



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FENİL PROPANOİD VE TERPENOİD KARIŞIMLARININ  
JEL EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASININ  
İNCELENMESİ**

**Ümit KAYMAN**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman**

**Doç. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ**

**Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ (Y. Danışman)**

**Ocak, 2013**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FENİL PROPANOİD VE TERPENOİD KARIŞIMLARININ  
JEL EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASININ  
İNCELENMESİ**

**Ümit KAYMAN**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman**

**Doç. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ**

**Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ (Y. Danışman)**

**Ocak, 2013**

**İSTANBUL**

2601090347 numaralı Ümit KAYMAN tarafından hazırlanan bu çalışma 30/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

  
Doç. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Umur DRAMUR  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. İsmail İNCİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. Mehmet BİLGİN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 24910 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilmi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Doç. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ'ye göstermiş olduğu hoşgörü ve sabrından dolayı en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamda kendisiyle çalışma fırsatı vermiş ve gerek jellerin sentez aşamasında gerekse tezin hazırlanmasında hiçbir zaman desteğini esirgememiş saygı değer hocam Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Temel işlemler ve Termodinamik Anabilim Dalında çalışma imkanı sağlayan Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr. Umur Dramur ve Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. İsmail KIRBAŞLAR, Arş. Gör. Dr. Aslı GÖK ve diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmadaki TGA analizlerimde yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Melike YILDIRAN'a, tez çalışmamın hazırlanması ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgememiş değerli meslektaşım Yük. Kimyager Hatice Gonca YALÇIN'a ve çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini hiçbir zaman esirgememiş babam Muzaffer KAYMAN ve annem Gülnur KAYMAN'a ve her zaman örnek aldığım ablam Yük. Kimya Müh. Esin KAYMAN ÖZTÜRK'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

**Ocak, 2013**

**Ümit KAYMAN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VIII
SEMBOL LİSTESİ.....	IX
KISALTMA LİSTESİ.....	X
ÖZET.....	XI
SUMMARY.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. POLİMERLER.....	3
2.1.1. Polimerlerin Özellikleri.....	3
2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.1.2.1. Kaynaklarına Göre.....	4
2.1.2.2. Monomer Türlerine Göre.....	4
2.1.2.3. Zincir Yapılarına Göre.....	4
2.1.2.4. Organik veya Anorganik Yapıda Olmalarına Göre.....	5
2.1.2.5. Zincirlerin Fiziksel Biçimlerine Göre.....	5
2.1.2.6. Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa Göre.....	6
2.1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	6
2.1.3.1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerizasyonu.....	6
2.1.3.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	7
2.1.4. Jeller.....	10
2.1.5. Uyarıya Duyarlı Jeller.....	11
2.1.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller.....	11
2.1.5.2. pH 'a Duyarlı Jeller.....	12
2.1.5.3. Diğer Uyarıya Duyarlı Jeller.....	12
2.1.6. Çapraz Bağlanma.....	14
2.1.7. Polimerlerin Çözünürlüğü.....	15
2.1.8. Jellerde Faz Geçişi ve Jellerin Şişme Davranışları.....	16
2.1.8.1. Şişme Denge Değerlerinin (ŞDD) Belirlenmesi.....	17
2.1.9. Jellerin Difüzyon Mekanizması.....	17
2.1.10. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi.....	18

2.1.10.1. Kuvvet Denklemi (Power Law) .....	19
2.1.10.1. I.Dereceden Kinetik Model .....	19
2.1.10.2. II.Dereceden Kinetik Model .....	20
2.1.11. Akıllı Jellerin Kullanım Alanları.....	21
<b>2.2. UÇUCU YAĞLAR .....</b>	<b>22</b>
2.2.1. Terpenler .....	23
2.2.1.1. Monoterpenler.....	24
2.2.2. Fenil Propanoidler .....	25
2.2.3. Uçucu Yağların Bileşenlerine Ayrılması.....	25
2.2.3. Uçucu Yağların Eldesi.....	25
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. KİMYASAL MALZEMELER.....</b>	<b>27</b>
3.1.1. Linalol.....	27
3.1.2. Metil Öjenol.....	27
3.1.3. Limonen.....	28
3.1.4. Metil Kavikol.....	28
3.1.5. Etanol.....	29
3.1.6. N-vinilkaprolaktam (VK).....	29
3.1.7. Dodesil Metakrilat (DDMA) .....	29
3.1.8. Azobisizobutironitril (AIBN) .....	29
3.1.9. Trietilen Glikol Dimetakrilat (TEGDMA) .....	30
<b>3.2. CİHAZLAR.....</b>	<b>30</b>
3.2.1. Hassas Terazî .....	30
3.2.2. Kumpas.....	30
3.2.3. Su Banyosu .....	30
3.2.4. Termogravimetri Cihazı (TGA) .....	30
3.2.5. Gaz Kromatografisi (GC) .....	31
3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) .....	31
<b>3.3. YÖNTEM .....</b>	<b>31</b>
3.3.1. Poli(N-vinilkaprolaktam-ko-dodesil metakrilat) [P(Vk-ko-DDMA)] jellerinin sentezi. 31	
3.3.2. Poli(dodesil metakrilat) [P(DDMA)] esaslı jellerinin sentezi .....	33
3.3.3. Sentezlenen Jel Çeşitleri ve Oranları .....	33
3.3.4. İkili Karışımların Jel Ekstraksiyon İle Ayrılması .....	34
3.3.5. Gaz Kromatografi Cihazı İle Komponentlerin Analizi .....	36
<b>4.BULGULAR .....</b>	<b>38</b>
4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ.....	38
4.2. JELLERİN ŞİŞME DENGE DEĞERLERİ.....	40

4.2.1. Tartım Sonuçları ile Şişme Denge Değerinin (ŞDD) Hesaplanması .....	40
4.2.2. Gc Analizi Sonuçlarıyla Jelde Absorplanan Bileşim Miktarının Bulunması .....	53
4.2.3. Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması .....	56
4.2.4. Şişme Kinetiğinin İncelenmesi, Kinetik Modeller.....	61
4.2.4.1. Kuvvet Denklemi (Power Law) .....	61
4.2.4.2. I. Dereceden Kinetik Model .....	67
4.2.4.3. II. Dereceden Kinetik Model .....	72
4.2.5 Dağılma Katsayısının Hesaplanması.....	77
4.3. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) .....	77
4.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM).....	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	83
KAYNAKLAR .....	87
ÖZGEÇMİŞ .....	91



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Fick difüzyon prosesi ile lineer regresyon grafiği yardımıyla efektif difüzyon sabitinin bulunması.....	18
Şekil 2.2	: Zincir monoterpenlerin oksijen türevleri .....	24
Şekil 2.3	: Tek halkalı monoterpenler (monosiklik).....	25
Şekil 3.1	: Linalol .....	27
Şekil 3.2	: Metil Öjenol .....	28
Şekil 3.3	: Limonen .....	28
Şekil 3.4	: Metil Kavikol .....	28
Şekil 3.5	: N-vinilkaprolaktam (VK).....	29
Şekil 3.6	: Dodesil Metakrilat (DDMA).....	29
Şekil 3.7	: Azobisizobutironitril (AIBN).....	30
Şekil 3.8	: Trietilen Glikol Dimetakrilat (TEGDMA).....	30
Şekil 3.9	: P(VK-ko-DDMA) jellerinin sentez basamakları .....	32
Şekil 3.10	: VC60DMA40 Jellerinin ŞDD ölçülmesi basamakları .....	36
Şekil 4.1	: Sentezlenen jel çeşitleri.....	38
Şekil 4.2	: Sentezlenen jellerin kumpas ile çaplarının ölçülmesi .....	38
Şekil 4.3	: Çeşitli çözücü içindeki jeller .....	39
Şekil 4.4	: VC60DMA40 jellerinin ŞDD zamanla ölçülmesi.....	39
Şekil 4.5	: Dengeye gelmiş VC60DMA40 jel örneği.....	39
Şekil 4.6	: %100 linalol çözeltisindeki jele ait $t - M_t$ grafiği .....	42
Şekil 4.7	: %100 metil öjenol çözeltisindeki jele ait $t - M_t$ grafiği .....	44
Şekil 4.8	: %10 linalol - %90 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_t$ grafiği ....	46
Şekil 4.9	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_t$ grafiği ....	48
Şekil 4.10	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_t$ grafiği ....	50
Şekil 4.11	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_t$ grafiği ....	52
Şekil 4.12	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_{t1}, t - M_{t2}$ grafiği .....	54
Şekil 4.13	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_{t1}, t - M_{t2}$ grafiği .....	54
Şekil 4.14	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımındaki jele ait $t - M_{t1}, t - M_{t2}$ grafiği .....	55
Şekil 4.15	: %100 linalol karışımına ait $(M_t/M_\infty) - t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi) .....	56
Şekil 4.16	: %100 metil öjenol karışımına ait $(M_t/M_\infty) - t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi) ...	57
Şekil 4.17	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $(M_{t1}/M_\infty) - t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi) .....	57
Şekil 4.18	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $(M_{t2}/M_\infty) - t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi) .....	58
Şekil 4.19	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $(M_{t1}/M_\infty) - t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi) .....	58
Şekil 4.20	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $(M_{t2}/M_\infty) - t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi) .....	59

<b>Şekil 4.21</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $(M_{t1}/M_{\infty}) \cdot t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi).....	<b>59</b>
<b>Şekil 4.22</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $(M_{t2}/M_{\infty}) \cdot t^{0.5}$ grafiği (%60 Öncesi).....	<b>60</b>
<b>Şekil 4.23</b>	: %100 linalol karışımına ait $\ln(M_t/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>62</b>
<b>Şekil 4.24</b>	: %100 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_t/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>62</b>
<b>Şekil 4.25</b>	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{t1}/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.26</b>	: % 25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{t2}/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.27</b>	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{t1}/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>64</b>
<b>Şekil 4.28</b>	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{t2}/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>64</b>
<b>Şekil 4.29</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{t1}/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>65</b>
<b>Şekil 4.30</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{t2}/M_{\infty}) - \ln t$ grafiği .....	<b>65</b>
<b>Şekil 4.31</b>	: %100 linalol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_t) - t$ grafiği .....	<b>67</b>
<b>Şekil 4.32</b>	: %100 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_t) - t$ grafiği .....	<b>68</b>
<b>Şekil 4.33</b>	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t1}) - t$ grafiği .....	<b>68</b>
<b>Şekil 4.34</b>	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2}) - t$ grafiği .....	<b>69</b>
<b>Şekil 4.35</b>	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t1}) - t$ grafiği .....	<b>69</b>
<b>Şekil 4.36</b>	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2}) - t$ grafiği .....	<b>70</b>
<b>Şekil 4.37</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t1}) - t$ grafiği .....	<b>70</b>
<b>Şekil 4.38</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2}) - t$ grafiği .....	<b>71</b>
<b>Şekil 4.39</b>	: %100 linalol karışımına ait $(t/M_t) - t$ grafiği .....	<b>72</b>
<b>Şekil 4.40</b>	: %100 metil Öjenol karışımına ait $(t/M_t) - t$ grafiği .....	<b>73</b>
<b>Şekil 4.41</b>	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $(t/M_{t1}) - t$ grafiği grafiği .....	<b>73</b>
<b>Şekil 4.42</b>	: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait $(t/M_{t2}) - t$ grafiği grafiği .....	<b>74</b>
<b>Şekil 4.43</b>	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $(t/M_{t1}) - t$ grafiği grafiği .....	<b>74</b>
<b>Şekil 4.44</b>	: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait $(t/M_{t2}) - t$ grafiği grafiği .....	<b>75</b>
<b>Şekil 4.45</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $(t/M_{t1}) - t$ grafiği grafiği .....	<b>75</b>
<b>Şekil 4.46</b>	: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait $(t/M_{t2}) - t$ grafiği grafiği .....	<b>76</b>
<b>Şekil 4.47</b>	: Sentezlenen jellere ait TGA sonuçları.....	<b>78</b>
<b>Şekil 4.48</b>	: Sentezlenen PDMA jeline ait SEM sonuçları .....	<b>80</b>
<b>Şekil 4.49</b>	: Sentezlenen VC20DMA80 jeline ait SEM sonuçları.....	<b>80</b>

<b>Şekil 4.50:</b> Sentezlenen VC40DMA60 jeline ait SEM sonuçları .....	<b>81</b>
<b>Şekil 4.51:</b> Sentezlenen VC60DMA40 jeline ait SEM sonuçları .....	<b>81</b>
<b>Şekil 4.52:</b> Sentezlenen VC80DMA20 jeline ait SEM sonuçları .....	<b>82</b>
<b>Şekil 5.1:</b> VC60DMA40 jeli içeren çeşitli oranlarda linalol–metil öjenol içeren çözeltilerinin $M_t$ -t grafiği .....	<b>84</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	: pH-duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler.....	12
<b>Tablo 2.2</b>	: Bazı bitki türlerine ait etkin madde türleri ve uçucu yağ miktarları [50,51] .....	22
<b>Tablo 3.1</b>	: Sentezlenen P(VK-ko-DDMA) jel çeşitleri ve bileşenleri.....	33
<b>Tablo 3.2</b>	: Sentezlenen jellerin fiziksel özellikleri .....	34
<b>Tablo 3.3</b>	: Linalol ve metil öjenol Bileşen Oranları .....	35
<b>Tablo 4.1</b>	: VC60DMA40 jellerinin linalol - metil öjenol içeren karışımlarındaki kuru jel ( $W_0$ ) ve dengedeye ulaşmış halinin değerleri ( $W$ ) .....	40
<b>Tablo 4.2</b>	: VC60DMA40 jelinin %100 linalol içeren çözeltisi için ŞDD.....	41
<b>Tablo 4.3</b>	: VC60DMA40 jelinin %100 metil öjenol içeren çözeltisi için ŞDD .....	43
<b>Tablo 4.4</b>	: VC60DMA40 jelinin %10 linalol - %90 metil öjenol içeren karışımları için ŞDD.....	45
<b>Tablo 4.5</b>	: VC60DMA40 jelinin %25 linalol - %75 metil öjenol içeren karışımları için ŞDD.....	47
<b>Tablo 4.6</b>	: VC60DMA40 jelinin %50 linalol - %50 metil öjenol içeren karışımları için ŞDD.....	49
<b>Tablo 4.7</b>	: VC60DMA40 jelinin %75 linalol - % 25 metil öjenol içeren karışımları için.....	51
<b>Tablo 4.8</b>	: Saf metil kavikol içeren çözeltilerdeki çeşitli jellerin ŞDD.....	52
<b>Tablo 4.9</b>	: Saf linalol içeren çözeltilerdeki çeşitli jellerin ŞDD.....	52
<b>Tablo 4.10</b>	: Saf metil öjenol çözeltisindeki VC20DMA80 jelinin ŞDD.....	53
<b>Tablo 4.11</b>	: Saf limonen içeren çözeltilerdeki çeşitli jellerin ŞDD.....	53
<b>Tablo 4.12</b>	: Karışımlardaki VC60DMA40 jellerine ait difüzyon katsayıları.....	60
<b>Tablo 4.13</b>	: Jel türlerinin saf terpenoid çözeltileri içindeki difüzyon katsayıları .....	61
<b>Tablo 4.14</b>	: VC60DMA40 jelleri içeren karışımlara ait k ve n değerleri ( <i>Power Law</i> ).....	66
<b>Tablo 4.15</b>	: Jellerin I. dereceden kinetik modele göre $k_1$ değerleri.....	71
<b>Tablo 4.16</b>	: Jellerin II. dereceden kinetik modele göre $k_2$ değerleri.....	76
<b>Tablo 4.17</b>	: Jel ve solventte bulunan komponent fraksiyonları.....	77
<b>Tablo 4.18</b>	: Dağılma katsayısı ve Seçimlilik değerleri.....	77
<b>Tablo 4.19</b>	: Farklı sıcaklıklarda jellerin ağırlık kaybı yüzdeleri .....	78

## SEMBOL LİSTESİ

<b>k</b>	: Kuvvet Denklemi için şişme kinetiği parametresi
<b>k<sub>1</sub></b>	: I. Dereceden kinetik model parametresi
<b>k<sub>2</sub></b>	: II. Dereceden kinetik model parametresi
<b>k<sub>d</sub></b>	: Başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabiti
<b>k<sub>i</sub></b>	: Başlama basamağı hız sabiti
<b>k<sub>p</sub></b>	: Büyüme basamağının hız sabiti
<b>k<sub>b</sub></b>	: Sonlanma basamağının hız sabiti
<b>n</b>	: Şişme kinetiği parametresi
<b>M<sub>t</sub></b>	: Birim kuru jel başına t anında absorplanan çözücü miktarı
<b>M<sub>t1</sub></b>	: Birim kuru jelin absorpladığı t anındaki linalol miktarı
<b>M<sub>t2</sub></b>	: Birim kuru jelin absorpladığı t anındaki metil öjenol miktarı
<b>M<sub>∞</sub></b>	: Dengede birim kuru jel başına absorplanan çözücü miktarı
<b>D</b>	: Jel içindeki solventin efektif difüzyon katsayısı
<b>D<sub>1</sub></b>	: Jel içine linalol bileşeninin efektif difüzyon katsayısı
<b>D<sub>2</sub></b>	: Jel içine metil öjenol bileşeninin efektif difüzyon katsayısı
<b>d</b>	: Dağılma katsayısı
<b>d<sub>1</sub></b>	: Linalol bileşeni için dağılma katsayısı
<b>d<sub>2</sub></b>	: Metil öjenol bileşeni için dağılma katsayısı
<b>R</b>	: Korelasyon sayısı
<b>S<sub>1</sub></b>	: Linalol bileşenine göre seçimlilik
<b>S<sub>2</sub></b>	: Metil öjenol bileşenine göre seçimlilik
<b>L</b>	: Jelin başlangıçtaki (t=0 anındaki) kalınlığı
<b>π</b>	: pi sayısı
<b>W</b>	: Şişmiş jelin ağırlığı (g)
<b>W<sub>0</sub></b>	: Kuru jelin ağırlığı (g)
<b>t</b>	: Zaman (h)
<b>Δμ<sub>top</sub></b>	: Kimyasal potansiyelin toplam değişimi
<b>Δμ<sub>mix</sub></b>	: Termodinamik şişme kuvveti
<b>Δμ<sub>el</sub></b>	: Geri çekme kuvveti

## KISALTMA LİSTESİ

<b>AIBN</b>	: Azobisisobutironitril
<b>DDMA</b>	: Dodesil metakrilat
<b>LCST</b>	: Alt kritik çözelti sıcaklığı
<b>Lin</b>	: Linalol
<b>MEu</b>	: Metil Öjenol
<b>PAAm</b>	: Poli(akrilamid)
<b>PAA</b>	: Poli(akrilikasit)
<b>PDDMA</b>	: Poli(dodesilmetakrilat)
<b>P(NIPAAm-ko-HEMA)</b>	: Poli(N-izopropilakrilamid-ko-hidroksietilmetakrilat)
<b>PVK</b>	: Poli(N-vinilkaprolaktam)
<b>P(VK-ko-DDMA)</b>	: Poli(N-vinilkaprolaktam-ko-dodesilmetakrilat)
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>ŞDD</b>	: Şişme denge değeri
<b>TEGDMA</b>	: Trietilen glikol dimetakrilat
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetrik Analiz
<b>UCST</b>	: Üst kritik çözelti sıcaklığı
<b>VK</b>	: N-vinilkaprolaktam

## ÖZET

### FENİL PROPANOİD VE TERPENOİD KARIŞIMLARININ JEL EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASININ İNCELENMESİ

Uçucu yağ bileşenleri genellikle fenil propanoid ve terpenoid olmak üzere iki temel gruba ayrılırlar. Bu çalışmada fenil propanoid ve terpenoidlerden oluşan homojen karışımların jel ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılması incelenmiştir.

N-vinilkaprolaktam ve dodesil metakrilat monomerlerinden çeşitli oranlarda kullanılarak kopolimerler sentezlenmiştir. Bu sentezlenen jellerin şişme davranışları farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış linalol ve metil öjenol ikili karışımlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler sonucunda, sentezlenen jelin linalolde metil öjenole kıyasla daha çok şiştiği, ayrıca farklı kompozisyonlarda sentezlenen poli(vinil kaprolaktam-ko-dodesil metakrilat) jellerinden %60 vinil kaprolaktam ve %40 dodesil metakrilat kompozisyonuna sahip jelin, diğer kompozisyonlardaki jellere kıyasla daha çok şişme değerleri verdiği saptanmıştır. Bu nedenle deneylerde VC60DMA40 kodlu jel kullanılmıştır.

Ayrıca jellerin limonende ve metil kavikoldeki şişme denge değerleri de elde edilmiştir. Linalol-metil öjenol karışımlarındaki toplam şişme değerleri ağırlıkça elde edilmiş, karışımlardaki her bir bileşene ait şişme değerleri ise gaz kromatografisi analizi sonucu kütle balansı yardımı ile bulunmuştur. Bulunan bu deneysel veriler yardımı ile jellerin seçimliliği ortaya çıkarılmıştır.

Deneysel verilerin ampirik bağıntılar yardımı ile korelasyonu da yapılmış, şişme kinetiği verilerinin kuvvet denklemi, birinci ve ikinci dereceden şişme model denklemlerine uyup uymadığı gösterilmiştir. Ayrıca, bileşenlerin jel içine difüzyonunda, difüzyon mekanizmasının Fick kanununa uyup uymadığı irdelenmiştir.

Elde edilen veriler doğrultusunda, sentezlenen jeller linalolde metil öjenole kıyasla daha çok şişmesine rağmen, jellerin seçimliliğinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonucun da dodesil metakrilattan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sentezlenen bu jellerin yapısal ve termal (SEM ve TGA) karakterizasyonu ile jellerin özellikleri aydınlatılmıştır. Bu sonuçlara göre de deneylerde kullanılan jelin gözenek yapısının şişme değerleri ile uyduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** jel ekstraksiyonu, terpenoid karışımları, ayırma

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF SEPARATION OF PHENYL PROPANOID AND TERPENOID MIXTURES BY GEL EXTRACTION

Essential oils generally consist of two basic classes such as phenyl propanoid and terpenoid. In this study, the separation of phenyl propanoid and terpenoid binary mixtures by gel extraction was investigated.

Gels containing N-vinyl caprolactam and dodecyl methacrylate monomers in different compositions were synthesized. Swelling behaviors of these gels were investigated for linalool and methyl eugenol binary mixtures. As a result of experimental studies, it was seen that the swelling values of synthesized gels in linalool were higher than that in methyl eugenol. The synthesized gels with %60 vinyl caprolactam and %40 dodecyl methacrylate gave higher swelling values (ESV) than the other gels. This was the reason why gels with VC60DMA40 is used.

In addition swelling equilibrium values in limonene and methyl chavicol were also determined. Total swelling values in linalool-methyl eugenol mixtures were obtained gravimetrically, and swelling values for each component in the mixtures were calculated using gas chromatography analysis and mass balances. By using these experimental results, selectivity of gels were calculated.

Experimental data were correlated using empirical and semi-empirical equations, and it was exhibited whether the experimental swelling values fitted power-law matches the 1<sup>st</sup> degree and 2<sup>nd</sup> degree equations or not. In addition, it was investigated whether the components in gel diffusion correspond to the Fickian and/or non-Fickian diffusion mechanisms or not.

Due to the data obtained from experimental studies, despite higher swelling values in linalool, the selectivity of the gels were lower than methyl eugenol. This result was attributed to dodecyl methacrylate.

The properties of synthesized gels were obtained by structural and thermal characterizations (SEM and TGA). It was concluded that the pore structure of synthesized gels were compatible with the experimental swelling results.

**Keywords:** gel extraction, terpenoid mixtures, separation



## 1. GİRİŞ

Uçucu yağlar, aromatik bitkilerden elde edilen kendine has koku, tat, renk ve görünümüleri olan uçucu özelliğe sahip yağlardır. Uçucu yağlar ya bitkinin belirli organlarında örneğin taç yaprak, meyve, kabuk, meyve sapı, odunsu doku gibi ya da belirli dokularında bulunabilirler. Oda sıcaklığında genellikle sıvı haldedirler.

Terpenler kabuk yağının %50-95'lik kısmını oluşturur. Örneğin; fesleğen bitkisi, linalol, metil öjenol ve metil kavikol içerir. Portakal limonen, anason ve rezene ise önemli miktarda anetol ve metil kavikol içerir.

Terpenlerin oksitlenmesi sonucu oluşan terpenoidler, uçucu yağa kendine has kokusunu ve tadını verirler. Terpenoidler daha az uçucu özellik gösterdiği için ayrılmaları büyük önem taşır. Bu amaçla fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu çöktürme ve kromatografik yöntemler (ince tabaka,kolon,gaz) kullanılmaktadır.

Bitki uçucu yağları uzun yıllardan beri değişik amaçlara yönelik, özellikle bilimsel ve ticari olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Uçucu yağlar kuvvetli kokulu ve uçucu maddeler içerdikleri için, parfümeri ve kozmetik sanayinde, ilaç, gıda sanayi, aromaterapi kullanılmaktadırlar. Ayrıca antioksidan özelliğe sahip fenolik maddeler içeren uçucu yağlar, insan sağlığı için birçok olumlu etkiye sahiptirler.

Günümüzde bitkilerden elde edilen uçucu yağ bileşiklerinin kullanım alanlarının çok geniş olması nedeniyle, uçucu yağların izolasyonu ve saflaştırılması büyük önem taşımaktadır. Yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonu ve buhar destilasyon tekniklerinin bazı sakıncalarından dolayı yeni özütleme teknikleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada terpenoid karışımlarının ayırmak için “jel ekstraksiyon yöntemi” kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, çözücü içinde şişme davranışı gösteren bir kopolimer jel sentezlenmiştir. Jel sentezinde monomer olarak dodesil metakrilat ve N-

vinilkaprolaktam kullanılmıştır. Jellerin sentezi serbest radikalik polimerizasyon mekanizmasına göre ilerlemiştir. Jellerin; fiziksel zellikleri, SEM ve TGA analizeleri ile yapısal özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen polimerik jeller, terpenoid ve fenil propanoidlerin oluşturdukları homojen karışımlarına konulmuş ve jelin şişme denge değerleri (şDD) llmüştr. Jelin karışımlarda farklı değerlerde şişerek karışımların birbirlerinden ayrılması amaçlanmıştır.

Çözelti karışımları içindeki jellerin, deneysel verilerinden ampirik bağıntılar elde edilmiştir. Bu bağıntılar yardımıyla çözelti bileşenlerin jel içine difüzyonunun Fick yasasına uyup uymadığı irdelenmiştir. Ayrıca jelin şişme kinetiği verilerinin kuvvet denklemleri, I. dereceden kinetik model ve II. Dereceden kinetik model denklemlerine uyup uymadığı gösterilmiştir.

## **2. GENEL KISIMLAR**

### **2.1. POLİMERLER**

Çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli biçimde bağlanarak uzun zincirler oluşturmaya "polimerleşme" denir. Polimerleşme reaksiyonları sonucu oluşan uzun zincirli ve yüksek mol kütleli bileşiklere "polimer" denir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan moleküllere "monomer" veya "mer" adı verilir. Tek bir tür monomerdan elde edilen polimere "homopolimer", iki veya daha fazla monomer türü bulunduran polimer zincirine "kopolimer" denir. [1]

#### **2.1.1. Polimerlerin Özellikleri**

Polimerler çok büyük molekül kütlelerine sahiptirler. Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromoleküllerin dönme yetenekleri vb. diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır.

Polimer molekülleri, değişik mol ağırlığına sahip moleküllerden oluştukları için kesin bir erime noktası göstermezler.

Polimer molekülleri kesin bir molekül ağırlığı da göstermezler. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojendirler ve ancak bir molekül ağırlığı dağılımından bahsedilebilir.

