
3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Maddeler	12
3.2. Kullanılan Cihazlar	12
3.3. Amfifilik Jellerin Sentezi	12
3.3.1. ICS Esaslı Amfifilik Jellerin Sentezi	12
3.3.2. Makromonomerlerin Sentezi	13
3.3.3. Makromonomer Kullanılarak Amfifilik Jel Sentezi	13
3.4. Amfifilik Jellerin Saflaştırılması	13
3.4.1. Amfifilik Jellerden Safsızlıkların Uzaklaştırılması	13
3.5. Amfifilik Jellerden Çözünür Fraksiyonun Uzaklaştırılması	13

3.6. Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	14
3.7. Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	14
3.8. Amfifilik Jellerin Desorbsiyon Kinetiği	15
3.9. Amfifilik Jellerin Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	15
3.10. Amfifilik Jellerin Su Absorblama Özellikleri	15
4. DENEYSEL KISIM	17
4.1. ICS Esaslı Amfifilik Jellerin Sentezi	17
4.1.1. PE 270 - ICS Amfifilik Jelinin Sentezi	17
4.1.2. PE 797 – ICS Amfifilik Jelinin Sentezi	17
4.1.3. PP 426 – ICS Amfifilik Jelinin Sentezi	18
4.1.4. PP 629 – ICS Amfifilik Jelinin Sentezi	18
4.2. Makromonomerlerin Sentezi	19
4.2.1. Pentaeritritol Etoksilat Makromonomerinin Sentezi	19
4.2.2. Pentaeritritol Propoksilat Makromonomerinin Sentezi	20
4.3. Makromonomer Kullanarak Amfifilik Jel Sentezi	20
4.3.1. MC 797 – PE 797 Amfifilik Jelinin Sentezi	20
4.3.2. MC 629 -PE 797 Amfifilik Jelinin Sentezi	21
4.3.3. MC 629 – PP 629 Amfifilik Jelinin Sentezi	22
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
5.1. Sentezlenen Amfifilik Jellerin Karakterizasyonu	23
5.1.1. ICS Esaslı Amfifilik Jellerin Karakterizasyonu	23
5.1.1.1. PE 270 – ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	24
5.1.1.2. PE 797 – ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	25
5.1.1.3. PP 426 – ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	27
5.1.1.4. PP 629 – ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	28
5.1.2. Makromonomerden Sentezlenen Amfifilik Jellerin Karakterizasyonu	30
5.1.2.1. PE 797 Makromonomerin Karakterizasyonu	30
5.1.2.2. PP 629 Makromonomerinin Karakterizasyonu	32
5.1.2.3. MC 797 – PE 797 Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	34
5.1.2.4. MC 629 – PE 797 Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	36
5.1.2.5. MC 629 – PE 629 Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu	39
5.2. Sentezlenen Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kapasitelerinin İncelenmesi	41
5.2.1. ICS Esaslı Polimerlerin Absorbsiyon Kapasitelerinin İncelenmesi	41

5.2.1.1. PE 270 – ICS Amfifilik Jelin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	41
5.2.1.2. PE 797 – ICS Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	44
5.2.1.3. PP 426– ICS Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesini İncelenmesi	47
5.2.1.4. PP 629 – ICS Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	51
5.2.2. Makromonomerden Sentezlenen Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	54
5.2.2.1. MC 629 – PP 629 Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	54
5.2.2.2. MC 629 – PE 797 Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	58
5.2.2.3. MC 797 – PE 797 Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi	62
6. SONUÇLAR	67
6.1. Polimerlerin Yapısal Özelliklerinin Değerlendirilmesi	67
6.2. Polimerlerin Absorbsiyon Kapasitelerinin Değerlendirilmesi	69
6.3 Amfifilik Jellerin Su Yüzeyinden Seçimli Olarak Solvent Absorbsiyonu	71
6.4. Amfifilik Jellerin Su Dibinden Seçimli Olarak Solvent Absorbsiyonu	72
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
k	: Absorbsiyon kinetik sabiti
Q	: t anındaki solvent absorpsiyon kapasitesi
Q _C	: Her döngü için absorpsiyon kapasitesi
Q _F	: İlk döngüdeki absorpsiyon kapasitesi
Q _{max}	: Organojelin maksimum solvent absorpsiyon kapasitesi
t	: Zaman
W ₀	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W _d	: Sıvı absorblamış polimerin ağırlığı
W _s	: Kuru polimerin ağırlığı
BP	: British Petroleum
PP	: Pentaeritritol propoksilat
PE	: Pentaeritritol etoksilat
DABCO	: 1,4-Diazabisiklo [2.2.2] oktan
ÇF	: Çözünür Fraksiyon
¹³ C CP-MAS	: ¹³ C çapraz polarizasyon-sihirli açıda döndürme nükleer manyetik
NMR	rezonans
DCM	: Diklorometan
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
ICS	: Tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
²⁹ Si CP-MAS	: Si çapraz polarizasyon-sihirli açıda döndürme nükleer manyetik
NMR	rezonans
TGA	: Termal gravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TEPI	: 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Polimerlerin sınıflandırılması.	2
2.2: Lineer (doğrusal) polimerlerin gösterimi.	3
2.3: Dallanmış polimerlerin gösterimi.	4
2.4: Çapraz bağlı polimerlerin gösterimi.	4
2.5: Basamaklı polimerizasyonun şematik gösterimi.	6
2.6: Katılma polimerizasyonu şematik gösterimi.	7
2.7: Polimerik jellerin sınıflandırılması.	8
2.8: Amfifilik jellerin yapısı.	9
4.1: PE 270 – ICS amfifilik jelin reaksiyon şeması.	17
4.2: PE 797 – ICS amfifilik jelin reaksiyon şeması.	18
4.3: PP 426 – ICS amfifilik jelin reaksiyon şeması.	18
4.4: PP 629 – ICS amfifilik jelin reaksiyon şeması.	19
4.5: MC 797 makromonomer sentezi.	19
4.6: MC 629 makromonomer sentezi.	20
4.7: PE 797 ile MC 797 reaksiyon şeması.	21
4.8: PE 797 ile MC 629 reaksiyon şeması.	21
4.9: PP629 ile MC 629 reaksiyon şeması.	22
5.1: Pentaeritritol etoksilat ve propoksilat monomerleri ile ICS'nin kondenzasyonu ile sentezlenen amfifilik jeller.	23
5.2: PE 270 – ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.	24
5.3: PE 270 – ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.	25
5.4: PE 797 – ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.	26
5.5: PE 797 – ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.	26
5.6: PE 797 – ICS sorbentinin katı hal ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	27
5.7: PE 797 – ICS sorbentinin katı hal ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	28
5.8: PP 426 – ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.	28
5.9: PP 426 – ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.	29
5.10: PP 629 – ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.	30
5.11: PP 629 – ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.	31
5.12: PP 629 – ICS jelinin katı hal ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	31

5.13:	PP 629 – ICS jelinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	32
5.14:	MC 797 makromonomerinin FTIR spektrumu.	33
5.15:	MC 797 makromonomerinin ^1H -NMR spektrumu.	33
5.16:	MC 797 makromonomerinin ^{13}C -NMR spektrumu.	34
5.17:	MC 629 makromonomerinin FTIR spektrumu.	35
5.18:	MC 629 makromonomerinin ^1H -NMR spektrumu.	35
5.19:	MC 629 makromonomerinin ^{13}C -NMR spektrumu.	36
5.20:	MC 797 – PE 797 polimerinin FTIR spektrumu.	37
5.21:	MC 797 – PE 797 polimerinin TGA termogramı.	37
5.22:	MC 797 – PE 797 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	38
5.23:	MC 797 – PE 797 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	39
5.24:	MC 629 – PE 797 polimerinin FTIR spektrumu.	39
5.25:	MC 629 – PE 797 polimerinin TGA termogramı.	40
5.26:	MC 629 – PE 797 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	41
5.27:	MC 629 – PE 797 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	41
5.28:	MC 629 – PP 629 polimerinin FTIR spektrumu.	42
5.29:	MC 629 – PP 629 polimerinin TGA termogramı.	43
5.30:	MC 629 – PP 629 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	43
5.31:	MC 629 – PP 629 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	44
5.32:	PE 270 -ICS amfifilik jelinin absorpsiyon kapasitesi.	45
5.33:	PE 270 – ICS amfifilik jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.	46
5.34:	PE 270 – ICS jelinin DCM desorpsiyon grafiği.	46
5.35:	PE 270 – ICS polimerinin yeniden kullanım testi.	47
5.36:	Şişme öncesi ve sonrası PE 270 – ICS polimerin FTIR spektrumları.	48
5.37:	PE 270 – ICS polimerinin su absorpsiyon kinetiği.	48
5.38:	PE 797- ICS amfifilik jelinin absorpsiyon kapasitesi.	49
5.39:	PE 797 – ICS amfifilik jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.	50
5.40:	PE 797 – ICS jelinin DCM desorpsiyon grafiği.	51
5.41:	PE 797 – ICS polimerinin yeniden kullanım testi.	51
5.42:	Şişme öncesi ve sonrası PE 797 – ICS polimerin FTIR spektrumları.	52
5.43:	PE 797 – ICS polimerinin su absorpsiyon kinetiği.	53
5.44:	PP 426 – ICS jelinin farklı solventlerdeki absorpsiyon kapasiteleri.	53
5.45:	PP 426 – ICS jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.	54

5.46:	PP 426 – ICS jelinin DCM desorbsiyon grafiği.	55
5.47:	PP 426 – ICS polimerinin yeniden kullanım testi.	55
5.48:	Şişme öncesi ve sonrası PP 426 – ICS polimerin FTIR spektrumları.	56
5.49:	PP 426 – ICS polimerinin su absorbsiyon kinetiği.	56
5.50:	PP 629 – ICS jelinin farklı solventlerdeki absorbsiyon kapasiteleri.	57
5.51:	PP 629 – ICS jelinin DCM absorbsiyon kinetiği.	58
5.52:	PP 629 – ICS jellerin DCM desorbsiyon grafiği.	58
5.53:	PP 629 – ICS polimerinin yeniden kullanım testi.	59
5.54:	Şişme öncesi ve sonrası PP 629 – ICS polimerin FTIR spektrumları.	60
5.55:	PP 629 – ICS polimerinin su absorbsiyon kinetiği.	60
5.56:	MC 629 – PP 629 jelinin farklı solventlerdeki absorbsiyon kapasiteleri.	61
5.57:	MC 629 – PP 629 jelinin DCM absorbsiyon kinetiği.	62
5.58:	MC 629 – PP 629 jelinin DCM desorbsiyon grafiği.	62
5.59:	MC 629 – PP 629 polimerinin yeniden kullanım testi.	63
5.60:	Şişme öncesi ve sonrası MC 629 – PP 629 polimerin FTIR spektrumları.	63
5.61:	MC 629 – PP 629 polimerinin su absorbsiyon kinetiği.	64
5.62:	MC 629 – PP 629 polimerinin tuzlu su absorbsiyon kinetiği.	65
5.63:	MC 629 – PE797 jelinin farklı solventlerdeki absorbsiyon kapasiteleri.	66
5.64:	MC 629 – PE 797 jelinin DCM absorbsiyon kinetiği.	66
5.65:	MC 629 – PE 797 jelinin DCM desorbsiyon grafiği.	67
5.66:	MC 629 – PE 797 polimerinin yeniden kullanım testi.	67
5.67:	Şişme öncesi ve sonrası MC 629 – PE 797 polimerin FTIR spektrumları.	68
5.68:	MC 629 – PE 797 polimerinin su absorbsiyon kinetiği.	69
5.69:	MC 629 – PE 797 polimerinin tuzlu su absorbsiyon kinetiği.	69
5.70:	MC 797 – PE 797 jelinin farklı solventlerdeki absorbsiyon kapasiteleri.	70
5.71:	MC 797 – PE 797 DCM absorbsiyon kinetiği.	70
5.72:	MC 797 – PE 797 jelinin DCM desorbsiyon grafiği.	71
5.73:	MC 797 – PE 797 polimerinin yeniden kullanım testi.	71

5.74:	Şişme öncesi ve sonrası MC 797 – PE 797 polimerin FTIR spektrumları.	72
5.75:	MC 797 – PE 797 polimerinin su absorpsiyon kinetiği.	73
5.76:	MC 797 – PE 797 polimerinin tuzlu su absorpsiyon kinetiği.	73
6.1:	Tüm polimerlerin FTIR analizlerinin kıyaslanması.	76
6.2:	Tüm polimerlerin TGA analizlerinin kıyaslanması.	77
6.3:	Sentezlenen polimerlerin SOLVENT absorblama kapasiteleri.	78
6.4:	Sentezlenen polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri.	79
6.5:	Sentezlenen polimerlerin DCM alıkoyma kinetikleri.	80
6.6:	Amfifilik jelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen (organik boya ile renklendirilmiş) absorpsiyonuna ait görüntüler.	82
6.7	Amfifilik jelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM (organik boya ile renklendirilmiş) absorpsiyonu.	83

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

6. 1: Tüm polimerlerin sentez parametreleri.

67

1.GİRİŞ

Çapraz bağı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine farklı uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar ile bağlıdır [1]. Yoğun çapraz bağı polimerler çözücüde çözünmezler ancak çapraz bağlanma oranı azaldıkça uygun solventler içinde şişme özelliği gösterebilirler [2]. Bu özelliklerinden dolayı çapraz bağı polimerler birçok alanda kullanılmaktadır ve teknolojik uygulamalarında son yıllarda büyük ilerlemeler olmuştur. Özellikle hijyen sektöründe emici bezlerin yapımında, yapıştırıcı, tekstil, boya ve kaplama endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır [3]. Sanayideki gelişme ve ilerlemeler ile birlikte solvent kullanımı giderek artmaktadır. Solventler ürünlerin raf ömrünü uzatmak, tanecik boyutunu ayarlamak ve ürünlerin kuruma sürelerini azaltmak için sıklıkla kullanılmaktadır [4]. Özellikle kimya sektöründe ilaç, boya, yapıştırıcı ve kaplama alanlarında kullanımları oldukça fazladır. Bu yaygın kullanım sonucunda oluşan kazalar neticesinde çevre kirliliklerine, özellikle de su kaynaklarının kirlenmesine sebep olmaktadır. Absorbent kullanımı; kolay uygulanabilir olması, hızlı temizleme ve yeniden kullanım olanağından dolayı su yüzeyinden organik solventlerin uzaklaştırılmasında son yıllarda sıklıkla tercih edilmektedir [5]. Etkin bir absorbentten beklenen özellikler; gözenekli yapıda olma, hızlı ve yüksek kapasitede absorpsiyon yapabilme, su üzerinden organik solventleri iyi çekebilme, yoğunluğu sudan az olma ve düşük maliyetli olmasıdır [6].

Bu tez kapsamında, günümüz endüstrisinde en çok kullanılan ve bu yaygın kullanım nedeniyle taşıma ve kullanım esnasında çevreye dökülme riski en fazla olan solventlerden; metilen klorür, aseton, etil alkol ve benzen gibi solventler ile çalışılmıştır. Çapraz bağı amfifilik özellikteki polimerlerin elde edilmesi, multihidroksil fonksiyon içeren hidrofobik/hidrofilik makromonomerler ile alkoksisilanların kondenzasyonu ile tek adımda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kısmen yüksek sıcaklıkta, oksijensiz ortamda, herhangi bir başlatıcı, aktive edici veya katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen doğrudan kondenzasyon ile kararlı Si-O-C bağları oluşturularak polimerler elde edilmiştir.

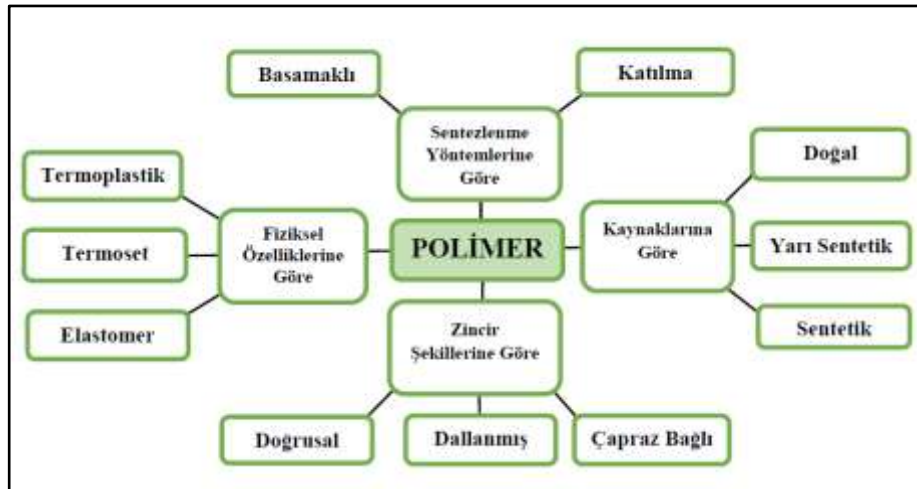
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Tanımlar

Polimer kelimesi, Yunanca kökenli bir kelime olup çoklu anlamına gelen poly- ve kısım anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir. Polimerler, monomer adı verilen birimlerin aynı veya farklı sayıda küçük moleküllerin düzenli veya düzensiz bir biçimde bağlanarak oluşturduğu farklı farklı zincir uzunluklarına ve yüksek molekül kütlesine sahip bileşiklerdir [7]. Monomer ise birbirine kovalent bağlarla bağlanmış, küçük organik yapılu bileşiklerdir. Polimerler 1770 yılında doğal kauçuk kullanılarak silgi yapımı için kullanılmıştır. 1839 yılında Amerika’da Goodyear tarafından doğal kauçuk kükürtle vulkanize edilerek daha kullanışlı hale getirilmiş, bu teknoloji ile ulaşım araçlarının lastikleri, ayakkabıların tabanları ve ucuz maliyete sahip tekneler yapılmıştır [8].

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılması; kaynağına göre; doğal, sentetik ve yarı sentetik olarak, sentez reaksiyon mekanizmalarına göre; kondenzasyon ve zincir polimerizasyonu, termal davranışlarına göre; termoplastik, termoset ve elastomer, zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler gibi birçok özellikleri dikkate alınarak yapılabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Polimerlerin sınıflandırılması.

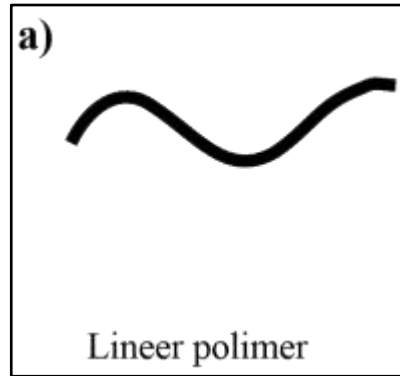
2.2.1. Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Kaynaklarına göre polimerleri doğal ve yapay olmak üzere iki ana sınıfa ayırabiliriz. Doğal polimerler doğada kendiliğinden oluşmuş polimerlerdir. Proteinler, aminoasitler, şekerler ve deri örnek verilebilir. Tekstil sektöründe çok kullanılan pamuk, yün ve ipek doğal polimerlere örnektir [9].

İlk yarı sentetik polimerler Amerika’da doğal bir polimer olan pamuk selülozu, nitrik asit ve kamfor ile etkileşimi ile yapılmıştır. Bu malzeme fotoğraf filmi ve bilardo topunda kullanılmıştır. Sentetik polimerler ise doğal kaynakların yetersizliği ve uzun sürede elde edilmesinden dolayı, insanların laboratuvar ortamında taklitlerini yapmaya çalışması ile başlamıştır. Böylece hem ucuz hem de doğal polimerlere göre daha üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilmeye başlanmıştır.

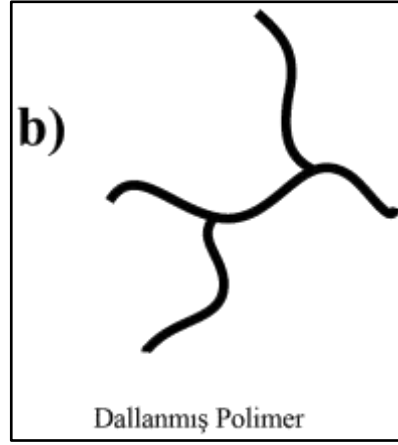
2.2.2. Zincir Şekillerine Göre Polimerler

Zincir şekillerine göre polimerler lineer (doğrusal), dallanmış ve çapraz bağlı olmak üzere 3 ana gruba ayrılır. Lineer (doğrusal) polimerler düz bir yapıya benzerler, ana zincirdeki monomerlerin birbirine kovalent bağlarla bağlanarak bir araya gelmesiyle bu yapıyı oluştururlar. Doğrusal polimerler çoğunlukla yarı kristalin veya kristalindir (Şekil 2.2).



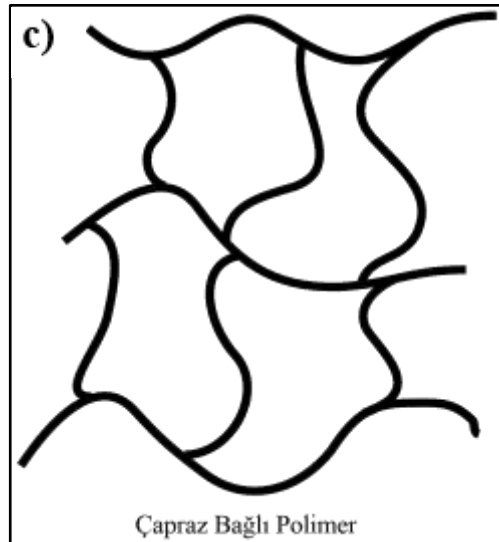
Şekil 2.2: Lineer (doğrusal) polimerlerin gösterimi.

Dallanmış polimerler, ana zincir üzerine kovalent bağlarla bağlanmış yan zincirlere sahiptir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Dallanmış polimerlerin gösterimi.

Dallanmış polimerler lineer polimerlerden daha kolay çözünürler. Çözücü molekülleri, kısa yan dallar nedeniyle birbirinden ayrı duran polimer zincirleri arasına kolaylıkla difüzlenebilir. Dallanmanın artması zincirler arası dolaşmayı arttıracğından çözücü moleküllerinin difüzyonu zorlaşır ve çözünürlükleri azalır. Ayrıca dallanmış polimerler zincirlerinin birbirine yaklaşmasını engelleyeceği için kristaliniteyi olumsuz yönde etkiler [10]. Çapraz bağlı polimerler ise iki veya daha fazla ana zincirin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan ağ şeklinde yapılardır [11]. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler, düşük oranda çapraz bağ içeren polimerler çözücülerde şişme eğilimi gösterirler (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Çapraz bağlı polimerlerin gösterimi.

2.2.3 Fiziksel Özelliklerine Göre Polimerler

Fiziksel özelliklerine göre polimerleri, ısı basınç sıcaklık gibi fiziksel etkiler sonucunda yapısında meydana gelen değişimleri temel alarak üç ana başlıkta toplayabiliriz. Bunlar termoset, termoplastik ve elastomerlerdir. Termoplastik polimerler ısı işlem ve basınç altında tekrardan şekillendirilebilen yani geri dönüştürülebilme özelliği olan polimerlerdir ve uygun çözücülerde çözünebilirler [12].

Termoset polimerler yapısında çapraz bağ içeren polimerlerdir. Kimyasal reaksiyon sırasında şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemeyen termal dayanımı çok yüksek olan, çözücülerde çözünemeyen polimerlerdir [13].

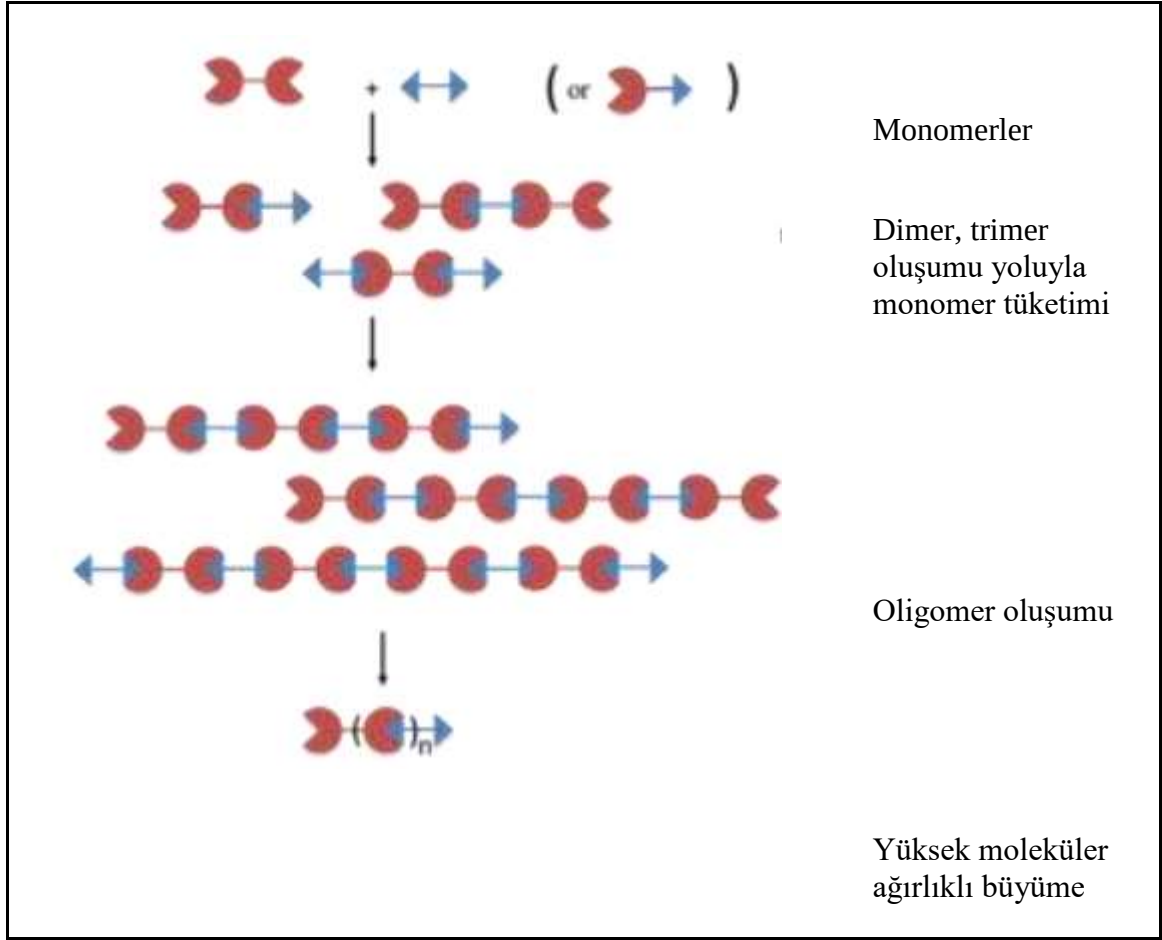
Elastomerlerin termoplastiklerden farkı C, H, S, O, Cl gibi elementlerin bileşiklerinden meydana gelen ve az miktarda çapraz bağ içeren polimerlerdir. Yüksek oranda şekil değiştirebilme ve çapraz bağ miktarı az olmasından dolayı çekme işlemiyle uzayabilme yeteneği olan ve tekrar eski boyutlarına geri dönebilen polimerlerdir [14].

2.2.4 Sentez Yöntemlerine Göre Polimerler

2.2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon

En az difonksiyonel monomerlerin, fonksiyonel gruplarının reaksiyona girmesiyle polimer molekülünün meydana geldiği polimerizasyon yöntemidir. Su gibi küçük moleküller, basamaklı polimerizasyondaki kimyasal reaksiyon ile elimine edilir. Adından da anlaşılacağı gibi, basamaklı polimerizasyon adım adım ilerler. İki monomer üzerindeki fonksiyonel gruplar, bir dimer oluşturmak için reaksiyona girer. Dimer, bir trimer oluşturmak için başka bir monomer ile reaksiyona girer ve bu reaksiyonlar, oligomer olarak bilinen düşük molekül ağırlıklı polimerleri oluşturur [15].

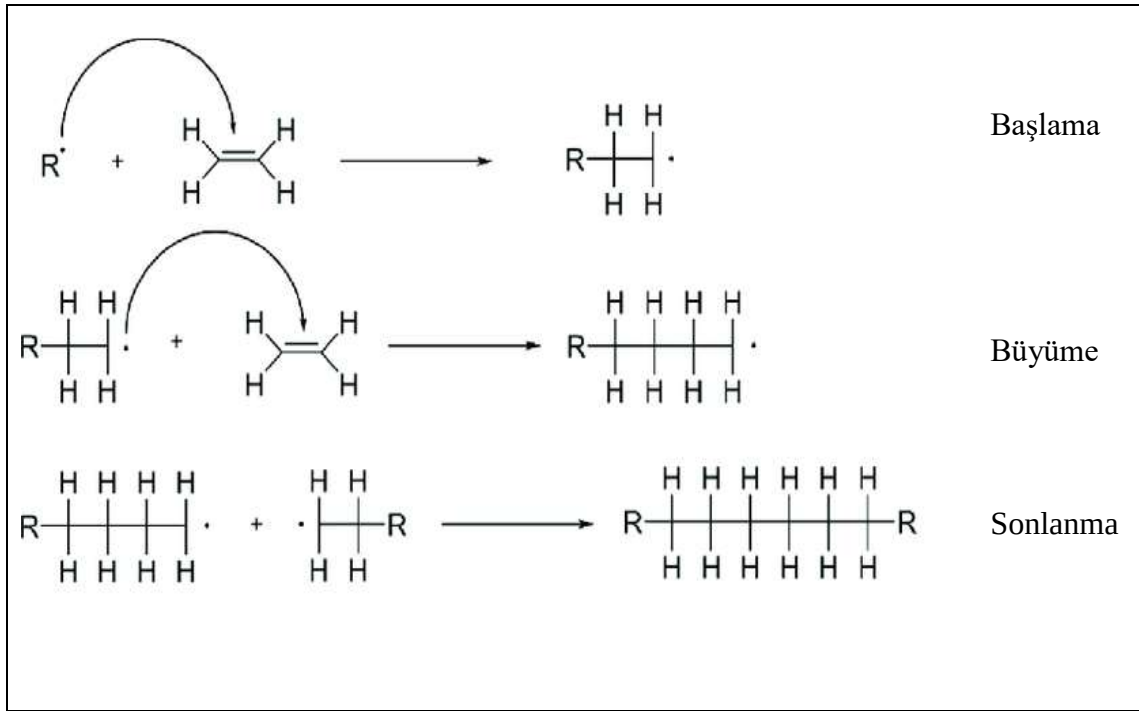
Basamaklı ve katılma polimerizasyon sistemlerinin her ikisi de modern yaşamımızın kalitesine, güvenliğine ve sağlığına katkıda bulunurken, basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerler, serbest radikal türevi polimerlere kıyasla tokluk, sertlik ve termal stabilitede belirgin bir iyileşme sergiler. Bu nedenlerden ötürü, basamaklı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen birçok polimer (örneğin polieterketonlar, polisülfonlar, poliimidler), yüksek mekanik performansa sahip katma değerli polimerleri oluşturmaktadır [16].



Şekil 2.5: Basamaklı polimerizasyonun şematik gösterimi.

2.2.4.2. Katılma Polimerizasyonu

Yapısında vinil grubu şeklinde aktive edilebilir çifte bağ bulunduran monomerlerin aktif merkezlere hızlı bir şekilde katılması ve zincirin büyümesi ile yüksek mol kütleli polimerlerin elde edildiği polimerizasyon türüdür. Katılma polimerizasyonu genellikle başlama, çoğalma ve sonlanma olarak adlandırılan üç adımı içerir. Bu adımlar, serbest radikal, katyon ve anyon gibi her türlü katılma polimerizasyonu için geçerlidir. Katılma polimerizasyonu genellikle bir peroksit veya bazı azo bileşikleri gibi radikal bir başlatıcı kullanılarak başlatılır. Katılma polimerizasyonun nasıl gerçekleştiği Şekil 2.6'da verilmiştir. Katılma polimerizasyonun en önemli özelliği, polimer zincirlerinin kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşabilmesidir [17].



Şekil 2.6: Katılma polimerizasyonu şematik gösterimi.