#### **2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimer molekülleri; kaynaklarına, zincir yapılarına, organik ya da anorganik yapıda olmalarına göre farklı biçimlerde sınıflandırılırlar. [2]

### 2.1.2.1. Kaynaklarına Göre

Polimerler kaynaklarına göre doğal ve sentetik (yapay) olmak üzere iki sınıfta incelenebilirler. İpek, elyaf, enzimler, proteinler ve nişasta, selüloz gibi polisakkaritler, nükleik asitler doğal polimerlere örnektirler. Sentetik polimerler ise doğal polimerlerin taklit edilmesiyle ortaya çıkmışlardır. Kendi aralarında elyaflar, elastikler ve plastikler olarak üçe ayrılırlar.

### 2.1.2.2. Monomer Türlerine Göre

Polimer molekülleri, içerdiği monomer ünitesi türüne göre homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılırlar. Tek tip monomer ünitesinden oluşan polimer homopolimer, iki veya daha fazla monomer türünden oluşan polimere kopolimer denir.

### 2.1.2.3. Zincir Yapılarına Göre

Homopolimerler olarak; doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıda olabilirler. A tek bir tür monomer çeşidini ifade ederse;

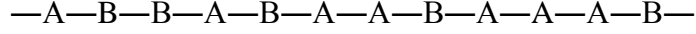
- Doğrusal homopolimer:  $\text{—A—A—A—A—A—}$
- Dallanmış homopolimer:
 
$$\begin{array}{c} \text{—A—A—A—A—A—} \\ | \\ \text{A} \\ | \\ \text{A} \\ | \\ \text{A} \end{array}$$
- Çapraz bağlanmış homopolimer:
 
$$\begin{array}{c} \text{—A—A—A—A—A—A—} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{A} \qquad \qquad \text{A} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{A} \qquad \qquad \text{A} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{—A—A—A—A—A—A—} \end{array}$$

A ve B birbirlerinden farklı iki monomeri ifade ederse;

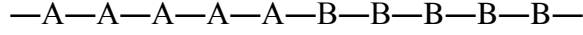
- Ardarda (ardışık) kopolimer: İki ayrı monomer moleküllerinin dönüşümlü olarak sıralanmışlardır.



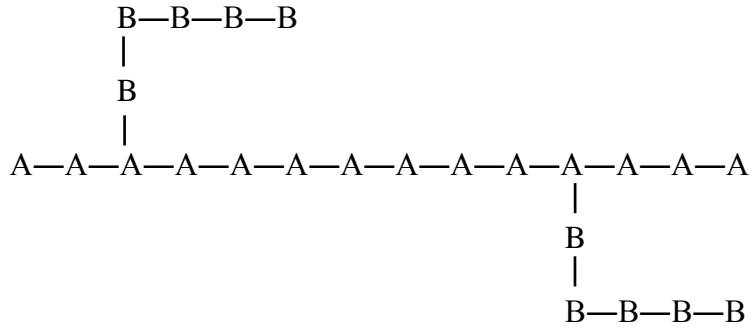
- Rastgele kopolimer: İki ayrı monomerin molekülleri rastgele sıralanmıştır.



- Blok kopolimer: Bir monomerin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup (A), bu zincire diğer monomerin (B) bağlanmasıyla oluşur.



- Aşı (graft) kopolimer: Bir polimer zincirine, kimyasal yapısı farklı olan başka bir polimer zinciri bağlanmasıyla oluşur. Aşı kopolimerlerine örnek olarak metilmetakrilat ile aşılanmış uzun stiren zincirleri gösterilebilir.



#### 2.1.2.4. Organik veya Anorganik Yapıda Olmalarına Göre

Polimerler ana zincirini oluşturan atomların türüne göre ikiye ayrılırlar. Organik polimerler yapılarında karbon, hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları bulundurlar. Anorganik polimerler ise ana zinciri karbona dayalı yapıya sahip olmayan polimerlerdir. Anorganik yapıdaki polimerler, organik polimerlere kıyasla ısıya daha dayanıklı ve daha serttirler.

#### 2.1.2.5. Zincirlerin Fiziksel Biçimlerine Göre

- Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerinde dallanma olmayan ve yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu tür polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir.
- Dallanmış polimerler: Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanırlar. Bu tip polimerlere dallanmış polimer denir. Graft kopolimer bunlara örnektir.
- Çapraz bağlı polimerler: İki ayrı polimer ana zinciri, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu çapraz bağlı polimerler oluşur.

### 2.1.2.6. Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa Göre

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termoset olarak iki sınıfta incelenirler. ısı ile eritilip yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Termoplastiklerin zincirleri, doğrusal ya da dallanmış yapıdadır. Termoset polimerler ise ısıtıldıklarında erimeyen, yoğun çapraz bağ içerdikleri için de yeniden şekillendirilemeyen polimerlerdir. [1-3]

### 2.1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomer birimlerinden başlanarak, polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan reaksiyonlara “polimerizasyon reaksiyonları” adı verilir. Polimerlerin sentezinde yararlanılan tepkimeler işleyiş mekanizmaları açısından kondenzasyon (basamak) polimerizasyonu ve zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki grup altında incelenebilir. [4-5]

#### 2.1.3.1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu basamaklı polimerizasyon reaksiyonu da denir. Bu tür reaksiyonlarda benzer veya farklı yapıdaki poli fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül (su gibi) çıkararak tepkimeye girmesidir.

Basamak polimerizasyonunda önce iki molekül tepkimeye girerek dimer oluşturur. Oluşan dimerler başka monomerle reaksiyona girip trimer yada başka dimerle reaksiyona girerek tetramer oluşturabilir.

Polimerizasyon süresince ortamda her büyüklükte polimer zinciri vardır. Bu şekilde gerçekleşen zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli artar. Yüksek mol kütleli polimer ancak basamak polimerizasyonunun sonlanmasına doğru elde edilir. Polimerizasyon ortamına üç ya da dört fonksiyonlu grubu bulunan moleküllerin katılmasıyla dallanmış polimerlerin ve ağların oluşabileceği görülür.

Etanol ile asetik asit kondenzasyon reaksiyonu sonucu etil asetat oluşur. Etanolde hidroksil (–OH) ve asedik asitteki karboksil gruplarının (–COOH) değişikliğe uğrayan önemli gruplar oldukları bilinir. Bu grupların yanında amin gibi (–NH<sub>2</sub>) fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi

tepkimelerle genellikle su (H<sub>2</sub>O), amonyak (NH<sub>3</sub>), karbondioksit (CO<sub>2</sub>), azot (N<sub>2</sub>) gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. [6]

Fonksiyonalite, monomer molekülü başına düşen fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı ağ yapısında polimerler elde edilir.

Kondenzasyon (basamak) polimerizasyonunun genel özellikleri [4-7]

- Polimerizasyon süresince ortamda her büyüklükte polimer zinciri vardır.
- Monomer konsantrasyonu reaksiyon başlangıcıyla hızla düşer.
- Reaksiyon süresince polimer molekülünün ağırlığı sürekli artar.
- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenebilmesi için uzun reaksiyon süreleri gerekir.
- Yüksek mol kütleli polimer ancak basamak polimerizasyonunun sonlanmasına doğru elde edilir.

#### 2.1.3.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Monomer moleküllerinde bulunan bağlar ısı, ışık veya katalizör etkisiyle kırılırlar. Bu etki sonucunda oluşan aktif radikal merkez ortamdaki diğer radikalik merkezlerle reaksiyona girerler. Zincir polimerizasyonunda, aktif merkez yani zincir taşıyıcı bir iyon olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikalde olabilir. Zincir polimerizasyonunda çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilir. [7]

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Katılma polimerizasyonu serbest radikaller oluşturularak başlatılırsa serbest radikalik polimerizasyon adını alır. İyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden reaksiyon başlatılırsa iyonik katılma polimerizasyonu adını alır. Bu iyonik polimerizasyon türü aktif merkezin yapısına göre anyonik ve katyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

### 2.1.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. [7]

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç ayrı aşamadan meydana gelir. [5-8]

1. Başlama
2. İlerleme (Büyüme)
3. Sonlanma

1.Başlama: Başlama basamağında ilk olarak, başlatıcı denilen çeşitli maddelerin bozunması veya herhangi bir yolla monomerdeki  $\pi$ -bağının homolitik kırılması ile aktif merkezleri oluşturan serbest radikaller elde edilir.

Başlatıcı moleküllerinin parçalanması veya monomerdeki  $\pi$ -bağının homolitik kırılması için belli bir enerji ihtiyacı açıktır. Serbest radikal oluşturmak için kullanılan yöntemler; termal (ısısal) bozunma, fotoliz, redoks, elektrokimyasal yöntemler ve yüksek enerjili ışınlar ile ( $\gamma$ - veya x- ışınları ile) radikal oluşumudur. [9-10]

Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinin içerdiği çift bağ homolitik olarak ayrışarak bir çift radikal meydana getirir.



I: Başlatıcı molekül

\*: Ortaklanmamış (çiftlenmemiş) elektron

R: Radikal veya primer radikal

$k_d$ : Başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabitidir.

En çok kullanılan radikalik başlatıcılar, amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit gibi peroksitlerdir. [11]



Daha sonra monomer (M), homolitik ayrışma sonucu oluşan R\* radikaline katılarak M<sub>i</sub> radikalini oluşturur.



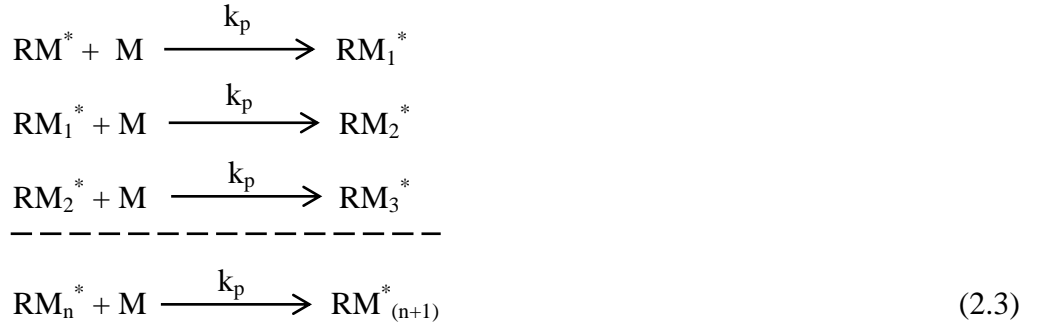
M<sub>i</sub>: Monomer radikalini

M: Monomeri (vinil grubu içeren monomer, CH<sub>2</sub>=CHX)

k<sub>i</sub>: Başlama basamağının hız sabitidir.

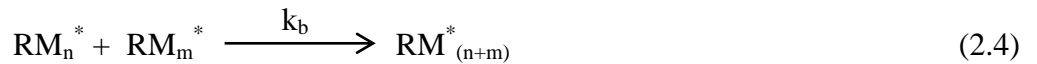
2.İlerleme (Büyüme): Başlama basamağında meydana gelen monomer radikali (RM\*), monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Büyüme basamağında yüzlerce hatta binlerce monomer, zincir radikaline katılabilir.

Zincirin büyümesine ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan ilerleme reaksiyonu çok hızlı bir şekilde ilerler.



k<sub>p</sub>: İlerleme reaksiyonu hız sabitidir.

3.Sonlanma: Aktif olan radikaller, çeşitli şekillerde tepkimeye girerek aktifliklerini kaybederler ve ölü polimer haline geçerler. Böylece polimerleşme durur. Bu sonlanma; iki aktif zincirin birbirleri ile etkileşmesi (2.4) veya safsızlık ile sonlanma olabilir.



Serbest radikalik polimerleşmenin özellikleri;

- Tepkime başlar başlamaz yüksek molekül ağırlıklı zincirler oluşur ve ortalama zincir uzunluğunda polimerleşme sırasında pek değişmez. Reaksiyon sonucu molekül ağırlığı en yüksek değerine ulaşır.
- Monomer konsantrasyonu düzgün bir şekilde düşer.

- Yalnız aktif merkezler (radikaller) monomer ile tepkimeye girer ve monomer üniteleri birbiri ardından zincire eklenir.
- Uzun polimerleşme zamanları verimi arttır fakat zincir uzunluğunu etkilemez.
- Artan sıcaklık ile tepkime hızı artmasına karşın zincir uzunluğu (molekül ağırlığı) azalır.

#### 2.1.4. Jeller

Zincir yapılarına göre doğrusal veya dallanmış olarak ayrılaran polimerler polar ya da apolar çözücülerde çözünebilirler. Dallanmış zincirli polimerlerde her dal bir zincire aittir. Çapraz bağlı polimerlerde ise dallar birden fazla zincire aittir. Bu zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Bu bağlar sonucunda çapraz bağlı polimerler çözücülerde kolay kolay çözünmezler. Polimer molekülündeki boşluklara çözücü molekülleri girererek polimer şişer. Böyle şişebilen çapraz bağlı polimer yapılarına “jel” adı verilir.

Jel molekülleri basitçe katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden oluşan jöle kıvamı gösteren maddelerdir. Jel yapısındaki sıvı, jelin yumuşak olmasına imkan tanırken katı bileşen sıvının akıp gitmesini önleyen bir kap vazifesi görür. [12]

Organik çözücülerde (etanol, metanol, hekzan, aseton gibi) şişen jellerle “organojel”, suda şişen jellere “hidrojel” denir. Çözücü içermeyen, kuru polimerik ağ yapılı jeller ise “kserojel” olarak adlandırılmaktadır ve kristalin yapısındadırlar. Yağlı çözücülerde şişebilen polimer jellere “liojel”, alkolde şişebilen jellere “alkojel” adı verilmektedir. [13]

Jel yapılarının eski bir tanımı Hermans tarafından yapılmıştır. [14] Hermans’ a göre bir maddenin jel olarak tanımlanması için üç özelliği göstermesi gerekmektedir:

- Katı madde sıvı faz içerisinde tamamen dispers olmalı ve çözünmelidir.
- Mekanik bir kuvvetin altında katı maddelerin gösterdiği gibi bir davranış göstermelidir.
- Dispers olmuş bileşen ve dispers ortamı sistemin bütününde devamlı bir şekilde kendiliğinden uzama hareketi göstermelidir.

### 2.1.5. Uyarıya Duyarlı Jeller

Dış ortamdan gelebilecek çeşitli uyarılara cevap verebilen jeller “akıllı jel veya uyarı-cevap polimerleri” olarak adlandırılmaktadır. Bu uyarılara karşın jeller, yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler göstererek cevap verirler. [15-16]

Akıllı jeller, aldıkları uyarı türlerine verdikleri cevaplarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler.

- Sıcaklığa duyarlı jeller
- pH' a duyarlı jeller
- Çözücü duyarlı jeller
- Manyetik alana duyarlı jeller
- Elektrik alana duyarlı jeller
- Işığa duyarlı jeller
- Biyokimyasal maddelere duyarlı jeller

#### 2.1.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller

Sıcaklık jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu için ilaç serbestleştirme araştırmalarında en çok sıcaklık-duyarlı jeller kullanılır. [17]

Sıcaklığa duyarlı jeller genellikle yapılarında karboksil ( $-COOH$ ), amin ( $-NH_2$ ), vb. hidrofilik gruplar bulunduran akrilamid, akrilik asit, metakrilik asit monomerlerinden oluşmaktadır. [18] Sıcaklığa duyarlı jellere örnek olarak; polietilen glikol, poli(vinilmetileter), poli(N-izopropilakrilamid), poli(N,N-dietilakrilamid) veya metakrilamid N-türevleri verilebilir.

Bu tür jellerde; polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri çözücü ortamında sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Bu çözücüdeki şişme derecesinde ( $\$DD$ ) belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir jel elde etmek için, bu jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözücüde çözünmemesi gerekir. [19-20]

Sıcaklık kritik bir değere ulaşıncaya polimerde faz değişimi meydana gelir. Polimeri çözen bu en düşük çözücü sıcaklığına “Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı” (LCST, Lower Critical Solution Temperature), ve en yüksek çözücü sıcaklığına ise “Üst Kritik Çözünme Sıcaklığı” (UCST, Upper Critical Solution Temperature) denir. [18-20] Örneğin, poli(N-izopropilakrilamid) NIPAAm, sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında jeli büzülür. Bu sınır sıcaklık değerine alt kritik çözelti sıcaklığıdır. Poli (NIPAm)’ ın LCST değeri 32-34 °C arasında değişiklik göstermektedir. [21]

#### 2.1.5.2. pH 'a Duyarlı Jeller

İyonik ağ yapısına sahip jeller pH' a bağlı olarak şişme veya büzülme davranışı gösterirler. Bu tür jeller, yapılarında karboksilik asit gibi zayıf asidik gruplar, primer amin gibi zayıf bazik gruplar, kuvvetli asit veya bazlar bulundurlar. Bu gruplar sayesinde ortamın pH'ındaki bir değişim ile jelin iyonizasyonunun değişmesi sonucu jelin özellikleri değişmektedir. [22]

Örneğin; asidik grup taşıyan anyonik bir hidrojel olan poli(akrilik asit) düşük pH'da iyonize olmamaktadır. Bazik grup taşıyan katyonik bir hidrojel olan poli(N,N-dietilaminoetil metakrilat) ise düşük pH' da protonlanır ve bu oluşan artı yükler birbirini iterek şişme gözlenir. [23]

pH-duyarlı jellerin hazırlanmasında kullanılan monomerlerin bazıları Tablo 2.1'de verilmiştir. [20-22]

Tablo 2.1: pH-duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler

Tür	Monomer	pH'a Duyarlı Fonksiyonel Grup
<b>Asidik</b>	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	-SO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>
	Sülfoksietil metakrilat	-SO <sub>3</sub> H
<b>Bazik</b>	Aminoetil metakrilat	-NH <sub>2</sub>
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	N,N-dietilaminoetil metakrilat	-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Vinilbenzil trimetilamonyum klorit	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>

#### 2.1.5.3. Diğer Uyarıya Duyarlı Jeller

*Çözücü Duyarlı Jeller:* Jel yapısındaki gruplar ile çözücü molekülleri arasındaki benzerliğe dayanmaktadır. Benzer - benzeri çözer ilkesi ile benzer gruplar jelin

çözücüye duyarlılığını artırır. Örneğin; doğal kauçuk benzende çözünürken suda çözünmez, jelatin ise suda çözünürken etil alkolde çözünmez. Ayrıca poli(N-izopropilakrilamid-ko-hidroksietilmetakrilat) [P(NIPAAm-ko-HEMA)] jellerinin, etanol-su çözelti sisteminde etanol seçimlilikleri sudan daha fazladır. Çözelti bileşiminde alkol konsantrasyonunun artmasıyla alkole olan seçimlilik daha belirgin hale gelmektedir. Jel bileşiminde hidroksietilmetakrilat (HEMA) miktarının artması da yine alkol seçimliliğini artırmaktadır. [22]

*Elektrik akımına duyarlı olan jeller:* Elektrik akımına duyarlı akıllı jeller uygulanan elektrik alanının varlığında şişme veya büzülme davranışı gösterirler.

Bu tür elektriksel alan altında şişip-büzülebilen akıllı jeller, kimyasal vanaların temelini oluşturmaktadırlar. Bu tür vana uygulamaları için jel, gözenekli jel şeklinde hazırlanır ve kenarlarından bir desteğe tutturulur. Elektriksel alan varlığında şişerek solventlerin zardan geçişi engellenir. Elektriksel alan kaldırıldığında ise jel büzülür. Zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan içeri girmesine izin verir. Akım orta derecede tutularak gözenek boyutu kontrol edilebilmektedir. [24]

*Işığa duyarlı jeller:* Bu tür akıllı jeller, uv-duyarlı ve görünür ışığa duyarlı hidrojeller olarak ikiye ayrılırlar. Sabit bir sıcaklıkta, jel örnekleri uv ışınlarına cevap olarak sürekli olmayan bir şişme gösterirler. Ortamdan uv ışınları uzaklaştırdığı zaman jellerde bir büzülme gerçekleşmektedir. [25]

*Manyetik alana duyarlı jeller:* Manyetik alana duyarlı jellere “ferrojel” denilmektedir. Ferrojel hazırlanırken önemli olan jelin çapraz bağlı yapılar içermesidir. Sonradan katılan dolgu maddeleriyle jelle manyetik özellik verilebilmektedir. Genellikle dolgu maddesi olarak çözelti ortamında elde edilen manyetit ( $Fe_3O_4$ ) katılıp kurutulularak elde edilir. [26] Ferrojeller manyetik alana maruz bırakıldığında ısındığı ve manyetik alan kaldırıldığında jel soğuyarak başlangıçtaki haline geri döndüğü gözlemlenmiştir.

### 2.1.6. Çapraz Bağlanma

Kimyasal çapraz bağlanma da en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük molekül ağırlıklı bir çapraz bağlayıcının kullanımını gerektirir. Çapraz bağlayıcı, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupla, iki yüksek molekül ağırlıklı zinciri birbirine bağlar. [27] Çapraz bağlayıcı oranı jel moleküllerinin şişmesinde önemli rol oynar. Çapraz bağlayıcı oranı arttıkça jel molekülünün çözücü içerisinde şişmesi azalır. [28]

En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara; glutraldehit, formaldehit, maleik asit, ve etilenglikol dimetakrilat örnek olarak verilebilir. Çapraz bağlı polimerler üç boyutlu ağ yapısında ve herhangi bir çözücüde çözünmeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı polimerik madde ya da ürün uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme gösterir. Bu durumda yani şişmiş halde çapraz bağlı polimere “jel” denir. [28]

Çapraz bağlı jelde, ağ yapısının geri çekme kuvveti ile termodinamik şişme kuvveti birbirlerini dengelemektedir. Belli bir sıcaklık ve çözücüde iki kuvvet eşit olduğunda dengeye ulaşılmaktadır. Termodinamik olarak denge, sıfıra eşit oluncaya kadar (kimyasal potansiyel değişimin  $(\Delta\mu)_{top} = 0$ ), jel içerisine çözücü giriş veya çözücü çıkışı gözlemlenir. Denge de denklem (2.4) gibi yazılabilir. [28-29]

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} \quad (2.5)$$

$(\Delta\mu)_{top}$ : Kimyasal potansiyelin toplam değişimi

$(\Delta\mu)_{mix}$ : Termodinamik şişme kuvveti

$(\Delta\mu)_{el}$ : Geri çekme kuvveti

Termodinamik olarak denge sağladığı zaman ( $(\Delta\mu)_{top} = 0$ ), termodinamik şişme kuvveti ile geri çekme kuvveti ile dengede olduğu denklem (2.5)' te görülür.

$$(\Delta\mu)_{top} = 0 \quad \text{ise} \quad (\Delta\mu)_{mix} = - (\Delta\mu)_{el} \quad (2.6)$$

Eğer jel anyonik ya da katyonik olarak yüklenmişse iyonik etkileşimlerden kaynaklanan  $(\Delta\mu)_{iyon}$  ilave bir etki düşünülmelidir. Bu durumda denklem (2.6) gibi yazılabilir.

$$(\Delta\mu)_{top} = (\Delta\mu)_{mix} + (\Delta\mu)_{el} + (\Delta\mu)_{iyon} \quad (2.7)$$

$(\Delta\mu)_{\text{iyon}}$ : Jel içerisindeki sabit yüklü iyonları çevreleyen hareketli zıt yüklü iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç (iyonik şişme basıncı)

Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. [30]

1. Kimyasal jeller
2. Fiziksel jeller

Kimyasal jeller birbirlerine kovalent bağlarla bağlı polimerik ağ yapılarıdır. Bu tür jeller solvent veya basınç etkisiyle şişebilir, büzülebilir. Bu tür jellere polistiren, poliakrilamid jelleri örnek olarak verilebilir. Fiziksel jeller ise moleküllerin hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri gibi çeşitli fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu tersinir polimerik ağ yapılarıdır.

#### **2.1.7. Polimerlerin Çözünürlüğü**

Polimerlerin çözünürlüğünü basit bir ifade olarak benzer benzeri çözer ilkesine göre gerçekleştirir. Polar polimerler polar çözücülerde, apolar polimerler apolar çözücülerde çözünürler. Örneğin; polivinil alkol-su, polistiren-toluen.

Polimerin zincir yapısı ya da zincirlerinin birbirine dolanması polimerin çözünürlüğüne etkisi büyüktür. Doğrusal zincir yapıdaki polimerler, polimer zincir büyüklüğüne bağlı olarak, doğru koşullar altında çözünebilirler. Dallanmış yapıdaki polimerlerde ise, yan grupların büyüklüklerine göre çözücülerde çözünebilirler.

Çapraz bağlı polimerler ise, zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlandıkları için, çözünmezler ve şişerler. Çapraz bağ yoğunluğu düştükçe, potansiyel şişme kabiliyeti büyümekte olup, ancak jelin deforme olabilirliliği de o oranda yükselmektedir. Şişme derecesini etkileyen bir diğer parametre de hidrofilliktir. Genelde hidrofillik, suda çözünen grupların (-OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) gibi varlığı ile artar. Düşük hidrofillik gösteren polimerler suda şişebilir, artan hidrofillik ile ise polimer suda çözünür hale geçebilmektedir. [31]

Polimer moleküllerin molekül ağırlığı arttıkça çözünürlükleri azalır. Polimerin çözünürlük hızı, moleküler ağırlığın artmasıyla azalır.

### 2.1.8. Jellerde Faz Geçişi ve Jellerin Şişme Davranışları

Küçük sıvı moleküllerinin polimer yapısındaki boşluklara girerek, polimerin şişmesine neden olurlar. Zamanla çözücü molekülleri polimer yapısını direncini kırarak çözücü içerisinde kırılğan bir polimerik yapı oluşturlar. Polimer molekülleri çözücü absorplayarak kütle ve hacim artışı gerçekleştirirler, şişerler. [29]

Polimerik jel ağının şişme yeteneği; itme etkisine ve jel örgüsüne fonksiyonel grupların girmesi ile açıklanabilir. Şişme ve çekim 4 tür kovalent olmayan etkileşimin kombinasyonu sonucu ortaya çıkar. [30] Bunlar;

- Van der Waals etkileşimleri
- Hidrojen bağı etkileşimleri
- Hidrofobik etkileşimler
- Elektrostatik etkileşimlerdir.

*Van der Waals etkileşimleri:* Bir atom veya molekülde, hareket halindeki elektronik yüklerin çok kısa sürelerle pozitif veya negatif yük merkezleri oluşturmasıdır. Oluşan bu yük merkezleri komşu moleküllerde de zayıf bir polarizasyona neden olur. Bu polarizasyon ile meydana gelen dipoller birbirlerini çekerler. Van der Waals kuvvetleri, polimer zincirleri arasında bir çekim kuvveti oluşturur. Böylece jel büzülme eğilimi göstermeye başlar. Bu tür etkileşimlerin gözlemlendiği jel yapılarına örnek olarak; poliakrilamid (pAAM) jeli verilebilir. Kısmen hidrolizlenmiş pAAM jeli aseton-su karışımında faz geçişi göstermektedir. [32]

*Hidrojen bağı etkileşimleri:* Bir molekülün kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu, diğer molekülün elektronegatif ve ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilmesidir. Hidrojen atomu (H), flor (F), oksijen (O) ve azot (N) gibi elektronegatif bir atoma bağlandığında polarlaşma nedeniyle kısmi artı bir yük kazanır. Diğer atomun ortaklanmamış elektron çiftleri, bu kısmi artı yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağını oluşması sağlanır. Bu tür etkileşimlerin gözlemlendiği jel yapılarına örnek olarak; Poliakrilik asit (pAA) veya kısmen nötralize edilmiş pAA, tuz çözeltilerinde düşük sıcaklıklarda faz geçişleri verebilmektedir.



*Hidrofobik etkileşimleri:* Su ile etkileşime girmeyen hidrofobik grupların, su ile temas eden yüzeylerini azaltmak için sudan kaçmak suretiyle birbirleriyle etkileşime girmeleri olarak ifade edilebilir. [28] Hidrofobik etkileşimler, entalpi ve entropi kaynaklı oldukları için sıcaklıktan oldukça fazla etkilenirler.

*Elektrostatik etkileşimler:* Pozitif veya negatif yüklü atom ya da atom grupları arasındaki etkileşimdir. Bu etkileşimler sonucu, aynı yüklü atom veya gruplar birbirlerini iterken, farklı yüklü atom veya gruplar birbirlerini çekerler. Jeli oluşturan polimer zincirlerinin pozitif veya negatif yüklü grupları arasındaki itme ve çekme kuvvetleri jel yapısını genişleterek jelin şişmesine sebep olur. [29-30]

#### 2.1.8.1. Şişme Denge Değerlerinin (ŞDD) Belirlenmesi

Jellerin şişme denge değerleri (ŞDD), ağırlığı belli olan kuru jel örneklerinin çözücü/çözücü karışımı içinde oda sıcaklığında (durgun durumda) ŞDD'ne ulaşmaya kadar bekletilmesi sonucu gravimetrik yöntemle aşağıda belirtilen denklem kullanılarak elde edilmiştir.

$$\text{ŞDD} = \frac{(W-W_0)}{W_0} \quad (2.8)$$

W : şişmiş jelin ağırlığı (g)

W<sub>0</sub> : kuru jelin ağırlığı (g)

#### 2.1.9. Jellerin Difüzyon Mekanizması

Oda sıcaklığında, kuru jel çözücü içine bırakıldıktan sonra, zamana bağlı olarak jelin ağırlığı şişme denge değerine (ŞDD) kadar ölçülecek olursa, jelin absorpladığı çözücü miktarının zamanla değiştiği görülmektedir. Bu şişme değerleri ve zaman verileri kullanılarak aşağıda belirtilen amirik bağıntı ile difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir [29];

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left(\frac{4}{L}\right) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Denklem 2.9' da

M<sub>t</sub> : kuru jel başına t zamanında absorplanan çözücü miktarı

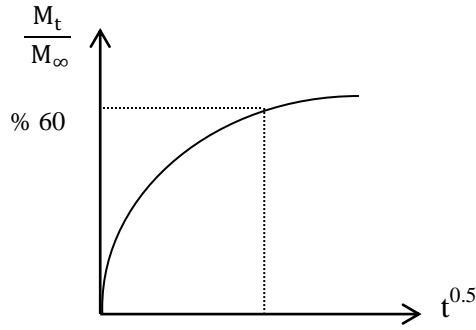
$M_{\infty}$ : jelin şişme denge değerine (ŞDD) ulaştığı zamanki dabsorpladığı çözücü miktarı

$L$  : jelin başlangıçtaki ( $t=0$  anındaki) boyutu

$D$ : jel içindeki çözücünün efektif difüzyon katsayısını ifade eder. [29-30]

Bu 2.9 denklemi,  $\frac{M_t}{M_{\infty}} \leq 0.6$  sağlandığı koşullar için geçerlidir. Bu 2.9 denkleminde, konveksiyonla kütle transferinin ihmal edilir ve çözücünün jel içine difüzyonunun sadece moleküler difüzyonla gerçekleştiği kabul edilirse, yani Fick prosesi ile açıklandığı durumda, çözücü ağırlığı  $\sqrt{t}$  ile yukarıdaki ampirik denkleme bağlı değişmektedir. Deneysel veriler denkleme uyumlu olması halinde moleküler difüzyonla kütle transferi gerçekleşiyor demektir. Bu denklemle ilgili efektif difüzyon sabiti hesaplanabilir. [30-31]

Denklem (2.9) grafikte şu şekilde gösterilebilir. [29]



**Şekil 2.1:** Fick difüzyon prosesi ile lineer regresyon grafiği yardımıyla efektif difüzyon sabitinin bulunması

### 2.1.10. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

Şişme kinetiği ve jellerin şişme davranışını belirlemede kullanılan kinetik modeller;

- Kuvvet Denklemi (Power Law)
- Birinci dereceden kinetik model
- İkinci dereceden kinetik modeldir.

### 2.1.10.1. Kuvvet Denklemi (Power Law)

Jelin çok gözenekli olduğu ve şişme prosesi esnasında boyutunun değişmediği durumlarda, kütle transferi konveksiyon ile gerçekleşir. Bu da jelin ağırlığının zamanla lineer arttığının göstergesidir [31].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt \quad (2.10)$$

Elde edilecek şişme davranışı bu denkleme uyumlu ise jel içine absorplanan çözücü konvektif kütle transferi yolu ile difüze oluyor demektir. [32] Bu denklemin yetersiz kaldığı durumlarda, şişme davranışı verilenin korelasyonu için aşağıdaki denklem (Power law) kullanılır.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2.11)$$

k: jele ait karakteristik sabit,

n: çözücünün jel içine transferinde üstel sabittir.

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln k + \ln t \quad (2.12)$$

Difüzyon mekanizması n parametresi ile belirlenmektedir. n sabitinin 0.5 ya da 0.5'e yakın değerleri için jel içine kütle transferi, Fick yasasına uyan difüzyon mekanizması üzerinden; n değerinin 0.5 ile 1 arasındaki değerleri için ise kütle transferi Fick yasasına uymayan difüzyon mekanizması üzerinden ilerliyor demektir [34-35].

### 2.1.10.1. I.Dereceden Kinetik Model

$$\frac{dM_t}{dt} = k(M_\infty - M_t) \quad (2.13)$$

Bu denklem başka bir şekilde de gösterilebilir;

$$\ln\left(\frac{M_\infty}{M_\infty - M_t}\right) = k_1 t \quad (2.14)$$

Birinci dereceden kinetik olarak bilinen bu denklemde;  $M_\infty$  denge veya maksimum şişme kapasitesi,  $k_1$  oransal sabit,  $M_t$ ,  $t$  anındaki şişme kapasitesi,  $(M_\infty - M_t)$  ise kalan şişme kapasitesi olarak tanımlanır. [36]

Bu sonuç Fick difüzyon kanunu için tek boyutlu bir şişme prosesi için şu şekilde yazılabilir;

$$\frac{M_\infty - M_t}{M_t} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \left[ \frac{(2n+1)\pi}{L} \right]^2 Dt \right\} \quad (2.15)$$

Uzun şişme zamanı için (2.13) denklemi şu şekilde alır;

$$\ln \left( \frac{M_\infty}{M_\infty - M_t} \right) = \frac{\pi^2 Dt}{L^2} \quad (2.16)$$

Burada,

$$k = \frac{\pi^2 Dt}{L^2} \quad (2.17)$$

olarak bulunur. Ayrıca  $D$  difüzyon katsayısı,  $L$  ise difüzyonun gerçekleştiği film kalınlığıdır. [36-37]

#### 2.1.10.2. II.Dereceden Kinetik Model

İkinci dereceden kinetik düşünülürse birim jel başına çözücünün absorplanma hızı;

$$\frac{dM_t}{dt} = k(M_\infty - M_t)^2 \quad (2.18)$$

denklemleri ile verilir. İntegrasyon sınırları  $t=0$  için  $M_t=0$  ve  $t=t$  için  $M_t= M_t$  ise (2.18) denklemi,

$$M_t = \frac{kM_\infty^2 t}{1 + kM_\infty t} \quad (2.19)$$

şeklini alır. Bu denklem doğrusal olacak şekilde yeniden düzenlenecek olursa,

$$\frac{t}{M_t} = \frac{1}{k_2 M_\infty^2} + \frac{1}{M_\infty} t = \frac{1}{M_\infty} \left[ \frac{1}{k_2 M_\infty} + t \right] \quad (2.20)$$

bu denklem;  $\frac{t}{M_t} = A + Bt$  şeklinde genel doğrusal bir ifade olarak yazılırsa;

$$A = \frac{1}{k_2 M_\infty^2} \text{ ve } B = \frac{1}{M_\infty} \text{ olarak bulunur. [38-39-40]}$$

Bu hesaplamalardan da şişme artışı ve çapraz bağlayıcı miktarı azalması ile şişme kinetiği sabiti ( $k_2$ ) artmaktadır. [39-41]

### 2.1.11. Akıllı Jellerin Kullanım Alanları

Akıllı jeller çevrelerinden gelen tepkilere karşılık yanıt verme yeteneklerinden dolayı tıp, biyoteknoloji, eczacılık, tarım, gıda endüstrisi gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadırlar.

Özellikle sıcaklık ve pH'a duyarlı akıllı jeller tıpta; kontrollü ilaç salınım sistemleri, yapay organ yapımı, [41-42] enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea ve deri, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, biyosensörler için membran gibi pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar. [43]

Akıllı jeller ayrıca jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde moleküler elek görevini üstlenirler. [44] Uyarı-cevap jelleri çevresel etkilere karşı cevap olarak şişip büzüşebilir. Bu şişme büzüşme bir kuvvet üretir. Bu kuvvet robotu teknolojisinde sensör olarak kullanım alanı bulur. [45]

Hidrojjeller yüksek oranda su tutucu olmaları ile peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında [46], gübrelerin ve tarım ilaçlarının denetimli salımlarında [47], endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde [48] ve hastane atıklarından suda çözülebilen yada hidrojele uyumlu olarak soğurulabileceği bazı fizyolojik (kan ve üre vb.) sıvıların ayrılmasında da kullanılırlar.

Akıllı jeller, dikiş işlemleri için kaplama uygulamaları, elektrot, elektroforez hücre yapımında kullanılırlar.

## 2.2. UÇUCU YAĞLAR

Uçucu yağlar, aromatik bitkilerden elde edilen kendine has koku, tat, renk ve görünümleri olan uçucu özelliğe sahip yağlardır. Uçucu yağlar ya bitkinin belirli organlarında örneğin taç yaprak, meyve, kabuk, meyve sapı, odunsu doku gibi ya da belirli dokularında bulunabilirler. Oda sıcaklığında genellikle sıvı haldedirler. [49]

Bazı bitki türlerine ait etkin madde ve uçucu yağ miktarları tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Bazı bitki türlerine ait etkin madde türleri ve uçucu yağ miktarları [50,51]

Bitki adı	Etkin Maddeleri	Uçucu yağ miktarı (%)
<b>Anason (<i>Pimpinella anisum</i>)</b>	Trans-anethol Methyl cavicol Linalool Limonene	93 – 96 2 – 3 0.1 – 0.5 0.1 – 0.5
<b>Bergamot (<i>Citrus bergamia</i>)</b>	$\alpha$ -Pinene Limonene $\gamma$ -Terpinene Linalool Linalyl acetate	8 39 9 11 28
<b>Fesleğen (<i>Ocimum basilicum L.</i>)</b>	Linalool Eugenol Methyl Eugenol Methyl cavicol Iso Eugenol Methyl cinnamate	45 – 47 13 – 14 9 – 10 2 – 3 2 1 – 2
<b>Karabiber (<i>Piper nigrum L.</i>)</b>	$\alpha$ -Pinene $\beta$ -Pinene Sabinene Limonene $\beta$ -Caryophyllene	9 10 19 18 15
<b>Karanfil (<i>Syzygium aromaticum</i>)</b>	Eugenol Eugenyl acetate	75 – 85 8 – 15
<b>Kekik (<i>Thymus vulgaris</i>)</b>	Thymol Carvacrol $\gamma$ -Terpinene <i>p</i> -Cymene	10 – 64 2 – 11 2 – 31 10 – 56
<b>Kişniş (<i>Coriandrum sativum</i>)</b>	Linalool	70 – 72
<b>Portakal (<i>Citrus sinensis L.</i>)</b>	Limonene Linalool	92 0.8
<b>Tarçın (<i>Cinnamomum zeylandicum</i>)</b>	Trans-cinnamaldehyde Eugenol	65 – 77 7

Bitki uçucu yağları uzun yıllardan beri değişik amaçlara yönelik, özellikle bilimsel ve ticari olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Uçucu yağlar kuvvetli kokulu ve uçucu maddeler içerdikleri için, parfümeri ve kozmetik sanayinde, ilaç, gıda sanayi, aromaterapi kullanılmaktadırlar.

Bu kullanım alanlarının başında kozmetik sanayi gelmektedir. Uçucu yağların büyük bir kısmı parfümeride koku maddesi olarak kullanılırken, gıda sanayinde de tat verici olarak kullanılmaktadır. Baharatın besinlere verdiği tat ve koku dışında, koruyucu bir etkisi de bulunmaktadır. Bu etki baharatlarda bulunan uçucu yağdan ileri gelmekte ve uçucu yağların antiseptik etkisi sayesinde bakterilerin üremesi yavaşlamakta, besinlerin bozulması gecikmektedir.

Boya hazırlanmasında çözücü olarak, madencilikte maden filizlerini yüzdürerek saflaştırmada da yararlanılmaktadır. Bununla beraber ilaç yapımında, gerek koku verici gerekse ilaç hammaddesi olarak kullanılırken, başka ilaç hammaddelerinin de yarı sentez yoluyla elde edilmesinde de kullanılmaktadır.

Genel olarak uçucu yağların içeriklerinin onlara tedavi edici değerini kazandıran çeşitli alkoller, esterler, terpenler, aldehytlar, kumarinlerden oluştuğu belirtilmiştir. [51] Bu maddeler uçucu yağlara; ağrı kesici, yara iyileştirici, sakinleştirici, mikrop ve mantar öldürücü, ferahlatıcı, stres giderici, zihin açıcı, uyutucu etkiler sağlamakla birlikte ayrıca, kasılma ve spazmların önlenmesinde, sindirim ve solunum sistemlerinin düzenlenmesinde, cilt hastalıklarının iyileştirilmesinde de katkıda bulunabilmektedir

### **2.2.1. Terpenler**

Terpenler doğada bitki reçineleri ve uçucu yağlarında bulunurlar. Terpenler değişik sayıda izopren (2-metil büta-1,3 dien) moleküllerinin ararada “kafa–kuyruk” şeklinde birleşmesi sonucu meydana gelmişlerdir. İzopren sayısı 3’ e kadar olanlar genelde uçucu ve 3’ ten büyük olanlarda genelde uçucu değildirler.

Terpenler içerdikleri izopren birimi sayılarına göre şu şekilde sınıflandırılırlar. [51,52]

- Monoterpenler ( $C_{10}$  - 2 izopren birimi)
- Seskiterpenler ( $C_{15}$  - 3 izopren birimi)
- Diterpenler ( $C_{20}$  - 4 izopren birimi)
- Trieterpenler ( $C_{30}$  - 6 izopren birimi)
- Tetraterpenler ( $C_{40}$  - 8 izopren birimi)

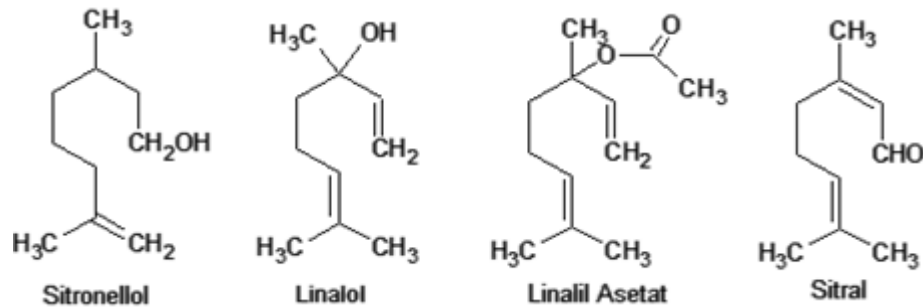
Terpenlerin en önemli özelliği kendilerine has kokular verebilmeleridir. Örneğin; limonen ve sitral (her ikisi de limonda ve portakalda bulunur), camphor, pinen (çam ağaçları), öjenol (karanfil), anetol, timol, geraniol (gül) ve mentol en yaygın bilinen terpenlerdir.

Terpenlerin hidrokarbon yapısında olup; alkol, keton, aldehit, asit, ester, fenol gibi organik fonksiyonel gruplar ihtiva edebilirler.

#### 2.2.1.1. Monoterpenler

Uçucu yağlar genellikle monoterpen yapısındadırlar. Monoterpenler 2 izopren grubu taşıyan 10 karbonlu bileşiklerdir. Zincirli, tek ve çift halkalı türevleri mevcuttur. Monoterpenler parfüm, gıda, maddelerinde koku verici etken madde olarak kullanılırken bazıları antifungal, antibakteriyel, antikanserojen etkin madde olarak kullanılmaktadırlar.

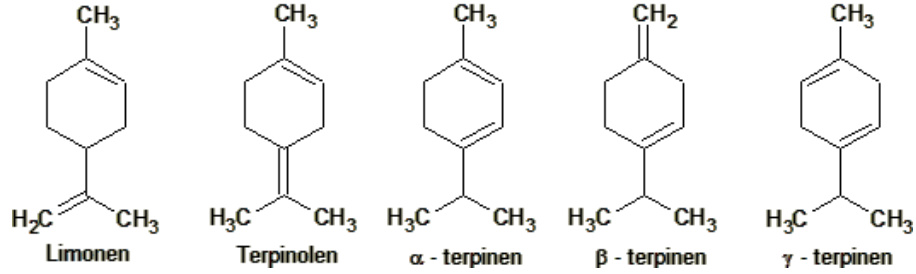
Zincir monoterpenlerin oksijen türevleri primer, tersiyer alkol, ester ve aldehit grupları taşıyabilirler.



Şekil 2.2: Zincir monoterpenlerin oksijen türevleri



Tek halkalı monoterpener (monosiklik) çoğunlukla p-mentan iskeleti taşırlar. Bu tür bileşikler iki çift bağ taşırlar.



Şekil 2.3: Tek halkalı monoterpener (monosiklik)

### 2.2.2. Fenil Propanoidler

Fenil propanoidler, fenolik yapıdaki bir çekirdeğe bağlı ve üç karbonlu bir yan zincir içeren bileşiklerdir. En sık rastlanan türleri hidroksisinnamik asit türevleri, kumarinler ve kromonlardır.

Hidroksisinnamik asit türevlerine, *p*-kumaroik, kafeik, ferulik ve sinapik asitleri örnek olarak verilebilirler.

### 2.2.3. Uçucu Yağların Bileşenlerine Ayrılması

Terpenleri, terpenoid ve fenil propanoid karışımları, türevleri bitki uçucu yağlarında bir karışım halinde bulunmaktadır. Terpenlerin oksijensiz türevleri kolay uçucu özelliktedir ve soğutuldukça sıvı halde elde edilebilirler. Uçucu yağların soğutuldukça çöken kısmına “stearopten”, sıvı halde kısmına ise “elaopten” adı verilir.

Terpenlerin oksitlenmesi sonucu oluşan terpenoidler uçucu yağa kendine has kokusunu, tadını verirler. Terpenlerin oksijenli türevleri daha az uçucu özellik gösterdiği için ayırmaları büyük önem taşır. Bu amaçla fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu çöktürme ve kromatografik yöntemler (ince tabaka, kolon, gaz kromatografileri) kullanılmaktadır.

### 2.2.3. Uçucu Yağların Eldesi

Uçucu yağlar genellikle destilasyon yöntemi ile birbirinden ayrılırlar. Ancak bitkinin ısıya karşı dayanıklılığı, elde edilecek uçucu yağın miktarı, suda çözünüp çözünmemesi

ve bileşen türlerine bağlı olarak, sıkma, ekstraksiyon, süper kritik gaz ekstraksiyonu yöntemleri ile elde edilebilirler.

Uçucu yağların eldesinde kullanılan yöntemler

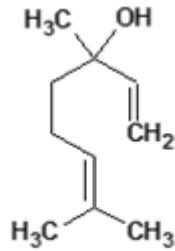
1. Destilasyon Yöntemi,
2. Mekanik Yöntem (Presleme),
3. Ekstraksiyon Yöntemi
4. Tüketme Yöntemi (Çözücü ile ekstraksiyon)

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MALZEMELER

##### 3.1.1. Linalol

Monoterpenlerin asiklik grubunda bulunur. Kimyasal olarak ( $\pm$ )-3,7-Dimetil-1,6-octadien-3-ol olarak adlandırılabilir. Kapalı formülü  $C_{10}H_{18}O$  'dur. Yoğunluğu 0.868 g/ml (25 °C'teki), kaynama noktası 142 °C'dir (4mm-Hg basınçta). Örneğin; Origanum vulgare L (kekik), %1.85-10.46 linalol içerir. Ayrıca Fransız kökenli fesleğenlerin etkin maddeleri linalol ve metil öjenol'dur. Sanayide, linalol parfümeri ve kozmetikte cilt temizleyici losyon, kokulu banyo sabunu ve köpüklerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu çalışmada %97 saflıkta SAFC marka linalol kullanılmıştır.

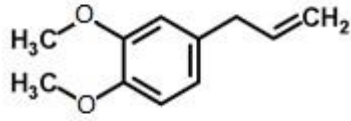


MA = 154.25 g/mol

Şekil 3.1: Linalol

##### 3.1.2. Metil Öjenol

Kapalı formülü  $C_{11}H_{14}O_2$  şeklindedir. Metil öjenol, 4-Allil-1,2-dimetoksibenzen olarak bilinir. Molekül ağırlığı 178.22 g/mol ve yoğunluğu 1.036 g/mL'dir (25 °C de). Kaynama noktası 254-255 °C'dir. Gül yağında bulunur. Bu çalışmada %98 saflıkta SAFC marka metil öjenol kullanılmıştır.

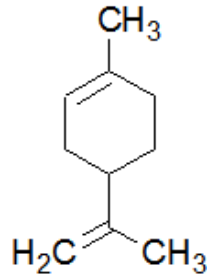


MA = 178.22 g/mol

Şekil 3.2: Metil Öjenol

### 3.1.3. Limonen

Kapalı formülü  $C_{10}H_{16}$  şeklindedir. Turunçgiller, tarçın ve diğer aromalarında bulunana hoş kokulu bir terpendir. Portakala özgün kokusunu veren bileşiktir. Portakal kabuğunun % 70- 90 limonen içerir. Bu çalışmada %98 saflıkta Merck marka limonen kullanılmıştır.

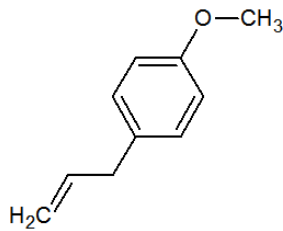


MA = 136.24 g/mol

Şekil 3.3: Limonen

### 3.1.4. Metil Kavikol

Kapalı formülü  $C_{10}H_{12}O$  şeklinde olup, 4-Allilanisol olarak bilinir. Rezene ve fesleğen bitkilerinde bol miktarda bulunur. Molekül ağırlığı 148,20 g/mol, yoğunluğu 0,965 g/ml (25 °C' teki), kaynama noktası 215 °C 'dir.



MA = 148,20 g/mol

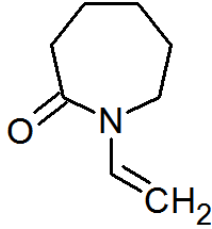
Şekil 3.4: Metil Kavikol

### 3.1.5. Etanol

Etanol, etil alkol olarak bilinir, renksiz ve yanıcı bir bileşiktir. Kimyasal formülü  $C_2H_5OH$  ya da  $C_2H_6O$  olarak ifade edilir. Kaynama noktası  $78^\circ C$ , yoğunluğu  $0,812 \text{ g/cm}^3$  tür. Bu çalışmada sentez aşamasında %99 saflıkta Merck marka etanol kullanılmıştır.

### 3.1.6. N-vinilkaprolaktam (VK)

Kapalı formülü ise  $C_8H_{13}NO$  dur. %98 saflıkta Aldrich ürünü kullanılmıştır.  $4^\circ C$ 'de muhafaza edilir. Jel sentezinde monomer olarak kullanılır.

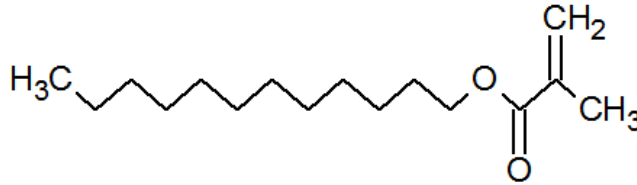


MA = 139.19 g/mol

Şekil 3.5: N-vinilkaprolaktam (VK)

### 3.1.7. Dodesil Metakrilat (DDMA)

Molekül ağırlığı  $254.4 \text{ g/mol}$  olup yoğunluğu  $0.868 \text{ g/ml}$  ( $25^\circ C$ ) ve kaynama noktası  $142-143^\circ C$  ( $2\text{mm-Hg}$ ) olup bu çalışmada %96 saflıkta Sigma-Aldich ürünü kullanılmıştır. Jel sentezinde kullanılan monomerlerden biridir.

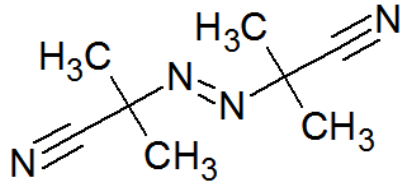


MA = 254.4 g/mol

Şekil 3.6: Dodesil Metakrilat (DDMA)

### 3.1.8. Azobisisobutironitril (AIBN)

Kapalı formülü  $C_{10}H_{12}O$  olup, molekül ağırlığı  $164,21 \text{ g/mol}$ 'dür. Jel sentezinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. %98 saflıkta Merck, Dormstadt, Almanya ürünü kullanılmıştır.

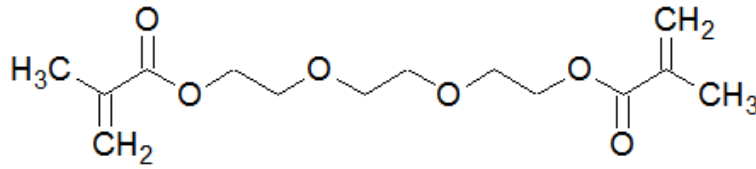


MA = 164. 21 g/mol

Şekil 3.7: Azobisisobutyronitril (AIBN)

### 3.1.9. Trietilen Glikol Dimetakrilat (TEGDMA)

Kapalı formülü  $C_{14}H_{22}O_6$  ve molekül ağırlığı 286.32 g/mol 'dür. Jel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. %95 saflıkta Fluka Sigma-Aldrich Almanya ürünü kullanılmıştır.



MA = 286.32 g/mol

Şekil 3.8: Trietilen Glikol Dimetakrilat (TEGDMA)

## 3.2. CİHAZLAR

### 3.2.1. Hassas Terazî

Genel tartım amaçlı  $\pm 10^{-7}$  kg hassasiyette Sartorius CP 2245 marka cihaz kullanılmıştır.

### 3.2.2. Kumpas

Jilet yardımıyla silindir şeklinde kesilmiş jellerin çapları ve yükseklikleri kumpas kullanılarak mm ( $\pm 0.01$ ) cinsinden ölçülmüştür.

### 3.2.3. Su Banyosu

Tüm polimerizasyon reaksiyonları için hazırlanan bileşim cam tüp içinde (-50) – (+200) °C arasında  $\pm 0,01$  °C hassasiyetle çalışan, Poly Science marka su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir..

### 3.2.4. Termogravimetri Cihazı (TGA)

Jeldeki sıcaklığa bağlı ağırlık kayıplarını görmek için Shimadzu marka DTG-60 termogravimetri cihazı kullanılmıştır.

### 3.2.5. Gaz Kromatografisi (GC)

Fenil propanoid ve terpenoid karışımındaki kompozisyonlarını belirlemek için “Clarus 500” model gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

### 3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Polimer jellerin SEM analizleri için “FEI Quanta 400 FEG” model taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.