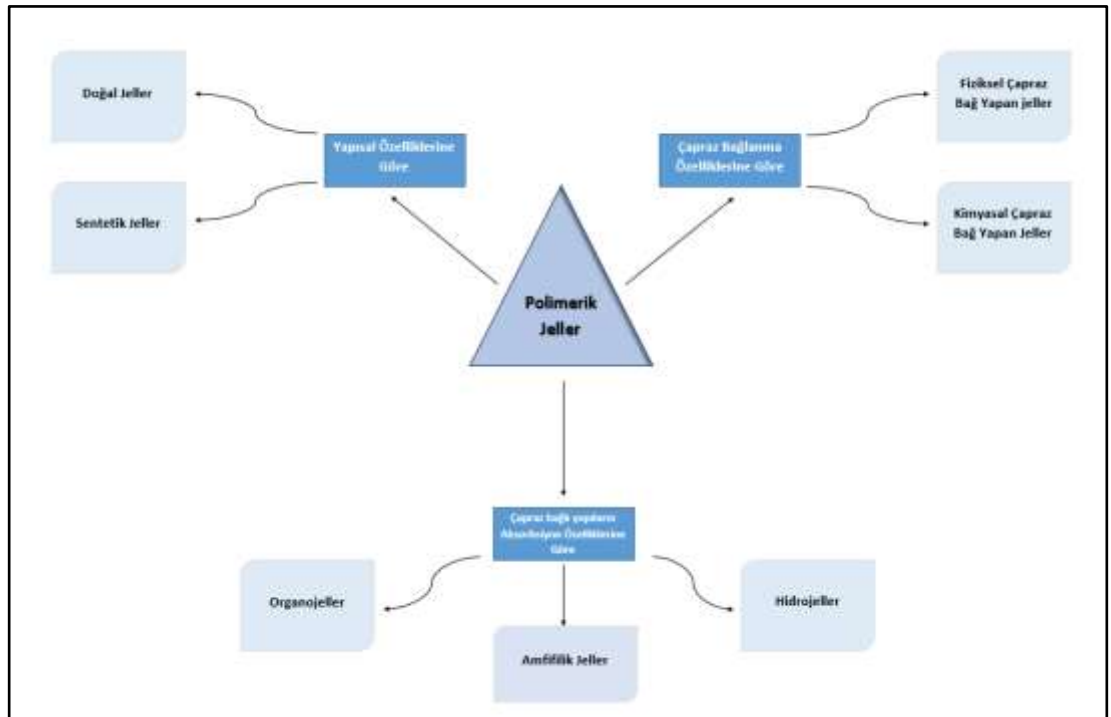
2.3. Polimerik Jeller

Polifonksiyoneliteye sahip monomerlerin fonksiyonel gruplar üzerinden kovalent bağ yaparak oluşturdukları ağ yapıya çapraz bağlı polimer denir. Çapraz bağlı polimerler çözücünde çözünmezler ancak çapraz bağlanma oranı düşük olan polimerler polimer zincirinin uzunluğu ve özelliklerine göre uygun çözücüler içinde şişme özelliği gösterebilir [18]. Jellerin çözücüler ile şişerek onları absorblayabilmeleri en büyük avantajlarıdır. Bu avantajlarından dolayı günümüzde çapraz bağlı polimerik jeller birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Çocuk, yetişkin ve kadın hijyen pedleri de çapraz bağlı polimerlere verilebilecek örneklerden birisidir. Ayrıca polimerik jeller çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda, akıllı ilaç salım teknolojilerinde ve petrol bazlı organik kirliliklerin su yüzeyinden arındırılmasında absorbent olarak kullanılabilirler [19]. Petrol bazlı çözücüler sadece açık denizler ve akarsularda değil toprak üzerinde de kirlilik oluşturabilir. Suyu karışan bu petrol bazlı çözücüler, yoğunluklarından dolayı suyun yüzeyinde birikerek katman oluştururlar ve bu katmanlar denizdeki yaşam alanlarını kötü etkilemektedir. Suyu karışan bu tür organik çözenlerin temizlenmesi için farklı birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlere örnek olarak; mekanik yöntemler ile toplama, yerinde yakma, çöktürücü ajanlar veya enzimler ile temizleme, membran kullanılarak süzme ve absorbent

malzemeleri kullanarak temizleme verilebilir [20]. Bu yöntemler arasında yeniden kullanılabilirlik, bertaraf, uygulama kolaylığı baz alındığında, absorbent kullanımı en etkili yöntemdir. İdeal bir absorbentin sahip olması gereken özellikler; maksimum kapasiteye hızlıca ulaşmalı, absorblama kapasitesi yüksek olmalı, kullanılan malzemenin yoğunluğu sudan düşük olmalı, yüksek seçicilik göstermeli, depolanmaya uygun olmalı, yeniden kullanılabilir olmalı ve maliyeti düşük olmalıdır [21].

2.4. Polimerik Jellerin Sınıflandırılması

Polimerik jeller Şekil 2.7’de gösterildiği gibi yapısal özelliklerine göre, çapraz bağlanma özelliklerine göre veya absorpsiyon özelliklerine göre sınıflandırılabilir [22].



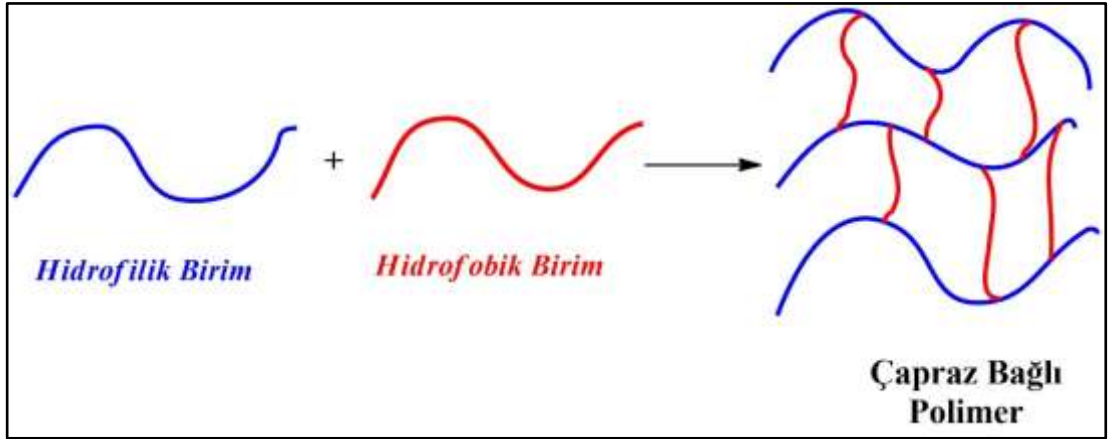
Şekil 2.7: Polimerik jellerin sınıflandırılması.

Hidrojeller; çapraz bağlanmış, hidrofilik yapısından dolayı su absorblama kapasitesi yüksek olan polimerlerdir. Hidrojeller pH farklılığı, sıcaklık değişimi vb. çevresel faktörlerde meydana gelen değişimlere yanıt verdiği için pek çok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Yüksek şişme kapasitesi, su absorblaması ve biyoyumumluluk gibi özelliklerinden dolayı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

Özellikle nanojeller, hijyen sanayisi, akıllı kağıt endüstrisi ve gıda uyumluluğu yüksek olmasından dolayı gıda ve sağlık endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır [23].

Organojeller; organik sıvılara karşı ilgisi olan çapraz bağlı polimerik malzemelerdir. Organik çözücüler, ağ yapıya nüfuz ederek polimerin şişmesine neden olmaktadır. Çapraz bağların oranı ve çapraz bağlayıcıların yapısı organojellerin kapasitelerini belirleyen etkili parametrelerdir [24]. Organojellerin uygulama alanlarına örnek olarak askeri uygulamalar ve petrol bazlı organik çözücü giderimi verilebilir [25].

Amfifilik jeller; yapısında hem hidrofilik hem de hidrofobik grupları bir arada barındıran çapraz bağlı jellerdir (Şekil 2.8). Bu jellerin en önemli özelliği hidrofobik gruplar sayesinde organik çözücülerini absorblarken hidrofilik grupları sayesinde ise su absorblama özelliğine sahip olmalarıdır.



Şekil 2.8: Amfifilik jellerin yapısı.

Literatürde farklı metodlar kullanılarak sentezlenen jellerin farklı uygulama alanlarına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalara örnekler sunulmuş, hazırlanan bu jellerin avantaj ve dezavantajları belirtilmiştir.

Bernd F. Straub ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada sentezledikleri süperabsorbent olan polielektrolit jelin şişme değerleri incelendiğinde DCM’de en fazla %208’e ulaştığı görülmektedir. Ayrıca maksimum kapasitesine 300 dk’da ulaşmıştır [26].

L. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada polimerlerin yeniden kullanımlarını incelemişlerdir. Sonuçlara göre her yeniden kullanımda maksimum değerin sürekli azaldığı görülmektedir [27].

P. Riyadarsi ve çalışma grubunun yaptığı bir çalışmada ise sentezledikleri polimerlerin maksimum şişme kapasitelerine ulaşma süreleri ortalama 7 saat olarak belirlenmiştir [28].

Bela İvan ve çalışma arkadaşı tarafından yapılan bir çalışmada amfifilik polimerin sudaki maksimum şişme kapasitesi %100 ve hekzanda yaklaşık %35 olarak rapor edilmiştir [29].

Timothy E. Long ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kendiliğinden oluşan ve sonradan ışıkla çapraz bağlı olan mikropor yapıdaki 4 kollu poli (D,L-laktik) yıldız polimer şeklinde filmler sentezlenmiştir. Bu polimerin sentezinde pentaeritritol etoksilat, yıldız polimerin çekirdek kısmında kullanılmıştır. Poli (D,L-laktik) çözeltilerinden çözücü uzaklaştırıldıktan sonra petek yapılı bir şekil gözlenmiştir. Polimerin viskozitesi, mol kütlesi por yapısı ve arasındaki bağıntı incelenmiştir [30].

Zhi Tan ve çalışma grubunun yapmış olduğu bir çalışmada çapraz bağlı polimer jeller bütül metakrilat (BMA) ile pentaeritritol triakrilatın (PETA) kopolimerizasyonu ile tek elektron transferli yaşayan radikal polimerizasyonu (SET-LRP) ile sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler için farklı sıcaklıklarda kloroform ve toluen ile kinetik testleri yapılmıştır. Yapılan bu testlerde jellerin maksimum kapasitelerine 24-25 saat sonra ulaştığı bulunmuştur [31].

You Hsieh ve çalışma arkadaşı ise yaptıkları çalışmada çok hafif ve yoğun porlara sahip selüloz nanofibril amfifilik aerojel süper absorbenti hazırlamışlardır. Bu aerojelin mükemmel bir amfifilik süper absorbent olduğu ve yağ temizlemede yüksek seçiciliğe sahip olduğu vurgulanmıştır. Dahası yeniden kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen aerojelin su absorpsiyon değerleri malzemenin yoğunluğunu %94 ile %25 arasında arttırdığı bulunmuş ve toluen ile yapılan absorpsiyon testleri sonucunda ağırlıkça %200-250 arasında tolueni absorbladığı görülmüştür. Ancak yeniden kullanımı ise her tekrarda maksimum kapasitesinin altında sonuçlar elde edilmiştir [32].

Hiddenori ve arkadaşları akrilik asit ve sodyum akrilat monomerlerinin çapraz bağlayıcı metilbisakrilamid ile polimerizasyonunda ayrıca alifatik asit esterleri ve gliserol poliglisid ester gibi maddeler kullanarak su absorblayan polimerler elde etmiştir. Elde edilen bu polimerin su absorblama kapasitesi 195 g/g dir. Ayrıca NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asit monomerinin amonyum persülfat başlatıcısı ve N,N-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan düşük miktarda

reaksiyona girmemiş monomer içeren ve su absorblayan reçineler hazırlamışlardır. Elde ettikleri bu polimerin su absorblama kapasitesi ise 463g/g dır [33].

Yatı ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada 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 olarak dayanıklı sorbentler hızlı absorbsiyon ve desorbsiyon özellikleri göstermektedir. Elde edilen sorbentler, DCM’de yaklaşık %250’lik bir absorbsiyon gösterirken, THF’de yaklaşık %200 bir absorbsiyon değerine sahiptir [34].

2017 yılında grubumuz tarafından yapılan bir başka çalışmada, farklı moleküler ağırlığına sahip star tip polipropilen glikol makromonomeri olan gliserol propoksilat; ICS çapraz bağlayıcısı ile kısmen yüksek sıcaklıkta, argon atmosferi altında reaksiyona sokularak sorbentler sentezlenmiştir. Sentezlenen “organik solvent seven” hidrofobik jellerin farklı kimyasal özelliklere sahip organik solventlerdeki şişme kapasiteleri incelenmiştir. Yine grubumuz tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, yıldız tip polietilen glikol (s-PEG) ve farklı hidrofobik monomerlerden amfifilik polimerik ağ yapılar sentezlenmiş ve bu yapıların polar ve apolar solventlerde şişme davranışları incelenmiştir. Sentezlenen amfifilik jellerin absorbsiyon testleri, absorbsiyon-desorbsiyon kinetikleri ve yeniden kullanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amfifilik jellerin, hızlı ve yüksek absorbsiyon kapasitelerine sahip ve kapasitelerinde herhangi bir değişim olmadan tekrar tekrar kullanabilir olduğu görülmüştür. Bu çalışmada solvent absorbsiyon kapasitesi %55 ile %1800 arasında bulunmuştur. Ayrıca yeniden kullanım için 10 tekrar yapılmış yapısal formunda ve kapasitesinde değişim meydana gelmemiştir. [35].

Bu çalışmalar ışığında, bu tez çalışmasında pentaeritritol etoksilat ve pentaeritritol propoksilat esaslı çapraz bağlı polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerin sentezinde kullanılan makromonomerin hidrofobisitesinin değişiminin solvent absorblama özelliklerine etkisi, absorbsiyon-desorbsiyon kinetikleri ve yeniden kullanım özellikleri incelenmiştir.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Maddeler

Tez kapsamında, monomer olarak pentaeritritol etoksilat ve pentaeritritol propoksilat (Sigma Aldrich), çapraz bağlayıcı olarak Tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat (ICS) kullanılmıştır. Polimer modifikasyonunda 3-(trioksisilil) propil izosiyanat kullanılmıştır. Diklorometan (DCM) (Sigma Aldrich), tetrahidrofuran (THF) (Sigma Aldrich), benzen (Sigma Aldrich), toluen (Sigma Aldrich), metil tersiyer bütül eter (MTBE) (Fluka), ksilen (Sigma Aldrich), etanol (Sigma Aldrich) ve aseton (Sigma Aldrich) şişme testlerinde kullanılan solventlerdir. Kullanılan kimyasallarda herhangi bir saflaştırma işlem yapılmamıştır. Su ile yapılan şişme testinde saf su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen amfifilik jellerin FTIR spektrumları; Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR spektrumları ise Bruker Superconducting FT-NMR Spectrometer Avance TM 300-MHz WB spektrometresi ile alınmıştır. Termal analizleri ise, Mettler Toledo cihazları TGA/SDTA 851 modeli ile azot gazı altında 25°C 'den 900°C 'ye kadar $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Polimerlerin morfolojik karakterizasyonu ise Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Şişme testlerinde solvent-amfifilik jel etkileşimini arttırmak amacıyla (Innova 2000/platform shaker) karıştırıcı kullanılmıştır.

3.3. Amfifilik Jellerin Sentezi

3.3.1. ICS Esaslı Amfifilik Jellerin Sentezi

ICS esaslı amfifilik jeller, lineer diol monomeri ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanatın (ICS) polikondenzasyonu ile tek adımda sentezlenmiştir. Polimerizasyon kütle-yığın polimerizasyon yöntemi ile inert

atmosfer altında ve yüksek sıcaklıklarda ($160\pm 2^{\circ}\text{C}$), yüksek ısıya dayanıklı reaksiyon kaplarında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Makromonomerlerin Sentezi

1,4-Diazabisiklo [2.2.2] oktan katalizörü ve benzen solventi varlığında diol monomeri ile 3-(trioksisilil) propil izosiyanatın reaksiyonu ile trimetoksisilil fonksiyonlitesine sahip makromonomerler tek adımda sentezlenmiştir. Polimerizasyon inert atmosferi altında, sıcaklık $88-92^{\circ}\text{C}$ 'de ve ısıya dayanıklı cam balonlarda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıkla buharlaşan solvent ise geri soğutucu kullanılarak dengelenmiştir.

3.3.3. Makromonomer Kullanılarak Amfifilik Jel Sentezi

Amfifilik jeller, diol monomeri ile sentezlenen metoksisilil fonksiyonlu makro çapraz bağlayıcıların polikondenzasyonu ile tek adımda sentezlenmiş ve reaksiyon inert atmosfer altında, kısmen yüksek sıcaklıklarda ($160\pm 2^{\circ}\text{C}$), ısıya dayanıklı reaksiyon kaplarında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Amfifilik Jellerin Saflaştırılması

3.4.1. Amfifilik Jellerden Safsızlıkların Uzaklaştırılması

Sentezlenen amfifilik jellerden safsızlıkların uzaklaştırılmasında jeller önce, saf su, etanol, aseton ve DCM ile üçer kez yıkanmış ve oda sıcaklığında vakum ortamında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

3.5. Amfifilik Jellerden Çözünür Fraksiyonun Uzaklaştırılması

Sentezlenen jeldeki reaksiyona girmemiş olan monomer ve oligomer kalıntıları ile lineer zincirler şeklinde oluşmuş olan çözünür fraksiyonları (ÇF) uzaklaştırmak amacıyla jeller sürekli çalkalayıcıda 24, 48, 72 saat gibi sürelerle DCM solventi ile etkileşime bırakılmıştır. Amfifilik jeldeki çözünür kısımlar ekstraksiyon ile uzaklaştırılmıştır. Eşitlik (3.1)'de verilen formül kullanılarak amfifilik jeldeki çözünür fraksiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Buna göre başlangıçtaki miktarı belli olan polimer

solvent içerisine bırakılarak ekstraksiyon başlatılmıştır. 24., 48., ve 72. saat sonunda çözünmeden kalan polimer üzerinden ağırlık hesaplaması yapılmış ve polimer kurutularak yeniden tartılmıştır. Bu işlem sonucunda amfifilik jelden çözünür kısımlar uzaklaştırılmıştır [36].

$$\text{Çözünür Fraksiyon (ÇF) (\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (3.1)$$

(W_0 = ekstraksiyondan önceki ağırlık, W = ekstraksiyondan sonraki ağırlık)

3.6. Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Amfifilik jellerden çözünür kısımlar uzaklaştırıldıktan sonra çeşitli organik solventleri absorblama kapasitesinin belirlenmesi amacıyla polimerler 24 saat süresince bu sıvılar ile etkileştirilmiştir. Miktarı belirlenmiş amfifilik jel örneği, gözenekli kafeslerin içerisine konulmuştur. Sonrasında bu gözenekli kafesler çeşitli organik solventlerin bulunduğu kaplar içerisine konulmuş ve polimerle solventin etkileşimini arttırmak için çalkalayıcıya konulmuştur. 1, 5, 24 ve 25 saat gibi zaman aralıklarında, solvent içerisine daldırılmış olan metal kafesler kaplardan çıkarılmıştır. Gözenekli kafesin etrafında kalan solventin fazlası kağıt havlu yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Eşitlik (3.2)'deki formül ile amfifilik jellerin solvent tutma kapasiteleri hesaplanmıştır [37].

$$\text{Absorpsiyon Kapasitesi} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3.2)$$

(W_s = Sıvı absorblamış polimerin ağırlığı, W_d = Kuru polimerin ağırlığı)

3.7. Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Amfifilik jellerin absorpsiyon kinetikleri, polimerlerin en çok absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM ile gerçekleştirilmiştir. Miktarı bilinen polimer örneği,

gözenekli kafeslerin içerisine konulmuştur. Sonrasında bu metal kafesler DCM'nin bulunduğu gözenekli kafeslere daldırılmış ve polimer-solvent etkileşimini arttırmak amacıyla çalkalayıcıya koyulmuştur. 5-10 dk gibi aralıklarla solvent içerisine daldırılmış olan gözenekli kafesler şişelerden çıkarılmıştır ve gözenekli kafes yüzeyinde kalan solventin fazlası kağıt havlu ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra gözenekli kafesler kapalı bir sistemde tartılmıştır.

3.8. Amfifilik Jellerin Desorbsiyon Kinetiği

Absorbsiyon kinetiğinden sonra, jelin absorbladığı solventi geri bırakma süresi belirlenmiştir. Absorbsiyon kinetiği yapılan amfifilik jelleri içeren gözenekli kafes, 24 saat sonra solvent içinden çıkarılmıştır. Solventin fazlası kağıt havlu ile uzaklaştırıldıktan sonra tartım gerçekleştirilmiştir. Bu ilk tartımdan sonra, amfifilik jeli içeren gözenekli kafes, açık havada bırakılmış ve 5-10 dk gibi sürelerle tartılarak, meydana gelen ağırlık değişiminden yararlanarak jellerin solvent desorbsiyonu ölçülmüştür. Uçucu olan solventler için literatürde de sıklıkla kullanılan açık havada bırakma yöntemi uygulanmıştır [38], [39].

3.9. Amfifilik Jellerin Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Sentezlenen amififilik jellerin yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Yeniden kullanım için en iyi şişme performansı gösteren DCM solventi seçilmiştir. Amfifilik jeller metal kafeslerin içerisine alınmış, DCM bulunan cam kavanozlar içerisine daldırılmıştır. 24 saat sonundaki solvent absorblama yüzdesi hesaplanmış ve daha sonra amfifilik jelin açık havada 1 gün boyunca desorbe olması sağlanmıştır. Desorbsiyonu gerçekleştirilen jeller tekrar DCM'ye alınarak şişme işlemi tekrar edilmiştir. Absorbsiyon-desorbsiyon döngüsü 10 defa tekrar edilerek yeniden kullanım testleri yapılmıştır.

3.10. Amfifilik Jellerin Su Absorblama Özellikleri

Sentezlenen polimerlerin amfifilik yapıda olmalarından dolayı suyu absorblama özellikleri vardır. Su absorblama özelliklerinin belirlenmesi için polimerler metal kafesler içerisine konulmuştur. Metal kafesler daha sonra saf su dolu cam kavanozlara

daldırılarak ölçümler alınmıştır. Su ile polimer etkileşimini arttırmak için çalkalayıcı kullanılmış ve zamanla su absorblama kapasiteleri belirlenmiştir.

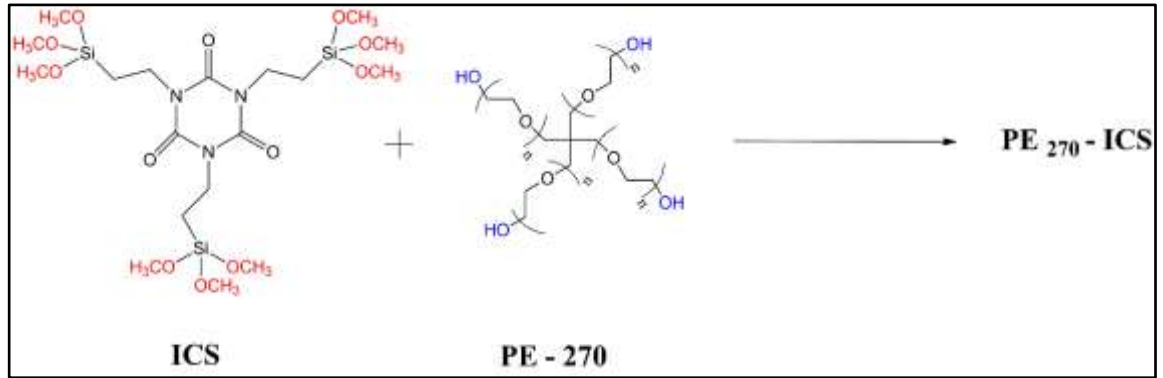
4. DENEYSEL KISIM

4.1. ICS Esaslı Amfifilik Jellerin Sentezi

Bu tez çalışmasında, ilk adımda farklı molekül ağırlıklarındaki pentaeritritol propoksilat ve pentaeritritol etoksilat monomerlerinin tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat çapraz bağlayıcısı ile polikondenzasyonundan herhangi bir katalizör, başlatıcı veya aktive edici ajan kullanılmadan amfifilik jeller sentezlenmiştir.

4.1.1. PE 270–ICS Amfifilik Jelinin Sentezi

1 g (3.7 mmol) pentaeritritol etoksilat (270 g/mol) (PE 270) ve 1 g (1.6 mmol) tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat (ICS) ısıya dayanıklı reaksiyon kapları kullanılarak, argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyona sokuldu ve jelleşme 30 dk’da tamamlandı. Sentezlenen amfifilik jeller saf su, etanol, aseton ve DCM ile en az 3’er kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen amfifilik jellerin görünümü beyazdır (m= 1.8 g).

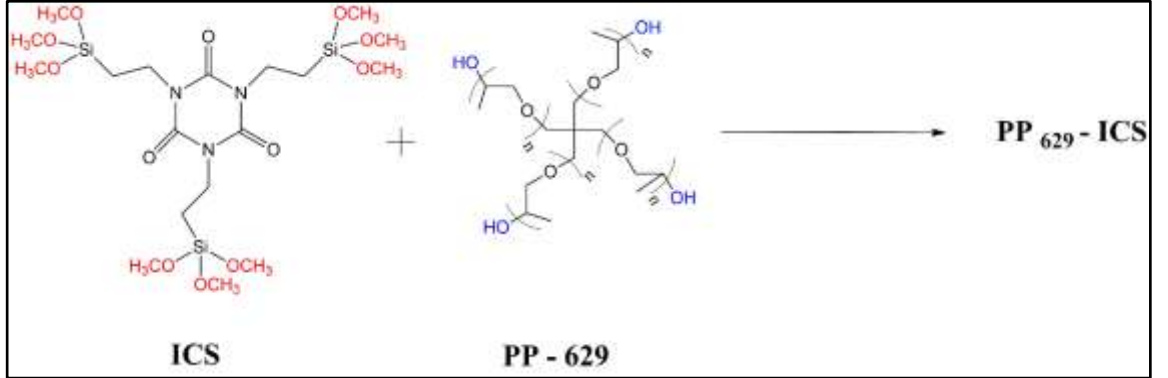


Şekil 4.1: PE 270–ICS amfifilik jelin reaksiyon şeması.

4.1.2. PE 797–ICS Amfifilik Jelinin Sentezi

1 g (1.2 mmol) pentaeritritol etoksilat (797 g/mol) (PE 797) ve 1 g (0.5 mmol) tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat (ICS) ısıya dayanıklı reaksiyon kapları kullanılarak, argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyona sokuldu ve jelleşme 3 saatte tamamlandı. Sentezlenen amfifilik jeller saf su, etanol, aseton ve DCM ile en az 3’er kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen amfifilik jellerin görünümü beyazdır (m=1.78 g).

3'er kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen amfifilik jellerin görünümü beyazdır (m= 1.86 g).

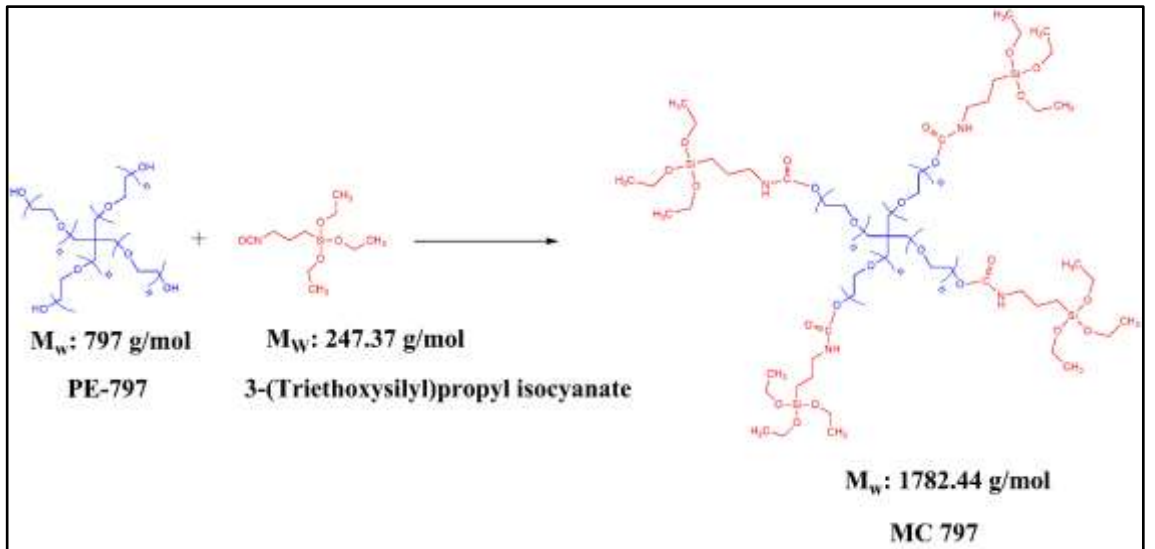


Şekil 4.4: PP 629–ICS amfifilik jelin reaksiyon şeması.

4.2. Makromonomerlerin Sentezi

Makromonomerlerin sentezinde düşük sıcaklıkta reaksiyonun ilerlemesini sağlayan DABCO, 1,4-Diazabisisiklo [2.2.2] oktan (triethylendiamin), katalizörü kullanılmıştır. Katalizörün yüksek saflıkta ve toz yapısında olması, reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılmasında kolaylık sağlamaktadır. Reaksiyon argon gazı altında gerçekleştirilmiştir. Geri soğutucu yardımıyla solventin sistem içerisinde kalması ve basınç yapmaması sağlanmıştır.

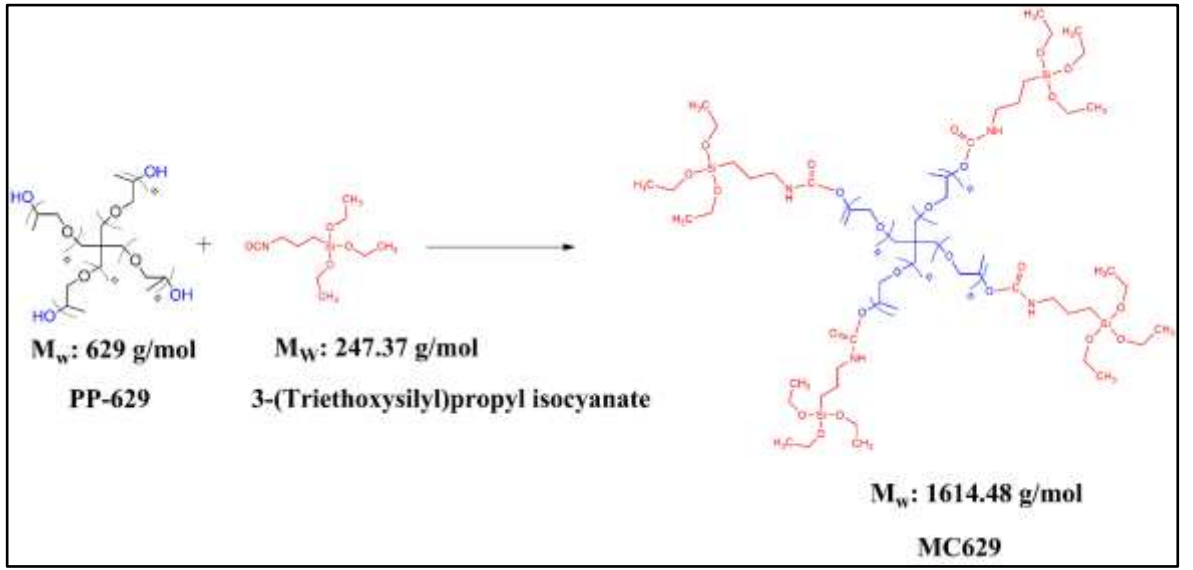
4.2.1. Pentaeritritol Etoksilat Makromonomerinin Sentezi



Şekil 4.5: MC 797 makromonomer sentezi.

5 mg DABCO katalizörü ve 25 mL benzen solventi varlığında 1g (1.25 mmol) pentaeritritol etoksilat (797 g/mol) monomeri ile 1.24 g (5.02 mmol) 3-(trietoksisilil) propil izosiyanatın reaksiyonundan makromonomerler tek adımda sentezlenmiştir. Reaksiyon inert ortamda, sıcaklık 88-92°C sıcaklıkta ve ısıya dayanıklı cam balonlarda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıkla buharlaşan solvent ise geri soğutucu kullanılarak dengelenmiştir (m= 2.05 g).

4.2.2. Pentaeritritol Propoksilat Makromonomerinin Sentezi



Şekil 4.6: MC 629 makromonomer sentezi.

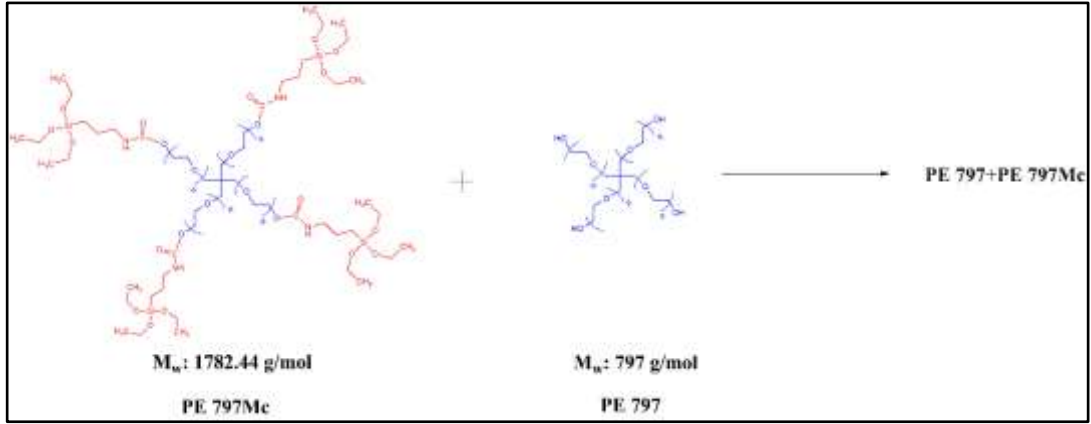
5 mg DABCO katalizörü ve 25 mL benzen solventi varlığında 1 gr (1.59 mmol) Pentaeritritol propoksilat (629 g/mol) monomeri ile 1.57 gr (6,36 mmol) 3-(trietoksisilil) propil izosiyanatın reaksiyonundan makromonomerler tek adımda sentezlenmiştir. Reaksiyon inert ortamda, sıcaklık 88-92°C sıcaklıkta ve ısıya dayanıklı cam balonlarda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıkla buharlaşan solvent ise geri soğutucu kullanılarak dengelenmiştir (m= 2.30 g).