## 3.3. YÖNTEM

### 3.3.1. Poli(N-vinilkaprolaktam-ko-dodesil metakrilat) [P(Vk-ko-DDMA)] jellerinin sentezi

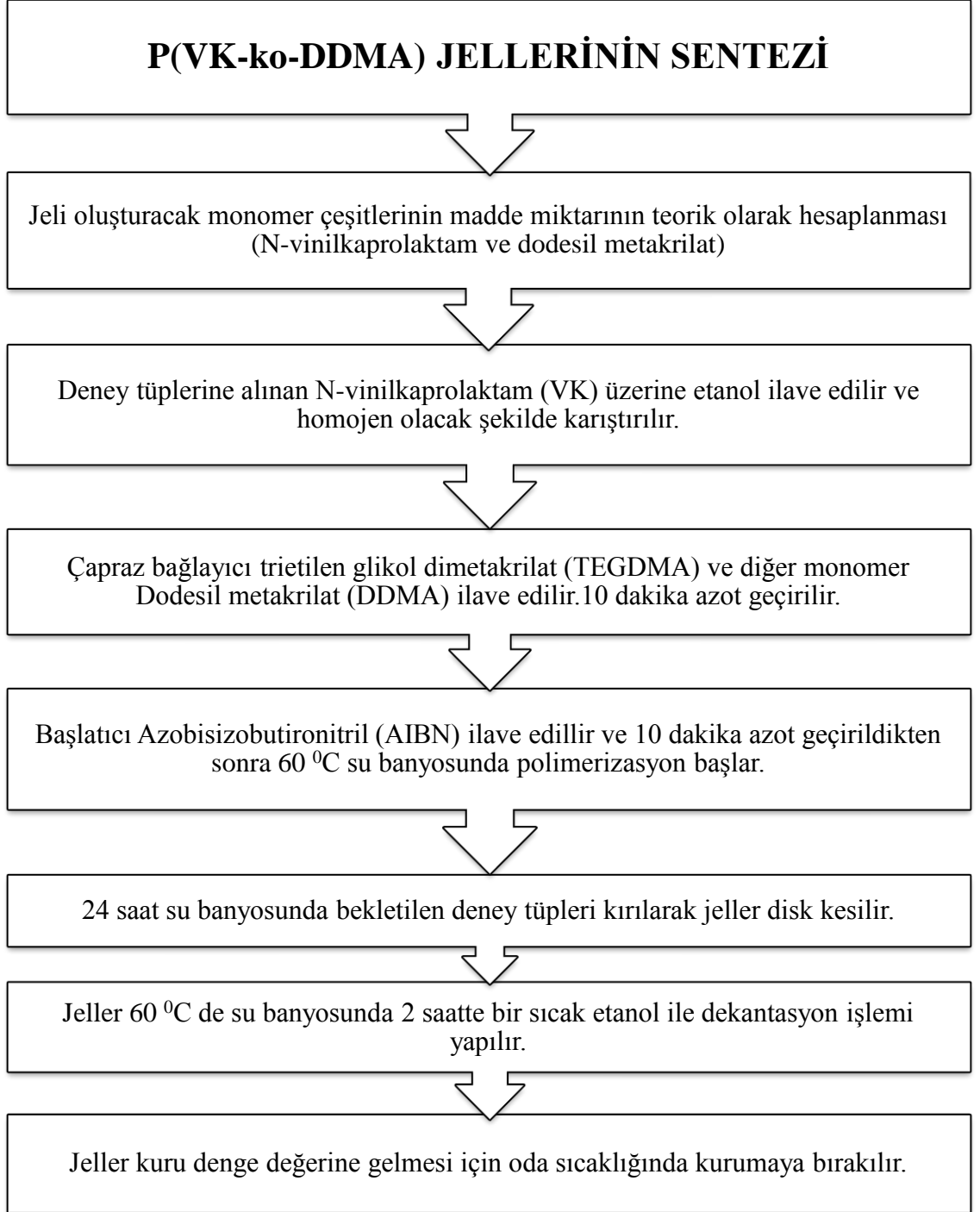
P(VK-ko-DDMA) jellerinin sentez işlemi; N-vinilkaprolaktam (VK) ve dodesil metakrilat monomerlerinin serbest radikalik polimerizasyon mekanizmasına göre yapılmıştır. Polimerizasyon işlemi, 1.3 cm çapında ve 15 cm uzunluğundaki cam tüplerde 60°C’ deki su banyosunda 24 saat bekletilerek tamamlanmıştır.

Monomerlerden N-vinilkaprolaktam (VK) etanol ile homojen karışım olacak şekilde karıştırılmıştır. Kütlece %1 oranında çapraz bağlayıcı trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) ilave edilmiştir. Bu homojen karışıma diğer monomer dodesil metakrilat (DDMA) ilave edilip, 10 dakika süre ile azot gazı geçirilmiştir. Kütlece %1 oranında başlatıcı azobisisobutironitril (AIBN) ilave edildikten sonra 10 dakika daha azot geçirilip homojen karışımı sağlanmıştır.

Elde edilen cam tüp içindeki homojen çözelti, sıcak kontrollü su banyosunda 60°C de ve 24 saat süre ile polimerizasyon reaksiyonu için bekletilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra jeller mini disk halinde kesilerek etanol dolu şişelerde saklanır.

Jelin reaksiyona girmemiş monomerlerinden uzaklaştırmak için 12 saatte bir etanolü değiştirilerek 2 gün etanol içinde bekletilir. Jeller etanol ile 2 saatte bir sıcak dekantasyon işlemine tabi tutulur. Dekantasyon işleminden sonra disk halindeki jeller 2 gün etanol içerisinde bekletilir.

Bütün bu işlemler sonucunda jel örnekleri açık havada kurumaya bırakılır. Gravimetrik tartım sonucuna bakılarak sabit ağırlığa gelinceye kadar bekletilen jeller şişme denge değerleri hesaplanması için son kuru denge değeri için tartılırlar.



**Şekil 3.9:** P(VK-ko-DDMA) jellerinin sentez basamakları



### 3.3.2. Poli(dodesil metakrilat) [P(DDMA)] esaslı jellerinin sentezi

P(DDMA) jellerinin sentez işlemi; tek monomer dodesil metakrilat'ın (DDMA) serbest radikalik polimerizasyon mekanizmasına göre yapılmıştır. Polimerizasyon işlemi, 1.3 cm çapında ve 15 cm uzunluğundaki cam tüplerde 60°C' deki su banyosunda 24 saat bekletilerek tamamlanmıştır.

Dodesil metakrilat (DDMA) monomerleri etanol ile homojen karışım olacak şekilde karıştırılmıştır. Kütlece %1 oranında çapraz bağlayıcı trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) ilave edilmiştir. Bu homojen karışımdan 10 dakika süre ile azot gazı geçirilmiştir. Kütlece %1 oranında başlatıcı azobisisobutironitril (AIBN) ilave edildikten sonra 10 dakika daha azot geçirilip homojen karışımı sağlanmıştır.

Elde edilen cam tüp içindeki homojen çözelti, sıcak kontrollü su banyosunda 60°C de ve 24 saat süre ile polimerizasyon reaksiyonu için bekletilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra jeller mini disk halinde kesilerek etanol dolu şişelerde saklanır.

Jelin reaksiyona girmemiş monomerlerinden uzaklaştırmak için 12 saatte bir etanolü değiştirilerek 2 gün etanol içinde bekletilir. Jeller etanol ile 2 saatte bir sıcak dekantasyon işlemine tabi tutulur. Dekantasyon işleminden sonra disk halindeki jeller 2 gün etanol içerisinde bekletilir.

### 3.3.3. Sentezlenen Jel Çeşitleri ve Oranları

Bu çalışmada sentezlenen P(VK-ko-DDMA) jeli çeşitleri ve bileşen oranları Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Sentezlenen P(VK-ko-DDMA) jel çeşitleri ve bileşenleri

Jel Kodu	VK Oranı	DDMA Oranı	TEGDMA Oranı	AIBN Oranı
PDMA100	0	100	1	1
VC20DMA80	20	80	1	1
VC40DMA60	40	60	1	1
VC60DMA40	60	40	1	1
VC80DMA20	80	20	1	1

Sentezlenen jellerden VC60DMA40 jelinin çözelti karışımlarına konulacak örneklerinin fiziksel özellikleri tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Sentezlenen jellerin fiziksel özellikleri

Çözelti Oranları	Jel Ağırlığı (gr)	Jel Çapı (cm)	Jel Kalınlığı (cm)
<b>%100 linalol</b>	0.2064	1.03	0.39
<b>%100 metil öjenol</b>	0.2694	1.20	0.28
<b>%10 linalol - %90 metil öjenol</b>	0.4109	1.13	0.49
<b>%25 linalol - %75 metil öjenol</b>	0.2797	1.28	0.32
<b>%50 linalol - %50 metil öjenol</b>	0.3172	1.28	0.38
<b>%75 linalol - %25 metil öjenol</b>	0.2642	1.30	0.28

### 3.3.4. İkili Karışımların Jel Ekstraksiyon İle Ayrılması

Sentezlenen jeller sabit tartıma gelmesi için açık havada kurumaya bırakılmıştır. Sabit tartıma ulaşan jeller içerisinden VC60DMA40 jeli şişme denge değerleri (ŞDD) ölçülmesi çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmiştir. VC60DMA40 jelleri kuru olarak tartım değerleri ve çap, kalınlık gibi fiziksel özellikleri kaydedilmiştir.

VC60DMA40 jelleri linalol-metil öjenol içeren karışımlarda ekstraksiyona işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminde linalol ve metil öjenol, jel ile etkileşime bağlı olarak değişik oranlarda jel içine absorplanır.

Jel içine absorplanan çözeltiliye “ekstrakt”, jel dışında geriye kalan çözelti de “rafinat” olarak adlandırılır. Değişik fraksiyonlarda hazırlanan ikili karışımların (10-90, 25-75, 50-50, 75-25) içine VC60DMA40 jelleri konulmuş ve dengeye gelmesi beklenmiştir. Dengeye ulaştığını anlamak için periyodik olarak rafinattan numuneler alınıp, gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Kütle balansından jelin absorplandığı linalol ve metil öjenol kompozisyonlarının zamanla değişimi bulunmuştur.

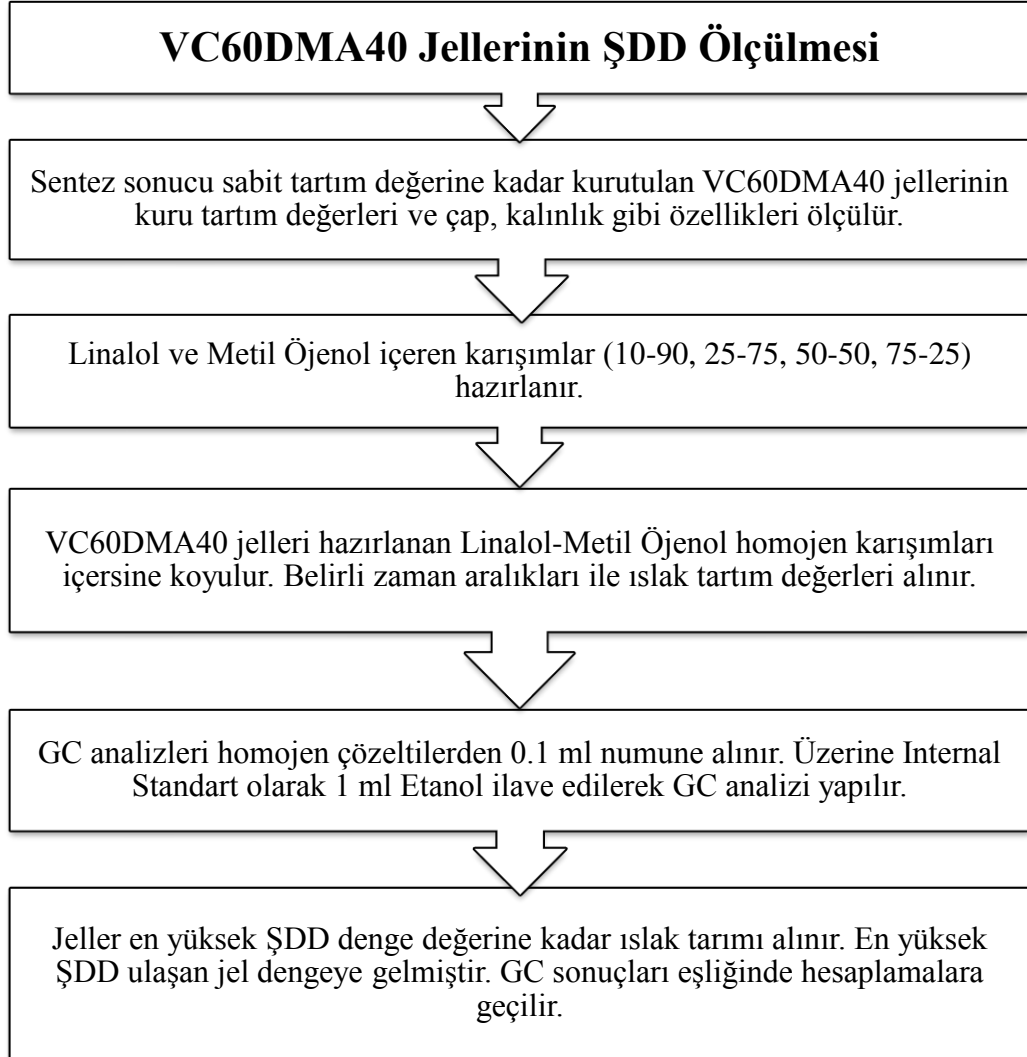
Jellerin ıslak tartımları sonucu belirli bir zamandan sonra jelin ağırlığının değişmediği zaman denge olarak belirlenmiştir. Bu değere jelin maksimum absorpladığı solvent miktarı olup, jelin en yüksek ŞDD’ dir.

Ölçümler sırasında GC analizleri için karışımlardan belirli zaman aralıklarında numuneler alınmıştır. GC analizleri için 0.1 ml. numune alınmıştır. Bu numune üzerine 1 ml etanol (Internal Standart) ilave edilmiştir. Jel şişme denge değerine (ŞDD) ulaşmaya kadar ıslak tartım alınmıştır. En yüksek ŞDD değerine gelen jel ( $M_{\infty}$ ) için GC sonuçları alınarak hesaplamalara geçilmiştir. Linalol ve metil öjenol içerenen homojen çözeltilerdeki bileşenlerin oranları Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: Linalol ve metil öjenol Bileşen Oranları

Linalol Oranı	Metil Öjenol Oranı
100	0
0	100
10	90
25	75
50	50
75	25

Şekil 3.10' da VC60DMA40 jellerinin ŞDD Ölçülmesi basamakları gösterilmiştir.



Şekil 3.10: VC60DMA40 Jellerinin ŞDD ölçülmesi basamakları

### 3.3.5. Gaz Kromatografi Cihazı İle Komponentlerin Analizi

Ekstraksiyon esnasında alınan tüm numuneler, Clarus 500 model gaz kromatografi (GC) cihazında analiz edilmiştir. Örnekler analiz edilmeden önce, analiz edilecek komponentler için çeşitli konsantrasyonlarda ikili karışıma ait standartlar hazırlanmış, hazırlanan standartlardan 0.1 ml numune çekilerek üzerine 1 ml etanol (internal standart) ilave edilmiştir.

Her bir ikili karışım için hazırlanan bu standartlar GC'de analiz edilip optimum fırın şartları belirlendikten sonra, konsantrasyon (g/ml) ile (komponent/internal standart) pik alanı oranına karşı kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

Yapılan analize ait şartlar şu şekildedir: Enjektör sıcaklığı 250 °C'ta tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmış olup akış debisi 1 ml/dk olarak seçilmiştir. 30 m × 320 µm × 1 µm boyutlarında Metilpolisiloksan kapiler kolonu (Valco-Bond) kullanılmıştır. Fırın ise, ısıtılmaya 100 °C'ta başlanıp 15 °C/dk artım hızı ile 220 °C'ye çıkılmış ve 5 dk 220°C'de beklenmiştir. Bu şartlarda analiz süresi 13 dk olarak belirlenmiştir. Dedektör olarak FID kullanılmıştır. Dedektörün sıcaklığı 270 °C'ta tutulmuştur. Hidrojen ve kuru hava debileri ise, sırasıyla 45 ml/dk ve 450 ml/dk'dır. Bu analiz şartları ile yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri analiz edilen örneklerin miktarlarını tayin etmede kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda alınan örneklerin analizi standartların analize hazırlanış yöntemi ile aynıdır. Yani, 0.1 ml örnek üzerine sabit miktarda (1 ml) internal standart ilave edilerek örnekler analiz edilmiş elde edilen piklerden de, kalibrasyon eğrisi yardımıyla her bir komponentin miktarı dolayısıyla karışımdaki fraksiyonları linalol için ( $w_1$ ), metil öjenol için ( $w_2$ ) bulunmuştur.

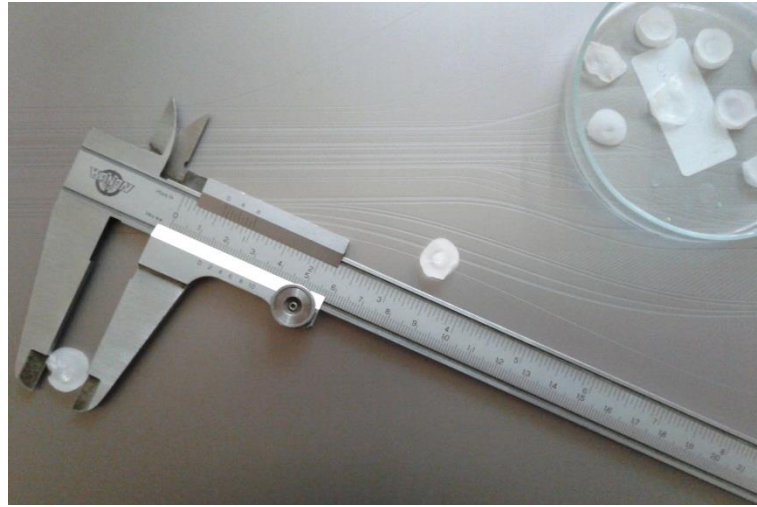
## 4.BULGULAR

### 4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ

Tez Çalışmamda sentezlediğim jeller ve solventlerde şişmiş halleri Şekil 4.1’de gibidir.



Şekil 4.1: Sentezlenen jel çeşitleri



Şekil 4.2: Sentezlenen jellerin kumpas ile çaplarının ölçülmesi



Şekil 4.3: Çeşitli çözücü içindeki jeller



Şekil 4.4: VC60DMA40 jellerinin ŞDD zamanla ölçülmesi



Şekil 4.5: Dengeye gelmiş VC60DMA40 jel örneği

## 4.2. JELLERİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİ

Jellerin kuru ve çözelti içerisindeki şişmiş halleri tartılarak şişme denge değeri (ŞDD) gravimetrik olarak şu formülle hesaplanabilir.

$$M_t = \frac{(W-W_0)}{W_0} \quad (4.1)$$

Burada;

$M_t$ : birim kuru jelin t anındaki şişme değeri

W: şişmiş jelin ağırlığı (g)

$W_0$ : kuru jelin ağırlığını (g) gösterir.

Tablo 4.1’de jellerin saf linalol, saf metil öjenol, %10, %25, %50, %75, oranlarında linalol-metil öjenol içeren karışımlarında gösterdikleri şişme denge verileridir.

Tablo 4.1: VC60DMA40 jellerinin linalol - metil öjenol içeren karışımlarındaki kuru jel ( $W_0$ ) ve dengedeye ulaşmış halinin değerleri (W)

Çözücü Karışımları	$W_0$ (g)	W (g)	$M_\infty$
<b>linalol</b>	0.2064	4.42	20.44
<b>metil öjenol</b>	0.2694	2.41	7.95
<b>0.10 lin</b>	0.4109	3.94	8.59
<b>0.25 lin</b>	0.2797	4.64	15.58
<b>0.50 lin</b>	0.3172	6.24	18.68
<b>0.75 lin</b>	0.2642	5.57	20.08

### 4.2.1. Tartım Sonuçları ile Şişme Denge Değerinin (ŞDD) Hesaplanması

Alınan tartım sonuçlarına göre  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri denge değeri hesaplanmıştır.

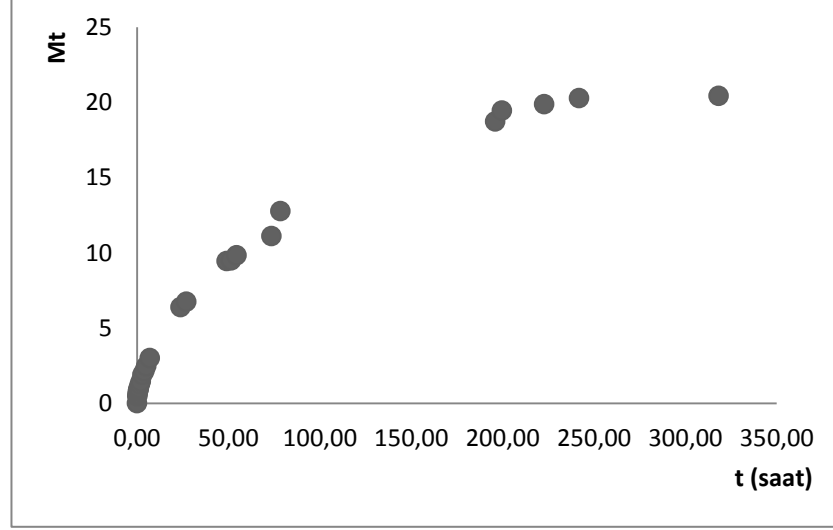
VC60DMA40 jelinin %100 linalol içeren çözeltisi için t,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.



Tablo 4.2: VC60DMA40 jelinin %100 linalol içeren çözeltisi için ŞDD

<b>t (saat)</b>	<b>Jel (g)</b>	<b>M<sub>t</sub></b>	<b>M<sub>t</sub>/M<sub>∞</sub></b>
0.00	0.2064	0.00	0.00
0.17	0.31	0.48	0.02
0.33	0.34	0.63	0.03
0.50	0.37	0.79	0.04
0.67	0.38	0.86	0.04
0.83	0.40	0.94	0.05
1.00	0.42	1.05	0.05
1.50	0.47	1.27	0.06
2.00	0.51	1.46	0.07
3.00	0.60	1.90	0.09
4.00	0.65	2.14	0.10
5.00	0.72	2.47	0.12
7.00	0.83	3.01	0.15
23.83	1.53	6.39	0.31
27.03	1.60	6.75	0.33
49.02	2.16	9.46	0.46
51.47	2.17	9.50	0.46
54.52	2.24	9.83	0.48
73.55	2.50	11.11	0.54
196.00	4.07	18.73	0.92
199.62	4.22	19.45	0.95
222.75	4.31	19.88	0.97
241.92	4.39	20.28	0.99
318.22	4.42	20.44	1.00
338.67	4.33	19.98	0.98

VC60DMA40 jeli içeren %100 linalol çözeltilisindeki jele ait  $t - M_t$  grafiği Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



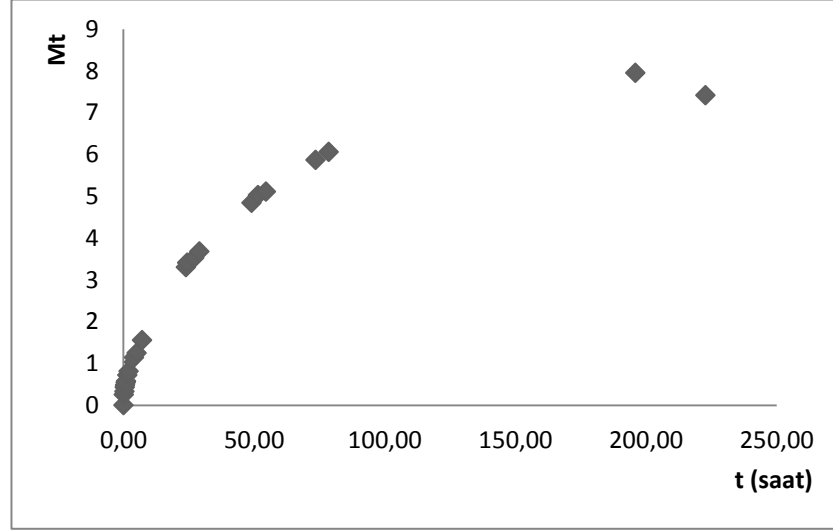
Şekil 4.6: %100 linalol çözeltilisindeki jele ait  $t - M_t$  grafiği

VC60DMA40 jelinin %100 metil öjenol içeren çözeltisi için ŞDD,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: VC60DMA40 jelinin %100 metil öjenol içeren çözeltisi için ŞDD

<b>t (saat)</b>	<b>Jel (g)</b>	<b><math>M_t</math></b>	<b><math>M_t/M_\infty</math></b>
0.00	0.2694	0.00	0.00
0.17	0.34	0.25	0.03
0.33	0.36	0.33	0.04
0.50	0.39	0.43	0.05
0.67	0.40	0.48	0.06
0.83	0.42	0.54	0.07
1.00	0.42	0.57	0.07
1.50	0.46	0.72	0.09
2.00	0.49	0.82	0.10
3.00	0.55	1.03	0.13
4.00	0.58	1.14	0.14
5.00	0.61	1.25	0.16
7.07	0.69	1.56	0.20
23.85	1.16	3.30	0.41
24.38	1.19	3.41	0.43
27.03	1.22	3.53	0.44
29.10	1.26	3.68	0.46
49.03	1.57	4.84	0.61
51.47	1.62	5.02	0.63
54.55	1.65	5.11	0.64
73.55	1.85	5.87	0.74
78.52	1.90	6.06	0.76
196.00	2.41	7.95	1.00
222.82	2.27	7.41	0.93

VC60DMA40 jeli içeren %100 metil öjenol çözeltisindeki jele ait  $t - M_t$  grafiği Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



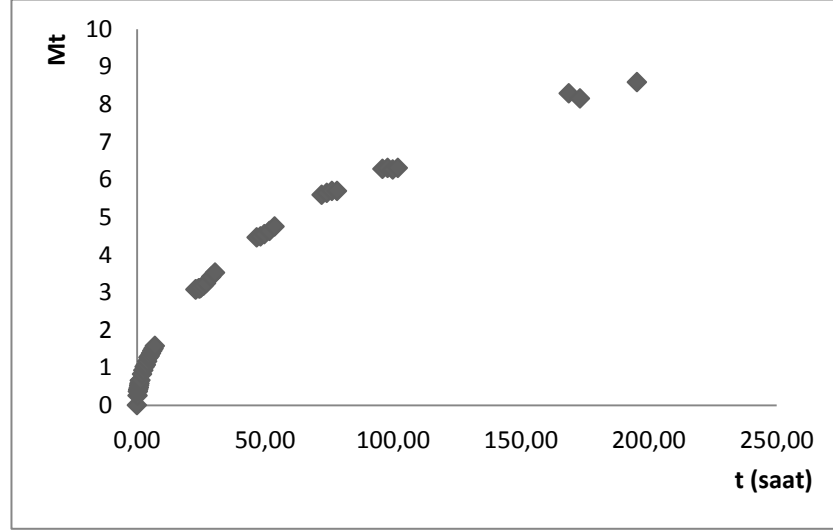
**Şekil 4.7:** %100 metil öjenol çözeltisindeki jele ait  $t - M_t$  grafiği

VC60DMA40 jelinin %10 linalol - %90 metil öjenol içeren karışımları için  $t$ ,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: VC60DMA40 jelinin %10 linalol - %90 metil öjenol içeren karışımları için ŞDD

<b>t (saat)</b>	<b>Jel (g)</b>	<b>M<sub>t</sub></b>	<b>M<sub>t</sub>/M<sub>∞</sub></b>
0.00	0.4109	0.00	0.00
0.17	0.52	0.26	0.03
0.33	0.56	0.37	0.04
0.50	0.58	0.42	0.04
0.67	0.60	0.47	0.05
0.83	0.63	0.53	0.06
1.00	0.65	0.58	0.06
1.17	0.68	0.66	0.07
1.33	0.68	0.67	0.07
2.00	0.75	0.83	0.09
2.50	0.79	0.93	0.10
3.00	0.83	1.02	0.11
3.50	0.85	1.08	0.11
4.00	0.89	1.17	0.12
4.50	0.93	1.27	0.13
5.00	0.95	1.32	0.14
5.50	0.98	1.38	0.14
6.00	1.01	1.45	0.15
6.50	1.03	1.51	0.16
7.00	1.06	1.57	0.16
22.88	1.67	3.07	0.32
23.05	1.68	3.09	0.32
24.12	1.69	3.11	0.32
24.55	1.68	3.10	0.32
25.05	1.70	3.13	0.33
26.05	1.72	3.18	0.33
27.05	1.74	3.25	0.34
29.05	1.81	3.41	0.36
30.55	1.86	3.52	0.37
46.80	2.24	4.46	0.47
48.30	2.26	4.49	0.47
49.80	2.28	4.54	0.47
51.80	2.31	4.63	0.48
53.80	2.36	4.75	0.50
72.13	2.71	5.60	0.58
74.13	2.73	5.65	0.59
76.13	2.75	5.69	0.59
78.13	2.75	5.70	0.59
95.97	2.99	6.28	0.66
97.97	3.00	6.31	0.66
99.97	2.98	6.26	0.65
101.97	3.00	6.31	0.66
168.78	3.82	8.29	0.86
173.13	3.76	8.16	0.85
195.38	3.94	8.59	0.90

PVC60DMA40 jeli içeren %10 linalol - %90 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



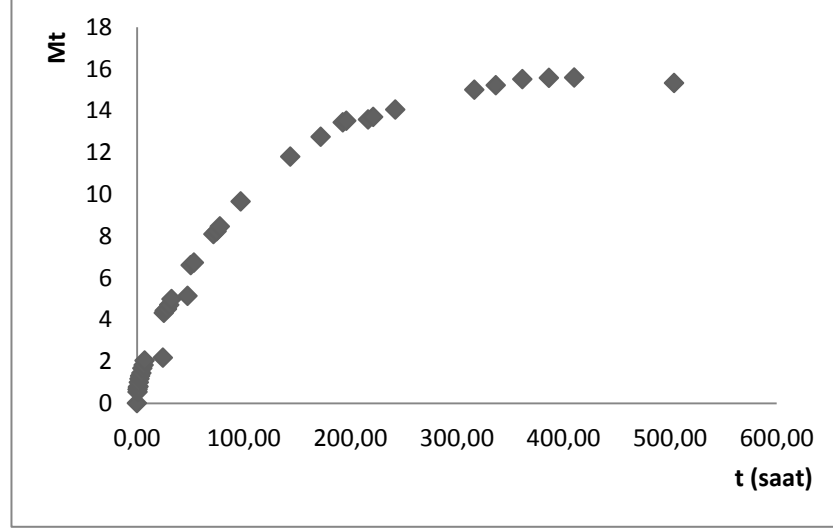
Şekil 4.8: % 10 linalol - %90 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği

VC60DMA40 jelinin %25 linalol - %75 metil öjenol içeren karışımları için  $t$ ,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri Tablo 4.5’te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: VC60DMA40 jelinin %25 linalol - %75 metil öjenol içeren karışımları için ŞDD

<b>t (saat)</b>	<b>Jel (g)</b>	<b>M<sub>t</sub></b>	<b>M<sub>t</sub>/M<sub>∞</sub></b>
0.00	0.2797	0.00	0.00
0.50	0.43	0.54	0.03
0.67	0.46	0.66	0.04
0.83	0.50	0.77	0.05
1.33	0.50	0.80	0.05
1.83	0.56	1.00	0.06
2.33	0.61	1.17	0.07
2.83	0.64	1.30	0.08
4.17	0.69	1.45	0.09
5.17	0.75	1.68	0.11
6.17	0.79	1.83	0.12
7.17	0.85	2.04	0.13
24.17	0.89	2.18	0.14
25.17	1.49	4.33	0.28
26.17	1.52	4.44	0.28
28.17	1.54	4.51	0.29
30.17	1.60	4.71	0.30
32.27	1.67	4.98	0.32
47.42	1.71	5.13	0.33
50.42	2.13	6.61	0.42
53.42	2.16	6.72	0.43
71.75	2.54	8.10	0.52
74.75	2.58	8.22	0.53
77.75	2.64	8.45	0.54
97.25	2.98	9.66	0.62
143.83	3.58	11.80	0.76
172.33	3.85	12.75	0.82
193.15	4.04	13.43	0.86
196.47	4.06	13.51	0.87
216.83	4.08	13.58	0.87
221.67	4.11	13.69	0.88
242.25	4.21	14.06	0.90
316.42	4.48	15.01	0.96
336.67	4.54	15.21	0.98
361.53	4.62	15.50	1.00
386.50	4.63	15.56	1.00
410.18	4.64	15.58	1.00
503.92	4.57	15.32	0.98

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği

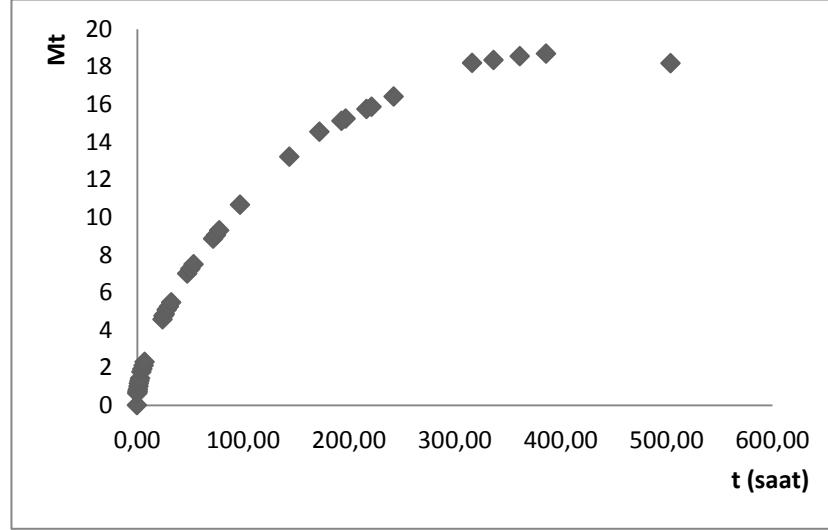


VC60DMA40 jelinin %50 linalol ve %50 metil öjenol içeren karışımları t,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6: VC60DMA40 jelinin %50 linalol - %50 metil öjenol içeren karışımları için ŞDD

<b>t (saat)</b>	<b>Jel (g)</b>	<b><math>M_t</math></b>	<b><math>M_t/M_\infty</math></b>
0.00	0.3172	0.00	0.00
0.33	0.52	0.63	0.03
0.50	0.54	0.71	0.04
0.67	0.56	0.76	0.04
0.83	0.59	0.85	0.05
1.33	0.64	1.01	0.05
1.83	0.68	1.16	0.06
2.33	0.73	1.31	0.07
2.83	0.77	1.43	0.08
4.17	0.88	1.78	0.10
5.17	0.93	1.93	0.10
6.17	0.99	2.12	0.11
7.17	1.05	2.31	0.12
24.17	1.76	4.56	0.24
25.17	1.82	4.75	0.25
26.17	1.85	4.83	0.26
28.17	1.93	5.08	0.27
30.25	1.98	5.24	0.28
32.25	2.05	5.47	0.29
47.42	2.54	7.00	0.37
50.42	2.62	7.25	0.39
53.42	2.69	7.49	0.40
71.75	3.13	8.86	0.47
74.75	3.18	9.04	0.48
77.75	3.27	9.30	0.50
97.25	3.70	10.65	0.57
143.83	4.51	13.20	0.71
172.33	4.93	14.53	0.78
193.13	5.11	15.12	0.81
197.08	5.15	15.23	0.82
216.83	5.31	15.75	0.84
221.58	5.35	15.87	0.85
242.28	5.52	16.40	0.88
316.52	6.09	18.19	0.97
336.62	6.14	18.35	0.98
361.52	6.20	18.55	0.99
386.45	6.24	18.68	1.00
503.87	6.08	18.17	0.97

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



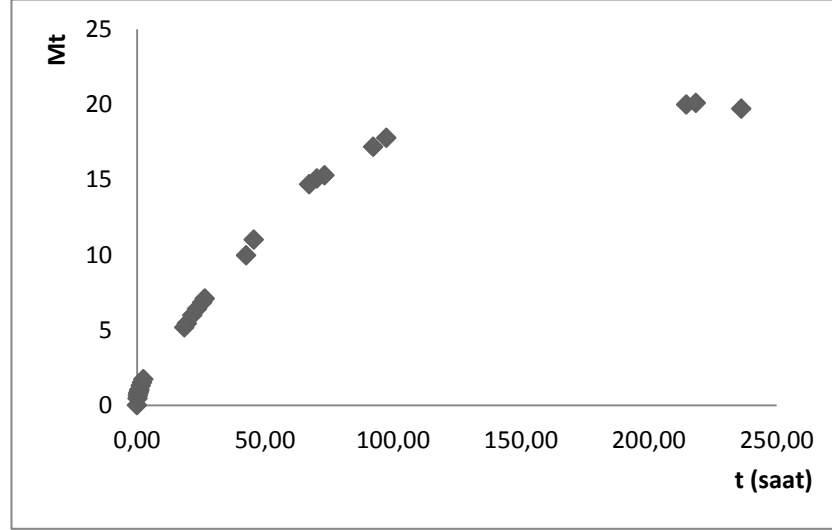
Şekil 4.10: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği

VC60DMA40 jelinin %75 linalol ve %25 metil öjenol içeren karışımları t,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: VC60DMA40 jelinin %75 linalol - % 25 metil öjenol içeren karışımları için

<b>t (saat)</b>	<b>Jel (g)</b>	<b><math>M_t</math></b>	<b><math>M_t/M_\infty</math></b>
0.00	0.2642	0.00	0.00
0.17	0.39	0.46	0.02
0.37	0.44	0.66	0.03
0.53	0.47	0.79	0.04
0.70	0.49	0.87	0.04
0.87	0.53	1.00	0.05
1.03	0.54	1.04	0.05
1.53	0.61	1.30	0.06
2.03	0.67	1.52	0.08
2.53	0.72	1.73	0.09
18.50	1.63	5.18	0.26
19.50	1.70	5.43	0.27
21.57	1.85	5.99	0.30
23.50	1.96	6.41	0.32
25.50	2.07	6.83	0.34
26.50	2.14	7.09	0.35
42.67	2.89	9.96	0.50
45.67	3.17	11.01	0.55
67.33	4.15	14.69	0.73
70.33	4.25	15.07	0.75
73.33	4.30	15.28	0.76
92.33	4.80	17.16	0.85
97.42	4.96	17.77	0.88
214.67	5.54	19.99	1.00
218.43	5.57	20.08	1.00
236.17	5.47	19.70	0.98

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.11:** %75 linalol - %25 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_t$  grafiği

Bu çalışmada sentezlenen diğer jeller (VC40DMA60, VC20DMA80, VC80DMA20) saf terpenoid çözeltilerine koyularak şişme denge değerleri (ŞDD) ölçülmüştür.

Jellerin saf metil kavikol içeren çözeltilerdeki jellerin şişme denge değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Saf metil kavikol içeren çözeltilerdeki çeşitli jellerin ŞDD

Jel Tipi	$W_0$ (g)	$W$ (g)	$M_\infty$
PDMA100	0.5899	5.81	8.85
VC40DMA60	0.4081	7.36	17.04
VC20DMA80	0.5513	7.87	13.27

Jellerin saf linalol içeren çözeltilerdeki jellerin şişme denge değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9: Saf linalol içeren çözeltilerdeki çeşitli jellerin ŞDD

Jel Tipi	$W_0$ (g)	$W$ (g)	$M_\infty$
VC20DMA80	0.5318	5.33	9.02
VC40DMA60	0.6567	7.52	10.45

Jellerin saf metil öjenol içeren çözeltilerdeki jellerin şişme denge değerleri Tablo 4.10' da verilmiştir.

Tablo 4.10: Saf metil öjenol çözeltilerindeki VC20DMA80 jelinin ŞDD

Jel Tipi	$W_0$ (g)	W (g)	$M_\infty$
VC20DMA80	0.6378	2.12	2.32

Jellerin saf limonen içeren çözeltilerdeki jellerin şişme denge değerleri Tablo 4.11' de verilmiştir.

Tablo 4.11: Saf limonen içeren çözeltilerdeki çeşitli jellerin ŞDD

Jel Tipi	$W_0$ (g)	W (g)	$M_\infty$
VC40DMA60	0.4071	7.40	17.18
VC80DMA20	0.1696	2.37	12.99
VC20DMA80	0.6727	9.58	13.24

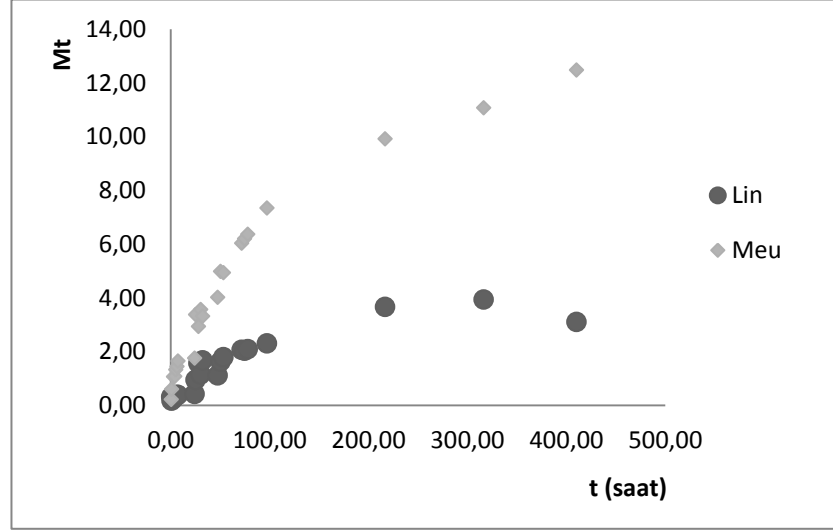
#### 4.2.2. Gc Analizi Sonuçlarıyla Jelde Absorplanan Bileşim Miktarının Bulunması

Tartım işlemi sırasında alınan numuneler gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Analiz sonucu bulunan konsantrasyon değerleri kullanılarak, rafinattaki her komponent için ağırlıkça fraksiyon değerleri bulunmuş ve fraksiyon değerlerinin toplam karışım miktarı ile çarpılmasıyla çözeltilerdeki komponent miktarları bulunmuştur.

Komponentlerin ağırlıkça fraksiyonu değerleri ile jelin o andaki absorpladığı çözücü miktarı çarpılarak jel içine absorplanan komponent miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu jel içindeki komponent miktarları kuru jel ağırlığına bölünmüş böylece birim kuru jel başına absorplanan miktarlar ( $M_t$ ), linalol ve metil öjenol için bulunmuştur.

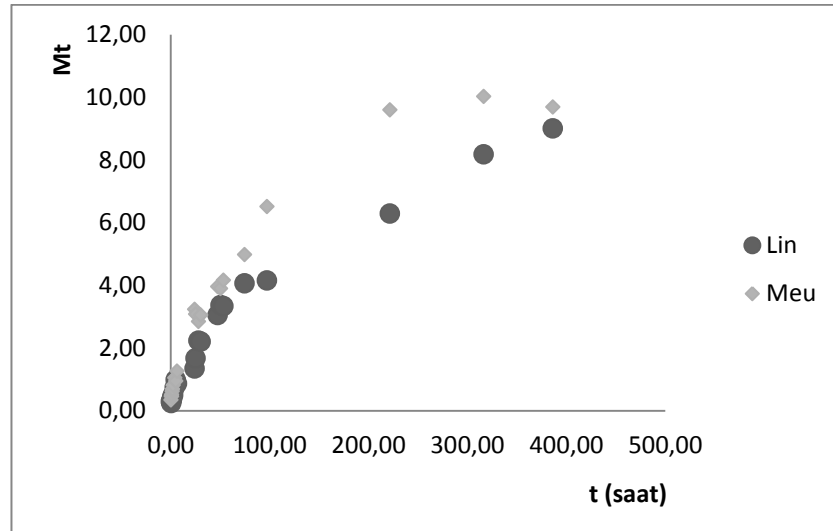
Daha sonra her komponent için bulunan değerler %60 öncesi ve sonrası için Fick yasasına uygulanarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda  $M_{t1}$  linalol komponenti,  $M_{t2}$ 'de metil öjenol komponentine ait kuru jel başına absorplanan miktarlardır.

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $t-M_{t1}$  ve  $t-M_{t2}$  grafiği şekil 4.12’de gösterilmiştir.



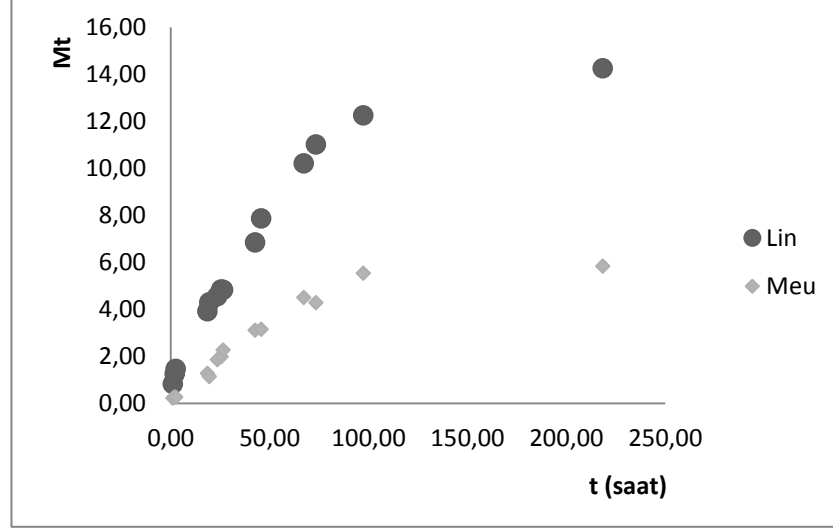
Şekil 4.12: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_{t1}$ ,  $t - M_{t2}$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $t-M_{t1}$  ve  $t-M_{t2}$  grafiği şekil 4.13’te gösterilmiştir.



Şekil 4.13: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_{t1}$ ,  $t - M_{t2}$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $t-M_{t1}$  ve  $t-M_{t2}$  grafiği şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımındaki jele ait  $t - M_{t1}$ ,  $t - M_{t2}$  grafiği

### 4.2.3. Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

VC60DMA40 jeli için difüzyon katsayıları hesaplanması için, (2.8) denklemi kullanılır.

Denklem 2.8' de

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left(\frac{4}{L}\right) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.9)$$

$M_t$  : kuru jel başına t zamanında absorplanan çözücü miktarı

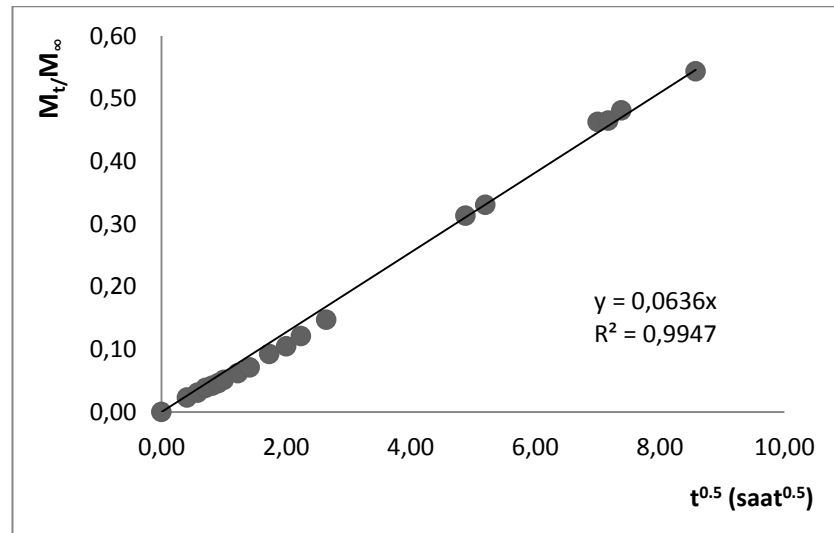
$M_\infty$ : jelin şişme denge değerine (ŞDD) ulaştığı zamanki absorpladığı çözücü miktarı

L: jelin başlangıçtaki (t=0 anındaki) kalınlığı

D: jel içindeki çözücünün efektif difüzyon katsayısını ifade eder. [29]

2.9 denkleminde göre çizilecek olan  $(M_t/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiğinde eğim  $\frac{4}{L} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$  terimlerinin değerini vermektedir. Burada jelin kalınlığı (L) ve  $\pi$  değerleri koyularak difüzyon katsayısının (D) değeri hesaplanabilir.

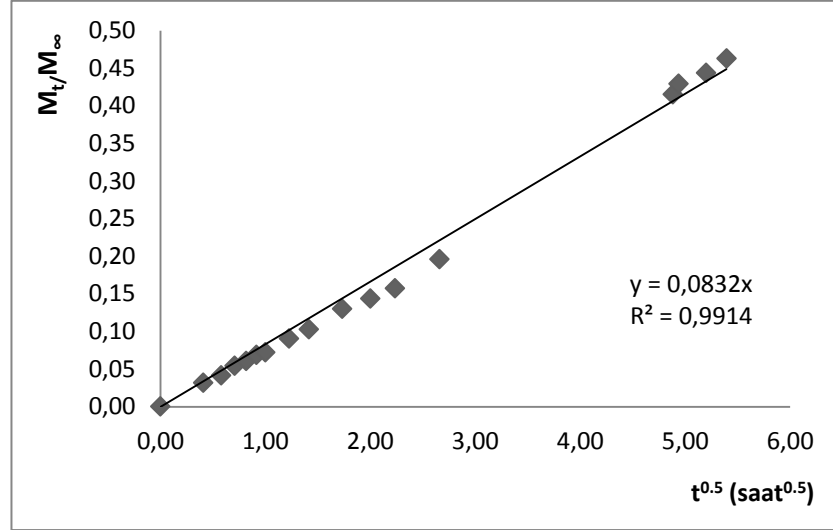
VC60DMA40 jeli içeren %100 linalol karışımına ait  $(M_t/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15: %100 linalol karışımına ait  $(M_t/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

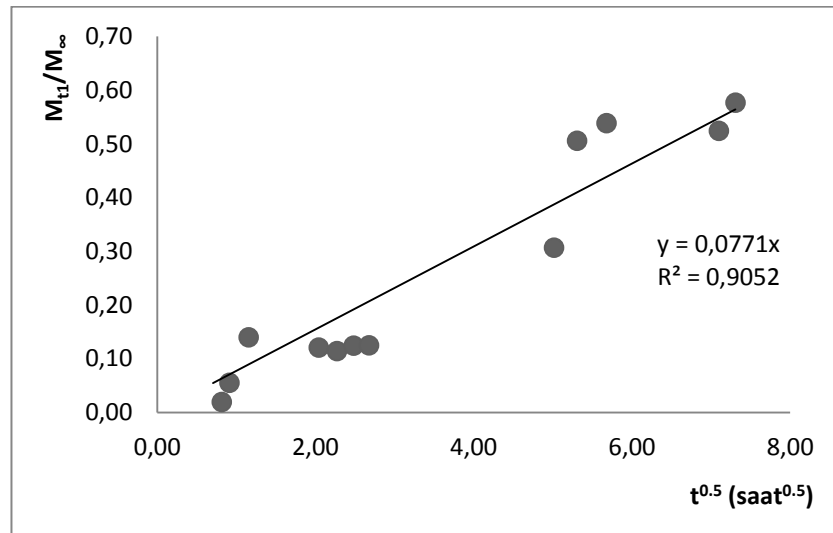


VC60DMA40 jeli içeren %100 metil öjenol karışımına ait  $(M_t/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.6'da verilmiştir.



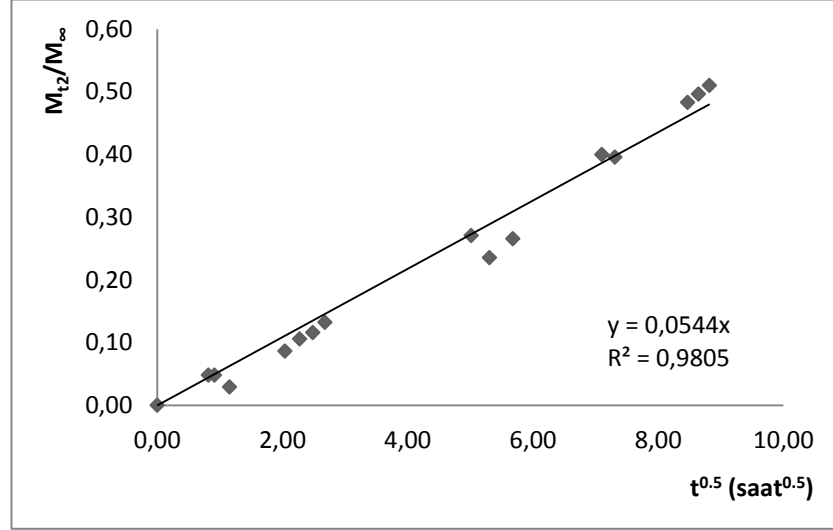
Şekil 4.16: %100 metil öjenol karışımına ait  $(M_t/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t1}/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.17'de verilmiştir.



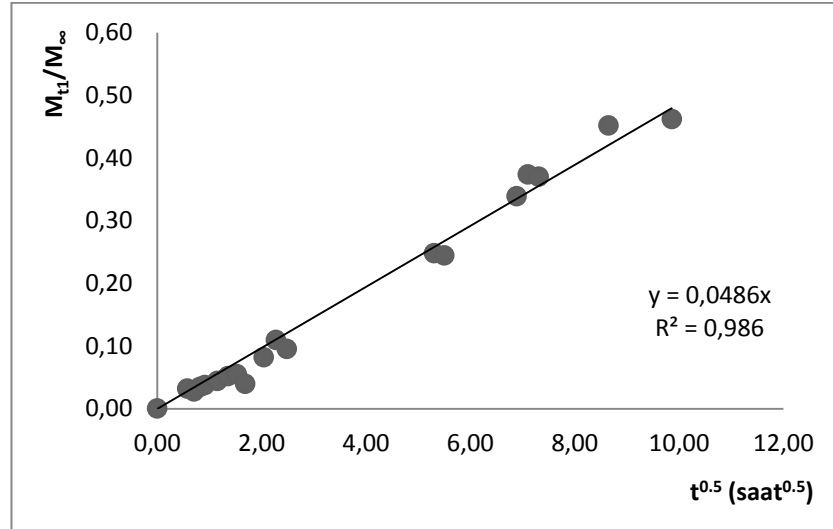
Şekil 4.17: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t1}/M_\infty)-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t2}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.18'de verilmiştir.



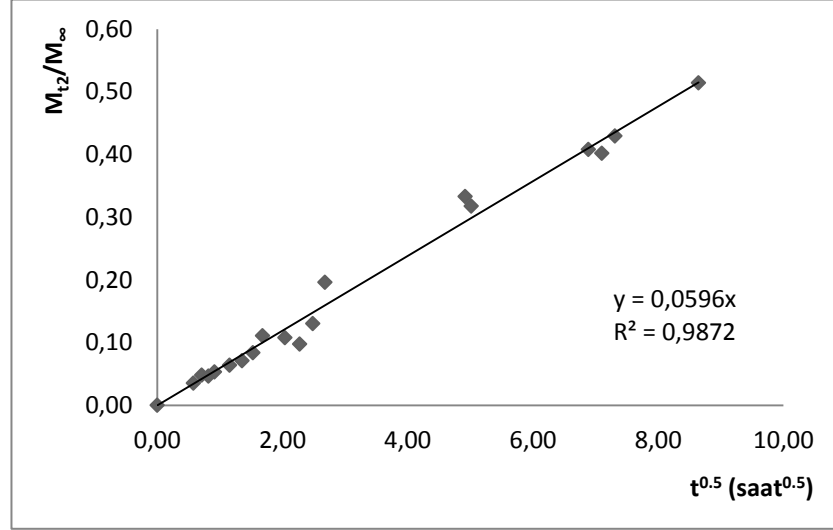
Şekil 4.18: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t2}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t1}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.19'da verilmiştir.



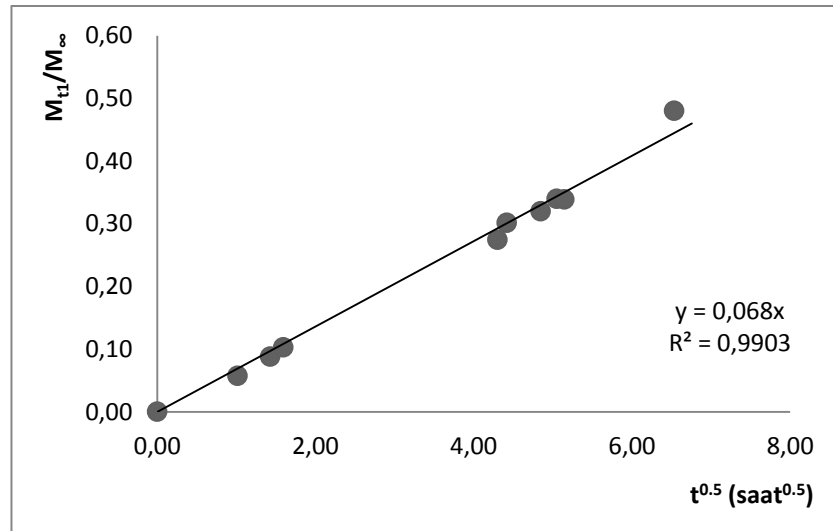
Şekil 4.19: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t1}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t2}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.20’de verilmiştir.