4.3. Makromonomer Kullanarak Amfifilik Jel Sentezi

4.3.1. MC 797–PE 797 Amfifilik Jelinin Sentezi

Sentezlenen 0.57g (0.320 mmol) metoksisilil fonksiyonlu pentaeritritol etoksilat (797 g/mol) bazlı makromonomeri ile 0.42g (0.959 mmol) pentaeritritol etoksilat (797

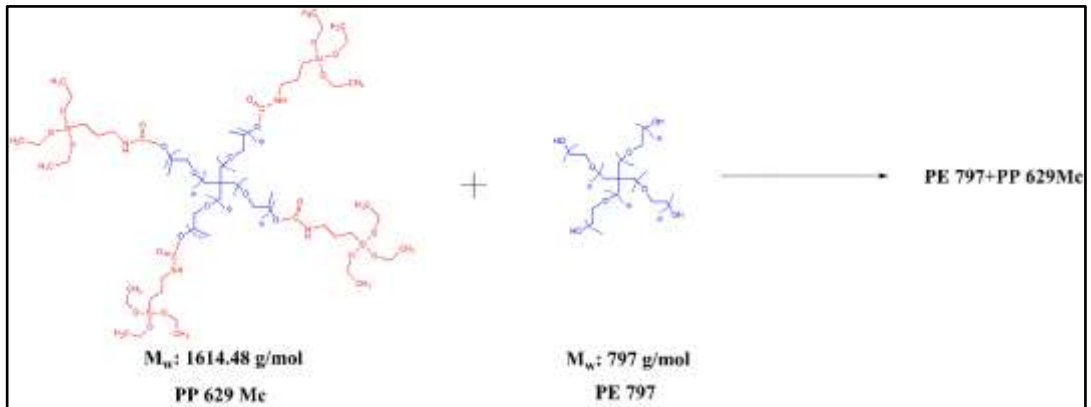
g/mol) monomeri ısıya dayanıklı reaksiyon kapları kullanılarak, argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyona sokuldu ve jelleşme 14 saatte tamamlandı. Sentezlenen amfifilik jeller saf su, etanol, aseton ve DCM ile en az 3’er kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen amfifilik jellerin görünümü puslu beyazdır (m= 0.75g).



Şekil 4.7: PE 797 ile MC 797 reaksiyon şeması.

4.3.2. MC 629–PE 797 Amfifilik Jelinin Sentezi

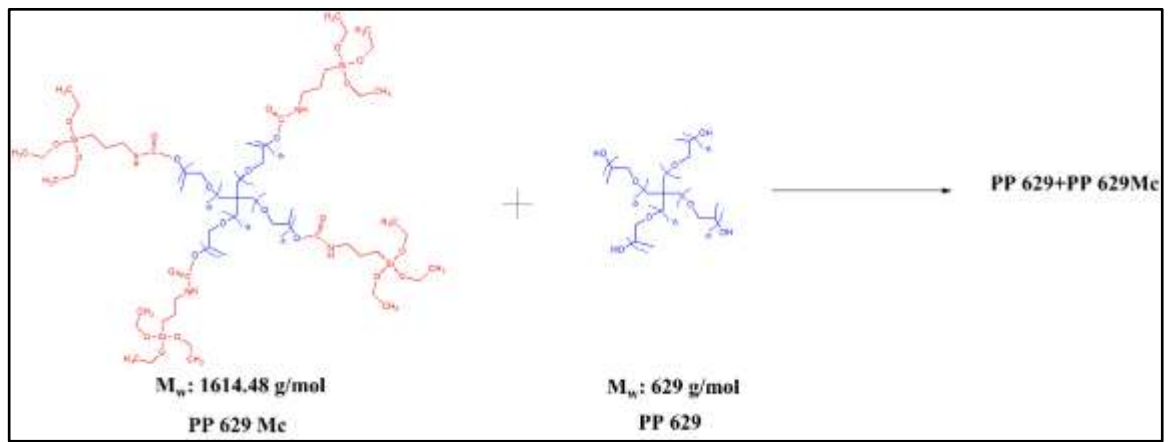
Sentezlenen 1.029 g (0.637 mmol) metoksisilil fonksiyonlu pentaeritritol propoksilat (629 g/mol) bazlı makromonomeri ile 0.659 g (1.912 mmol) pentaeritritol etoksilat (797 g/mol) monomeri ısıya dayanıklı reaksiyon kapları kullanılarak, argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyona sokuldu ve jelleşme 20.5 saatte tamamlandı. Sentezlenen amfifilik jeller saf su, etanol, aseton ve DCM ile en az 3’er kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen amfifilik jellerin görünümü puslu beyazdır (m= 1.591 g).



Şekil 4.8: PE 797 ile MC 629 reaksiyon şeması.

4.3.3. MC 629–PP 629 Amfifilik Jelinin Sentezi

Sentezlenen 0.20 g (0.123 mmol) metoksisilil fonksiyonlu pentaeritritol etoksilat (629 g/mol) bazlı makromonomer ile 0.17 g (0.372 mmol) pentaeritritol propoksilat (629 g/mol) monomeri ısıya dayanıklı reaksiyon kapları kullanılarak, argon gazı atmosferinde 160°C’de reaksiyona sokuldu ve jelleşme 27 saatte tamamlandı. Sentezlenen amfifilik jeller saf su, etanol, aseton ve DCM ile en az 3’er kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen amfifilik jellerin görünümü puslu beyazdır (m= 0.30 g).



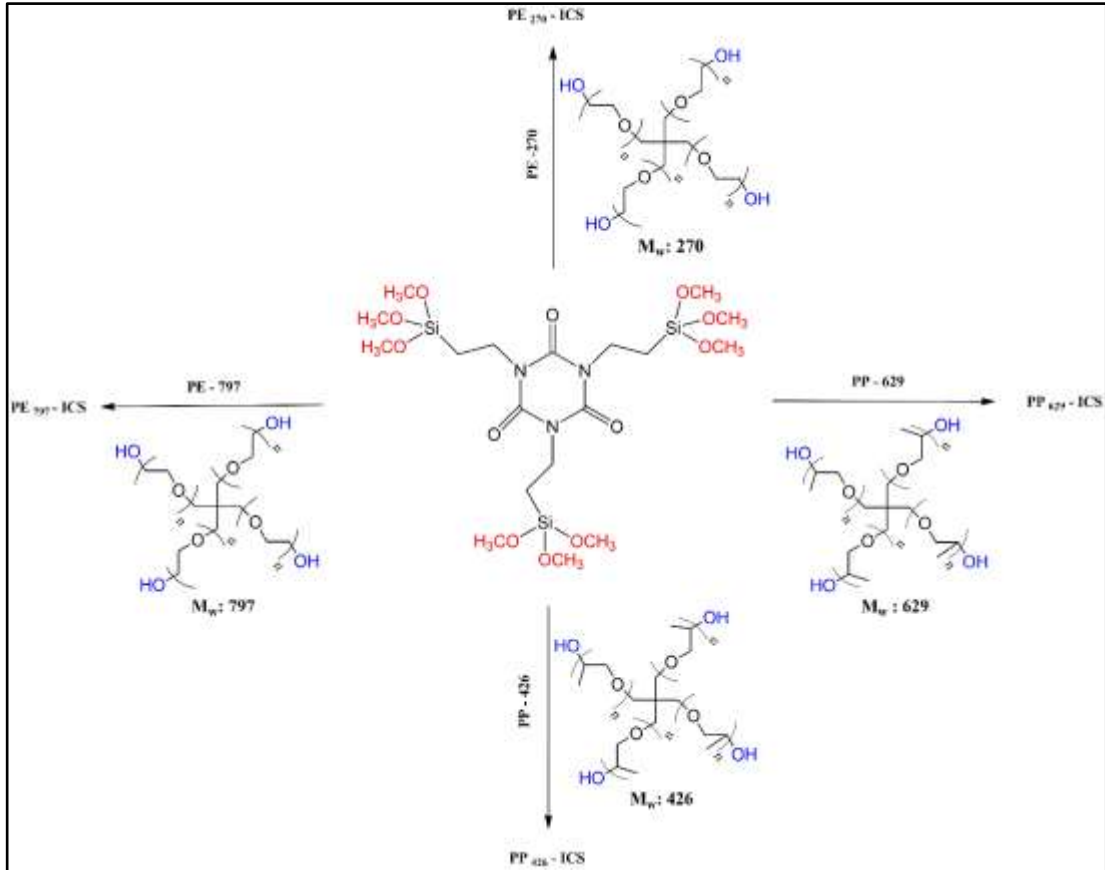
Şekil 4.9: PP629 ile MC 629 reaksiyon şeması.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Amfifilik Jellerin Karakterizasyonu

5.1.1. ICS Esaslı Amfifilik Jellerin Karakterizasyonu

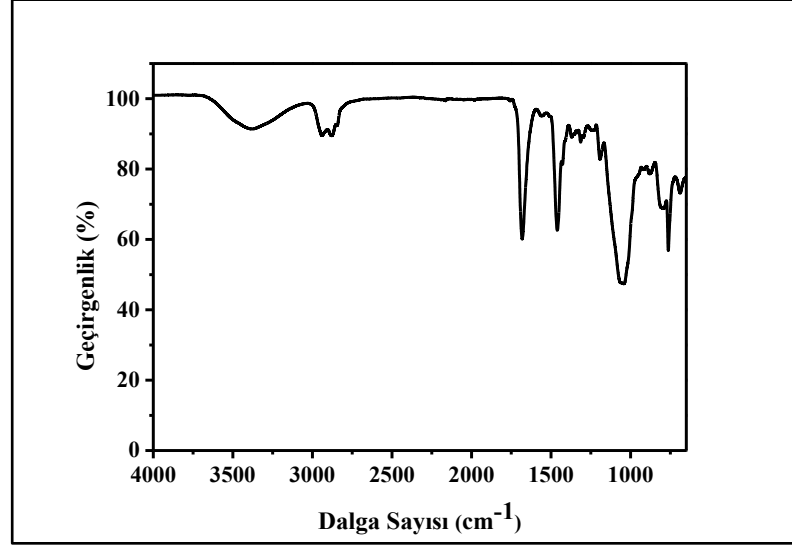
Bu tez çalışması kapsamında, ilk adımda farklı molekül ağırlıklarındaki pentaeritritol propoksilat ve pentaeritritol etoksilat monomerlerinin tris [3-(trimetoksisilil)propil izosiyanat (ICS) çapraz bağlayıcısı kullanılarak gerçekleştirilen polikondenzasyonundan herhangi bir katalizör, başlatıcı veya aktive edici ajan kullanılmadan bulk polimerizasyonu 4 farklı amfifilik polimerik jel hazırlanmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: Pentaeritritol etoksilat ve propoksilat monomerleri ile ICS'nin kondenzasyonu ile sentezlenen amfifilik jeller.

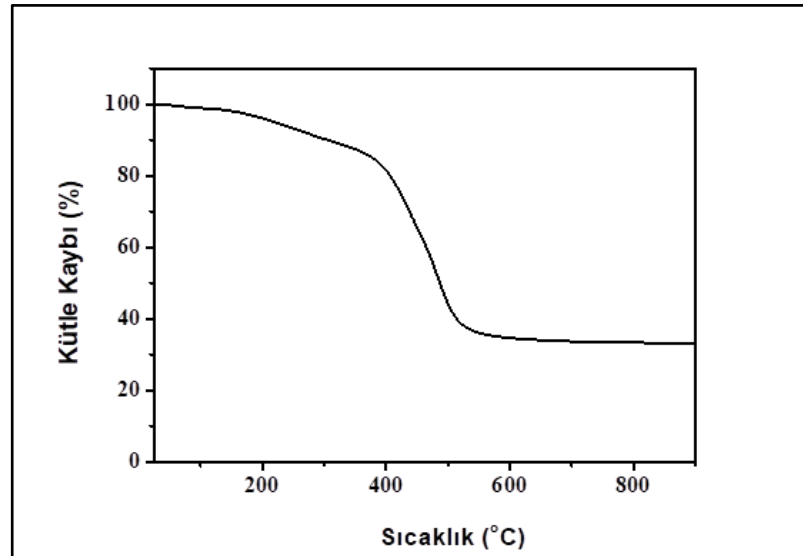
5.1.1.1. PE 270–ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

PE 270–ICS jelinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, 2862-2929 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri ve 3294-3566 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, beklenen yapıyı desteklemekte ve amfifilik özellikte jelin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: PE 270–ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.

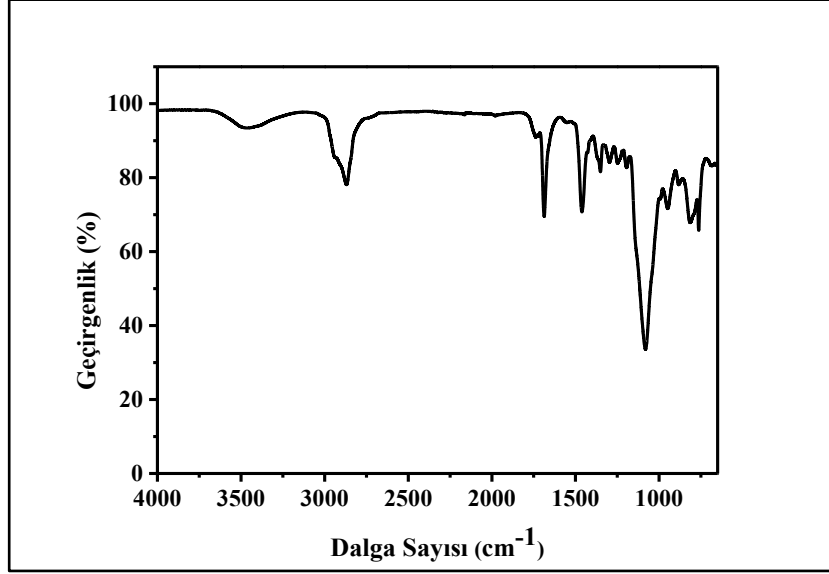
PE 270–ICS jelinin TGA termogramı incelendiğinde, 295-310°C sıcaklık aralığında %10'luk, 580-630°C sıcaklık aralığında ise %65'lik bir madde kaybına uğradığı ve iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: PE 270–ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.

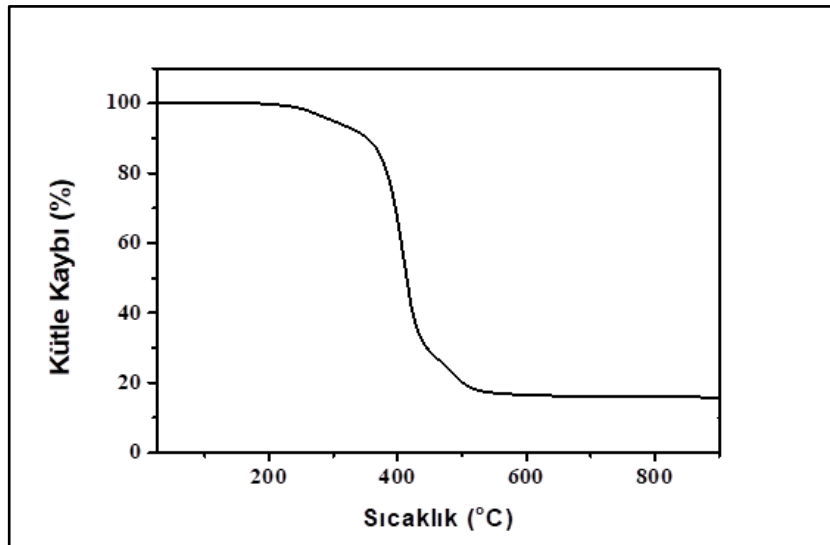
5.1.1.2. PE 797–ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

PE 797–ICS jelinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, 2862-2929 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri ve 3294-3566 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, beklenen yapıyı desteklemekte ve amfifilik özellikteki jelin sentezlendiğini göstermektedir (şekil 5.4).



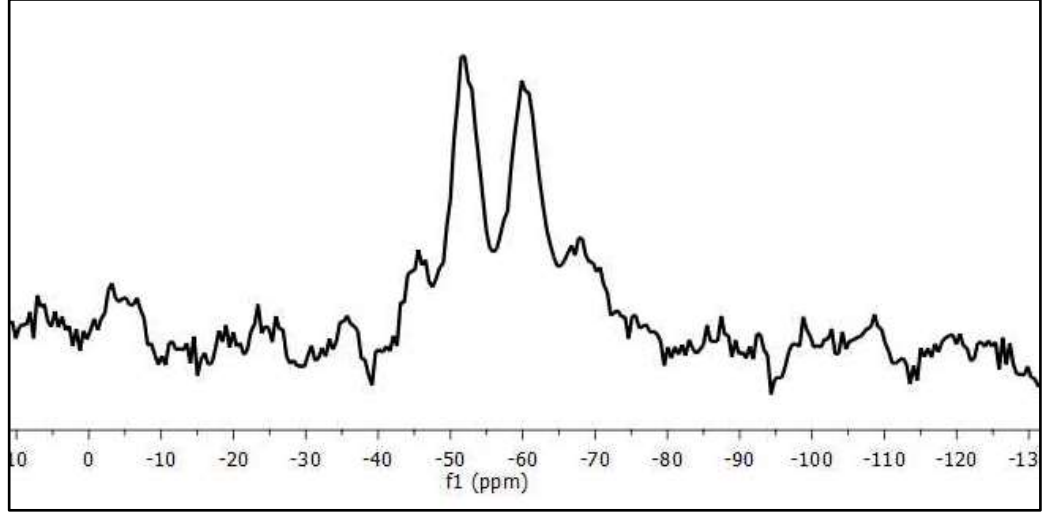
şekil 5.4: PE 797–ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.

PE 797–ICS jelinin TGA termogramı incelendiğinde, 350-380 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında %10'luk, 520-550 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise %75'lik bir madde kaybına uğradığı ve iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (şekil 5.5).



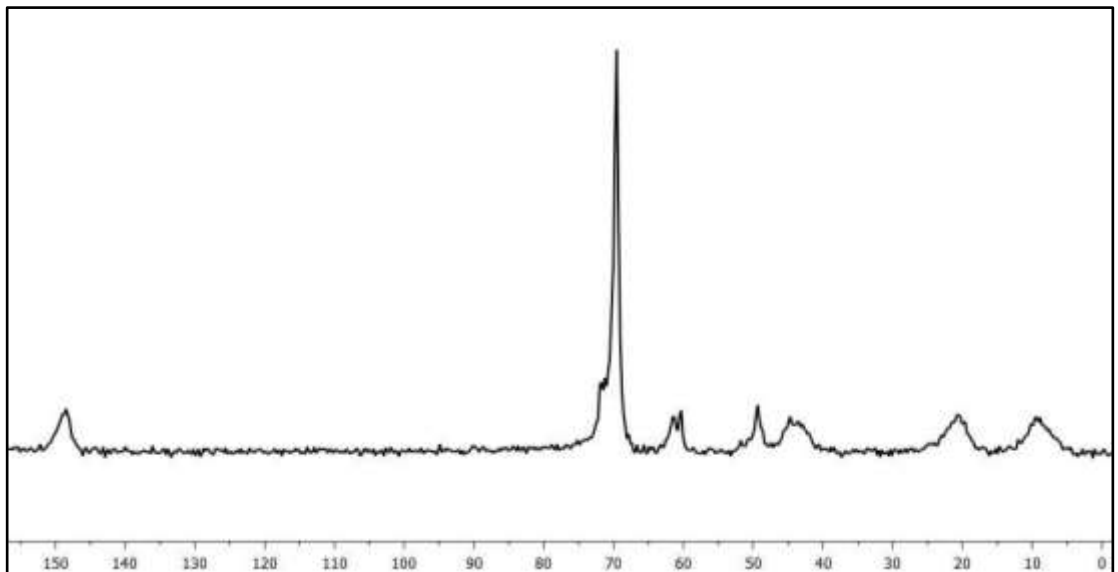
şekil 5.5: PE 797–ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.

PP 797–ICS çapraz bağlı polimerine ait olan silisyumların ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı oldukları polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda -52 ve -60 ppm’de görülen piklerden anlaşılmaktadır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: PE 797–ICS sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

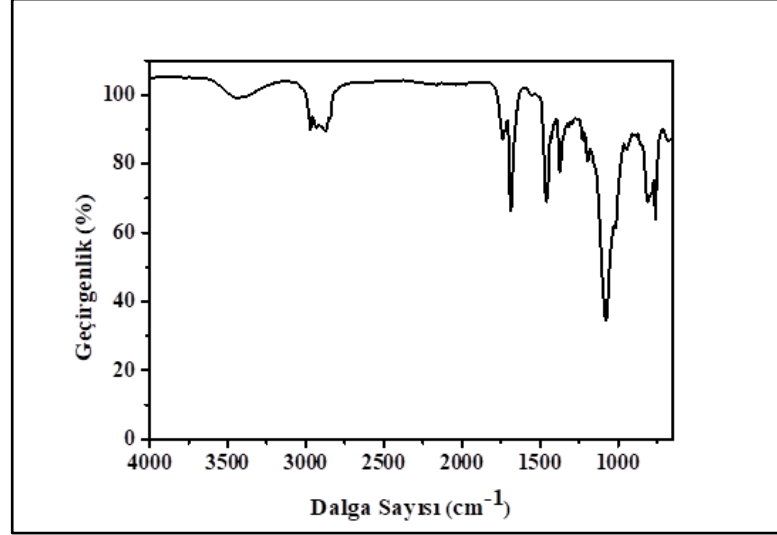
Şekil 5.7’de PE–ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 149 ppm’de C=O piki, 70 ppm’de $\text{-CH}_2\text{-OH}$ piki, 60.0 ppm’de $\text{-Si-O-CH}_2\text{-}$ piki, 49.0 ppm’de -Si-O-CH_3 piki, 45.0 ppm’de $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 20 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 9.5 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 5.7: PE 797–ICS sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

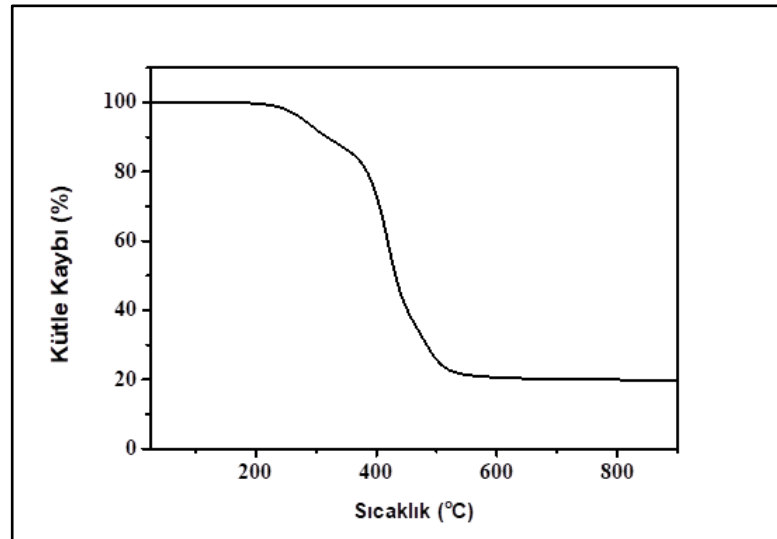
5.1.1.3. PP 426 – ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

PE 426–ICS jelinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, 2862-2929 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri ve 3294-3566 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, beklenen yapıyı desteklemekte ve amfifilik özellikteki jelin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: PP 426 – ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.

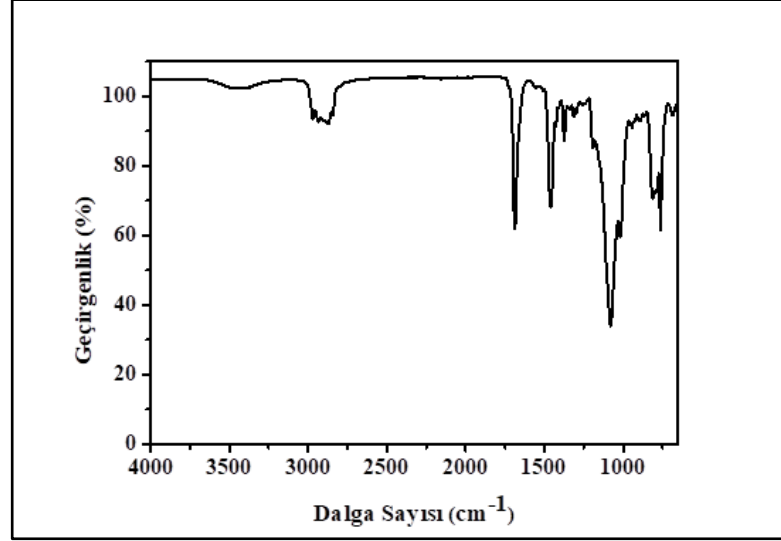
PP426–ICS jelinin TGA termogramı incelendiğinde, 295-310°C sıcaklık aralığında %10'luk, 530-550°C sıcaklık aralığında ise %75'lik bir madde kaybına uğradığı ve iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9: PP 426–ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.

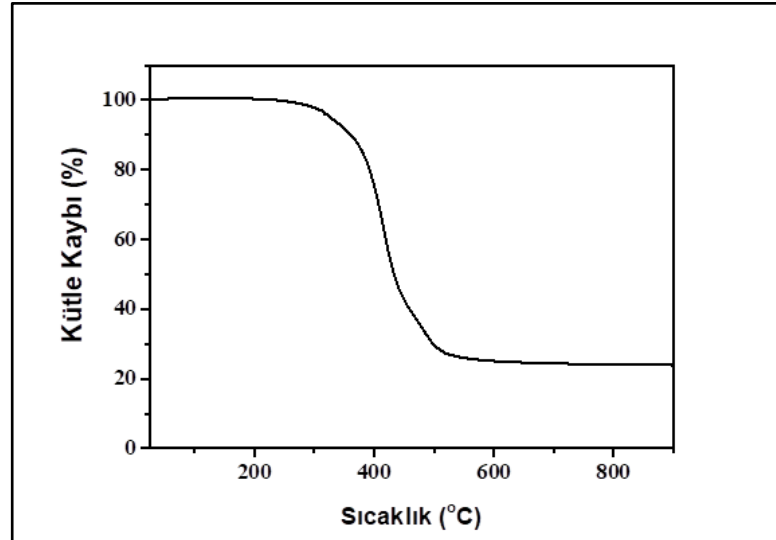
5.1.1.4. PP 629–ICS Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

PE 629–ICS jelinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, 2862-2929 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilmeleri ve 3294-3566 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, beklenen yapıyı desteklemekte ve amfifilik özellikteki jelin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 5.10).



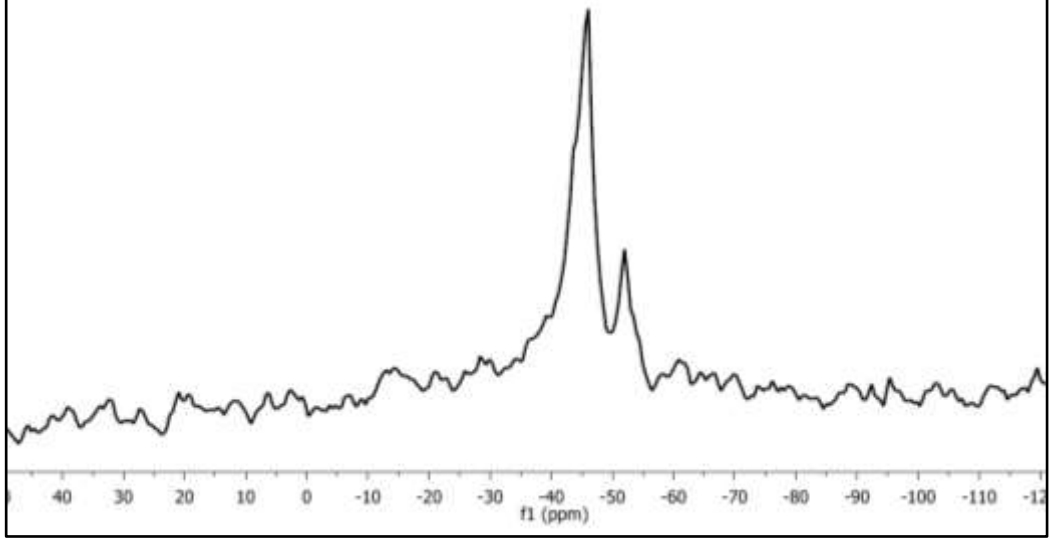
Şekil 5.10: PP 629 – ICS amfifilik jelinin FTIR spektrumu.

PP 629–ICS jelinin TGA termogramı incelendiğinde, 370-390°C sıcaklık aralığında %10'luk, 500-520°C sıcaklık aralığında ise %75'lik bir madde kaybına uğradığı ve iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 5.11).



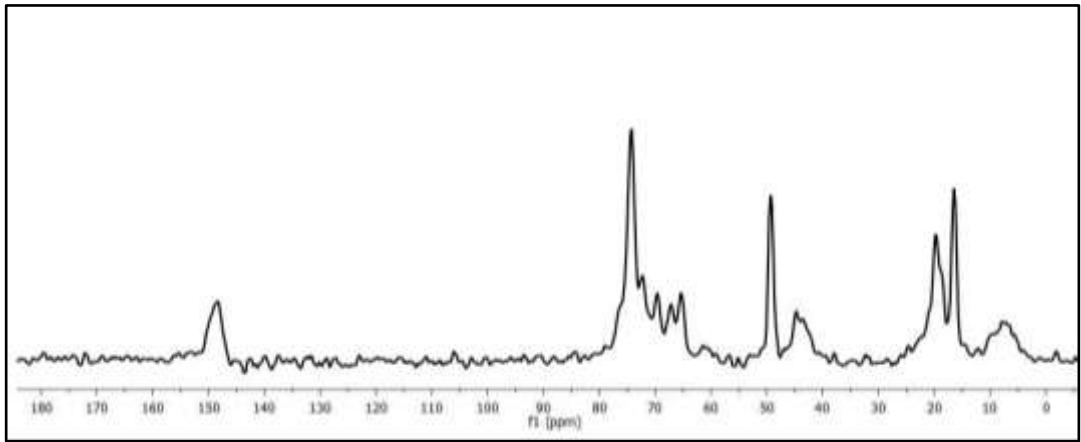
Şekil 5.11: PP 629 – ICS Amfifilik jelinin TGA termogramı.

PP 629–ICS çapraz bağlı polimerine ait olan silisyumların ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı oldukları polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda -46.0 ve -52.00 ppm’de görülen piklerden anlaşılmaktadır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12: PP 629–ICS jelinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 5.13’de PP 629 – ICS çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 149.0 ppm’de C=O piki, 74.0 ppm’de $\text{-CH}_3\text{-CH-OH}$ piki, 66 ppm’de $\text{-Si-O-CH}_2\text{-}$ piki, 49.0 ppm’de -Si-O-CH_3 piki, 49.0 ppm’de $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 20.0 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 16.4 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



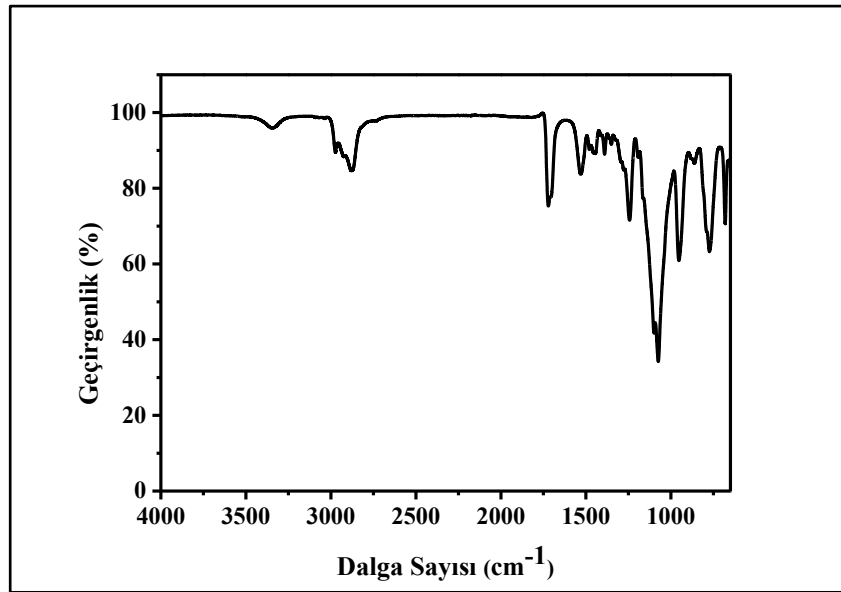
Şekil 5.13: PP 629–ICS jelinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

5.1.2. Makromonomerden Sentezlenen Amfifilik Jellerin Karakterizasyonu

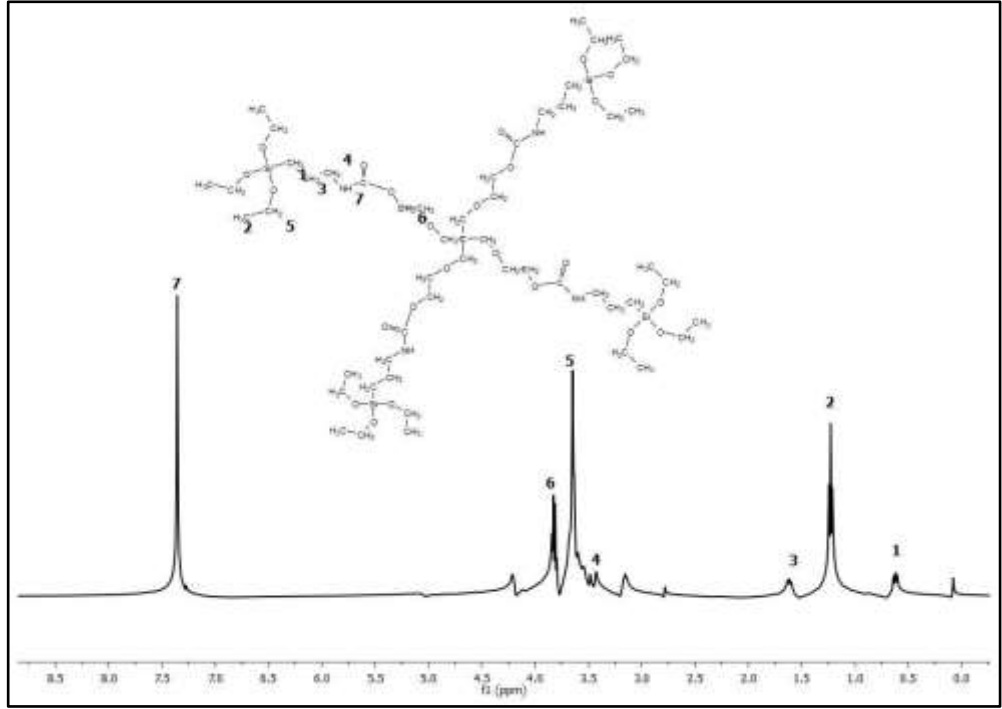
Pentaeritritol etoksilat 797 ve pentaeritritol propoksilat 629 monomerleri 4 fonksiyonel gruba sahiptirler. Bu monomerlerin uç grup modifikasyonları yapılarak fonksiyonel grup sayısı 12'ye çıkarılmıştır. Sentezlenen makromonomerlerin FTIR, ^{13}C ve ^1H NMR'ları ile yapısal analizleri yapılmış ve nihai ürünün sentezlendiği belirlenmiştir. Bir sonraki adımda elde edilen makromonomerler pentaeritritol etoksilat 797 ve pentaeritritol propoksilat 629 monomerleri ile tekrar polikondenzasyon reaksiyonuna sokularak yeni amfifilik jeller sentezlenmiştir. Sentezlenen bu jellerin yapısal analizleri FTIR, TGA ve katı hal ^{29}Si ve ^{13}C CP-MAS NMR ile yapılmıştır.