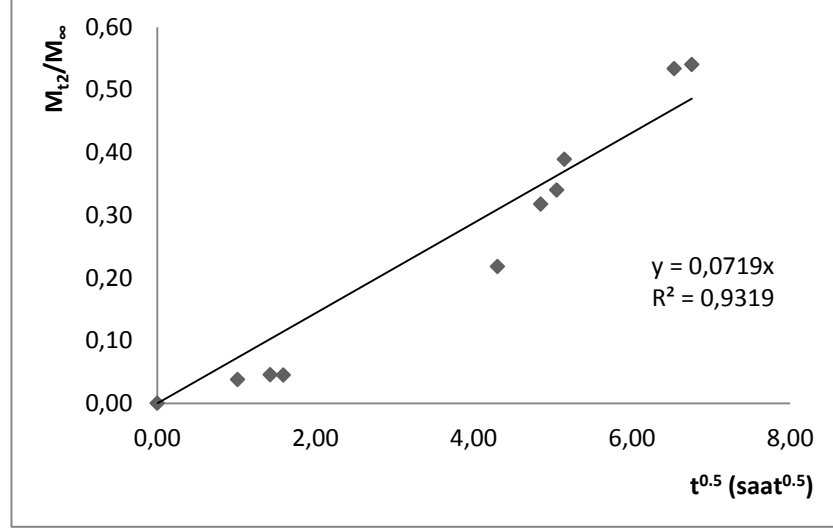
Şekil 4.20: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t2}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t1}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t1}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t2}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi) Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $(M_{t2}/M_{\infty})-t^{0.5}$  grafiği (%60 Öncesi)

Bu veriler sonucunda ve 2.9 denklemi ile difüzyon katsayıları (D) hesaplanmış olup, Tablo 4.12’de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Karışımlardaki VC60DMA40 jellerine ait difüzyon katsayıları

%100 Linalol Karışımındaki VC60DMA40 jeli	
D (cm <sup>2</sup> /s)	1.21×10 <sup>-4</sup>
%100 Metil Öjenol Karışımındaki VC60DMA40 jeli	
D (cm <sup>2</sup> /s)	1.07×10 <sup>-4</sup>
%25 Linalol - %75 Metil Öjenol Karışımındaki VC60DMA40 jeli	
D <sub>1</sub> (Lin) (cm <sup>2</sup> /s)	1.20×10 <sup>-4</sup>
D <sub>2</sub> (Meu) (cm <sup>2</sup> /s)	5.95×10 <sup>-5</sup>
%50 Linalol - %50 Metil Öjenol Karışımındaki VC60DMA40 jeli	
D <sub>1</sub> (Lin) (cm <sup>2</sup> /s)	6.70×10 <sup>-5</sup>
D <sub>2</sub> (Meu) (cm <sup>2</sup> /s)	1.01×10 <sup>-4</sup>
%75 Linalol - %25 Metil Öjenol Karışımındaki VC60DMA40 jeli	
D <sub>1</sub> (Lin) (cm <sup>2</sup> /s)	7.12×10 <sup>-5</sup>
D <sub>2</sub> (Meu) (cm <sup>2</sup> /s)	7.96×10 <sup>-5</sup>

Sentezlenen diğer jel türlerinin (PDMA100, VC20DMA80, VC40DMA60, VC80DMA20) saf terpenoid ve fenil propanoid çözeltilerindeki difüzyon katsayıları Tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13: Jel türlerinin saf terpenoid çözeltileri içindeki difüzyon katsayıları

Jel Tipi	Çözelti Bileşeni	Difüzyon katsayıları
PDMA100	Metil kavikol	$3.31 \times 10^{-4}$
VC20DMA80	Metil kavikol	$3.04 \times 10^{-4}$
VC20DMA80	Linalol	$1.25 \times 10^{-4}$
VC20DMA80	Metil öjenol	$1.54 \times 10^{-4}$
VC40DMA60	Limonen	$6.09 \times 10^{-4}$
VC40DMA60	Metil kavikol	$1.90 \times 10^{-4}$
VC80DMA20	Limonen	$8.25 \times 10^{-4}$

#### 4.2.4. Şişme Kinetiğinin İncelenmesi, Kinetik Modeller

##### 4.2.4.1. Kuvvet Denklemi (Power Law)

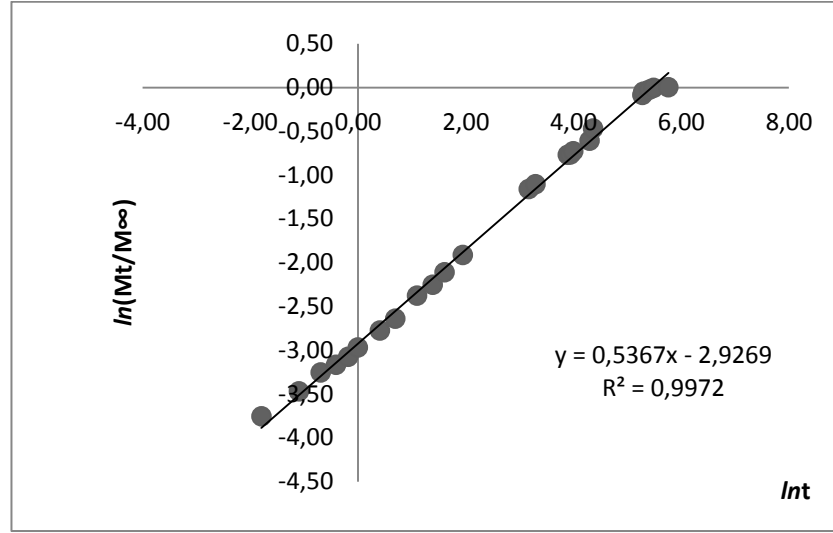
Denklem 2.10, denklem 2.11 şeklinde aşağıdaki gibi düzenlenmiştir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2.11)$$

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (2.12)$$

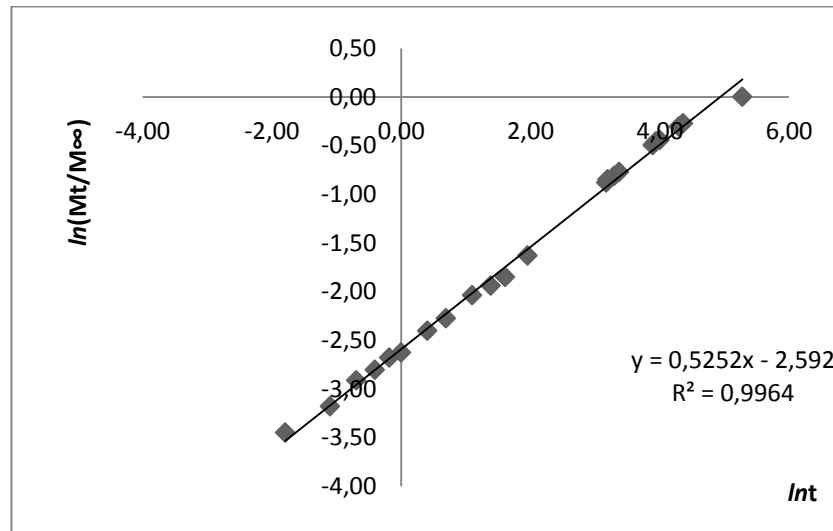
Bu 2.11 denklemine göre  $\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)$  karşılık çizilen  $\ln t$  grafiğinin eğiminden n ve k sabitlerini bulunabilir. n=0.5 değeri için disk şeklindeki jeller Fick Yasası'na uygun şişme özelliği gösterirken,  $0.5 < n \leq 1$  değerleri için Fick Yasası'ndan sapma gösterir.

VC60DMA40 jeli içeren %100 Linalol karışımına ait  $\ln(M_t/M_\infty)$ - $\ln t$  grafiği şekil 4.23'teki gibidir.



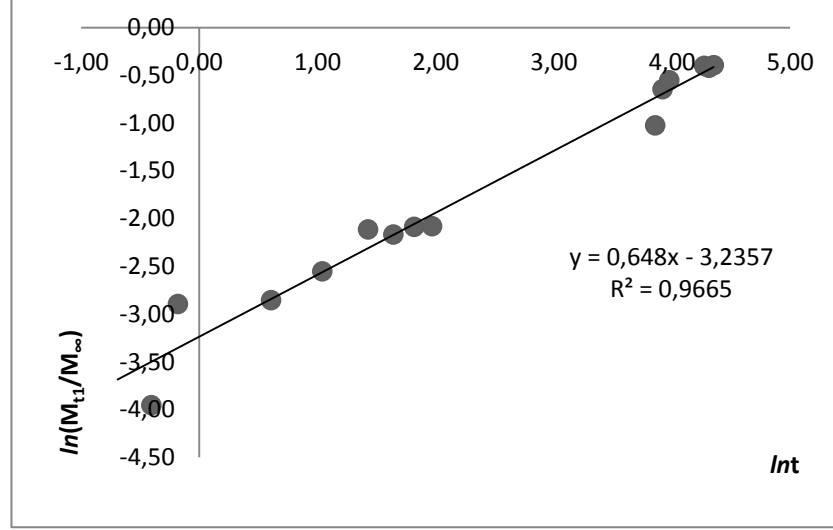
Şekil 4.23: %100 linalol karışımına ait  $\ln(M_t/M_\infty)$ -  $\ln t$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %100 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_t/M_\infty)$ - $\ln t$  grafiği şekil 4.24'deki gibidir.



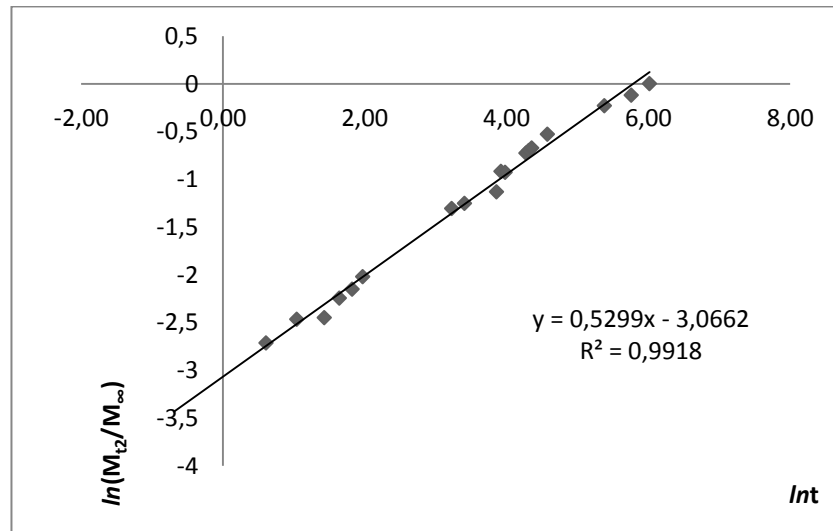
Şekil 4.24: %100 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_t/M_\infty)$ -  $\ln t$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t1}/M_{\infty})$ - $\ln t$  grafiği şekil 4.25'deki gibidir.



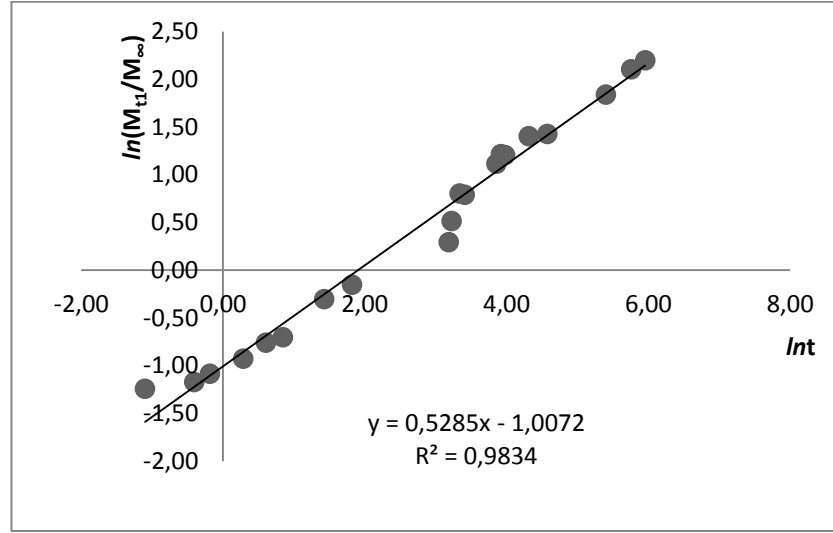
Şekil 4.25: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t1}/M_{\infty})$ -  $\ln t$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t2}/M_{\infty})$ - $\ln t$  grafiği şekil 4.26'deki gibidir.



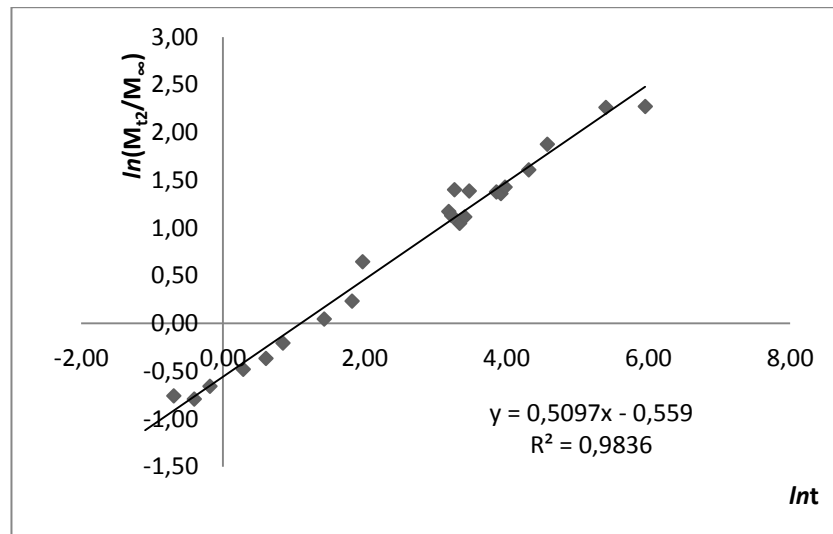
Şekil 4.26: % 25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t2}/M_{\infty})$ -  $\ln t$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t1}/M_{\infty})$ - $\ln t$  grafiği şekil 4.27'deki gibidir.



Şekil 4.27: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t1}/M_{\infty})$ -  $\ln t$  grafiği

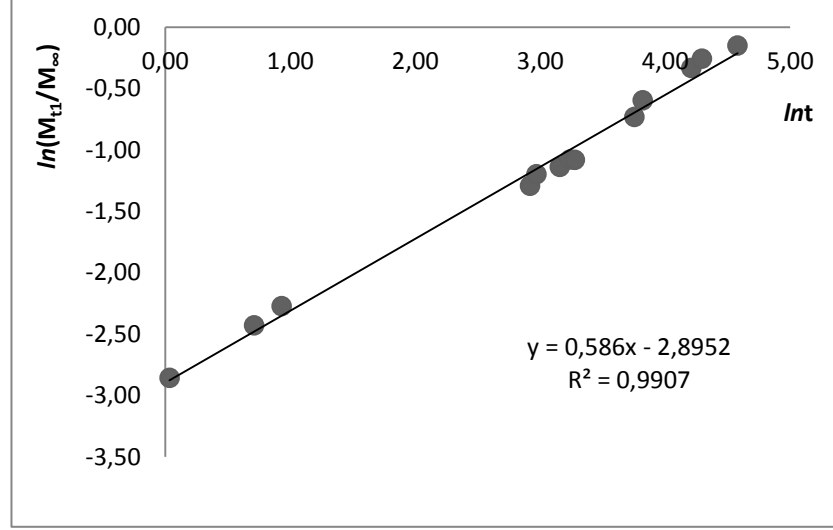
VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t2}/M_{\infty})$ - $\ln t$  grafiği şekil 4.28'deki gibidir.



Şekil 4.28: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t2}/M_{\infty})$ -  $\ln t$  grafiği

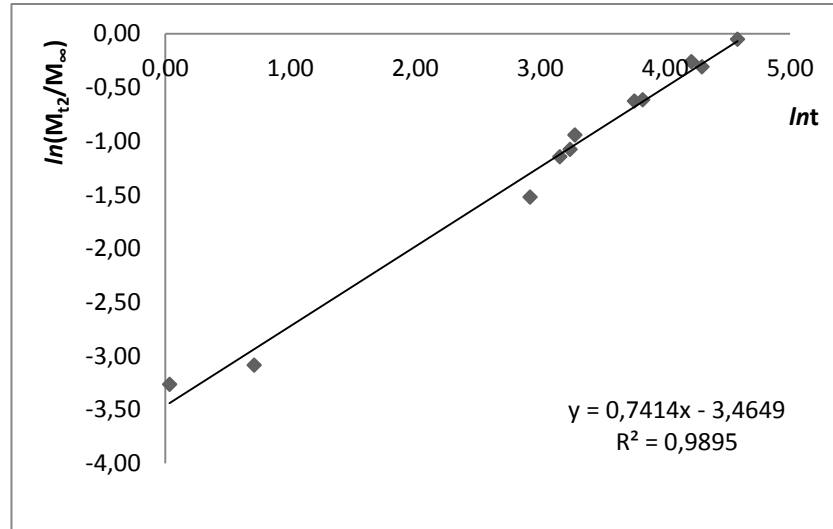


VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t1}/M_{\infty})-lnt$  grafiği şekil 4.29'daki gibidir.



Şekil 4.29: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t1}/M_{\infty})-lnt$  grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t2}/M_{\infty})-lnt$  grafiği şekil 4.30'daki gibidir.



Şekil 4.30: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{t2}/M_{\infty})-lnt$  grafiği

Bu veriler sonucunda ve 2.12 denklemi ile k ve n değerleri hesaplanmış olup, Tablo 4.14'de gösterilmiştir.

Tablo 4.14: VC60DMA40 jelleri içeren karışımlara ait k ve n değerleri (*Power Law*)

<b>Karışım Bileşenleri</b>		<b>k</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>%100 Linalol</b>		$5.36 \times 10^{-2}$	0.537	0.997
<b>%100 Metil öjenol</b>		$7.49 \times 10^{-2}$	0.525	0.996
<b>%25 Linalol - %75 Metil öjenol</b>	Lin	$3.93 \times 10^{-2}$	0.648	0.967
	Meu	$4.66 \times 10^{-2}$	0.530	0.992
<b>%50 Linalol - %50 Metil öjenol</b>	Lin	$3.65 \times 10^{-1}$	0.529	0.984
	Meu	$5.72 \times 10^{-1}$	0.510	0.984
<b>%75 Linalol - %25 Metil jenol</b>	Lin	$5.53 \times 10^{-2}$	0.586	0.991
	Meu	$3.13 \times 10^{-2}$	0.714	0.990

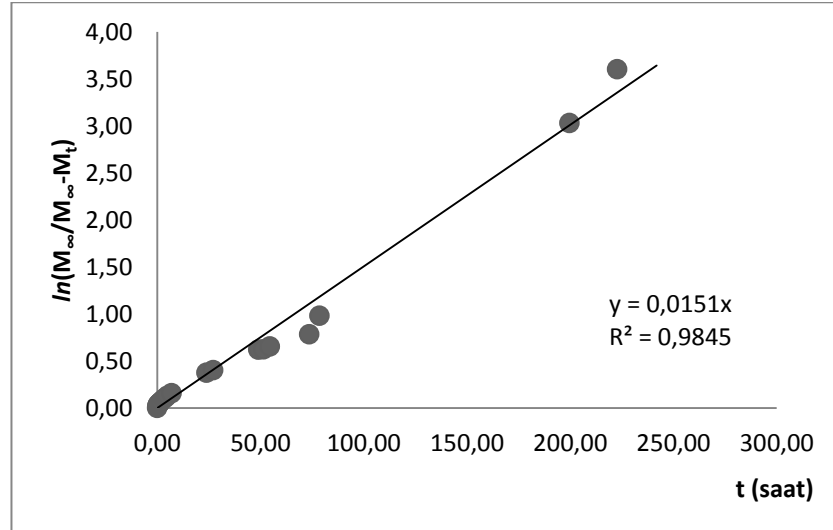
#### 4.2.4.2. I. Dereceden Kinetik Model

2.13 Denklemine göre,

$$\ln\left(\frac{M_{\infty}}{M_{\infty}-M_t}\right) = k_1 t \quad (2.14)$$

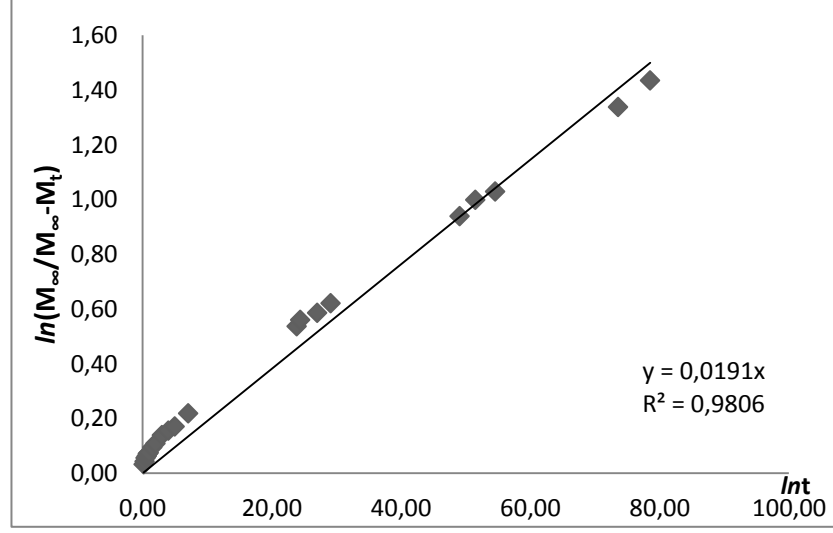
$\ln\left(\frac{M_t}{M_{\infty}-M_t}\right)$  değerleri hesaplanır ve zaman (t) değerlerine karşılık çizilen grafiğinin eğiminden  $k_1$  sabiti bulunabilir.

VC60DMA40 jeli içeren %100 linalol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_t)$ -t grafiği Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



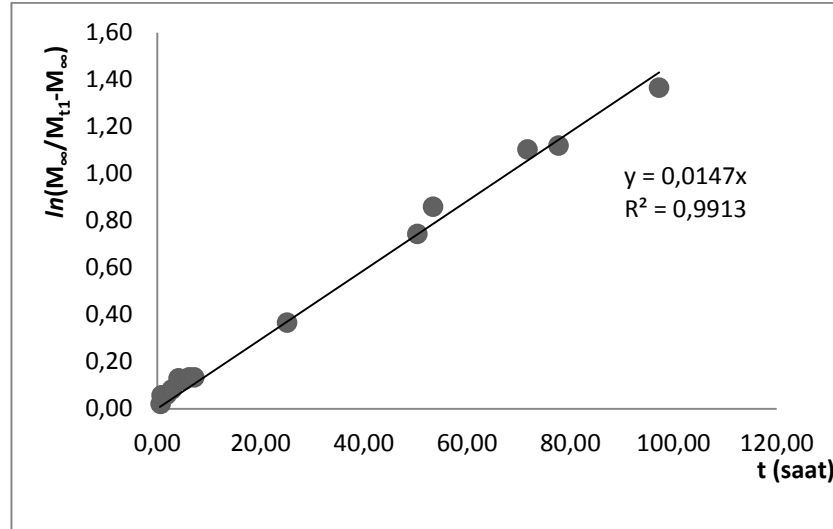
Şekil 4.31: %100 linalol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_t)$  – t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %100 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_t)$ -t grafiği Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



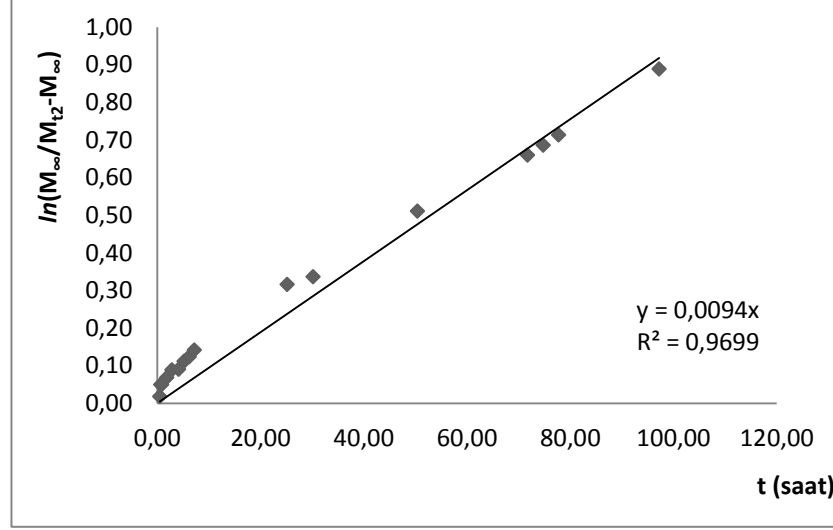
Şekil 4.32: %100 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_t)$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_t)$ -t grafiği Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



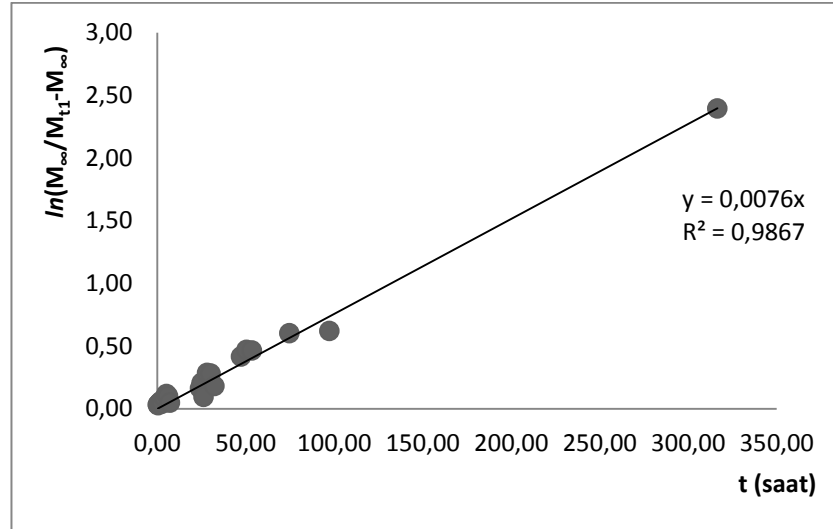
Şekil 4.33: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_t)$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2})$ -t grafiği Şekil 4.34'te gösterilmiştir.



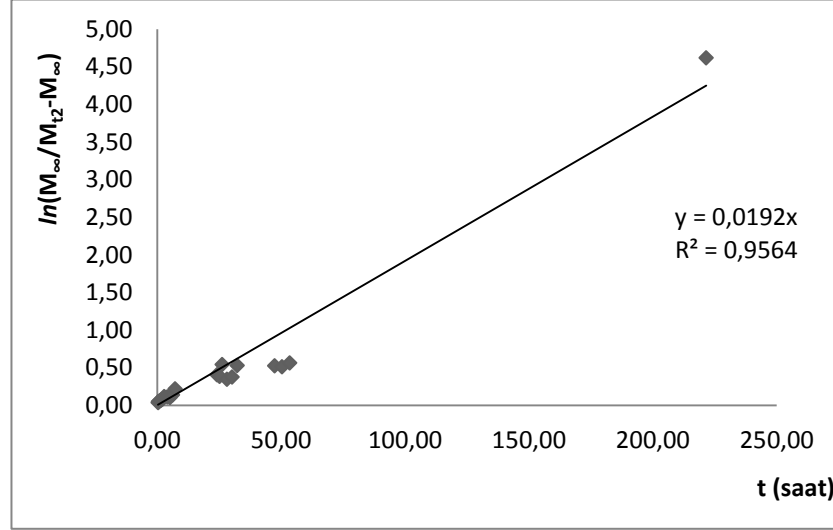
Şekil 4.34: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2})$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t1})$ -t grafiği Şekil 4.35'de gösterilmiştir.



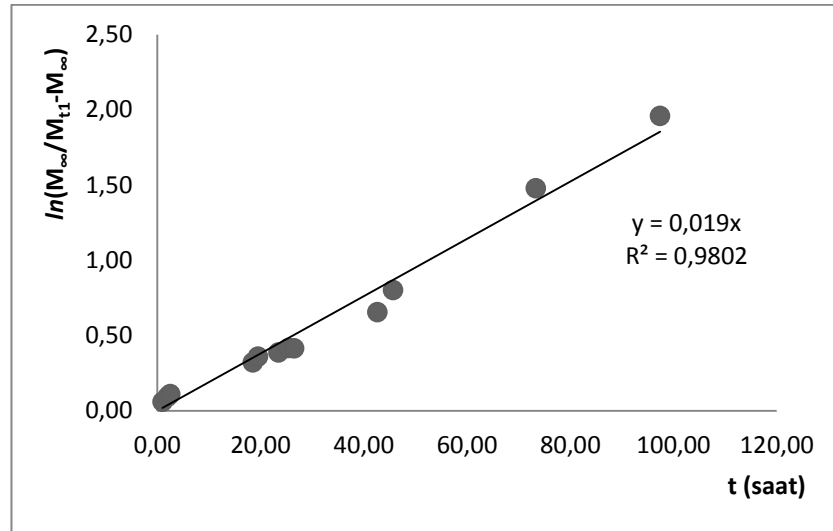
Şekil 4.35: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t1})$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_{t1})$ -t grafiği Şekil 4.36'da gösterilmiştir.



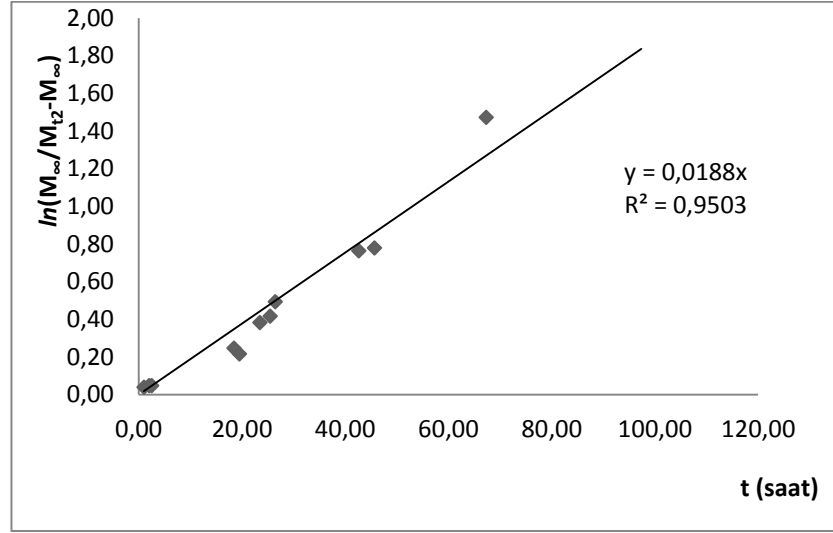
Şekil 4.36: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_{t2})$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_{t1})$ -t grafiği Şekil 4.37'de gösterilmiştir.



Şekil 4.37: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_\infty/M_\infty - M_{t1})$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2})-t$  grafiği Şekil 4.38’de gösterilmiştir.



Şekil 4.38: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait  $\ln(M_{\infty}/M_{\infty}-M_{t2}) - t$  grafiği

Jellere ait çizilen bu grafikler yardımıyla hesaplanan  $k_1$  değerleri Tablo 4.15’de gösterilmiştir.

Tablo 4.15: Jellerin I. dereceden kinetik modele göre  $k_1$  değerleri

Karışım Bileşenleri		$k_1$ Değerleri	$R^2$
% 100 Linalol		$1.51 \times 10^{-2}$	0.985
% 100 Metil Öjenol		$1.91 \times 10^{-2}$	0.981
% 25 Linalol - % 75 Metil Öjenol	Lin	$1.47 \times 10^{-2}$	0.991
	Meu	$9.40 \times 10^{-3}$	0.970
% 50 Linalol - % 50 Metil Öjenol	Lin	$7.60 \times 10^{-3}$	0.987
	Meu	$1.92 \times 10^{-2}$	0.956
% 75 Linalol - % 25 Metil Öjenol	Lin	$1.90 \times 10^{-2}$	0.980
	Meu	$1.88 \times 10^{-2}$	0.950

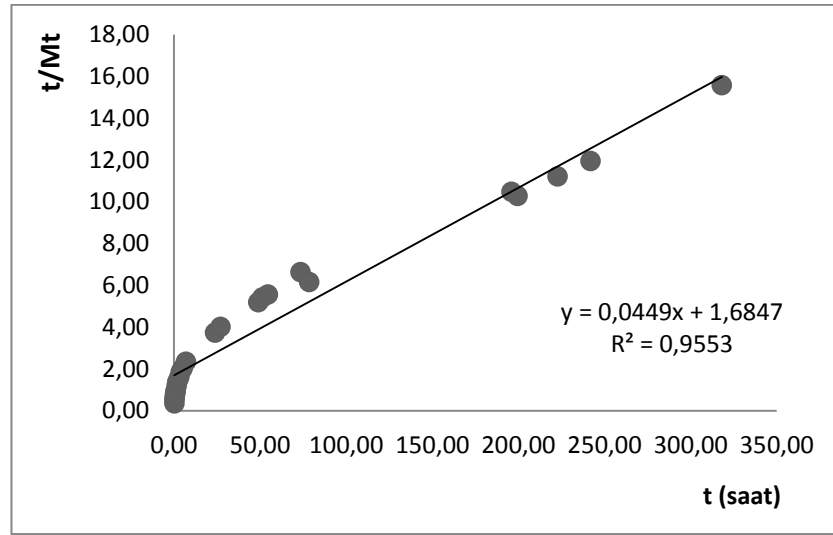
#### 4.2.4.3. II. Dereceden Kinetik Model

Denklem 2.19'a göre

$$\frac{t}{M_t} = \frac{1}{k_2 M_\infty^2} + \frac{t}{M_\infty} \quad (2.19)$$

$t/M_t$  değerlerine karşılık çizilen  $t$  grafiğinin eğimi  $1/M_\infty$  ve kesim noktası  $1/k_2 M_\infty^2$  değerini verir. Buradan  $k_2$  değeri hesaplanabilir.

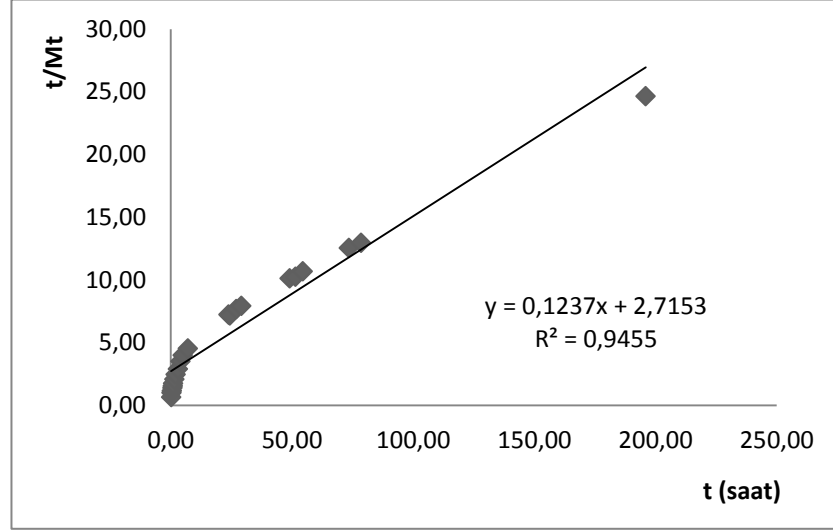
VC60DMA40 jeli içeren %100 linalol karışımına ait  $(t/M_t)$ -  $t$  grafiği Şekil 4.39'daki gibidir.



Şekil 4.39: %100 linalol karışımına ait  $(t/M_t)$  -  $t$  grafiği

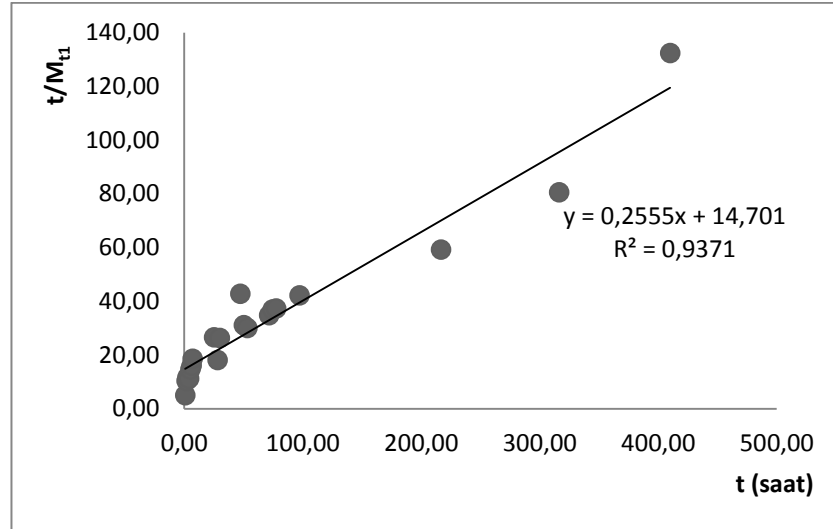


VC60DMA40 jeli içeren %100 metil öjenol karışımına ait  $(t/M_t)$ - t grafiği Şekil 4.40'daki gibidir.



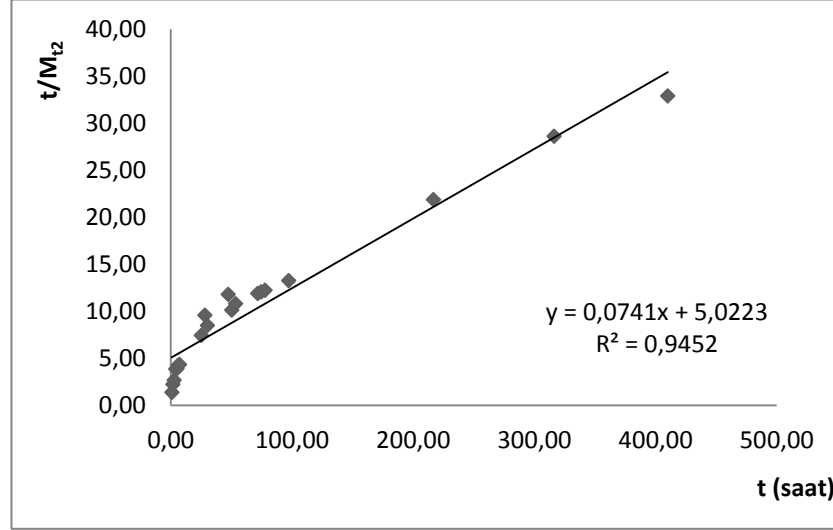
Şekil 4.40: %100 metil Öjenol karışımına ait  $(t/M_t)$  - t grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $(t/M_{t1})$ - t grafiği Şekil 4.41'deki gibidir.



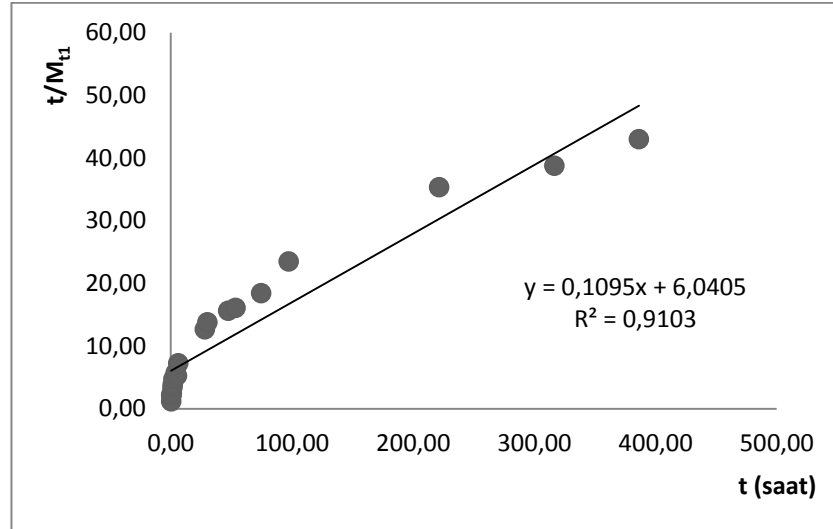
Şekil 4.41: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait  $(t/M_{t1})$  - t grafiği grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t2}$ ) - t grafiği Şekil 4.42'deki gibidir.



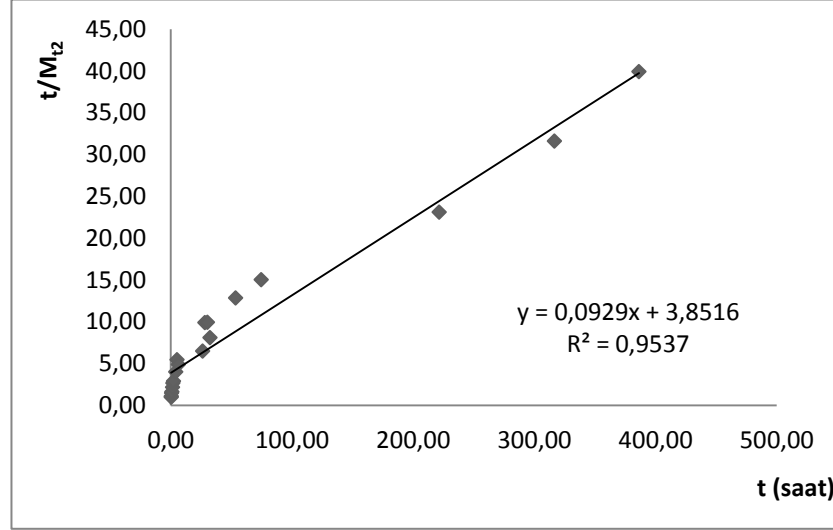
Şekil 4.42: %25 linalol - %75 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t2}$ ) - t grafiği grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t1}$ ) - t grafiği Şekil 4.43'deki gibidir.



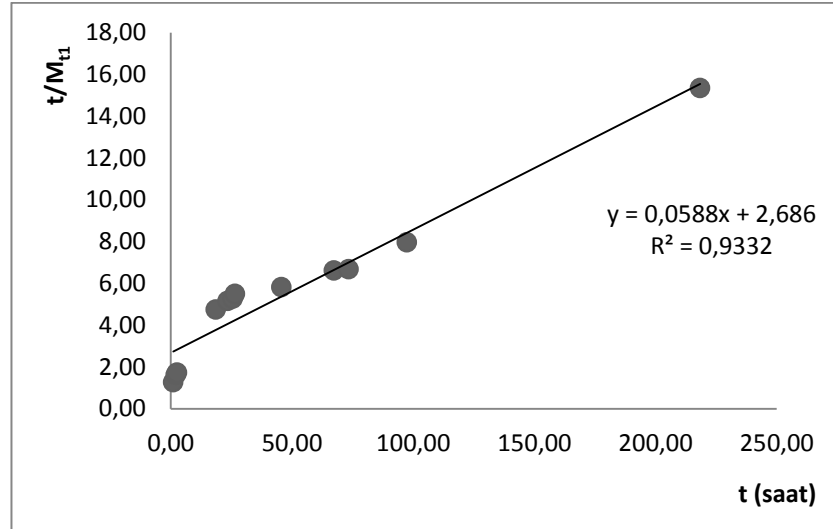
Şekil 4.43: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t1}$ ) - t grafiği grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t2}$ ) - t grafiği Şekil 4.44'teki gibidir.



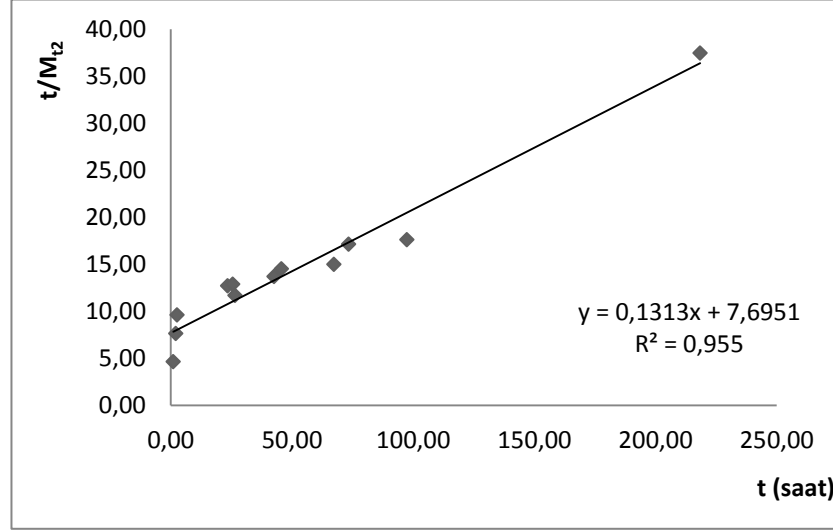
Şekil 4.44: %50 linalol - %50 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t2}$ ) - t grafiği grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t1}$ ) - t grafiği Şekil 4.45'deki gibidir.



Şekil 4.45: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t1}$ ) - t grafiği grafiği

VC60DMA40 jeli içeren %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t2}$ ) - t grafiği Şekil 4.42'deki gibidir.



Şekil 4.46: %75 linalol - %25 metil öjenol karışımına ait ( $t/M_{t2}$ ) - t grafiği grafiği

Jellere ait çizilen bu grafikler yardımıyla hesaplanan  $k_2$  değerleri Tablo 4.16'da gösterilmiştir.

Tablo 4.16: Jellerin II. dereceden kinetik modele göre  $k_2$  değerleri

Karışım Bileşenleri		$k_2$ Değerleri	$R^2$
%100 Linalol		$1.42 \times 10^{-3}$	0.955
%100 Metil Öjenol		$5.82 \times 10^{-3}$	0.945
%25 Linalol - %75 Metil Öjenol	Lin	$7.08 \times 10^{-3}$	0.937
	Meu	$1.28 \times 10^{-3}$	0.945
%50 Linalol - %50 Metil Öjenol	Lin	$2.05 \times 10^{-3}$	0.910
	Meu	$2.77 \times 10^{-3}$	0.954
%75 Linalol - %25 Metil Öjenol	Lin	$1.83 \times 10^{-3}$	0.933
	Meu	$3.82 \times 10^{-3}$	0.955

#### 4.2.5 Dağılma Katsayısının Hesaplanması

Dağılma katsayısı jellere ait dengedeki kütlece bileşen fraksiyonu ile solventteki kütlece fraksiyonların birbirlerine oranıdır. Linalol'ün fraksiyonu  $w_1$  ile gösterilirken, metil öjenol  $w_2$  ile gösterilmektedir. Tablo 4.17'de konsantrasyonlara göre jel ve solventteki komponent fraksiyonları verilmiştir.

Tablo 4.17: Jel ve solventte bulunan komponent fraksiyonları

Karışım Oranları	Solvent $w_1$	Jel $w_1$
%25 linalol - %75 metil öjenol	0.23	0.20
%50 linalol - %50 metil öjenol	0.44	0.48
%75 linalol - %25 metil öjenol	0.71	0.71
	Solvent $w_2$	Jel $w_2$
%25 linalol - %75 metil öjenol	0.77	0.80
%50 linalol - %50 metil öjenol	0.56	0.52
%75 linalol - %25 metil öjenol	0.71	0.71

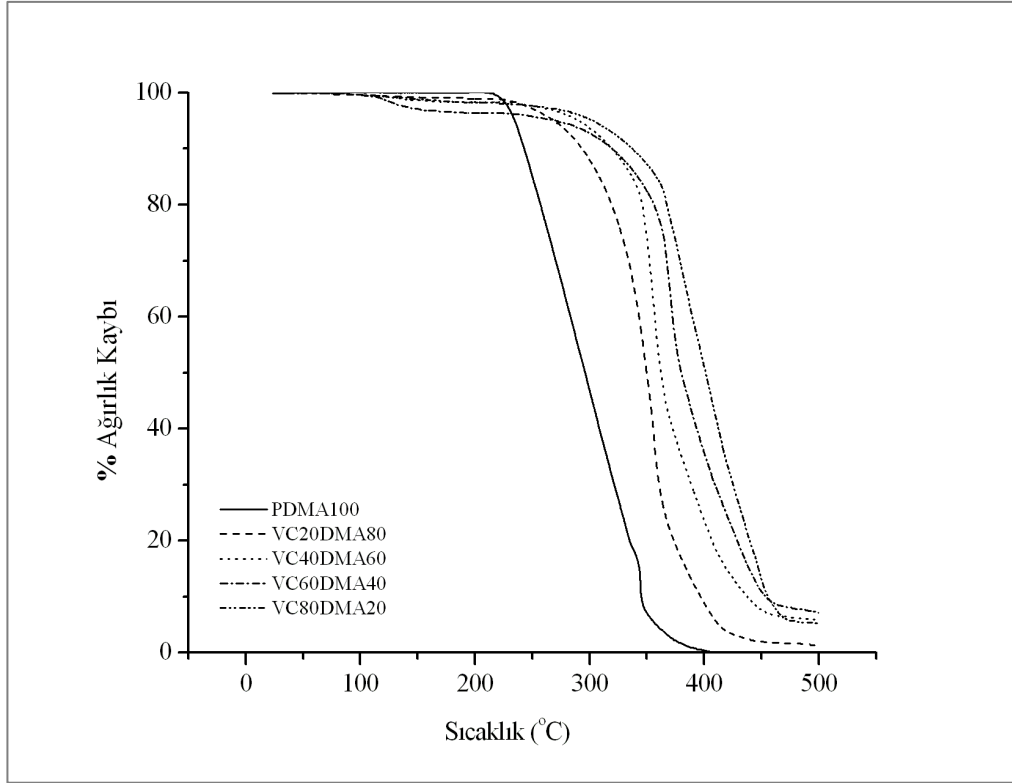
Tablo 4.17'deki solvent ve jel fraksiyonlarının oranlanması ile dağılma katsayıları hesaplanabilir. Linalol bileşeni için dağılma katsayısı  $d_1$ , metil öjenol bileşeni için dağılma katsayısı  $d_2$  olarak verilmiştir. Dağılma katsayılarının birbirlerine oranı seçimliliği (S) verir.  $S_1$  linalol bileşenine göre seçimlilik,  $S_2$  ise metil öjenol bileşenine göre seçimliliktir. Bu sonuçlara göre Tablo 4.18'de dağılma katsayısı değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.18: Dağılma katsayısı ve Seçimlilik değerleri

Karışım Oranları	$d_1$	$d_2$	$S_1$	$S_2$
%25 linalol - %75 metil öjenol	0.870	1.039	0.837	1.194
%50 linalol - %50 metil öjenol	1.090	0.929	1.173	0.852
%75 linalol - %25 metil öjenol	1.000	1.000	1.000	1.000

#### 4.3. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Jellerin termal dayanımları % ağırlık kayıpları karşılaştırılarak termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. PDMA100, VC20DMA80, VC40DMA60, VC60DMA40 ve VC80DMA20 jellerine ait termal gravimetrik analiz Şekil 4.47' de görülmektedir.



Şekil 4.47: Sentezlenen jellere ait TGA sonuçları

Jellerin termal bozunma eğrileri Şekil 4.47’de ve belirli sıcaklıklardaki ağırlık kayıplarına ait veriler verilmiştir. Örnekler belli ağırlıkta tartılıp, alüminyum krozeyle yerleştirilmiş ve 30-500 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızı ve azot atmosferinde 10 ml/dak akış hızı ile analiz edilmiştir. Jellerin çeşitli sıcaklık değerlerindeki ağırlık kayıp yüzdeleri Tablo 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.19: Farklı sıcaklıklarda jellerin ağırlık kayıp yüzdeleri

Jel Kodu	Ağırlık Kaybı %			
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
PDMA100	0.00	14.96	53.24	92.86
VC20DMA80	1.05	2.85	11.98	50.29
VC40DMA60	1.65	2.33	6.32	25.95
VC60DMA40	3.61	4.26	7.22	17.58
VC80DMA20	1.73	2.30	4.70	12.76

PDMA100 jeli, 200 °C’ye kadar ağırlığında önemli bir değişme olmamış ve kararlılığını korumuştur. 220 °C’de başlayan kayıplar 250.03 °C’de %14.96 olarak tespit

edilmiştir. 250-340 °C'ler arasında ise ana zincir erimesi tek basamakta gerçekleşmiş ve %81'lik ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 408.1 °C'de PDMA100 jeli ağırlığının %99.9'unu kaybetmiştir.

VC20DMA80 jeli, 210 °C'ye kadar ağırlığında önemli bir değişme olmamış ve kararlılığını korumuştur. 225 °C'de başlayan kayıplar 327.6 °C'de %25.10 olarak tespit edilmiştir. 300-400 °C'ler arasında ise ana zincir kopmuş ve 401.1 °C'de %92.16'lık ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 501.94 °C'de VC20DMA80 jeli ağırlığının %98.67'sini kaybetmiştir.

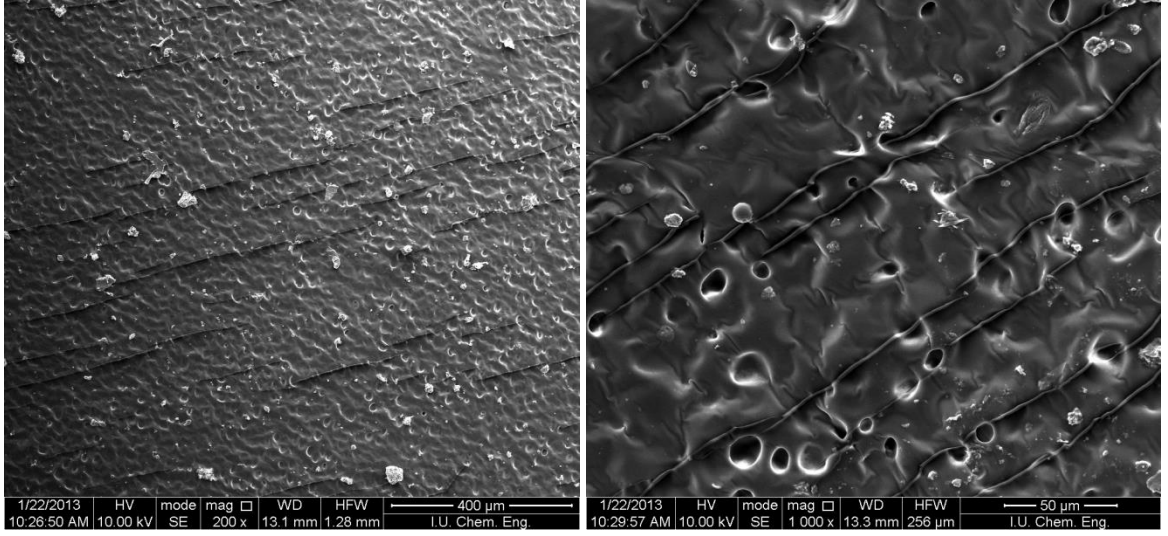
VC40DMA60 jeli, 250 °C'ye kadar ağırlığında önemli bir değişme olmamış ve kararlılığını korumuştur. 250 °C'de başlayan kayıplar 343.17°C'de %19.04 olarak tespit edilmiştir. 345-440 °C'ler arasında ise ana zincir kopmuş ve 440 °C'de %90.48'lik ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 501.99 °C'de VC40DMA60 jeli ağırlığının %94.27'sini kaybetmiştir.