5.1.2.1. PE 797 Makromonomerinin Karakterizasyonu

PE 797 makromonomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1084 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, $2880\text{-}2984\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri ve $3294\text{-}3566\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{NH}$ geçiş pikleri, 1717 cm^{-1} C=O karbonil grubu beklenen yapıyı desteklemekte ve makromonomerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca 2200 cm^{-1} 'de $-\text{NCO}$ piki yoktur. Bu da bize serbest $-\text{NCO}$ oranının 0 olduğunu ve reaksiyonun gerçekleştiğini, ortamda reaksiyona girmeyen izosiyonat kalmadığını göstermektedir (Şekil 5.14).

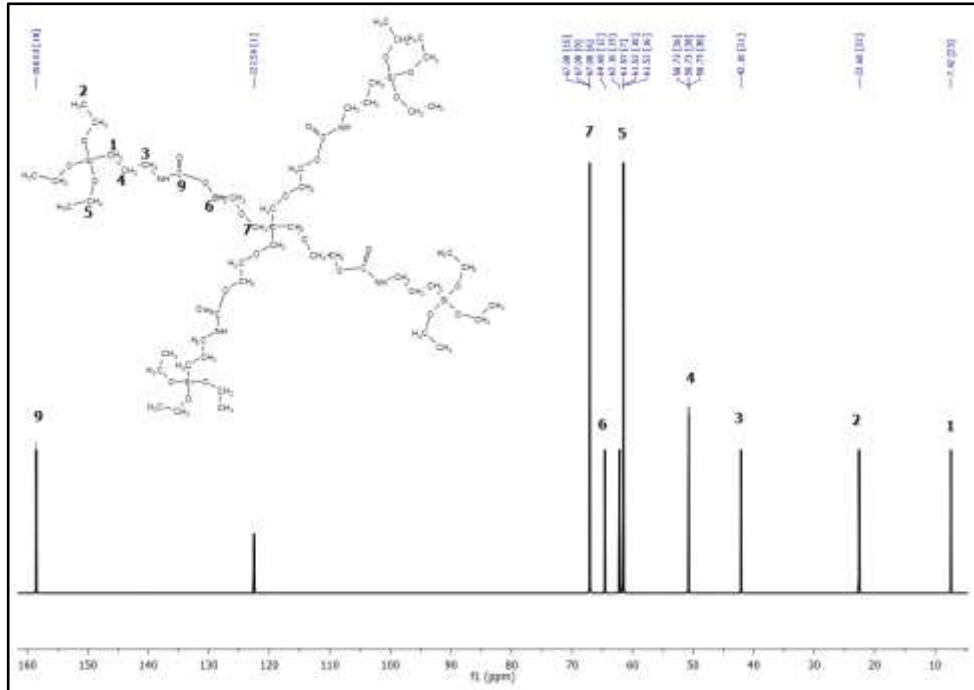


Şekil 5.14: MC 797 makromonomerinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.15: MC 797 makromonomerinin ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.15’de sentezlenen MC 797 çapraz bağlayıcı makromonomerin ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, başlangıç maddelerinin dönüşümü 3.9 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 7.4 ppm’de ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkan piklerden anlaşılmaktadır.

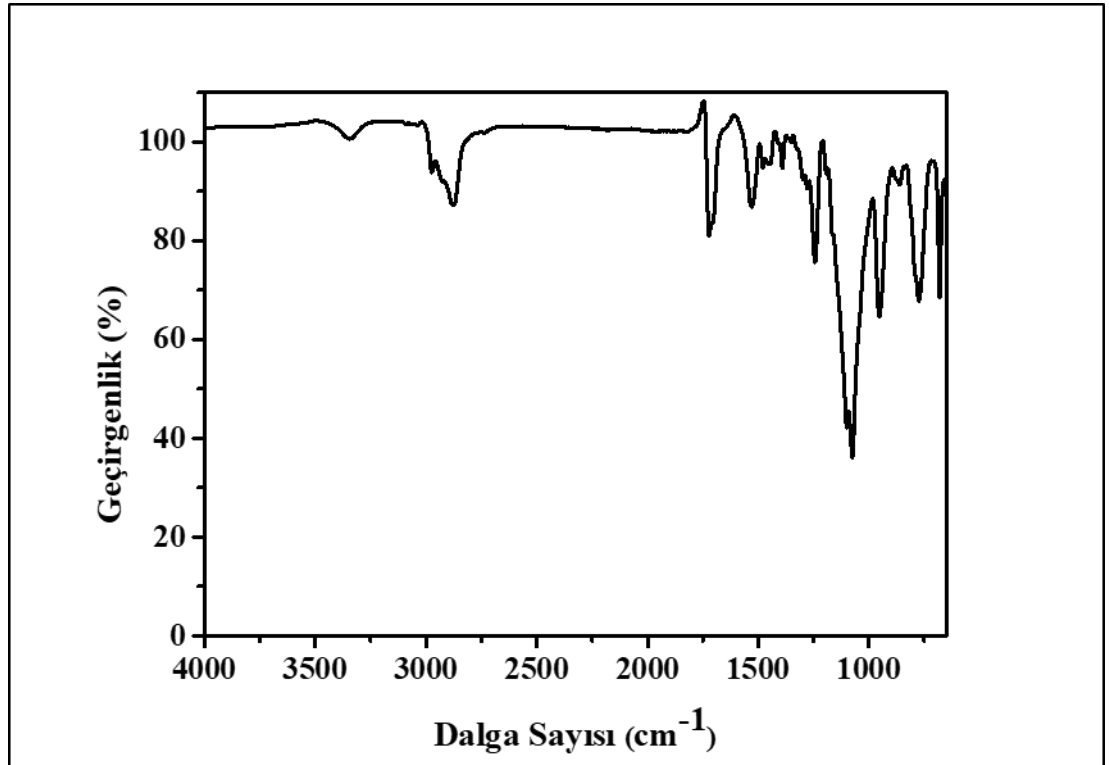


Şekil 5.16: MC 797 makromonomerinin ^{13}C -NMR spektrumu.

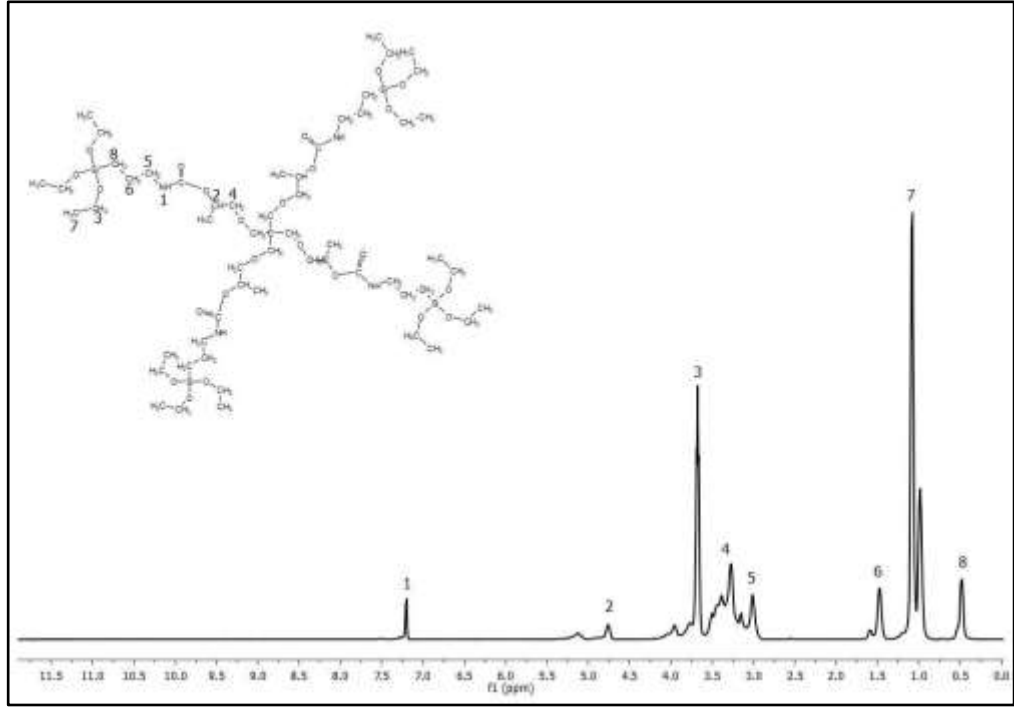
Sentezlenen makromonomer MC 797'nin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5.16) incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 158 ppm ($\text{C}=\text{O}$, ürean bağına ait pik) ile 65 ppm'deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) varlığı ile kanıtlanmaktadır. Ayrıca 22 ppm'deki pikler ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}$) nihai ürünün oluşumunu göstermektedir.

5.1.2.2. PP 629 Makromonomerinin Karakterizasyonu

PP 629 makromonomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1087 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1460 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, $2842\text{-}2978\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri ve $3294\text{-}3566\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{NH}$ geçiş pikleri, 1717 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ karbonil grubu beklenen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca 2200 cm^{-1} 'de $-\text{NCO}$ piki yoktur. Bu da reaksiyonun gerçekleştiğini ve ortamda reaksiyona girmeyen izosiyonat kalmadığını göstermektedir (Şekil 5.17).

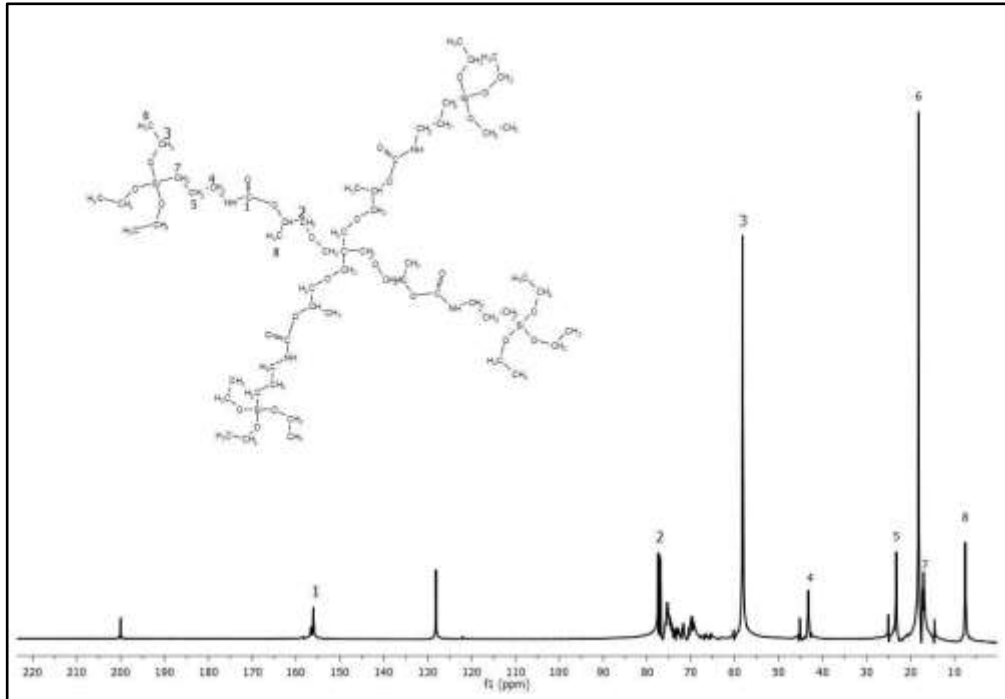


Şekil 5. 17 : MC 629 makromonomerinin FTIR spektrumu.



Şekil 5.18: MC 629 makromonomerinin ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.18’de sentezlenen MC 629 çapraz bağlayıcı makromonomerin ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, başlangıç maddelerinin dönüşümü 4.7 ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ve 7.3 ppm’de ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) ortaya çıkan piklerden anlaşılmaktadır.

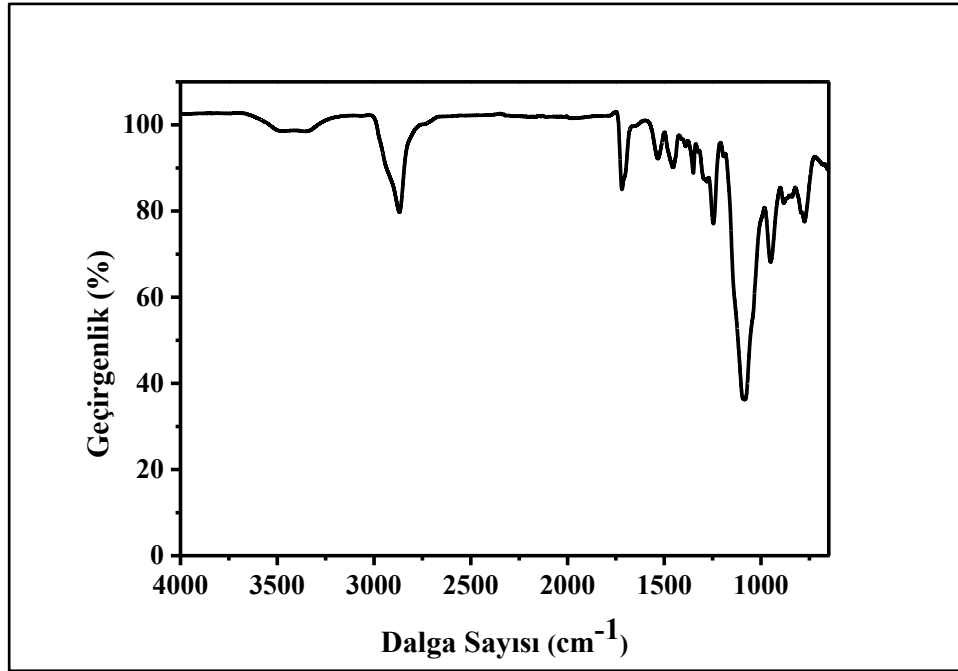


Şekil 5.19: MC 629 makromonomerinin ^{13}C -NMR spektrumu.

Sentezlenen makromonomer MC 629'un ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5.19) incelendiğinde, başlangıç maddelerinin ürüne dönüşümü, 155 ppm ($\text{C}=\text{O}$, ürethan bağına ait pik) ile 78 ppm'deki piklerin ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}$) varlığı ile kanıtlanmaktadır. Ayrıca 18 ppm'deki pikler ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}$) nihai ürünün oluşumunu göstermektedir.

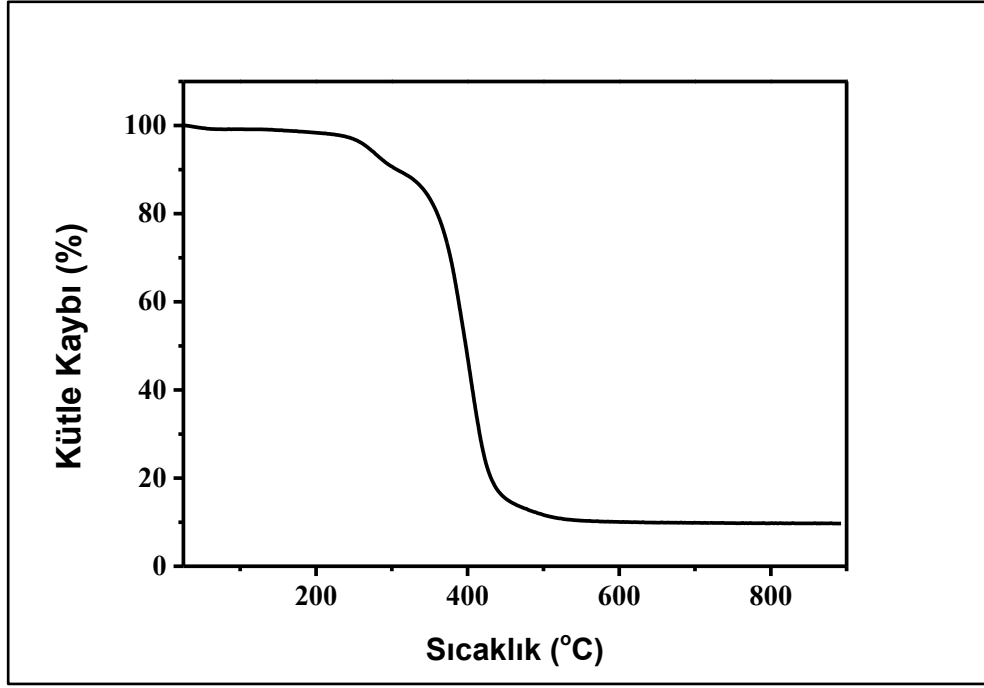
5.1.2.3. MC 797–PE 797 Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

MC 797–PE 797 jelinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1091 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1464 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, $2872\text{--}2931\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri ve $3394\text{--}3506\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH geçiş pikleri, 1706 cm^{-1} C=O karbonil grubu beklenen yapıyı desteklemekte ve amfifilik özellikteki jelin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 5.20).



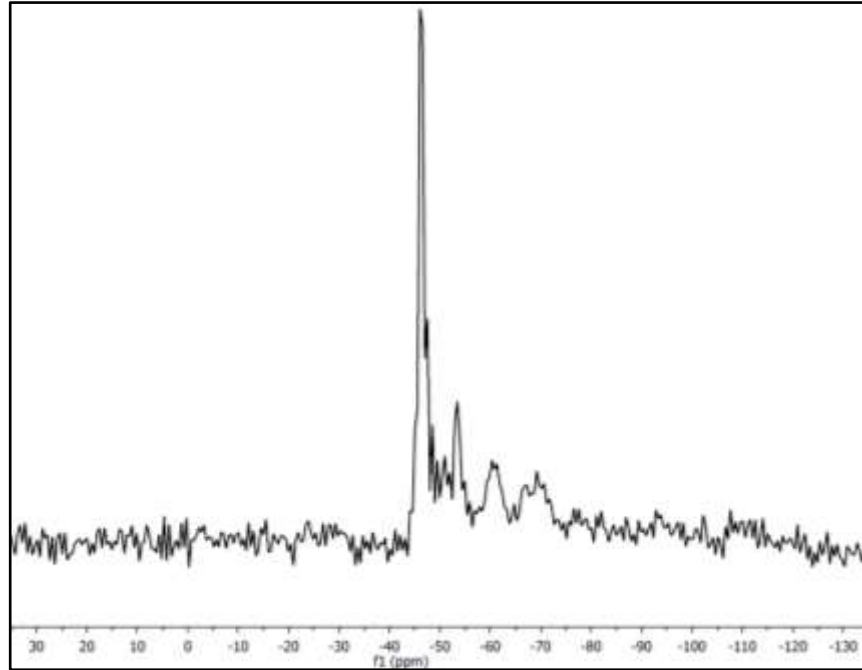
Şekil 5.20: MC 797–PE 797 polimerinin FTIR spektrumu.

MC 797–PE 797 jelinin TGA termogramı incelendiğinde, $200\text{--}327^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında %10'luk, $327\text{--}527^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ise %90'luk bir madde kaybına uğrayarak iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 5.21).



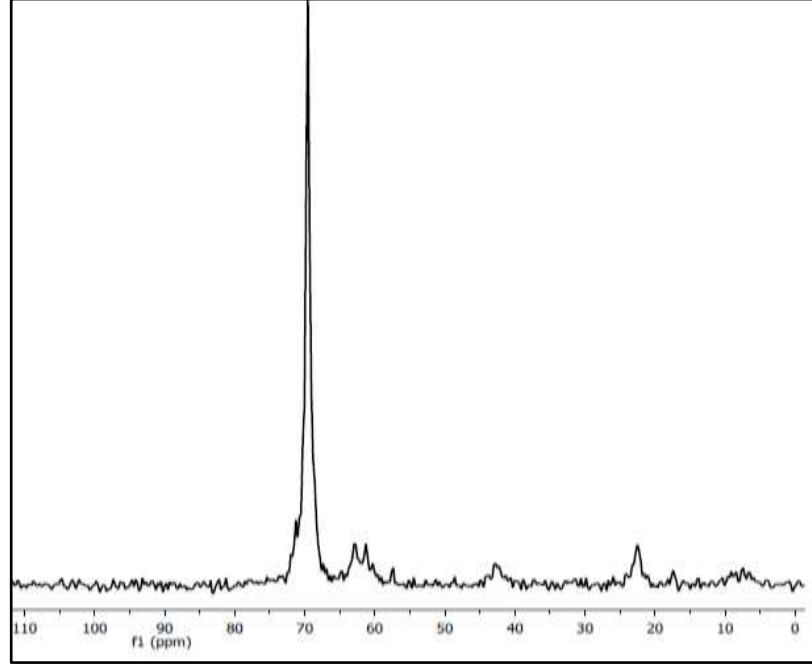
Şekil 5.21: MC 797-PE 797 polimerinin TGA termogramı.

MC 797-PE 797 çapraz bağlı polimerine ait olan silisyumların ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı oldukları polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda-46.0 ppm'deki görülen pikten anlaşılmaktadır (Şekil 5.22).



Şekil 5.22: MC 797-PE 797 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

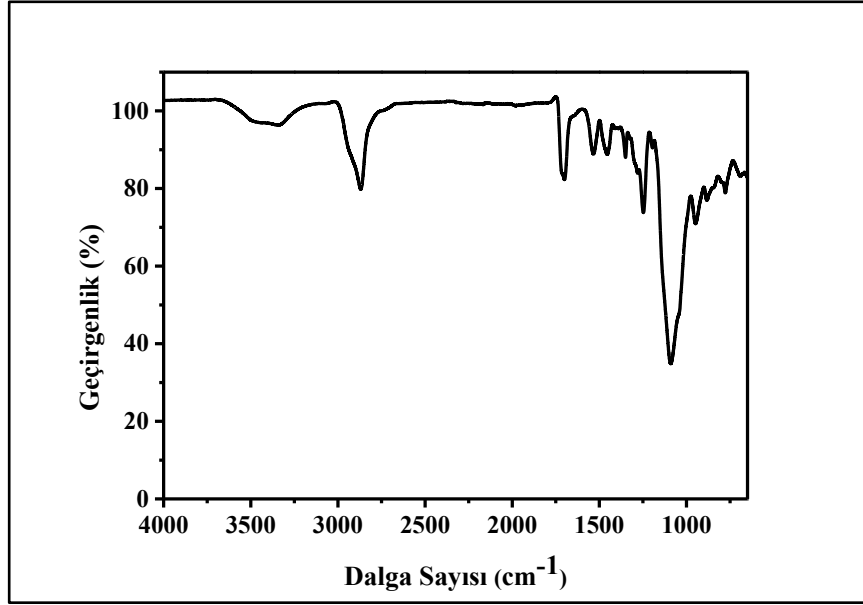
Şekil 5.23'te MC 797 –PE 797 çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 74.0 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-OH}$ piki, 62.0 ppm'de $-\text{Si-O-CH}_2-$ piki, 61.0 ppm'de $-\text{Si-O-CH}_3$ piki, 49.0 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 22.5 ppm'de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 17.0 ppm'de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 5.23: MC 797–PE 797 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

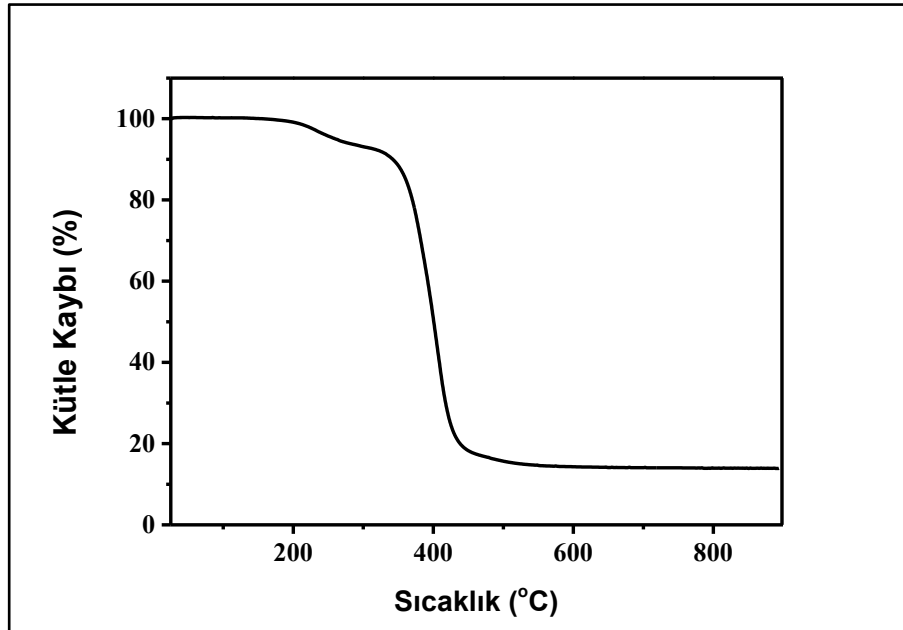
5.1.2.4. MC 629–PE 797 Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

MC 629–PE 797 amfifilik jelinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1084 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1452 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, $2865\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri ve $3345\text{-}3515\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{OH}$ geçiş pikleri, 1700 cm^{-1} C=O karbonil grubu beklenen yapıyı desteklemekte ve jelin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 5.24).



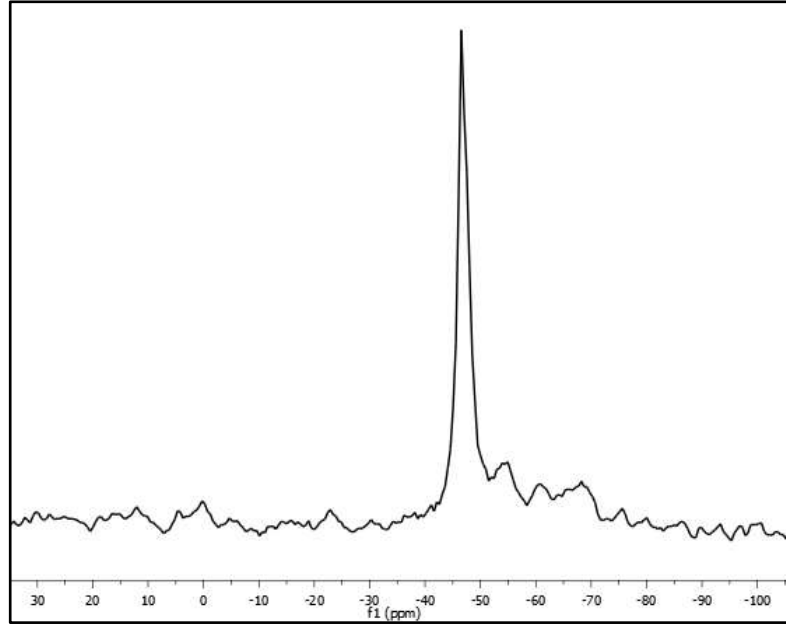
Şekil 5.24: MC 629–PE 797 polimerinin FTIR spektrumu.

MC 629–PE 797 jelinin TGA termogramı incelendiğinde, 215-333°C sıcaklık aralığında %7’lik, 337-557°C sıcaklık aralığında ise %86’lık bir madde kaybına uğradığı ve iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 5.25).



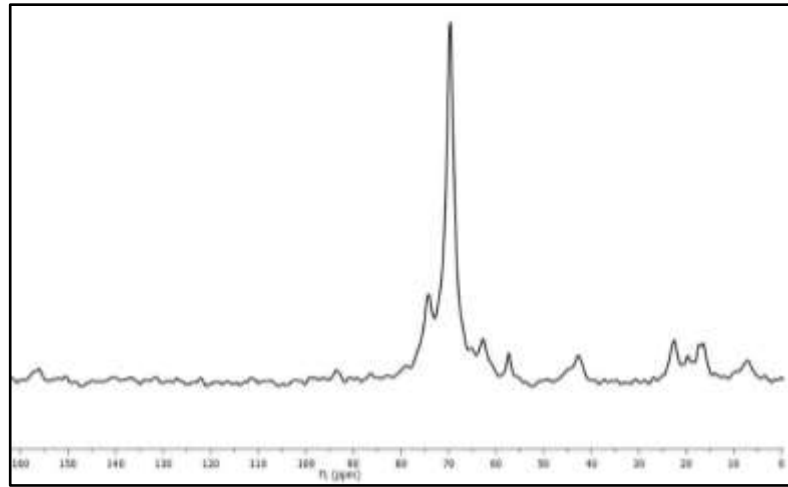
Şekil 5.25: MC 629 – PE 797 polimerinin TGA termogramı.

MC 629–PE 797 çapraz bağlı polimerine ait olan silisyumların ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı oldukları polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda -43 ppm’de görülen pikten anlaşılmaktadır (Şekil 5.26).



Şekil 5.26: MC 629–PE 797 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

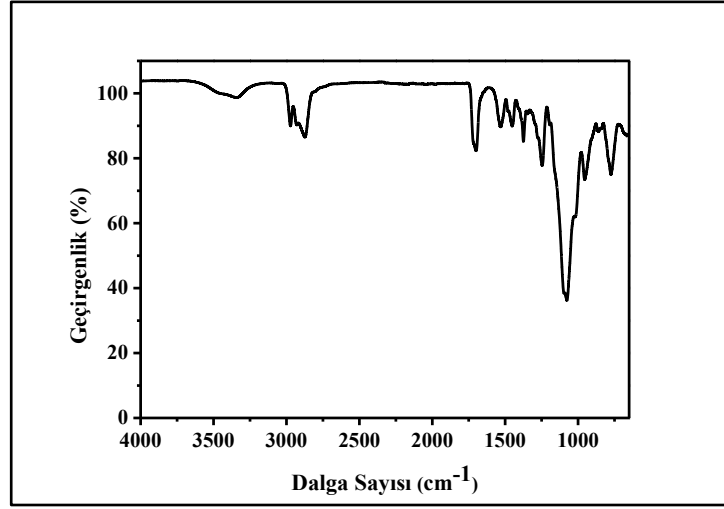
MC 629–PE 797 çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 151.0 ppm’de $-\text{NCO}$ 80.0 ppm’de $-\text{CH}_3\text{-CH-OH}$ piki, 70.0 ppm’de $-\text{Si-O-CH}_2-$ piki, 62.0 ppm’de $-\text{Si-O-CH}_3$ piki, 58.0 ppm’de $(\text{NH}-(\text{C=O})-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ piki, 43.0 ppm’de $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 21.0 ve 24.0 ppm’de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir. 17.0 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik, 8.0 ppm’de $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O})$ silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir (Şekil 5.27).



Şekil 5.27: MC 629–PE 797 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

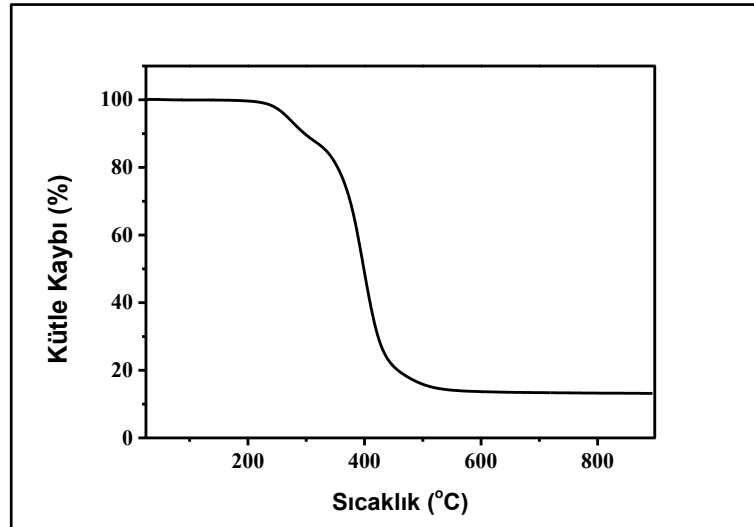
5.1.2.5. MC 629–PE 629 Amfifilik Jelinin Karakterizasyonu

MC 629–PP 629 FTIR spektrumu incelendiğinde; 1072 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1452 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ gerilmesi, 2872-2990 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri ve 3335-3485 cm^{-1} 'de -OH geçiş pikleri, 1700 cm^{-1} C=O karbonil grubu beklenen yapıyı desteklemekte ve amfifilik özellikteki jelin sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 5.28).



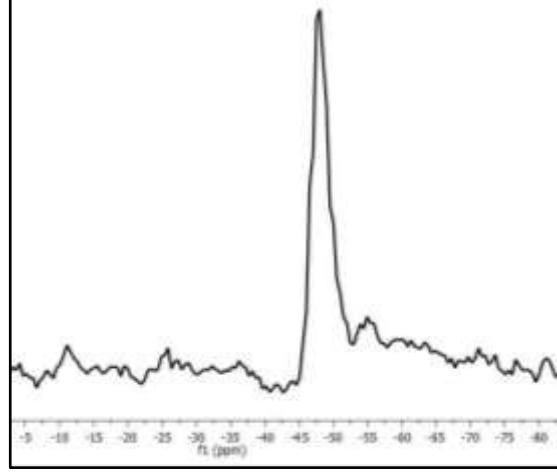
Şekil 5.28: MC 629 – PP 629 polimerinin FTIR spektrumu.

MC 629 – PP 629 jelinin TGA termogramı incelendiğinde, 305-349 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında %16'lık, 345-590 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise %87'lik bir madde kaybına uğradığı ve iki aşamalı olarak bozunduğu gözlenmektedir (Şekil 5.29).



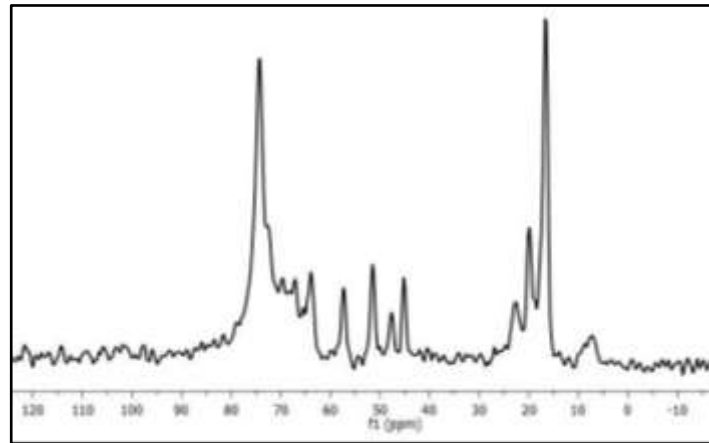
Şekil 5.29: MC 629–PP 629 polimerinin TGA termogramı.

MC 629–PP 629 çapraz bağlı polimerine ait olan silisyumların ($\text{CH}_2\text{-Si-O-}$) bir organik gruba bağlı oldukları polimerin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumunda 48.0 ppm’de görülen pikten anlaşılmaktadır (Şekil 5.30).



Şekil 5.30: MC 629–PP 629 sorbentinin katı hal ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

MC 629–PP 629 çapraz bağlı polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 153 ppm’de -NCO 82 ve 80 ppm’de $\text{-CH}_3\text{-CH-OH}$ ve $\text{CH}_2\text{-OH}$ piki, 75 ppm’de $\text{-Si-O-CH}_2\text{-}$ piki, 65.0 ppm’de -Si-O-CH_3 piki, 61.0 ppm’de $(\text{NH-(C=O)-OCH}_2\text{CH}_3)$ piki, 59.0 ppm’de $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki, 43.0 ppm’de $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-N-}$ piki ve 26.0 ve 24.0 ppm’de sırasıyla $\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{C CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ grubu karbonlarına ait pikler görülmektedir. 14.0 ppm’de $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$ gruplarındaki karbonlara ait pik, 8.0 ppm’de $(\text{SiCH}_2\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O})$ silisyum atomuna bağlı karbonlara ait pik gözlenmektedir (Şekil 5.31).



Şekil 5.31: MC 629–PP 629 sorbentinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

5.2. Sentezlenen Amfifilik Jellerin Absorbsiyon Kapasitelerinin İncelenmesi

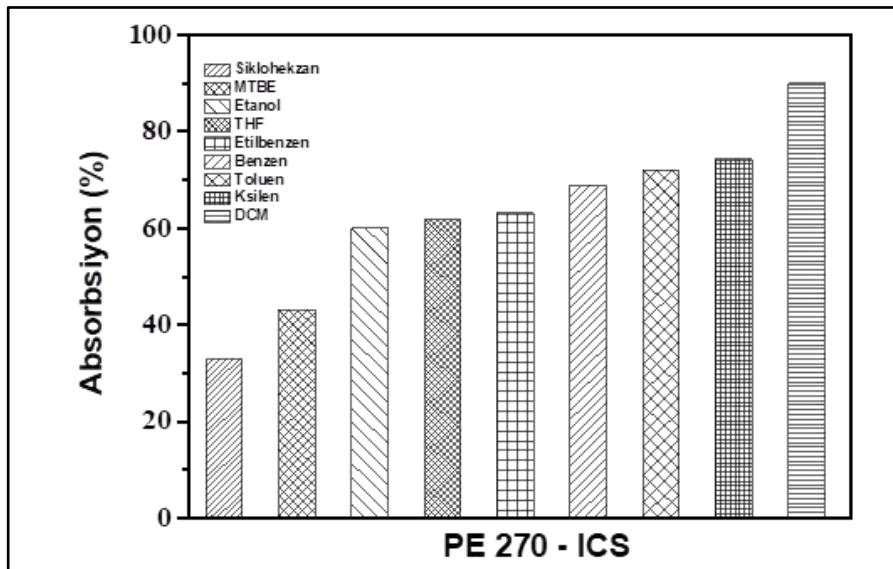
Amfifilik jellerin absorpsiyon kapasiteleri günümüz sanayisinde en çok tüketilen organik solventlerden; DCM, THF, benzen, MTBE, toluen, ksilen, etil benzen, aseton etanol ve sikloheksan için belirlenmiştir.

5.2.1 ICS Esaslı Polimerlerin Absorpsiyon Kapasitelerinin İncelenmesi

Pentaeritritol etoksilat ve pentaeritritol propoksilat monomerlerinden sentezlenen amfifilik jellerin solvent absorblama kapasitelerini incelemek için bir seri deney yapılmıştır. Bu amaçla toplam farklı molekül ağırlıklarındaki 4 farklı makromonomer ve ICS stokiyometri oranları 1:1 olacak şekilde kullanılarak polimerler sentezlenmiştir.

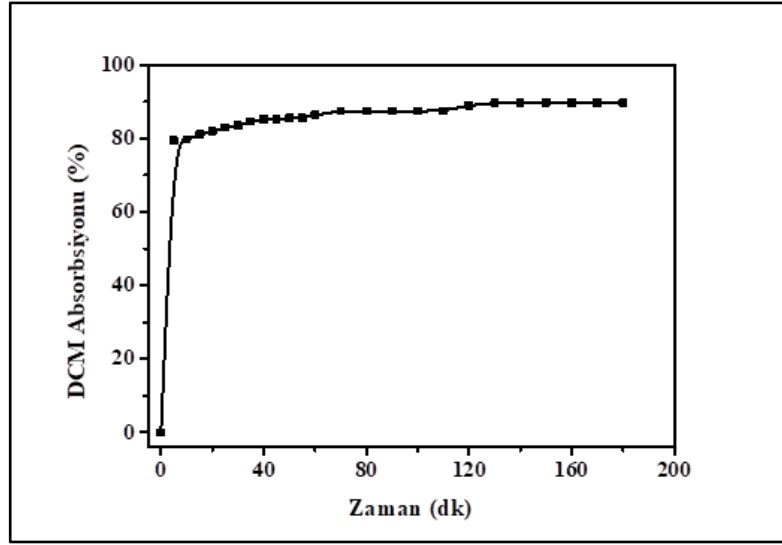
5.2.1.1 PE 270 – ICS Amfifilik Jelinin Absorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Pentaeritritol etoksilat 270 monomeri kullanılarak ICS ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak amfifilik jel sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin absorpsiyon kapasiteleri farklı organik solventler için incelenmiştir.



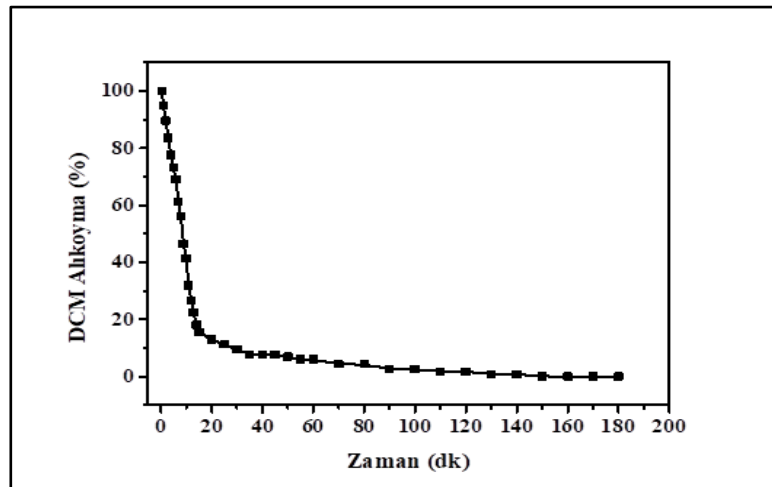
Şekil 5.32: PE 270 -ICS amfifilik jelin absorpsiyon kapasitesi.

Şekil 5.32’de pentaeritritol etoksilat 270 monomeri ile sentezlenen amfifilik jelin solventlerle etkileşim sonuçları sunulmuştur. PE 270–ICS amfifilik jelinin maksimum solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %90, THF için %62, toluen için %72, benzen için %69, MTBE için %43, ksilen için %74, sikloheksan için %33, etilbenzen için %63.00 ve etanol için %69 olarak bulunmuştur.



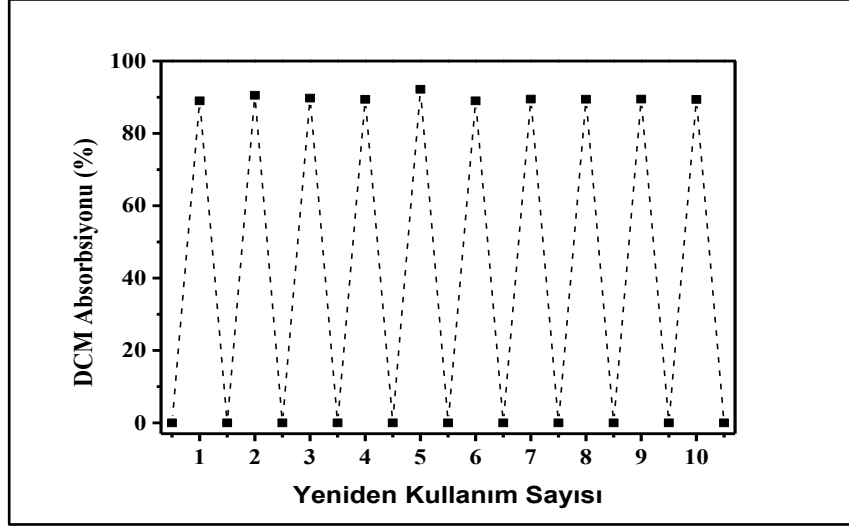
Şekil 5.33: PE 270–ICS amfifilik jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.

Sorbentin solvent absorblama kinetiğini belirlemek amacıyla kinetik çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.33’de verilen pentaeritritol etoksilat monomerleri ile sentezlenen amfifilik jelin DCM absorpsiyon kinetiği grafiği incelendiğinde; amfifilik jelin DCM solventini absorblama hızının oldukça yüksek olduğu, 30 dak’da PE 270-ICS polimerinin kapasitesinin %85’ine ulaştığı görülmektedir.



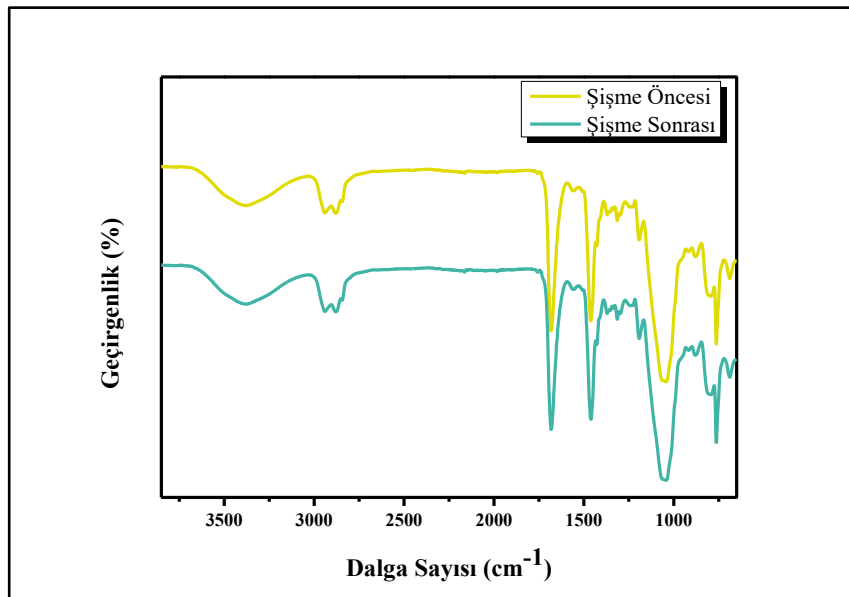
Şekil 5.34: PE 270–ICS jelinin DCM desorpsiyon grafiği.

PE 270–ICS amfifilik jelinin absorbladığı solventin %80’ini 15 dakikada hızlı bir şekilde geri bıraktığı ve yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.34).



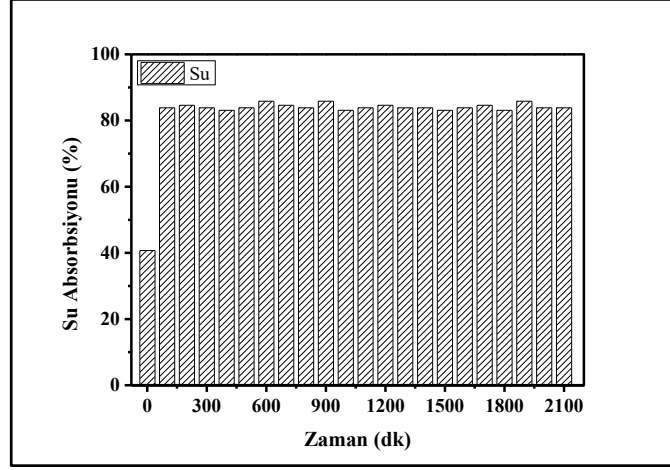
Şekil 5.35: PE 270–ICS polimerinin yeniden kullanım testi.

PE 270–ICS polimerlerinin yeniden kullanım özelliği incelenmiştir. Sorbentin absorpsiyon kapasitesi DCM solventinde absorblama kapasitesi %90 olarak ölçülmüştür. Solvent absorblama ve desorpsiyon testleri 10 kez arka arkaya tekrar edilmiştir ve elde edilen grafikten de görüldüğü gibi kapasitesinde değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.35).



Şekil 5.36: Şişme öncesi ve sonrası PE 270–ICS polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası olası yapısal değişimi FTIR ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.36).

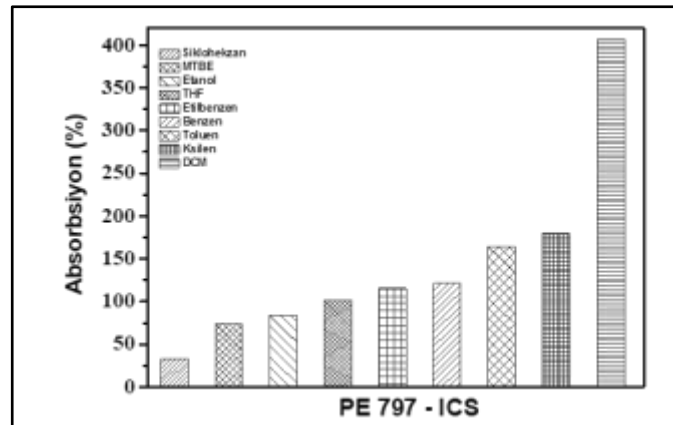


Şekil 5.37: PE 270–ICS polimerinin su absorpsiyon kinetiği.

PE 270–ICS polimerlerinin su absorblama özellikleri incelenmiştir. Absorblama testleri 2000 saate kadar devam etmiş ve polimerin absorblama kapasitesinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.37).

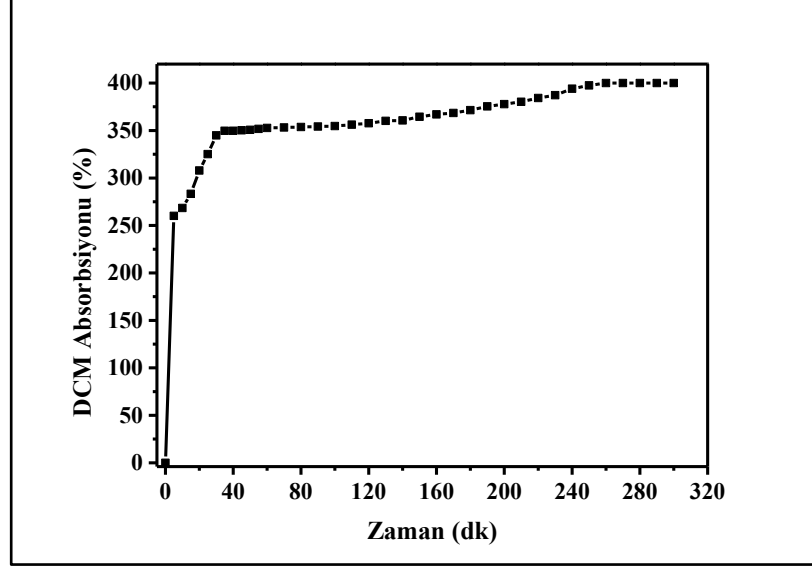
5.2.1.2 PE 797–ICS Amfifilik Jelinin Absorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Pentaeritritol etoksilat 797 monomeri kullanılarak ICS çapraz bağlayıcısı ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak amfifilik jel sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin absorpsiyon kapasiteleri farklı organik solventler için incelenmiştir.



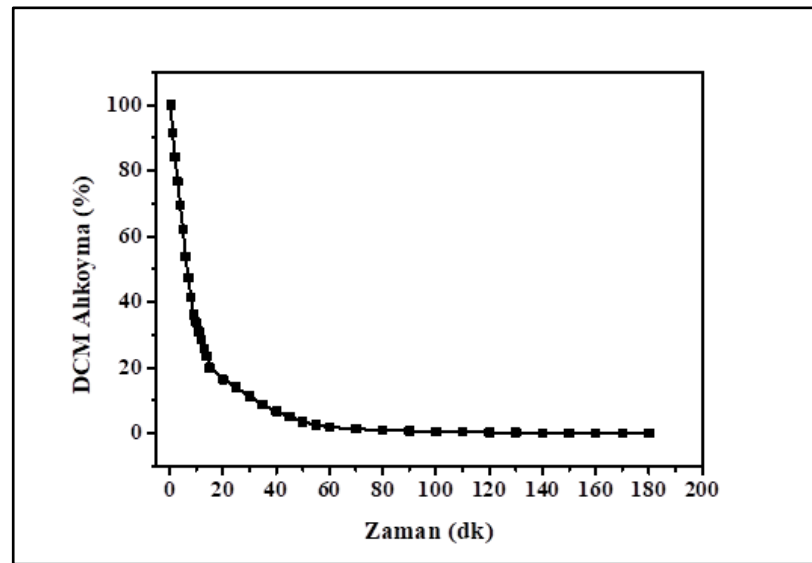
Şekil 5.38: PE 797–ICS amfifilik jelinin absorpsiyon kapasitesi.

PE 797–ICS amfifilik jelinin maksimum solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %406, THF için %179, toluen için %115, benzen için %164, MTBE için %73, ksilen için %83, sikloheksan için %33, etilbenzen için %100 ve etanol için %120 olarak bulunmuştur (Şekil 5.38).



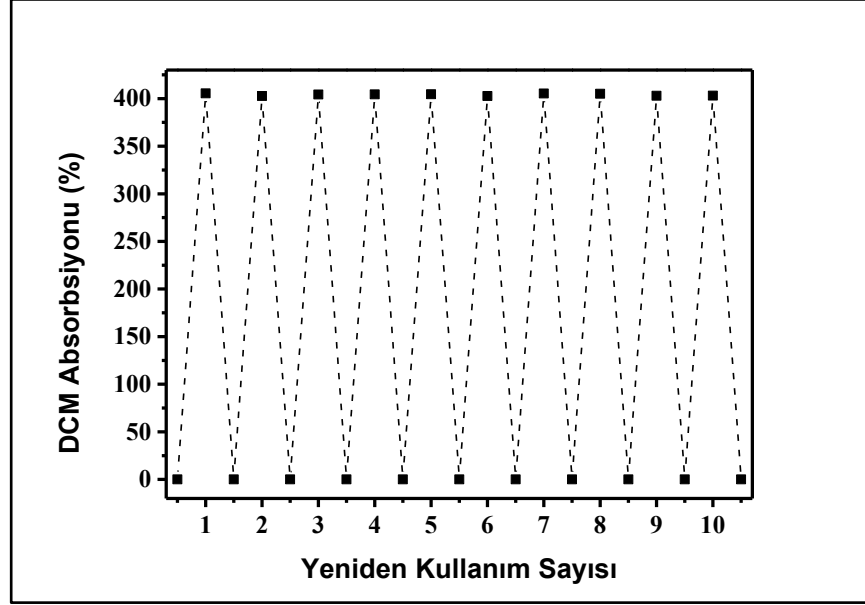
Şekil 5.39: PE 797–ICS amfifilik jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.

Sorbentin solvent absorblama kinetiğini belirlemek amacıyla kinetik çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.39’da verilen pentaeritritol etoksilat monomerleri ile sentezlenen amfifilik jelin DCM absorpsiyon kinetik grafiği incelendiğinde; amfifilik jelin DCM solventini absorblama hızının oldukça yüksek olduğu, 40 dak’da PE 797-ICS polimerinin kapasitesinin %85’ine ulaştığı görülmektedir.



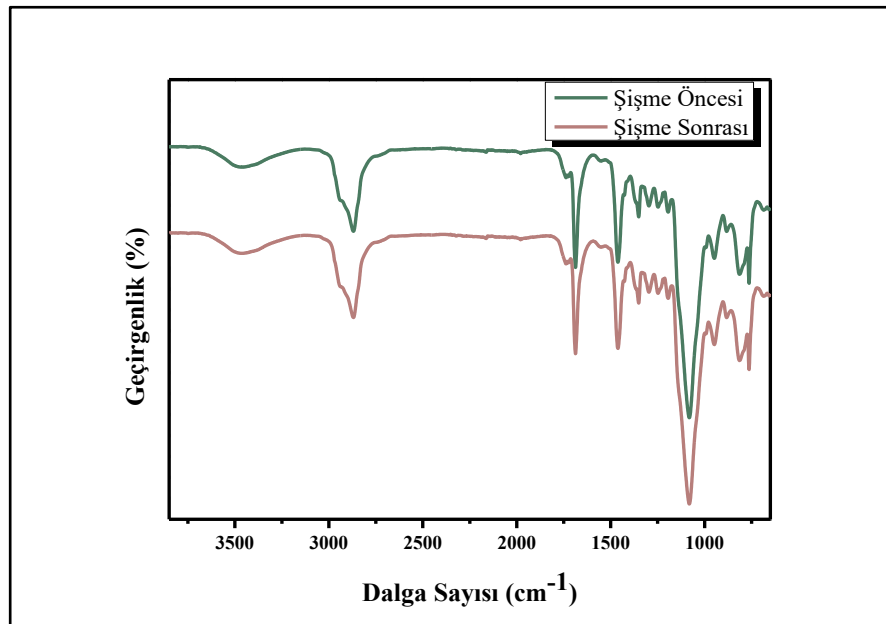
Şekil 5.40: PE 797–ICS jelinin DCM desorpsiyon grafiği.

PE 797 – ICS amfifilik jelinin de absorbladığı solventin %80'ini 20 dakikada hızlı bir şekilde geri bıraktığı ve yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.40).



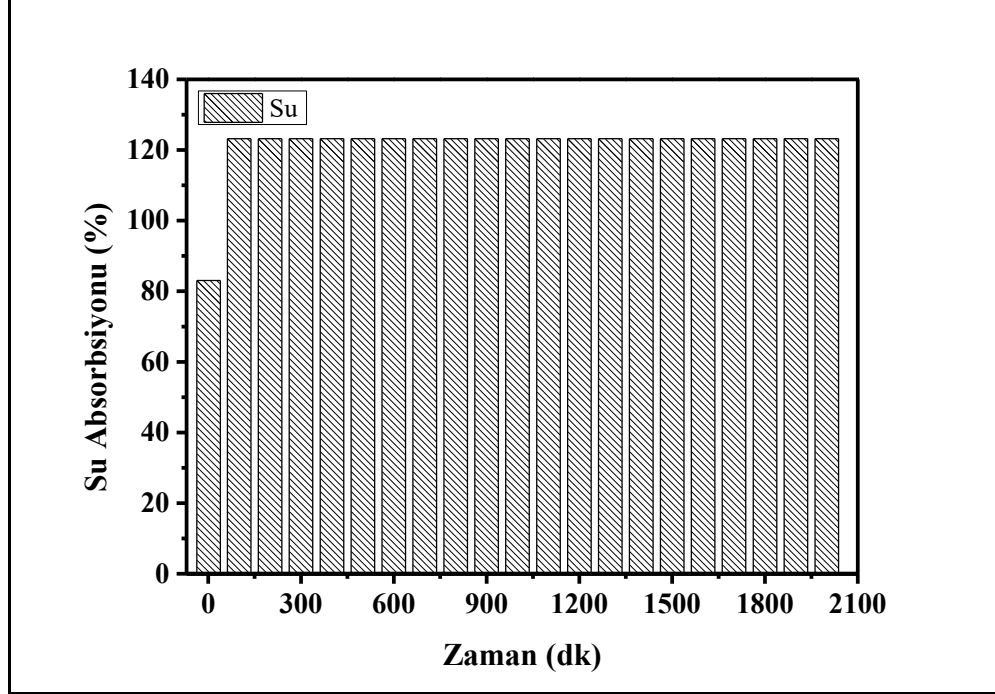
Şekil 5.41: PE 797-ICS polimerinin yeniden kullanım testi.

Yeniden kullanım testleri 10 kez arka arkaya tekrar edilmiştir. Polimerin absorpsiyon kapasitesi DCM solventi için %400 olarak ölçülmüştür. 10 tekrar sonucunda polimer absorpsiyon kapasitesinin değişmediği gözlemlenmiştir (Şekil 5.41).



Şekil 5.42: Şişme öncesi ve sonrası PE 797-ICS polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası yapısal değişimi FTIR ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.42).

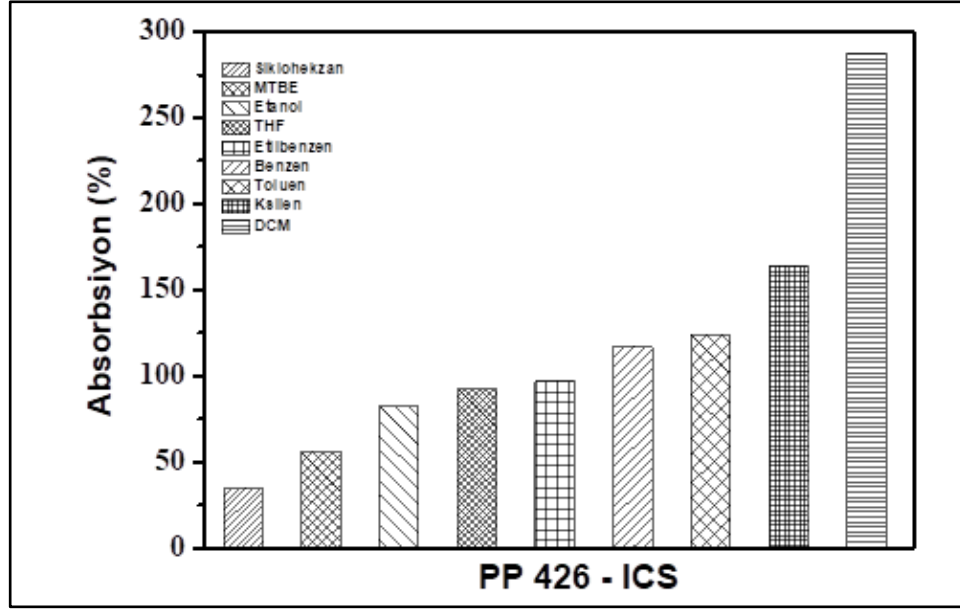


Şekil 5.43: PE 797–ICS polimerinin su absorpsiyon kinetiği.

Yapılan su testinde 2000 saat üzerinde polimer suyun içerisinde kalmıştır ve polimerin bozunmadığı gözlemlenmiştir. Polimerin yoğun çapraz bağlı oluşu sudaki stabilitesini artırmakta ve bu yüzden polimerler 2000 saatin üzerinde suda stabil olarak kalmaktadır (Şekil 5.43).

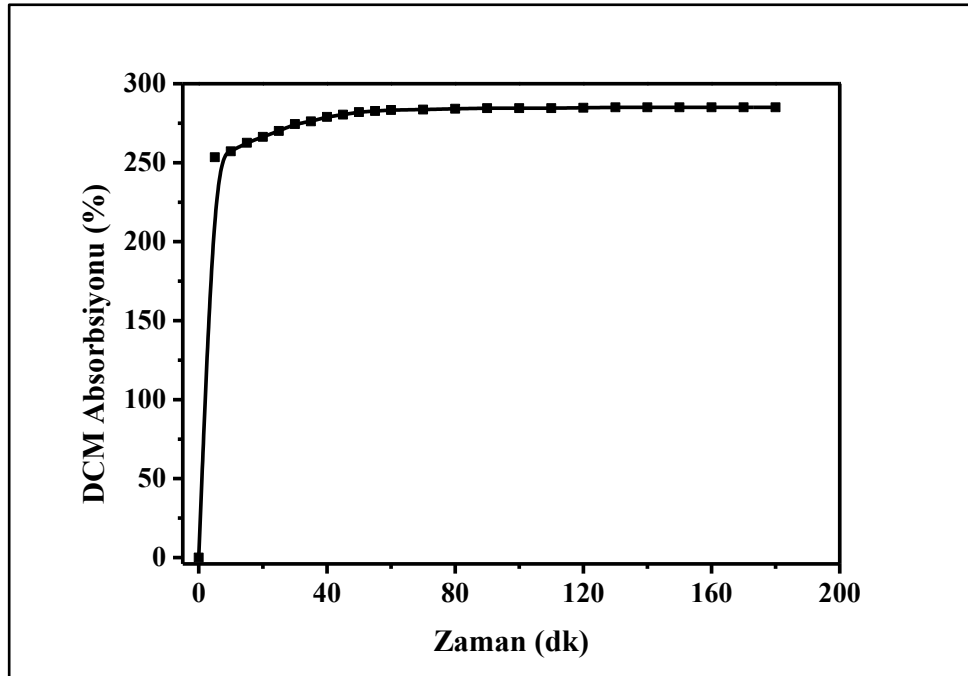
5.2.1.3. PP 426–ICS Amfifilik Jelinin Absorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Pentaeritritol Propoksilat 426 molekül ağırlığındaki monomer, çapraz bağlayıcı olan ICS ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak propoksilat esaslı amfifilik jelinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin absorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.



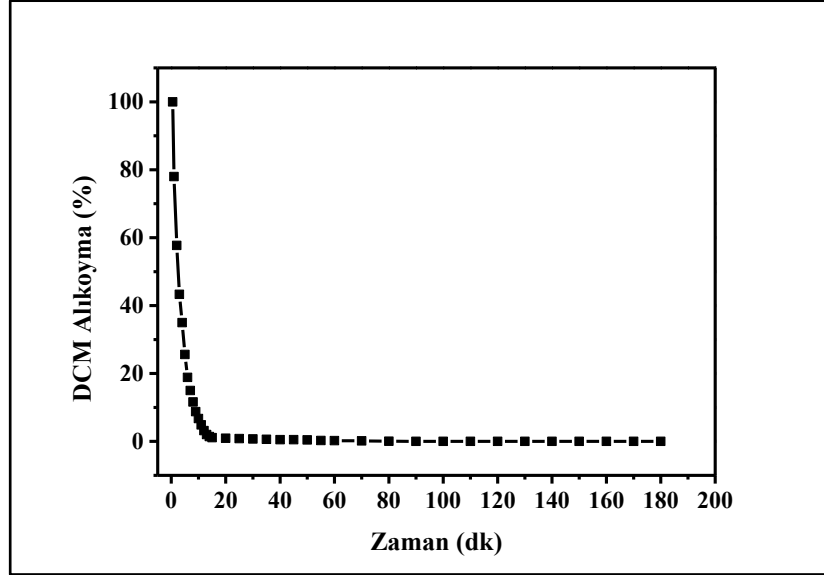
Şekil 5.44: PP 426–ICS jelinin farklı solventlerdeki absorpsiyon kapasiteleri.

PP 426–ICS amfililik jelinin maksimum solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %287, THF için %163, toluen için %96, benzen için %116, MTBE için %55, ksilen için %82, sikloheksan için %34, etilbenzen için %92, ve etanol için %124 olarak bulunmuştur (Şekil 5.44).



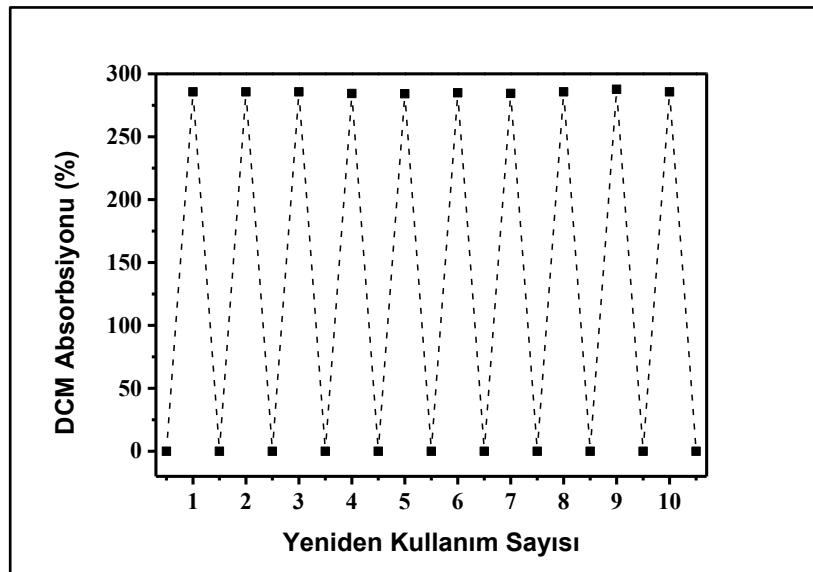
Şekil 5.45: PP 426–ICS jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.

Pentaeritritol propoksilat monomeri ile sentezlenen amfifilik jelinin DCM absorpsiyon kinetiği grafiği incelendiğinde, 30 dakikada PP 426–ICS kapasitesinin %85’ine ulaştığı görülmektedir. Polimerin maksimum kapasiteye ulaşması ve dengeye gelmesi 80 dk sürmüştür (Şekil 5.45).



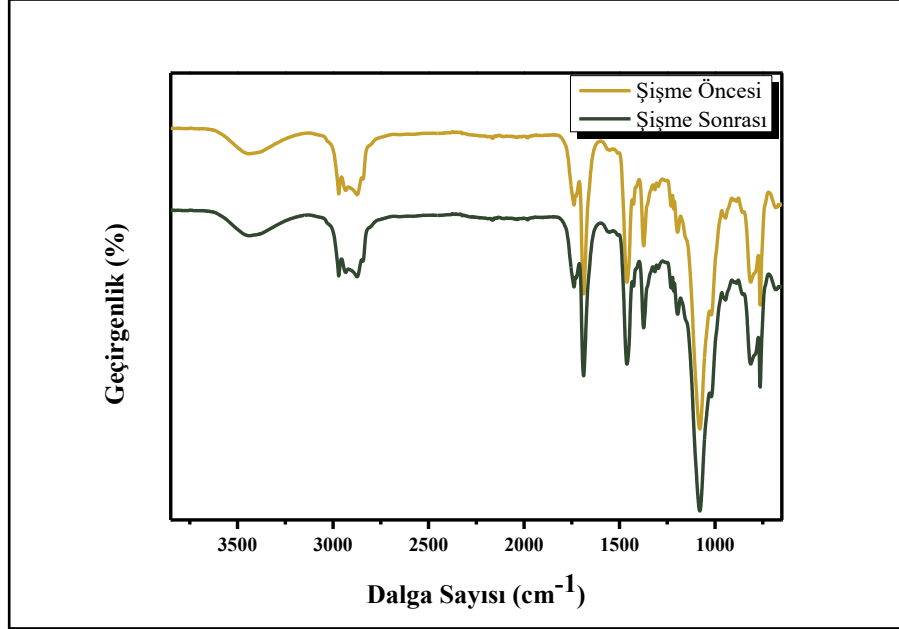
Şekil 5.46: PP 426–ICS jelinin DCM desorpsiyon grafiği.

PP 426–ICS amfifilik jelinin absorbladığı solventin %80’ini 15 dk da hızlı bir şekilde geri bıraktığı ve yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.46).



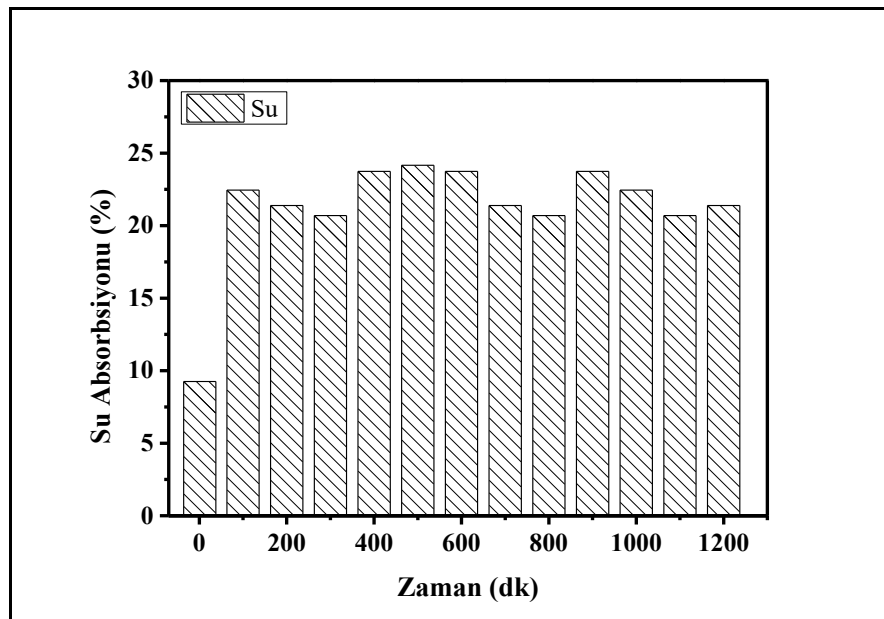
Şekil 5.47: PP 426–ICS polimerinin yeniden kullanım testi.

Polimerin solvent absorblama kapasitesi yaklaşık %300 civarındadır. 10 kez tekrarlanmış, absorbsiyon-desorbsiyon döngüsü sonucunda polimerin kapasitesinin değişmediği gözlenmiştir (Şekil 5.47).



Şekil 5.48: Şişme öncesi ve sonrası PP 426–ICS polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası yapısal değişimi FTIR ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.48).

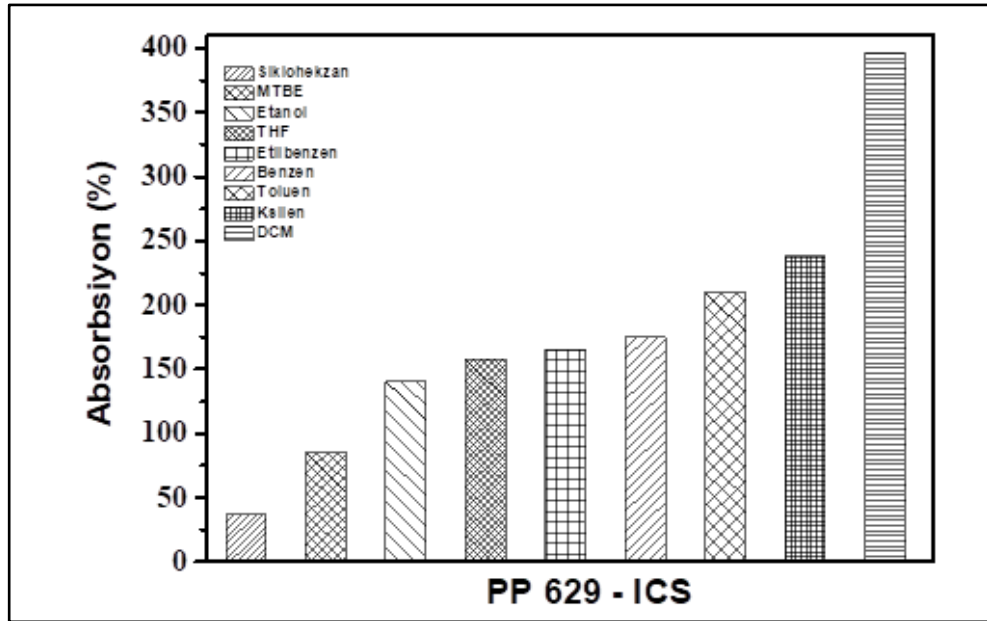


Şekil 5.49: PP 426–ICS polimerinin su absorbsiyon kinetiği.

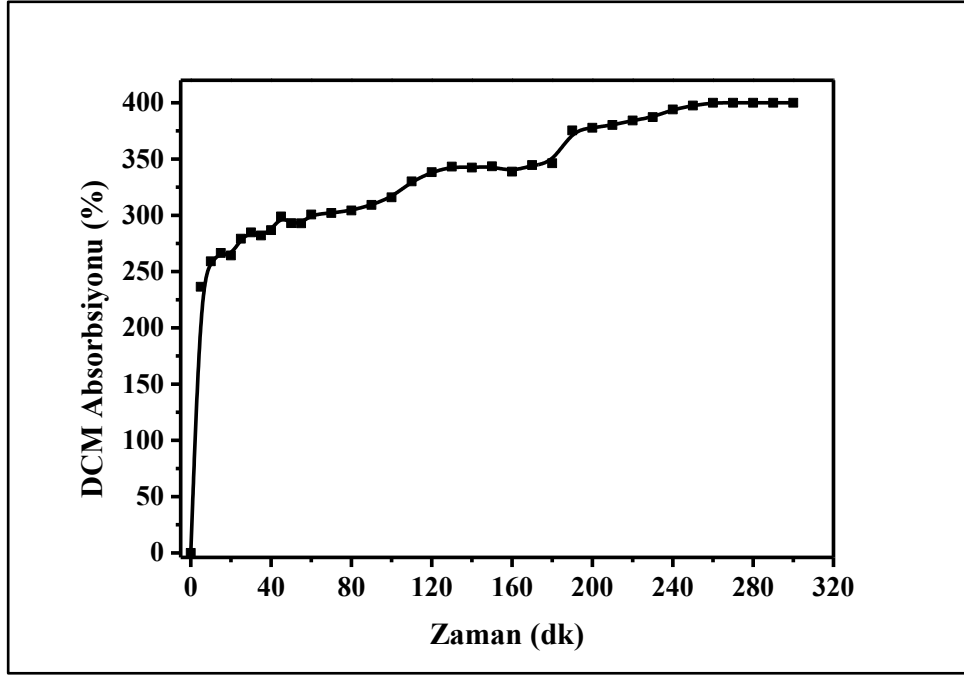
Sentezlenen polimerin su absorblama özelliği incelendiğinde %20’ler düzeyinde düşük bir değer bulunmuştur. Absorbsiyon kapasitesinin etoksilat bazlı polimerlere göre daha düşük olmasının sebebi ise propoksilat grubunun daha hidrofobik olmasıdır (Şekil 5.49).

5.2.1.4. PP 629–ICS Amfifilik Jelinin Absorbsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Pentaeritritol propoksilat 629 monomeri, ICS ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak propoksilat esaslı amfifilik jelin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin absorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.50’de verilmiştir. PP 629 – ICS amfifilik jelinin maksimum solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %396, THF için %237, toluen için %165, benzen için %209, MTBE için %84, ksilen için %140, sikloheksan için %36, etilbenzen için %157 ve etanol için %174 olarak bulunmuştur.

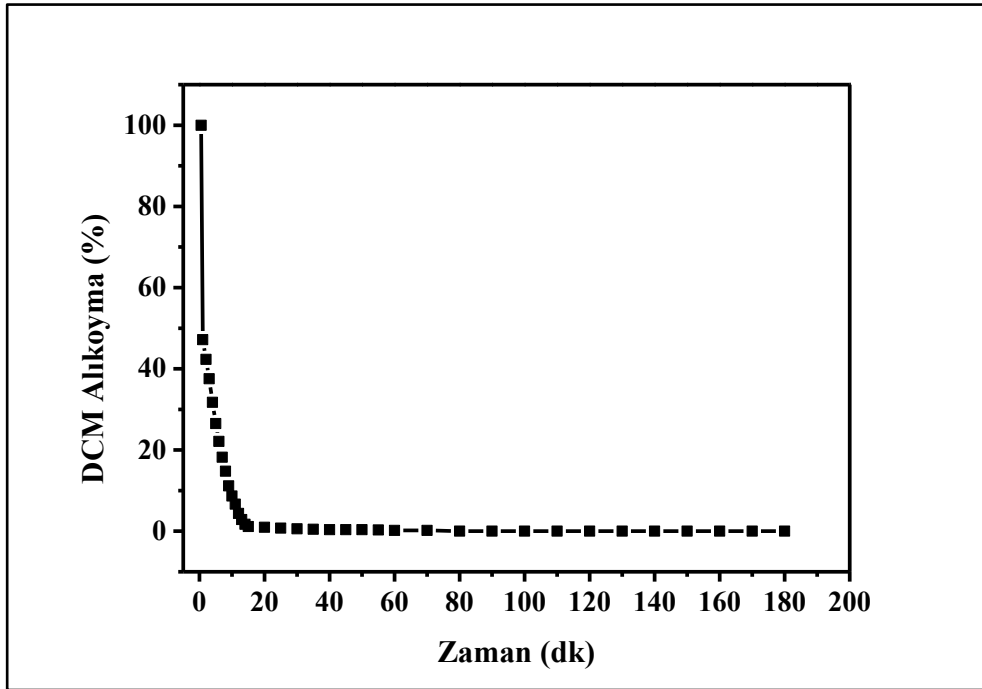


Şekil 5.50: PP 629–ICS jelinin farklı solventlerdeki absorpsiyon kapasiteleri.



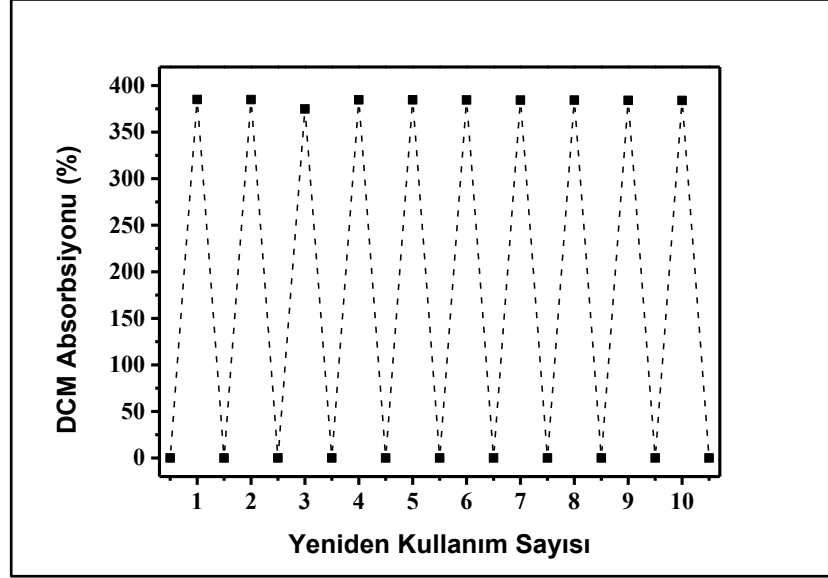
Şekil 5.51: PP 629–ICS jelinin DCM absorpsiyon kinetiği.

Pentaeritritol propoksilat monomeri ile sentezlenen amfifilik jelin DCM absorpsiyon kinetik grafiği incelendiğinde, 30 dakikada absorpsiyon kapasitesinin %81'ine ulaştığı görülmektedir (Şekil 5.51).



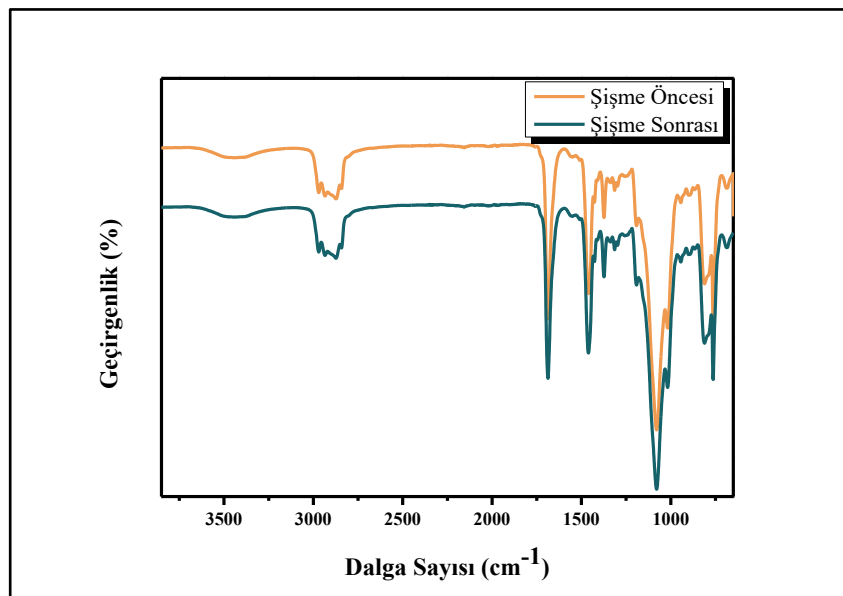
Şekil 5.52: PP 629–ICS jellerin DCM desorpsiyon grafiği.

PP 629–ICS amfifilik jelinin absorbladığı solventin %80'ini 20 dk'da hızlı bir şekilde geri bıraktığı ve yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.52).



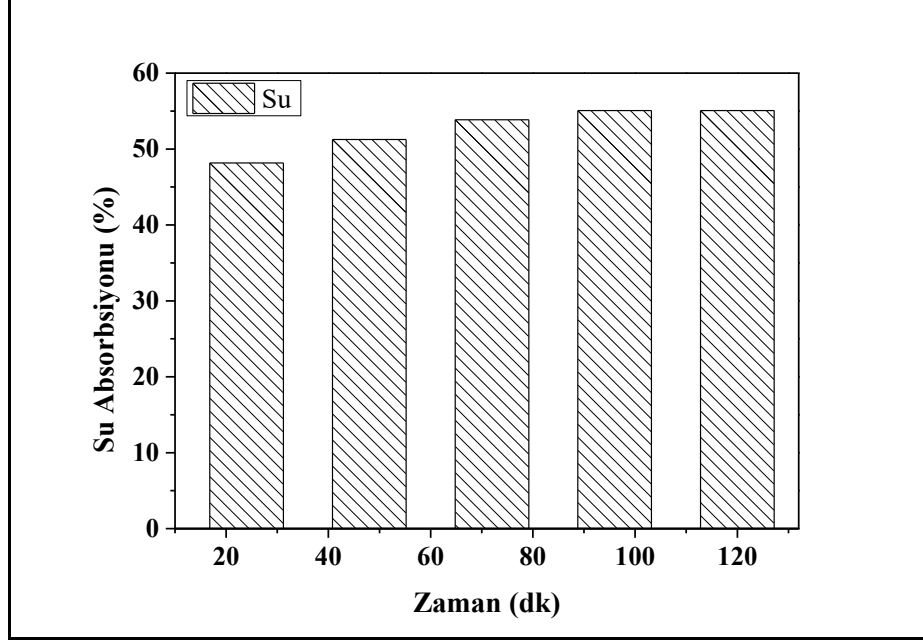
Şekil 5.53: PP 629–ICS polimerinin yeniden kullanım testi.

Sorbentin DCM absorbent kapasitesi %400 olarak ölçülmüştür. Polimerin solvent absorblama ve desorblama deneyleri 10 kez tekrarlanmış ve yeniden kullanım özellikleri incelendiğinde polimerin kapasitesinin değişmediği gözlenmiştir (Şekil 5.53).



Şekil 5.54: Şişme öncesi ve sonrası PP 629–ICS polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası yapısal değişimi FTIR ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.54).



Şekil 5.55: PP 629–ICS polimerinin su absorpsiyon kinetiği.

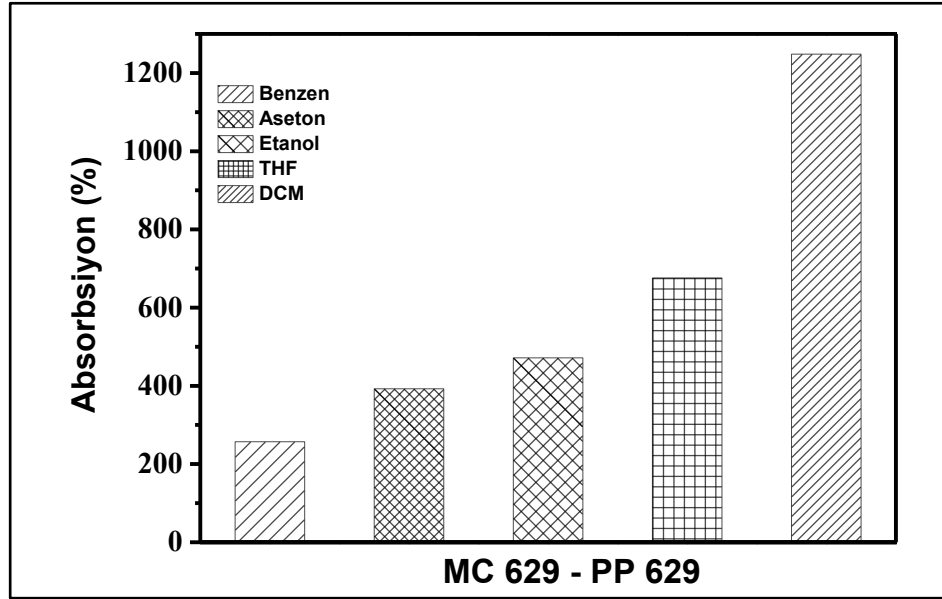
Yapılan su testinde polimerin bozunmadığı ve su absorbalama kapasitesinin %50’ler civarında olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.55). ICS çapraz bağlayıcısının 9 fonksiyonel gruba sahip olması ve pentaeritritol propoksilat monomerinin de 4 fonksiyonel gruba sahip olması polimeri yoğun çapraz bağlı hale getirmektedir. Bu yüzden polimerler suda degrede olmamıştır. Ayrıca su absorpsiyon kapasiteleri etoksilat bazlı polimerlere göre daha düşüktür. Bu durumun sebebi ise propoksilat grubunun hidrofobik olmasıdır.

5.2.2. Makromonomerden Sentezlenen Amfifilik Jellerin Absorpsiyon Kapasitelerinin İncelenmesi

5.2.2.1 MC 629–PP 629 Amfifilik Jelinin Absorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

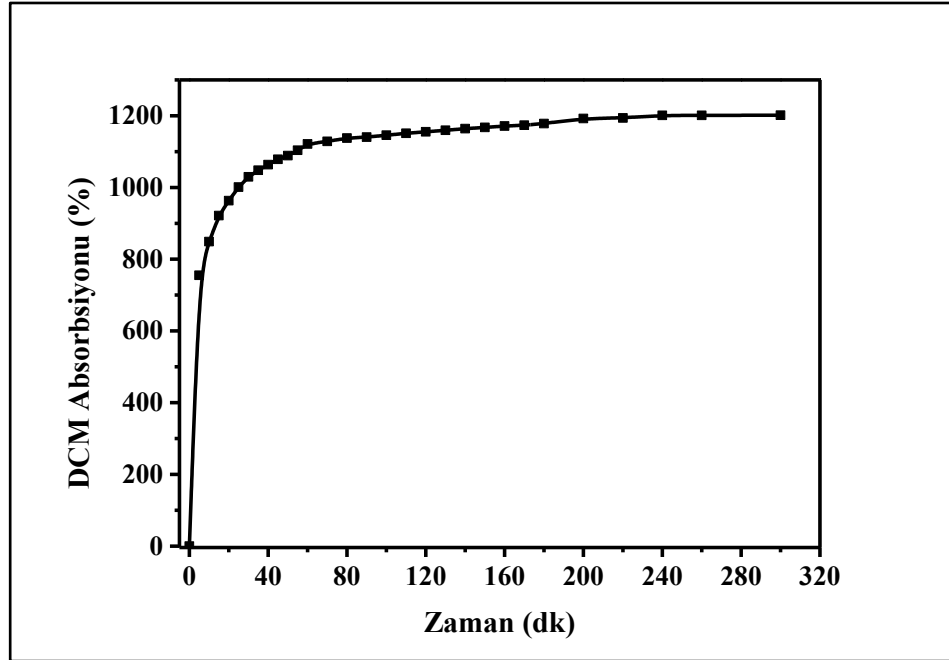
Pentaeritritol propoksilat (629g/mol) monomeri 3-(trioksisilil) propil izosiyanatla modifiye edilerek makromonomerler sentezlendikten sonra penta pentaeritritol propoksilat 629 monomeri ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak

amfifilik jelin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin absorbsiyon kapasiteleri şekil 5.56’da verilmiştir.



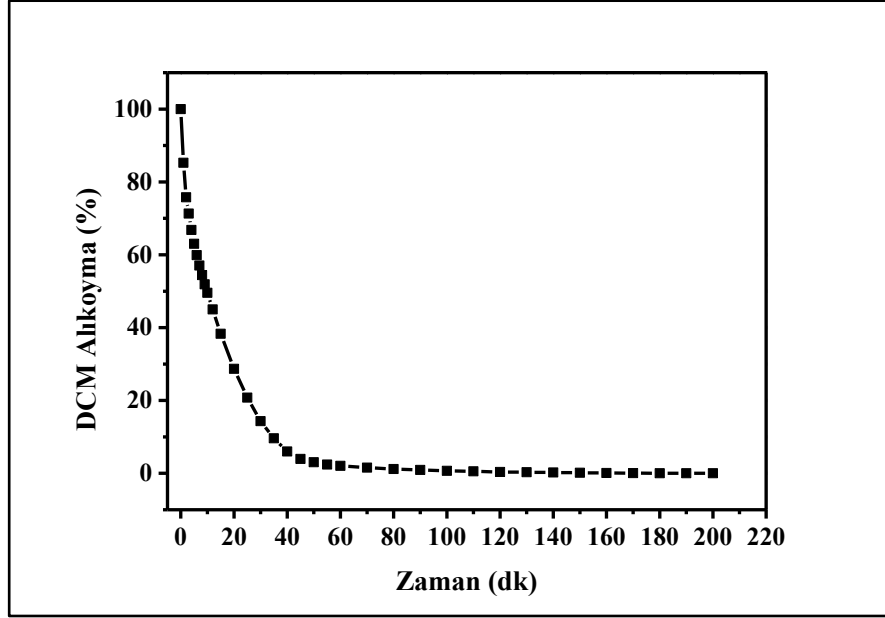
şekil 5.56: MC 629–PP 629 jelinin farklı solventlerdeki absorbsiyon kapasiteleri.

MC 629–PP 629 amfifilik jelinin maksimum solvent absorblama yzdeleri sırasıyla DCM için %1248, THF için %676, benzen için %257, etanol için %471 ve aseton %392 olarak bulunmuştur.



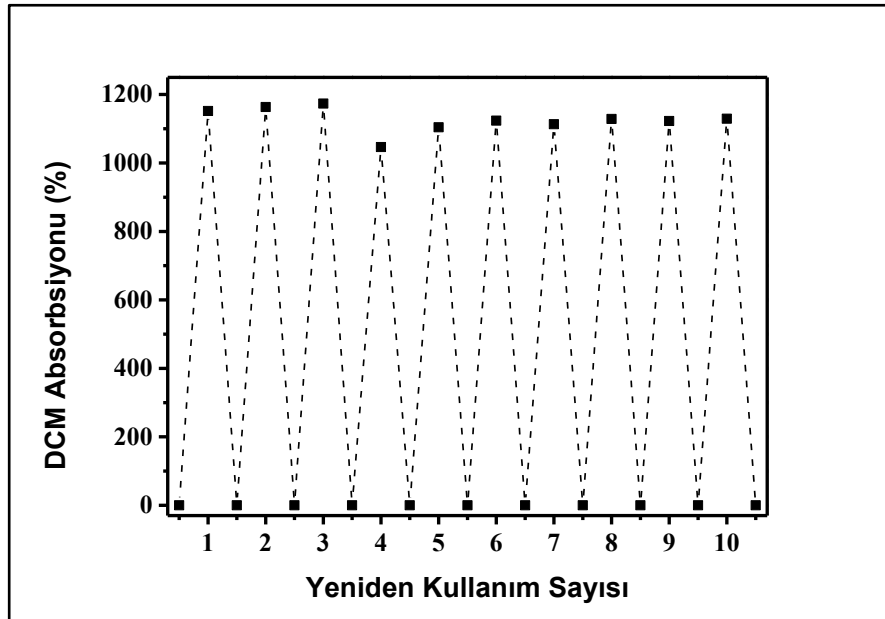
şekil 5.57: MC 629–PP 629 jelinin DCM absorbsiyon kinetiği.

Şekil 5.57’te verilen pentaeritritol propoksilat makromonomeri ile sentezlenen amfifilik jelin DCM absorbsiyon kinetiği grafiği incelendiğinde, kapasitesinin %83’üne 50 dk’da ulaştığı görülmektedir. Amfifilik jelin DCM solventini absorblama hızının oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



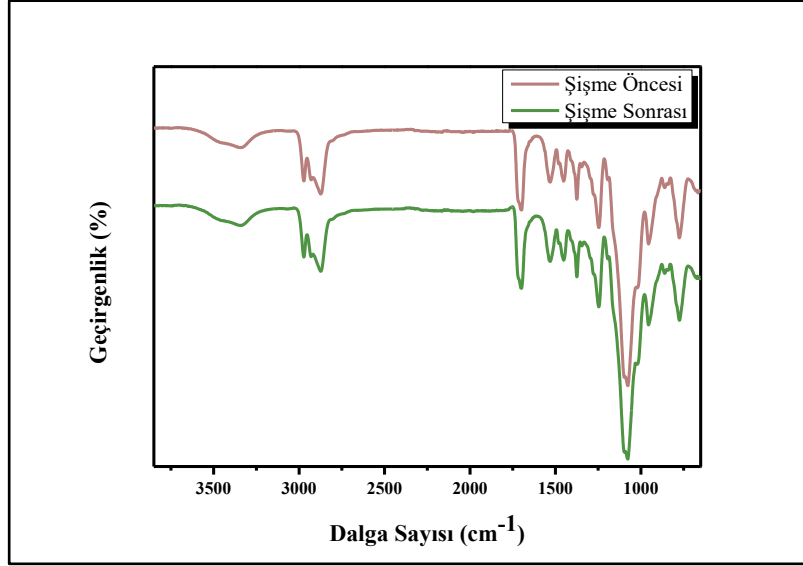
Şekil 5.58: MC 629–PP 629 jelinin DCM desorbsiyon grafiği.

MC 629–PP 629 jelinin absorbladığı solventin %90’nı 30’dk hızlı bir şekilde geri bırakarak yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.58).



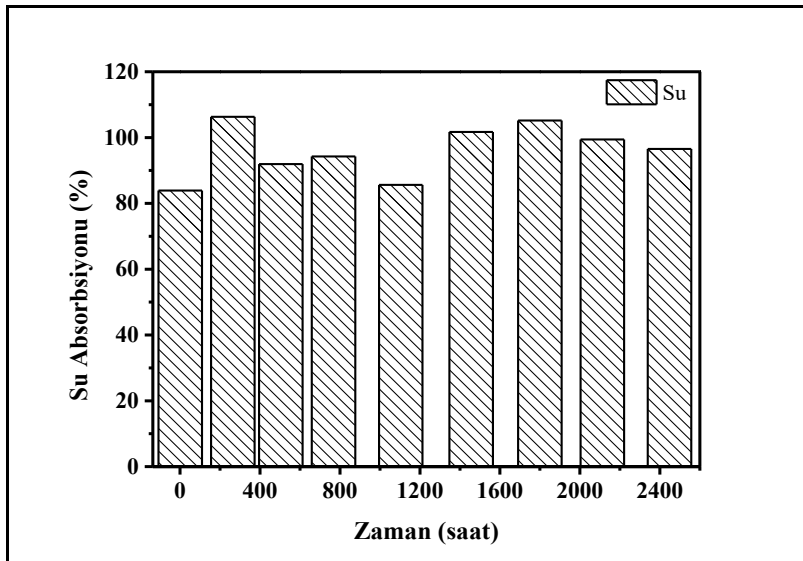
Şekil 5.59: MC 629–PP 629 polimerinin yeniden kullanım testi.

Yeniden kullanım testi için absorbsiyon-desorbsiyon döngüsü 10 kez arka arkaya tekrar edilmiştir. Sorbentin DCM absorbsiyon kapasitesi 1200 civarındadır. Sonuçlar incelendiğinde polimerin kapasitesindeki değişim %5'i geçmemektedir ve deneysel hata limitleri içerisinde yer almaktadır (Şekil 5.59).



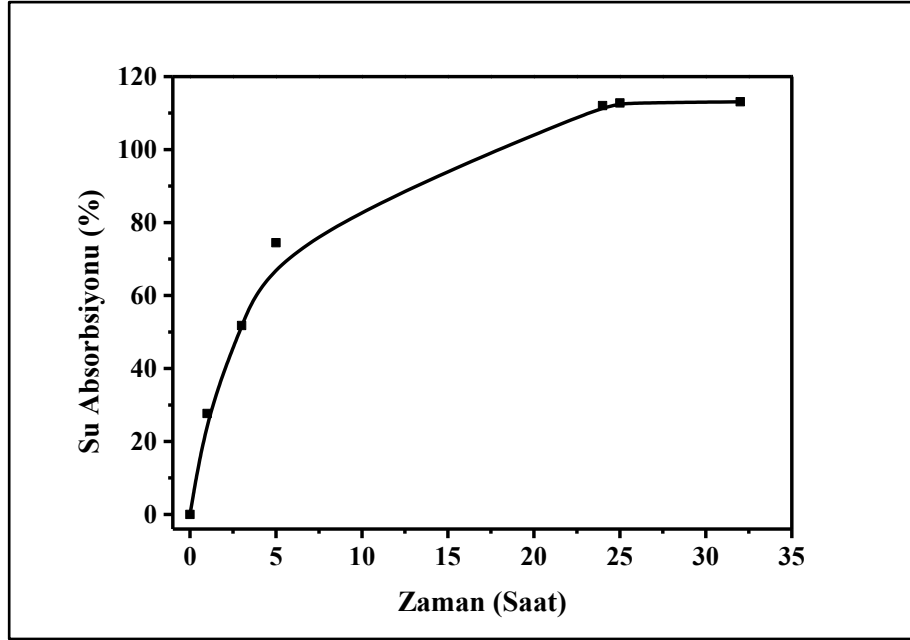
Şekil 5.60: Şişme öncesi ve sonrası MC 629-PP 629 polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası yapısal değişimi FTIR spektrumu ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda tekrarlı kullanım sonucunda herhangi bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.60).



Şekil 5.61: MC 629-PP 629 polimerinin su absorbsiyon kinetiği.

Yapılan su absorblama testinde polimerin su absorblama kapasitesinin % 90'lar civarında olduğu ve suda bozunmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.61). Polimer 2500 saat sonunda bile kapasitesinde değişim olmamıştır. Pentaeritritol propoksilat makromonomeri ile sentezlenen polimer yoğun çapraz bağlı yapısı ve yoğun propoksilat grupları sayesinde su dayanımı yüksek ancak absorpsiyon kapasitesi düşüktür.

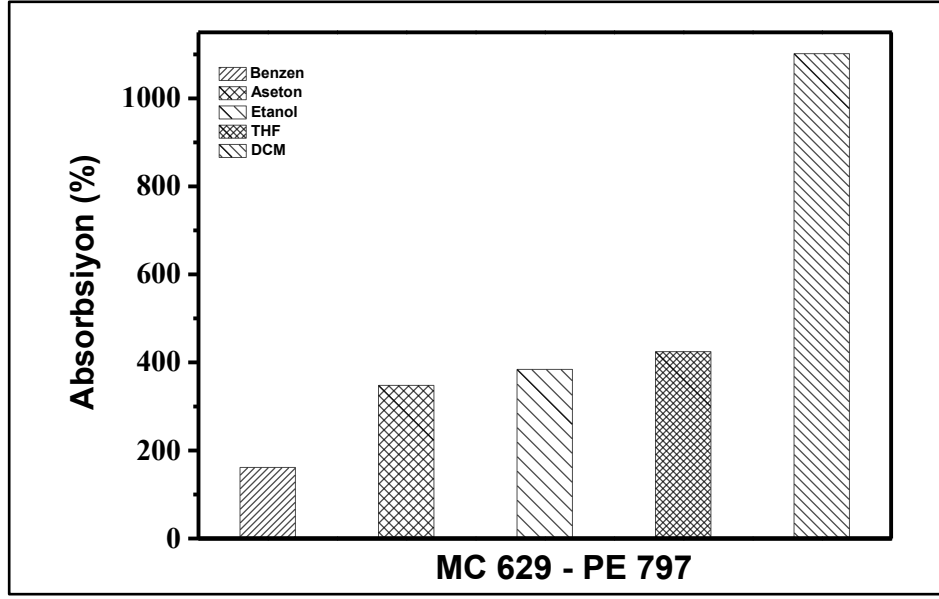


Şekil 5.62: MC 629–PP 629 polimerinin tuzlu su absorpsiyon kinetiği.

Absorbentin tuzlu sudaki absorpsiyon kapasitesi incelenmiştir (Şekil 5.62). Elde edilen veriler sudaki absorpsiyon kapasitesi ile benzerlik göstermektedir. Polimerin zamanla kapasitesinin arttığı gözlemlendi. Artışın sebebi incelendiğinde kroze etrafında tuz tabakasının oluştuğu ve krozenin ağırlığını arttırdığı anlaşılmıştır.

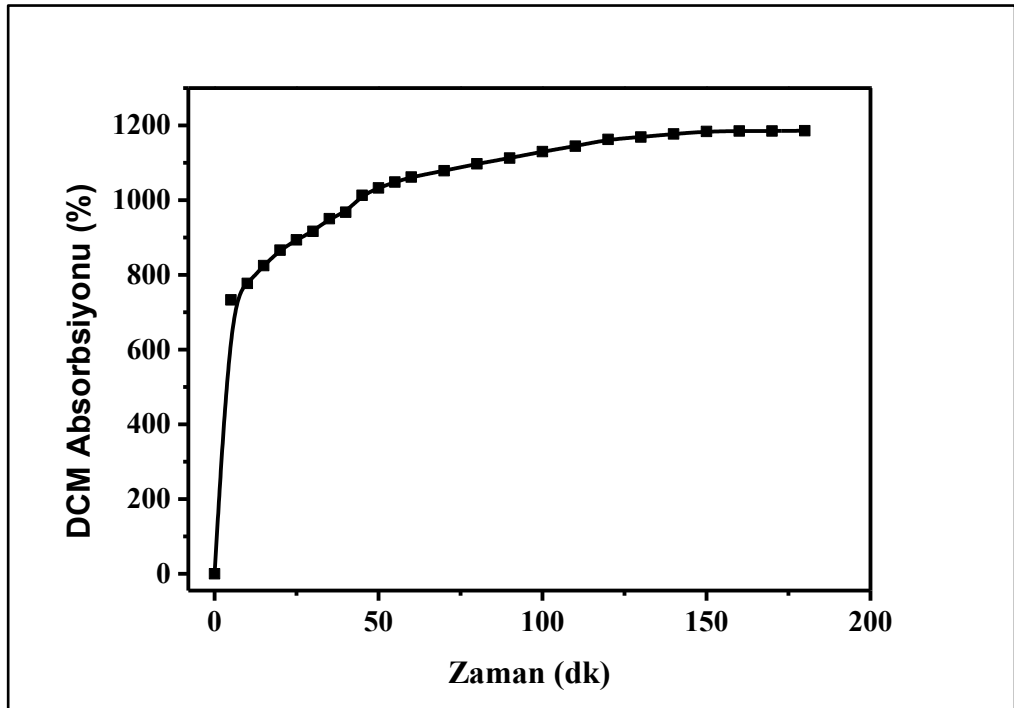
5.2.2.2 MC 629–PE 797 Amfifilik Jelinin Absorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Pentaeritritol propoksilat (629g/mol) monomeri 3-(trietoksisilil) propil izosiyanatla modifiye edilerek makromonomer sentezlendikten sonra pentaeritritol etoksilat 797 monomeri ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak amfifilik jelin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin absorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.63'de verilmiştir.



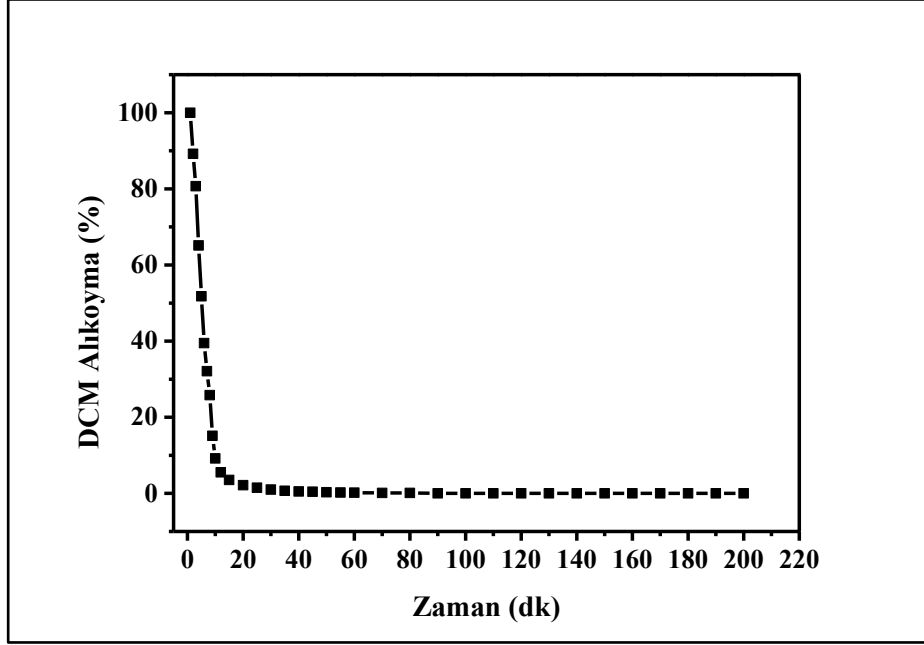
Şekil 5.63: MC 629–PE797 jelinin farklı solventlerdeki absorbsiyon kapasiteleri.

MC 629–PE 797 amfifilik jelinin maksimum solvent absorblama yüzdeleri sırasıyla DCM için %1101, THF için %424, benzen için %161, etanol için %384 ve aseton için %348 olarak bulunmuştur.



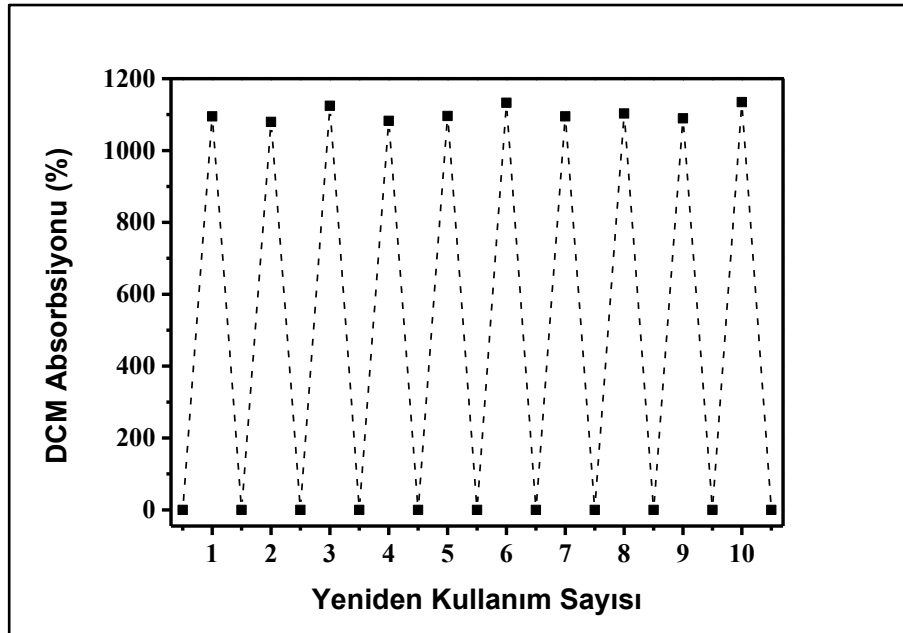
Şekil 5.64: MC 629–PE 797 jelinin DCM absorbsiyon kinetiği.

Şekil 5.64’de verilen pentaeritritol propoksilat makromonomeri ile sentezlenen amfifilik jelin DCM absorpsiyon kinetiği grafiği incelendiğinde, 50 dk’da maksimum absorpsiyon ulaştığı görülmektedir.



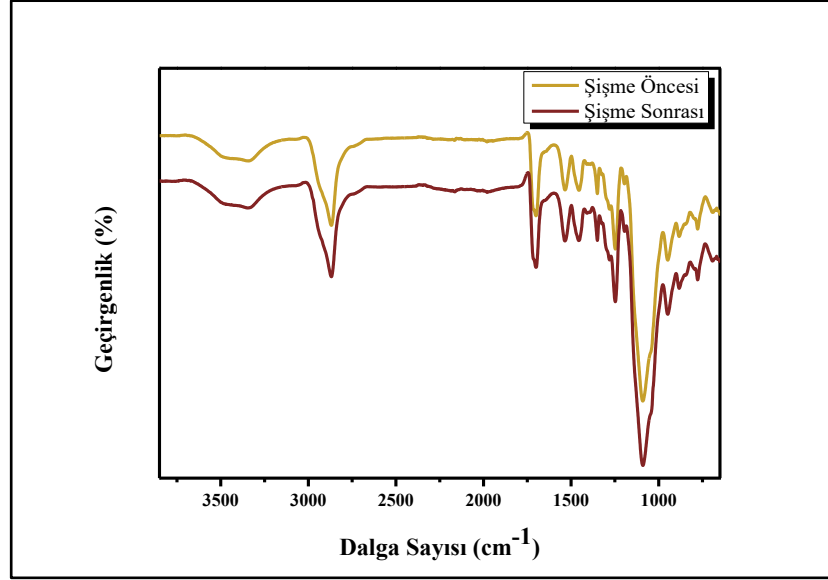
Şekil 5.65: MC 629–PE 797 jelinin DCM desorpsiyon grafiği.

MC 629–PE 797 jeli absorbladığı solventin %90’nını 15 dk’da hızlı bir şekilde geri bırakarak yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.65).



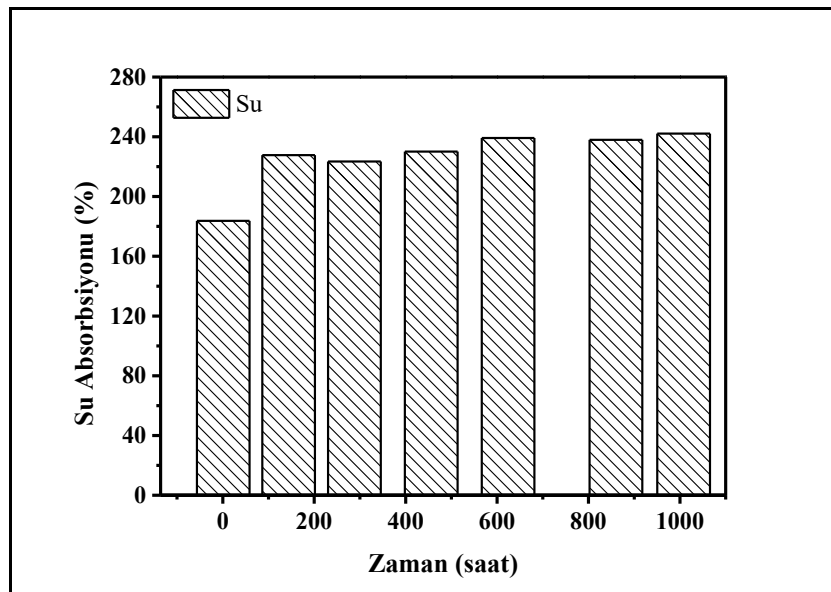
Şekil 5.66: MC 629–PE 797 polimerinin yeniden kullanım testi.

Yeniden kullanım özelliğini tespit etmek için absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez arka arkaya tekrar edilmiştir. Sorbentin absorpsiyon kapasitesi %1100'ün üzerindedir. Sonuçlar incelendiğinde polimerin kapasitesindeki değişiminin %5'ten az olduğu görülmektedir (Şekil 5.66).



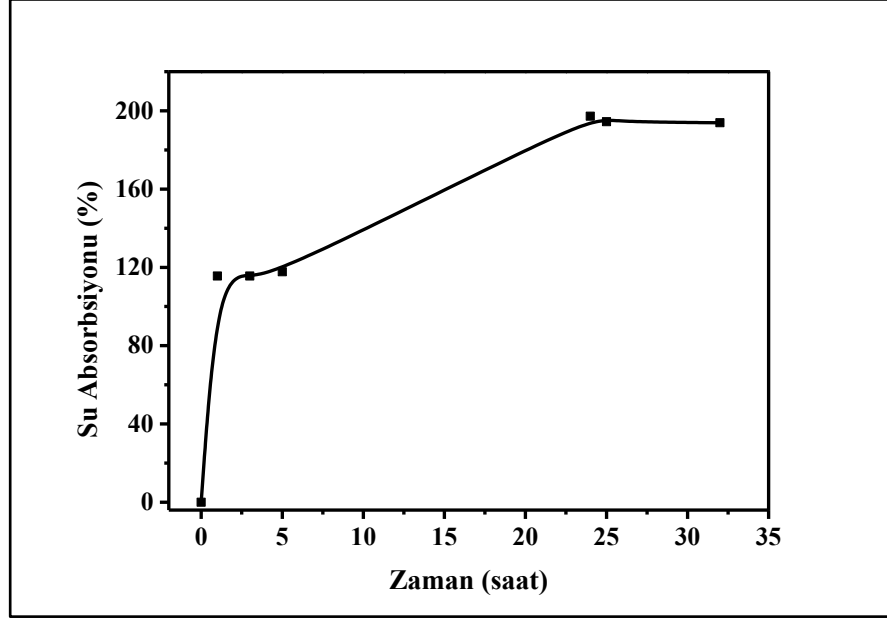
Şekil 5.67: Şişme öncesi ve sonrası MC 629–PE 797 polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası olası yapısal değişim, FTIR ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.67).



Şekil 5.68: MC 629–PE 797 polimerinin su absorpsiyon kinetiği.

Elde edilen polimerin su içerisindeki absorpsiyon kapasitesi ve stabilitesi incelenmiştir (Şekil 5.68). 1000 saatin üzerinde polimerin kapasitesinin değişmediği ve absorpsiyon kapasitesinin %230'un üzerinde olduğu gözlemlenmiştir.

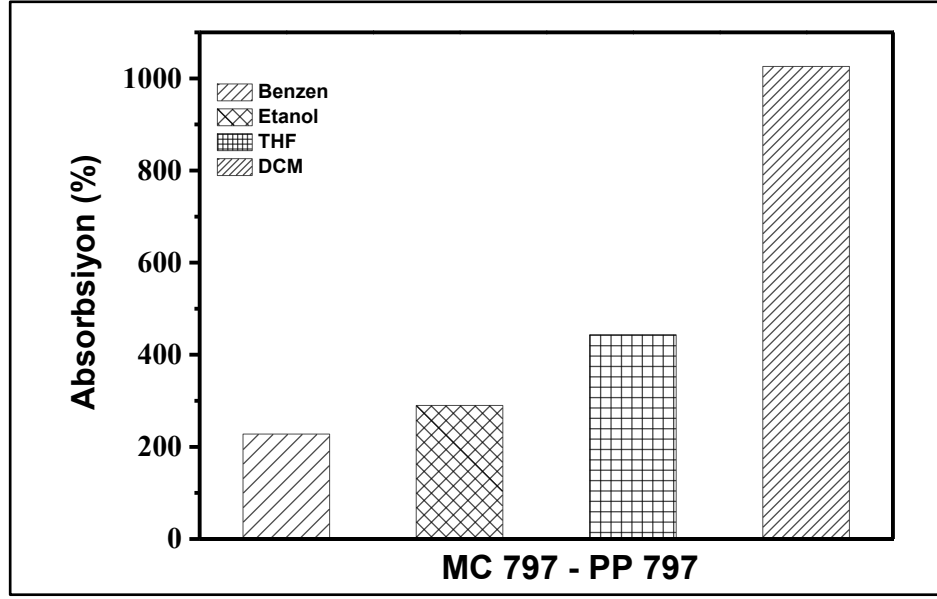


Şekil 5.69: MC 629–PE 797 polimerinin tuzlu su absorpsiyon kinetiği.

Pentaeritritol etoksilat makromonomeri ile sentezlenen absorbentin tuzlu sudaki kinetiği incelenmiştir (Şekil 5.69). Elde edilen sonuçlara göre absorpsiyon kapasitesi % 200 civarındadır. Saf sudaki absorpsiyon kapasitesine göre düşüş gözlemlenmiştir. Bu polimer ile yapılan tuzlu su denemesinde de diğer polimerler gibi kroze etrafında tuz birikimi gözlemlenmiştir.

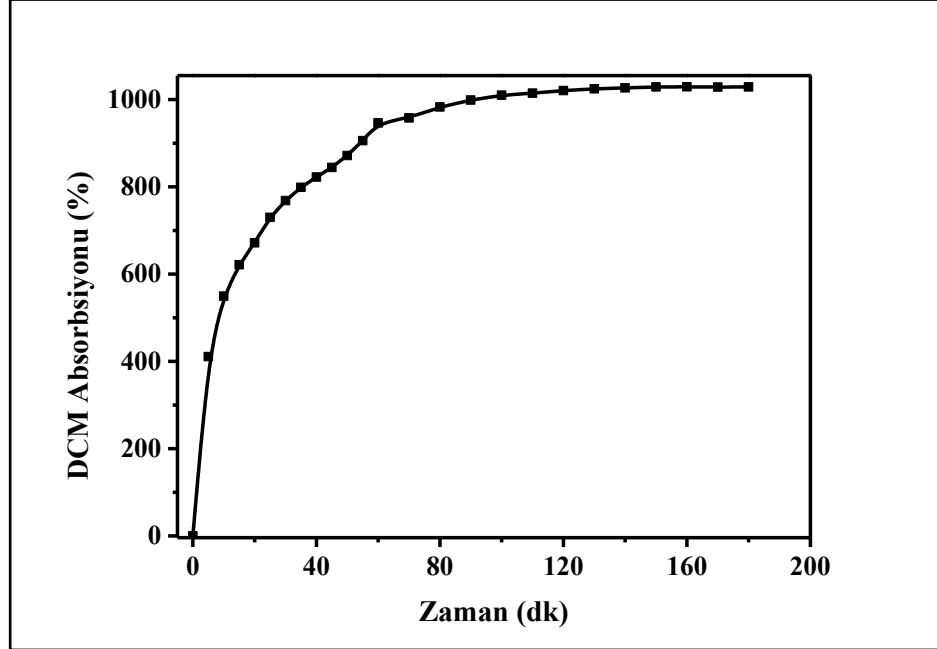
5.2.2.3. MC 797 – PE 797 Amfifilik Jelinin Absorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Pentaeritritol propoksilat (797g/mol) monomeri 3-(trietoksisilil) propil izosiyanatla modifiye edilerek makromonomer sentezlendikten sonra pentaeritritol etoksilat 797 ile 1:1 oranında reaksiyona sokularak amfifilik jelin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin absorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.70'de verilmiştir.



Şekil 5.70: MC 797–PE 797 jelinin farklı solventlerdeki absorpsiyon kapasiteleri.

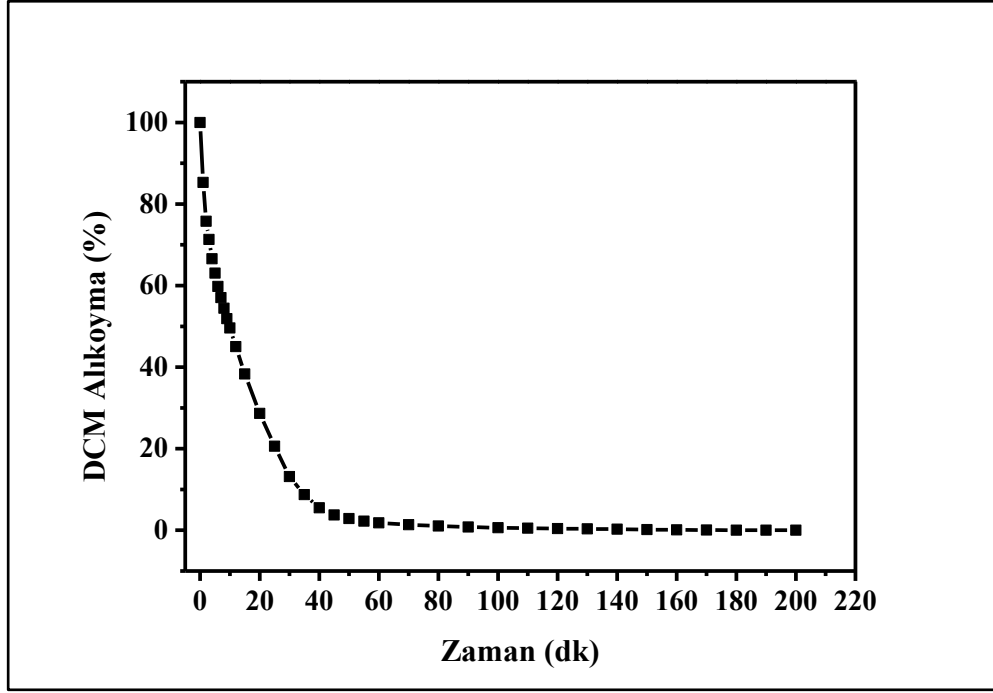
Pentaeritritol etoksilat makromonomeri ile sentezlenen amfifilik jelin (MC 797 – PE 797) solventlerle etkileşimi incelendiğinde sırasıyla DCM için %1026, THF için %443, benzen için %228 ve etanol için %290 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.71: MC 797–PE 797 DCM absorpsiyon kinetiği.

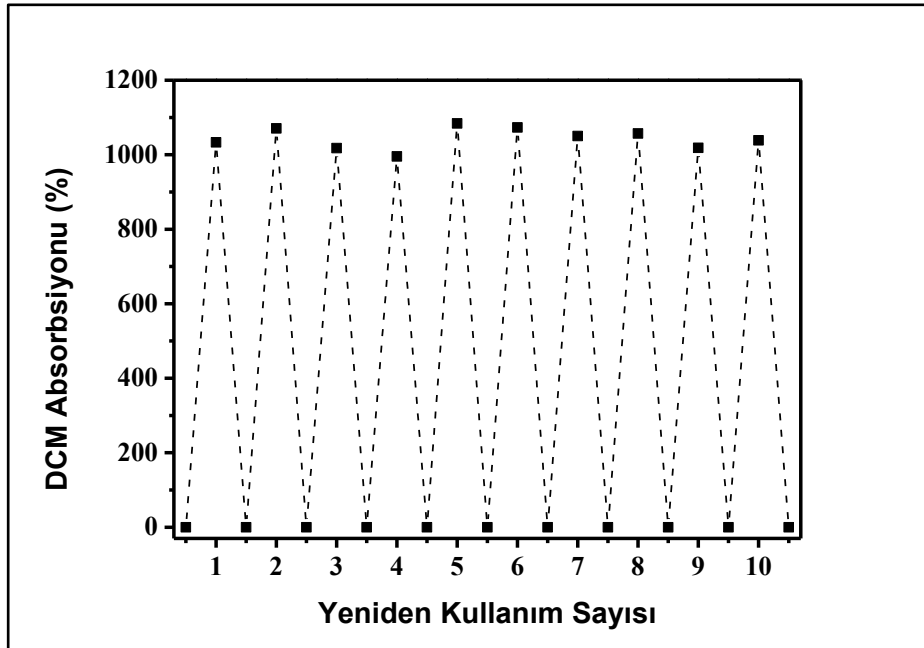
Şekil 5. 71’de verilen pentaeritritol etoksilat makromonomeri ile sentezlenen amfifilik jelin DCM absorpsiyon kinetiği grafiği incelendiğinde, 60 dk’da %83’üne

ulaştığı ve amfifilik jelin DCM solventini absorblama hızının oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



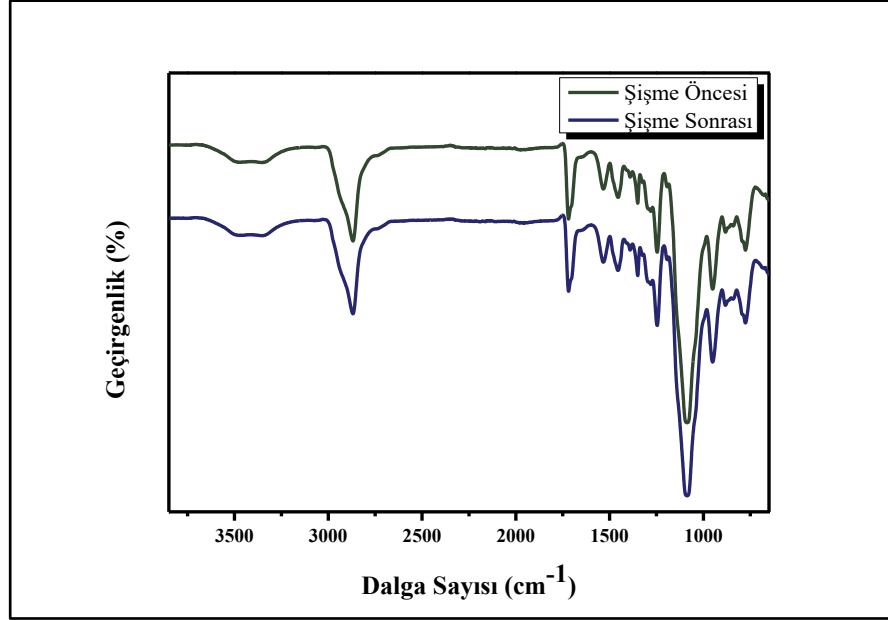
Şekil 5.72: MC 797-PE 797 jelinin DCM desorbsiyon grafiği.

MC 797-PE 797 jelin absorbladığı solventin %90'ini 35 dk'da hızlı bir şekilde geri bırakarak yeniden kullanıma hazır hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.72).



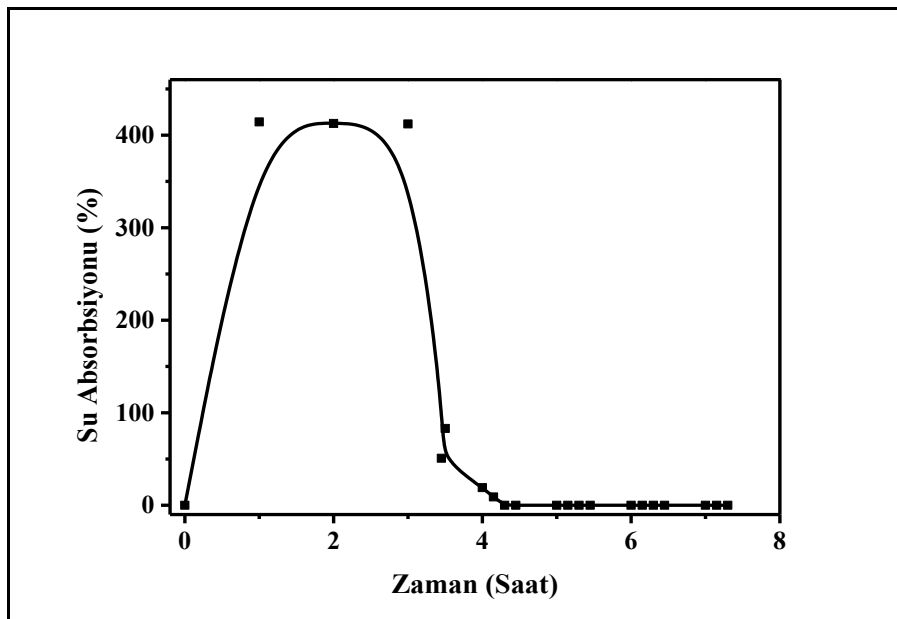
Şekil 5.73: MC 797 - PE 797 polimerinin yeniden kullanım testi.

Polimerin yeniden kullanım özelliğini tespit etmek için absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrar edilmiştir. Sorbentin absorpsiyon kapasitesi %1000'in üzerindedir. Sonuçlar incelendiğinde polimerin kapasitesindeki değişiminin %5'ten fazla olmadığı görülmektedir (Şekil 5.73).



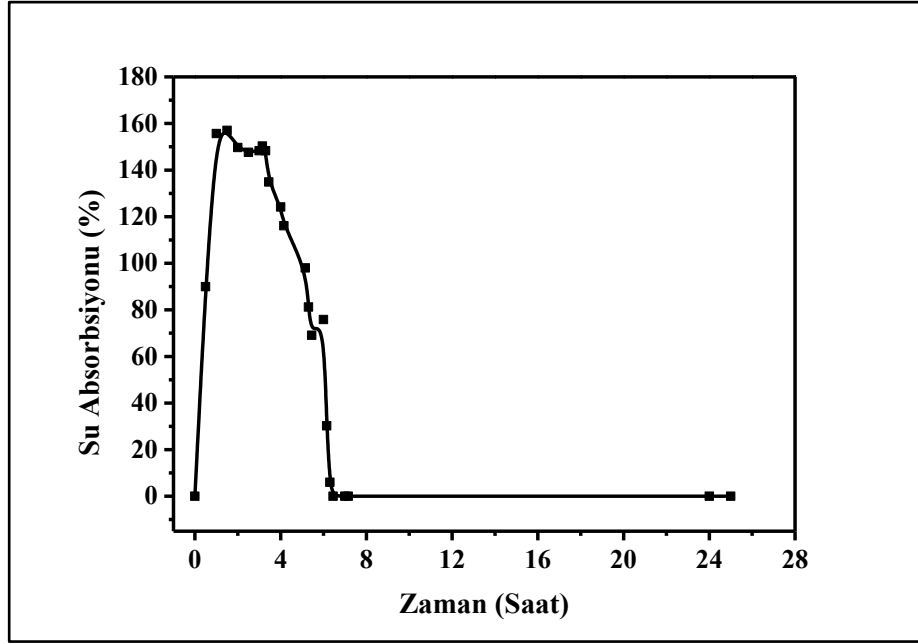
Şekil 5.74: Şişme öncesi ve sonrası MC 797-PE 797 polimerin FTIR spektrumları.

Yeniden kullanım öncesi ve sonrası olası yapısal değişim, FTIR ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda polimerin yapısında ve formunda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir (Şekil 5.74).



Şekil 5.75: MC 797-PE 797 polimerinin su absorpsiyon kinetiği.

Pentaeritritol etoksilat makromonomeri ile sentezlenen MC 797–PE 797 polimeri suda en yüksek kapasiteye ulaşan polimerdir (Şekil 5.75). Ancak sudaki dayanımı çok düşüktür. 3 saatten sonra kapasitesi hızlı bir şekilde düşerek bozunmaktadır. Etoksilat gruplarının hidrofilikliği ve makromonomer kullanımı ile çapraz bağ noktaları arasındaki mesafenin artması su difüzyonun kolaylaşmasına ve degradasyonun da hızlı bir şekilde gerçekleşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 5.76: MC 797–PE 797 polimerinin tuzlu su absorpsiyon kinetiği.

Elde edilen absorbentin tuzlu su kinetiği incelendiğinde saf suda olduğu gibi bozunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5. 76). Ayrıca absorpsiyon kapasitesi %60 oranında azalmıştır.

6. SONUÇLAR

6.1. Polimerlerin Yapısal Özelliklerinin Değerlendirilmesi

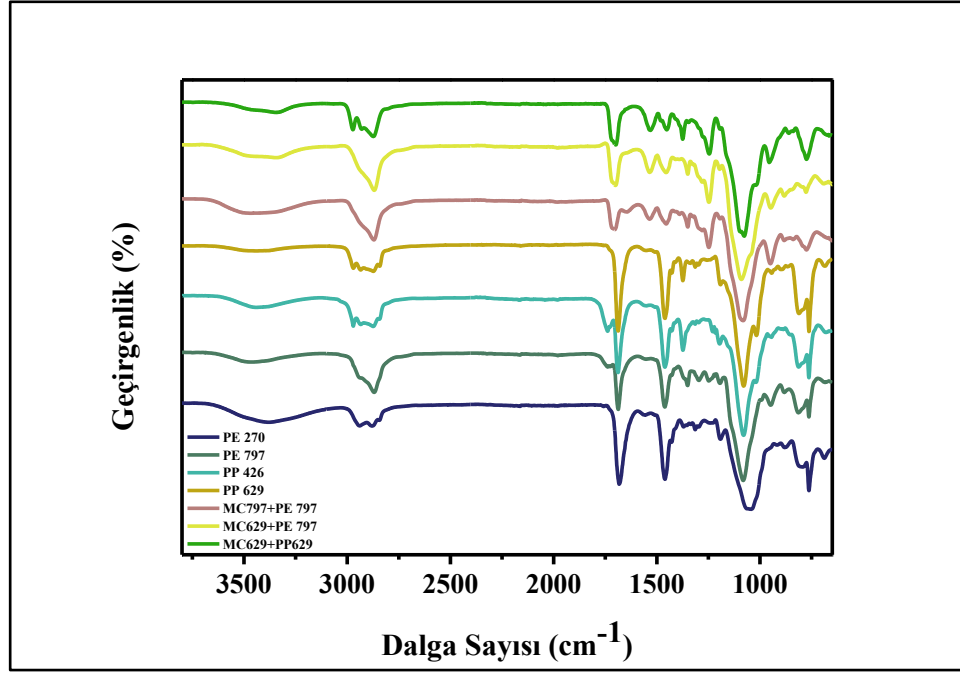
Yapılan bu tez çalışması kapsamında pentaeritritol esaslı monomerler ve çapraz bağlayıcılar kullanılarak farklı yapısal özellikler gösteren 7 farklı amfifilik jel sentezlenmiş, karakterizasyonu yapılmış ve absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Pentaeritritol etoksilat ve propoksilat monomerleri ile ICS çapraz bağlayıcısı ile sentezlenen amfifilik jellerin ICS'nin hidrofobik yapısından dolayı su dirençleri yüksek çıkmıştır.

Elde edilen tüm polimerlerin reaksiyon süreleri, çözünürlük fraksiyonları ve verimleri Tablo 6.1'de sunulmaktadır.

Tablo 6.1: Tüm polimerlerin sentez parametreleri.

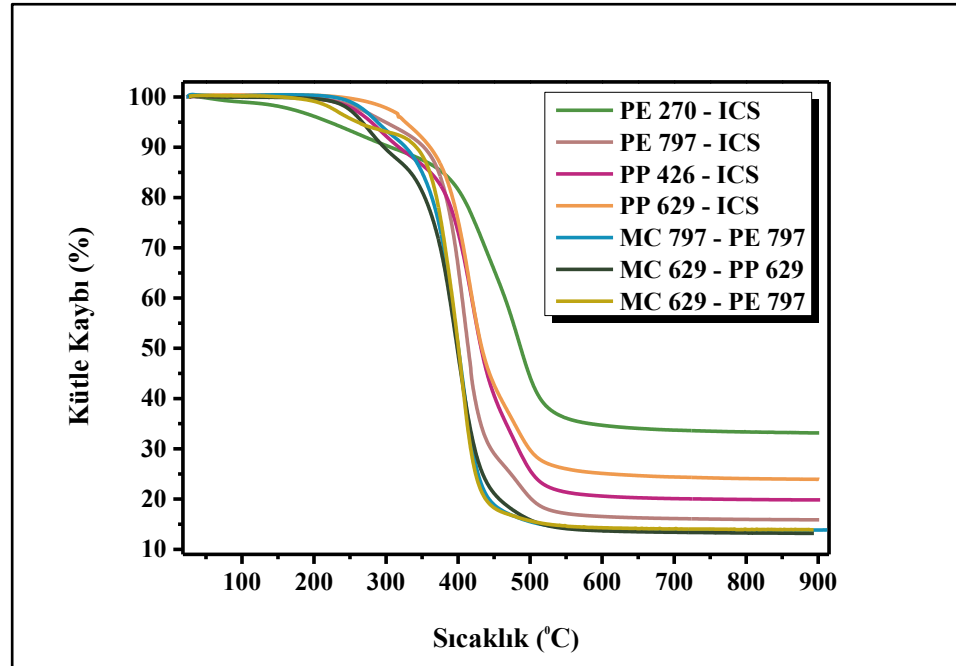
Sorbentler	Monomerler (g)		Reaksiyon Süresi	ÇF (%)	Verim (g)
	Hidroksi uçlu monomer	Çapraz Bağlayıcı			
PE 270-ICS	0.39	0.39	30 dk	27.8	0.55
PE 797-ICS	1.117	0.38	3 saat	17.35	0.75
PP 426-ICS	0.53	0.35	10 saat	11.5	0.42
PP 629-ICS	0.67	0.29	14-15 saat	2.02	0.40
MC 797 – PE 797	0.57	0.42	12-16 saat	21.30	0.75
MC 629 – PE 797	1,029	0,659	20-22 saat	13,23	0,62
MC 629 – PP 629	0,20	0,17	27-30 saat	15,33	0,63

Molekül ağırlığı arttıkça reaksiyon süresinin de arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kullanılan monomer ve çapraz bağlayıcı miktarının artması da reaksiyon süresini arttırmaktadır.



Şekil 6.1: Tüm polimerlerin FTIR analizlerinin kıyaslanması.

Sentezlenen polimerlerin toplu FTIR spektrumları incelendiğinde pentaeritritol etoksilat monomerlerini $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ yarımlarında propoksilat ve etoksilat gruplarının farklılıkları görülmektedir. Ayrıca C-H gerilmeleri, $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ arasında Si-O-H, $800\text{-}815\text{ cm}^{-1}$ arasında Si-O-CH gerilmeleri gözlenmektedir. Elde edilen bulgular ışığında hedeflenen polimerlerin polikondenzasyon ile sentezlendiği kanıtlanmaktadır (Şekil 6.1).

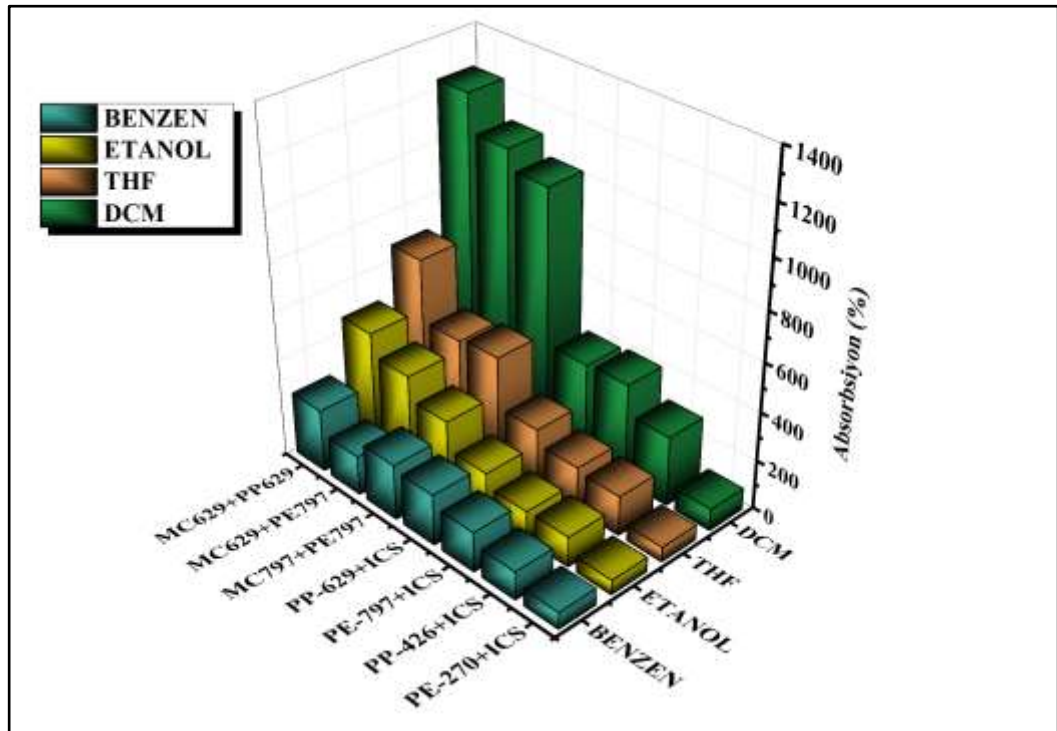


Şekil 6.2: Tüm polimerlerin TGA analizlerinin kıyaslanması.

Amfifilik jellerin termal davranışları incelendiğinde, termal dayanımlarının yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca moleküllerin çapraz bağ yoğunluğunun artması ile termal dayanımları artmıştır. Polimerlerin 500 °C’ de bozunma miktarlarına göre sıralaması; PE270- ICS> PP629- ICS > PP426- ICS> PE797- ICS> MC629- PP629 > MC629- PE797 > MC797- PE797 ve miktarı sırasıyla %40, %32.3, %30, %23, %17, %15 ve %14.8 şeklindedir (Şekil 6.2).

6.2. Polimerlerin Absorbsiyon Kapasitelerinin Değerlendirilmesi

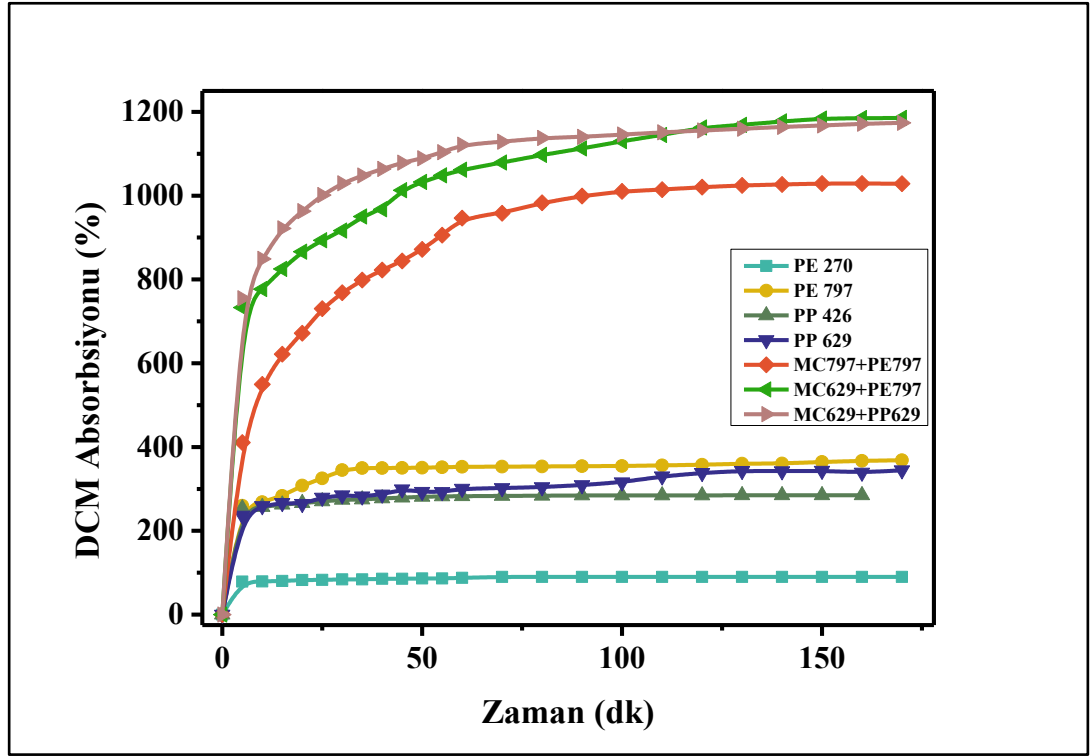
Yapılan bu tez çalışmasında tüm polimerlerin solvent absorblama kapasiteleri, solvent absorblama ve desorblama hızları gibi özellikleri kıyaslanmıştır. Elde edilen polimerlerin hidrofilik ve hidrofobik birimlerinin artması veya azalmasıyla amfifilik jellerde meydana gelen değişimler incelenmiştir.



Şekil 6.3: Sentezlenen polimerlerin solvent absorblama kapasiteleri.

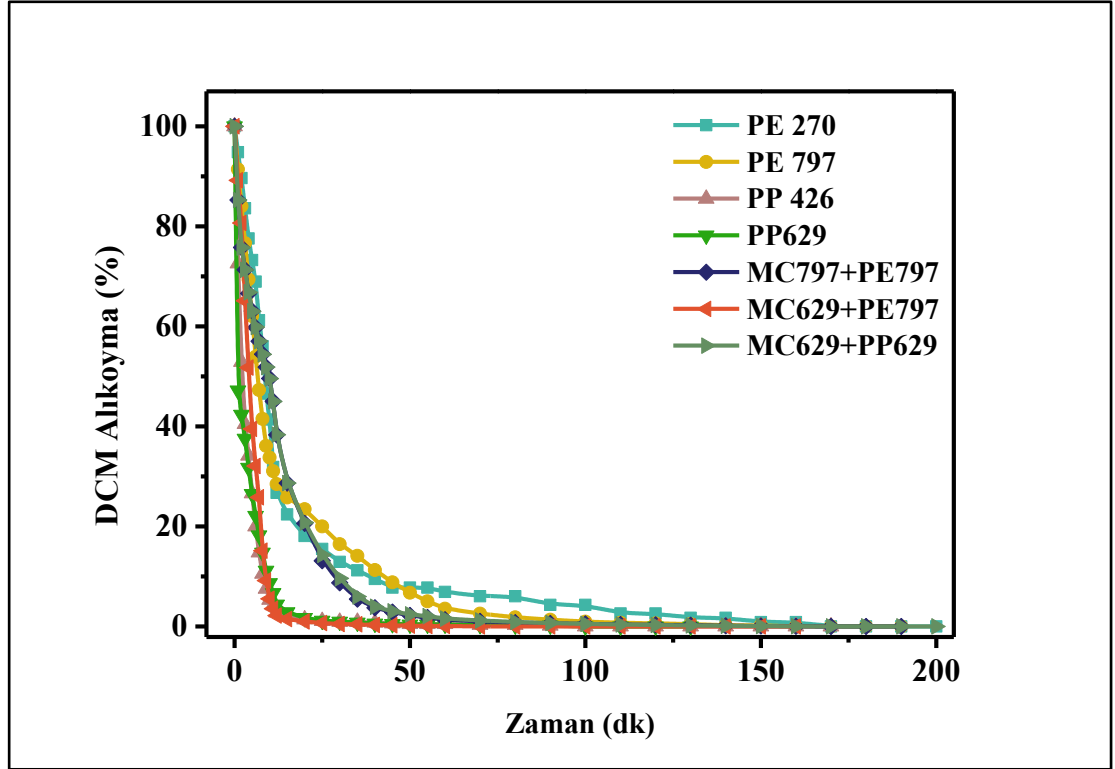
Tüm polimerlerin en yüksek absorbsiyon kapasitesine ulaştığı solventin DCM olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.3). DCM’den sonra sırasıyla THF, etanol ve benzen şeklinde devam etmektedir. En yüksek absorbsiyon kapasitesine sahip polimer ise MC

629–PP 629’dur. Yapısında bulunan propoksilat gruplarının oranı arttıkça apolar solventleri daha iyi absorbladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.4: Sentezlenen polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri.

Polimerlerin molekül ağırlığı ve çapraz bağ oranı arttıkça maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşma süresi artmaktadır (Şekil 6.4). Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan makromonomerlerin absorpsiyon kapasiteleri, ICS çapraz bağlayıcısı kullanılan polimerlere göre daha yüksektir. Tüm polimerlerin absorpsiyon kinetikleri incelendiğinde polimerlerin 1 saatten kısa bir sürede maksimum absorpsiyon kapasitelerine ulaştığı görülmektedir. Polimerlerin, özellikle makromonomerler ile sentezlenen ve yüksek absorpsiyon kapasitelerine çıkan polimerlerin çok kısa sürelerde dengeye ulaşması uygulama açısından büyük avantaj sağlamaktadır.



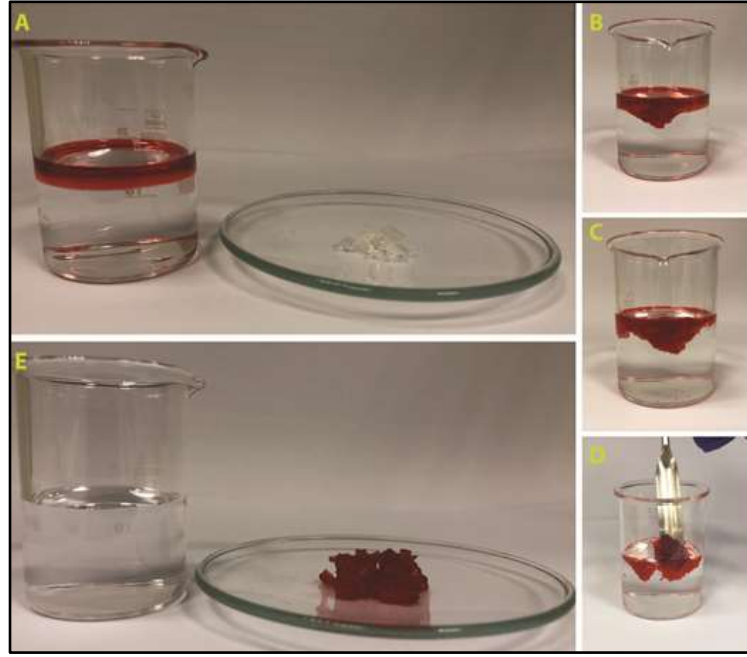
Şekil 6.5: Sentezlenen polimerlerin DCM alıkoyma kinetikleri.

Tüm sorbentlerin DCM alıkoyma kinetikleri incelenmiştir (Şekil 6.5).

Tüm polimerlerin absorbladıkları DCM'yi hızlı bir şekilde bıraktığı gözlemlenmiştir.

6.3 Amfifilik Jellerin Su Yüzeyinden Seçimli Olarak Solvent Absorbsiyonu

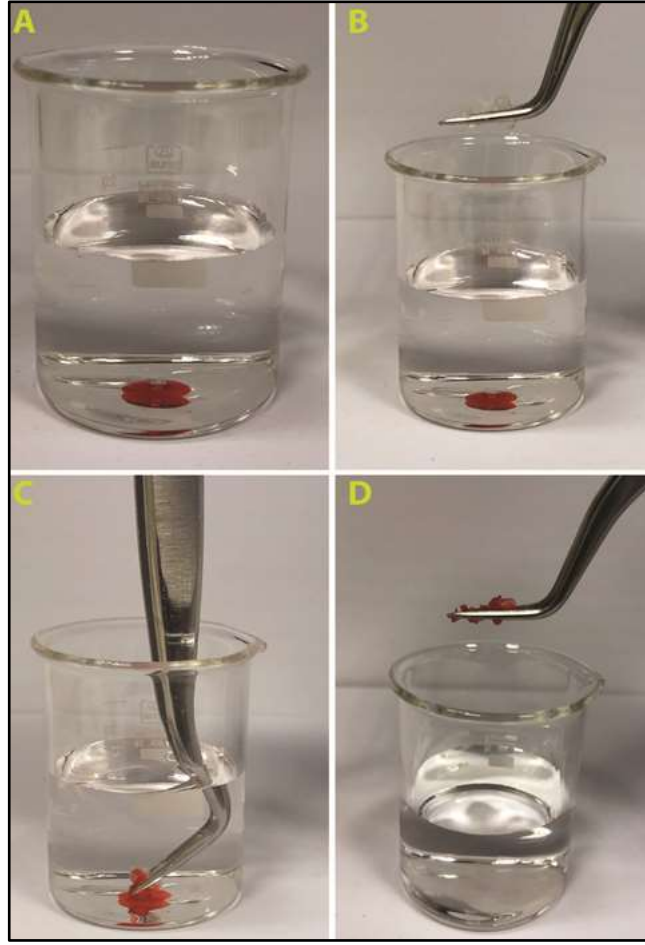
Şekil 6.6'da organik boya ile renklendirilmiş benzenin su fazından seçici olarak absorbsiyonuna ait görüntüler verilmiştir. Şekil incelendiğinde amfifilik jelin su yüzeyindeki benzeni kısa bir süre içinde etkin bir şekilde seçimli olarak absorblayabildiği görülmektedir. Ayrıca seçimli olarak benzeni absorblayan jelin, absorbsiyondan sonra da su yüzeyinde kalması ve kolay bir şekilde sudan uzaklaştırılabilmesi de uygulama açısından oldukça önemlidir.



Şekil 6.6: Amfifilik jelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen (organik boya ile renklendirilmiş) absorpsiyonuna ait görüntüler a) benzen-su karışımı ve kuru jel b) Jelin 30 sn'deki benzen absorpsiyonu c) Jelin 5 dakikadaki benzen absorpsiyonu d) Benzen absorblamış jelin yüzeyden alınması e) temizlenmiş su ve benzen absorblamış jel

6.4 Amfifilik Jellerin Su Dibinden Seçimli Olarak Solvent Absorpsiyonu

Şekil 6.7'de organik boya ile renklendirilmiş DCM'in su fazından seçimli olarak absorpsiyonu gösterilmektedir. Amfifilik jelin organik kirlilikleri su dibinden de seçimli absorbladığı ve sudan kolayca uzaklaştırılabildiği gözlenmiştir.



Şekil 6.7: Amfifilik jelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM (organik boya ile renklendirilmiş) absorpsiyonu. a) DCM-su karışımı. b) Kuru jel. c) Jelin dipteki DCM'ı absorblaması d) DCM absorplamış jelin sudan çıkarılması

Amfifilik sorbentlerin sudaki şişme ve bozunma davranışları incelendiğinde, PE797-MC 797 polimer sorbentinin suyu en fazla absorblayan polimer olduğu tespit edilmiştir. PE797-MC 797 polimer sorbentinin suda maksimum şişme kapasitesi %400'dür. PE 797-ICS ve PE 797-MC 629 polimer sorbentlerinin suda maksimum şişme kapasiteleri ise sırasıyla %120 ve %220 olarak bulundu. Beklendiği üzere, yüksek oranda hidrofilik birimler içeren PE797-MC797'nin diğer sorbentlere göre daha yüksek şişme davranışı gösterdiği tespit edildi. Ancak sentezlenen polimer sorbentlerin yapısında yer alan etoksilat birimlerinin çok yoğun olmasından dolayı, suda bozunabilmektedir. Pentaeritritol propoksilatın hidrofobik özelliği nedeniyle bu makromonomerden sentezlenen PP 629– MC 629 polimeri suyu “en az seven” polimer olarak bulundu.

Sonuç olarak bu tez kapsamında tasarlanan amfifilik jellerin yapısındaki monomerlerin oranları, moleköl ağırlıkları ve fonksiyonel grup sayıları değiştirilerek hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikteki çözücülerde uygulamaları incelenmiştir. Yapılan uygulamalar neticesinde elde edilen polimerlerin iyi birer absorbent özelliği taşıdığı görölmüştür. Hem hidrofilik hem hidrofobik özellikleri yapılarında taşımaları nedeniyle gerektiğinde birer hidrojel veya organojel olarak farklı uygulama alanlarında kullanılabilir olduğu görölmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Abdel-Raouf, M.E.-S., (2012), “Biodegradable Polyoxyethylenated Pentaerythritol Quaternary Esters as Oil Spill Dispersants”, *Tenside Surfactants Detergents*,49 (2), 114-123.
- [2] Ali, M.M., Stöver H.D.H., (2004), “Well-Defined Amphiphilic Thermosensitive Copolymers Based on Poly(ethylene glycol monomethacrylate) and Methyl Methacrylate Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization”, *Macromolecules*,37 (14), 5219-5227.
- [3] Alexandridis P., (1996), “Amphiphilic copolymers and their applications”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*,1 (4), 490-501.
- [4] Achilleos M., Krasia-Christoforou T., Patrickios C.S., (2007), “Amphiphilic Model Conetworks Based on Combinations of Methacrylate, Acrylate, and Styrenic Units: Synthesis by RAFT Radical Polymerization and Characterization of the Swelling Behavior”, *Macromolecules*,40 (15), 5575-5581.
- [5] Karadag K., Yati I., Bulbul Sonmez H., (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.
- [6] Ozan Aydin G., Bulbul Sonmez H., (2015), “Hydrophobic poly(alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup”, *Marine Pollution Bulletin*,96 (1–2), 155-164.
- [7] Vintiloiu A., Leroux J.-C., (2008), “Organogels and their use in drug delivery — A review”, *Journal of Controlled Release*,125 (3), 179-192.
- [8] Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R., (2016), “Polyurethane types, synthesis and applications - a review”, *RSC Advances*,6 (115), 114453-114482.
- [9] Thakur V.K., Kessler M.R., (2015), “Self-healing polymer nanocomposite materials: A review”, *Polymer*,69, 369-383.
- [10] Fishman A., Farrah M.E., Zhong J.-H., Paramanantham S., Carrera C., Lee-Ruff E., (2003), “Synthesis and Investigation of Novel Branched PEG-Based Soluble Polymer Supports”, *The Journal of Organic Chemistry*,68 (25), 9843-9846.
- [11] Zhao Y.-H., Zhu B.-K., Kong L., Xu Y.-Y., (2007), “Improving Hydrophilicity and Protein Resistance of Poly(vinylidene fluoride) Membranes by Blending with Amphiphilic Hyperbranched-Star Polymer”, *Langmuir*,23 (10), 5779-5786.

- [12] Bae K.H., Lee Y., Park T.G., (2007), "Oil-Encapsulating PEO-PPO-PEO/PEG Shell Cross-Linked Nanocapsules for Target-Specific Delivery of Paclitaxel", *Biomacromolecules*, 8 (2), 650-656.
- [13] Zhu J., (2010), "Bioactive modification of poly(ethylene glycol) hydrogels for tissue engineering", *Biomaterials*, 31 (17), 4639-4656.
- [14] Peng L., Liu T., Liu S., Han Y., Li X., Guang N., Sheng W., (2015), "Sol-gel transition of novel temperature responsive ABA triblock copolymer P(MEO2MA-co-HMAM)-b-PEG-b-P(MEO2MA-co-HMAM)", *Journal of Polymer Research*, 22 (7), 1-12.
- [15] Bossion A., Heifferon K.V., Meabe L., Zivic N., Taton D., Hedrick, J.L., Long T.E., Sardon H., (2019), "Opportunities for organocatalysis in polymer synthesis via step-growth methods", *Progress in Polymer Science*, 90, 164-210.
- [16] Park S.Y., Han D.K., Kim S.C., (2001), "Synthesis and Characterization of Star-Shaped PLLA-PEO Block Copolymers with Temperature-Sensitive Sol-Gel Transition Behavior", *Macromolecules*, 34 (26), 8821-8824.
- [17] Banerjee P., Weissleder R., Bogdanov A., (2006), "Linear Polyethyleneimine Grafted to a Hyperbranched Poly(ethylene glycol)-like Core: A Copolymer for Gene Delivery", *Bioconjugate Chemistry*, 17 (1), 125-131.
- [18] Polymeropoulos G., Zapsas G., Ntetsikas K., Bilalis P., Gnanou Y., Hadjichristidis N., (2017), "50th Anniversary Perspective: Polymers with Complex Architectures", *Macromolecules*, 50 (4), 1253-1290.
- [19] Ozan Aydin G., Bulbul Sonmez H., (2016), "Organic-inorganic hybrid gels for the selective absorption of oils from water", *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (12), 11695-11707.
- [20] Kizil S., Bulbul Sonmez H., (2016), "Investigation of organic solvent/oil sorption capabilities of phenylene-bridged cross-linked poly(alkoxysilane)s", *Journal of Polymer Research*, 23 (3), 1-10.
- [21] Kizil S., Bulbul Sonmez H., (2017), "Oil loving hydrophobic gels made from glycerol propoxylate: Efficient and reusable sorbents for oil spill clean-up", *Journal of Environmental Management*, 196, 330-339.
- [22] Osada Y., Ping Gong J., Tanaka Y., (2004), "Polymer Gels", *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44 (1), 87-112.
- [23] Singh T., Singhal R., (2012), "Poly(acrylic acid/acrylamide/sodium humate) superabsorbent hydrogels for metal ion/dye adsorption: Effect of sodium humate concentration", *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2), 1267-1283.

- [24] El-Ghazawy R.A.M., Farag R.K., Elsaed S.M., Abde-Halim E.-D.A., Yossef M.A., Toyor W.E., (2014), "Castor Oil Based Organogels: I. Synthesis, Swelling, and Network Parameters", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35 (3), 350-357.
- [25] Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Marandi G.B., Bouhendi H., (2011), "Alcohophilic gels: Polymeric organogels composing carboxylic and sulfonic acid groups", *Journal of Applied Polymer Science*, 120 (6), 3350-3356.
- [26] Wrede M., Ganza V., Bucher J., Straub B.F., (2012), "Polyelectrolyte Gels Comprising a Lipophilic, Cost-Effective Aluminate as Fluorine-Free Absorbents for Chlorinated Hydrocarbons and Diesel Fuel", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (7), 3453-3458.
- [27] Ni M., Zhang N., Xia W., Wu X., Yao C., Liu X., Hu X.-Y., Lin C., Wang L., (2016), "Dramatically Promoted Swelling of a Hydrogel by Pillar[6]arene–Ferrocene Complexation with Multistimuli Responsiveness", *Journal of the American Chemical Society*, 138 (20), 6643-6649.
- [28] Roy S.G., Haldar U., De P., (2014), "Remarkable Swelling Capability of Amino Acid Based Cross-Linked Polymer Networks in Organic and Aqueous Medium", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (6), 4233-4241.
- [29] Erdödi G., Iván B., (2004), "Novel Amphiphilic Conetworks Composed of Telechelic Poly(ethylene oxide) and Three-Arm Star Polyisobutylene", *Chemistry of Materials*, 16 (6), 959-962.
- [30] Karikari A.S., Williams S.R., Heisey C.L., Rawlett A.M., Long T.E., (2006), "Porous Thin Films Based on Photo-Cross-Linked Star-Shaped Poly(d,l-lactide)s", *Langmuir*, 22 (23), 9687-9693.
- [31] Fan L., Chen H., Hao Z., Tan Z., (2012), "Synthesis of crosslinked poly(butyl methacrylate-co-pentaerythritol triacrylate) gel by single electron transfer-living radical polymerization and its oil-absorbing properties", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50 (23), 4871-4878.
- [32] Jiang F., Hsieh Y.-L., (2014), "Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (18), 6337-6342.
- [33] Ichimura A., Wada H., Kitagawa T., (1991), "A SOLVENT-INDEPENDENT REFERENCE POTENTIAL IN NONAQUEOUS SOLVENTS", *Analytical Sciences*, 7 (Supple), 1711-1714.
- [34] Yati I., Ozan Aydin G., Bulbul Sonmez H., (2016), "Cross-linked poly(tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill", *Journal of Hazardous Materials*, 309, 210-218.
- [35] Kizil S., Sonmez H.B., (2019), "3-Arm PEG Based Amphiphilic Polymer Sorbents for Polar and Non-Polar Liquids", *Macromolecular Research*, 27 (11), 1110-1116.

- [36] Atta A.M., (2002), "Swelling behaviors of polyelectrolyte hydrogels containing sulfonate groups", *Polymers for Advanced Technologies*,13 (8), 567-576.
- [37] 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.
- [38] Xu N., Xiao C., (2009), "A Novel Absorptive Functional Fiber Copolymerized by Butyl Methacrylate with Hydroxyethyl Methacrylate: Preparation and Characterization", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*,49 (1), 95-103.
- [39] Yati I., Aydin G.O., Sonmez H.B., (2013), "Organic solvent absorbents based on linear diol", *Polymer Engineering & Science*,53 (10), 2102-2108.

ÖZGEÇMİŞ

Doğukan KANDEMİR 1989 yılında İstanbul Üsküdar'da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Kadıköy'de tamamladı. 2008 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden 2010 yılında yatay geçiş yapmıştır. 2010-2013 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünden lisans mezunu olmuştur. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans çalışmalarına başladı. 2017 yılında özel bir şirkette iş hayatına başlamış ve ar-ge biriminde hala çalışmaya devam etmektedir. Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ ile başladığı yüksek lisans çalışmasında Pentaeritritol bazlı çapraz bağlı amfifilik jellerin sentezleri, karakterizasyonları ve uygulamaları üzerine yapmıştır.