VC60DMA40 jeli, 200 °C'ye kadar ağırlığında önemli bir değişme olmamış ve kararlılığını korumuştur. 225 °C'de başlayan kayıplar 250 °C'de %4.26 olarak tespit edilmiştir. 300-420 °C'ler arasında ise ana zincir kopmuş ve 420 °C'de %75.58'lik ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 501.96 °C'de VC60DMA40 jeli ağırlığının %92.97'sini kaybetmiştir.

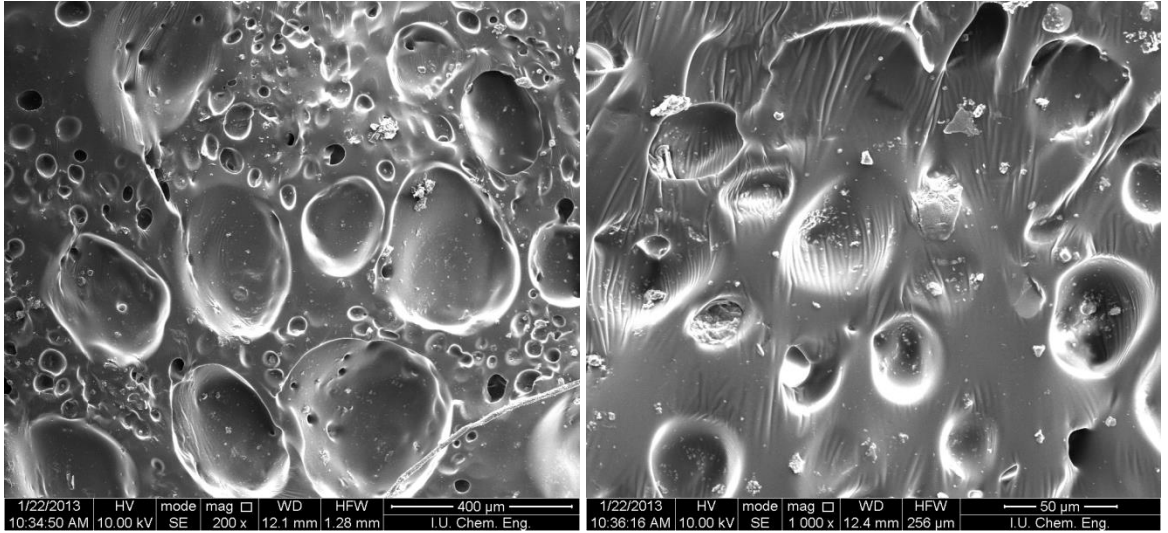
VC80DMA20 jeli, 250 °C'ye kadar ağırlığında önemli bir değişme olmamış ve 250.03 °C'ye kadar % 2.30 kayıp olmuştur. 295-450 °C'ler arasında ise ana zincir kopmuş ve 450.4 °C'de VC80DMA20 jeli ağırlığının %87.24'ünü kaybetmiştir. 501.19 °C'de PDMA100 jeli ağırlığının %94.82'sini kaybetmiştir.

#### 4.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)

Jel örneklerin gözenekliliğine “FEI Quanta 400 FEG” marka taramalı elektron mikroskopunda bakılmıştır. Sentezlenen jellere ait SEM sonuçları Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de gösterilmiştir.

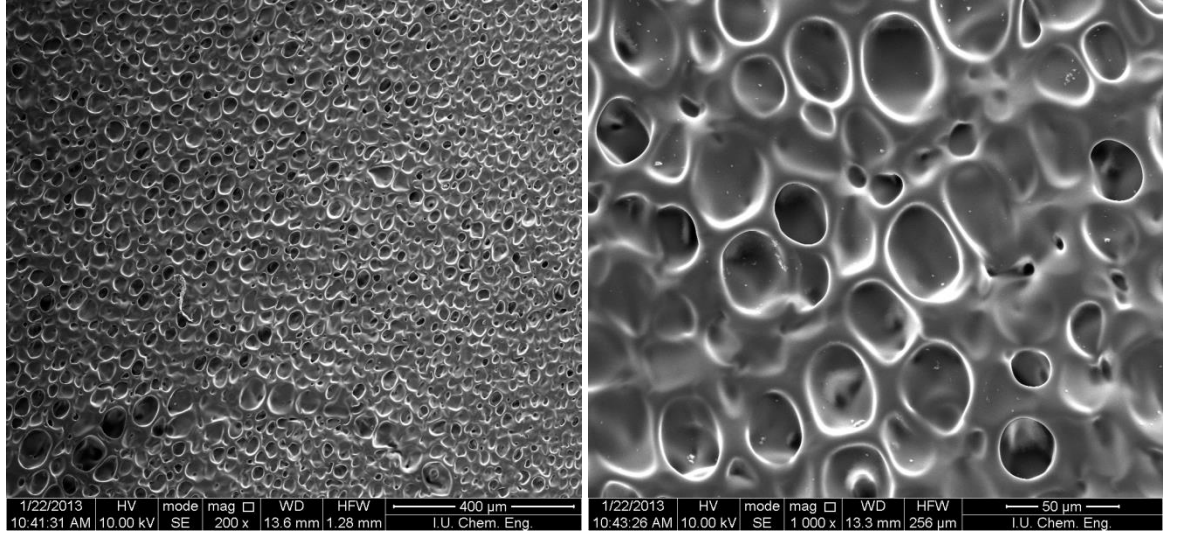


Şekil 4.48: Sentezlenen PDMA jeline ait SEM sonuçları

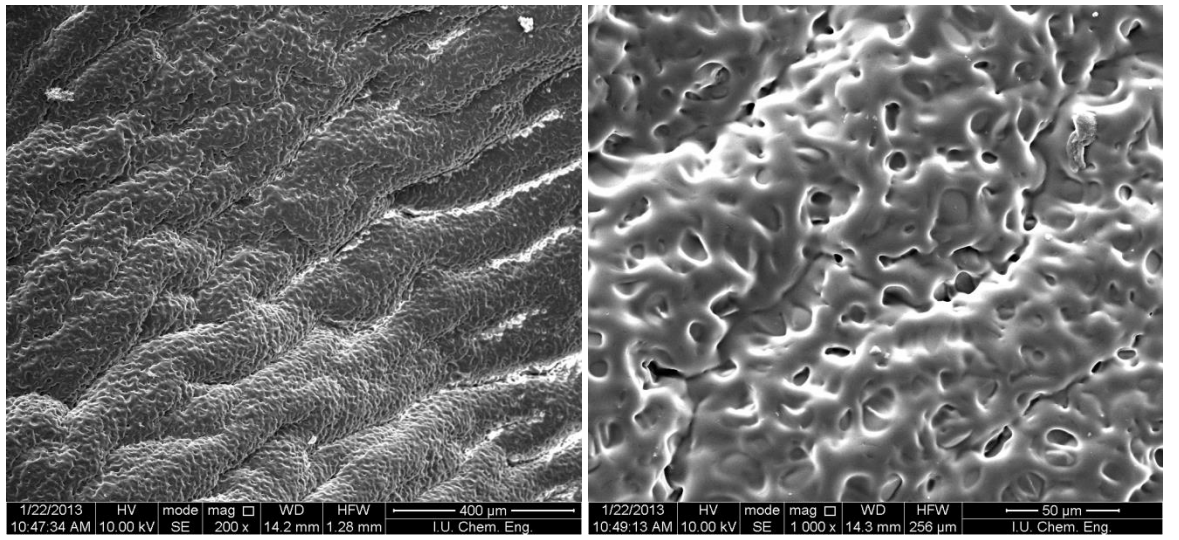


Şekil 4.49: Sentezlenen VC20DMA80 jeline ait SEM sonuçları

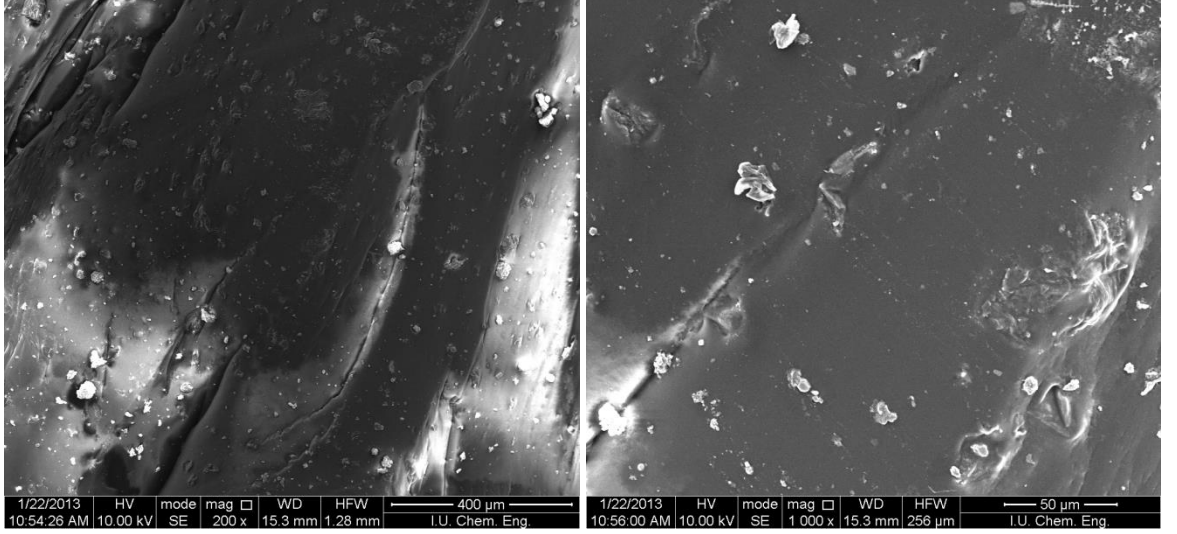




Şekil 4.50: Sentezlenen VC40DMA60 jeline ait SEM sonuçları



Şekil 4.51: Sentezlenen VC60DMA40 jeline ait SEM sonuçları



**Şekil 4.52:** Sentezlenen VC80DMA20 jeline ait SEM sonuçları

SEM analizleri sonucunda VC20DMA80 jelinin gözenek çapı küçük gözenekler için ortalama 25 µm, büyük gözenekler için ortalama 350 µm. olduğu gözlenmiştir. ŞDD değerlerinde yola çıkılarak gözeneklerin çok büyük olması sebebiyle jelin solventi tutamadığı söylenebilir.

SEM analizleri sonucunda VC40DMA60 jelinin gözenek çapı ortalama 25 – 30 µm olduğu tespit edilmiştir. Gözenek boyutlarının homojen olarak dağıldığı söylenebilir.

SEM analizleri sonucunda VC60DMA40 jelinin gözenek çapı ortalama 5 – 10 µm olduğu tespit edilmiştir. Yapıda homojen gözeneklilik olduğu söylenebilir.

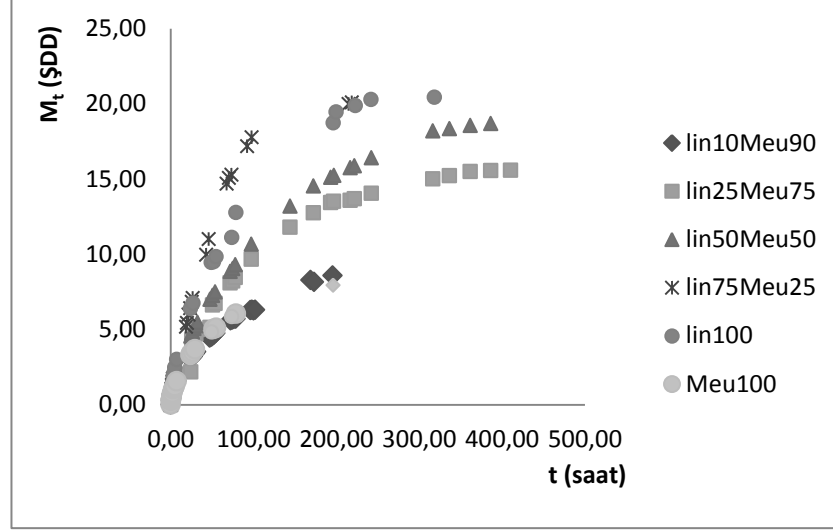
VC80DMA20 jelinde ise gözenekler son derece belirsizdir. Jelin gözeneklerinde homojen bir dağılım olmadığı gibi gözenek çapıda ölçülememiştir. Jelin ŞDD son derece küçük olmasındaki sebep bu düzensizliktir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında dodesil metakrilat (DDMA) ve N-vinilkaprolaktam (VK) monomerlerini farklı oranlarda kullanarak, trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) çapraz bağlayıcısı ve azobisizobutironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında Poli(N-vinilkaprolaktam-ko-dodesil metakrilat) [P(VK-ko-DDMA)] jelleri sentezlenmiştir. Ayrıca dodesil metakrilat (DDMA) kullanarak homopolimer yapıdaki Poli(dodesilmetakrilat) [P(DDMA)] jeli sentezlenmiştir.

Sentezlenen jellerden VC60DMA40 kodlu jelinin şişme değerleri, saf linalol, saf metil öjenol, {%25 linalol-%75 metil öjenol}, {%50 linalol-%50 metil öjenol}, {%75 linalol - %25 metil öjenol} karışımları içinde zamana karşı incelenmiştir. VC60DMA40 jelinin bu terpenoid ve fenil propanoid ikili karışımlarında, şişme ve ayırmadaki davranışları ve seçimliliği incelenmiştir.

VC60DMA40 jelinin saf metil öjenol içeren karışımdaki Şişme Denge Değeri (ŞDD,  $M_{\infty}$ ) 7.95 olarak ölçülmüştür. VC60DMA40 jelinin {%10 linalol-%90 metil öjenol} karışımda 8.59, {%25 linalol-%75 metil öjenol} karışımda 15.58, {%50 linalol-%50 metil öjenol} karışımında 18.68, {%75 linalol %25 metil öjenol} karışımında 20.08, saf linalol karışımdaki ŞDD ise 20.44 olarak ölçülmüştür. Tez çalışmamızdaki fenil propanoid – terpenoid karışımlarının ayrılması için ŞDD'nin birbirlerinden mümkün mertebe farklı olması istenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan ŞDD ölçümlerinde, çözeltideki linalol konsantrasyonu arttıkça, ŞDD'nin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.1'de değişik çözelti konsantrasyonları için bulunan ŞDD zamanla grafiği verilmiştir.



**Şekil 5.1:** VC60DMA40 jeli içeren çeşitli oranlarda linalol–metil öjenol içeren çözeltilerinin  $M_t-t$  grafiği

Çözelti bileşenlerine göre dağılma katsayısı sonuçları Tablo 4.18’de verilmiştir. Dağılma katsayısı değerleri son derece düşük çıkmıştır. Bu sonuçlar eşliğinde VC60DMA40 jelinin seçmiliğinin son derece düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen farklı oranlarda N-vinilkaprolaktam (VK) ve dodesil metakrilat (DDMA) içeren jellerin saf terpenoid ve fenil propanoid çözeltilerinde (limonen,metil kavikol) ŞDD ölçülmüş ve Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10, Tablo 4.11’de verilmiştir. Ayrıca bu jel ve çözeltilere ait difüzyon katsayıları hesaplanmış ve Tablo 4.13’de verilmiştir.

Linalol ve metil öjenol karışımlarının kinetik verilerinden yararlanılarak,  $t^{0.5}$  ile  $(M_t/M_\infty)$  değerleri arasında çizilen grafikten difüzyon katsayıları, (2.9) denkleme göre her bir komponent için hesaplanmış ve Tablo 4.12’de verilmiştir. Bu veriler doğrultusunda çözeltideki komponentlerin oranlarındaki değişmelere karşın difüzyon katsayısının değerindeki değişimin lineer olmadığından bahsedilebilir. Bu düzensizlik çözelti içinde komponentlerin birbirleri ile etkileşiminden kaynaklanıyor olabilir.

Çalışmamızdaki deneysel verilerin çeşitli kinetik modellere uyumlu olup olmadığı da incelenmiştir. Bu kinetik modeller; Kuvvet Denklemi (*Power Law*), I. Dereceden Model ve II. Dereceden Model’dir.

Linalol ve metil öjenol karışımlarının Kuvvet Denklemi (*Power Law*) için herbir komponente ait  $\ln(M_t/M_\infty)$  değerleri ve  $\ln t$  değerleri kullanılarak  $k_1$  ve  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır. Bu veriler doğrultusunda, jelin Fick Yasası'na uygun olması için  $n$  değerinin  $n \leq 0.5$  olması istenir. VC60DMA40 jeli %25 linalol - %75 metil öjenol karışımında, linalol bileşimine göre ve %75 linalol - %25 metil öjenol karışımında ise her iki komponent içinde Fick yasasına uygun özellik göstermemiştir. Buna karşın VC60DMA40 jeli; %100 linalol, %100 metil öjenol, {%50 linalol - %50 metil öjenol} sistemlerinde, {%25 linalol - %75 metil öjenol} karışımında ise sadece metil öjenol komponenti için Fick Yasası'na uygun davranış göstermiştir. Ayrıca Tablo 4.14 gösterilen  $R^2$  korelasyon katsayılarının 1'e yakın olduğu, dolayısıyla bu modele uygun olduğu görülmüştür.

I. Dereceden model için, linalol ve metil öjenol karışımları verilerinden  $t$ ,  $\ln(M_{t1}/M_\infty - M_{t1})$  ve  $\ln(M_{t2}/(M_\infty - M_{t2}))$  değerleri hesaplanmıştır. Denklem (2.14)'e göre,  $t$  ve  $\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty - M_t}\right)$  değerlerine karşılık çizilen grafikten  $k_1$  değerleri hesaplanmış olup Tablo 4.15'te verilmiştir.

II. Dereceden model için, linalol ve metil öjenol karışımları verilerinden  $t$ ,  $t/M_{t1}$  ve  $t/M_{t2}$  değerleri hesaplanmıştır. Denklem (2.20)'a göre,  $t$  ve  $t/M_t$  değerlerine karşılık çizilen grafikten  $k_2$  değerleri hesaplanmış olup Tablo 4.16'da verilmiştir.

Bu kinetik modellere göre korelasyon sayısı değeri ( $R^2$ ), bir değerine en yakın kuvvet denklemi olarak bulunmuştur. Linalol-metil öjenol solvent karışımlarından VC60DMA40 jelinin çözelti absorplamasının kinetik verileri kuvvet denklemine (*Power law*) göre olmuştur.

GC yardımıyla herbir bileşen için (linalol ve metil öjenol) solventteki ve jelde absorplanan kütlece fraksiyonlar Tablo 4.17'de verilmiştir. Bu fraksiyonların birbirlerine oranlanması sonucunda herbir komponent için dağılım katsayıları bulunmuştur. Dağılım katsayılarının birbirlerine oranlanması sonucu herbir komponente göre seçimlilik hesaplanmış ve Tablo 4.18'de verilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda VC60DMA40 jelinin seçimliliğinin düşük olduğu sonucuna varılabilir.

Jellere ait TGA sonuçları Tablo 4.19'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre sentezlediğimiz jellerde N-vinilkaprolaktam oranı artıkça jellerin yapısının sıcaklığa daha dayanıklı olduğu görülmektedir. N-vinilkaprolaktam oranı artıkça % kaybın azaldığı görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen jellerin seçimliliği, sentez parametrelerinin değiştirilmesi ile iyileştirilebilir. Ayrıca yüksek seçimliliğe sahip jellerin sentelenip ayırmada kullanılması ile absorplanan uçucu yağların tekrar geri kazanılması da ayrı bir çalışma konusu olarak ele alınabilir.

## KAYNAKLAR

1. SAÇAK, M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara.
2. BAYSAL, B., 1994, *Polimer Kimyası*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
3. AKAR, A., 1982, *Polimer Kimyasına Giriş*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.
4. FLORY, P.J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Pres, Ithaca, 23
5. BILLMEYER, F. W., 2004, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc. 255-257
6. TSURUTA, T., 1999, *Polimer Kimyası*, Seç Yayınları
7. FESSENDEN, R. J., FESSENDEN J. S., 1990, *Organic Chemistry*, 6, 241-251
8. SEYMOUR, R.B., CARRAHER C.E.Jr., 1992, *Polymer Chemistry: An Introduction To Marcel Dekker Inc.*, 3rd Ed. , New York
9. COLOMBANI D., 1997, *Chain-Growth Control in Free Radical Polymerization Progress Polymer Science*, 22, 1649-1720.
10. VANA, P., CHRISTOPHER, B., DAVIS, P.,T., MATYJASZEWSKI K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11, 359-473.
11. CHAMP, S., XUE, W., HUGLİN, M.B., 2000, *Concentrating Aqueous Solutions of Water Soluble Polymers by Thermoreversible Swelling of Poly[(Nisopropylacrylamide)-co-(acrylic acid)] Hydrogels*, Macromol. Chem. Phys., 201, 931-940.
12. TANAKA, T., 1981, *Gels. Sci. Am.* 244 (1), 110–123
13. KWON, H.J., OSADA, Y., GONG J,P., 2006, *Polyelectrolyte Gels-Fundamentals and Applications*, Polymer Journal, 38, 1211–1219
14. HERMANS, P.H., 1949. *Colloid Science*, Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam
15. IGOR, Y., GALAEV and MATTIASSON, B., 1999, *Smart Polymers and What They Could Do In Biotechnology And Medicine*, Tibtech, VOL 17 335-340.

16. GIL, E.S., HUDSON, S.M., 2004, *Stimuli Responsive Polymers and Their Bioconjugates*, *Prog. Polymer Science*, 29, 1173-1222.
17. FLORY, P.J., 1974 , *Theoretical predictions on configurations of polymer-chains in bulk*, *Discuss Faraday Soc.*, 57,1-32
18. QIU, Y., PARK, K., 2001, *Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.
19. BROMBERG, L.E., RON, E.S., 1998, *Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery*, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 31 , 197-221.
20. ZHANG, X.Z., ZHUO, R.X., 2000, *Preparation of Fast-Responsive, Thermally Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel* , *European Polymer Journal*, 36, 2301-2303.
21. XUE, W., HAMLEY, I.W., 2002, *Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with a Hydrophobic Comonomer*, *Polymer*,43, 3069-3077.
22. BRISTED, H., KOPECEK, J., 1992, *pH Sensitive Gels, Polyelectrolyte Gels*, ACS Symposium Series 480.
23. BASAN, H., İMREN, D., GÜMÜSDERELİOĞLU, M., 2001, *pH'ya Duyarlı Hidrojeller ve Kontrollü ilaç Salım Sistemlerindeki Uygulamaları*, *FABAD J. Pharm. Sci.*, 26: 81-92.
24. GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., Kesgin, D., 2001, *Akıllı polimerler* , *Bilim ve Teknik*, 52-55.
25. MAMADA, A., TANAKA, T., KUNGWACHAKUN, D., IRIE, M., 1990, *Photoinduced phase transition of gels*, *Macromolecules.*, 23:1517-1519.
26. VARGA, Z., FILIPCSEI, G., SZILOGYI, A. AND ZRINYI, M., 2005, *Electric and Magnetic Field Structured Smart Compozities*, *Macromal. Symp.*, 227, 123-133.
27. KORSMEYER, R.W., GURNY, R., DOELKER, E., BURİ, E., PEPPAS, N.A., 1983, *Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers*, *Int. J. Pharm.*, 15:25-35
28. PEPPAS, N.A., 1987, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press., Boca Raton, Florida.
29. RABEK, J. F., 1980, *Experimental methods in polymer chemistry: Physical principles and application*, ISBN 0471276049
30. OSADA, KHOKHLOV, 2001, *Polymer gels and networks* , 236



31. ROGERS., D., SPEAR, K., GRİFFİN, T., BROKER, A., LOONEY, K.HUDDLESTON, J., 2003, *Comparative Behavior of Poly(ethylene glycol) Hydrogels and Poly(ethylene glycol) Aqueous Biphasic Systems*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 6088-6095
32. LI, H., WANG, X., WANG, Z., LAM, K.Y., 2005, *Multyphysics Modelling of Volume Phase Transition of Ionic Hydrogels Responsive to Thermal Stimulus*, Macromol. Biosci., 5, 904-914.
33. MOLLOY, P.J., SMITH, M.J., COWLING, M.J., 2000, *The effects of salinity and temperature on the behaviour of polyacrylamide gels*, Materials and Design, 21, 169-174
34. BRANDRUP J., E.H. IMMERGUT, E.A. GRULKE, A. ABE, D.R. BLOCH, 2003, *Polymer Handbook (4th ed.)*, John Wiley & Sons.
35. BASAN, S., 2001, *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 28-36, Sivas.
36. HARLAND, R.S., PRUD'HOMME, R.K., 1992, *Polyelectrolyte gels, properties, preparation and applications*, American Chemical Society, Washington, 08412-2176-6
37. CAI, W., GUPTA R.B., 2001, *Poly (N-ethylacrylamide) Hydrogels for lignin Separation*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 40, 3406-3412
38. RITGER, P.L., PEPPAS, N.A., 1987, *A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices*, J. Controlled Release, 5:37-42
39. CHERN J.M., LEE W.F., HSİEH M.Y., 2004, *Absorption İsotherm of Caffeine and Release Kinetics From Swollen NIPAAM Hydrogels Experiments and Modelling*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 6150-6156
40. ATTA M.A., EL-HAMOULY S.H., ALSABAGH, M.A., GABR M.M., 2007, *Crosslinked Poly (octadekane-alt-maleic anhydride) Copolymers as Crude Oil Sorbers*, J. Appl. Polymer Science, 105, 2113-2120
41. OKAY, O., SAYIL, Ç., 2001. *Macroporous poly (N-isopropyl acrylamide) network formation conditions*", Polymer , 42, 7639-7652
42. ROSSO, F., A. BARBARISSI, M. BARBARISSI, O. PETILLO, S. MARGARUCCI, A. CALARCO, G. PELUSO, 2003, *New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications*, Materials Science and Engineering, C 23:371-376.
43. ATTA M.A., EL-GHAZAWY A.M.R., FARAG K.R., AZİM A.A., 2006, *Swelling and Network Parameters of Oil Sorbers Based on Alkyl Acrylates and Cinnamoyloxy Ethyl Methacrylate Copolymers*, 13, 257-266

44. KATIME, I.; VELADA, J.L.; NOVOA, R.; APODACA E. DÍAZ, 1996, *Swelling Kinetics of Poly (acrylamide) / poly (mono-n-alkyl itaconates) Hydrogels*, *Polymer International*, 40, 281-286
45. Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002, *Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery*, *Drug Discov. Today*, 7: 569-578
46. Siegel, R.A., Firestone, B.A., 1998, *pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte gels*, *Macromolecules*, 21: 3254-3259.
47. MOHAN, Y.M., PREMKUMAR, T., JOSEPH, D.K., GECKELER, K.E., 2007, *Stimuly-responsive Poly(N isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) Hydrogels: A Swelling Study in Surfactant and Polymer Solutions*, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 844-858.
48. PEPPAS, N.A.; I.PARK, K.; BYRNE E.M., (2002), *Molecular Imprinting Within Hydrogels*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 149-161
49. TANKER, M., TANKER, N., 1990. *Farmakognozi*, Cilt 2, 269-278, Ankara Üniv. Basımevi Ankara
50. AKGÜL, A. 1993, *Baharat Bilimi ve Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları* No:15, 79-94
51. BURT, S, 2004, *Essential Oils: Their Antibacterial Properties and Potential Applications in Foods-A Review*. *International Journal of Food Microbiology*. 223-253.
52. DJOUVİNOV D, PAVLOV D, ILCHEV A, ENEV E., 1997, *Peppermint (Mentha Piperita Huds.) and Basil (Ocimum Basilicum L.) Etheric Oil By- Products as Roughages for Sheep Feeding*. *Animal Feed Science and Technology*, 68 (3) 287-294.

## **ÖZGEÇMİŞ**

23.04.1987 yılında Berlin’de doğdum. 2004 yılında Bursa Erkek Anadolu Lisesi’ni bitirdim. 2005 yılında Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Kimya Bölümünü bölümünü kazandım. 2009 yılında Kimya Bölümünden mezun oldum. 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü , Temel işlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladım.