



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS

**TOLUEN + ALİFATİK HİDROKARBON İKİLİ
KARIŞIMLARININ AYRILMASININ İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Serdar TOPRAK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman
Yard. Doç. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ
Yard. Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ (Y. Danışman)**

Mayıs, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 29./06/ 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yrd.Doç.Dr.Lutfullah M. SEVGİLİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr.Mehmet MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü

Doç.Dr.İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr.Hasine KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Yrd.Doç.Dr.İ.Metin .HASDEMİR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimde ve tez çalışmalarında bana destek olan Yard. Doç.Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ'ye ve Yard.Doç.Dr.Selva ÇAVUŞ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet BİLGİN, Arş. Gör. Dr. Selin ŞAHİN ve Arş. Gör. Aslı GÖK hocalarıma teşekkür ederim.

Bu tezin oluşmasında katkıları olan temel işlemler ve termodinamik anabilimdalı ve fen bilimleri enstitüsü çalışanlarına da teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs, 2011

Serdar Toprak

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ii
TABLO LİSTESİ	ii
SEMBOL LİSTESİ.....	ii
ÖZET	ii
SUMMARY	ii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. JELLER	6
2.2. JELLERDE FAZ GEÇİŞİ.....	9
2.3. UYARIYA DUYARLI JELLER.....	10
2.3.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller	11
2.3.2. pH a Duyarlı Jeller	13
2.3.3. Diğer Uyarıya Duyarlı Jeller	14
2.4. JELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞI.....	15
2.5. JELLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ VE DİFÜZYON MEKANİZMASI.....	17
2.6. JELLERİN UYGULAMA ALANLARI	21
2.7. EKSTRAKSİYON.....	22
2.7.1. Jel Ekstraksiyon.....	23
2.8. İZOTERMLER.....	25
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	27
3.1.1 . Toluen.....	27
3.1.2. Heptan.....	27
3.1.3. Etanol.....	27
3.1.4. N-vinilkaprolaktam (VK).....	28
3.1.5. Dodesil Metakrilat (DDMA).....	28
3.1.6. Azobisizobutironitril (AIBN).....	29
3.1.7. Trietilen Glikol Dimetakrilat (TEGDMA).....	29
3.2. CİHAZLAR.....	29
3.2.1. Hassas Terazi.....	29
3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopu (FTIR).....	30

3.2.3. Su Banyosu.....	30
3.2.4. Termogravimetri Cihazı (TGA).....	30
3.2.5. Gaz kromatografisi (GC).....	30
3.2.6. Vakum Etüvü.....	30
3.3. YÖNTEM.....	30
3.3.1. Poli (N-vinilkaprolaktam-ko-dodesil metakrilat) esaslı Jel Sentezi.....	30
3.3.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	31
3.3.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FT-IR).....	31
3.3.4. Şişme Denge Değerinin (ŞDD) Belirlenmesi.....	32
3.3.5. Jellerin Şişme Davranışının Belirlenmesi.....	32
3.3.6. İkili Karışımların Jel ekstraksiyon ile Ayrılması.....	34
3.3.7. Gaz Kromatografisi Cihazı ile Komponentlerin Analizi.....	36
4. BULGULAR.....	37
4.1. JEL GÖRÜNTÜLERİ.....	37
4.2. FT-IR ANALİZLERİ.....	38
4.3. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA).....	40
4.4. JELLERİN ŞİŞME DENGE DEĞERLERİ.....	42
4.5. JELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞI.....	43
4.5.1. Tartım Sonuçlarının Fick Yasasına Uygulanması.....	43
4.5.2. GC analizi Sonuçlarının Fick Yasasına Uygulanması.....	66
4.6. ŞİŞME KİNETİĞİ.....	99
4.6.1. Difüzyon Mekanizması.....	99
4.6.2. Weber-Morris Gözenek içi Difüzyon Hızı.....	110
4.6.3. Birinci Dereceden Hız Modeli.....	116
4.6.4. İkinci Dereceden Hız Modeli.....	120
4.7. DENGE KONSANTRASYONLARI.....	124
4.7.1. Farklı Başlangıç Konsantrasyonu.....	124
4.7.2. Farklı Jel/toluen Kütle Oranı.....	128
4.8. AYIRMA FAKTÖRÜ.....	131
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	134
6. KAYNAKLAR.....	138
ÖZGEÇMİŞ.....	143

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Teorik olarak Jellerin Faz Diyagramı.....	10
Şekil 2.2	: Uyarıya Duyarlı Hidrojeller.....	11
Şekil 2.3	: Fick Difüzyon Prosesi ile Lineer Regresyon ile Efektif Difüzyon Sabiti.....	18
Şekil 2.4	: Jel ekstraksiyonda Fazlar.....	19
Şekil 2.5	: Ayırma prosesleri için akış şeması.....	25
Şekil.4.1	: P(VK-ko-DDMA)-1 jelinin farklı oranlardaki karışımlarda görüntüleri.....	37
Şekil 4.2	: P(VK-ko-DDMA)-2 jelinin farklı oranlardaki karışımlarda görüntüleri.....	37
Şekil 4.3	: P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait FTIR spektrumları.....	38
Şekil 4.4	: P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait termal gravimetrik analiz grafiği.....	40
Şekil 4.5	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait M_t değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	44
Şekil 4.6	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi).....	44
Şekil 4.7	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	45
Şekil 4.8	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait M_t değerlerinin zamana bağlı değişimi	47
Şekil 4.9	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait fick yasası grafiği (%60 öncesi).....	47
Şekil 4.10	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	48
Şekil 4.11	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait $t - M_t$ grafiği.....	50
Şekil 4.12	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)	50
Şekil 4.13	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	51
Şekil.4.14	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait $t-M_t$ grafiği.....	53
Şekil 4.15	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)	53
Şekil 4.16	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	54

Şekil 4.17	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait t- Mt grafiği.....	56
Şekil 4.18	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına Fick yasası grafiği (%60 öncesi).....	56
Şekil 4.19	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)	57
Şekil 4.20	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait t- Mt grafiği.....	59
Şekil 4.21	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi).....	59
Şekil 4.22	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	60
Şekil 4.23	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait t- Mt grafiği.....	62
Şekil 4.24	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi).....	62
Şekil 4.25	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	63
Şekil.4.26	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait t- Mt grafiği.....	65
Şekil 4.27	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi).....	65
Şekil 4.28	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası).....	66
Şekil 4.29	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt ₁ grafiği.....	68
Şekil 4.30	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₁ /M _∞ grafiği.....	68
Şekil 4.31	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₁ /M _∞) grafiği.....	69
Şekil 4.32	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait için toluen komponenti t- Mt ₂ grafiği.....	69
Şekil 4.33	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₂ /M _∞ grafiği.....	70
Şekil 4.34	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₂ /M _∞) grafiği.....	70
Şekil 4.35	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt ₁ grafiği.....	72
Şekil 4.36	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₁ /M _∞ grafiği.....	72
Şekil 4.37	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₁ /M _∞) grafiği.....	73

Şekil 4.38	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti t-Mt ₂ grafiği.....73
Şekil 4.39	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₂ /M _∞ grafiği.....74
Şekil 4.40	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₂ /M _∞) grafiği.....74
Şekil 4.41	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt ₁ grafiği.....76
Şekil 4.42	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₁ /M _∞ grafiği..76
Şekil 4.43	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₁ /M _∞) grafiği.....77
Şekil 4.44	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti t- Mt ₂ grafiği.....77
Şekil 4.45	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₂ /M _∞ grafiği.....78
Şekil 4.46	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₂ /M _∞) grafiği.....78
Şekil 4.47	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt ₁ grafiği80
Şekil 4.48	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₁ /M _∞ grafiği.....80
Şekil 4.49	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₁ /M _∞) grafiği.....81
Şekil 4.50	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti t- Mt ₂ grafiği.....81
Şekil 4.51	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₂ /M _∞ grafiği.....82
Şekil 4.52	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₂ /M _∞) grafiği.....82
Şekil 4.53	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt ₁ grafiği84
Şekil 4.54	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t ^{0.5} - Mt ₁ /M _∞ grafiği.....84
Şekil 4.55	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t-In(1-Mt ₁ /M _∞) grafiği85
Şekil 4.56	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti t-Mt ₂ grafiği.....85

Şekil 4.57	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_2/M_∞ grafiği86
Şekil 4.58	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_2/M_\infty)$ grafiği86
Şekil 4.59	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti t - Mt_1 grafiği88
Şekil 4.60	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_1/M_∞ grafiği.....88
Şekil 4.61	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği.....89
Şekil 4.62	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti t - Mt_2 grafiği.....89
Şekil 4.63	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_2/M_∞ grafiği.....90
Şekil 4.64	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_2/M_\infty)$ grafiği.....90
Şekil 4.65	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti t - Mt_1 grafiği.....92
Şekil 4.66	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_1/M_∞ grafiği.....92
Şekil 4.67	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği93
Şekil 4.68	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti t - Mt_2 grafiği.....93
Şekil 4.69	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_2/M_∞ grafiği.....94
Şekil 4.70	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_2/M_\infty)$ grafiği94
Şekil 4.71	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti t - Mt_1 grafiği.....96
Şekil 4.72	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_1/M_∞ grafiği.....96
Şekil 4.73	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği.....97
Şekil 4.74	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti t - Mt_2 grafiği.....97

Şekil 4.75	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren {% 72 toluen + % 28 heptan} karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_2/M_{∞} grafiği.....	98
Şekil 4.76	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren {% 72 toluen + % 28 heptan} karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_2/M_{\infty})$ grafiği.....	98
Şekil 4.77	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği grafiği.....	101
Şekil.4.78	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan difüzyon kinetiği grafiği.....	102
Şekil.4.79	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği grafiği.....	104
Şekil 4.80	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği.....	106
Şekil 4.81	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan difüzyon kinetiği grafiği.....	107
Şekil 4.82	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği.....	109
Şekil.4.83	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan için weber-morris difüzyon hızı grafiği.....	112
Şekil.4.84	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen için weber-morris difüzyon hızı grafiği.....	112
Şekil.4.85	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan için weber-morris difüzyon hızı grafiği.....	114
Şekil.4.86	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen için weber-morris difüzyon hızı grafiği.....	115
Şekil.4.87	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan 1.dereceden hız modeli grafiği.....	117
Şekil.4.88	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen 1.dereceden hız modeli grafiği.....	117
Şekil.4.89	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli orandaki karışımlarda heptan 1.dereceden hız modeli grafiği.....	119
Şekil.4.90	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli orandaki karışımlarda toluen 1.dereceden hız modeli grafiği.....	119
Şekil.4.91	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan 2.dereceden hız modeli grafiği.....	121
Şekil.4.92	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen 2.dereceden hız modeli grafiği.....	122
Şekil.4.93	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan 2.dereceden hız modeli grafiği.....	123
Şekil.4.94	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen 2.dereceden hız modeli grafiği.....	123
Şekil 4.95	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için heptan başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği.....	125
Şekil 4.96	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluen başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği.....	126
Şekil 4.97	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için heptan başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği.....	127

Şekil 4.98	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için toluen başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği.....	127
Şekil 4.99	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için farklı jel/toluen oranı grafiği.....	128
Şekil 4.100	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için birim jel başına absorblanan toluen ile jel/toluen arasındaki ilişki.....	129
Şekil 4.101	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için farklı jel/toluen oranı grafiği.....	130
Şekil 4.102	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için birim jel başına absorblanan toluen ile jel/toluen arasındaki ilişki.....	130
Şekil 4.103	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluenin başlangıç kons ile dağılma katsayısı arasındaki ilişki.....	131
Şekil 4.104	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluenin başlangıç kons. ile ayırma faktörü arasındaki ilişki	132
Şekil 4.105	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için toluenin başlangıç kons ile dağılma katsayısı arasındaki ilişki	132
Şekil 4.106	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için toluenin başlangıç kons ile ayırma faktörü arasındaki ilişki	133

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Polimer Jellerin Sınıflandırılması.....	7
Tablo 2.2	: Jellerin Uygulamaları.....	21
Tablo 3.1	: P(VK-ko-DDMA) Jellerinin Besleme Bileşimi.....	31
Tablo 4.1.	: Farklı sıcaklıklarda jellerin ağırlık kaybı yüzdeleri.....	40
Tablo 4.2	: Jellerin çeşitli bileşimdeki çözeltiler için şişme denge değerleri.....	42
Tablo 4.3	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 tolüen + % 80 heptan } karışımına ait tartım fick yasası verileri.....	43
Tablo 4.4	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 tolüen + % 70 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	46
Tablo 4.5	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 tolüen + % 50 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	49
Tablo 4.6	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 tolüen + % 28 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	52
Tablo 4.7	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 tolüen + % 80 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	55
Tablo 4.8	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 tolüen + % 70 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	58
Tablo 4.9	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 tolüen + % 50 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	61
Tablo 4.10	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 tolüen + % 28 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri.....	64
Tablo 4.11	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 tolüen + % 80 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	67
Tablo 4.12	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 tolüen + % 70 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	71
Tablo 4.13	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 tolüen + % 50 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	75
Tablo 4.14	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 tolüen + % 28 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	79
Tablo.4.15	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 tolüen + % 80 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	83
Tablo 4.16	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 tolüen + % 70 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	87
Tablo 4.17	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 tolüen + % 50 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	91
Tablo 4.18	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 tolüen + % 28 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri.....	95
Tablo.4.19	: Tartım ve GC sonuçlarının Fick yasasına uygulanmasına ait değerler.....	99
Tablo.4.20	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği verileri.....	100
Tablo.4.21	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan difüzyon kinetiği verileri.....	101
Tablo.4.22	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli saf tolüen fick yasası verileri.....	102
Tablo.4.23	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda tolüen difüzyon kinetiği verileri.....	103

Tablo 4.24	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği verileri.....	105
Tablo 4.25	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımların heptan difüzyon kinetiği verileri.....	106
Tablo 4.26	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli saf toluen fick yasası verileri.....	107
Tablo 4.27	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği verileri.....	108
Tablo.4.28	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda difüzyon kinetiği değerleri.....	109
Tablo 4.29	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda difüzyon kinetiği değerleri.....	110
Tablo.4.30	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için weber-morris difüzyon hızı verileri.....	111
Tablo.4.31	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda saf toluen için weber-morris difüzyon hızı verileri.....	111
Tablo.4.32	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için weber-morris difüzyon hızı verileri.....	113
Tablo.4.33	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda saf toluen için weber-morris difüzyon hızı verileri.....	114
Tablo.4.34	: Her iki tip jel için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için weber-morris difüzyon hızı hesaplanan değerleri.....	115
Tablo 4.35	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için 1.dereceden hız modeli verileri.....	116
Tablo 4.36	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli orandaki karışımlarda heptan ve toluen 1.dereceden hız modeli verileri.....	118
Tablo 4.37	: Her iki tip jel için için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için 1.dereceden hız modeli değerleri.....	118
Tablo 4.38	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için 2.dereceden hız modeli verileri.....	121
Tablo 4.39	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli heptan ve toluen için 2.dereceden hız modeli verileri.....	122
Tablo 4.40	: Her iki tip jel için için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için 2.dereceden hız modeli değerleri.....	124
Tablo.4.41	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için heptan ve tolunenin başlangıç ve denge konsantrasyonu değerleri.....	125
Tablo.4.42	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için heptan ve tolunenin başlangıç ve denge konsantrasyonu değerleri.....	126
Tablo 4.43	: P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için farklı jel/toluen verileri.....	128
Tablo 4.44	: P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için farklı jel/toluen verileri.....	129
Tablo.4.45	: Her iki tip jelde toluen ve heptan için dağılma katsayısı ile seçimlilik değerleri	131

SEMBOL LİSTESİ

- ΔG_e : Geri çekme kuvveti
- ΔG_i : Hareketli iyonlardan kaynaklanan esmatik basınç
- ΔM_{top} : Kimyasal potansiyelin toplam değişimi
- ΔM_{mlx} : Kimyasal potansiyeldeki karışma enerjisi
- ΔM_{el} : Elastik kuvvetten kaynaklanan enerji
- ΔM_{iyon} : İyonik etkileşim kuvvetin enerjisi
- ΔG_m : Gibbs karışma serbest enerjisi
- ΔH_m : Karışma sonucu entalpi değişimi
- ΔS_m : Karışma sonucu entropi değişimi
- T : Mutlak sıcaklık
- W_s : Şişmiş jelin ağırlığı
- W_d : Kuru jelin ağırlığı
- S : Ayırma etkinliği
- δ : Çözünürlük parametresi
- M_t : Birim kuru jel başına t zamanında absorblanan çözücü miktarı
- M_∞ : Dengede birim kuru jel başına absorblanan çözücü miktarı
- D : Jel içindeki çözücünün efektif difüzyon katsayısı
- L : Jelin $t=0$ anındaki boyutudur.
- K : Jele ait karakteristik sabit
- n : Jel içine çözücü transferinde üstel sabittir
- Q_{max} : Maximum petrol absorbansı
- Q : Karakteristik petrol absorbansı
- W_∞ : Maximum şişme kapasitesi

- H** : Film kalınlığı
- q** : Jel içine absorblanan komponentin miktarı
- V** : İkili sistemin hacmi
- C** : Denge konsantrasyonu
- C₀** : Başlangıç konsantrasyonu
- r_s** : Çözünen maddenin yarıçapı
- φ** : Polimerin hacim fraksiyonu
- β** : Difüzyon etkinliğinde sabit
- C** : Polimerin konsantrasyonu
- T** : İndirgenmiş sıcaklık
- V** : Çözücü molar hacmi
- Φ** : Polimer ağların hacim fraksiyonu
- ΔF** : Serbest enerji azalması
- f** : Polimer zincir etkisi başına karşı iyonların disasiasyon sayısı
- V** : $\Phi = \Phi_0$ oluncaya kadar birim hacim başına kurucu zincir sayısı
- Φ₀** : Ağ hacim fraksiyonu
- Q_e** : Dengede absorbe olan miktar
- 1/n** : Freundlich denge sabiti

ÖZET

TOLUEN + ALİFATİK HİDROKARBON İKİLİ KARIŞIMLARININ AYRILMASININ İNCELENMESİ

Bu çalışmada N-vinil kaprolaktam (VK) ve dodesil metakrilat (DDMA) monomerleriyle iki farklı tip jel sentezlenmiş ve bu jellerin {n-heptan + toluen} ikili karışımında ayırma etkinliği incelenmiştir. Literatürde, toluenin alifatik hidrokarbonlardan ayrılması için birçok farklı proseten yararlanılmakla beraber genellikle çözücü ekstraksiyon yöntemi tercih edilmektedir. Bu çalışmada ise toluenin alifatik hidrokarbonlardan ayrılmasında jel kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında sentezlenen jellerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR) yöntemi ile, termal karakterizasyonu ise termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile yapılmıştır. İkinci aşamasında ise bu jellerin çeşitli oranlardaki çözücü/çözücü karışımı içindeki şişme davranışı incelenip şişme oranı hesaplanmış ve Fick difüzyon yasasına uygunluğu belirlenmiştir.

Son aşamada ise, toluenin, heptan ile oluşturduğu ikili karışımında tolueni seçimli olarak ayırabilecek jelin etkileri, toluen başlangıç konsantrasyonu, jel/ toluen kütle oranı, ayırma faktörü gibi çeşitli parametreler göz önüne alınarak incelenmiştir. Ayrıca çeşitli kinetik modellere uygunluğu da irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Petrokimya, Jel Ekstraksiyonu, Difüzyon, Aromatik Hidrokarbon

SUMMARY

INVESTIGATION OF SEPARATION OF TOLUEN + ALIPHATIC HYDROCARBON BINARY SYSTEMS

In this study, two different gels have been synthesized from N-vinylcaprolactam and dodesyl methacrylate and separation of {n-heptane + toluene} binary system by these gels have been investigated. In literature, solvent extraction has been used to separate toluene from aliphatic hydrocarbons. In this study gel extraction has been used to separate toluene from n-heptane.

The first step of this study includes the structural characterization of synthesized gels using FT-IR, and thermal characterization using thermal gravimetric analysis. The second step is that swelling behaviors of the synthesized gels in solvent/solvent mixtures have been investigated, swelling ratios have been calculated and concluded whether swelling behavior is Fickian or non-Fickian.

In the last step effects of gels have been investigated taking into consideration various parameters such as initial toluene concentration in a binary mixture, gel/toluene mass ratio, separation factor. The experimental results were correlated using Freundlich and Langmuir isotherms. Also kinetic results have been correlated using some kinetic models such as pseudo first order, second order models and Weber-Morris diffusion model.

Keywords:Petrochemical, Gel Extraction, Diffusion, Aromatic Hydrocarbon

1.GİRİŞ

Petrokimya sanayide aromatikçe zengin karışımlardan, aromatiklerin ayrılması azeotropik destilasyon, ekstraktif destilasyon veya çözücü ekstraksiyonu yöntemlerinden biri ile yapılmaktadır. Destilasyon işlemi yüksek enerji ihtiyacı duyan bir yöntem olması nedeniyle ekstraksiyon işleminin farklı çeşitleri üzerine birçok çalışma yapılmaya devam edilmektedir [1, 7]. Jellerin ikili karışımlardaki seçiciliği çalışılmış ve şişme davranışı, faz geçişi, sıcaklık ve pH duyarlılığı gibi özellikleri ile uygulama alanı bulmuştur [8-13].

Bu çalışmada aromatik hidrokarbonları alifatik bileşiklerden 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. Bu monomerlerden dodesil metakrilat hidrofobik özelliğe sahipken N-vinilkaprolaktam hem hidrofilik hem de hidrofobik özelliğe sahip fonksiyonel gruplar içermektedir.

N-vinilkaprolaktam monomeri hidrofilik halkalı amid grubuna azot tarafından vinil grubu bağlı bir yapı içerir. Katılma polimerizasyonu durumunda, vinil grubu polimerizasyonda kullanılır ve kaprolaktam pendant grup olur, polimer vinil tipi yapısındadır. Yan laktam grubunun varlığı biyouygulama açısından çok önemlidir. Kondenzasyon polimeri durumunda kaprolaktam halkası açılır ve naylon tipi polimer elde edilir. Bu polimerlerde yan grup vinil grubudur [14]. Sıcaklığa duyarlı Poli(N-vinilkaprolaktam) (PVK) ile ilgili çalışma 1957 yılında Stostakovski ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. 1996 yılında PVK hidrojel ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. N-vinilkaprolaktam (VK) homopolimer jeli üzerinde çalışmalar bu tarihten itibaren yoğunlaşmış ve Boyko (2004) VK esaslı fonksiyonel gruplu hidrojelleri hazırlamıştır [15]. Daha sonra Elçin ve Çavuş [16] tarafından poli(N-vinilkaprolaktam-ko-2-dietilaminoetil metakrilat) [P(VK-ko-DEAEMA)] ve poli(N-

vinilkaprolaktam-ko-itakonikasit) [P(VK-ko-IA)] jelleri sentezlenmiş ve sentezlenen jellerin sıcaklık ve pH duyarlılık özellikleri ilk kez bu çalışmada incelenip, yapısal ve termal özellikleri karakterize edilmiştir. Elçin ve Çavuş [16] sentezledikleri jellerin farklı çözücülerdeki (örn: su, etanol, metanol, klorofom, toluen, aseton) şişme davranışı araştırmış ve en yüksek şişme denge değerini kloroform için elde etmişlerdir. Ayrıca, hesaplanan çözünürlük parametresi değerleri ile bu sonucu doğrulamışlardır [16]. PVK polimeri, biyoteknolojik uygulamalarda, suda çözünmeyen boyaların organik ortamda (etanol, kloroform) adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. VK kullanılarak hazırlanan jellerin analitik kimyadaki ekstraksiyon işlemlerinde pekçok avantajı bulunmaktadır. [16, 17].

Dodesil metakrilat (DDMA) monomeri ile ilgili bir çalışma Jaso ve ark. [18] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, serbest radikal polimerizasyonu ile polidodesil metakrilat oluşumunu ve bu yapının diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) ile çeşitli sıcaklıklarda ve başlatıcı oranlarında karakterizasyonu yapılmış ve polidodesil metakrilat oluşumundan önce ve sonra iki pik bulunmuştur. Buradan sıcaklık ve başlatıcı konsantrasyonu artışı ile dönüşümün arttığı ve monomer miktarının azaldığı sonucuna varılmıştır. Yine benzen çözeltilisinde DDMA'nın serbest radikal polimerizasyonu ile 60°C ve 80°C'de kinetiği incelenmiş, elde edilen kinetik verilerin klasik davranıştan sapma gösterdiği görülmüştür. Bunun nedeni ise zincir uzunluğunun difüzyon kontrollü hız sabitine bağlılığı ile açıklanmıştır. Burada esterde alkil zincir uzunluğu arttıkça polimerizasyon hızının azaldığı ifade edilmiştir.[18]. Habibi ve ark. dodesil metakrilat ile izobutil metakrilatın bir başlatıcı ile serbest radikal polimerizasyonun termoanalizini gerçekleştirmişler ve kinetik modellere uygulamışlardır. Son zamanlarda dodesil metakrilatın çok fonksiyonlu yağ katkı maddesi, vizkozite düzenleyici, akışkanlığı azaltıcı ve tortu önleme, yağlanmayı artırma gibi önemli kullanım alanları vardır [19].

Çalışmanın diğer aşamasında ise jel ekstraksiyon yöntemiyle aromatik hidrokarbonların alifatik hidrokarbonlardan ayrılması incelenmiştir. Şişme özelliklerinin yanı sıra alifatik ve aromatik ikili karışımlar sentezlenen jeller ile jel ekstraksiyonuna tabi tutulup jel/aromatik hidrokarbon oranı, zaman, farklı başlangıç konsantrasyonu gibi

parametreler göz önüne alınarak jelin ayırmadaki rolü görülmüş ve ayırma işlemlerine farklı boyut kazandırılmaya çalışılmıştır.

Yapılan literatür incelemesinde, toluenin çeşitli alifatik bileşikler ile oluşturduğu ikili karışımların jel ekstraksiyonu yerine çözücü ekstraksiyonu ile ayrılması çalışmalarına rastlanmıştır. Çözücü ekstraksiyonuna ilave olarak sıvı-buhar denge davranışları ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır.

Jose Coca ve ark. [1], morfolin isimli çözücünün, {toluen+sikloheksan} ikili sistemlerinin sıvı-buhar denge davranışı üzerine etkisini incelemişler ve morfolinin {toluen+sikloheksan} karışımını ekstraktif destilasyonla ayırmada uygun bir çözücü olduğu sonucuna varmışlardır. Stanley J.Ashcroft ve arkadaşlarının [2] sıvı-sıvı denge verilerini inceledikleri sistemlerden biri de, çözücü ekstraksiyonu işleminde çözücü olarak kullanılmış olan sulfolanın oluşturduğu {n-heptan+toluen+sulfolan} üçlü sistemidir. Akl.M.Awwad ve ark. [3] { γ -butirolakton+n-heptan+benzen}, { γ -butirolakton+n-heptan+toluen} ve { γ -butirolakton+n-heptan+p-ksilen} sistemlerine ait 298.15 K'deki sıvı-sıvı denge verilerini elde etmişler, dağılma katsayısı ve seçimlilik değerlerini hesaplamışlardır. γ -butirolaktonun, {benzen+n-heptan} sistemindeki seçimliliğinin, {toluen+p-ksilen} sistemindeki seçimliliğine kıyasla daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Lutfullah M.Sevgili de [4], γ -butirolaktonu, toluenin n-heksan, n-heptan, sikloheksan ile oluşturduğu ikili karışımları ayırmada kullanmış ve elde ettiği sıvı-sıvı denge verilerinden γ -butirolaktonun bahsi geçen ikili karışımları ayırmada uygun bir çözücü olduğu sonucuna varmıştır. Michael A. Hugles ve ark.[5], toluenin n-heptandan benzil alkol/trietilen glikol solvent karışımı yardımıyla ayırmasına ilişkin bir çalışma yapmıştır. Trietilen glikolün, tolueni heptandan ayırmak için uygun bir çözücü olduğu sonucuna varmışlardır. Manoranjan Saha ve ark.[6], {toluen+n-heptan} karışımı ile tetraetilen glikol ve n-formilmorfolin çözücülerinin oluşturduğu üçlü sistemlerin 40°C taki sıvı-sıvı dengesi üzerine çalışmışlardır. Trevor M. Letcher ve ark. [7], {n-alkan + toluen + N-metilpirrolidon} üçlü sistemleri ile {n-heksadekan+aromatik+N-metilpirrolidon} üçlü sistemlerinin 25°C' taki faz denge davranışlarını incelemiştir. Elde ettikleri verilerden, n-alkandaki karbon sayısının artması, N-metilpirrolidon ile olan karşılıklı çözünürlüklerin düşmesi sonucunu doğurmaktadır. Bağlantı doğrularından da, toluenin N-metilpirrolidon fazında, n-heksan ve n-nonan fazlarına

kıyasla biraz daha çok çözüdüğü sonucuna varmışlardır. N-tetradekan ve n-hekzadekan fazlarına kıyasla ise, toluenin N-metilpirrolidon fazında daha az çözüdüğü sonucuna varmışlardır. Burada n-alkan, n-hekzan, n-nonan, n-tetradekan ve n-hekzadekanı, aromatik ise toluen, o-ksilen, m-ksilen ve p-ksileni temsil etmektedir. Wen Wang ve ark. [8], {sikloheksan+aromatik hidrokarbon+tetraetilen glikol} üçlü sistemleri için 10 atm'de, 40°C ve 160°C'teki sıvı-sıvı denge verilerini elde etmişlerdir. Burada aromatik hidrokarbon olarak benzen, toluen ve p-ksilen kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara yeni bir UNIFAC grup modeli (TETRA) uygulamış, deneysel verilerin ve literatür ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır. Jian Chen ve ark. [9], {(n-hekzan veya n-oktan)+(toluen veya ksilen)+sülfolan} üçlü sistemlerinin 25°C'teki sıvı-sıvı denge verilerini elde etmişlerdir. Ricardo Rappel ve ark. [10] {toluen+n-hekzan} ve {p-ksilen+sikloheksan} ikili karışımlarını 308.15 K ve 323.15 K'de sülfolan ile çözücü ekstraksiyonuna tabi tutmuşlar ve sülfolanın yüksek sıcaklıklarda aromatik hidrokarbon bakımından seçimli olduğu sonucuna varmışlardır.

Chen Dang Chu ve ark. [20], {n-heptan+benzen+N-formilmorfolin}, {n-heptan+toluen+N-formilmorfolin} ve {n-heptan+ksilen+N-formilmorfolin} üçlü karışımlarının 298.15 K'den 353.15 K'e kadar olan sıcaklık aralığındaki sıvı-sıvı denge verilerini elde etmişlerdir. N-formilmorfolinin, heptan fazındaki çözünürlüğünün artan sıcaklık değerlerinde arttığını ve N-formilmorfolin+n-heptan sisteminin karşılıklı çözünürlüklerinin, artan toluen konsantrasyonu ile arttığını gözlemlemişlerdir. Ayırma faktörünün 1 den büyük oluşu sebebiyle, bu çözücünün aromatik hidrokarbonları heptandan ayırmada kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [3,9,10].

Chern ve ark. [11] n-izopropilakrilamid esaslı hidrojel sentezlemişler ve SEM ile yapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Chern ve ark. [11] ayrıca şişme kinetiği incelemeleri yapmışlar ve katyonik hidrojellerin anyonik hidrojellerden daha hızlı şiştiği sonucunu rapor etmişlerdir. Cai ve ark. [12] sıcaklığa duyarlı iyonik ve iyonik olmayan tipteki hidrojelere lignin ayırmada kullanmışlar ve hidrofilliğin artışı ile sulu karışımdaki lignin ayırma etkinliğinin arttığı sonucuna varmışlardır. Y.S.Aşçı ve ark. karboksilli asitlerin hidrojel kullanılarak sudan ayrılması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Hidrojelleri FTIR ile karakterize etmişler, sıcaklık, çalkalama, jel/asit oranı gibi parametrelerin absorpsiyona etkilerini incelemişlerdir [13].

Literatür araştırmasında çalışmaların, aromatik bileşiklerinin n-heptan ağırlıkta olmak üzere n-hekzan, siklohekzan, alifatik hidrokarbonlarının, toluen, ksilen ve diğer aromatik hidrokarbonlarla oluşturduğu ikili karışımların çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılmasına ilişkin termodinamik denge verilerini elde etmeye yönelik olduğu anlaşılmaktadır. Bu alışma kapsamında alifatik-aromatik hidrokarbon karışımlarının jel ekstraksiyonu ile ayrılması incelenmiştir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1. JELLER

Bir jel en basit şekilde yapısı içinde büyük miktarda çözücü tutabilen çapraz bağlı bir malzeme olarak tarif edilebilir. Organik çözücü tutması durumunda organojel, su absorplaması durumunda da hidrojel adını alır. Polimerik hidrojellerin belirli özellikleri şu şekilde sıralanabilir; i) hidrofildir, ii) suda çözünmeden şişerler, iii) yumuşak, elastik yapıya sahiptir, iv) şişme esnasında şekillerini korurlar, ancak denge hacmine ulaşana kadar hacimleri artar. Diğer taraftan kuru hidrojel kristal yapıdadır. Hidrojellerin bu özellikleri pek çok faktöre bağlıdır ;

- a) Hidrofilik özellik, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONH$, $-SO_3H$ gibi suda çözünebilen kimyasal gruplardan gelmektedir.
- b) Polimerik ağların varlığı onların çözünmezliğinin bir göstergesidir.
- c) Yumuşaklık ve esneklik hidrofilik monomer ve düşük çapraz bağ yoğunluğu ile belirlenir.
- d) Şişmiş formda şeklin korunması, molekülerarası salınım ve çekme kuvvetler arasındaki dengenin bir sonucudur.

Hidrojel ilk defa 1960 yılında Wichterle ve Lim tarafından 2-hidroksietil metakrilat hidrojelinin biomedikal uygulamaları sonucunda elde edilmiştir. Sonraları, membranlar, sondaj tüpleri, kontakt lenslerde, ilaç ve gübre sanayide kullanılmıştır. Ayrıca bir hidrojel yüksek miktarda su içermesi geçirgenliğin artırma ve biyouyumluluk açısından önemli bir avantajdır [21]. Jeller çeşitli yollarla sınıflandırılır, örnek olarak, i) kaynağına göre ; doğal jel veya sentetik jel , ii) sıvı ortamına göre ; hidrojel veya organojel, iii) çapraz bağlanmasına göre; kimyasal veya fiziksel çapraz bağlı jeller şeklinde verilebilir. Tablo 2.1’de jellerin sınıflandırılması gösterilmektedir Doğal jellere örnek olarak; biyolojik protein ve polisakkaritlerden elde edilen pektin, jelatin, agaros, karagenon ve agar verilebilir. Sentetik jellere örnek ise kovalent çapraz bağ ile bağlanan, organik çözücüde şişen stiren-divinilbenzen kopolimeri, iyon değiştirici reçine yapımında kullanılan polistiren sülfonat ve suda şişen 2-hidroksietil metakrilat - etilen glikol dimetakrilat kopolimeri gösterilebilir [22].

Tablo 2.1 Polimer jellerin sınıflandırılması

Şişme Ortamı	Kati-Sıvı	Hidrojel	Su
		Organojel	Organik Çözücü
		Liojel	Yağ Çözücü
		Alkojel	Alkol
	Kati-Gaz	Xerojel	Hava
Kurucu Polimerler	Doğal Jel	Protein Jel	
		Polisakkarit Jel	
	Sentetik Jel	Organik Polimer Jel	
		İnorganik Jel	
	Hidrid Jel	Polisakkarit	
		Sentetik Polimer	
	Çapraz Bağlı Yapı	Kovalent Bağ	
Moleküler Etkileşim		Coulomb Etkileşim	
		Hidrojen Bağı	
		Koordinasyon Bağı	

Jeller fiziksel veya kimyasal metotlarla hazırlanır. Burada kimyasal metotla üretilen jeller tersinmezdir ve kovalent bağlardan oluşur, diğer fiziksel metotlarla hazırlanan jeller ise tersinir özelliğe sahip olup hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri, iyonik ve hidrofobik etkileşimler gibi zayıf bağlardan oluşur. Kimyasal jel eldesi yöntemi genellikle katılma veya kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile olmaktadır. Katılma polimerizasyonuna örnek olarak, bir vinil monomeri ile başlayıp, çift bağı serbest radikal reaksiyonu ile tepkimeye giren lineer zincirler gösterilebilir. Bununla birlikte eğer bir divinil türevi karışıma eklenirse $CH_2=CH-R_2-CH=CH_2$, şeklinde iki çift bağ yapının içinde yer alacaktır ve $-R_2-$ yapısında bir çapraz bağ köprüsü oluşturacaktır [22]. Tez çalışmasında jel sentezi serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal çapraz bağlı hidrojel hazırlanmasında literatürde çeşitli yaklaşımlar açıklanmıştır. Bunlar; i) hidrofilik gruplar içeren iki ya da daha çok polimer ya da kopolimerlerin derişik sulu çözeltilerinin ılımlı şartlarda ışınlanması, ii) iki ya da daha çok polimer ya da kopolimerlerin sulu çözeltilerinin monomerlerin varlığında ışınlama ile polimerizasyonu, iii) kimyasal uyarı ile polimerizasyon ve yeterli miktarda fonksiyonel gruplar varlığında monomerlerin çapraz bağlanması, iv) bir polimer ve bir

makromerin fonksiyonel grupları arasındaki kimyasal etkileşimden kaynaklanan çapraz bağlanma, v) başka bir monomerin ya da polimerin nüfuz ettiği bir polimer matrisinin ışınlanması (IPN) şeklinde sıralanabilir [23].

Bir jel, monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcıdan oluşmaktadır. Monomerlere örnek olarak, polietilen oksit, n-izopropilakrilamid, N,N'-dietilakrilamid, N-vinilkaprolaktam, metil metakrilat verilebilir [23]. Tez çalışmasında kullanılmış olan monomerler ise dodesil metakrilat ve N-vinilkaprolaktamdır. Dodesil metakrilat hidrofobik özelliğe sahipken N-vinilkaprolaktam hem hidrofilik hem de hidrofobik özelliğe sahip fonksiyonel gruplar içermektedir. Başlatıcılara örnek olarak azobisisobutironitril, 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon, amonyum peroksidisulfat, potasyum peroksidisulfat, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamid verilebilir [23]. Tez çalışmasında başlatıcı olarak azobisisobutironitril (AIBN) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcılara örnek ise, polietilen glikol diakrilat, N,N'-metilendiakrilat, tetraetilen glikol diakrilat, N,N'-metilen-bis-akrilamid verilebilir [23]. Yapılan bu tez çalışmasında ise trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Bir hidrojel sulu ortama konursa şişer ve şişmiş jelin hacmi ve şişme oranı sıcaklık, pH, iyonik kuvvet ve elektrik alan gibi çevresel faktörlerden etkilenir. Hidrojellerin şişme özellikleri, ağ yapının elastikliği, hidrofilik fonksiyonel grupların varlığı (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, -SO₃H), çapraz bağ miktarı ve gözenekliliğiyle ilişkilidir. Hidrojellerin şişme oranı da dahil olmak üzere belirli fiziksel karakteristikleri, itici ve çekici iyonik etkileşimler arasındaki dengeye ve çözücü ortamının etkilerine bağlıdır. Klasik hidrojeller katı kristal yapıları ve düşük elastik özelliğe sahip polimer zincirlerinden dolayı çok yavaş şişmektedirler ve bu yüzden istenen şişme değerlerine birkaç günde ancak ulaşırlar. Bu yavaş şişme özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanı olmasına rağmen, bir çok durumda hızlı şişme özelliğine sahip polimerler tercih edilmektedir. Bu nedenle çok hızlı su absorplama özelliğine sahip süpergözenekli hidrojeller (SPHs) üretilmiştir [11].

Çevresel koşullardaki küçük değişimler sonucu şişme ya da büzülme gibi ani şekil değişikliği gösteren jellere uyarıya duyarlı jeller ya da akıllı jeller denir. Çevresel faktörlere örnek olarak, küçük sıcaklık değişimleri ya da pH, iyonik kuvvet ve çözücü

kompozisyon değişimleri verilebilir. Bu jeller biyomedikal uygulamalar, ilaç salınım sistemleri gibi alanlarda kullanılır [23].

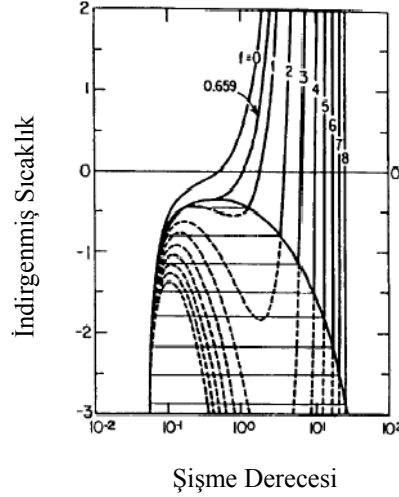
2.2. JELLERDE FAZ GEÇİŞİ

Hacimsel faz geçişe örnek olarak poli(N-izopropilakrilamid) jelinin (NIPA jel) termal faz geçişi verilebilir. NIPA jeli hacimsel faz geçiş sıcaklığının üzerinde şişme durumundan büzülme durumuna geçiş gösterir. Bu konuda Asakawa ve ark. N- amino asit yüzey aktif maddesi (surfaktan) çözeltilsinin poli(N-izopropilakrilamid) jelinin faz geçişine etkisini incelemişler ve yüzey aktif madde içeren çözeltideki hidrofilik grup arttıkça hacimsel geçiş sıcaklığı ve jel hacminde artış gözlenmiş yani iyonik etkilerin artışının şişme oranını artırdığı sonucuna varmışlardır [24]. Jellerde hacim geçişine etki eden kuvvetlere baktığımızda ise polimer ağları üzerinde 3 osmotik basınç mekanizmasının etkin olduğu görülür; karşı iyonun pozitif basıncı; polimerler arası eğilimden kaynaklanan negatif basınç ve ağların esnek olmasını sağlayan kauçuk elastikliği olmak üzere üç basınç etkisi denge hacmini belirler. Sıcaklık, pH, tuz iyonları hem pozitif hem de negatif basınç etkisi yapar, çözücü bileşimi ise negatif basınç etkisi gösterir. Bu faktörlerden birinin değişmesi yeni bir denge hacmine ulaşılmasına neden olur. Faz özellikleri teorik olarak Flory-Huggins denkleminde türetilir: [22]

$$\tau = 1 - \frac{\Delta F}{kT} = - \frac{v\vartheta}{N\phi^2} \left[(2f + 1) \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - 2 \left(\frac{\phi}{\phi_e} \right)^{1/3} \right] + 1 + \frac{2}{\phi} + \frac{2 \ln(1-\phi)}{\phi^2} \quad (2.1)$$

Burada τ indirgenmiş sıcaklık; N Avogadro sayısı; k Boltzman Sabiti; T mutlak sıcaklık; v çözücü molar hacmi; ϕ polimer ağların hacim fraksiyonu; ΔF polimer segmentleri arasındaki temas sonucu oluşan serbest enerji azalması; ϕ_0 Ağ hacim fraksiyonu; v ise $\phi=\phi_0$ durumundaki birim hacim başına zincir sayısı ve f ise efektif polimer zincir başına dissosiyeye olan zıt yüklü iyonların sayısıdır. Böylece denge ağ hacim fraksiyonu indirgenmiş sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenir. İndirgenmiş sıcaklık değerleri için polimer ağların üç değeri önemlidir: serbest enerjinin iki minimum ve bir maksimum değerine tekabül eden hacim fraksiyonu değerleri. En düşük minimuma karşılık gelen hacim fraksiyon değeri denge değerini temsil eder.

Serbest enerjinin bu iki minimum değeri birbirine eşit olduğunda kesikli hacim geçişi meydana gelir. Şekil 2.1’ de teorik olarak jeller için faz diyagramı yer alır [22].

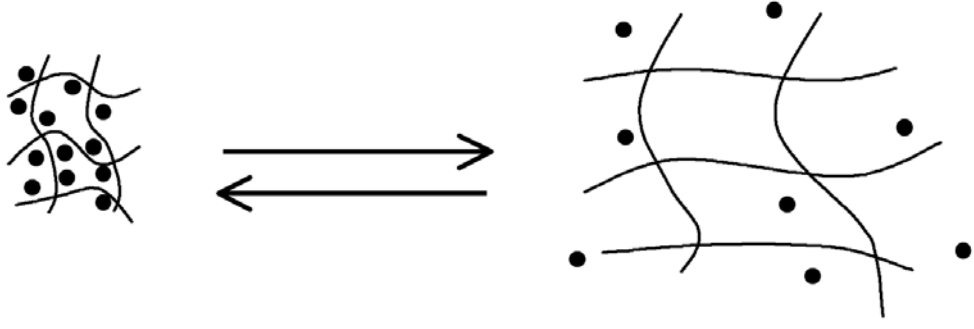


Şekil 2.1. Teorik Olarak Jellerin Faz Diyagramı

Polimer ağlarının faz geçişinde iyonizasyon önemli rol oynar. Bir iyonize olmayan akrilamid jeli aseton-su karışımında aseton konsantrasyonu veya sıcaklığı değiştiği zaman denge hacmi sürekli şekilde değişir. Eğer akrilamid gruplarının küçük bir kısmı, iyonize akrilik asid grupları tarafından hidroliz edilirse aseton konsantrasyonu artışı ile tersinir bir hacim büzülmesi meydana gelir. Flory-Huggins teorisi bu hacim büzülmesini iyonize gruplardan ayrılan hidrojen iyonlarının osmotik basıncı ile açıklamaktadır. Yine jelin hacim büzülmesine çözeltinin pH değişmeside sebep olmaktadır [25].

2.3. UYARIYA DUYARLI JELLER

Son zamanlarda çevresel koşulların değişmesine cevap veren malzemelerin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili araştırmalar önem kazanmıştır. Hidrojeller içerdiği fonksiyonel gruplar yardımıyla pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, elektriksel alan gibi değişimlere duyarlılık gösterirler. Bu durum Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Uyarıya duyarlı hidrojeller

Bu tür dış etkilere cevap veren hidrojellere uyarıya duyarlı ya da akıllı jeller adı verilir [26]. Bu uyarılardan en çok sıcaklığa duyarlı hidrojeller çalışılmış olup bir polimer ya da kopolimerin çökmeye geçişi alt kritik sıcaklık (LCST) ile karakterize edilir. Bu tür hidrojellere N- izopropilakrilamid verilebilir. pH'a duyarlı hidrojeller ise iyonik monomerler gerektirir örneğin polielektrolit jellerde çevrenin pH değişimi asitlikten alkaliye doğru olursa jelde bir hacim değişimi olur. Bu tür iyonik jellerde zayıf asidik grup içerenlerin şişme denge derecesi, çözelti pH'ının artmasıyla artarken, zayıf bazik grup içeren jellerin şişme denge derecesi, pH artışıyla azalır [26, 27].

Uyarıya duyarlı jellerin uygulama alanlarına baktığımızda, ilaç salınımı, biyobozunurluk ve biyouyumluluk özelliklerinden dolayı ilaç taşıyıcısı olarak, biyoteknoloji, ayırma, optik, sensör, kimyasal vanalar, enzim ve hücre immobilizasyonu örnek olarak verilebilir.

Uyarıya duyarlı polimerler, uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde adlandırılabilirler.

- Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
- pH'a duyarlı hidrojeller
- Diğer uyarılara duyarlı hidrojeller (ışık, elektrik alan, manyetik etki vs..) [28].

2.3.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

1970'lerde polimer jellerin şişme kapasitelerinin, şekil veya hacimlerinin sıcaklık değişimine cevap verdiği görülmüştür. Bu tip mekanik cevabın temeli, örneğin, polimer zincirinin çözünürlüğündeki değişimden veya sıcaklık değişimine bağlı olarak polimer zincirleri arasındaki kompleks oluşumundan dolayı meydana gelen çözünmemeye-çözünme olayıdır. Çözünen moleküllerin çözünürlüğü büyük ölçüde sıcaklık değişimi

ile değişir Ayrıca, bir ortamdaki polimerin davranışı, bünyesindeki moleküller ile çevredeki çözücü molekülleri arasındaki etkileşimin oluşturduğu dengeyi yansıtır [22].

Sıcaklık jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çoğu polimerlerin sıcaklık artışı ile sudaki çözünürlüğü artar. Bununla birlikte alt kritik sıcaklık (LCST) ile tanımlanan sıcaklık değerinin üzerinde sıcaklığın artmasıyla jel büzülür. Sıcaklığın ters orantılı olduğu bu hidrojellerde polimer zincirleri, hidrofobik grupların baskın olduğu segmentleri ya da hem hidrofilik hem de hidrofobik segmentlerin karışımını içerir [28]. Diğer taraftan üst kritik sıcaklık (UCST) değerinin üzerindeki sıcaklıkta büzülme azalır [23].

Genellikle düz zincirli polimerin suda çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Faz geçişi gösteren ya da sıcaklığa duyarlı polimerlerde çözünürlüğün sıcaklıkla azaldığı bilinmektedir. Bu tip şişme davranışı negatif (ters) sıcaklık bağımlılığı olarak tanımlanabilir. LCST'nin altında lineer polimerler sulu ortam içinde çözülmüş, çapraz bağlı olanlar şişmiş halde bulunurken, LCST'nin üzerinde lineer yapıya sahip polimerler çökmüş, çapraz bağlılar ise büzölmüş halde bulunurlar [16]. Hidrofobik yapıların daha çok bulunduğu polimer zincirlerinde LCST sıcaklığı da daha düşüktür. Ayrıca bir polimerin hidrofilik/hidrofobik yapı oranı ayarlanarak LCST değeri değiştirilebilir [28].

Sıcaklığa duyarlı hidrojellere örnek olarak; poliizopropilakrilamid (PNIPAM) polimeri verilebilir ki bu hidrojel sulu ortamdaki termal davranışları ile anılır. Sulu çözeltilerinde PNIPAM jeli alt kritik çözelti sıcaklığının üzerinde ısıtılırsa ters çözünürlük gösterir ve LCST de yaklaşık 31°C'tir. Aynı zamanda hidrofilikten hidrofobikliğe makromoleküler geçiş gözlenir. Diğer bir örnek de poli(N,N-dietilakrilamid) jelidir. Alt kritik sıcaklığının (LCST) 25-32 °C aralığında vücut sıcaklığına yakın olmasından dolayı geniş kullanım alanına sahiptir [22, 28].

Yine polivinilmetil eter (PVME) sulu ortamda LCST değeri yaklaşık 37°C'tir ve sıcaklığa duyarlı polimerdir. PVME molekülleri metoksil grupları ve su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşumu ile düşük sıcaklıkta suda çözünür. Çözelti ısıtıldığında, PVME molekülleri dehidrate olur ve bu durum hidrofobik etkileşimler ile ilişkilidir. Şişme 37°C altında oluşur ve bu sıcaklığın üstünde büzölme meydana gelir. Daha

yüksek sıcaklıklarda hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler artar. Bu yüzden büzülme görülür. Sonuç olarak polimer jelinin ısıtılmasıyla çözünmeden – çökmeye veya şişmeden büzülme durumuna geçiş gözlenir [22,28].

Sıcaklığa duyarlı poli(N-vinilkaprolaktam) (PVK) üzerinde çalışmalar 1957 yılında Stostakovski ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. PVK'nın LCST değeri fizyolojik sıcaklık olan 32°C civarındadır. PVK polimerinin sahip olduğu LCST özelliği sayesinde, biyoteknolojik uygulama alanlarında kullanımı uygundur[16]. 1968'de PVK jelinin sulu çözeltilerinde ısıya duyarlı olduğu belirtilmiştir [14]. Sulu çözeltileri ısıtıldığı zaman 32-38°C'ta faz ayrılması gözlenir; LCST'nin 32°C gibi düşük alt kritik sıcaklık değerinde oluşu hidrofobik kısımların mikro ayrılmasından dolayıdır ve 38°C'ta ise jel büzülmesi görülür. Yine Vihola ve ark. sıcaklığa duyarlı PVK esaslı hidrojel hazırlamış ve 37°C'ta bu hidrojellerin kararlı olduğu görülmüştür. Bu yüzden biyoteknolojik uygulamalarda örneğin ilaç salınımı, bioayırma gibi yerlerde bu polimerler kullanılabilir [14,23].

2.3.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller

Polielektrolit jeller olarak bilinen iyonik monomer içeren bu hidrojellerde ortamın pH'ının değişmesiyle hacim değişimi görülür. Yani katyonik polielektrolit hidrojel düşük pH değerinde şişerken, anyonik hidrojel yüksek pH değerlerinde şişerler [28]. Diğer taraftan hidrofilik ve hidrofobik yapılar arasındaki etkileşimler polielektrolit jellerde ani hacim değişikliğine neden olur. Poli(amino asit) ile serbest karboksilik asit gruplarına sahip pH duyarlı jellere örnek olarak, poli(aspartik asit), poli(glutamik asit) verilebilir ve ilaç salınımında önemli bir yere sahiptirler [27].

pH'a duyarlı hidrojellerde dış ortam pH'ının değişmesiyle şişme özellikleri değişir. Asidik grup içeren hidrojellerde ortamın pH'ının artmasıyla, bazik grup içerenlerde ise pH'ın azalmasıyla şişme denge değeri artar. Yapısında iyonize olabilen gruplar içeren uyarıya duyarlı polimerler, pH dış uyarısına cevap vererek faz geçişi göstermektedir [26].

Arndt ve ark. N-izopropilakrilamid (NIPAAm) jelini kimyasal ve ışınlama yoluyla sentezlemişler ve farklı pH değerlerinde şişme büzülme davranışlarını incelemişlerdir.

Asidik ve bazik koşullar altında yüksek şişme derecesi gösterirken, orta pH değerlerinde (pH=6-7) ise şişme derecesi minimumdur [29]. pH'a duyarlı hidrojellerin kullanım alanları içinde kontrollü salım sistemleri ve biyosensörler yer almaktadır. Bununla birlikte, biyobozunma özelliğinin olmaması sentetik pH'a duyarlı hidrojellerin en önemli dezavantajıdır. Bu tip hidrojellerin kullanımından sonra vücuttan atılması gerekmektedir. Bu sebeple biyobozunan pH'a duyarlı polipeptitler, proteinler ve polisakkaritlerin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir[16].

2.3.3. Diğer Uyarıya Duyarlı Hidrojeller

Akıllı hidrojellerde farklı cevapların ortaya çıkmasına neden olan fiziksel uyarılardan biri de manyetik alan etkisidir [16]. Ferromanyetik sıvıyı absorplayan ya da ferromanyetik partikülleri (Fe_3O_4) çok iyi bir biçimde dağıtılmış kimyasal çapraz bağlı ağ yapılı polimerlere ferrojel denilmektedir. Eğer 10 nm civarında boyutlu monoboyut manyetik partikül tarafından şişmiş çapraz bağlı ağ yapı mümkünse, ferrojelin manyetizasyonu, ferromanyetik sıvılarınki ile aynı ve süperparamanyetikdir. Diğer bir taraftan, eğer partikül çapı 100 nm'den daha büyükse, manyetik jelin manyetizması, ferromanyetizma ile aynıdır [16]. Manyetik ilaç salımı, kataliz, sensor ve aktivator gibi potansiyel kullanım alanları olan manyetik jellerin bu geniş uygulama yelpazesinden dolayı, birçok araştırmacı manyetik kompozit polimerleri sentezleme konusuna odaklanmışlardır [16].

Analite duyarlı hidrojellere örnek ise mono ve disakkarit, enzimler, antijenler ve çeşitli iyonlar verilebilir. Örneğin bir analit karboksilinin hidroksilik gruplarının kataliz oksidasyonu bir enzim yardımıyla bir hidrojel ile gerçekleştirilir[23].

Tanaka ve ark. [30] ise NIPAm ve klorofilin monomerlerinden görünür ışığa duyarlı hidrojeller sentezlediklerini belirtmişlerdir. Işık varlığında jelin LCST değerinin ışık şiddetinin artmasıyla giderek azalmıştır.

Son olarak elektriksel alana duyarlı jellere bakıldığında elektriksel alan varlığında şişme-büzülme davranışı göstermektedir. Polielektrolit özelliğe sahip bu jellere PMA (polimetakrilik asit), polivinil alkol (PVA), poliakrilamid (PAA) verilebilir [28]. Bunlar

dan polikrilamid (PAA) mikropartikül jeline elektrik alan uygulandığında 50 saniyede %90 hacim değişimi görülür. Mikrojelilerin dış uyarıya cevap zamanını minimize etmede çok etkili olduğu görülmüş, elektrik alan içinde ve dışında tersinir şişme-büzülme davranışı izlenmiştir. Eğer elektriksel alan ortadan kaldırılırsa şişme prosesi birkaç dakikada tamamlanır [22].

2.4. JELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞI

Sulu ortamda bir hidrojel jel suda çözünmez ancak su absorplayarak belli bir denge hacmine kadar şişer. Şişme hacmi ve şişme oranı hidrojinin yapısal ve çevresel özelliklerine bağlıdır. Hidrojinin şişmesini etkileyen çevresel özellikler sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, iyon tipleri ve elektriksel alan olarak belirtilmiştir. Bununla birlikte hidrojinin şişme özellikleri ağların elastikliği, polimer zincirlerinde hidrofilik fonksiyonel grupların (-OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H) varlığı, çapraz bağlayıcı miktarı ve polimerlerin gözenekliliği gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Hidrojinin fiziksel karakteristikleri ve şişme oranları iyonik çekme ve itme etkileşimleri arasındaki dengeye ve çözücü ortamının etkilerine bağlıdır [11].

Peppas ve ark. iyon etkisinin şişmeye katkısını incelemişler ve hidrojelde iyon içeriği arttıkça hidrofiliğin arttığını ve daha hızlı şişme ve daha yüksek şişme denge derecesine ulaşıldığı sonucuna varmışlardır. Diğer taraftan Donan dengesine göre jel içindeki iyonların kimyasal potansiyeli jelin şişme ortamındaki iyonların potansiyeline eşit olmalıdır [26].

Atta ve ark. etilen glikol diakrilat (EGDA) ve etilen glikol dimetakrilat(EGDMA) çapraz bağlayıcılarını %0.5-2 arası değişen miktarda kullanmışlar ve çaprazbağlayıcı miktarı arttıkça şişme oranının azaldığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca uzun zincirli alkil akrilat polimerleri kristal yapıdadır ve bu durum şişme özelliklerini azaltır. Atta ve ark.'ın yapmış olduğu bu çalışmada, iyi bir petrol absorplayıcı özelliğe sahip organojel kullanılmıştır. İyi bir petrol tutucunun genel özelliklerinin; yüksek petrol absorplama hızı, yüksek petrol absorplama kapasitesi, suya göre daha yüksek petrol absorplama seçimliliği ve sudan daha düşük yoğunluğa sahip olması şeklinde belirtilmiştir [31].

Yine çapraz bağlı polimerlerde çözünürlük parametresi (γ) için $\gamma_{\text{polimer}} = \gamma_{\text{çözücü}}$ olduğu zaman maksimum şişme meydana gelmektedir [16].

Sıcaklığa duyarlı hidrofobik yapıya sahip N- izopropilakrilamid jeli alt kritik sıcaklığın üstüne ısıtıldığında büzülme meydana gelmektedir. Bu LCST sıcaklığının üzerinde hidrofobik yapıların baskın olması hidrojelde büzülme, bu kritik sıcaklığın altında ise hidrofililik yapıların baskın olması durumunda şişme meydana gelir [28].

Hidrojellerin çok gözenekli oluşu difüzyon ve şişme hızı artırıcı yönde etkiler. Yüksek hızda su absorplama özelliklerinden dolayı süpergözenekli hidrojeller geliştirilmiştir [11]

Termodinamik açıdan jellerin şişme davranışı polimer-su arasındaki Gibbs karışma serbest enerjisi ile polimer ağların elastikliğine bağlı Gibbs serbest enerjisi arasındaki dengedir. Şişme denge değerine ulaştığında bu kısmi molar Gibbs serbest enerjileri eşit olmaktadır [26].

Bu termodinamik dengeyi ifade etmek amacıyla Flory Huggins teorisi bu şişmiş hidrojinin karışma prosesi ile ilgili nicelikleri hesaplamada önemlidir. Bu teoriye göre;

Çapraz bağlı yapının geri çekme kuvveti termodinamik şişme kuvvetini dengelemektedir. Belli bir sıcaklık ve çözücüde iki kuvvet eşit olduğunda dengeye ulaşılmaktadır. Termodinamik olarak denge, sıfıra eşit olan kimyasal potansiyelin toplam değişimi, $(\Delta\mu)_{\text{top}}$, kimyasal potansiyeldeki karışma $(\Delta\mu_{\text{mix}})$ ve elastik kuvvetlerin, $(\Delta\mu)_{\text{el}}$ etkilerini içerir ve iyonik etkileşim söz konusuysa termodinamik denge şu şekilde yazılabilir;

$$(\Delta\mu)_{\text{top}} = (\Delta\mu)_{\text{mix}} + (\Delta\mu)_{\text{el}} + (\Delta\mu)_{\text{iyon}} \quad (2.2)$$

elde edilir [32].

Şişme davranışları Flory şişme teorisine göre 3 faktöre bağlıdır; Kauçuk elastikliği, çözünme eğilimi ve çapraz bağ yoğunluğu. Burada çapraz bağ yoğunluğu arttıkça şişme

oranı azalmaktadır. Aynı zamanda küçük boşluklar, mikro gözenekli yapı daha büyük absorplama yüzeyi sağlar ve böylece şişme oranı artar. [31]

Denge anında şişme oranı yani şişme denge değeri (ŞDD),

$$\text{ŞDD} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (2.3)$$

denklemleri ile hesaplanabilir.

W_s = Şişmiş jelin ağırlığı (g)

W_d = Kuru jelin ağırlığı (g) ifadeleri temsil edilir. Şişme denge değeri şişme oranını belirtir [33].

2.5. JELLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ VE DİFÜZYON MEKANİZMASI

Jellerin şişme davranışını belirlemede kullanılan kinetik modellere bakılacak olursa;

1. Durgun ortamda, kuru jel çözücü içine bırakıldıktan sonra oda sıcaklığında, zamana bağlı olarak jelin ağırlığı denge değerine kadar ölçülecek olursa, jelin absorbladığı çözücü miktarının zamanla değişimi ortaya çıkarılmış olur. Bu veriler kullanılarak aşağıda belirtilen ampirik bağıntı ile difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir [33];

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left(\frac{4}{L}\right) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu denklem $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.6$ için geçerlidir.

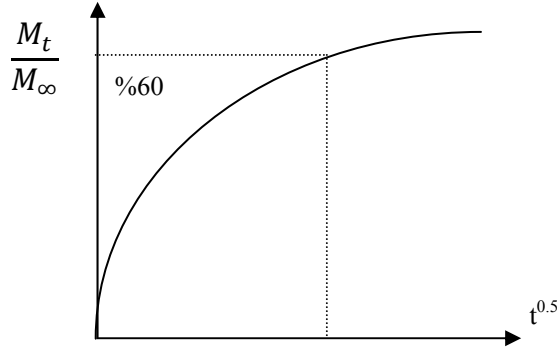
Burada, M_t ve M_∞ , sırasıyla, kuru jel başına t zamanında absorblanan çözücü miktarı ve dengede absorblanan çözücü miktarıdır. D, jel içindeki çözücünün efektif difüzyon katsayısı, L ise jelin t=0 anındaki boyutudur [33].

Bu denklemde konveksiyonla kütle transferinin ihmal edildiği, çözücünün jel içine difüzyonunun moleküler difüzyonla, 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 denkleme ilgili efektif difüzyon sabiti hesaplanabilir. [33,34]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \quad (2.5)$$

Bu denklem grafikte şu şekilde gösterilir



Şekil 2.3. Fick difüzyon prosesi ile lineer regresyon grafiği yardımıyla efektif difüzyon sabitinin bulunması [33]

Jelin çok gözenekli olduğu ve şişme prosesi esnasında boyutunun değişmediği durumlarda, kütle transferi konveksiyon ile gerçekleşir. Bu da jelin ağırlığının zamanla lineer arttığının göstergesidir [33].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt \quad (2.6)$$

Elde edilecek şişme davranışı bu denkleme uyumlu ise jel içine absorblanan çözücü konvektif kütle transferi yolu ile difüzleniyor demektir. [34]

Bu denklemin yetersiz kaldığı durumlarda, şişme davranışı verilenin korelasyonu için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2.7)$$

Burada k, jele ait karakteristik sabit, n çözücünün jel içine transferinde üstel sabittir.

$\ln(t)$ ile $\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)$ arasındaki doğrusal ilişkiden k ve n sabitleri elde edilir.

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 [33,34].

Yine hazırlanan bir çapraz bağlı kopolimerin şişme kinetiği;

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_{maks} - Q) \quad (2.8)$$

denklemini ifade edilir.

Burada Q_{maks} ve Q , sırasıyla maksimum ve karakteristik absorbans, k ise şişme kinetiği sabitidir. İntegrasyon sonucu:

$$-ln(Q_{maks} - Q) = kt + C \quad (2.9)$$

denklemini elde edilir. Burada t karakteristik şişme zamanı ve C integrasyon sabitidir. Sınır şartları ise, $t=0$ 'da $Q=0$ 'dır. Dolayısıyla C sabiti lnQ_{maks} terimine eşit olur. O halde denklem,

$$ln\left(\frac{Q_{maks}}{Q_{maks}-Q}\right) = kt \quad (2.10)$$

şeklini alır. Karakteristik şişme; $Q = 0.632Q_{maks}$ olarak tanımlanır [35,36]. Bu denklem başka bir şekilde de gösterilebilir;

$$ln\left(\frac{M_{\infty}}{M_{\infty}-M_t}\right) = kt \quad (2.11)$$

Birinci dereceden kinetik olarak bilinen bu denklemde; M_{∞} denge veya maksimum şişme kapasitesi, k oransal sabit, M_t , t anındaki şişme kapasitesi, $(M_{\infty} - M_t)$ ise kalan şişme kapasitesi olarak tanımlanır.

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

$$\frac{M_{\infty}-M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{H}\right]^2 Dt\right\} \quad (2.12)$$

Uzun şişme zamanı için (2.17) denklemi şu şekilde alır;

$$\ln\left(\frac{M_\infty}{M_\infty - M_t}\right) = \frac{\pi^2 D t}{H^2} \quad (2.13)$$

Burada,

$$k = \frac{\pi^2 D}{H^2} \quad (2.14)$$

olarak bulunur. Ayrıca D difüzyon katsayısı, H ise difüzyonun gerçekleştiği film kalınlığıdır [21].

İkinci dereceden kinetik düşünülürse birim jel başına çözücünün absorplanma hızı;

$$\frac{dM_t}{dt} = k(M_\infty - M_t)^2 \quad (2.15)$$

denklemi ile verilir. İntegrasyon sınırları t=0 için $M_t=0$ ve t=t için $M_t= M_t$ ise (2.15) denklemi,

$$M_t = \frac{kM_\infty^2 t}{1 + kM_\infty t} \quad (2.16)$$

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

$$\frac{t}{M_t} = \frac{1}{k_\infty^2} + \frac{1}{M_\infty} t = \frac{1}{M_\infty} \left[\frac{1}{kM_\infty} + t \right] \quad (2.17)$$

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

$$A = \frac{1}{k_\infty^2} \text{ ve } B = \frac{1}{M_\infty} \text{ olarak bulunur. [21]}$$

Bu hesaplamalardan da şişme artışı ve çapraz bağlayıcı miktarı azalması ile şişme kinetiği sabiti (k) artmaktadır [35]. Son olarak termodinamik dengeye erişen bir sistemde jel içindeki absorplanan çözücü miktarı şu şekilde hesaplanabilir;

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{w_0} \quad (2.18)$$

Burada q , birim jel başına jel içine absorblanan komponentin miktarı (g/g); V ikili sistemin hacmi, ml; C_0 ve C , sırasıyla komponentin çözelti içindeki başlangıç ve denge konsantrasyonu W_0 kuru jelin ağırlığı (g); şeklinde tanımlanmaktadır. [34]

2.6 JELLERİN UYGULAMA ALANLARI

Jellerin uygulamaları besin endüstrisi medikal, biyoteknoloji, kimyasal işleme, tarım, inşaat ve elektronik dahil olmak üzere pek çok alanda yer alır. Bu uygulamalar Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Bir polimer jel, yapısına bağlı olarak orijinal ağırlığından binlerce kez fazla çözücü emebilir. Kullanım alanlarına örnek olarak, çocuk bezi, peçete ve parfümler verilebilir. Sentetik ve biyolojik polimer jellerin uygulamaları tıpta büyük ilgi görmüştür. Yine hidrojellerin biomedikal uygulamalarda şişme ve yüzey özellikleri kullanımı ilgi odağı olmuştur [22].

Jellerde bir modülasyon şişme kuvveti, jelin hidrasyonunun dinamik kontrolü fiziksel veya kimyasal uyarıcılar ile olur ve böylece etkin difüzyon ve geçirgen çözünenler elde edilir. İlaç salınım sistemleri (DDS), seçimli ekstraksiyon için seçimli membranlar ve kimyasal vanalar ise uyarıya duyarlı polimer jel uygulamalarına örnek verilebilir.

Tablo 2.2. Jellerin Uygulamaları

Alan	Ürünler
Tüketim	Bebek bezi,peçeteler,parfümler
Gıda	Jelatin, protein izolasyonu
Tarım	Pestisidler,su absorbanları
Kimyasal	Petrol arıtma,mineral derişiklendirme
Biyolojik	Hücre kültürü,şablonlar,elektrodiyaliz
Çevresel	Metal dönüşümü,yangın söndürücü
Elektronik	Elektrotlar,sensörler

Jeller kendi kendine kontrol fonksiyonuna sahip canlı organizmalar olarak bilinir. Jellerin bu özellikleri nedeniyle biomedikal malzeme olarak oldukça değerlidir. Bu

yüzden tanım, karar ve eylem olarak istenen fonksiyonları içermelidir. Yumuşak kontakt lens, suni deri, biyoaktif maddelerin immobilizasyonu ve DDS (ilaç salınım sistemleri) gibi uygulamaları vardır. Biyoesaslı malzemeler bir jel veya biyolojik sistemden oluşur ve kontrollü ortamda işlev görür. Son yıllarda yeni bir ilaç taşınım sistemi dizayn edilmiştir. İlaç salınımının elektriksel kontrol edildiği, insülin dahil olmak üzere, DMAPAA polimer jelinin salınımına etkisi araştırılmıştır [22].

Yine günümüzde en çok üstünde durulan diğer bir alan ise jellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanımına yönelik çalışmalardır [22]. Fiziksel enzim hapsedmek yöntemi için kullanılan çapraz bağlı poliakrilamid bunlar için iyi bir örnektir [23,28].

Başka bir kullanım alanı da kontakt lensler üretimidir. Mekanik kararlılığın iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırılma indisine sahip oluşları, kontakt lenslerin kullanımında temel nedendir. PHEMA ve kopolimerleri yumuşak kontakt lens yapımında kullanılmaktadır [22].

Son zamanlarda jeller ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Belli süre sonra absorplama sonucu jel dengeye ulaştığında absorplanmayan rafinat fiziksel olarak jelden ayrılmış olur. Bu ayırma yöntemi ile buharlaşmaya göre daha az enerji ve işlem gerekir. Diğer bir avantajı ise jeller tekrar kullanılabilir [22]. Jellerin ayırma işlemindeki kullanımına yönelik ayrıntılı bilgi Bölüm 2.2’de verilmiştir.

2.7. EKSTRAKSİYON

Karışımlar homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılırlar. Heterojen karışımlar aktarma, süzme, eleme gibi yöntemlerle ayrılırken, homojen karışımlar da destilasyon, buharlaştırma, ekstraksiyon, süblimleşme, kristallendirme, kromatografi gibi metodlarla ayrılır [37].

Karışımları ayırmada farklı yöntemler uygulanmasına rağmen hepsinde iki faz oluşturma temeli yatmaktadır. Çeşitli mekanik yöntemlerle bu fazlar birbirinden ayrılmaktadır. Ekstraksiyon, karışım halinde bulunan iki ya da daha fazla maddeyi uygun faz teşkil eden bir çözücü veya çözücü karışımı kullanmak suretiyle ayırma

işlemidir. Ekstraksiyonda fazlardan biri katı diğeri sıvı olabildiği gibi her ikisi de sıvı olabilir. Bu durumlara göre sırasıyla, katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlardan bahsedilir.

Katı-sıvı ekstraksiyon yönteminde, katı faz içinde bulunan madde bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir çözücü yardımıyla alınır. Burada katı faz ile organik fazın temas yüzeyi ve süresi önemlidir. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yöntemle uzaklaştırılması ile sıvı içindeki çözülmüş katı madde ele geçer [38,39]. Çözünen maddenin geri kazanımı kristalizasyon veya buharlaştırma ile gerçekleştirilebilir. Şeker pancarından şekerin, çay ve kahveden kafeinin elde edilmesi katı-sıvı ekstraksiyonu ile gerçekleşir [40].

Çözelti içinde çözülmüş bir maddeyi, bu çözeltiyi kendisiyle karışmayan başka bir sıvı ile çalkalayarak alma işlemine sıvı-sıvı ekstraksiyonu denir. Sıvı fazda çözülmüş maddeye çözünen veya solute denir. İşlem sonunda çözünen bakımından zenginleşmiş faza ekstrakt faz veya organik faz (alan faz), diğerine ise rafinat faz veya sulu faz (veren faz) adı verilir [41].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çözelti komponentlerinin iki faz arasında dağılımı ile ayrılmasının gerçekleştiği bir işlemdir. Şu aşamalardan oluşur;

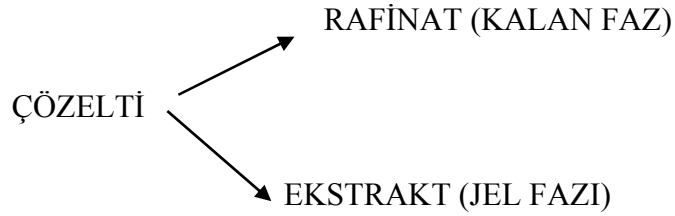
1. Karışım ve çözücünün temasa getirilmeleri
2. İki ayrı fazın oluşması
3. Organik fazdan maddenin ayrılarak diğer faza geçmesi
4. Her iki fazdan çözücünün geri alınması. [40]

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu destilasyonun hemen ardından yapılan bir ayırma işlemidir. Destilasyon kaynama noktası farkına dayanırken, ekstraksiyonda kimyasal potansiyel farkına bakılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonuna örnek olarak formik asit, asetik asit ve formaldehit gibi hidrojen bağı ihtiva eden organiklerin sudan uzaklaştırılması ve aromatiklerin petrol fraksiyonlarından ayrılması verilebilir [41].

2.7.1. Jel Ekstraksiyonu

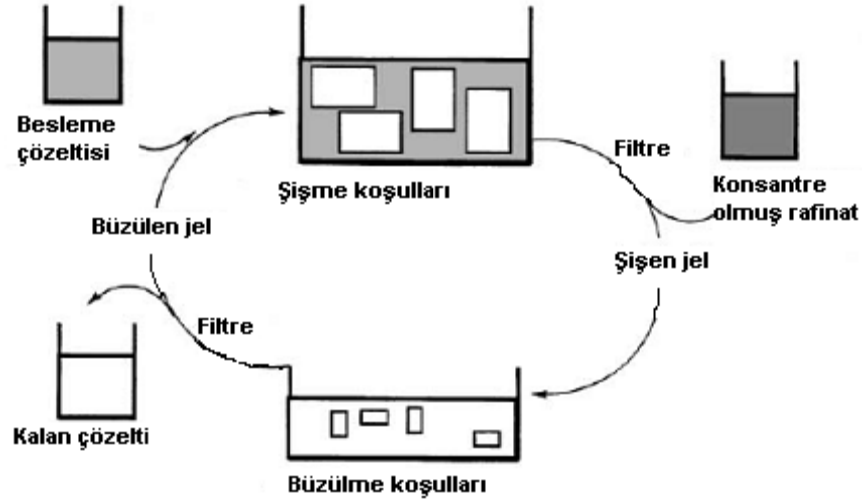
Çözücü içinde çözülmüş bir maddenin ayrılması jel ekstraksiyonu ile de gerçekleştirilebilir. Bir karışım içine atılan jel şişmeye başlar ve bu esnada karışımdaki maddeyi absorplar ve ekstrakt olarak rafinat çözeltisinden ayırır. Böylece ayırma

işleminde jel fazı yani ekstrakt fazda istenen komponentler bulunurken rafinat fazı yani çözelti fazında da ayırma işleminden geriye kalan komponentler bulunur. Şekil 2.4'te jel ekstraksiyonunda fazlar gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Jel Ekstraksiyonunda fazlar

Cussler ve ark. bir çözücü/çözücü karışımı içindeki jelin hacim değişimini “jel ekstraksiyon” olarak isimlendirmiştir. Bu proseste ilgili çözeltiye sıcaklığa duyarlı olan jel eklenir. Jel şişme esnasında suyu absorplarken diğer absorplanamayan maddeleri de dışarıda tutmaktadır. Şişmiş olan jel çözeltiden dışarı alınır ve sıcaklık değişimine bağlı olarak içine absorpladığı çözücünün salınması ile büzülmeğe başlar. Büzölmüş haldeki jele çözelti ilave edilir jel şişer, seçimli olarak çözücüü absorbe eder. Daha sonra rafinat fazdan filtrasyon veya santrifüjleme ile şişmiş jel alınır. Jelin ısıtılarak büzölmesi sağlanır. Bu şekilde salınan çözücü yani ekstrakt faz alınmış olur. Böylece ayırma tamamlanır. Eğer konsantrasyon istenilen değere ulaşana kadar, jel tekrar rafinat çözeltisine konularak işlemler tekrarlanır. Jel ekstraksiyon prosesleri buharlaştırma işleminden daha az enerji tüketir ve oda sıcaklığı gibi hafif koşullarda ayırma işlemi gerçekleştirilebilir. Bu ayırma işleminin diğer bir önemli avantajı ise jelin tekrar tekrar kullanılabilmesidir. ve Şekil 2.4 ve Şekil 2.5 'te de ayırma prosesi gösterilmektedir [22,42].



Şekil 2.5. Ayırma prosesleri için akış şeması

Çözücü/çözücü karışımının jel içine difüzyonunda genellikle Fick kanunu geçerlidir ki burada difüzyon katsayısı şişme derecesinden çok az etkilenmektedir. pH'a duyarlı jeller durumunda çözücünün jel içine difüzyonu Fick kanununa ilave olarak iyon değişimi hızından da etkilenmektedir. Büzülen jellerdeki çözücü difüzyonu şişen jellerdekenden daha hızlıdır ve Fick kanunu ile tanımlanabilir [22,43].

2.8. İZOTERMLER

Sabit sıcaklıkta absorban tarafından absorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya absorpsiyon izotermi adı verilir.

Freundlich bağıntısı $Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$ şeklinde yazılır. Burada k_f ve n sabittir.

Her iki tarafın logaritması alınırsa;

$$\log(Q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (2.19)$$

Burada C_e denge konsantrasyonu; Q_e dengede absorbe olan miktarı temsil eder.

Bu izoterme göre solid fazdaki madde konsantrasyonu ile sulu çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında denge anında bir oran vardır [44,45].

Diğer bir önemli izoterm de Langmuir izotermidir. Langmuir izoterm modeli (Absorpsiyon izoterm modeli) Chern ve ark. tarafından;

$$q = \frac{kQC}{1+kC} \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilmiştir [34]

Burada k absorpsiyon denge sabiti, Q maximum absorpsiyon kapasitesi ve q ve C denge anında absorbe olan miktarı ve çözülti fazındaki konsantrasyonu temsil eder. Düşük konsantrasyon aralıklarında $kC \ll 1$ olduğu için ihmal edilir ve $q = kQC = k_d C$ şeklinde yazılır. Burada k_d absorpsiyon denge sabiti ve maksimum absorpsiyon kapasitesini temsil eder. Burada k_d ile verilen absorpsiyon denge ifadesinin doğrusal şekli, ancak sadece düşük konsantrasyon değerlerinde geçerlidir [34].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Toluen (%99 saflıkta merck), Etanol (%99 saflıkta merck), n-Heptan (%99 saflıkta merck) kullanılmıştır.

Ayrıca jel sentezinde N-vinilkaprolaktam (VK) monomeri (%98 saflıkta sigma-aldrich chemse, Almanya). Dodesil metakrilat (DDMA) monomeri (%96 saflıkta merck, Dormstant Almanya) kullanılmıştır. Jel sentezinde; çapraz bağlayıcı olarak trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) [(%95 saflıkta) Fluka Sterntelm sigma-Aldrich Almanya], başlatıcı olarak azobisizobutironitril (AIBN) [Merck, Dormstadt Almanya (%98 saflıkta)] kullanılmıştır.

3.1.1. Toluen

C_7H_8 veya $C_6H_5CH_3$ formülleriyle gösterilir. Bu çalışmada %99 saflıkta Merck Darmstandt Almanya ürünü kullanılmıştır. Berrak, tortusuz olmakla birlikte polar olmasa da pek çok organik madde için iyi bir çözücüdür. Fosil yakıtlardan üretilmektedir. Ayrıca zararlı etkilerinin az oluşu çözücü olarak kullanılmasını arttırmıştır. Yakıtlarda oktan sayısını artırır, önemli bir karbon kaynağıdır. Yoğunluğu $0,87 \text{ g/cm}^3$ ve kaynama noktası $110,6^\circ\text{C}$ dir [46].

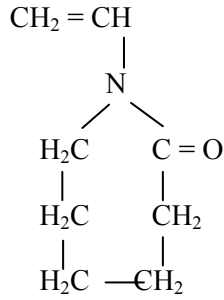
3.1.2. Heptan

C_7H_{16} kapalı formülü ile gösterilir. Açık formülü $CH_3(CH_2)_5CH_3$ olarak gösterilir. Bu çalışmada %99 saflıkta Merck Dormstandt Almanya kullanılmıştır. Yoğunluğu $0,68 \text{ g/cm}^3$ ve kaynama noktası $97-98^\circ\text{C}$ 'dir. Doymuş hidrokarbonlardan yedincisidir. Hafif petrolde bulunur [46].

3.1.3. 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 %99 saflıkta Merck Dormstandt Almanya kullanılmıştır [46].

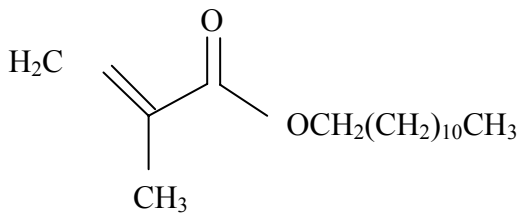
3.1.4. N-vinilkaprolaktam (VK)



$$\text{MA} = 139.19 \text{ g/mol}$$

Açık formülüne sahiptir. Kapalı formülü ise $C_8H_{13}NO$ dur. %98 saflıkta Aldrich ürünü kullanılmıştır. $4^\circ C$ 'de muhafaza edilir. Jel sentezinde monomer olarak kullanılır [16].

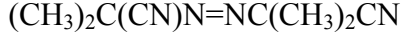
3.1.5. Dodesil Metakrilat (DDMA)



%96 saflıkta Merck, Dormstadt, Almanya Ürünü kullanılmıştır. Jel sentezinde kullanılan monomerlerden biridir.

$$\text{MA} = 254.41 \text{ g/mol}$$

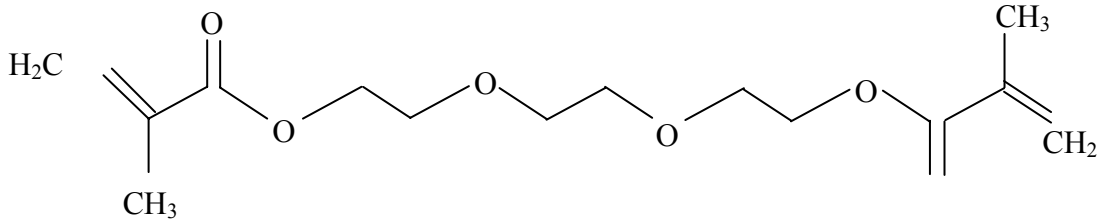
3.1.6. Azobisizobutironitril (AIBN)



MA=164.21 g/mol

Jel sentezinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. %98 saflıkta Merck, Dormstadt, Almanya ürünü kullanılmıştır.

3.1.7. Trietilen Glykol Dimetakrilat (TEGDMA)



MA= 286.32

Jel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. %95 saflıkta Fluka Sigma – Aldrich Almanya ürünü kullanılmıştır.

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Hassas Terazî

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

3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopu (FTIR)

Kuru polimer jellerin FTIR analizleri, Perkin-Elmer marka Spectrum One model Fourier Transform Infrared Spektroskopu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Su Banyosu

Tüm polimerizasyon reaksiyonları için hazırlanan bileşim cam tüp içinde (-50) – (+200)°C arasında $\pm 0,01^\circ\text{C}$ 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)

Toluen ve n-heptanın karışımındaki kompozisyonlarını belirlemek için Clarus 500 marka gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

3.2.6. Vakum Etüvü

Jel örneklerinin kurutulmasında NÜVE EV018 marka vakum etüvü kullanılmıştır.

3.3. YÖNTEM

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

P(VK-ko-DDMA) jelinin sentezinde N-vinilkaprolaktam (VK) ve dodesil metakrilat (DDMA) monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonları 1.3 cm çapında ve 15 cm uzunluğundaki cam tüplerde serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) içeren monomer karışımının etanollü çözeltisinden 20 dakika süre ile azot geçirildikten sonra, başlatıcı azobisisobutironitril (AIBN) ilâve edilmiştir.

Polimerizasyon reaksiyonu, sıcaklık kontrollü su banyosunda 60°C de ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, jelin şekli bozulmadan cam tüpler kırılmış ve elde edilen silindirik jeller düzgün parçalar halinde kesilmiştir.

.Reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması için jeller her 12 saatte bir alkolü değiştirilmek üzere 2 gün etanol içinde bekletilmiştir. Daha sonra jellere sıcak etanolde ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve 2 gün süre ile etanol içinde bekletilmiştir. Elde edilen şişmiş jeller önce havada ve ardından vakum etüvünde (40°C) de sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutulmuştur. Kullanılan besleme bileşimi Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1.P(VK-ko-DDMA) jellerinin besleme bileşimi

Jel Kodu	VK (g)	DDMA (ml)	AIBN (mg)	TEGDMA (µl)
P(VK-ko-DDMA)-1	2.5	2.87	33.6	55.2
P(VK-ko-DDMA)-2	2.5	2.87	33.6	110.4

3.3.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan jeller için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ağırlık kayıpları incelenmiştir. Örnekler belirli ağırlıkta (yaklaşık 10-11 mg) tartılıp, platin krozeeye yerleştirilmiş ve 30-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak. ısıtma hızı ve azot atmosferinde 20 ml/dak. akış hızı ile analiz edilmiştir.

3.3.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FT-IR)

Jel örneklerinin yapısal analizlerini gerçekleştirmek amacı ile FT-IR spektrumları alınmıştır. Jel örnekleri, analizden önce vakum etüvünde (50°C)de kurutulmuş ve

ağırlıkça %1'lik kısmı toz haline getirilmiş jel örneği, %99'luk kısmı da KBr olacak şekilde tartılmış, agat havanda karıştırılıp, öğütülmüştür. Elde edilen karışım, 200 bar basınç ile preslenerek tabletler hazırlanmıştır. Analizlerde Perkin Elmer Precisely Spectrum One markalı FT-IR spektrum cihazı kullanılmıştır. Polimer örneklerinin IR spektrumları, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000-450 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir.

3.3.4. Şişme Denge Değerlerinin (ŞDD) Belirlenmesi

Jellerin şişme denge değerleri, ŞDD, ağırlığı belli kuru jel örneklerinin çözücü/çözücü karışımı içinde oda sıcaklığında ŞDD'ne ulaşılan kadar bekletilmesi sonucu gravimetrik yöntemle aşağıda belirtilen denklem kullanılarak elde edilmiştir [33].

$$\text{ŞDD} (g_{\text{çözücü}} / g_{\text{polimer}}) = (W - W_0) / W_0 \quad (3.1)$$

W : şişmiş jelin ağırlığı (g)

W_0 : kuru jelin ağırlığı (g)

3.3.5. Jellerin Şişme Davranışının Belirlenmesi

Kuru jel, çözücü karışımı içerisine bırakıldıktan sonra zamana bağlı olarak tartım ile jelin ağırlığı ölçülmüş ve bu işlem şişme denge değerine ulaşana kadar tekrarlanmıştır. Jellerin 3 gün sonunda dengeye geldiği görülmüştür. Çalışmamızda iki farklı tip jel kullanılmış ve bu jellerin %20, %30, %50, %72 toluen başlangıç konsantrasyonundaki karışımlarda şişme davranışları incelenmiş ve her iki tip jel için karşılaştırılmıştır.

Zamana bağlı olarak jelin absorpladığı çözücü miktarı verilerini kullanarak, aşağıda belirtilen amprik denklemler ile efektif difüzyon katsayıları hesaplanmıştır ;

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = \left(\frac{4}{L^2}\right) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Mt}{M_{\infty}} \leq 0.60\right) \quad (3.2)$$

Bu denklem %60'a kadarki $\frac{Mt}{M_\infty}$ değerleri için geçerlidir. Her komponent ve karışım için M_t ve M_∞ değerleri kullanılarak difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Burada, M_t ve M_∞ , sırasıyla, birim jel başına t zamanında absorblanan çözücü miktarı ve dengede absorblanan çözücü miktarıdır. D jel içindeki çözücünün efektif difüzyon katsayısı, L ise jelin t=0 anındaki boyutudur [33].

Ayrıca bölüm 2.5.'deki (2.7) denklemi ile efektif difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu denklem aşağıda belirtilmiştir:

$$\frac{M}{M_\infty} = kt^n \quad (2.7)$$

Burada, n çözücü transferine ait üstel sabit, k da jele ait karakteristik sabittir.

$\frac{Mt}{M_\infty}$ oranının %60'tan büyük değerleri için birinci dereceden olan Berens-Hopfenberg diferansiyel denklemi kullanılır [47].

$$\frac{dMt}{dt} = k_2 (M_\infty - M_t) \quad (3.3)$$

Burada k_2 gevşeme hız sabitidir. İntegral alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{Mt}{M_\infty} = 1 - Ae^{-k_2t} \quad (3.4)$$

Çalışmalarda $\frac{Mt}{M_\infty} > 0.60$ 'dan sonraki değerlerde yukarıdaki denklem kullanılmıştır. Burada A sabittir [47].

Daha sonra jel tartımı sırasında karışımından 0.1 ml örnek alınıp analiz edilmiş buradan komponentlerin konsantrasyonu bulunmuştur. Numuneler gaz kromatografi cihazında hazırlanan metotla analiz edilmiştir. Konsantrasyondan gram jel başına absorblanan miktar bulunmuştur. Bu değerler çeşitli kinetik modellere uygulanmıştır.

Bunun için Bölüm 2.5'deki (2.18) nolu denklem kullanılmıştır. Böylece konsantrasyondan absorblanan çözücü miktarı şu şekilde bulunmuştur;

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{w_0} \quad (2.18)$$

Burada q , gram jel başına absorplanan komponent miktarı, g; V ikili karışım hacmi ml; C_0 ve C , başlangıç ve denge konsantrasyonu, g/ml; W_0 ise kuru jelin ağırlığı g şeklinde tanımlanır.

Bir çözeltiliden gözenek içi difüzyon hızı Weber-Morris eşitliği ile bulunabilir [48].

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3.5)$$

q_t =Herhangi bir anda birim kuru jel başına absorplanan madde miktarı (g/g)

k_p = gözenek içi difüzyon hız sabiti (g/gdk^{0.5})

t = süre (dk)

C = sabit

Burada $q_t = M_t$ olmaktadır.

Yine bölüm 2.5'deki (2.11) nolu denklem ile birinci dereceden hız kinetiğine uygunluğu irdelenmiştir. $\ln(M_\infty - M_t)$ ile t arasındaki eğimden k sabiti bulunmuştur.

Daha sonra bölüm 2.5 deki (2.17) nolu denklemi kullanarak ikinci dereceden hız kinetiğine uygunluğu irdelenmiştir. t/M_∞ ile t arasındaki eğimden k sabiti bulunmuştur.

3.3.6. İkili Karışımların Jel Ekstraksiyon İle Ayrılması

%20, %30, %50 ve %72 toluen oranlarındaki {n-heptan +toluen} karışımları hazırlanan her iki tip jel ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminde toluen ve n-heptan, jel ile etkileşime bağlı olarak değişik oranlarda jel içine absorplanır. Jel içine absorplanan çözelti "ekstrakt", jel dışında geriye kalan çözelti de "rafinat" olarak adlandırılır. Değişik fraksiyonlarda hazırlanan ikili karışımların içine belli miktar jel konulmuş ve dengeye gelmesi beklenmiştir. Dengeye ulaştığını anlamak için periyodik olarak rafinattan örnek alınıp, gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Kütle balansından jelin absorplandığı aromatik hidrokarbonun kompozisyonu hesaplanmış, böylece karışımdaki aromatik ve alifatik komponentlerin kompozisyonlarının zamanla değişimi bulunmuştur. Ayrıca bir taraftan jelin tartımı alınarak jelin ağırlığının

değişmediği zaman denge olarak belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun, jel içindeki aromatik hidrokarbonun denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiden de başlangıç konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi incelenmiştir.

Diğer taraftan her iki tip jel içinde jel/toluen kütle oranı bulunmuş bu değerlerin denge konsantrasyonu ve birim jel başına dengedeki absorplanan çözücü miktarları arasında grafik çizilmiştir.

Daha sonra bölüm 2.8'teki (2.19) eşitliği ile Freundlich izoterm modeline uygunluğu incelenmiştir. Her iki komponent için $\ln C_e$ ile $\ln Q_e$ arasında grafik çizilerek R^2 değerinden uyumluluğu araştırılmıştır. Langmuir izoterm modeli için 2.8'teki (2.20) eşitliği kullanılmıştır. Karışımdaki her iki komponent için $\frac{C_e}{Q_e}$ ile C_e arasında grafik çizilerek R^2 değerinden modele uygunluğu araştırılmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden, jel fazını ekstrakt faz, çözücü fazı da rafinat faz olarak, n-heptan ve toluene ait dağılım katsayıları hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki ifade kullanılmıştır.

$$D_1 = \frac{w_1'}{w_1''} \text{ ve } D_2 = \frac{w_2'}{w_2''} \quad (3.6)$$

Burada D_1 = heptanın dağılım katsayısı, D_2 = toluenin dağılım katsayısıdır. w_1' ve w_2' sırasıyla heptanın ve toluenin jel fazındaki ağırlıkça fraksiyonlarını temsil eder. w_1'' ve w_2'' ise rafinat fazdaki heptan ve toluen fraksiyonlarını temsil eder.

Ayırma faktörü ise toluen için toluenin dağılım katsayısının heptaninkine oranı olarak ifade edilmiştir;

$$S_2 = \frac{D_2}{D_1} \quad (3.7)$$

Burada S_2 , toluenin ayırma faktörünü gösterir. Aynı şekilde heptanın ayırma faktörü bulunur;

$$S_1 = \frac{D_1}{D_2} \quad (3.8)$$

Jelin tolueni alifatik hidrokarbondan ayırabilmesi için S_2 ayırma faktörünün 1'den büyük olması gerekir.

3.3.7. Gaz Kromatografi Cihazı İle Komponentlerin Analizi

Ekstraksiyon esnasında alınan tüm örnekler, 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 çekilerek üzerine sabit miktarda (1.5 ml) 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 50 °C'ta başlanıp 10 °C/dk artım hızı ile 150 °C'ta çıkarılmıştır. Bu şartlarda analiz süresi 10 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. Analizlerdeki hassasiyeti ± 0.002 'dir.

Deneysel çalışmalarda alınan örneklerin analizi standartların analize hazırlanış yöntemi ile aynıdır. Yani, 0.1 ml örnek üzerine sabit miktarda (1.5 ml) internal standart ilave edilerek örnekler analiz edilmiş elde edilen piklerden de, kalibrasyon eğrisi yardımıyla her bir komponentin miktarı dolayısıyla karışımdaki fraksiyonları bulunmuştur.

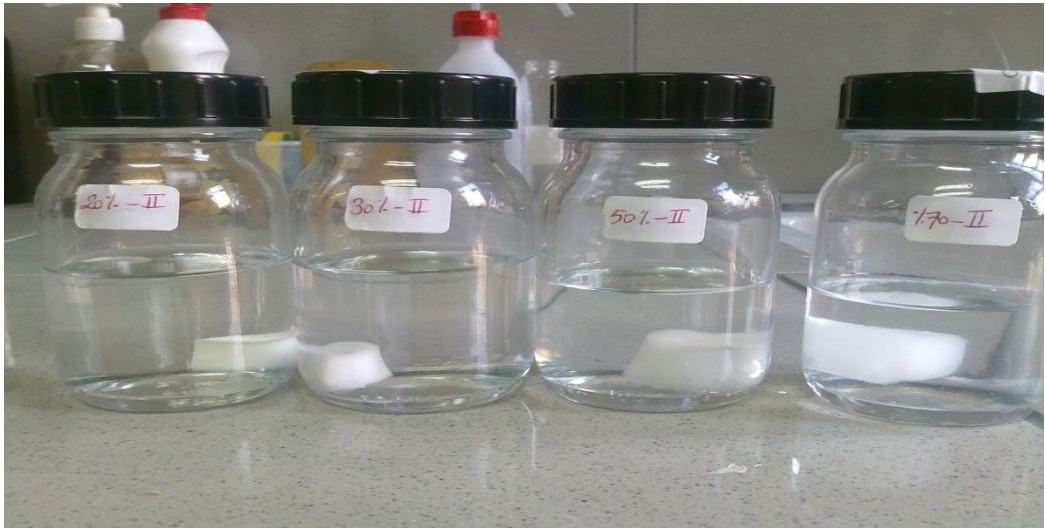
4.BULGULAR

4.1 JEL GÖRÜNTÜLERİ

Çalışmamızda sentezlediğimiz jeller olan P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait resimler aşağıda Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de görülmektedir.



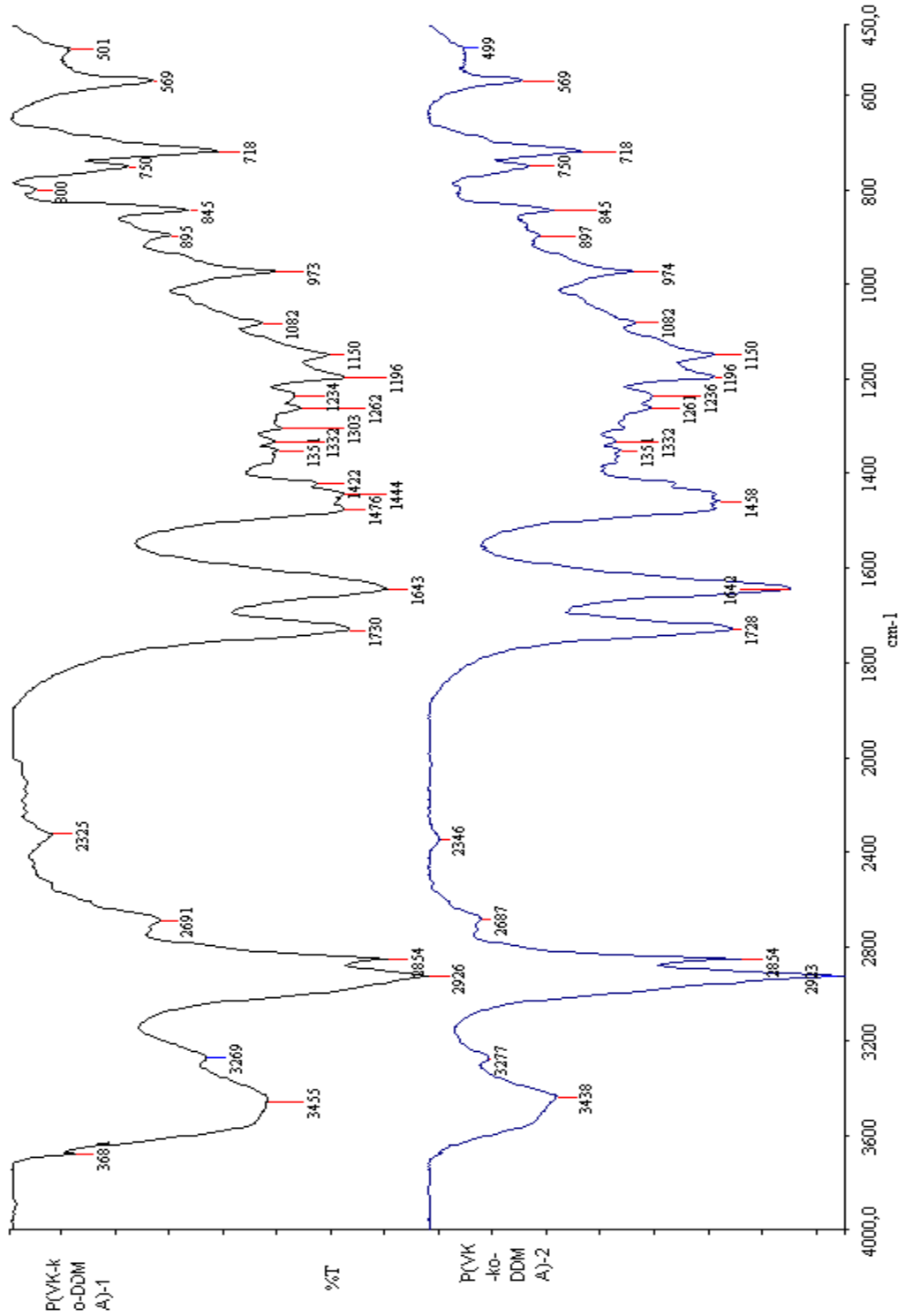
Şekil 4.1 P(VK-ko-DDMA)-1 jelinin farklı oranlardaki karışımlarının görüntüleri



Şekil 4.2 P(VK-ko-DDMA)-2 jelinin farklı oranlardaki karışımlarının görüntüleri

4.2 FT –İR ANALİZLERİ

P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait spektrumlar Şekil 4.3'te karşılaştırılmıştır.



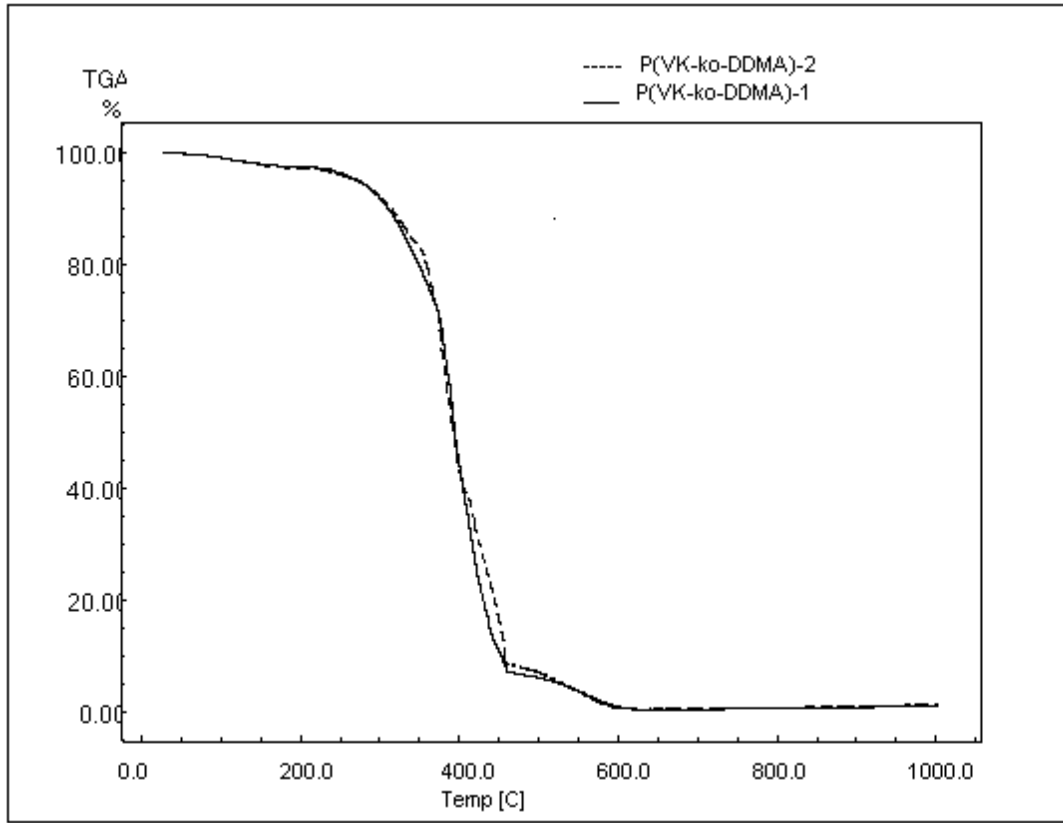
Şekil 4.3 P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait FTIR spektrumları

Farklı çapraz bağlayıcı oranları kullanılarak hazırlanan poli(N-vinilkaprolaktam-kododesil metakrilat), P(VK-ko-DDMA), jellerinin 450-4000 cm^{-1} frekans aralığında alınan FT-IR spektrumları Şekil 4.3'te görülmektedir. 1186 ve 1081 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimine ait pikler gözlemlenmektedir [14,49]. VK'nın C=O gerilme titreşimine ait (amit 1) pik 1643/1642 cm^{-1} 'de görülmektedir [50-54].

1730/1728 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar DDMA'nın ester karboniline ait C=O gerilmesi ile açıklanabilir [55]. N-vinilkaprolaktam (VK) monomeri N-vinil-2-pirrolidon (VP) monomerinin yapısal homologudur [51]. Bu nedenle, karakteristik pirolidon halkasının titreşiminde de görülen [56] 1423, 1444, 1480 cm^{-1} 'deki pikler (triplet) VK'da bulunan laktam halkasının titreşimine atfedilebilir. Jellerin FTIR spektrumunda 2926/2856 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler asimetric ve simetric C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [14,49,54]. 3000-3600 cm^{-1} frekans aralığında (3455/3438 cm^{-1}) gözlemlenen bant VK'da bulunan C-N gerilmesine atfedilebilir [58] ve bu alan daha az oranda çapraz bağlayıcı içeren jel örneği için daha geniştir. 1150/1150 cm^{-1} 'de görülen bant CH_2 , 974/973 cm^{-1} 'de görülen bant C- CH_3 eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. 718/718 cm^{-1} bandında gözlemlenen pikler DDMA'nın polimetilen gruplarından kaynaklanmaktadır [58,59].

4.3 TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait termal gravimetrik analiz Şekil 4.4'te görülmektedir. Burada kesikli çizgili grafik P(VK-ko-DDMA)-2 jelini, düz çizgili grafik P(VK-ko-DDMA)-1 jelini temsil eder.



Şekil 4.4 P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait termal gravimetrik analiz. Jellerin termal dayanımları % ağırlık kayıpları karşılaştırılarak termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Jellerin termal bozunma eğrileri Şekil 4.4'te ve belirli sıcaklıklardaki ağırlık kayıplarına ait veriler de Tablo 4.1'de verilmiştir. Örnekler belli ağırlıkta tartılıp, platin krozeeye yerleştirilmiş ve 30-1000 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızı ve azot atmosferinde 20 ml/dak akış hızı ile analiz edilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda jellerin ağırlık kaybı yüzdeleri

Jel Kodu	% ağırlık kaybı					
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
P(VK-ko-DDMA)-1	2.80	3.90	7.70	16.80	56.70	83.62
P(VK-ko-DDMA)-2	2.60	3.60	8.00	20.30	55.60	89.10

Her iki kopolimer jel arasındaki fark kullanılan çapraz bağlayıcı oranı olması nedeni ile termogramların karakteristik yapısı benzerdir. Her iki jelin termogramında belirgin iki bozunma adımı göze çarpmaktadır. P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için 298-460 °C (% ağırlık kaybı:83.90) arasında en geniş bozunma adımı görülmektedir. Bu bozunma adımından sonra dar bir bozunma adımı gözlemlenmiştir. P(VK-ko-DDMA)-2 jelinin termogramında benzer olarak 285-465 °C (% ağırlık kaybı:86.90) arasında geniş bir bozunma aralığı gözlenmiş, bunu dar bir bozunma aralığı takip etmiştir [14].

N-vinilkaprolaktamın solid state polimerizasyonunu gama radyasyonu (gamma irradiation) kullanarak gerçekleştirmişler ve suda/organik çözücülerde çözünebilir jel tipi bir polimer elde etmişlerdir. Elde ettikleri polimerin [poli(N-vinilkaprolaktam)] TGA termogramından 200 °C'deki ağırlık kaybının yaklaşık %3 olduğunu ve 383 °C'den sonra ağırlık azalmasının keskin olduğunu ifade etmişlerdir [14]. Tez çalışmasında kopolimer jeller P(VK-ko-DDMA) için benzer şekilde 298 °C'den sonra ağırlık kaybı belirgindir [14] bu keskin ağırlık azalmasını polimer bozunmasının depolimerizasyon şeklinde gerçekleştiğine atfetmişlerdir.

4.4 JELLERİN ŞİŞME DENGE DEĞERLERİ

P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerine ait şişme denge değerleri Tablo 4.2'de görülmektedir. Burada jellerin saf toluen, saf heptan, %20, %30, %50, %72 oranlarındaki karışımlarında gösterdikleri şişme denge verileridir.

Tablo 4.2 Jellerin çeşitli bileşimdeki çözeltiler için şişme denge değerleri

P(VK-ko-DDMA)-1	W	W ₀	ŞDD	P(VK-ko-DDMA)-2	W	W ₀	ŞDD
0.2	1,182	0.3196	2.7	0.2	1.2793	0.4022	2.2
0.3	2.9432	0.3224	8,1	0,3	1,595	0,4035	3,0
0.5	4,6855	0,3281	13,3	0,5	3,2006	0,4048	6,9
0.72	5,4135	0,3348	15,2	0,72	4,8692	0,4148	10,7
toluen	3,6261	0,2234	15,2	toluen	3,102	0,2098	13,8
heptan	0,3012	0,1092	1,8	heptan	0,2448	0.107	1.3

$\text{ŞDD} = (W - W_0) / W_0$ formülü ile hesaplanmıştır. Burada, W; dengedeki jel ağırlığı, W₀ kuru jel ağırlığını temsil eder

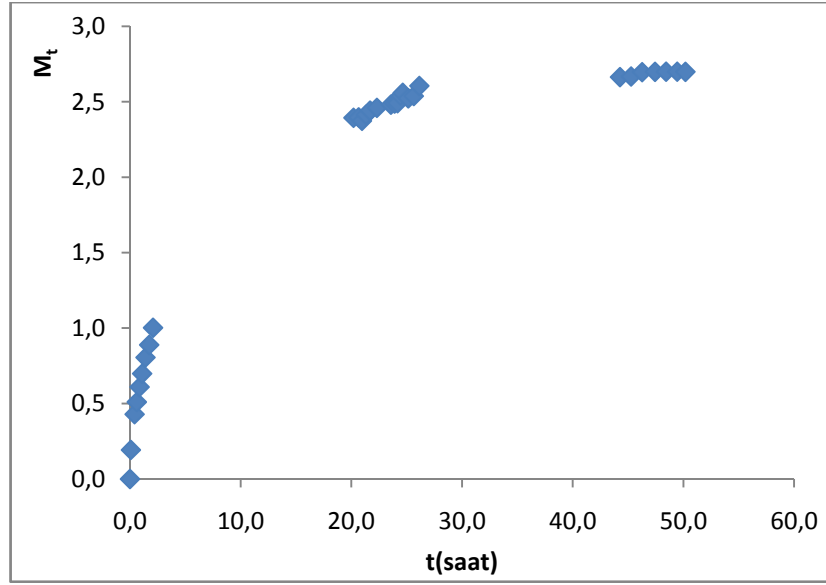
4.5 JELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞI

4.5.1 TARTIM SONUÇLARININ FICK YASASINA UYGULANMASI

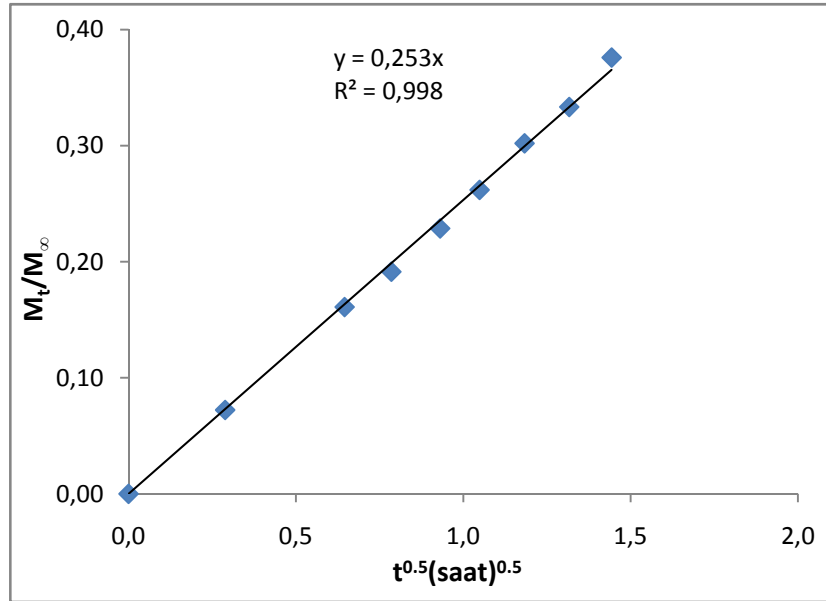
Alınan tartım sonuçlarına göre M_t ve M_∞ değerleri denge değerinin %60 öncesi ve sonrası için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Tablo 4.3 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

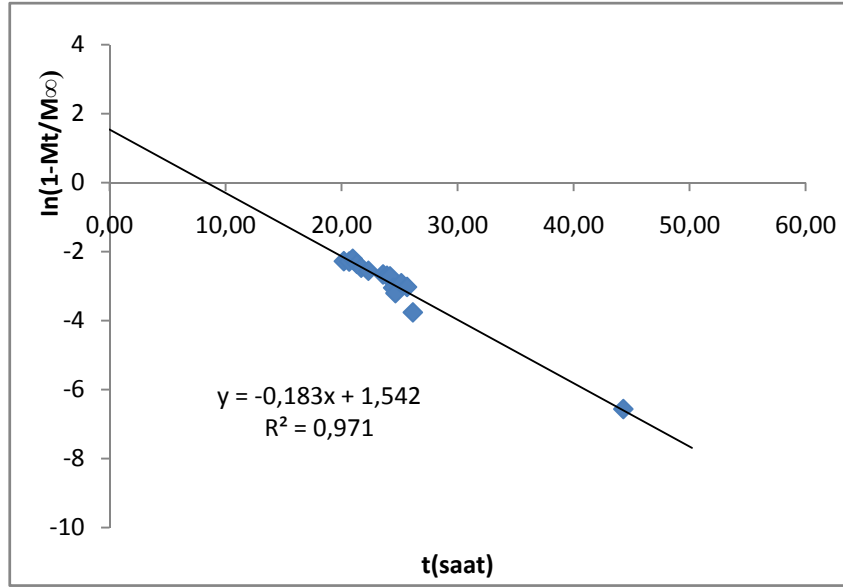
P(VK-ko-DDMA)-1 t (h)	%20 toluen		%60 ÖNCESİ		%60 SONRASI
	$t^{0.5}$	jel (g)	M_t (g/g)	M_t/M_∞	$\ln(1-M_t/M_\infty)$
0.00	0.00	0.3196	0.000	0.000	
0.08	0.29	0.3812	0.193	0.072	
0.42	0.65	0.4568	0.430	0.161	
0.62	0.79	0.4827	0.510	0.191	
0,87	0.93	0,5145	0.610	0,228	
1.10	1,05	0.5428	0,698	0.261	
1,40	1.18	0.5772	0.805	0,302	
1.73	1.32	0.6037	0,888	0.333	
2.08	1.44	0.6400	1.002	0,375	
20.20	4.49	1.0846	2,393	0.897	-2.278
20.67	4.55	1.0855	2,396	0.898	-2.288
20.97	4,58	1.0781	2.373	0.889	-2.205
21.33	4,62	1.0912	2.414	0.905	-2,356
21.72	4.66	1.0997	2,440	0.915	-2.467
22.32	4.72	1.1057	2,460	0.922	-2.553
23.58	4.86	1.1124	2,480	0.930	-2.660
23.92	4.89	1.1147	2,488	0.932	-2.700
24.18	4.92	1.1156	2,490	0.933	-2.715
24.45	4.94	1.1316	2,540	0.952	-3.049
24.65	4,96	1.1374	2.559	0.959	-3.204
25.15	5,01	1.1258	2.522	0.945	-2.915
25.65	5,06	1.1306	2.537	0.951	-3.024
26.15	5,11	1.1522	2.605	0.976	-3.762
44.28	6,65	1.1728	2.663	0.999	-6.565
45.28	6,73	1.1720	2.667	1.000	
46,28	6.80	1.1813	2.697	1,010	
47.45	6.89	1.1820	2,698	1.011	
48.45	6.96	1,1822	2.6990	1.012	
49.45	7,03	1.1823	2.6995	1.012	
50,20	7.09	1,1824	2.6998	1.011	



Şekil 4.5. P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait $t - M_t$ grafiği



Şekil 4.6 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } Fick yasası grafiği (%60 öncesi)



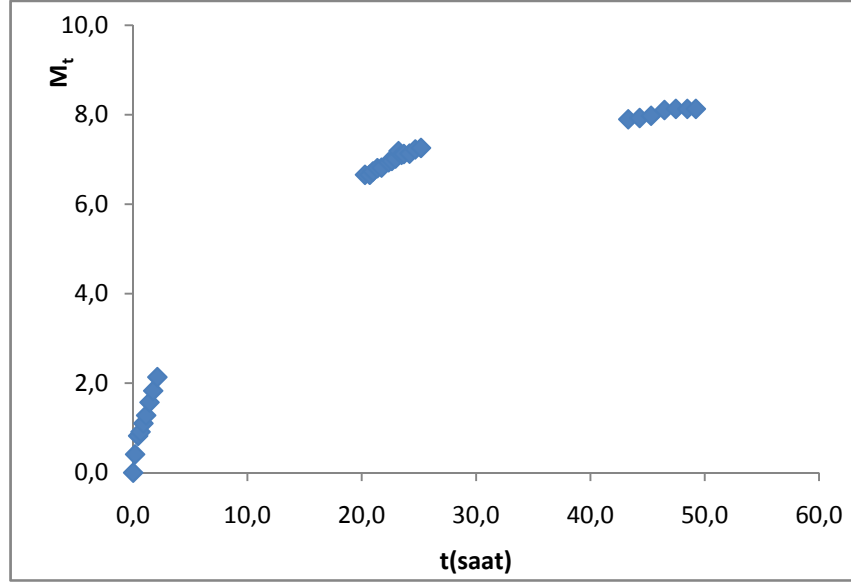
Şekil 4.7 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

Burada %60 sonrası $y = -0.183x + 1.542$ denklemi ve eğimden $k = -0.183$ bulunur.

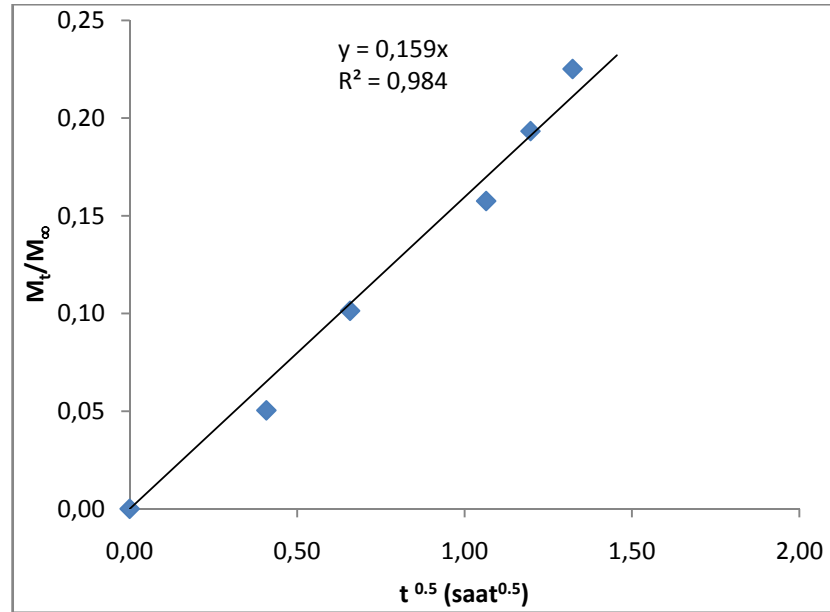
Bu kısımda %60 öncesi için Bölüm 3.3.6 da 3.2 eşitliği , %60 sonrası için bölüm 3.3.6 da 3.4 eşitliği ile hesaplamalar yapılmıştır.

Tablo 4.4 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-1	%30 toluen		%60 ÖNCESİ		%60 SONRASI
	t (saat)	t ^{0.5} (saat)	jel (g)	M _t (g/g)	M _t /M _∞
0.00	0.00	0.3224	0.000	0.000	0.0000
0.17	0.41	0.4545	0.409	0.050	-0.051
0.43	0.66	0.5880	0.823	0.101	-0.107
0.65	0.81	0.6168	0.913	0.112	-0.119
0.90	0.95	0.6776	1.101	0.135	-0.145
1.13	1.06	0.7353	1.280	0.157	-0.171
1.43	1.20	0.8291	1.571	0.193	-0.215
1.75	1.32	0.9125	1.830	0.225	-0.255
2.12	1.45	1.0106	2.134	0.262	-0.305
20.28	4.50	2.4685	6.656	0.818	-1.728
20.72	4.55	2.4687	6.657	0.818	-1.729
20.98	4.58	2.4927	6.731	0.828	-1.760
21.37	4.62	2.5160	6.804	0.837	-1.814
21.73	4.66	2.5196	6.815	0.838	-1.822
22.35	4.73	2.5586	6.936	0.853	-1.919
22.63	4.76	2.5684	6.966	0.857	-1.945
22.95	4.79	2.5851	7.018	0.863	-1.990
23.22	4.82	2.6390	7.185	0.883	-2.153
23.48	4.85	2.6120	7.101	0.873	-2.068
23.68	4.87	2.6180	7.120	0.875	-2.086
24.18	4.92	2.6208	7.129	0.877	-2.095
24.68	4.97	2.6510	7.222	0.888	-2.193
25.18	5.02	2.6620	7.257	0.892	-2.232
43.32	6.58	2.8680	7.896	0.971	-3.551
44.32	6.66	2.8776	7.926	0.975	-3.687
45.32	6.73	2.8938	7.976	0.981	-3.971
46.48	6.82	2.9350	8.103	0.997	
47.48	6.89	2.9432	8.129	1.000	
48.48	6.96	2.9433	8.129	1.000	
49.23	7.02	2.9432	8.129	1.000	

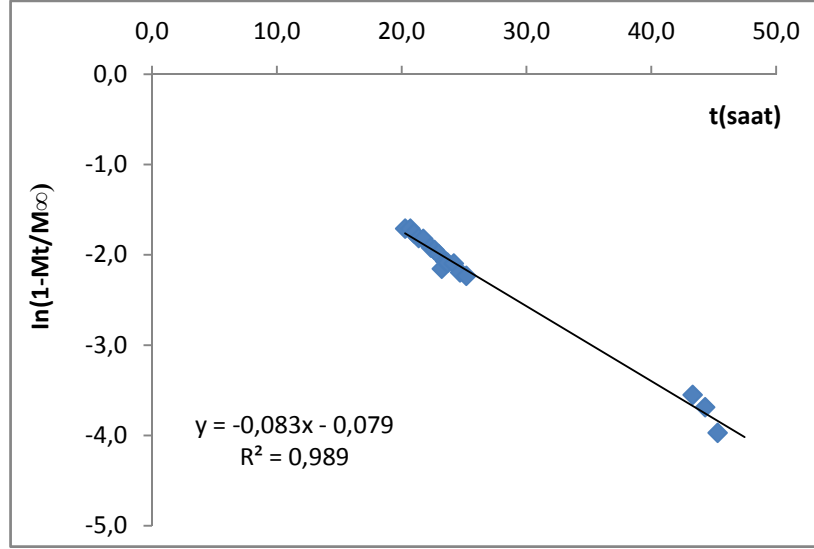


Şekil 4.8 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait t- M_t grafiği



Şekil 4.9 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan , $y=0.159x$ denklemi bulunur.

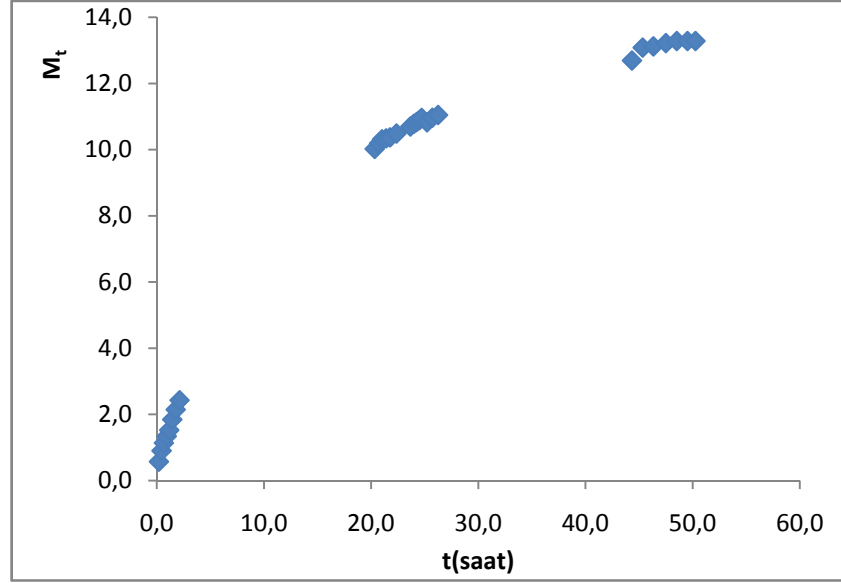


Şekil 4.10 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

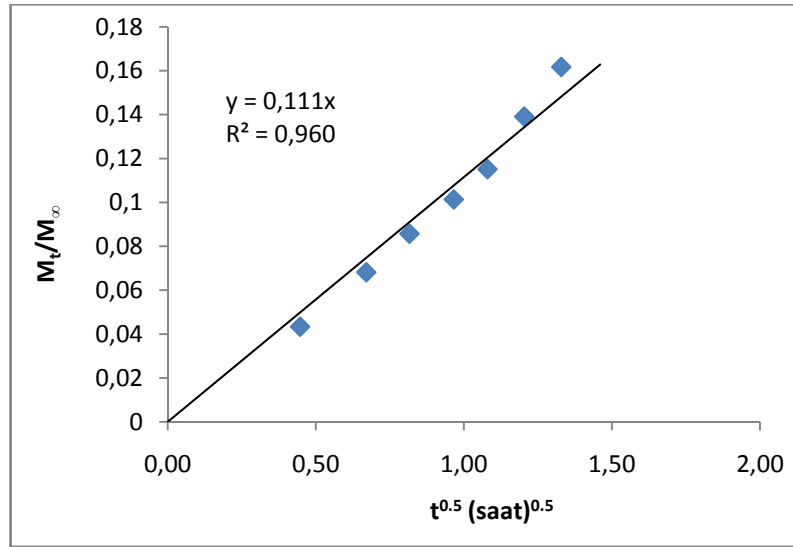
Burada %60 sonrası $y = -0.083x - 0.058$ denklemini ve buradan $k=0.083$ bulunur.

Tablo 4.5 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren {% 50 toluen + % 50 heptan} karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-1	%50 toluen		%60 ÖNCESİ		%60 SONRASI
	t (saat)	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	jel	Mt (g/g)	M_t/M_∞
0.00	0.00	0.3281			
0.20	0.45	0.5168	0.575	0.043	
0.45	0.67	0.6250	0.905	0.068	
0.67	0.82	0.7216	1.138	0.085	
0.93	0.97	0.7695	1.345	0.101	
1.17	1.08	0.8295	1.528	0.115	
1.45	1.20	0.9342	1.847	0.139	
1.77	1.33	1.0328	2.147	0.161	
2.13	1.46	1.1252	2.429	0.183	
20.33	4.51	3.6160	10.021	0.754	-1.404
20.73	4.55	3.6712	10.189	0.767	-1.457
21.02	4.58	3.7115	10.312	0.776	-1.498
21.40	4.63	3.7207	10.340	0.778	-1.507
21.77	4.67	3.7306	10.372	0.780	-1.518
22.37	4.73	3.7686	10.486	0.789	-1.559
23.67	4.86	3.8382	10.698	0.805	-1.637
23.98	4.90	3.8645	10.778	0.811	-1.669
24.25	4.92	3.8826	10.833	0.815	-1.691
24.52	4.95	3.9023	10.893	0.820	-1.716
24.72	4.97	3.9231	10.957	0.825	-1.743
25.22	5.02	3.8800	10.825	0.815	-1.688
25.72	5.07	3.9254	10.964	0.826	-1.746
26.25	5.12	3.9520	11.045	0.831	-1.781
44.33	6.66	4.4920	12.691	0.956	
45.33	6.73	4.6205	13.082	0.985	-4.205
46.33	6.81	4.6320	13.118	0.987	-4.400
47.50	6.89	4.6643	13.216	0.995	
48.52	6.97	4.6850	13.279	0.999	
49.52	7.04	4.6853	13.280	1.000	
50.27	7.09	4.6855	13.280	1.000	

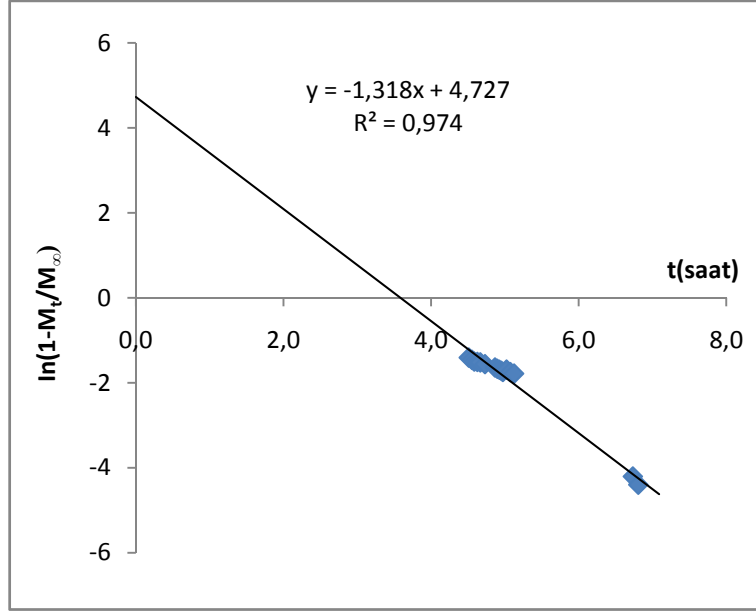


Şekil 4.11 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren {% 50 toluen + % 50 heptan} karışımına ait t- M_t grafiği



Şekil 4.12 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren {% 50 toluen + % 50 heptan} karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan, $y=0.111x$ denklemini bulunur.

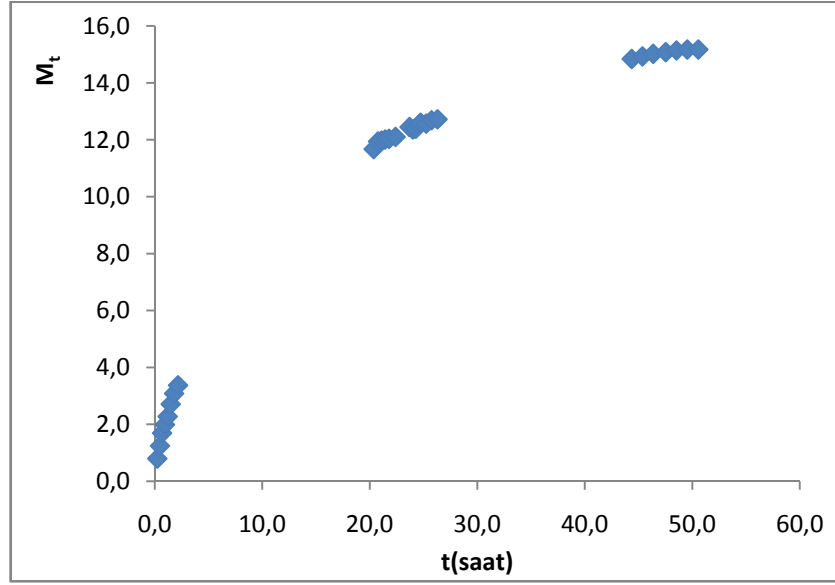


Şekil 4.13 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

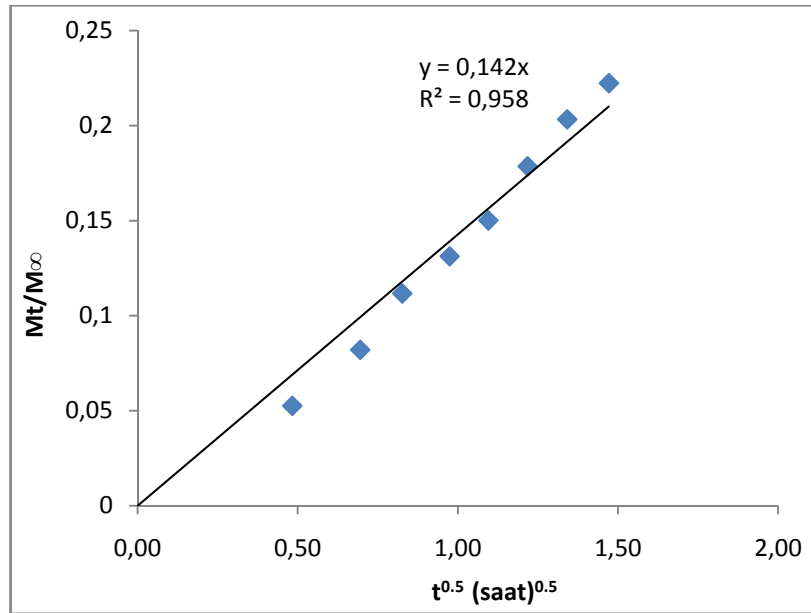
Burada %60 sonrası için $y = -1,318x + 4,727$ denklemi ve eğimden de $k = 1.3187$ bulunur.

Tablo 4.6 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-1 t (saat)	%72 toluen $t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	%60 ÖNCESİ			%60 SONRASI
		jel (M_t)	M_t (g/g)	M_t/M_∞	$\ln(1-M_t/M_\infty)$
0.00	0.00	0.3348			
0.23	0.48	0.6015	0.796	0.052	
0.48	0.72	0.7512	1.243	0.082	
0.68	0.83	0.9019	1.694	0.112	
0.95	0.97	1.0012	1.990	0.131	
1.20	1.10	1.0972	2.276	0.150	
1.48	1.22	1.2416	2.728	0.178	
1.80	1.34	1.3671	3.083	0.203	
2.17	1.47	1.4639	3.372	0.222	
20.37	4.51	4.2425	11.672	0.769	-1.467
20.77	4.56	4.3320	11.939	0.787	-1.546
21.10	4.59	4.3420	11.969	0.789	-1.556
21.43	4.63	4.3544	12.006	0.791	-1.567
21.80	4.67	4.3627	12.030	0.793	-1.575
22.40	4.73	4.3850	12.097	0.797	-1.596
23.72	4.87	4.5012	12.444	0.820	-1.716
24.02	4.90	4.4740	12.363	0.815	-1.687
24.28	4.93	4.4820	12.387	0.816	-1.696
24.55	4.95	4.5225	12.508	0.824	-1.740
24.73	4.97	4.5521	12.596	0.830	-1.774
25.25	5.02	4.5422	12.567	0.828	-1.762
25.75	5.07	4.5810	12.682	0.836	-1.808
26.30	5.13	4.5925	12.717	0.838	-1.822
44.37	6.66	5.3020	14.836	0.978	-3.818
45.37	6.74	5.3327	14.928	0.984	-4.140
46.37	6.81	5.3622	15.016	0.990	
47.53	6.89	5.3820	15.075	0.993	
48.53	6.97	5.4025	15.136	0.998	
49.53	7.04	5.4135	15.169	1.000	
50.57	7.11	5.4135	15.169	1.000	

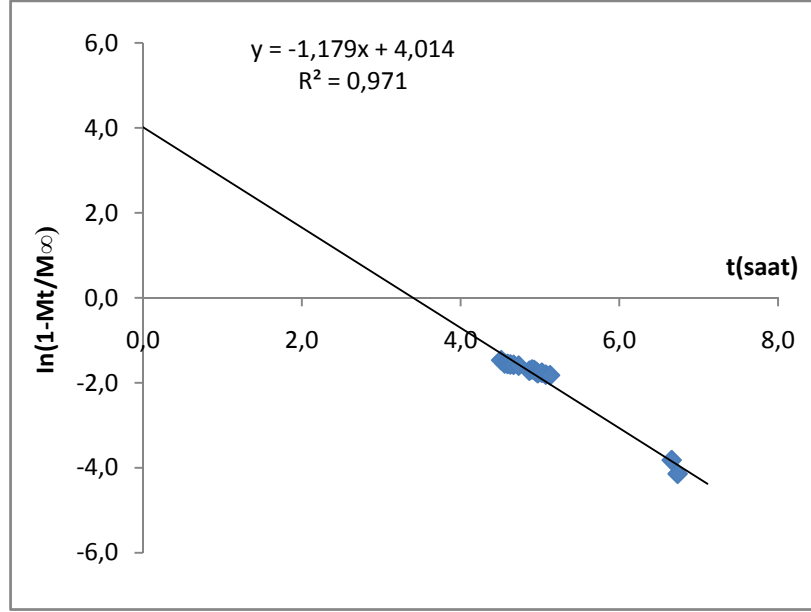


Şekil 4.14 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait $t - M_t$ grafiği



Şekil 4.15 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan, $y=0.1427x$ denklemi bulunur.

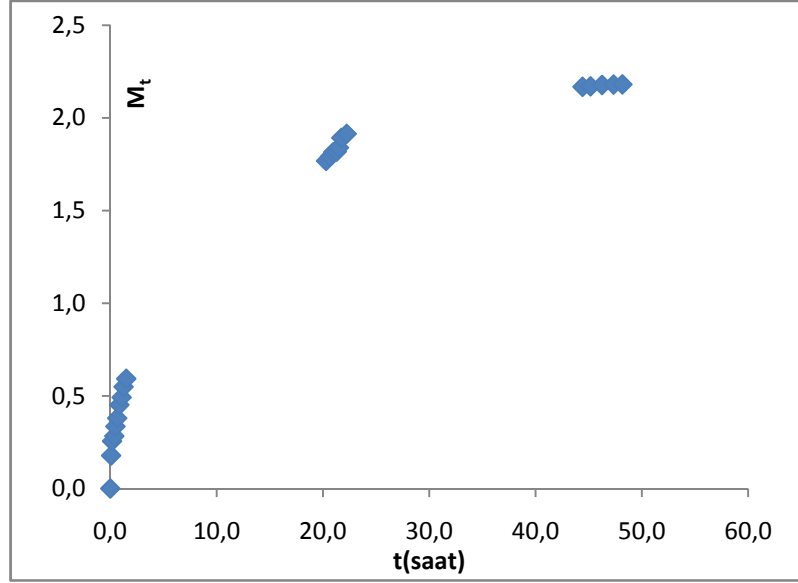


Şekil 4.16 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

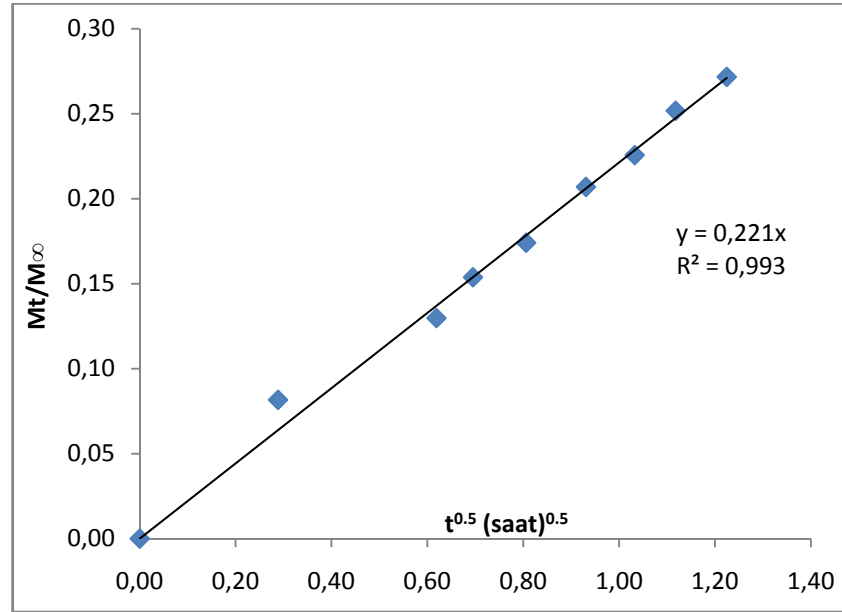
Burada %60 sonrası $y = -1,179x + 4,014$ denklemi ve eğimden $k = 1.179$ bulunur.

Tablo 4.7 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-2	%20 toluen	jel (g)	%60 ÖNCESİ			%60 SONRASI
	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}		M_t (g/g)	M_t/M_∞	M_t/M_∞	$\ln(1 - M_t/M_\infty)$
0.00	0.00	0.4022	0.000	0.000	0.000	
0.08	0.29	0.4738	0.178	0.081	0.081	
0.17	0.41	0.5050	0.256	0.117		
0.38	0.62	0.5160	0.283	0.129	0.129	
0.48	0.72	0.5371	0.335	0.154	0.154	
0.65	0.81	0.5549	0.379	0.174	0.174	
0.87	0.93	0.5837	0.451	0.207	0.207	
1.07	1.03	0.6001	0.492	0.226	0.226	
1.25	1.12	0.6230	0.549	0.251	0.251	
1.50	1.22	0.6405	0.592	0.271	0.271	
19.47	4.41	1.0210	1.538		0.725	-1.222
19.95	4.47	1.0604	1.636		0.750	-1.388
20.30	4.51	1.1132	1.768	0.810	0.810	-1.664
20.67	4.55	1.1225	1.790	0.821	0.821	-1.721
20.97	4.58	1.1320	1.814	0.832	0.832	-1.784
21.30	4.62	1.1335	1.818	0.834	0.834	-1.794
21.50	4.64	1.1420	1.839	0.843	0.843	-1.854
21.73	4.66	1.1632	1.892	0.868	0.868	-2.022
22.23	4.72	1.1720	1.914	0.877	0.877	-2.101
22.72	4.76	1.2010	1.986	0.910	0.910	-2.416
23.22	4.82	1.2101	2.008	0.921	0.921	-2.540
23.72	4.87	1.2213	2.036		0.934	-2.716
24.20	4.92	1.2340	2.068		0.948	-2.963
24.72	4.97	1.2420	2.088		0.957	-3.157
43.42	6.59	1.2512	2.110	0.968	0.968	
44.42	6.66	1.2740	2.167	0.994	0.994	
45.17	6.72	1.2750	2.172	0.995	0.995	
46.25	6.80	1.2780	2.177	0.998	0.998	
47.33	6.88	1.2790	2.180	0.999	0.999	-7.980
48.17	6.94	1.2793	2.180	1.000	1.000	

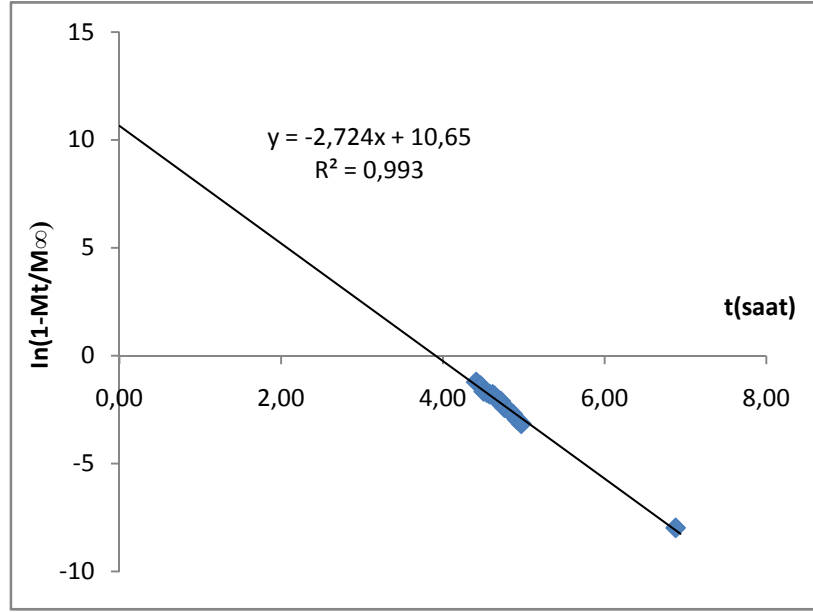


Şekil 4.17 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait t- M_t grafiği



Şekil 4.18 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan, $y=0.221x$ denklemi bulunur.

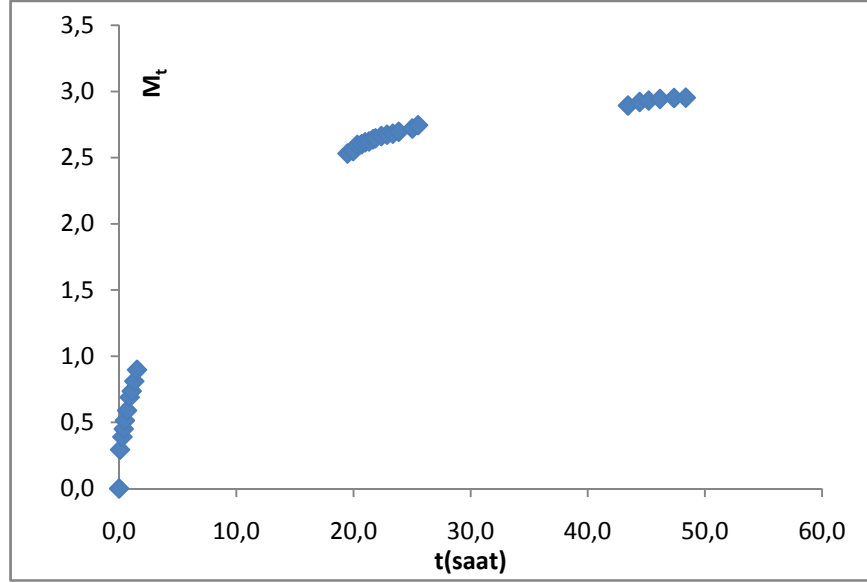


Şekil 4.19. P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

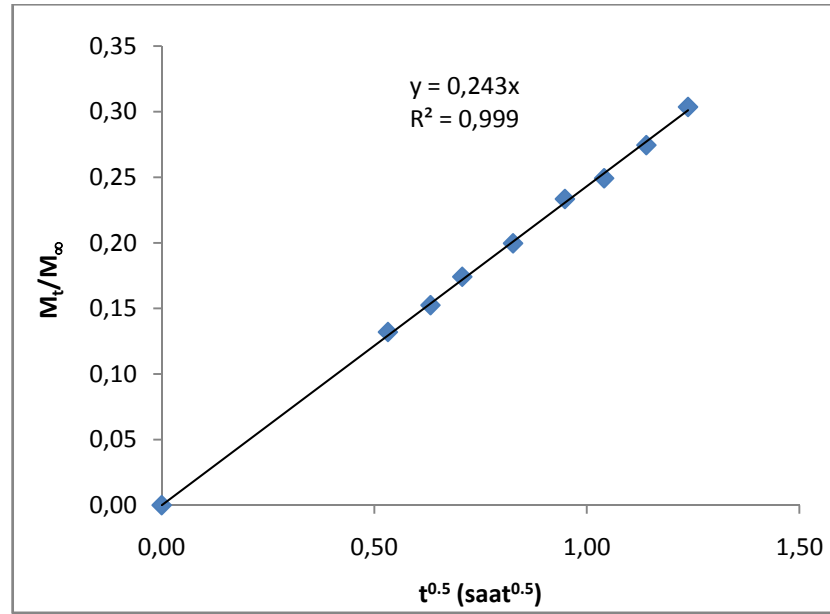
Burada %60 sonrası $y = -2,724x + 10,65$ denklemi ve eğimden $k = 2.724$ bulunur.

Tablo 4.8 .P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-2	%30 toluen		%60 ÖNCESİ			%60 SONRASI
	t (saat)	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	jel	M_t (g/g)	M_t/M_∞	M_t/M_∞
0.00	0.00	0.4035	0.000	0.000	0.000	
0.08	0.29	0.5220	0.293	0.099		
0.28	0.53	0.5608	0.389	0.132	0.132	
0.40	0.63	0.5852	0.450	0.152	0.152	
0.50	0.71	0.6110	0.514	0.174	0.174	
0.68	0.83	0.6414	0.589	0.199	0.199	
0.90	0.95	0.6817	0.689	0.233	0.233	
1.08	1.04	0.7205	0.736	0.249	0.249	
1.30	1.14	0.7306	0.810	0.274	0.274	
1.53	1.24	0.7653	0.896	0.303	0.303	
19.50	4.42	1.4248	2.531	0.857	0.857	-1.946
19.98	4.47	1.4320	2.549	0.863	0.863	-1.989
20.33	4.51	1.4510	2.596	0.879	0.879	-2.113
20.72	4.55	1.4530	2.601	0.880	0.880	-2.127
21.00	4.58	1.4590	2.616	0.886	0.886	-2.172
21.33	4.62	1.4615	2.622	0.888	0.888	-2.189
21.67	4.65	1.4680	2.638	0.893	0.893	-2.238
21.88	4.68	1.4710	2.645	0.896	0.896	-2.262
22.38	4.73	1.4780	2.663	0.901	0.901	-2.320
22.87	4.78	1.4820	2.673	0.905	0.905	-2.355
23.37	4.83	1.4850	2.680	0.907	0.907	-2.382
23.87	4.89	1.4910	2.695	0.912	0.912	-2.439
25.03	5.00	1.5010	2.720	0.921	0.921	-2.539
25.52	5.05	1.5112	2.745	0.929	0.929	-2.654
43.43	6.59	1.5710	2.893	0.980	0.980	
44.43	6.67	1.5817	2.920	0.988	0.988	-4.495
45.20	6.72	1.5862	2.931	0.992	0.992	-4.908
46.17	6.79	1.5910	2.943	0.997	0.997	
47.37	6.88	1.5940	2.950	0.999	0.999	
48.37	6.95	1.5950	2.953	1.000	1.000	

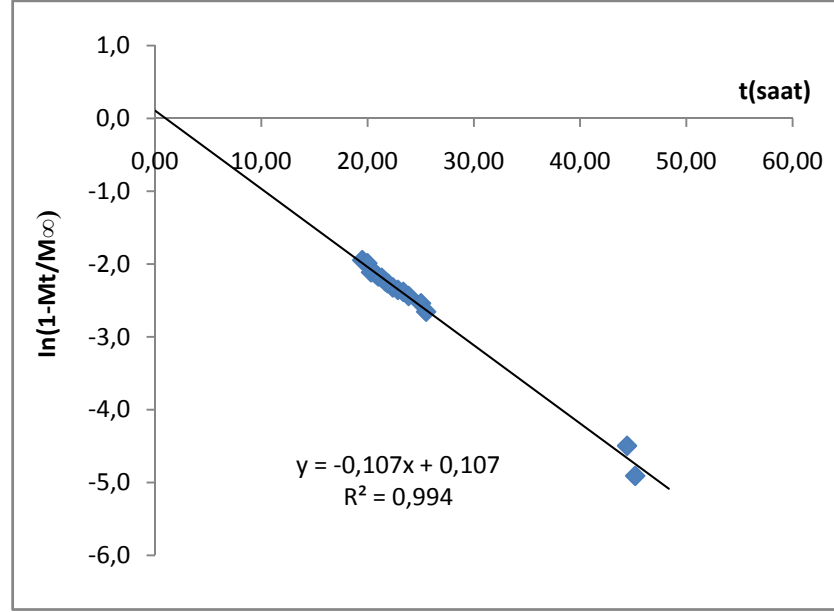


Şekil 4.20 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait t- M_t grafiği



Şekil 4.21 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan , $y=0.243x$ denklemi bulunur.

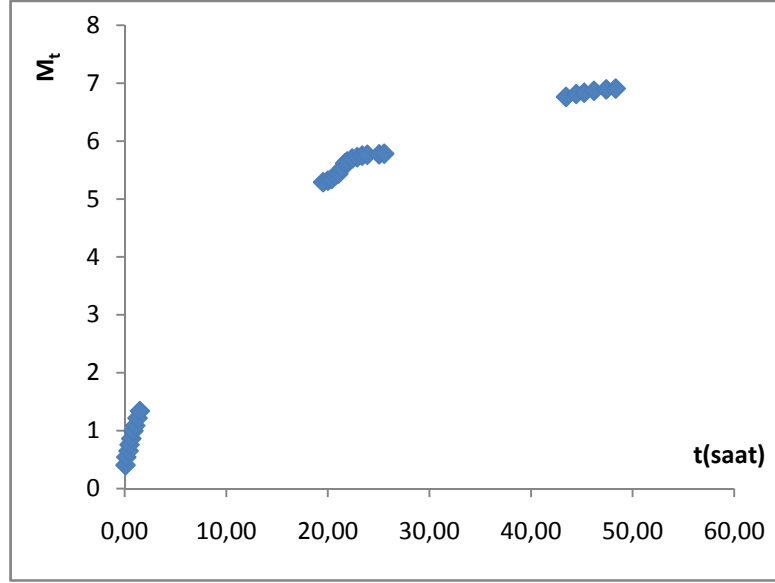


Şekil 4.22 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

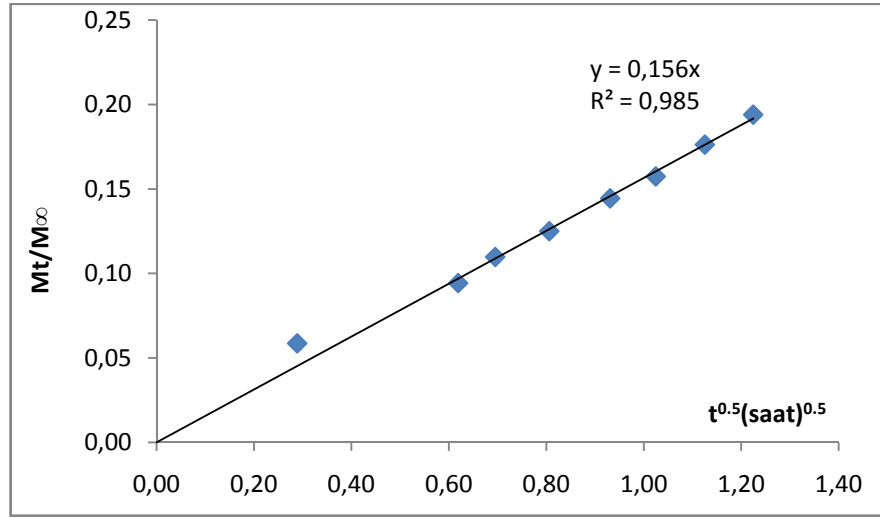
Burada %60 sonrası $y = -0,107x + 0,107$ denklemi ve eğimden $k = 0,107$ bulunur.

Tablo 4.9 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-2	% 50 toluen	jel	%60 ÖNCESİ			%60 SONRASI
			M_t (g/g)	M_t/M_∞	M_t/M_∞	$\ln(1-M_t/M_\infty)$
t (saat)	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}					
0.00	0.00	0.4048				
0.08	0.29	0.5685	0.4044	0.0586	0.0586	
0.17	0.41	0.6247	0.5432	0.0787		
0.38	0.62	0.6683	0.6509	0.0942	0.0942	
0.48	0.72	0.7115	0.7577	0.1097	0.1097	
0.65	0.81	0.7542	0.8631	0.1250	0.1250	
0.87	0.93	0.8085	0.9973	0.1444	0.1444	
1.05	1.02	0.8447	1.0867	0.1573	0.1573	
1.27	1.13	0.8974	1.2169	0.1762	0.1761	
1.50	1.22	0.9472	1.3394	0.1939	0.1939	
19.53	4.42	2.5460	5.2895	0.7659	0.7658	-1.4518
20.02	4.47	2.5573	5.3174	0.7699	0.7699	-1.4693
20.37	4.51	2.5680	5.3439	0.7737	0.7737	-1.4860
20.73	4.55	2.5918	5.4027	0.7822	0.7822	-1.5244
21.03	4.59	2.6051	5.4355	0.7872	0.7872	-1.5465
21.37	4.62	2.6413	5.5250	0.7999	0.7999	-1.6092
21.72	4.66	2.6780	5.6156	0.8131	0.8130	-1.6771
21.90	4.68	2.6910	5.6477	0.8177	0.8177	-1.7222
22.40	4.73	2.7110	5.6971	0.8249	0.8248	-1.7423
22.88	4.78	2.7210	5.7218	0.8285	0.8284	-1.7629
23.38	4.84	2.7320	5.7490	0.8324	0.8323	-1.7861
23.88	4.89	2.7380	5.7638	0.8345	0.8345	-1.7990
25.05	5.00	2.7410	5.7712	0.8356	0.8356	-1.8055
25.55	5.05	2.7450	5.7811	0.8372	0.8372	-1.8143
43.45	6.59	3.1420	6.7619	0.9790	0.9790	-3.8651
44.45	6.67	3.1620	6.8113	0.9862	0.9861	-4.2826
45.23	6.73	3.1710	6.8335	0.9894	0.9894	-4.5481
46.20	6.80	3.1848	6.8676	0.9943	0.9943	
47.40	6.88	3.1950	6.8928	0.9980	0.9979	
48.33	6.95	3.2006	6.9066	1.0000	1	

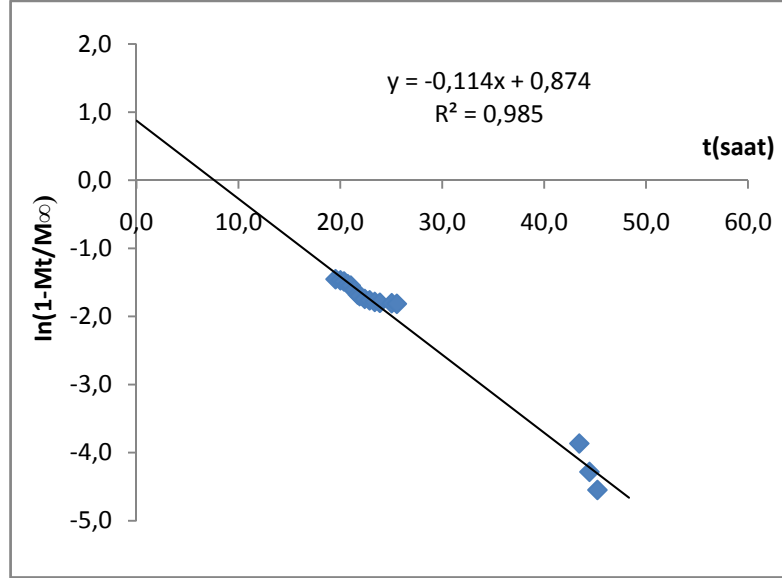


Şekil 4.23 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait t - M_t grafiği



Şekil 4.24 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan , $y=0.156x$ denklemi bulunur.

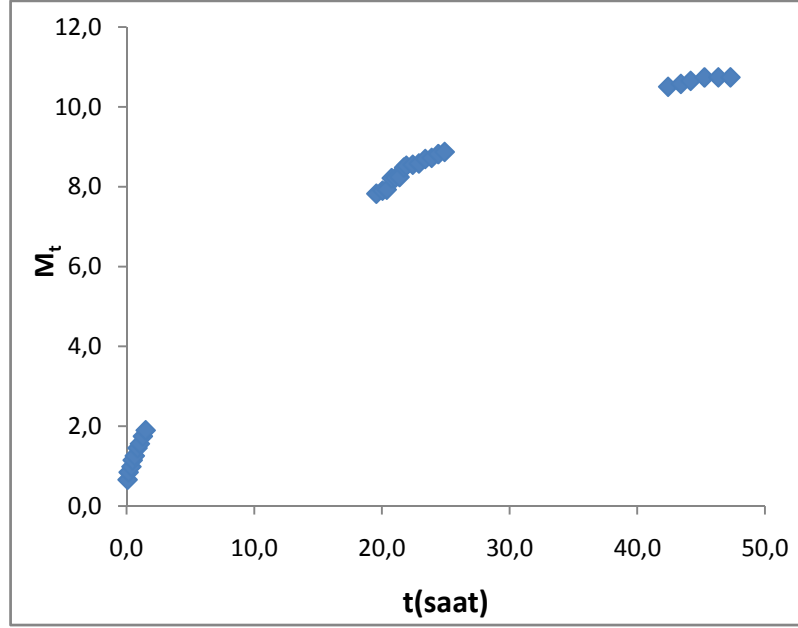


Şekil 4.25 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

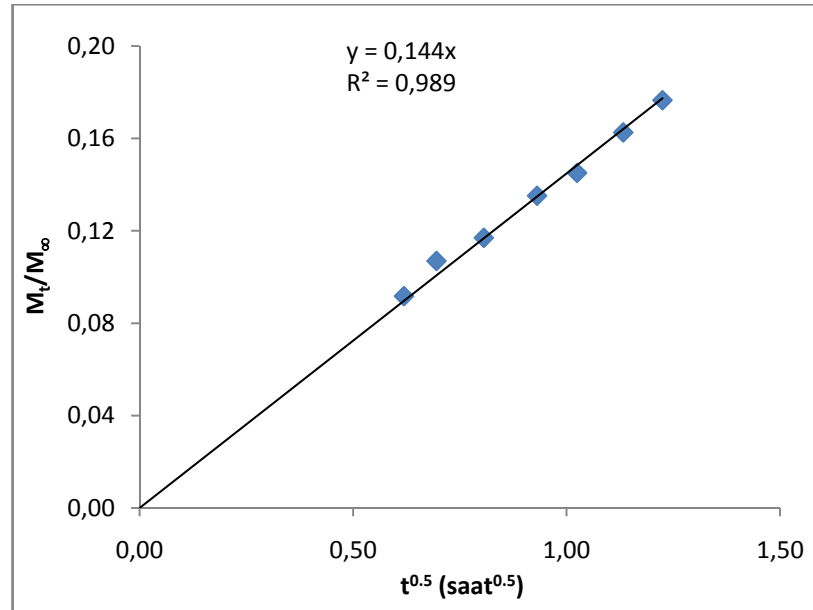
Burada %60 sonrası $y = -0,114x + 0,874$ denklemi ve eğimden $k = 0,114$ bulunur.

Tablo 4.10 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait tartım Fick yasası verileri

P(VK-ko-DDMA)-2 t (saat)	%72 toluen $t^{0.5}(\text{saat})^{0.5}$	jel (g)	%60 ÖNCESİ			%60 SONRASI
			M_t (g/g)	M_t/M_∞	M_t/M_∞	$\ln(1-M_t/M_\infty)$
0.00	0.00	0.4148				
0.08	0.29	0.6878	0.6581	0.061	0.061	
0.17	0.41	0.7650	0.8443	0.078	0.079	
0.38	0.62	0.8233	0.9848	0.091	0.091	
0.48	0.72	0.8912	1.1485	0.107	0.107	
0.65	0.81	0.9359	1.2563	0.117	0.117	
0.87	0.93	1.0171	1.4520	0.135	0.135	
1.05	1.02	1.0611	1.5581	0.145	0.145	
1.28	1.13	1.1392	1.7464	0.162	0.162	
1.50	1.22	1.2014	1.8963	0.176	0.176	
19.57	4.42	3.6601	7.8238	0.729	0.728	
20.05	4.48	3.6919	7.9004	0.735	0.736	
20.38	4.51	3.7220	7.9248	0.738	0.738	-1.340
20.77	4.56	3.8220	8.2141	0.765	0.765	-1.448
21.07	4.59	3.8260	8.2237	0.766	0.766	-1.452
21.38	4.62	3.8326	8.2396	0.767	0.767	-1.458
21.73	4.66	3.9320	8.4793	0.790	0.790	
21.92	4.68	3.9512	8.5256	0.794	0.794	
22.42	4.73	3.9612	8.5497	0.796	0.796	
22.90	4.79	3.9738	8.5800	0.799	0.799	
23.40	4.84	4.0210	8.6938	0.810	0.810	
23.90	4.89	4.0330	8.7228	0.812	0.812	
24.42	4.94	4.0716	8.8158	0.821	0.821	-1.720
24.92	4.99	4.0937	8.8691	0.826	0.825	-1.748
42.42	6.51	4.7713	10.5027	0.978	0.978	-3.817
43.42	6.59	4.8010	10.5743	0.985	0.984	-4.179
44.18	6.65	4.8320	10.6490	0.992	0.991	-4.785
45.27	6.73	4.8680	10.7358	0.999	0.999	-8.219
46.35	6.81	4.8690	10.7382	1.000	0.999	-10.011
47.30	6.88	4.8692	10.7387	1.000	1	

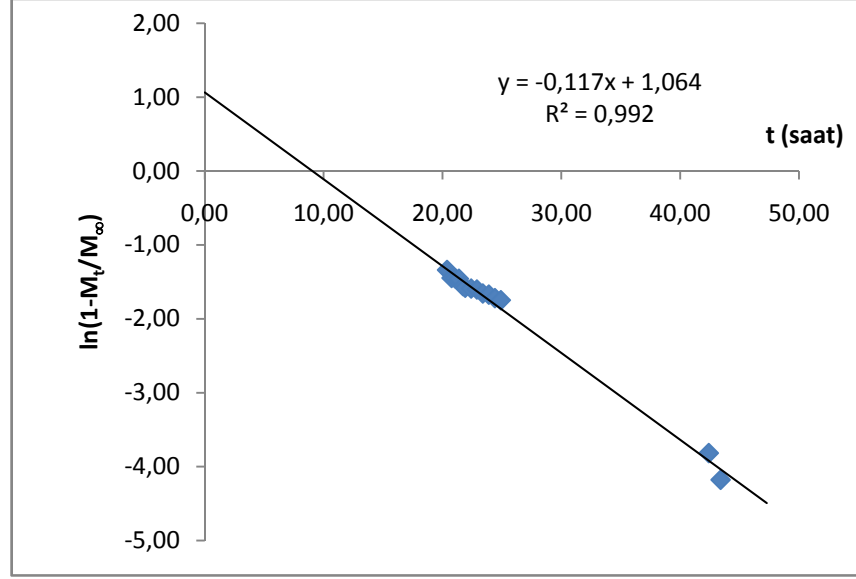


Şekil 4.26 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait t- M_t grafiği



Şekil 4.27 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 öncesi)

Buradan , $y=0.144x$ denklemi bulunur.



Şekil 4.28 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait Fick yasası grafiği (%60 sonrası)

Burada %60 sonrası için $y = -0.117x + 1,064$ denklemi geçerli olup, eğimden $k=0.117$ bulunur.

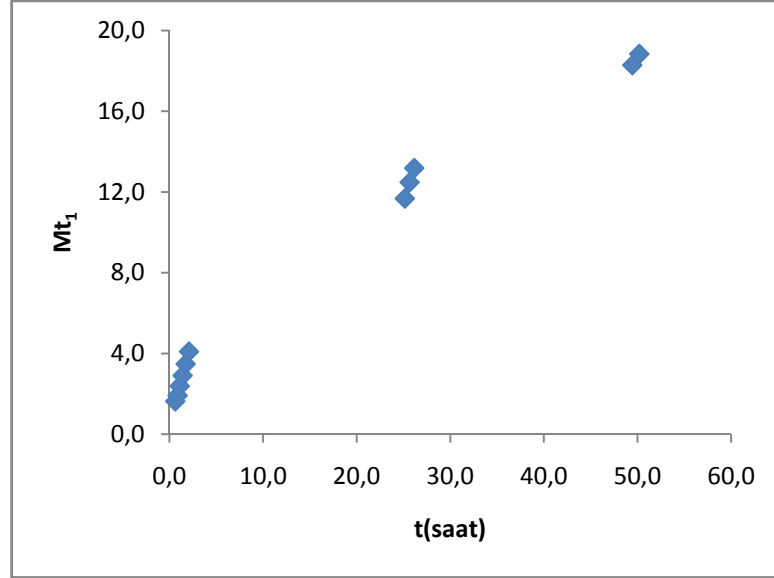
4.5.2 GC ANALİZİ SONUÇLARININ FİCK YASASINA UYGULANMASI

Çalışmanın bu bölümünde gaz kromatografisinden alınan konsantrasyon değerleri kullanılarak, rafinattaki her komponent için ağırlıkça fraksiyon değerleri bulunmuş ve fraksiyon değerlerinin toplam karışım miktarı ile çarpılmasıyla çözeltideki komponent miktarları bulunmuştur. Çözeltideki komponentlerin t anındaki komponent miktarı ile başlangıç miktarı arasındaki farktan da jel içine absorplanan komponent miktarları bulunmuştur. Daha sonra hesaplanan jel içindeki komponent miktarları kuru jel ağırlığına bölünmüş böylece birim kuru jel başına absorplanan miktarlar (M_t), heptan ve toluen için bulunmuştur.

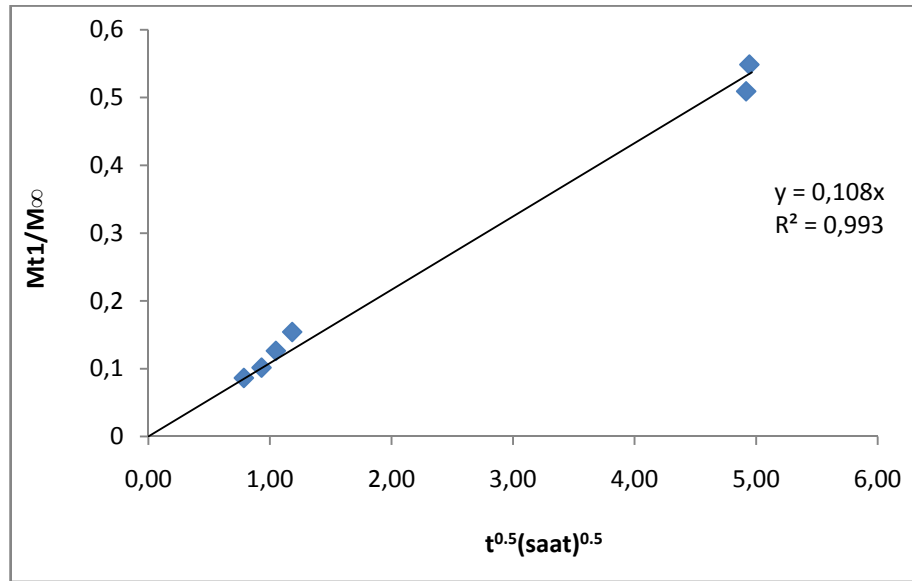
Daha sonra her komponent için bulunan değerler %60 öncesi ve sonrası için Fick yasasına uygulanarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda M_{t1} heptan komponenti, M_{t2} de toluen komponentine ait kuru jel başına absorplanan miktarlardır.

Tablo 4.11 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren {% 20 toluen + % 80 heptan} karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$ (saat)	Mt_1/M_{∞}	Mt_1/M_{∞}	$\ln(1 - Mt_1/M_{\infty})$	Mt_2/M_{∞}	Mt_2/M_{∞}	$\ln(1 - Mt_2/M_{\infty})$
0.00	0.00						
0.08	0.29						
0.42	0.65						
0.62	0.79	0.086	0.086		0.047	0.047	
0.87	0.93	0.102	0.102		0.119	0.119	
1.10	1.05	0.126	0.126		0.131	0.131	
1.40	1.18	0.154	0.154		0.163	0.163	
1.73	1.32	0.185			0.190	0.190	
2.08	1.44	0.217			0.225		
23.58	4.86				0.503		
23.92	4.89				0.458		
24.18	4.92		0.509		0.521		
24.45	4.94		0.549		0.561	0.561	
24.65	4.96	0.587			0.585	0.585	
25.15	5.01	0.620	0.620	-0.967	0.631	0.631	-0.997
25.65	5.06	0.662	0.662	-1.086	0.660	0.660	-1.080
26.15	5.11	0.720	0.720	-1.203	0.715	0.715	
44.28	6.65		0.767		0.792	0.792	
45.28	6.73		0.806		0.809	0.809	-1.657
46.28	6.80		0.849	-1.893	0.854	0.854	-1.925
47.45	6.89		0.872	-2.039	0.859	0.859	-1.957
48.45	6.96		0.895		0.901	0.901	
49.45	7.03	0.971	0.971		0.967	0.967	
50.20	7.09	1.000	1.000		1.000	1.000	

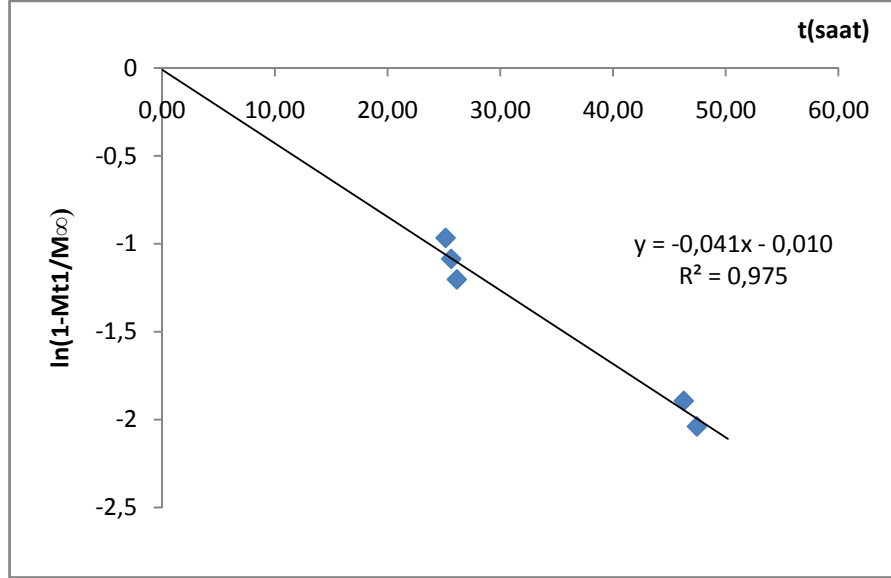


Şekil 4.29 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt₁ grafiği



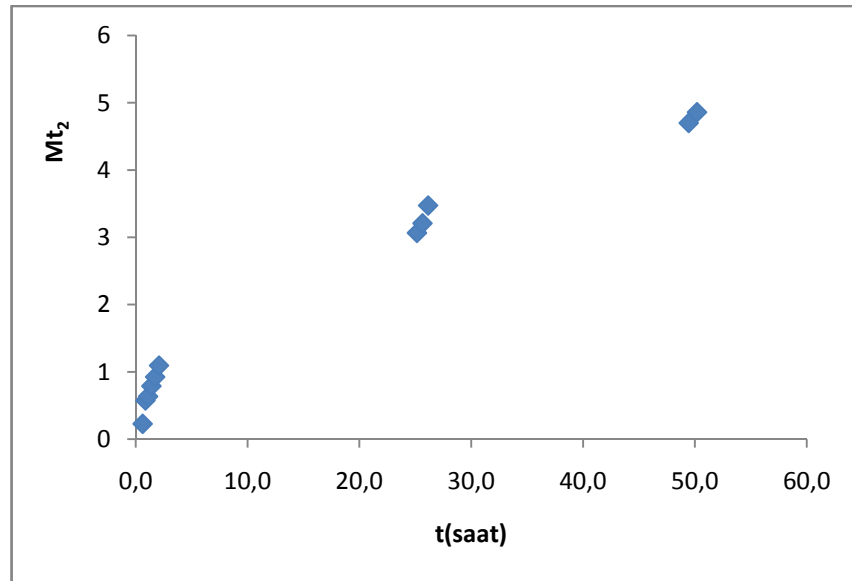
Şekil 4.30 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t^{0.5}- Mt₁/M_∞ grafiği

Burada $y = 0,108x$ denklemi bulunur eğim = 0,108 , $R^2 = 0,993$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

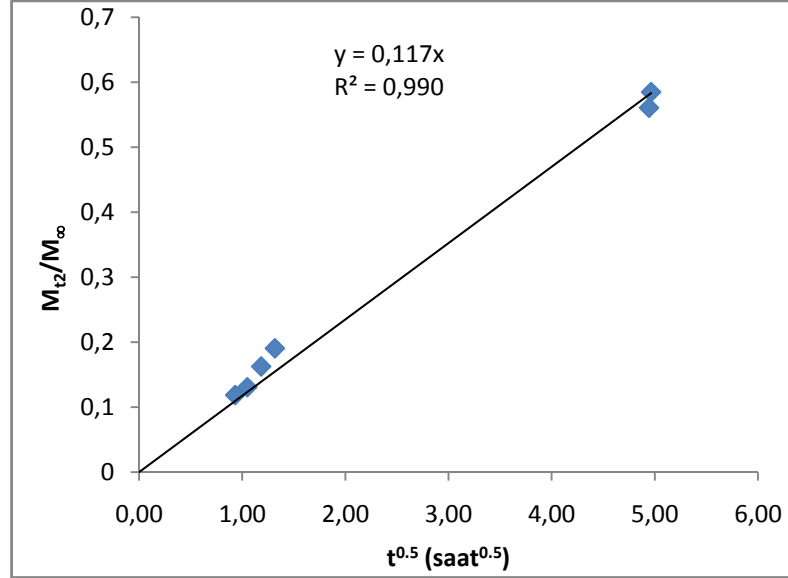


Şekil 4.31 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t-ln(1-Mt₁/M_∞) grafiği

Burada $y = -0,041x - 0,010$ denklemi ve eğimden $k = 0,041$, $R^2 = 0,975$ bulunur.

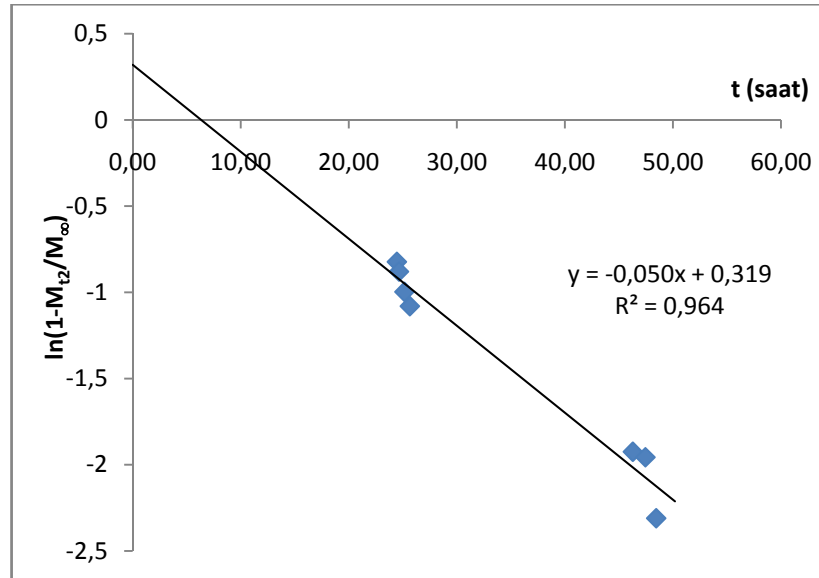


Şekil 4.32 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti t- Mt₂ grafiği



Şekil 4.33 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5} - M_{t_2}/M_{\infty}$ grafiği

Burada $y = 0,117x$ denklemi ve eğim = 0,117 , $R^2 = 0,990$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

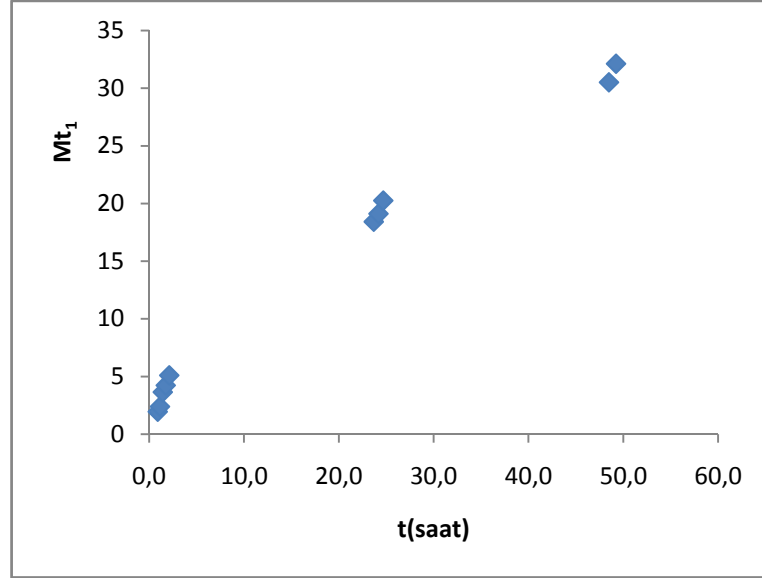


Şekil 4.34 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına toluen komponentine ait %60 sonrası $t - \ln(1 - M_{t_2}/M_{\infty})$ grafiği

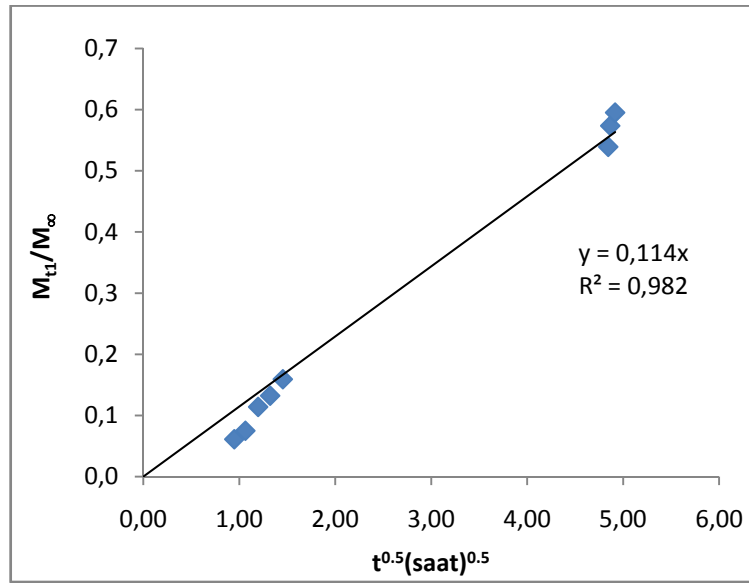
Burada $y = -0,050x + 0,319$ denklemi ve eğimden $k = 0,050$, $R^2 = 0,964$ bulunur.

Tablo 4.12 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$	Mt_1/M_∞	Mt_1/M_∞	$\ln(1-Mt_1/M_\infty)$	Mt_2/M_∞	Mt_2/M_∞	$\ln(1-Mt_2/M_\infty)$
0.00	0.00						
0.17	0.41						
0.43	0.66						
0.65	0.81						
0.90	0.95	0.061			0.049	0.049	
1.13	1.06	0.075	0.075		0.072	0.072	
1.43	1.20	0.114	0.114		0.059	0.059	
1.75	1.32	0.132	0.132		0.105	0.105	
2.12	1.45	0.159	0.159		0.136		
20.28	4.50						
20.72	4.55						
20.98	4.58						
21.37	4.62						
21.73	4.66						
22.35	4.73						
22.63	4.76						
22.95	4.79						
23.22	4.82		0.493		0.476	0.476	
23.48	4.85		0.539		0.517	0.517	
23.68	4.87	0.574	0.574			0.552	
24.18	4.92	0.595		-0.904		0.596	-0.906
24.68	4.97					0.621	-0.972
25.18	5.02					0.665	
43.32	6.58	0.724		-1.216	0.727	0.727	-1.229
44.32	6.66	0.736		-1.330	0.726	0.726	-1.294
45.32	6.73					0.796	
46.48	6.82					0.855	
47.48	6.89					0.905	
48.48	6.96					0.946	
49.23	7.02					1.000	

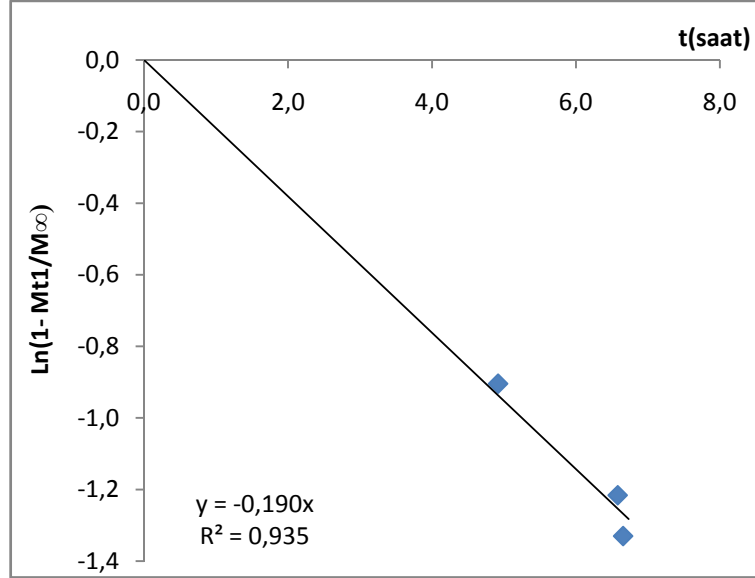


Şekil 4.35 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt₁ grafiği



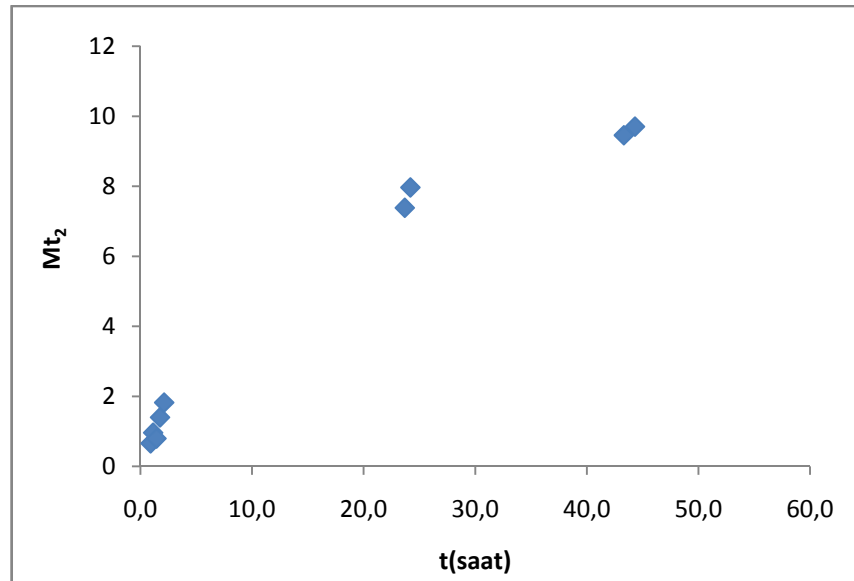
Şekil 4.36 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t^{0.5}- Mt₁/M_∞ grafiği

Burada $y = 0,114x$ denklemini bulunur eğim = 0,114 , $R^2 = 0,983$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

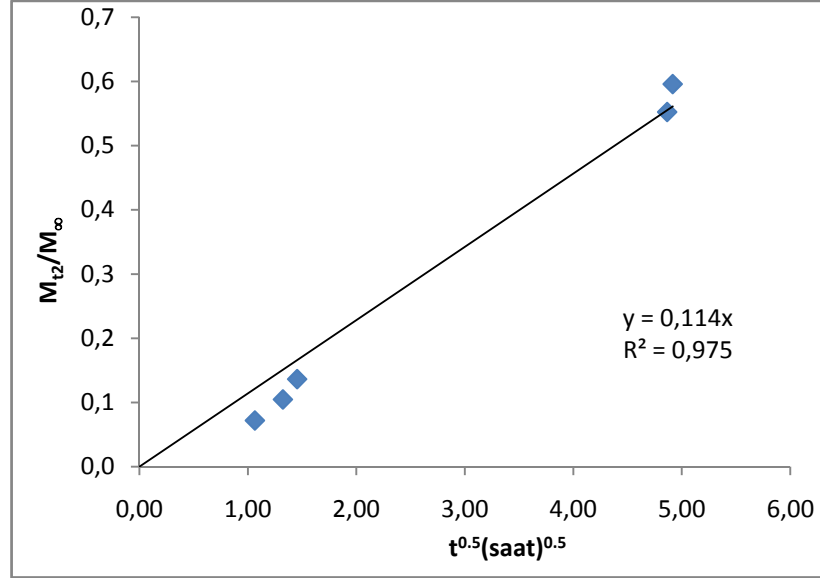


Şekil 4.37 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası $t-\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -0,190x$ denklemi ve eğimden $k = 0,190$, $R^2 = 0,935$ bulunur.

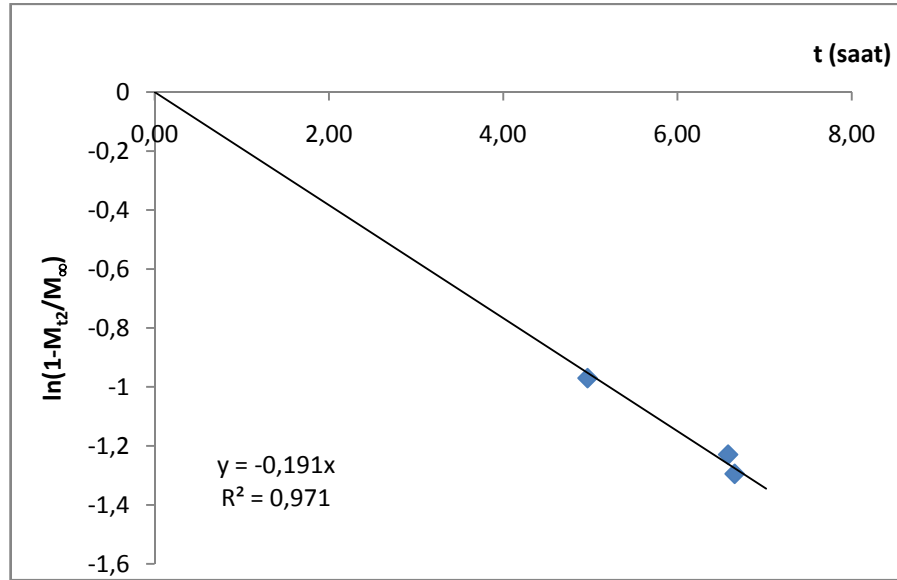


Şekil 4.38 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti $t-Mt_2$ grafiği



Şekil 4.39 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5} - M_{t_2}/M_{\infty}$ grafiği

Burada $y = 0,114x$ denklemi ve eğim = 0,114 , $R^2 = 0,975$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır

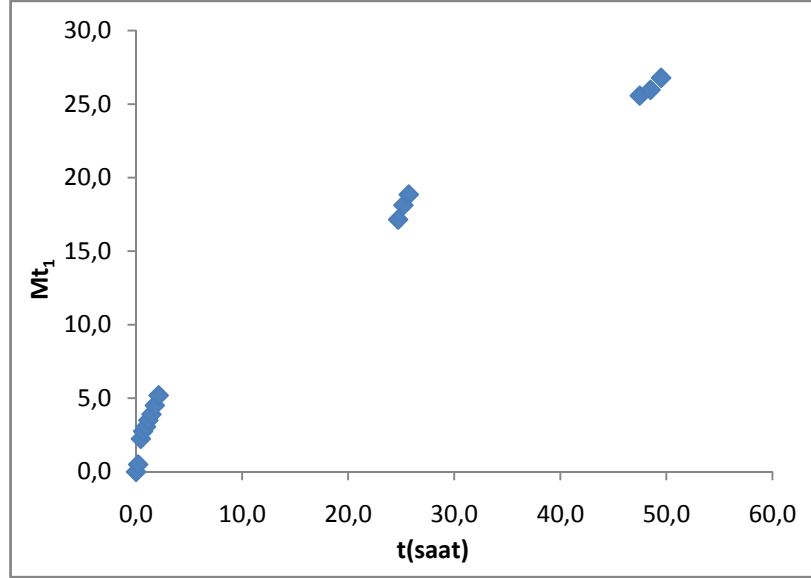


Şekil 4.40 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - M_{t_2}/M_{\infty})$ grafiği

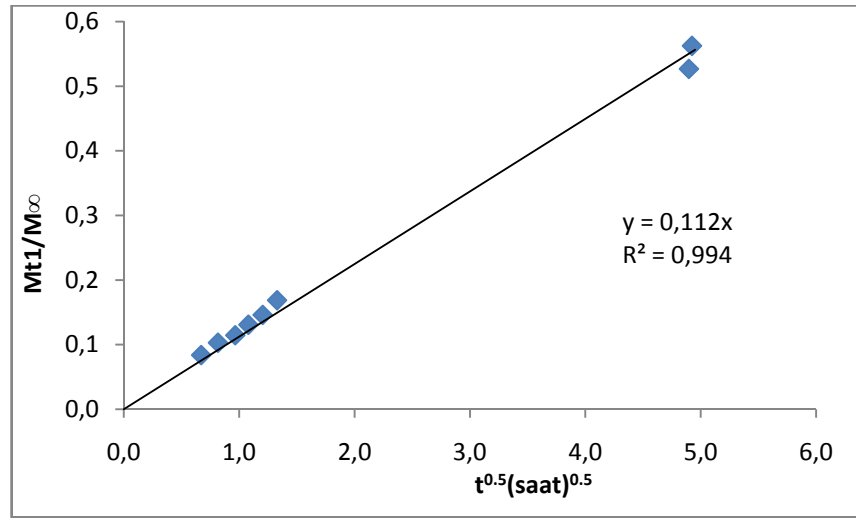
Burada $y = -0,191x$ denklemi ve eğimden $k = 0,191$, $R^2 = 0,971$ bulunur

Tablo 4.13 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$	Mt_1/M_∞	Mt_1/M_∞	$\ln(1-Mt_1/M_\infty)$	Mt_2/M_∞	Mt_2/M_∞	$\ln(1-Mt_2/M_\infty)$
0.00	0.00						
0.20	0.45	0.019			0.035	0.035	
0.45	0.67	0.084	0.084		0.058	0.058	
0.67	0.82	0.103	0.103		0.068	0.068	
0.93	0.97	0.114	0.114		0.081	0.081	
1.17	1.08	0.131	0.131		0.092	0.092	
1.45	1.20	0.146	0.146		0.108	0.108	
1.77	1.33	0.169	0.169		0.120	0.120	
2.13	1.46	0.194			0.131	0.131	
20.33	4.51						
20.73	4.55						
21.02	4.58						
21.40	4.63						
21.77	4.67						
22.37	4.73						
23.67	4.86						
23.98	4.90		0.527				
24.25	4.92		0.562				
24.52	4.95					0.449	
24.72	4.97	0.640	0.640	-1.022		0.477	
25.22	5.02	0.677	0.677	-1.129	0.507		
25.72	5.07	0.724	0.724	-1.217	0.537		
26.25	5.12		0.753	-1.399	0.553		
44.33	6.66		0.795			0.605	-0.928
45.33	6.73	0.887	0.887			0.672	-1.107
46.33	6.81						
47.50	6.89	0.955	0.955	-3.095			
48.52	6.97	0.972	0.972	-3.490	0.727	0.727	-1.299
49.52	7.04		1.000		0.763	0.763	-1.440
50.27	7.09					1.000	

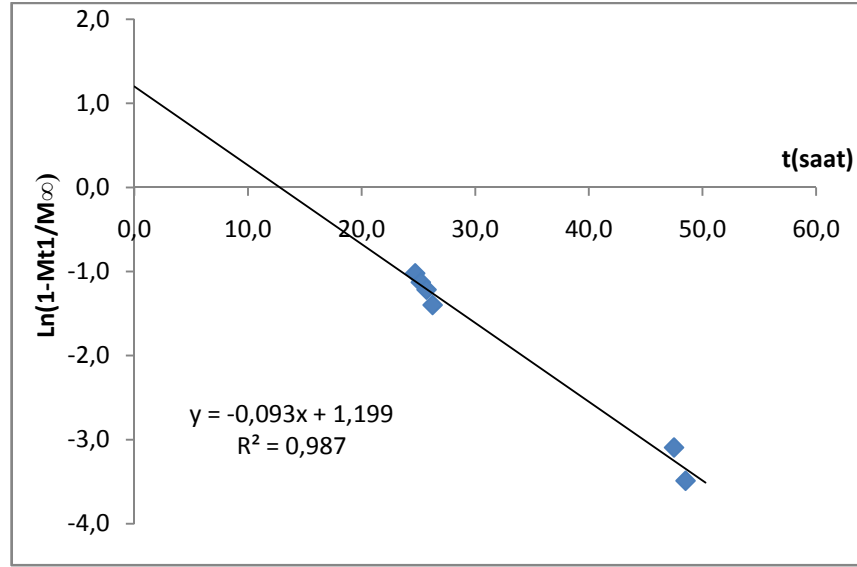


Şekil 4.41 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt₁ grafiği



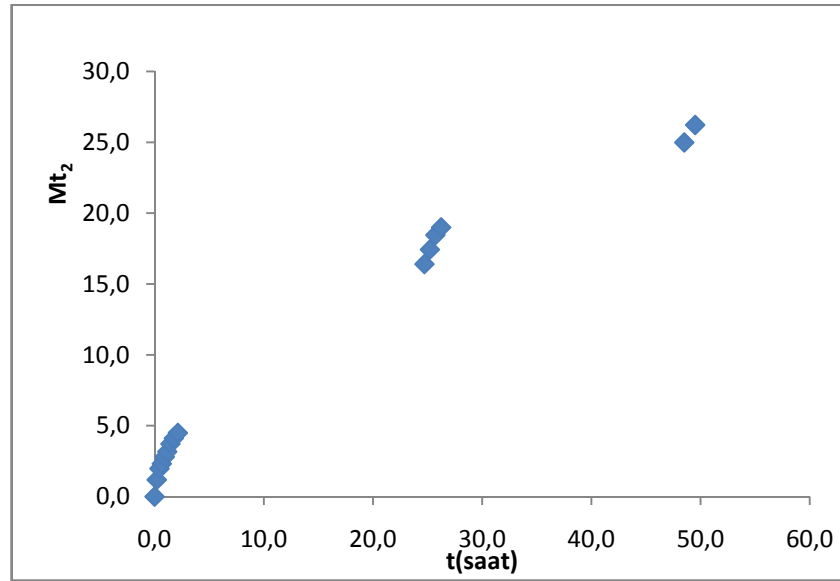
Şekil 4.42 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi t^{0.5}- Mt₁/M_∞ grafiği

Burada $y = 0,112x$ denklemi ve eğim = 0,112 , $R^2 = 0,994$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

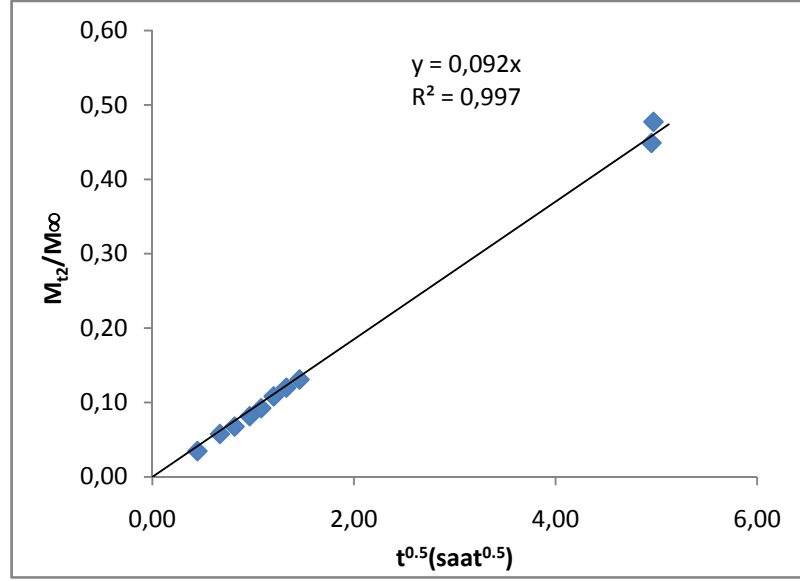


Şekil 4.43 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası $t-\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -0,093x + 1,199$ denklemi ve eğimden $k = 0,093$, $R^2 = 0,987$ bulunur.

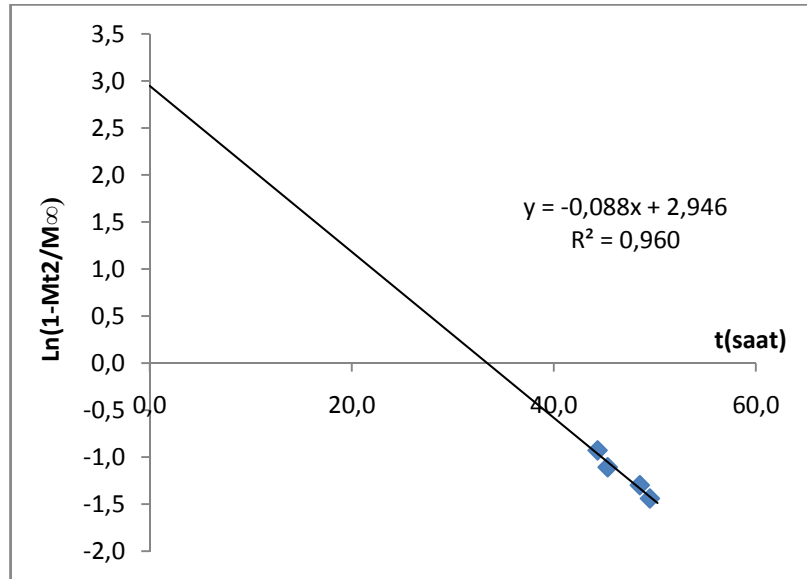


Şekil 4.44 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti $t-Mt_2$ grafiği



Şekil 4.45 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - M_{t_2}/M_{∞} grafiği

Burada $y = 0,0925x$ denklemi ve eğim = 0,0925 , $R^2 = 0,997$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

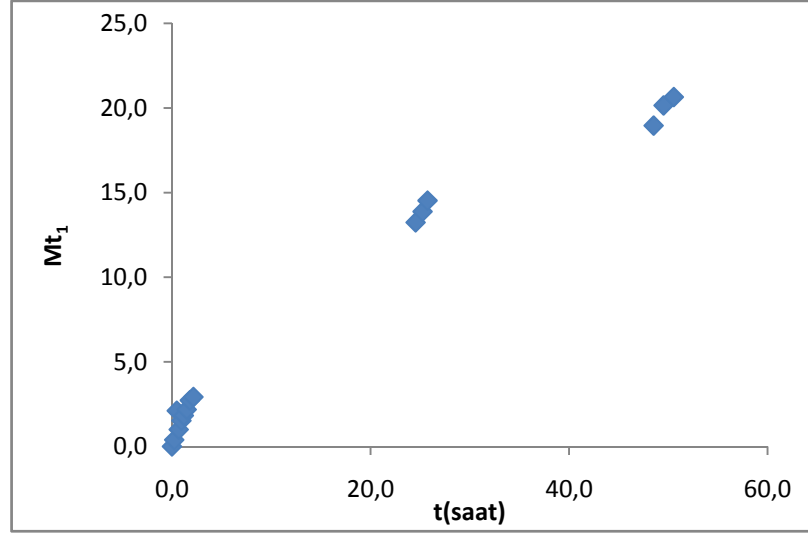


Şekil 4.46 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - M_{t_2}/M_{\infty})$ grafiği

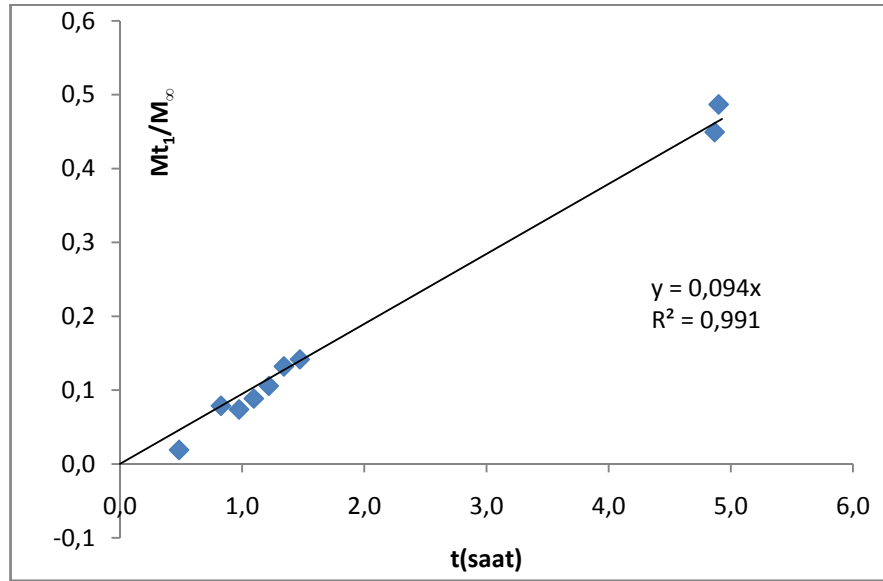
Burada $y = -0,0882x + 2,9466$ denklemi ve eğimden $k = 0,0882$, $R^2 = 0,9607$ bulunur.

Tablo 4.14 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$	M_{t_1}/M_{∞}	M_{t_1}/M_{∞}	$\ln(1-M_{t_1}/M_{\infty})$	M_{t_2}/M_{∞}	M_{t_2}/M_{∞}	$\ln(1-M_{t_2}/M_{\infty})$
0.00	0.00						
0.23	0.48	0.019	0.019		0.001		
0.48	0.72	0.102					
0.68	0.83				0.034		
0.95	0.97	0.074	0.074		0.061	0.061	
1.20	1.10	0.089	0.089		0.077	0.077	
1.48	1.22	0.106	0.106		0.095	0.095	
1.80	1.34	0.132	0.132		0.101	0.101	
2.17	1.47	0.142	0.142		0.133	0.133	
20.37	4.51						
20.77	4.56						
21.10	4.59						
21.43	4.63						
21.80	4.67						
22.40	4.73						
23.72	4.87						
24.02	4.90		0.487		0.496	0.496	
24.28	4.93		0.539		0.547	0.547	
24.55	4.95	0.641	0.641	-1.025	0.559	0.559	
24.73	4.97				0.636	0.636	-1.010
25.25	5.02	0.672	0.672	-1.115	0.673	0.673	-1.119
25.75	5.07	0.724	0.724	-1.216	0.728	0.728	-1.232
26.30	5.13		0.755	-1.408	0.742	0.742	-1.354
44.37	6.66		0.796		0.830	0.830	
45.37	6.74				0.882	0.882	
46.37	6.81		0.812		0.920	0.920	-2.525
47.53	6.89		0.972	-3.592	0.897	0.897	
48.53	6.97				0.953	0.953	-3.049
49.53	7.04	0.976	0.976	-3.725	0.962	0.962	-3.280
50.57	7.11	1.000	1.000		1.000	1.000	

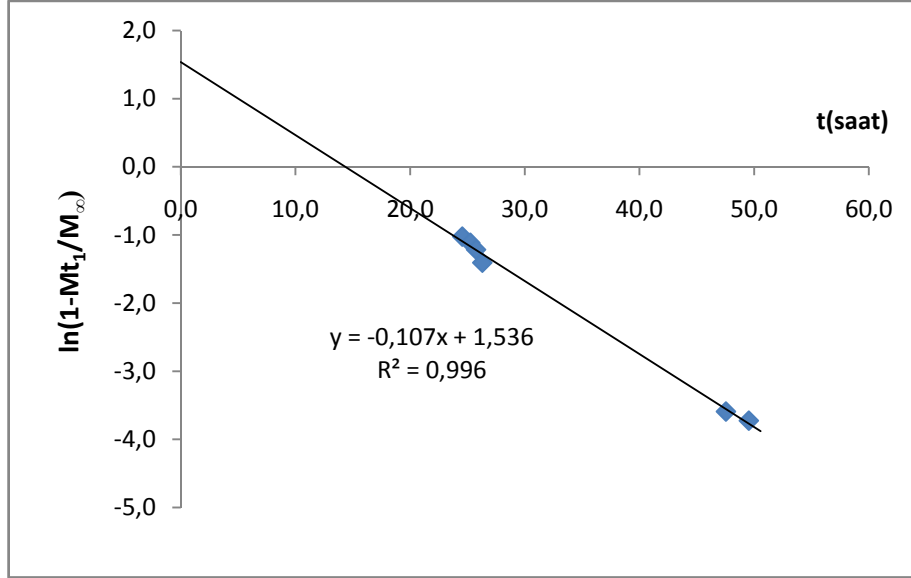


Şekil 4.47 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt₁ grafiği



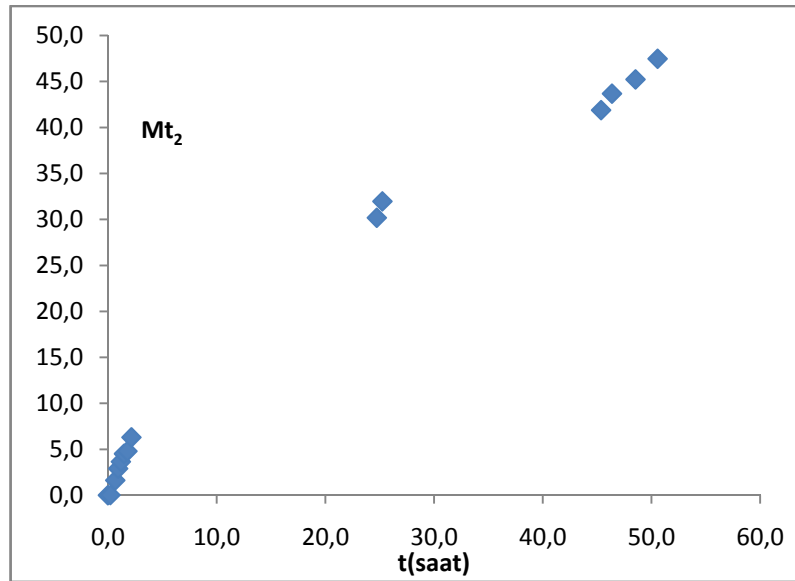
Şekil 4.48 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt₁/M_∞ grafiği

Burada $y = 0,094x$ denklemi ve eğim = 0,094 , $R^2 = 0,991$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

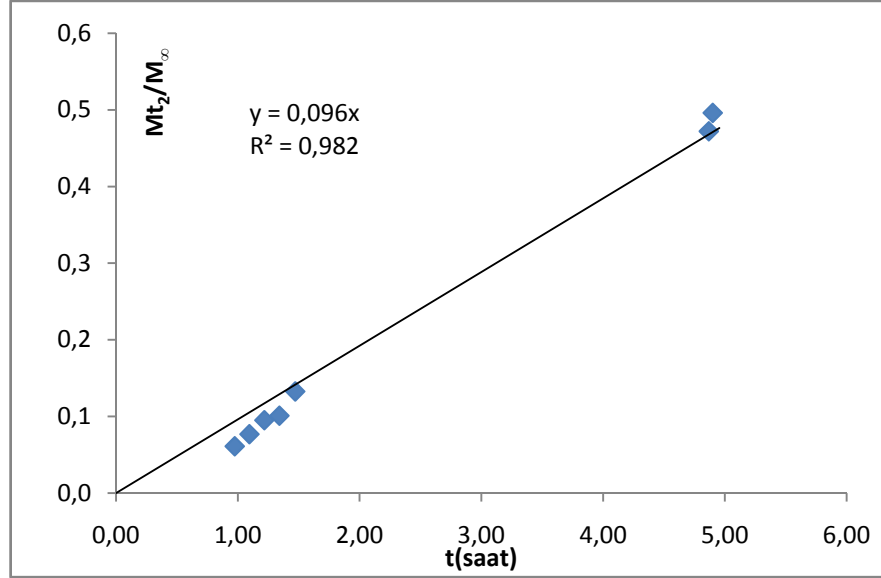


Şekil 4.49 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -0,107x + 1,536$ denklemi ve eğimden $k = 0,107$, $R^2 = 0,996$ bulunur.

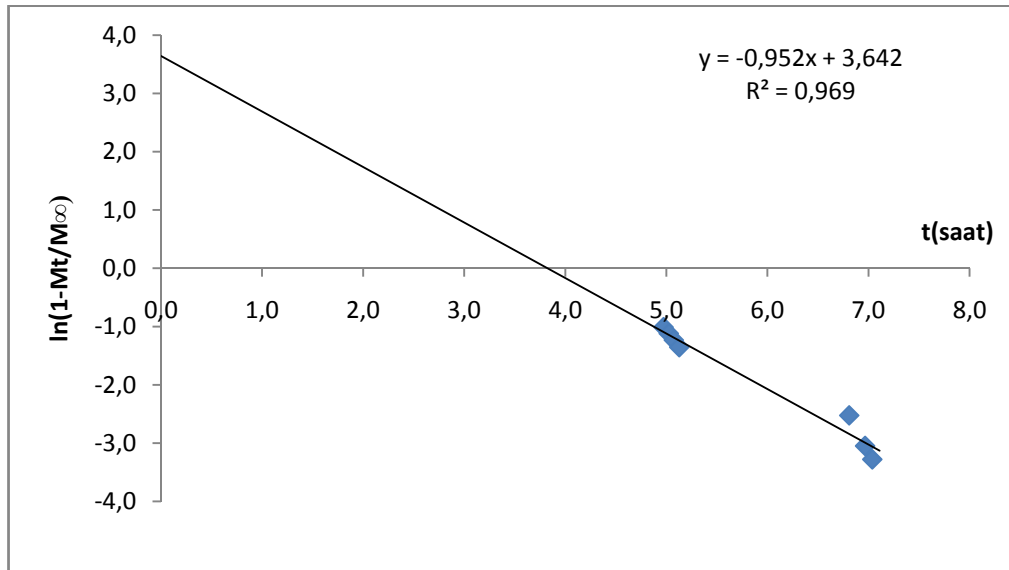


Şekil 4.50 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti t - Mt_2 grafiği



Şekil 4.51 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - Mt_2/M_∞ grafiği

Burada $y = 0,0962x$ denklemi ve eğim = 0,0962 , $R^2 = 0,9826$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

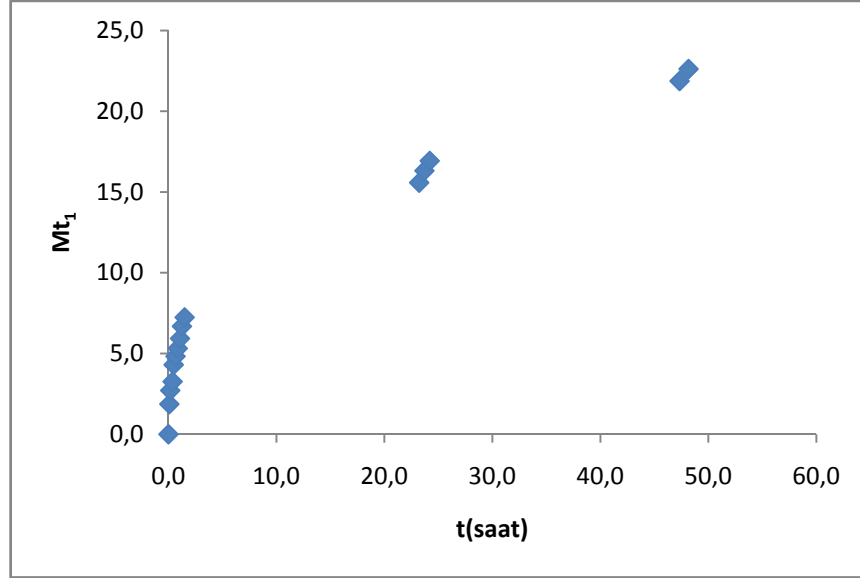


Şekil 4.52 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - Mt_2/M_\infty)$ grafiği

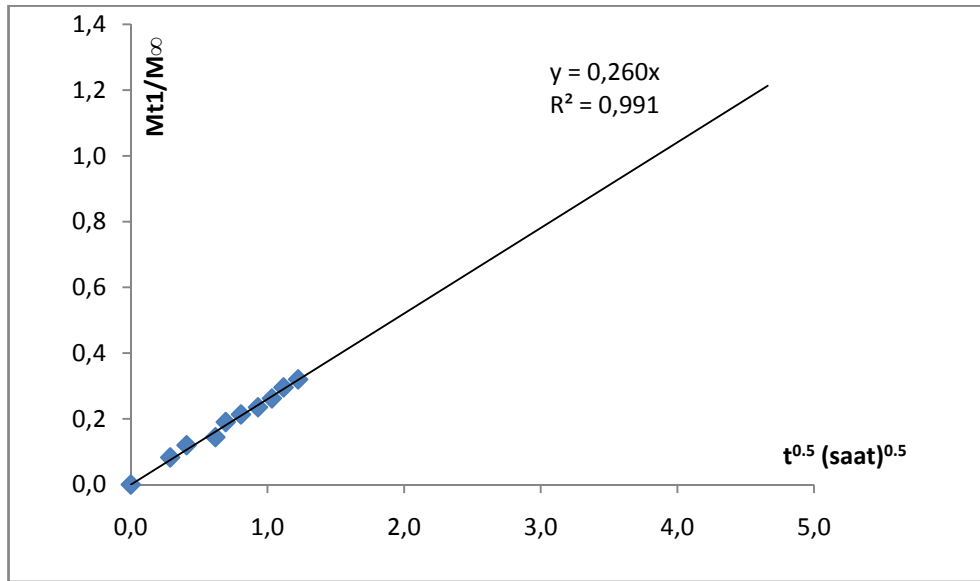
Burada $y = -0,952x + 3,642$ denklemi ve eğimden $k = 0,952$, $R^2 = 0,9697$ bulunur.

Tablo.4.15 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 tolüen + % 80 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	M_{t1}/M_{∞}	M_{t1}/M_{∞}	$\ln(1-M_{t1}/M_{\infty})$	M_{t2}/M_{∞}	M_{t2}/M_{∞}	$\ln(1-M_{t2}/M_{\infty})$
0.00	0.00	0.000	0.000				
0.08	0.29	0.083	0.083				
0.17	0.41	0.120	0.120				
0.38	0.62	0.144	0.144		0.022		
0.48	0.72	0.190	0.190		0.021		
0.65	0.81	0.213	0.213		0.073	0.073	
0.87	0.93	0.235	0.235		0.139	0.139	
1.07	1.03	0.262	0.262		0.161	0.161	
1.25	1.12	0.296	0.296		0.150	0.150	
1.50	1.22	0.320	0.320		0.192	0.192	
19.47	4.41	0.366					
19.95	4.47	0.393					
20.30	4.51	0.435					
20.67	4.55	0.465					
20.97	4.58	0.495					
21.30	4.62	0.528					
21.50	4.64	0.559					
21.73	4.66					0.548	-0.795
22.23	4.72					0.555	-0.811
22.72	4.76					0.591	-0.893
23.22	4.82	0.689		-1.168		0.603	-0.924
23.72	4.87	0.722		-1.278	0.678	0.678	-1.132
24.20	4.92	0.749		-1.381	0.722	0.722	-1.210
24.72	4.97	0.795		-1.584	0.716	0.716	-1.260
43.42	6.59				0.799	0.799	
44.42	6.66				0.838	0.838	-1.822
45.17	6.72				0.874	0.874	-2.071
46.25	6.80						
47.33	6.88	0.967		-3.414			
48.17	6.94	1.000					

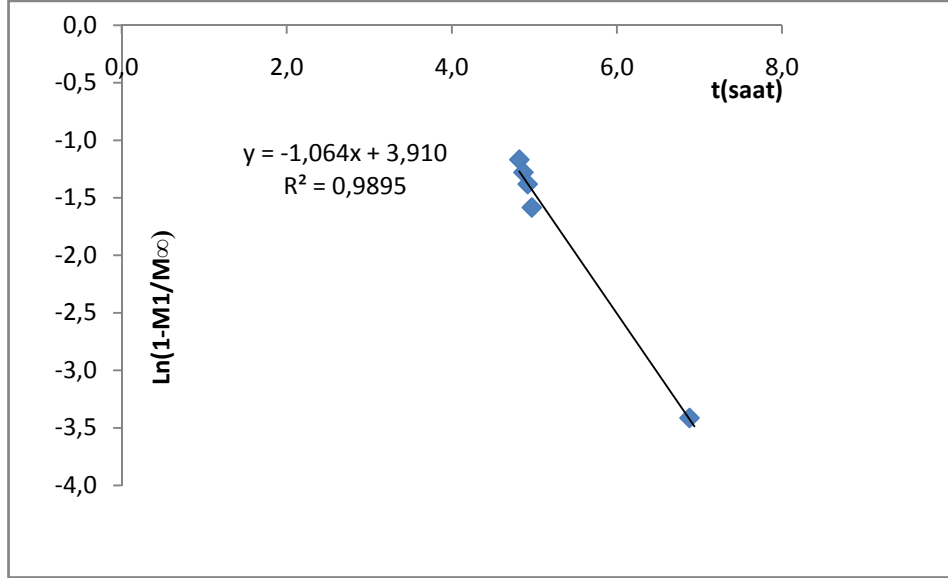


Şekil 4.53 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- Mt₁ grafiği



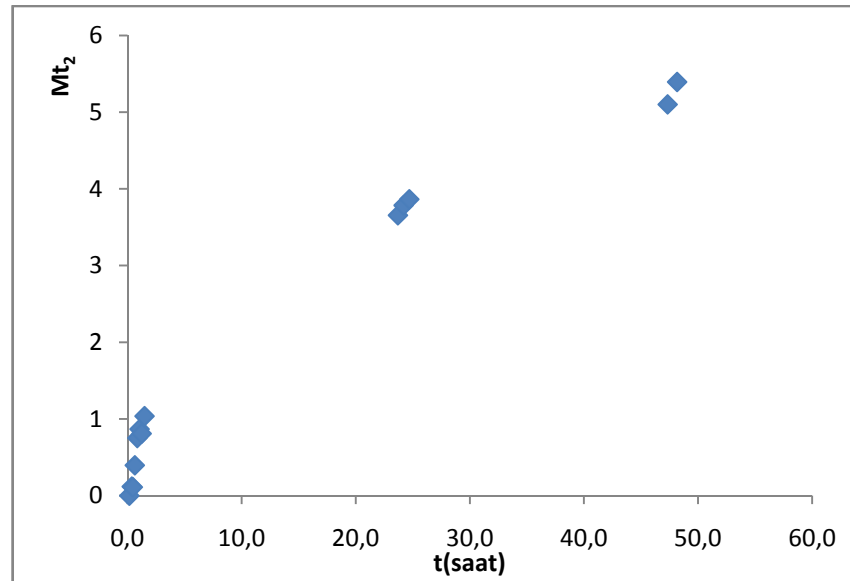
Şekil 4.54 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına heptan komponenti %60 öncesi t^{0.5}- Mt₁/M_∞ grafiği

Burada $y = 0,260x$ denklemi ve eğim = 0,2602 , $R^2 = 0,9917$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

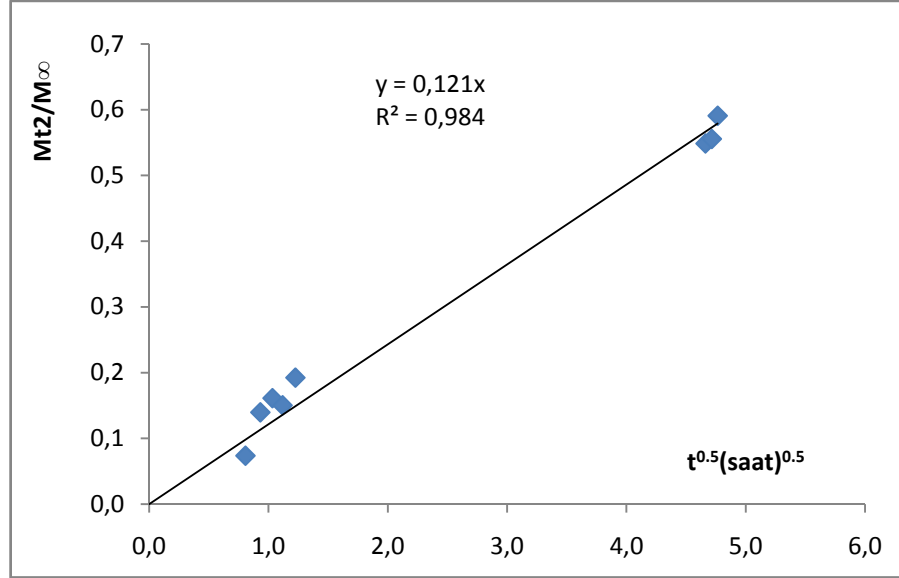


Şekil 4.55 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası $t-\ln(1-M_t/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -1,064x + 3,910$ denklemi ve eğimden $k = 1.064$, $R^2 = 0,998$ bulunur.

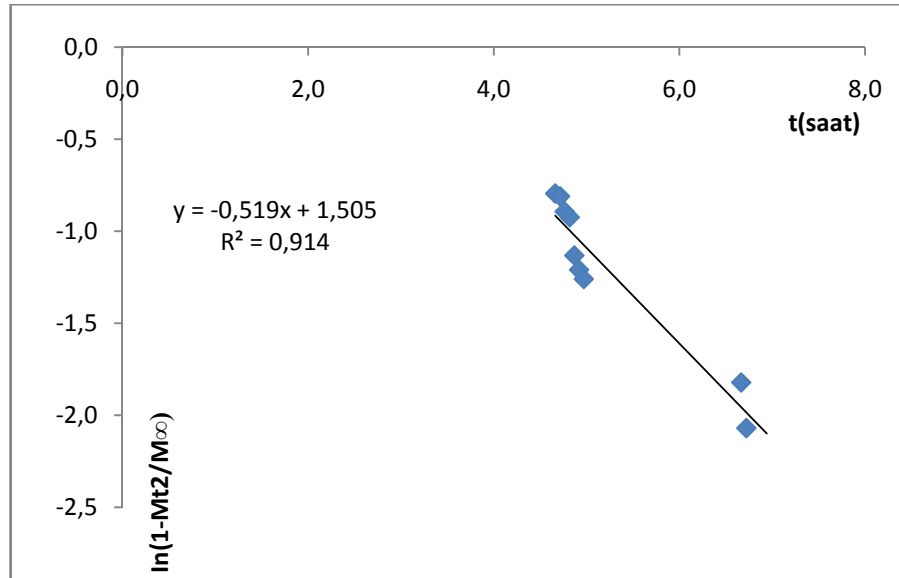


Şekil 4.56 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti $t- M_{t2}$ grafiği



Şekil 4.57. P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5} - M_t/M_\infty$ grafiği

Burada $y = 0,1215x$ denklemi ve eğim = 0,1215, $R^2 = 0,9842$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır

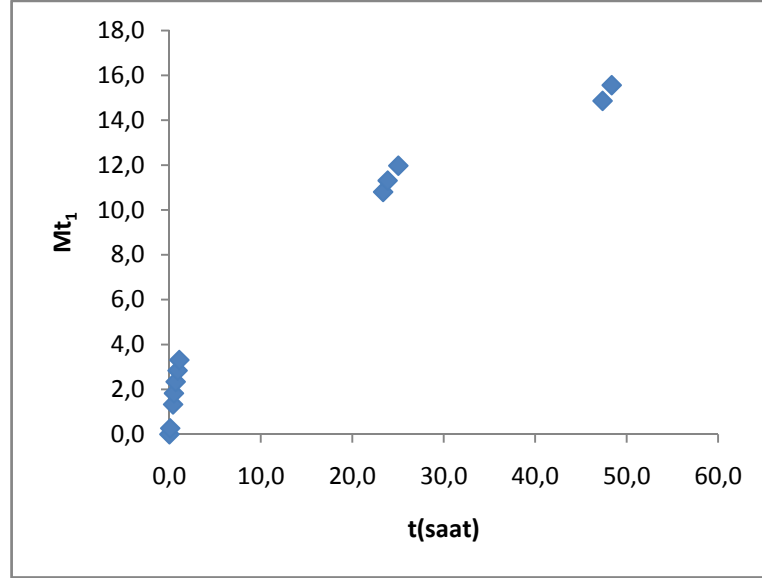


Şekil 4.58 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 20 toluen + % 80 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - M_t/M_\infty)$ grafiği

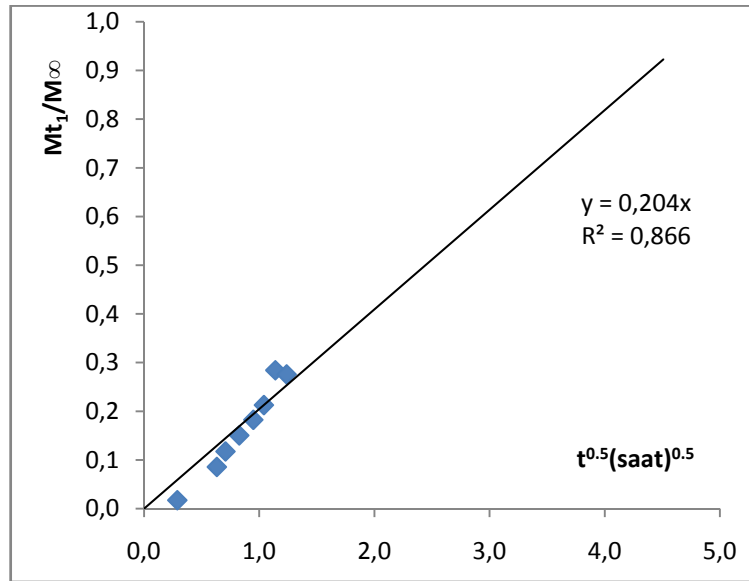
Burada $y = -0,5195x + 1,5059$ denklemi ve eğimden $k = 0,5195$, $R^2 = 0,9144$ bulunur.

Tablo 4.16 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$	Mt_1/M_∞	Mt_1 /M_∞	$\ln(1-Mt_1 /M_\infty)$	Mt_2 /M_∞	Mt_2/M_∞	$\ln(1-Mt_2 /M_\infty)$
0,00	0,00						
0,08	0,29	0,017	0,017				
0,28	0,53						
0,40	0,63	0,086	0,086		0,056	0,056	
0,50	0,71	0,117	0,117		0,073	0,073	
0,68	0,83	0,150	0,150		0,115	0,115	
0,90	0,95	0,182	0,182		0,159		
1,08	1,04	0,213	0,213		0,182		
1,30	1,14	0,284	0,284		0,123	0,123	
1,53	1,24	0,276	0,276		0,248		
19,50	4,42						
19,98	4,47						
20,33	4,51						
20,72	4,55						
21,00	4,58						
21,33	4,62					0,555	
21,67	4,65					0,572	
21,88	4,68					0,601	-0,920
22,38	4,73				0,653	0,653	-1,058
22,87	4,78					0,633	-1,003
23,37	4,83	0,694	0,694	-1,185	0,696	0,696	-1,189
23,87	4,89	0,727	0,727	-1,297	0,741	0,741	-1,353
25,03	5,00	0,769	0,769	-1,467	0,748	0,748	-1,376
25,52	5,05	0,800	0,800	-1,610	0,791	0,791	
43,43	6,59		0,831	-1,780		0,869	-2,030
44,43	6,67		0,854	-1,922		0,895	-2,256
45,20	6,72		0,888	-2,193		0,897	-2,272
46,17	6,79						
47,37	6,88	0,955	0,955		0,992	0,992	
48,37	6,95	1,000	1,000		1,000	1,000	

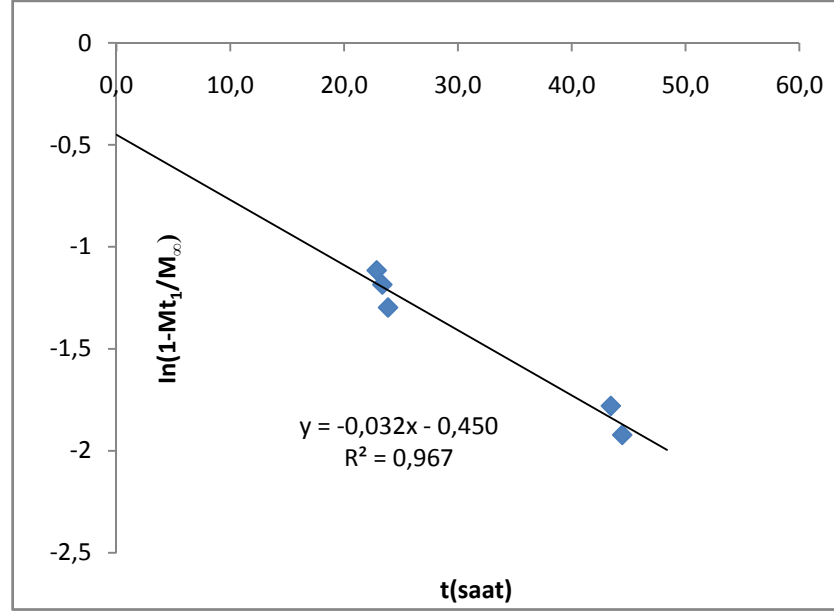


Şekil 4.59 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- M_{t1} grafiği



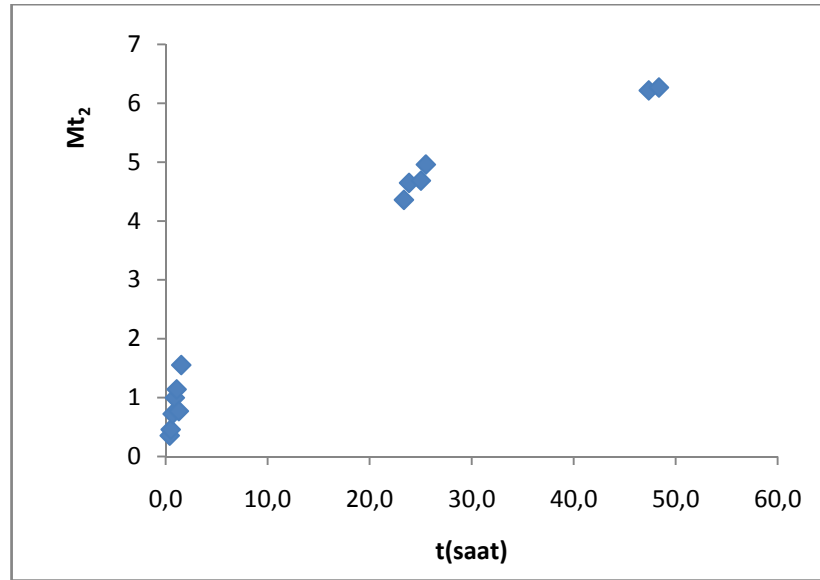
Şekil 4.60 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - M_{t1}/M_{∞} grafiği

Burada $y = 0,2046x$ denklemi ve eğim = 0,2046, $R^2 = 0,866$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

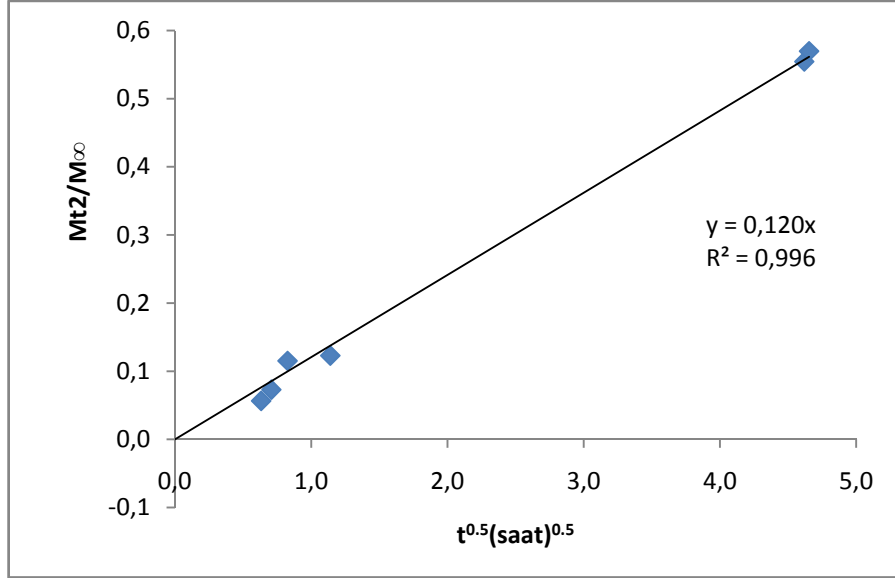


Şekil 4.61 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -0,032x - 0,4502$ denklemleri ve eğimden $k = 0,032$, $R^2 = 0,967$ bulunur.

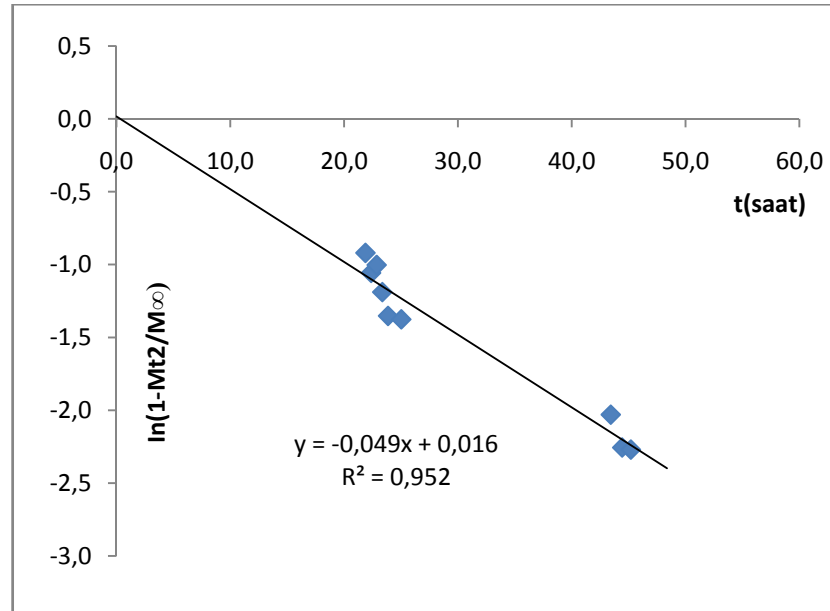


Şekil 4.62 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti t - Mt_2 grafiği



Şekil 4.63 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 öncesi $t^{0.5} - Mt_2/M_{\infty}$ grafiği

Burada $y = 0,1207x$ denklemi ve eğim = 0,1207, $R^2 = 0,9964$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

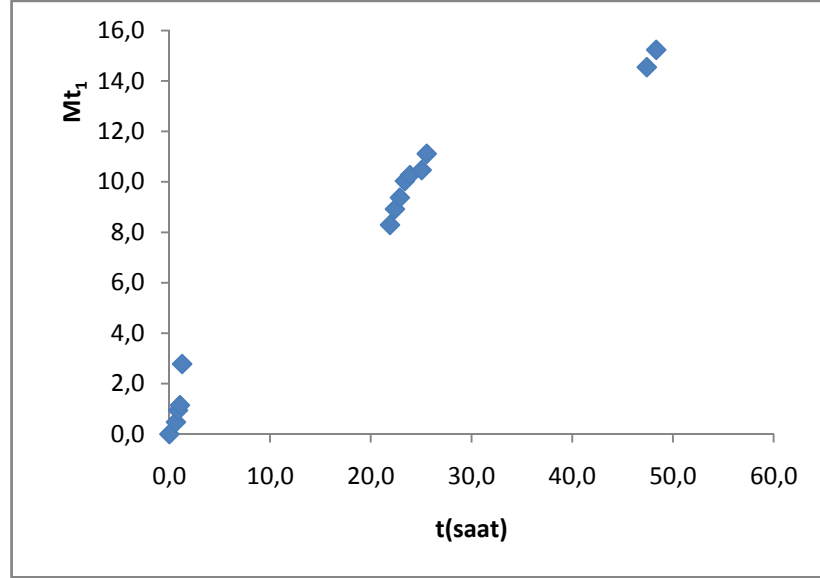


Şekil 4.64 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 30 toluen + % 70 heptan } karışımına ait toluen komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - Mt_2/M_{\infty})$ grafiği

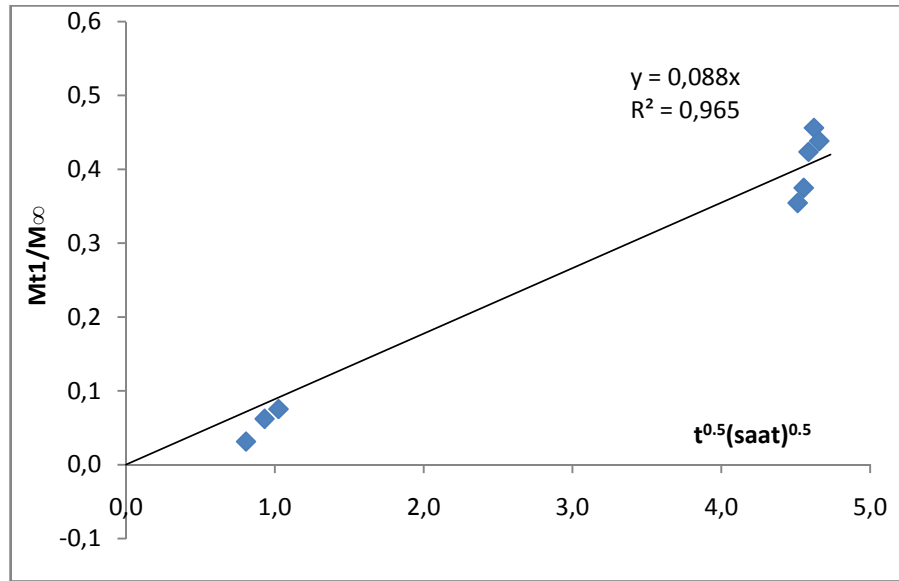
Burada $y = -0,0499x + 0,0169$ denklemi ve eğimden $k = 0,0499$, $R^2 = 0,952$ bulunur

Tablo 4.17 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$	Mt_1/M_∞	Mt_1/M_∞	$\ln(1-Mt_1/M_\infty)$	Mt_2/M_∞	Mt_2/M_∞	$\ln(1-Mt_2/M_\infty)$
0.00	0.00						
0.20	0.45	0.019			0.035	0.035	
0.45	0.67	0.084	0.084		0.058	0.058	
0.67	0.82	0.103	0.103		0.068	0.068	
0.93	0.97	0.114	0.114		0.081	0.081	
1.17	1.08	0.131	0.131		0.092	0.092	
1.45	1.20	0.146	0.146		0.108	0.108	
1.77	1.33	0.169	0.169		0.120	0.120	
2.13	1.46	0.194			0.131	0.131	
20.33	4.51						
20.73	4.55						
21.02	4.58						
21.40	4.63						
21.77	4.67						
22.37	4.73						
23.67	4.86						
23.98	4.90		0.527				
24.25	4.92		0.562				
24.52	4.95					0.449	
24.72	4.97	0.640	0.640	-1.022		0.477	
25.22	5.02	0.677	0.677	-1.129	0.507		
25.72	5.07	0.724	0.724	-1.217	0.537		
26.25	5.12		0.753	-1.399	0.553		
44.33	6.66		0.795			0.605	-0.928
45.33	6.73	0.887	0.887			0.672	-1.107
46.33	6.81						
47.50	6.89	0.955	0.955	-3.095			
48.52	6.97	0.972	0.972	-3.490	0.727	0.727	-1.299
49.52	7.04		1.000		0.763	0.763	-1.440
50.27	7.09					1.000	

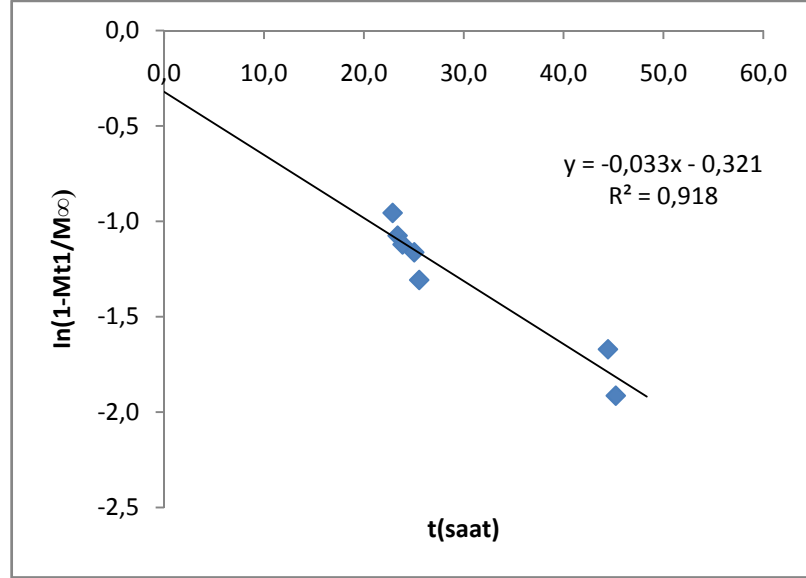


Şekil 4.65 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- M_{t1} grafiği



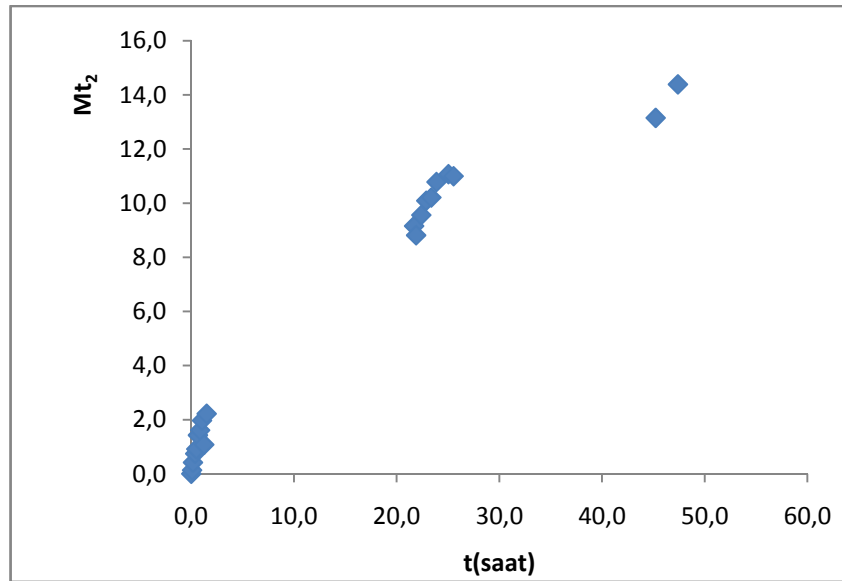
Şekil 4.66 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - M_{t1}/M_{∞} grafiği

Burada $y = 0,0887x$ denklemi ve eğim = $0,0887$ $R^2 = 0,9658$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

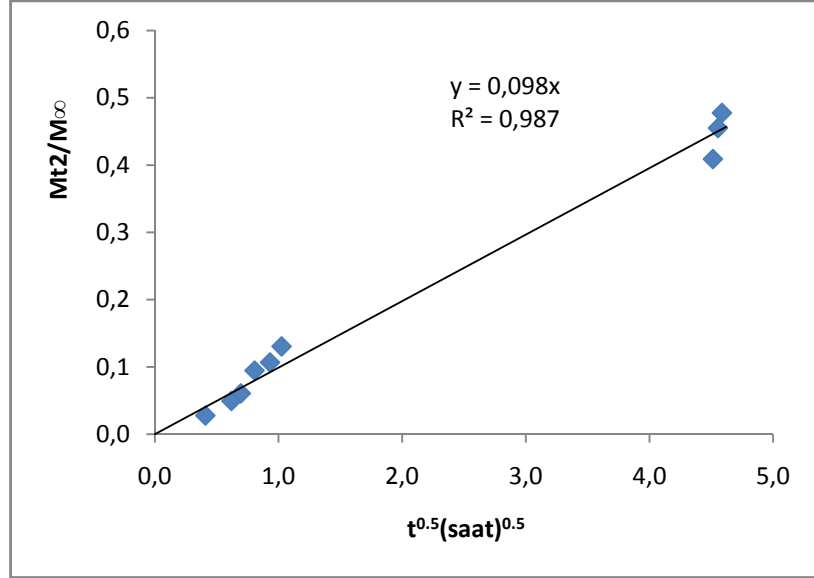


Şekil 4.67 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası t - $\ln(1-Mt_1/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -0,033x - 0,3215$ denklemini ve eğimden $k = 0,033$, $R^2 = 0,9188$ bulunur.

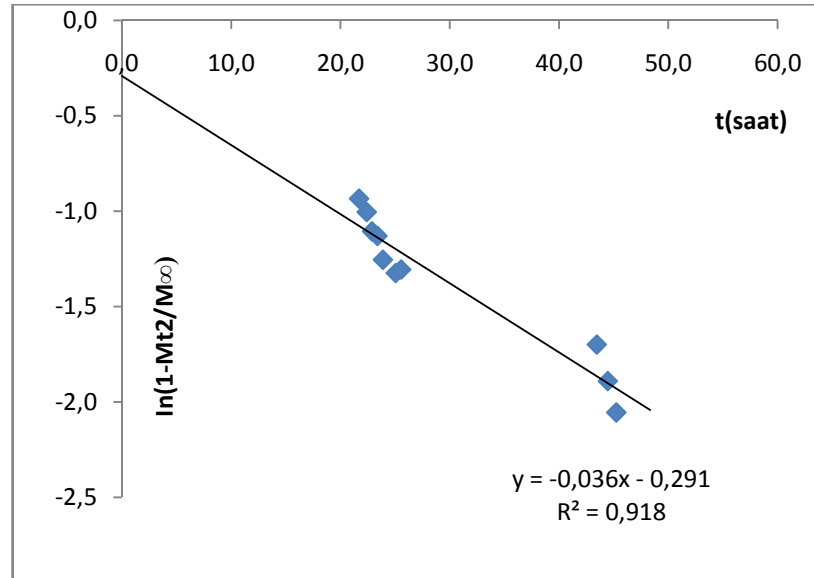


Şekil 4.68 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 toluen + % 50 heptan } karışımına ait toluen komponenti t - Mt_2 grafiği



Şekil 4.69 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 tolüen + % 50 heptan } karışımına ait tolüen komponenti %60 öncesi $t^{0.5} - M_t/M_\infty$ grafiği

Burada $y = 0,0989x$ denklemi ve eğim = 0,0989, $R^2 = 0,9871$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

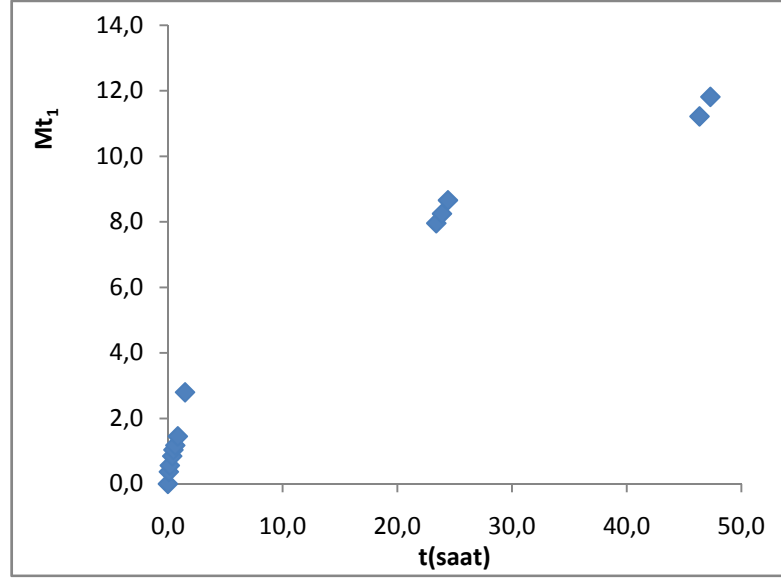


Şekil 4.70 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 50 tolüen + % 50 heptan } karışımına ait tolüen komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - M_t/M_\infty)$ grafiği

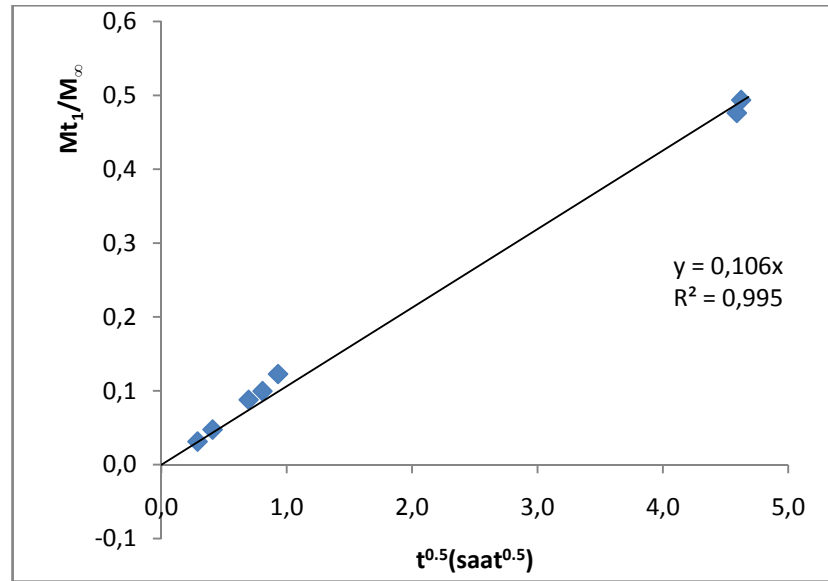
Burada $y = -0,0362x - 0,2911$ denklemi ve eğimden $k = 0,0362$ $R^2 = 0,9188$ bulunur.

Tablo 4.18 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait GC Fick yasası verileri

t (saat)	$t^{0.5}$ (saat ^{0.5})	Mt_1/M_{∞}	Mt_1/M_{∞}	$\ln(1-Mt_1/M_{\infty})$	Mt_2/M_{∞}	Mt_2/M_{∞}	$\ln(1-Mt_2/M_{\infty})$
0.00	0.00						
0.08	0.29	0.031	0.031		0.017	0.017	
0.17	0.41	0.048	0.048				
0.38	0.62				0.054	0.054	
0.48	0.72	0.088	0.088		0.071	0.071	
0.65	0.81	0.100	0.100		0.092	0.092	
0.87	0.93	0.123	0.123		0.112	0.112	
1.05	1.02	0.089	0.089		0.157		
1.27	1.13				0.108		
1.50	1.22	0.237			0.159	0.159	
19.53	4.42						
20.02	4.47						
20.37	4.51						
20.73	4.55						
21.03	4.59		0.476				
21.37	4.62		0.494				
21.72	4.66		0.475				
21.90	4.68						
22.40	4.73		0.610				
22.88	4.78		0.629				
23.38	4.84	0.673	0.668	-1.102	0.699	0.699	-1.200
23.88	4.89	0.698	0.692	-1.179	0.734	0.734	-1.323
25.05	5.00	0.733	0.727	-1.299	0.772	0.772	-1.471
25.55	5.05	0.783	0.777	-1.501	0.776	0.776	-1.495
43.45	6.59	0.807	0.807	-1.644	0.864	0.864	-1.995
44.45	6.67	0.847	0.847	-1.880	0.878	0.878	-2.106
45.23	6.73	0.873	0.873	-2.065	0.905	0.905	-2.349
46.20	6.80						
47.40	6.88	0.949	0.949	-2.984	0.987	0.987	
48.33	6.95	1.000	1.000		1.000	1.000	

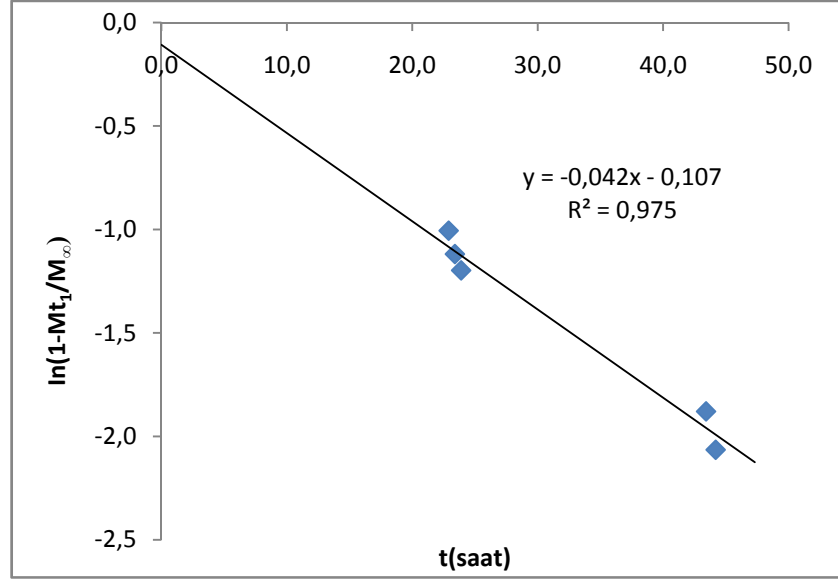


Şekil 4.71 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti t- M_{t1} grafiği



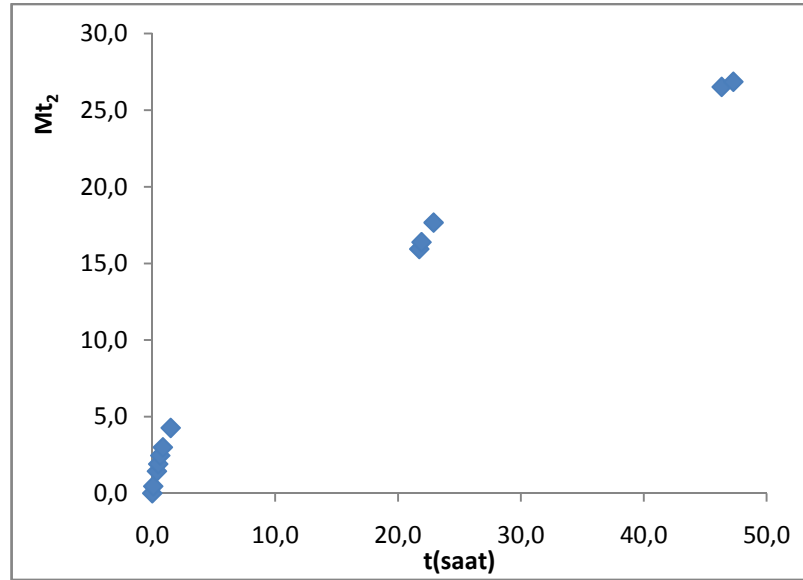
Şekil 4.72 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 öncesi $t^{0.5}$ - M_{t1}/M_{∞} grafiği

Burada $y = 0,106x$ denklemi ve eğim = 0,106 $R^2 = 0,995$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.

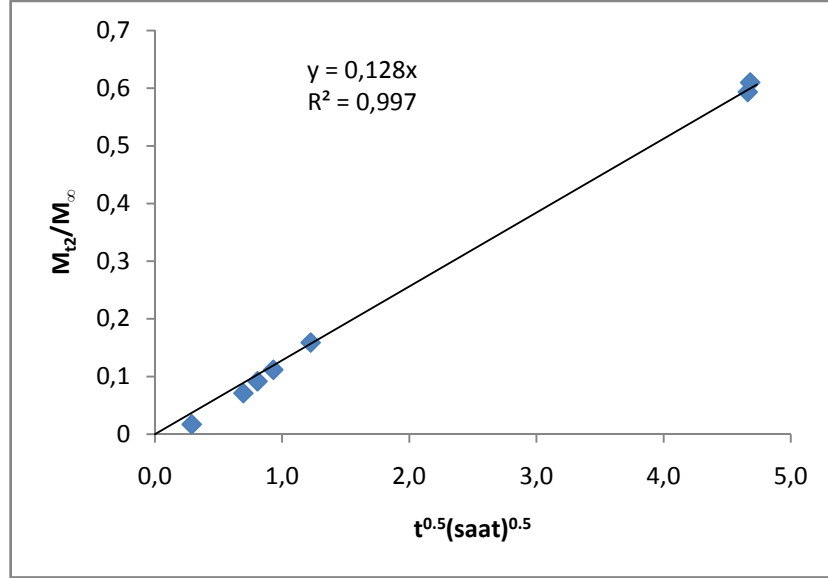


Şekil 4.73 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait heptan komponenti %60 sonrası $t - \ln(1 - Mt_1/M_\infty)$ grafiği

Burada $y = -0,042x - 0,1075$ denklemini ve eğimden $k = 0,042$ $R^2 = 0,975$ bulunur.

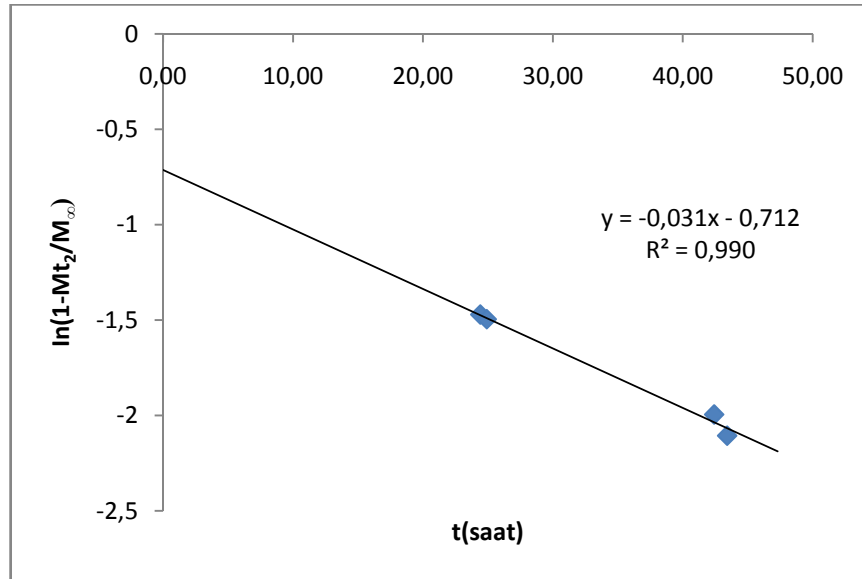


Şekil 4.74 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 toluen + % 28 heptan } karışımına ait toluen komponenti $t - M_{t2}$ grafiği



Şekil 4.75 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli içeren { % 72 tolüen + % 28 heptan } karışımına ait tolüen içeriği %60 öncesi $t^{0.5}$ - M_{t_2}/M_{∞} grafiği

Burada $y = 0,1281x$ denklemi ve eğim = 0,1281 $R^2 = 0,9973$ bulunur. Eğimden difüzyon katsayısı hesaplanır.



Şekil 4.76 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için % 72 tolüen için tolüen içeriği %60 sonrası t - $\ln(1-M_{t_2}/M_{\infty})$ grafiği

Burada $y = -0,0312x - 0,7127$ denklemi ve eğimden $k = -0,0312$ $R^2 = 0,9901$ bulunur.

Tablo 4.19. Tartım ve GC sonuçlarının Fick yasasına uygulanmasına ait değerler

JEL KODU	BAŞLANGIÇ KONS. .	D1 $\times 10^4$	D2 $\times 10^4$	L	K ₁	K ₂
P(VK-ko-DDMA)-1	%20	3.662	4.298	0.4	0.0418	0.039
	%30	4.607	4.607	0.425	0.1905	0.1903
	%50	4.985	3.364	0.45	0.0937	0.0882
	%72	4.871	5.080	0.53	0.1071	0.9525
Ortalama Difüzyon Katsayısı		4.531	4.337			
P(VK-ko-DDMA)-2	%20	43.863	9.500	0.575	1.0445	0.5195
	%30	24.706	8.549	0.55	0.030	0.0499
	%50	3.800	4.712	0.5	0.033	0.0362
	%72	7.418	10.816	0.58	0.042	0.0312
Ortalama Difüzyon Katsayısı		19.946	8.394			

4.6 ŞİŞME KİNETİĞİ

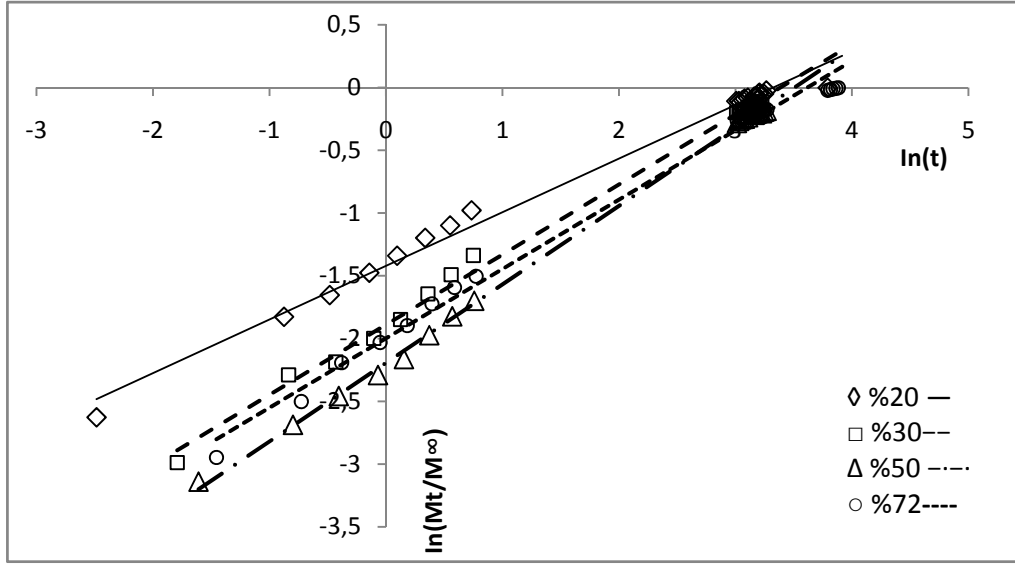
4.6.1 DİFÜZYON MEKANİZMASI

Bölüm (2.5)'te belirtilen difüzyon mekanizmasını bulmak için kullandığımız (2.7) eşitliği burada uygulanmıştır. Burada her bir komponent için eğimden n sabiti ve kesim noktasından da k değeri bulunmuştur. Sonuçlar tablo halinde sunulmuştur. Difüzyon mekanizması hız modeli saf toluen ile çeşitli oranlardaki başlangıç konsantrasyonuna sahip karışımların tartım verilerine ve GC analizi sonuçlarına uygulanmıştır.

Bulunan n sabiti değerleri bize difüzyon mekanizmasını belirlemektedir

Tablo.4.20 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği verileri

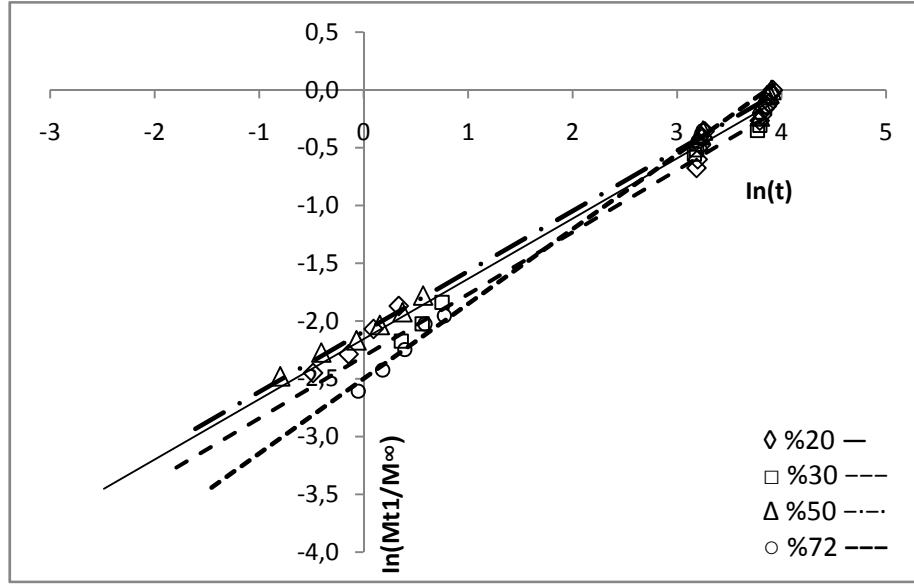
Tartım	%20	%30	%50	%72
$\ln(t)$	$\ln(M_t/M_\infty)$	$\ln(M_t/M_\infty)$	$\ln(M_t/M_\infty)$	$\ln(M_t/M_\infty)$
-2.485	-2.627	-2.988	-3.139	-2.947
-0.875	-1.827	-2.289	-2.686	-2.501
-0.483	-1.654	-2.186	-2.457	-2.192
-0.143	-1.476	-1.999	-2.290	-2.031
0.095	-1.340	-1.848	-2.162	-1.897
0.336	-1.197	-1.643	-1.973	-1.723
0.550	-1.099	-1.491	-1.822	-1.593
0.734	-0.978	-1.337	-1.699	-1.504
3.006	-0.108	-0.200	-0.282	-0.262
3.029	-0.107	-0.200	-0.265	-0.239
3.043	-0.117	-0.189	-0.253	-0.237
3.060	-0.100	-0.178	-0.250	-0.234
3.077	-0.089	-0.176	-0.247	-0.232
3.105	-0.081	-0.159	-0.236	-0.226
3.161	-0.072	-0.154	-0.216	-0.198
3.175	-0.072	-0.147	-0.209	-0.205
3.186	-0.068	-0.123	-0.204	-0.203
3.197	-0.049	-0.135	-0.198	-0.193
3.205	-0.041	-0.132	-0.192	-0.186
3.225	-0.056	-0.131	-0.204	-0.188
3.245	-0.050	-0.118	-0.192	-0.179
3.264	-0.024	-0.113	-0.184	-0.176
3.791	-0.001			-0.022
3.813				-0.016
3.835				-0.010
3.860				-0.006
3.881				-0.002



Şekil 4.77 (VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği grafiği

Tablo.4.21 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan difüzyon kinetiği verileri

	%20	%30	%50	%72
ln(t)	ln(Mt ₁ /M _∞)	ln(Mt ₁ /M _∞)	ln(Mt ₁ /M _∞)	ln(Mt ₁ /M _∞)
-2.48				
-0.88			-2.479	
-0.48	-2.450		-2.273	
-0.14	-2.287		-2.167	-2.607
0.10	-2.069		-2.034	-2.424
0.34	-1.872	-2.173	-1.924	-2.247
0.55		-2.024	-1.780	-2.025
0.73		-1.838		-1.954
3.19	-0.675			
3.20	-0.600			-0.445
3.20		-0.556	-0.446	
3.22	-0.478	-0.519	-0.391	-0.397
3.24	-0.412		-0.351	-0.352
3.26	-0.357			
3.79	-0.266	-0.352	-0.229	
3.81	-0.216	-0.307	-0.120	
3.83	-0.163			
3.86	-0.139		-0.046	
3.88	-0.111		-0.031	
3.90	-0.030		0.000	-0.024
3.92	0.000			



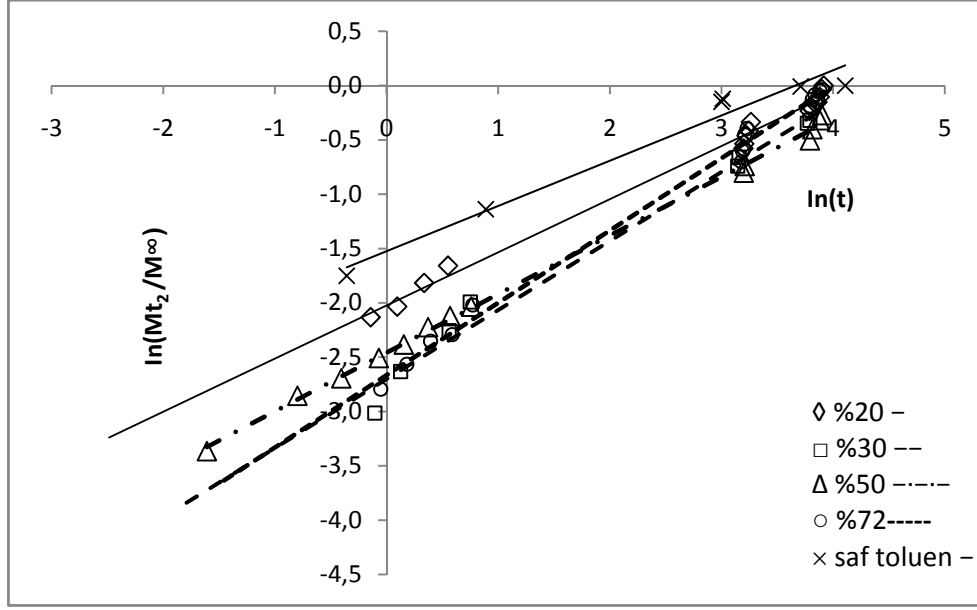
Şekil.4.78 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan difüzyon kinetiği grafiği

Tablo.4.22 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli saf toluen Fick yasası verileri

$\ln(t)$	$\ln(M_t/M_\infty)$
-0.356	-1.7503
0.889	-1.1375
2.999	-0.1484
3.010	-0.1202
3.728	-0.0069
4.107	0

Tablo.4.23 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği verileri

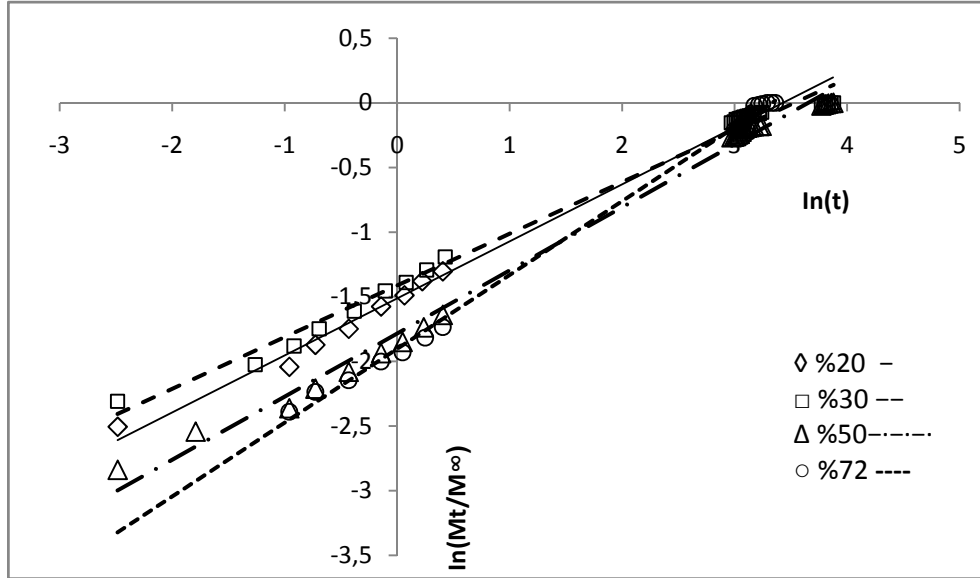
	%20	%30	%50	%72
ln(t)	ln(Mt ₂ /M _∞)	ln(Mt ₂ /M _∞)	ln(Mt ₂ /M _∞)	ln(Mt ₂ /M _∞)
-2.48			-3.365	
-0.88			-2.855	
-0.48			-2.695	
-0.14	-2.133	-3.015	-2.507	-2.795
0.10	-2.035	-2.633	-2.383	-2.565
0.34	-1.817		-2.223	-2.353
0.55	-1.658	-2.257	-2.121	-2.293
0.73		-1.992	-2.034	-2.020
3.16				
3.17				-0.721
3.19		-0.741		-0.603
3.20	-0.579	-0.660	-0.801	-0.582
3.20	-0.536		-0.739	-0.453
3.22	-0.461			-0.395
3.24	-0.415			
3.26	-0.336			
3.79	-0.233	-0.346	-0.503	-0.186
3.81	-0.212	-0.320	-0.401	-0.125
3.83	-0.158			-0.083
3.86	-0.152			-0.108
3.88	-0.104		-0.319	-0.048
3.90	-0.034		-0.272	-0.038
3.92	0.000			



Şekil.4.79 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği grafiği

Tablo 4.24 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği verileri

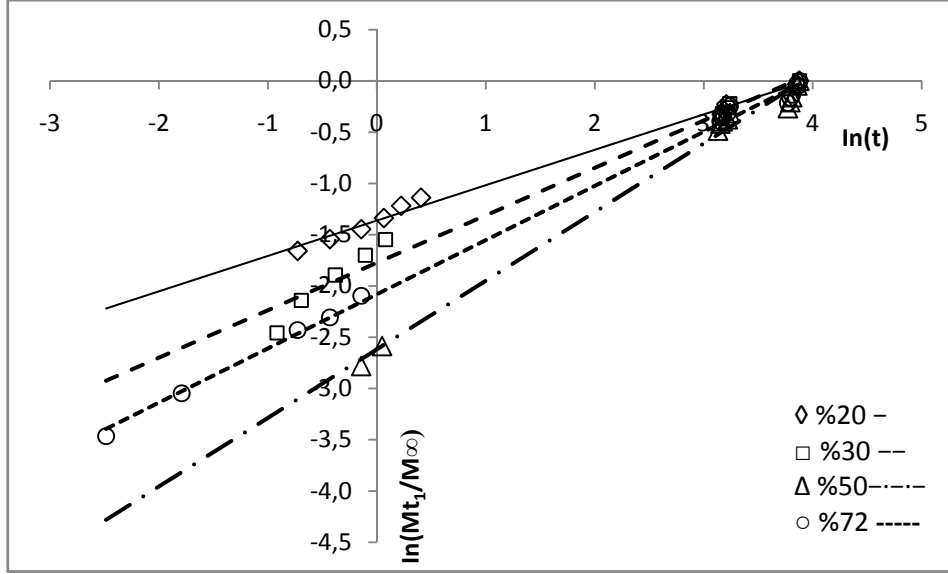
Tartım	%20	%30	%50	%72
$\ln(t)$	$\ln(M_t/M_\infty)$	$\ln(M_t/M_\infty)$	$\ln(M_t/M_\infty)$	$\ln(M_t/M_\infty)$
-2.48	-2.506	-2.308	-2.838	
-1.79		-2.025	-2.543	
-0.96	-2.042	-1.881	-2.362	-2.389
-0.73	-1.872	-1.748	-2.210	-2.235
-0.43	-1.748	-1.611	-2.080	-2.146
-0.14	-1.575	-1.455	-1.935	-2.001
0.06	-1.489	-1.389	-1.849	-1.930
0.22	-1.379	-1.293	-1.736	-1.816
0.41	-1.303	-1.192	-1.640	-1.734
2.97		-0.154	-0.267	
2.99		-0.147	-0.261	
3.01	-0.210	-0.129	-0.257	
3.03	-0.197	-0.127	-0.246	
3.04	-0.184	-0.121	-0.240	
3.06	-0.182	-0.119	-0.223	
3.07	-0.170	-0.113	-0.207	
3.08	-0.142	-0.110	-0.201	
3.10	-0.130	-0.103	-0.193	
3.12	-0.094	-0.100	-0.188	
3.14	-0.082	-0.097	-0.183	-0.211
3.17		-0.091	-0.181	-0.208
3.19		-0.082	-0.180	-0.197
3.21		-0.073	-0.178	-0.191
3.77		-0.020	-0.021	-0.022
3.79		-0.011	-0.014	-0.015
3.81		-0.007	-0.011	-0.008
3.83		-0.003	-0.006	0.000



Şekil 4.80 (VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımların tartım difüzyon kinetiği

Tablo 4.25 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımların heptan difüzyon kinetiği verileri

	20%	30%	50%	72%
ln(t)	ln(Mt ₁ /M _∞)	ln(Mt ₁ /M _∞)	ln(Mt ₁ /M _∞)	ln(Mt ₁ /M _∞)
-2.48				-3.465
-1.79				-3.046
-0.96		-2.458		
-0.73	-1.659	-2.142		-2.430
-0.43	-1.544	-1.894		-2.308
-0.14	-1.448	-1.701	-2.781	-2.097
0.06	-1.339	-1.548	-2.586	
0.22	-1.219			
0.41	-1.139			
3.12			-0.486	
3.14		-0.365	-0.418	-0.395
3.17	-0.326	-0.319	-0.395	-0.359
3.19	-0.290	-0.262	-0.375	-0.311
3.21	-0.230	-0.223	-0.315	-0.245
3.77			-0.267	-0.215
3.79			-0.208	-0.166
3.81			-0.160	-0.136
3.86	-0.033	-0.046	-0.046	-0.052



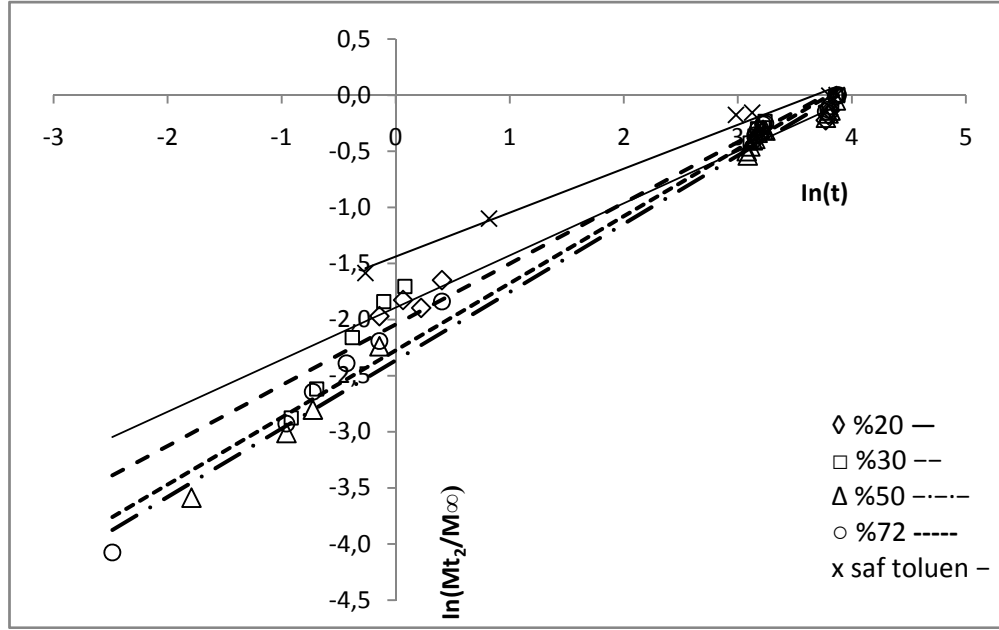
Şekil 4.81 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan difüzyon kinetiği grafiği

Tablo.4.26 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli saf toluen Fick yasası verileri

$\ln(t)$	$\ln(Mt_2/M_{\infty})$
-0.266	-1.585
0.818	-1.101
2.984	-0.177
3.125	-0.157
3.801	-0.006
3.866	0.000

Tablo 4.27 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği verileri

	%20	%30	%50	%72
ln(t)	ln(Mt ₂ /M _∞)	ln(Mt ₂ /M _∞)	ln(Mt ₂ /M _∞)	ln(Mt ₂ /M _∞)
-2.48				-4.075
-1.79			-3.586	
-0.96		-2.876	-3.010	-2.928
-0.73		-2.618	-2.802	-2.644
-0.43		-2.161		-2.389
-0.14	-1.970	-1.839	-2.237	-2.191
0.06	-1.826	-1.705		
0.22	-1.896			
0.41	-1.649			-1.840
3.07			-0.499	
3.08			-0.537	
3.10		-0.427	-0.456	
3.12			-0.402	
3.14		-0.363	-0.390	-0.358
3.17	-0.389	-0.299	-0.336	-0.310
3.19	-0.354	-0.291	-0.309	-0.261
3.21	-0.334	-0.234	-0.316	-0.254
3.77	-0.225		-0.202	-0.146
3.79	-0.176		-0.164	-0.130
3.81	-0.135		-0.137	-0.100
3.86		-0.008	-0.047	-0.013



Şekil 4.82 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen difüzyon kinetiği

Tablo.4.28 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda difüzyon kinetiği değerleri

Başlangıç Kons.	P(VK-ko-DDMA)-1	n	k	R ²
% 20	Tartım	0.427	0.242	0.992
	Heptan	0.521	0.116	0.990
	Toluen	0.498	0.128	0.991
% 30	Tartım	0.558	0.151	0.997
	Heptan	0.537	0.100	0.994
	Toluen	0.635	0.067	0.984
%50	Tartım	0.625	0.112	0.999
	Heptan	0.522	0.123	0.997
	Toluen	0.539	0.086	0.998
%72	Tartım	0.552	0.136	0.992
	Heptan	0.647	0.082	0.997
	Toluen	0.665	0.070	0.994
	Saf Toluen	0.416	0.218	0.970

Tablo 4.29 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli çeşitli oranlardaki karışımlarda difüzyon kinetiği değerleri

Başlangıç Kons.	P(VK-ko-DDMA)-2	n	k	R ²
% 20	Tartım	0.441	0.220	0.997
	Heptan	0.345	0.256	0.995
	Toluen	0.464	0.151	0.994
% 30	Tartım	0.399	0.244	0.988
	Heptan	0.462	0.170	0.985
	Toluen	0.541	0.130	0.974
%50	Tartım	0.488	0.168	0.992
	Heptan	0.669	0.073	0.989
	Toluen	0.608	0.094	0.993
%72	Tartım	0.509	0.149	0.997
	Heptan	0.528	0.131	0.997
	Toluen	0.598	0.107	0.995
	Saf Toluen	0.458	0.194	0.970

4.6.2 Weber-Morris Gözenek İçi Difüzyon Hızı

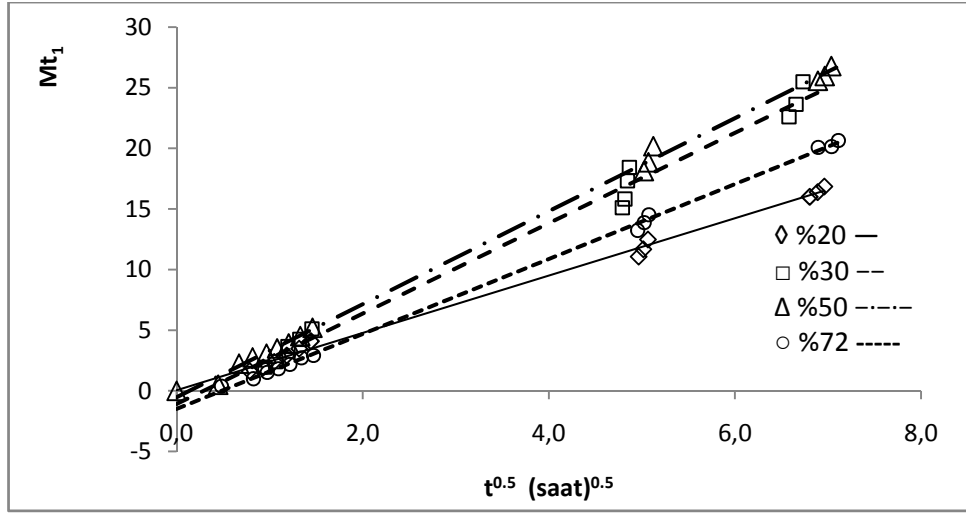
Bölüm 3.3.5'deki (3.5) eşitliği kullanılarak $t^{0.5}$ verileri ile M_t , birim jel başına absorblanan jel miktarı arasında çizilen grafikten hız sabiti k_p değerleri hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda her iki tip jel için de heptan ve toluen bileşenlerine ait Weber –Morris difüzyon hız sabiti değerleri bulunmuştur. Burada farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip bileşenler için GC deneysel verileri kullanılmıştır. Ayrıca saf toluen için de tartım verileri kullanılmıştır.

Tablo.4.30 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için Weber-Morris difüzyon hızı verileri

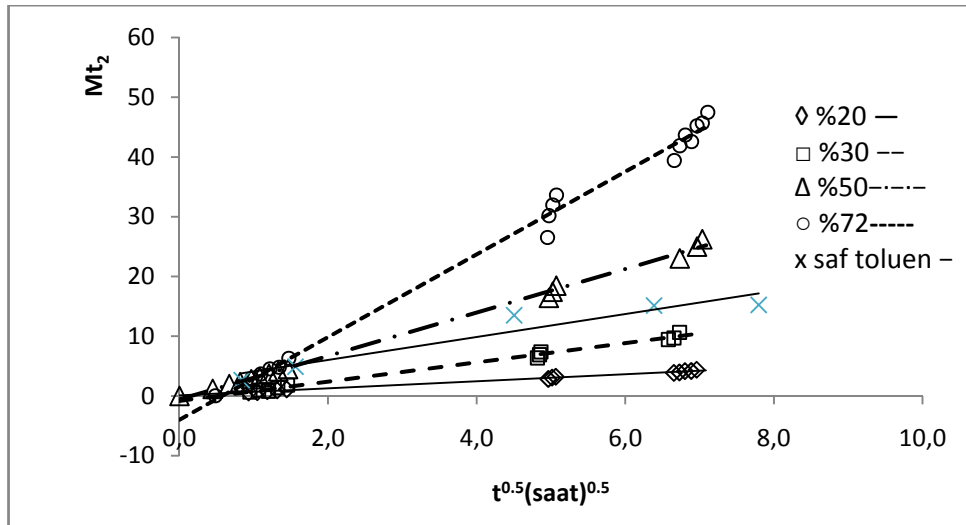
	%20	%30	%50	%72		%20	%30	%50	%72
$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	Mt ₁	Mt ₁	Mt ₁	Mt ₁	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	Mt ₂	Mt ₂	Mt ₂	Mt ₂
0.00			0.000		0.00			0.000	
0.29			0.506	0.389	0.29			1.188	0.024
0.65			2.246		0.65			1.979	
0.79	1.626		2.759	0.999	0.79			2.322	1.624
0.93	1.913	1.957	3.067	1.523	0.93	0.575	0.655	2.801	2.900
1.05	2.380	2.406	3.504	1.829	1.05	0.635	0.961	3.171	3.650
1.18	2.904	3.657	3.913	2.182	1.18	0.789	0.795	3.721	4.514
1.32	3.477	4.244	4.519	2.724	1.32	0.925	1.399	4.120	4.793
1.44	4.090	5.112	5.202	2.925	1.44	1.095	1.822	4.496	6.295
4.89		15.104			4.89				
4.92		15.823			4.92		6.367		
4.94		17.318		13.237	4.94		6.910		26.515
4.96	11.067	18.425			4.96	2.842	7.382	16.407	30.176
5.01	11.675		18.124	13.879	5.01	3.065		17.436	31.959
5.06	12.479		18.851	14.527	5.06	3.208		18.453	33.622
5.11			20.177		5.11				
6.65		22.600			6.65	3.849	9.454		39.405
6.73		23.627			6.73	3.931	9.701	23.015	41.884
6.80	16.00258	25.489			6.80	4.149	10.639		43.671
6.89	16.38648		25.573	20.078	6.89	4.172			42.574
6.96	16.85313		25.969		6.96	4.376		24.992	45.221
7.03			26.786	20.149	7.03			26.228	45.686
7.09				20.646	7.09				47.471

Tablo.4.31 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda saf toluen için Weber-Morris difüzyon hızı verileri

$t^{0.5}$ (saat)	Mt ₂ (g/g)
0.07	1.315
0.84	2.645
1.56	4.883
4.50	13.504
6.39	15.126
7.80	15.230



Şekil.4.83 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan için Weber-Morris difüzyon hızı grafiği



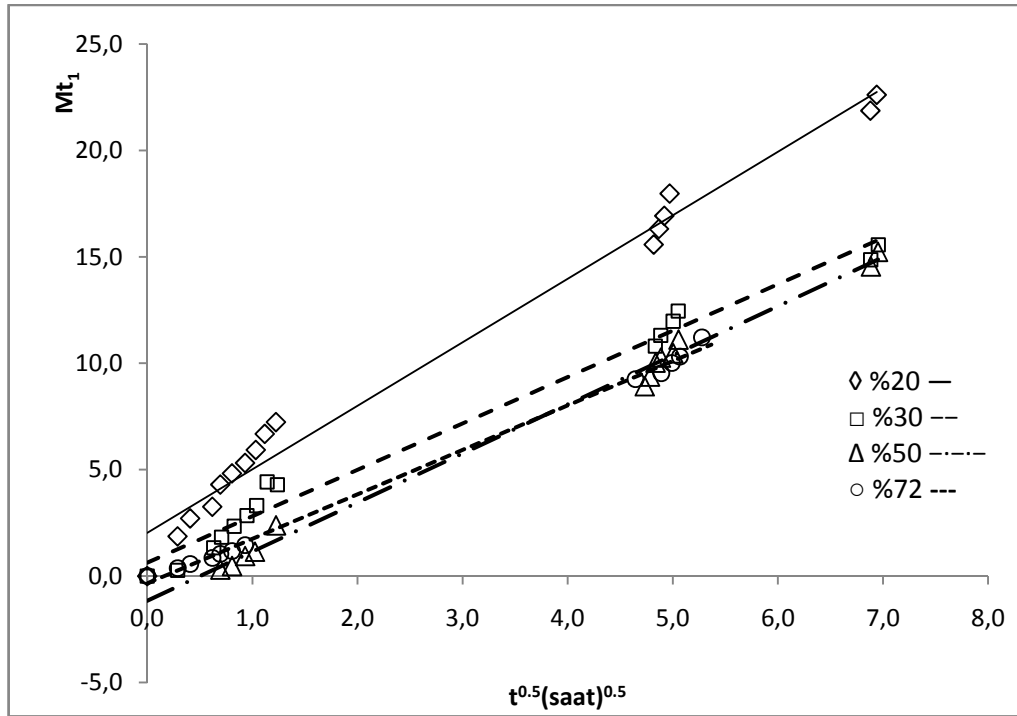
Şekil.4.84 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen için Weber-Morris difüzyon hızı grafiği

Tablo.4.32 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için Weber-Morris difüzyon hızı verileri

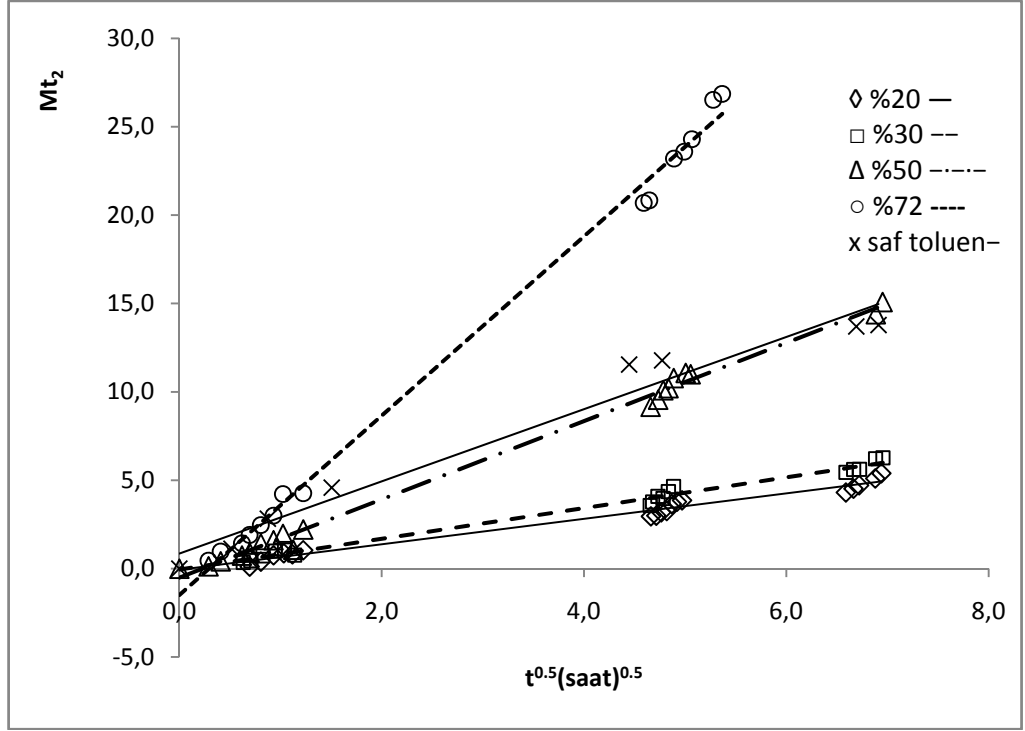
	%20	%30	%50	%72		%20	%30	%50	%72
$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	Mt ₁	Mt ₁	Mt ₁	Mt ₁	$t^{0.5}$ (saat) ^{0.5}	Mt ₂	Mt ₂	Mt ₁	Mt ₂
0.29	1.8681	0.268		0.369	0.29			0.135	0.456
0.41	2.7122			0.561	0.41			0.418	0.972
0.62	3.2601	1.332		0.847	0.62		0.353	0.743	1.437
0.70	4.3026	1.827	0.308	1.040	0.70	0.111	0.457	0.915	1.909
0.81	4.8271	2.342	0.477	1.175	0.81	0.396	0.722	1.426	2.463
0.93	5.317	2.840	0.943	1.451	0.93	0.752	0.996	1.610	3.001
1.03	5.930	3.310	1.147		1.03	0.868	1.140	1.968	4.226
1.12	6.683	4.424			1.12	0.809	0.770	1.078	
1.22	7.238	4.292	2.384		1.22	1.036		2.219	4.265
4.64					4.64		3.570	9.157	
4.66					4.66	2.958	3.769		
4.72			8.923		4.72	2.995	4.090	9.560	
4.76			9.375		4.76	3.186	3.968	10.092	
4.82	15.579	10.806	10.033		4.82	3.253	4.358	10.210	
4.87	16.317	11.310	10.268		4.87	3.655	4.646	10.782	
4.92	16.928	11.975	10.470		4.92	3.785		11.071	20.684
4.97	17.974	12.453	11.113	9.248	4.97	3.864		10.998	20.834
6.59				9.530	6.59	4.309	5.443		23.199
6.66				10.009	6.66	4.522	5.609		23.583
6.72				10.314	6.72	4.714	5.619		24.29
6.88	21.870	14.863	14.546	11.215	6.88	5.101	6.216	14.392	26.514
6.94	22.615	15.565	15.236		6.94	5.394	6.266	15.082	26.853

Tablo.4.33 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda saf toluen için Weber-Morris difüzyon hızı verileri

$t^{0.5}$ (saat)	Mt (g/g)
0.00	0.00
0.52	1.12
0.88	2.82
1.51	4.59
4.45	11.55
4.77	11.78
6.69	13.70
6.91	13.79



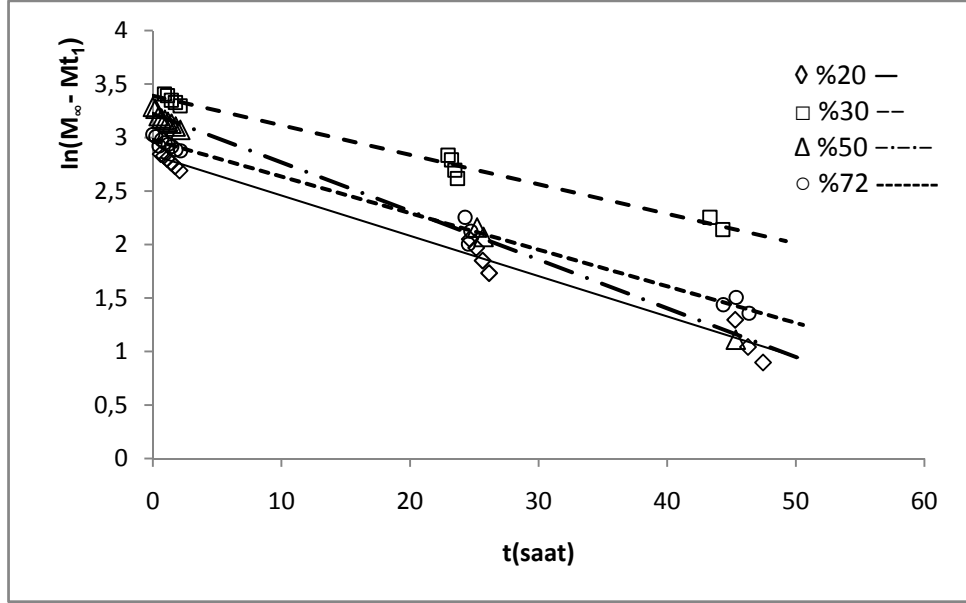
Şekil.4.85 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan için Weber-Morris difüzyon hızı grafiği



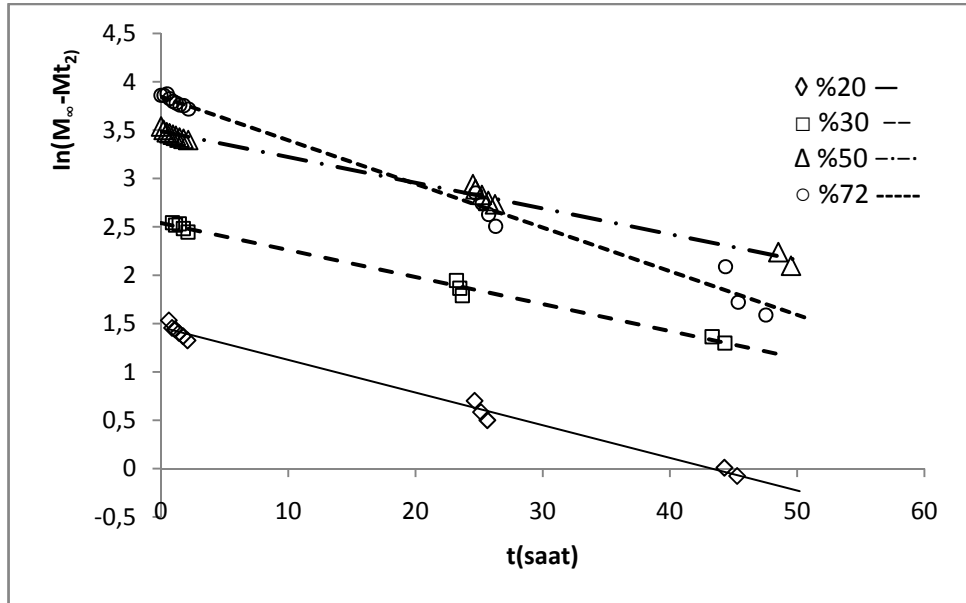
Şekil.4.86 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen için Weber-Morris difüzyon hızı grafiği

Tablo.4.34 Her iki tip jel için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için Weber-Morris difüzyon hızı hesaplanan değerleri

Başlangıç Kons.	P(VK-ko-DDMA)-1	k_p	R^2	Başlangıç Kons.	P(VK-ko-DDMA)-2	k_p	R^2
20%	Heptan	2,366	0,9962	20%	Heptan	0,4226	0,9165
	Toluen	0,5871	0,9942		Toluen	0,0944	0,941
30%	Heptan	3,727	0,9885	30%	Heptan	2,1799	0,9854
	Toluen	1,6091	0,9926		Toluen	0,8679	0,9875
50%	Heptan	3,8535	0,9983	50%	Heptan	2,3056	0,9942
	Toluen	3,6594	0,9967		Toluen	2,214	0,9953
72%	Heptan	3,0905	0,9991	72%	Heptan	1.588	0,9887
	Toluen	6,9214	0,9934		Toluen	3.877	0,9913
	Saf Toluen	2,2856	0,9259		Saf Toluen	2,0506	0,9475



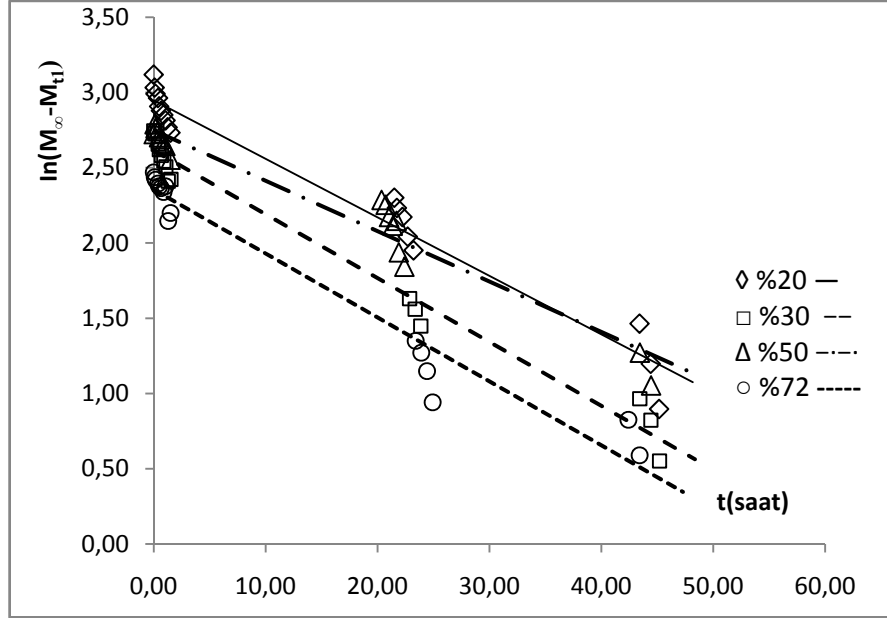
Şekil.4.87 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan 1.dereceden hız modeli grafiği



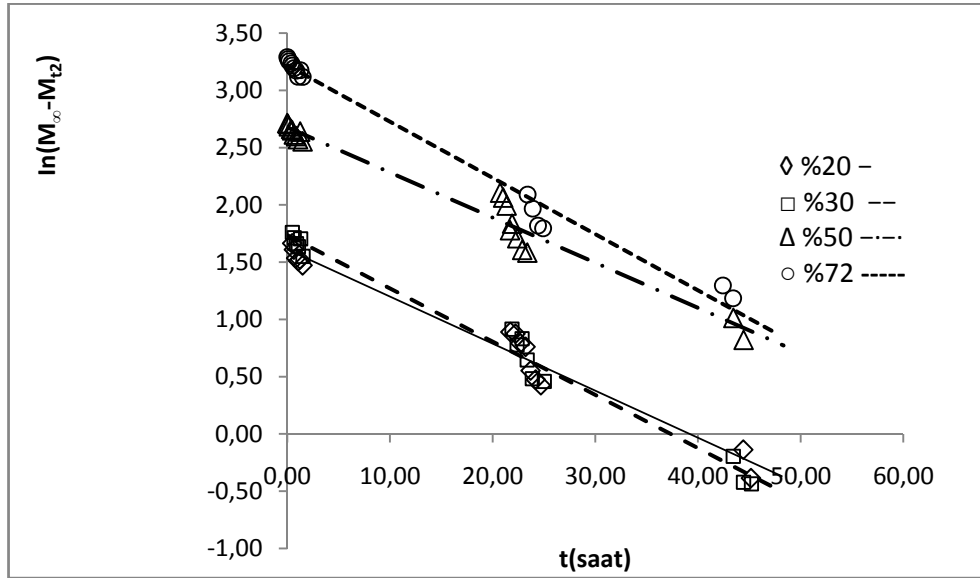
Şekil.4.88 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen 1.dereceden hız modeli grafiği

Tablo 4.36 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli orandaki karışımlarda heptan ve toluen I. dereceden hız modeli verileri

I.dereceden	%20	%30	%50	%72	%20	%30	%50	%72
t (saat)	$\ln(M_{\infty}-M_{t_1})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_1})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_1})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_1})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_2})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_2})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_2})$	$\ln(M_{\infty}-M_{t_2})$
0.00	3.119	2.745	2.724	2.469			2.713	3.290
0.08	3.032	2.728	2.789	2.437			2.704	3.273
0.17	2.991	2.745	2.763	2.420			2.685	3.254
0.38	2.963	2.656	2.743	2.395			2.663	3.235
0.48	2.908	2.620	2.703	2.377	1.664	1.759	2.651	3.217
0.65	2.879	2.582	2.692	2.364	1.609	1.713	2.614	3.194
0.87	2.851	2.544	2.660	2.338	1.535	1.662	2.601	3.172
1.07	2.815	2.506	2.645	2.376	1.510	1.635	2.574	3.119
1.25	2.768	2.411		2.146	1.523	1.704	2.639	3.176
1.50	2.733	2.422	2.553	2.199	1.472	1.551	2.554	3.117
20.30			2.286					
20.67			2.254				2.106	
20.97			2.173				2.064	
21.30			2.115				1.994	
21.50	2.301		2.147				1.779	
21.73	2.233		1.938		0.890	0.915	1.836	
22.23	2.173		1.843		0.875	0.778	1.709	
22.70	2.042	1.630			0.792	0.832	1.607	
23.22	1.951	1.560		1.350	0.761	0.646	1.583	2.090
23.70		1.448		1.271	0.553	0.483		1.967
24.20				1.149	0.476	0.459		1.819
24.70				0.942	0.425			1.795
43.42	1.464	0.965	1.271	0.825		-0.195	1.014	1.296
44.42	1.197	0.823	1.053	0.590	-0.137	-0.421	0.822	1.185
45.17	0.897	0.552			-0.385	-0.435		



Şekil.4.89 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan 1.dereceden hız modeli grafiği



Şekil.4.90 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen 1.dereceden hız modeli grafiği

Tablo 4.37 Her iki tip jel için için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için I. dereceden hız modeli değerleri

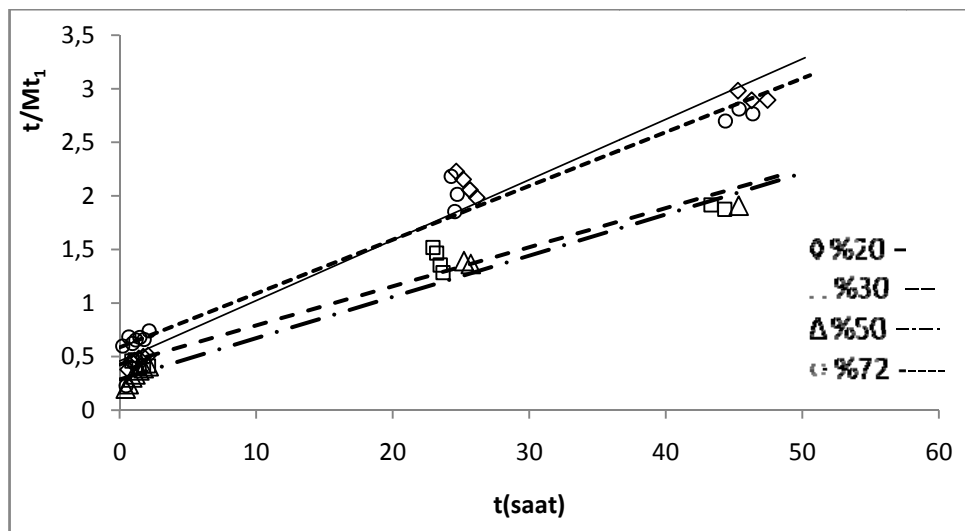
Başlangıç Kons.	P(VK-ko- DDMA)- 1	M_{∞}	k_1	R^2	Başlangıç Kons.	P(VK-ko- DDMA)- 2	M_{∞}	k_1	R^2
20%	Heptan	17,049	0,0377	0,9835	20%	Heptan	19,071	0,0389	0,9615
	Toluen	4,314	0,0388	0,9914		Toluen	5,005	0,0411	0,9684
30%	Heptan	29,689	0,0276	0,9849	30%	Heptan	13,67	0,0424	0,9903
	Toluen	12,68	0,0279	0,9928		Toluen	5,67	0,0465	0,9834
50%	Heptan	25,095	0,0455	0,9954	50%	Heptan	15,617	0,0335	0,9477
	Toluen	32,704	0,0266	0,9902		Toluen	14,54	0,0394	0,9654
72%	Heptan	19,624	0,0342	0,9919	72%	Heptan	11,04	0,0425	0,9569
	Toluen	46,88	0,0451	0,9879		Toluen	26,104	0,0491	0,9852

4.6.4 İkinci Dereceden Hız Modeli

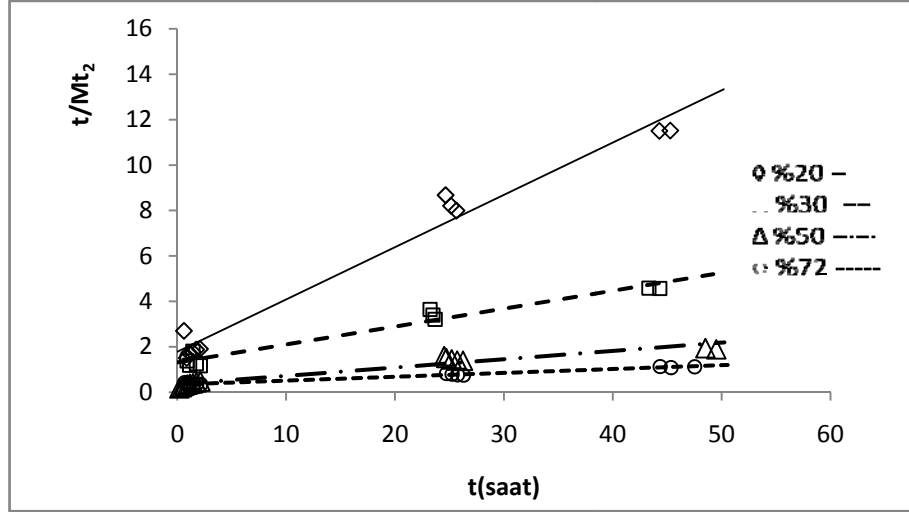
Her iki tip jel için farklı oranlardaki karışımda, sırasıyla M_{11} ve M_{12} ile temsil edilen heptan ve toluen komponentlerinin birim jel başına absorblanan miktarları GC analizinden alınan sonuçlar yardımı ile bulunmuştur. Daha sonra Bölüm 2.5 deki (2.17) eşitliği kullanılarak deneysel verilerin ikinci dereceden hız kinetiğine uyumluluğu irdelenmiştir. Hız sabiti değerleri farklı konsantrasyonlardaki karışımlarda, her bir komponent için bulunmuştur.

Tablo 4.38 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için II.dereceden hız modeli verileri

II.dereceden	%20	%30	%50	%72	%20	%30	%50	%72
t (saat)	t/Mt ₁	t/Mt ₁	t/Mt ₁	t/Mt ₁	t/Mt ₂	t/Mt ₂	t/Mt ₂	t/Mt ₂
0.00								
0.23				0.599			0.168	
0.48			0.200	0.229			0.227	
0.68	0.379		0.242	0.684	2.699		0.287	0.421
0.95	0.453	0.460	0.304	0.624	1.505	1.373	0.333	0.328
1.20	0.462	0.471	0.333	0.656	1.732	1.180	0.368	0.329
1.48	0.482	0.392	0.371	0.680	1.773	1.804	0.390	0.329
1.80	0.499	0.412	0.391	0.661	1.873	1.251	0.429	0.376
2.17	0.509	0.414	0.410	0.741	1.902	1.161	0.474	0.344
24.02		1.519						
24.28		1.467		2.183		3.647		
24.55		1.356		1.855		3.398	1.589	
24.73	2.227	1.285		2.015	8.673	3.208	1.506	0.820
25.25	2.154		1.391		8.204		1.446	0.790
25.75	2.055		1.364		7.994		1.394	0.766
26.30	1.984						1.382	0.747
44.37		1.917		2.699	11.504	4.582		1.126
45.37	2.982	1.876	1.909	2.811	11.517	4.568		1.083
46.37	2.892			2.766				
47.53	2.896							1.116
48.53							1.941	
49.53							1.888	



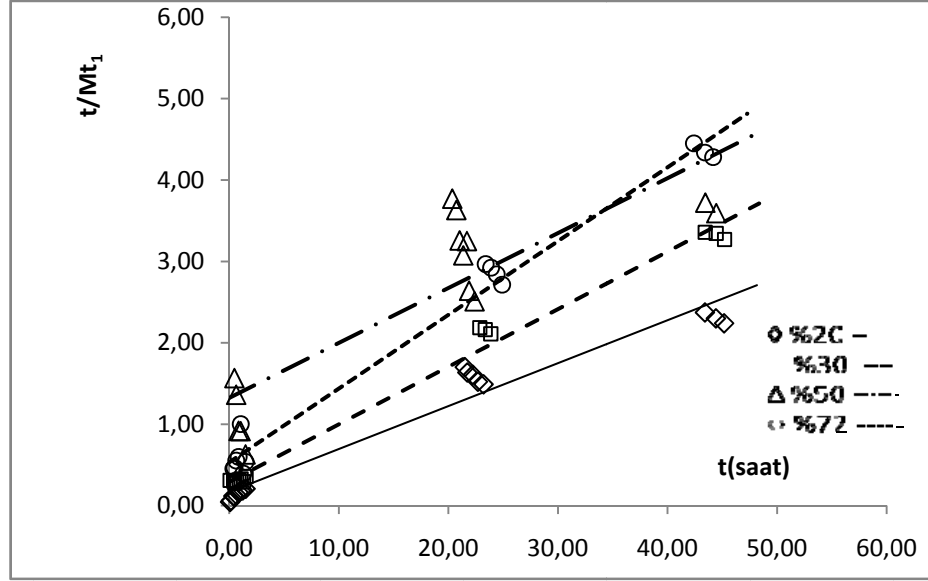
Şekil.4.91 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan II.dereceden hız modeli grafiği



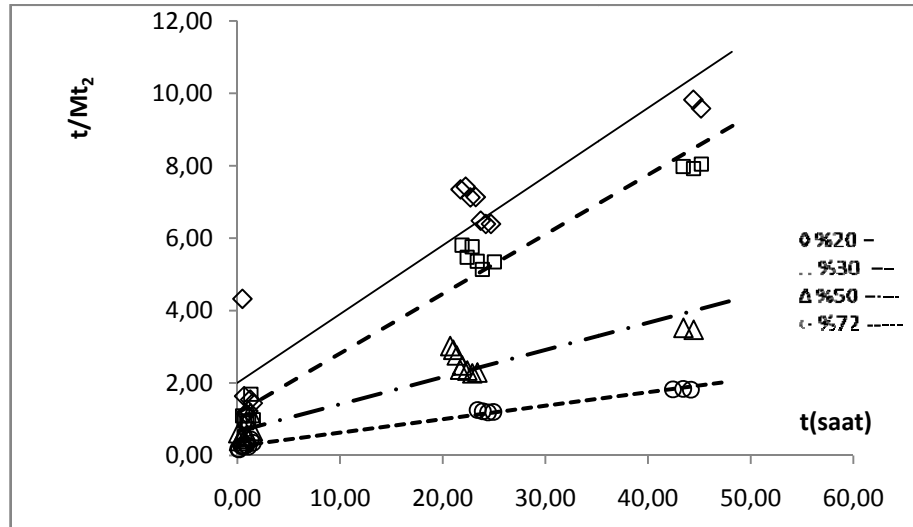
Şekil.4.92 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen II.dereceden hız modeli grafiği

Tablo 4.39 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli heptan ve toluen için II.dereceden hız modeli verileri

II.dereceden	%20	%30	%50	%72	%20	%30	%50	%72
t (saat)	t/Mt1	t/Mt1	t/Mt1	t/Mt1	t/Mt2	t/Mt2	t/Mt2	t/Mt2
0.083	0.044	0.310					0.616	0.182
0.167	0.061						0.399	0.171
0.383	0.117	0.300		0.452			0.515	0.266
0.483	0.112	0.273	1.566	0.465	4.325	1.094	0.528	0.253
0.650	0.134	0.292	1.362	0.553	1.640	0.946	0.456	0.264
0.867	0.163	0.316	0.918	0.597	1.152	0.903	0.538	0.288
1.067	0.179	0.327	0.915	1.001	1.228	0.950	0.533	0.248
1.250	0.187	0.293		0.393	1.543	1.688	1.174	0.443
1.500	0.207	0.357	0.629	0.536	1.446	0.988	0.676	0.351
20.667			3.631				3.021	
21.300			3.074				2.762	
21.500	1.701		3.250				2.369	
21.733	1.635		2.640		7.346	5.805	2.484	
22.233	1.607		2.510		7.421	5.472	2.343	
22.700	1.522	2.186			7.124	5.762	2.267	
23.217	1.490	2.162		2.544	7.135	5.361	2.290	1.079
23.700		2.110		2.514	6.483	5.136		1.053
24.200				2.454	6.392	5.344		1.027
24.700				2.350	6.391			1.044
43.417	2.373	3.356	3.723	2.509		7.979	3.525	1.030
44.417	2.300	3.343	3.593	2.489	9.821	7.920	3.470	1.05
45.167	2.240	3.268		2.489	9.580	8.044		1.057



Şekil.4.93 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan II.dereceden hız modeli grafiği



Şekil.4.94 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için çeşitli oranlardaki karışımlarda toluen II.dereceden hız modeli grafiği

Tablo 4.40 Her iki tip jel için için çeşitli oranlardaki karışımlarda heptan ve toluen için II.dereceden hız modeli değerleri

Başlangıç Kons.	P(VK-ko-DDMA)-1	M_{∞}	k_2	R^2
20%	Heptan	17.73	0.00693	0.974
	Toluen	4.345	0.0297	0.977
30%	Heptan	27.397	0.00311	0.9574
	Toluen	12.6742	0.00474	0.9598
50%	Heptan	26	0.00514	0.9823
	Toluen	27.322	0.00381	0.936
72%	Heptan	19.92	0.00429	0.969
	Toluen	58.82	0.00086	0.986
Başlangıç Kons.	P(VK-ko-DDMA)-2	M_{∞}	k_2	R^2
20%	Heptan	18.94	0.016	0.9582
	Toluen	5.271	0.018	0.8963
30%	Heptan	14.124	0.0172	0.9903
	Toluen	6.086	0.0229	0.9662
50%	Heptan	14.814	0.0344	0.7396
	Toluen	13.333	0.0084	0.904
72%	Heptan	11.03	0.0155	0.9854
	Toluen	26.88	0.0053	0.9891

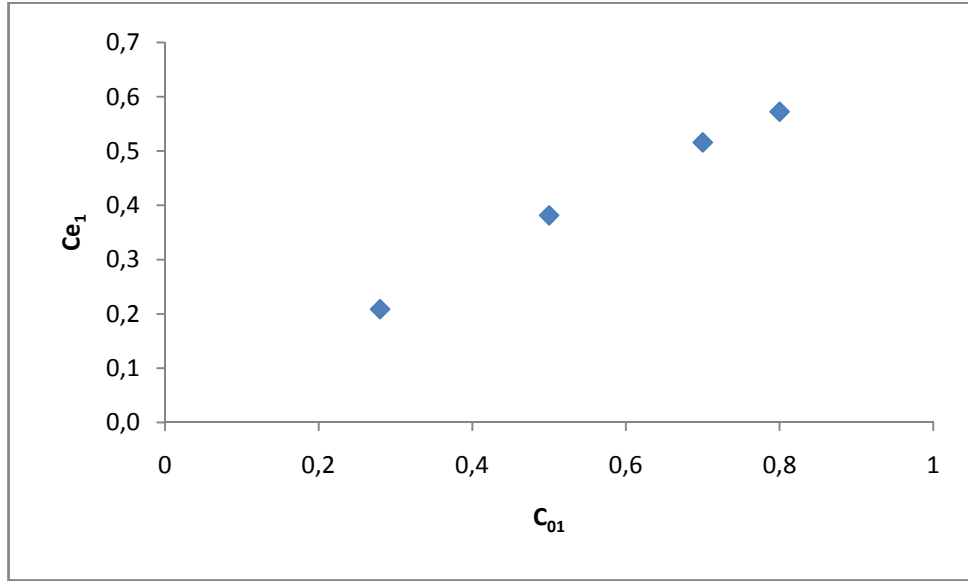
4.7 DENGE KONSANTRASYONLARI

4.7.1 Farklı Başlangıç Konsantrasyonu

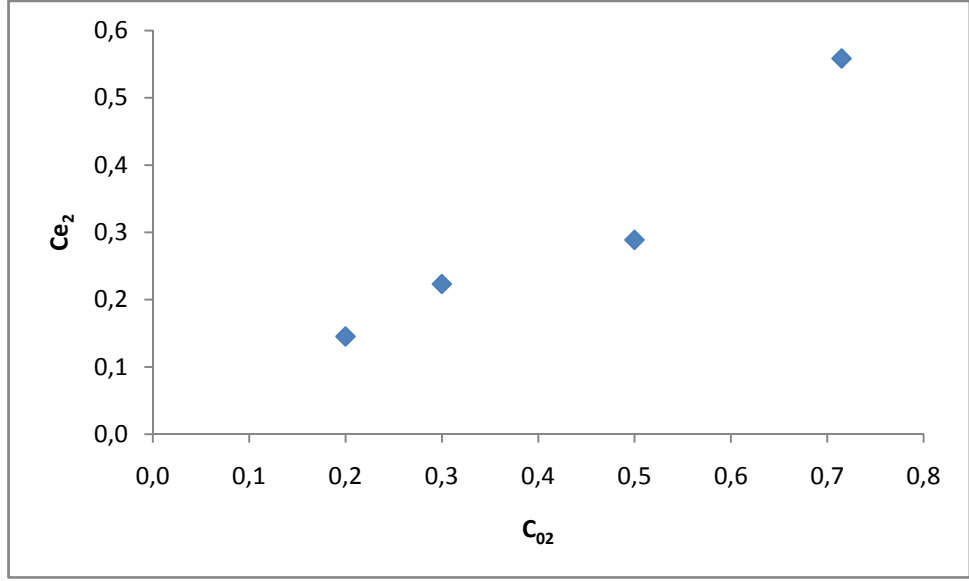
Farklı tip jellerdeki her bir komponent için başlangıç konsantrasyonu ile denge konsantrasyonu arasında grafik çizilmiş ve başlangıç konsantrasyonun denge konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir. Burada toluenin başlangıç konsantrasyonu temel alınmıştır.

Tablo.4.41 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için heptan ve tolunenin başlangıç ve denge konsantrasyonu değerleri

Başlangıç kons.		Denge konsantrasyonu	
C_{01}	C_{02}	C_{e1}	C_{e2}
0.8	0.2	0.573	0.145
0.7	0.3	0.516	0.223
0.5	0.5	0.382	0.289
0.28	0.72	0.209	0.559



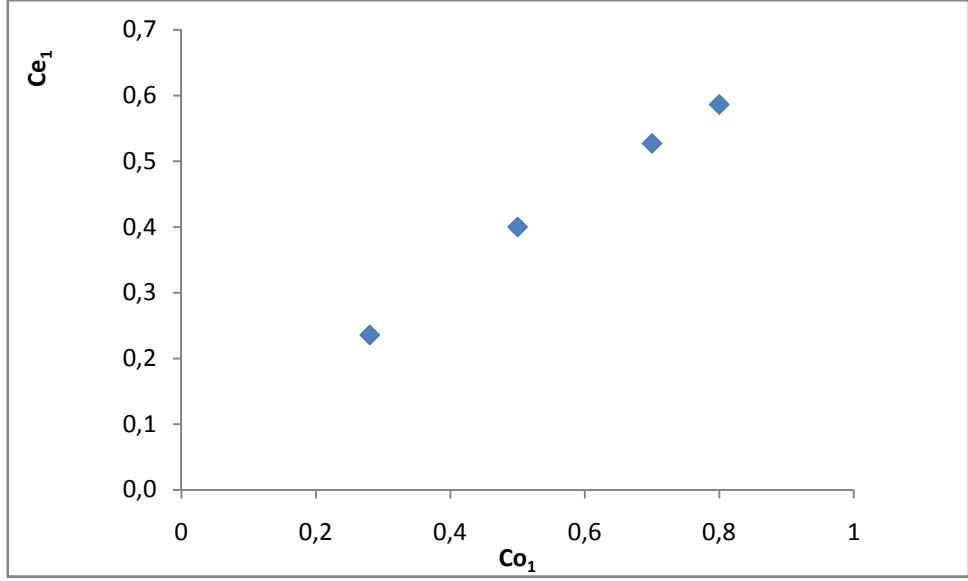
Şekil 4.95 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için heptan başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği



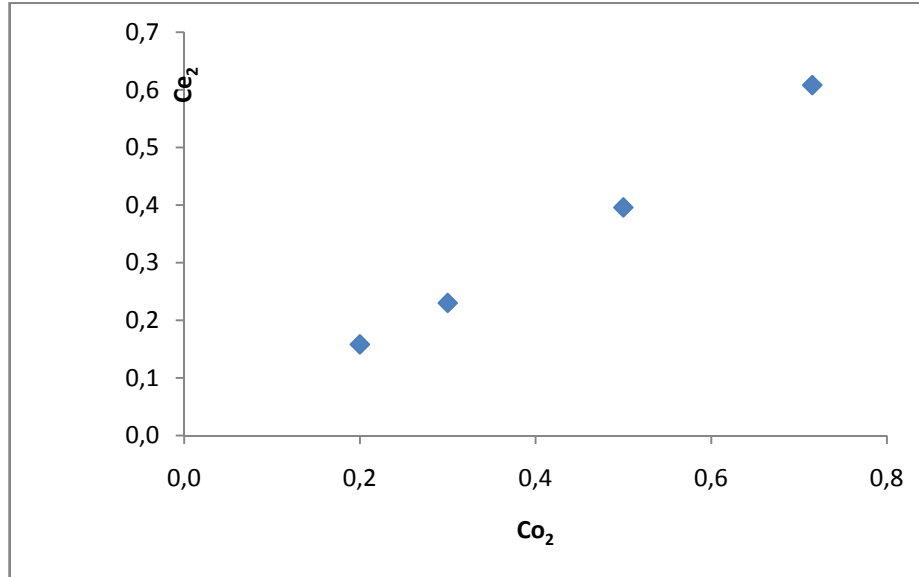
Şekil 4.96 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluen başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği

Tablo.4.42 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için heptan ve toluenin başlangıç ve denge konsantrasyonu değerleri

Başlangıç kons.		Denge konsantrasyonu	
C_{01}	C_{02}	C_{e1}	C_{e2}
0.8	0.2	0.587	0.158
0.7	0.3	0.527	0.230
0.5	0.5	0.400	0.396
0.28	0.72	0.236	0.608



Şekil 4.97 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için heptan başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği



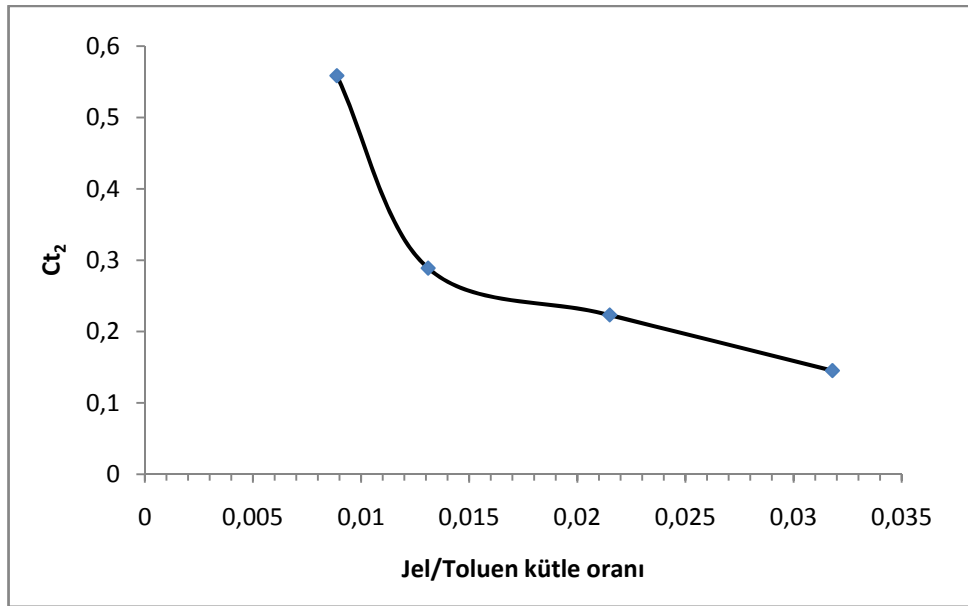
Şekil 4.98 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için toluen başlangıç ve denge konsantrasyonu grafiği

4.7.2 Farklı Jel/Toluen Kütle Oranı

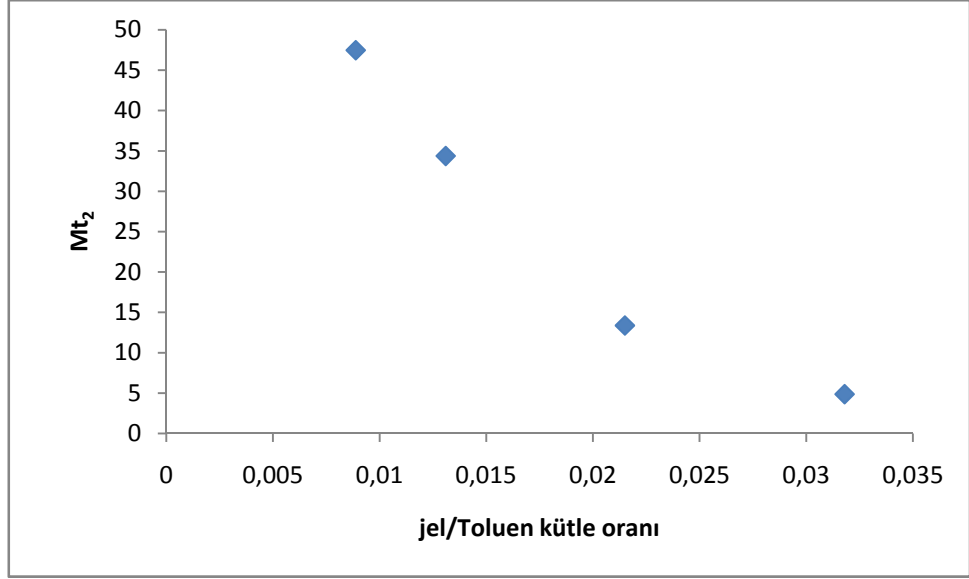
Karışımlar farklı toluen başlangıç konsantrasyonunda hazırlanmış ve bu konsantrasyonlar kuru jelin ağırlığına bölünerek farklı jel/ toluen kütle oranları elde edilmiş ve bu değerler ile toluen denge konsantrasyonu arasında grafik çizilerek optimum jel miktarı bulunmaya çalışılmıştır. Ayrıca toluen başlangıç konsantrasyonu (C_0) ile birim jel başına absorplanan toluen miktarı (Mt_2) arasında da grafik çizimiştir.

Tablo 4.43 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için farklı jel/toluen kütle oranı verileri

Başl.kons	Jel/Toluen	Ct_2	Mt_2
0.20	0.0318	0.1452	4.859
0.30	0.0215	0.2232	13.364
0.50	0.0131	0.2888	34.371
0.72	0.0088	0.5585	47.471



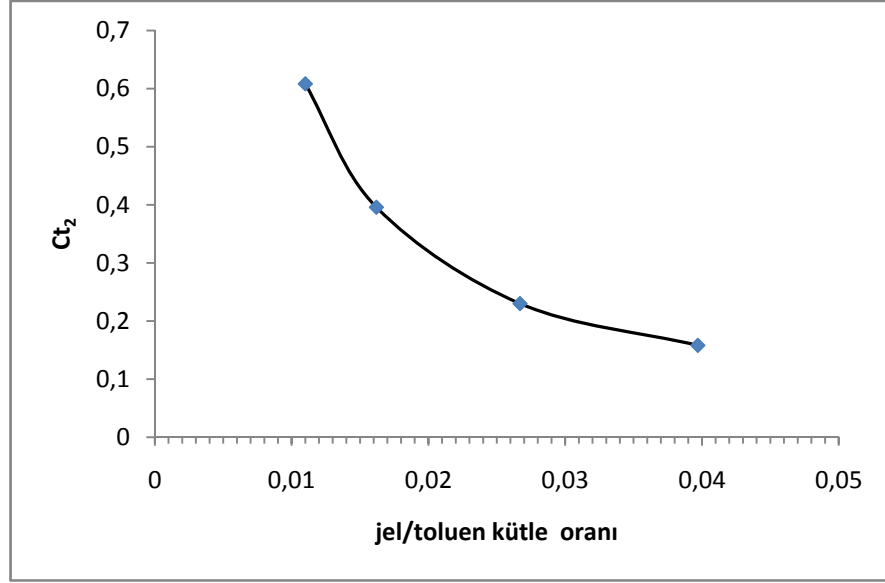
Şekil 4.99 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için farklı jel/toluen oranı grafiği



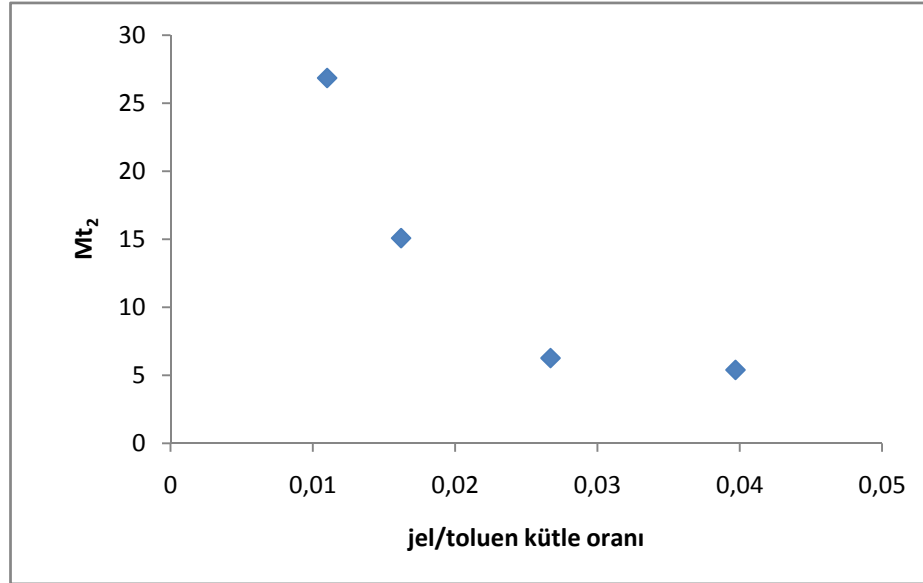
Şekil 4.100 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için birim jel başına absorblanan toluen ile jel/toluen kütle oranı arasındaki ilişki

Tablo 4.44 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için farklı jel/toluen kütle oranı verileri

Başl.kons	Jel/Toluen	Ct ₂	Mt ₂
0.20	0.0397	0.1583	5.394
0.30	0.0267	0.2302	6.266
0.50	0.0162	0.396	15.082
0.72	0.011	0.6083	26.853



Şekil 4.101 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için farklı jel/toluen kütle oranı grafiği



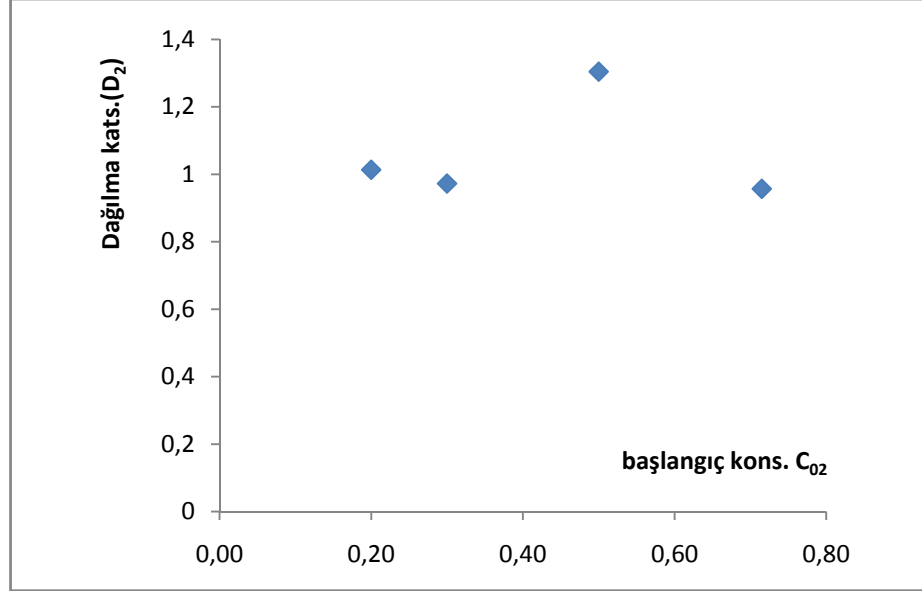
Şekil 4.102 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için birim jel başına absorblanan toluen ile jel/toluen kütle oranı arasındaki ilişki

4.8 AYIRMA ETKİNLİĞİ

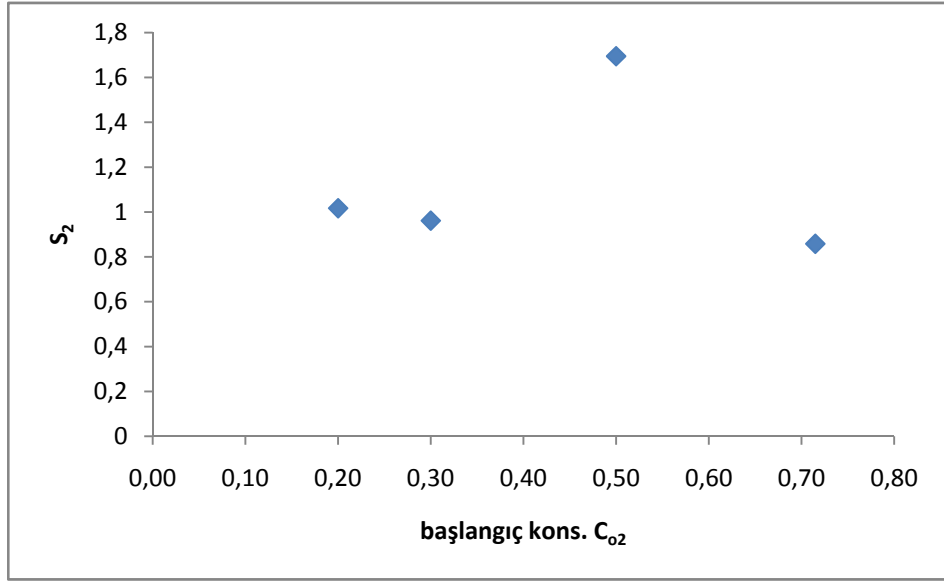
Bölüm (3.3.6)'deki (3.6, 3.7, 3.8) eşitlikleri ile her iki tip jel-çözücü karışımlarına ait dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri komponentler için ayrı ayrı hesaplanmış ve toluen için grafikleri çizilmiştir. Burada D_2 = Toluenin dağılım katsayısı , D_1 = Heptan dağılım katsayısını temsil eder.

Tablo.4.45 Her iki tip jelde toluen ve heptan için dağılım katsayısı ile ayırma faktörü değerleri

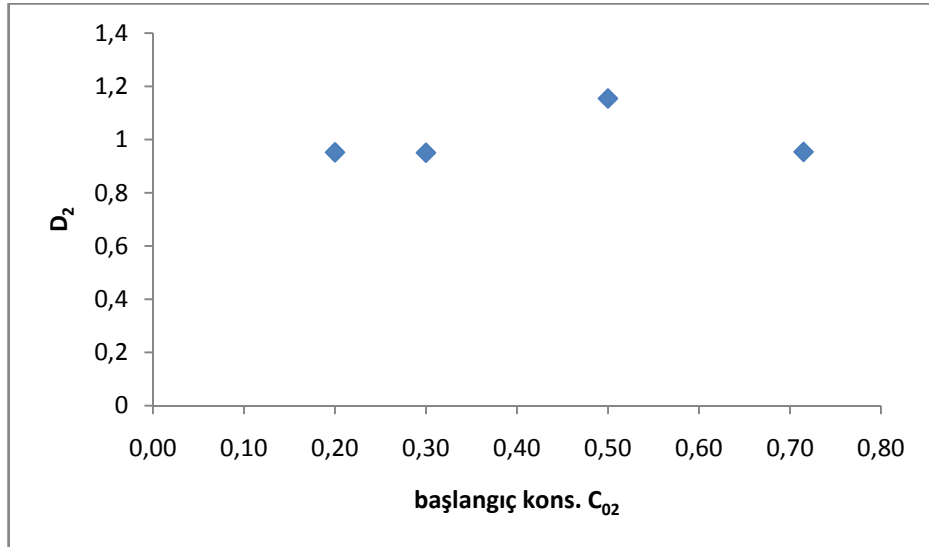
Başlangıç Kons. C_{O_2}	P(VK-ko-DDMA)-1				P(VK-ko-DDMA)-2			
	D_1	D_2	S_1	S_2	D_1	D_2	S_1	S_2
0.20	0.997	1.014	0.983	1.017	1.012	0.952	1.063	0.941
0.30	1.012	0.973	1.040	0.962	1.021	0.950	1.075	0.930
0.50	0.770	1.304	0.590	1.695	0.883	1.155	0.765	1.308
0.72	1.115	0.957	1.165	0.858	1.124	0.954	1.178	0.849



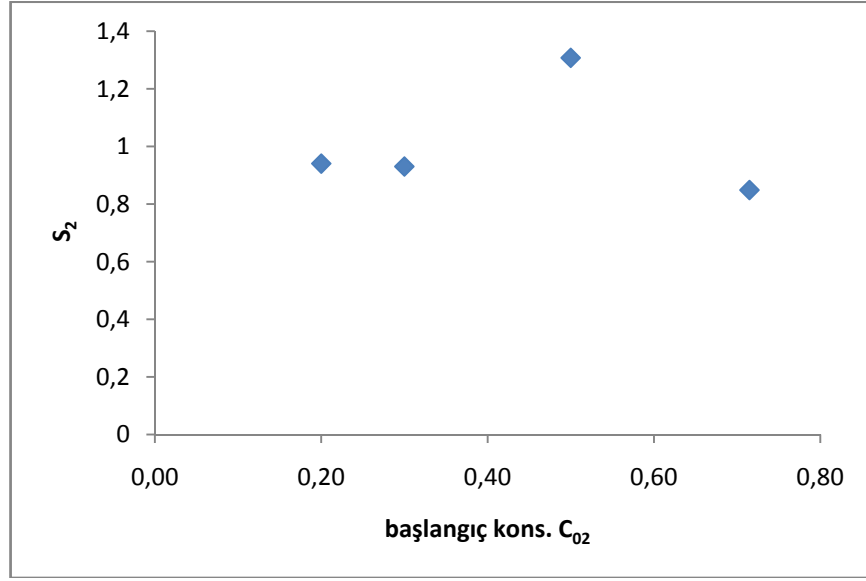
Şekil 4.103 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluenin başlangıç konsantrasyonu ile dağılım katsayısı arasındaki ilişki



Şekil 4.104 P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluenin başlangıç konsantrasyonu ile ayırma faktörü arasındaki ilişki



Şekil 4.105 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için toluenin başlangıç konsantrasyonu ile dağılım katsayısı arasındaki ilişki



Şekil 4.106 P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için toluenin başlangıç konsantrasyonu ile ayırma faktörü arasındaki ilişki

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada dodesil metakrilat (DDMA) ve N-vinilkaprolaktam monomerlerini kullanarak farklı oranlardaki TEGMA çapraz bağlayıcı ile birlikte sentezlenen iki ayrı kopolimerin toluen + alifatik hidrokarbon ikili karışımının, şişme ve ayırmadaki davranışları ve ayırma etkinlikleri incelenmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen iki ayrı jelde sırasıyla 1 x %2 ve 1 x %4 oranlarında çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Başlatıcı olarak da AIBN kullanılmıştır. Yapılan deneylerde her bir jel için %20, %30, %50 ve %72'lik toluen oranlarında çalışılmıştır.

Saf toluen ve n-heptan ile bu komponentlerin bahsedilen oranlardaki şişme denge değerleri (ŞDD) hesaplanıp, P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 için elde edilen veriler, sırasıyla Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en çok şişen komponentin toluen olduğu (15.2 g) görülmüştür. Heptanın şişme denge değeri ise 1.76 g değerinde kalmıştır. P(VK-ko-DDMA)-1 için yukarıda belirtilen oranlardaki n-heptan + toluen karışımlarının şişme denge değerlerinde toluen konsantrasyonu değerleri arttıkça şişme denge değerlerinin de arttığı görülmüştür. Diğer taraftan P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için , en düşük ŞDD %20'lik karışımda görülürken (2.2 g) en yüksek ŞDD de %72'lik karışımda 10.7 g olarak hesaplanmış, dolayısıyla P(VK-ko-DDMA)-1'e ait ŞDD'nin P(VK-ko-DDMA)-2'den daha yüksek olduğu görülmüştür.

Heptan ve toluenin kinetik verilerine bakıldığında, $t^{0.5}$ ile M_t/M_∞ arasında çizilen grafiklerdeki %60 öncesi verilerin eğiminden efektif difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.19'de karşılaştırılmıştır. Bu verilere göre, P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için toluen konsantrasyonu arttıkça heptan ve toluene ait difüzyon katsayısı değerlerinin arttığını ancak %50'de buna uygun davranış görülmediği anlaşılmıştır. Ayrıca difüzyon katsayısı değerlerinin konsantrasyona göre artış miktarı çok düşüktür. P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için ise, toluen konsantrasyonu arttıkça heptan ve toluene ait difüzyon katsayısı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ancak her iki komponent için de %72'lik karışımda buna uygun bir davranış göstermediği anlaşılmıştır. Tablo 4.19'de ortalama difüzyon katsayılarının değeri gösterilmiştir.

Her iki tip jel için ortalama difüzyon katsayılarına baktığımızda P(VK-ko-DDMA)-2 jeline heptanın difüzyon katsayısı değerinin yüksek olması ve bu jelin ŞDD'lerinin diğer P(VK-ko-DDMA)-1 jeline göre daha düşük olması, şişmenin heptanın difüzyon katsayısı ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Bu durumu P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jellerinin %72'lik karışımlardaki toluenin difüzyon katsayısının heptandan yüksek olması ve ŞDD'lerinin %72'lik konsantrasyonda yüksek olması şişmenin toluenin difüzyon katsayısı ile doğru orantılı olduğunu gösterip, heptanın difüzyon katsayısı ile de ters orantılı olduğu sonucunu desteklemektedir. Bu durum Tablo 4.2'deki ŞDD ile uyumludur çünkü toluenin %72'lik karışımında ŞDD diğer konsantrasyon verilerine göre daha yüksektir. Etkin şişme %72'lik karışımlarda söz konusudur.

Diğer taraftan, difüzyon mekanizmasının kalitatif olarak bulunması için Tablo 4.28 ve Tablo 4.29'de gösterilen komponent verilerinden Denklem (2.7)'daki n değeri hesaplanmıştır. P(VK-ko-DDMA)-1 için, toluenin % 72'lik konsantrasyonu dışındaki konsantrasyon değerlerinde n değerlerinin 0.5'e yakın olmasından dolayı, heptanın Fick kanununa uyduğu, toluenin ise %20 ve %50'lik konsantrasyonlarda Fick kanununa uyduğu görülmüştür. P(VK-ko-DDMA)-2'ye baktığımızda ise, heptanın %50'lik dışında n değerinin 0.5'e yakın olmasından dolayı Fick kanununa uyduğu, toluenin ise %20 ve %30'luk konsantrasyonlarda Fick kanununa uyduğu görülmüştür. Buradan P(VK-ko-DDMA)-1 için toluenin % 72'lik karışımında n değerinin 0.5'ten büyük olduğu ($0.5 < n < 1$) dolayısıyla toluenin difüzyon hızının jelin gevşeme hızından daha büyük olduğu ortaya çıkar. Böylece şişme hızını yavaş adım olan jelin gevşeme hızı belirler. P(VK-ko-DDMA)-2'de ise, %50'lik ve %72'likte toluen için aynı durum söz konusu olup difüzyon hızı Fick olmayan tiptedir.

Çalışmamızda deneysel verilerin çeşitli kinetik modellere uyumlu olup olmadığı da incelenmiştir. Weber-Morris gözenek içi difüzyon hızı modeline verilerimizi uyguladığımızda Tablo 4.34'de listelenmiş olan R^2 korelasyon katsayılarının 1'e yakın olduğu, dolayısıyla bu modele uygun olduğu görüldü. Lagergren Pseudo I. Dereceden kinetik hız modeline ve II. dereceden hız modeline uygunluğu da incelenmiştir. P(VK-ko-DDMA)-1 jeli için yapılan hesaplamalarda heptan ve toluen komponentlerinin Tablo

4.37 ve Tablo 4.40'daki R^2 değerlerine baktığımızda, deneysel verilerin I. dereceden hız modelinin II. dereceden hız modeline göre daha uyumlu olduğu görülmüştür. P(VK-ko-DDMA)-2 jeli için yapılan hesaplamalarda, heptan ve toluen komponentlerinin Tablo 4.37 ve Tablo.4.40'daki R^2 değerlerine baktığımızda, %72'lik konsantrasyonda heptan ve toluen komponenti II. dereceden hız modeline uygun olup, bunun dışında diğer verilerin I. dereceden hız modeline uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada farklı başlangıç konsantrasyonları ile karışımdaki denge konsantrasyonlarının nasıl değiştiği de incelenmiştir. P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 jelleri için, toluen ve heptan komponentlerine ait başlangıç ve denge konsantrasyonu verileri Tablo 4.41 ve Tablo.4.42 ve Şekil 4.95, 4.96, 4.97, 4.98'de verilmiştir. Toluen konsantrasyonu arttıkça toluen denge konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Heptan denge konsantrasyonunun ise toluen başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

Çalışmalarda incelenen parametrelerden biri de jel/toluen kütle oranıdır. Jel/toluen kütle oranı ile toluenin dengede absorplanan miktarı ve denge konsantrasyon değerleri arasında grafik çizilmiştir. P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 için değerler sırasıyla Tablo 4.43 ve Tablo.4.44 ve Şekil 4.99 ve Şekil 4.101'de gösterilmiştir. P(VK-ko-DDMA)-1 için optimum jel/toluen kütle oranı değeri 0.01-0.015 değerleri arasındadır ($\cong 0.012$). P(VK-ko-DDMA)-2 için ise 0.015-0.025 arasındadır ($\cong 0.019$).

Toluen için dağılım katsayısı ve ayırma faktörü değerleri, P(VK-ko-DDMA)-1 ve P(VK-ko-DDMA)-2 için hesaplanıp Tablo 4.45 ve Şekil 4.103, 4.104, 4.105, 4.106'da gösterilmiştir. Buna göre P(VK-ko-DDMA)-1'deki toluenin ayırma faktörü %50'lik konsantrasyon değeri için en yüksek değeri almıştır. Yani, %50'lik bir karışımda etkin bir ayırmanın gerçekleştiği görülmüştür. P(VK-ko-DDMA)-1 için Tablo 4.2'deki şişme denge değerleri ayırma faktörü değerleri ile kıyaslandığında, %70 toluen başlangıç konsantrasyonundaki jelin en yüksek şişme denge değeri almasına rağmen, ayırma

faktörü değerinin 1'den küçük olması nedeniyle bu konsantrasyonda etkin bir ayırma görülmemiştir. %20'lik ve %30'luk konsantrasyon değerlerinde ise toluenin ayırma faktörü heptanınkine yakın bir değerdedir. P(VK-ko-DDMA)-2 için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, P(VK-ko-DDMA)-1jelinin toluen bakımından ayırma etkinliği P(VK-ko-DDMA)-2 jelinden daha yüksektir. Bu sonucu şişme denge değerleri de doğrulamaktadır. Bununla birlikte, her iki tip jelde de %70'lik başlangıç konsantrasyonuna ait ayırma faktörü değerlerinin şişme denge değerleri ile uyumlu olmadığı görülmüştür. Ayırma faktörü değerlerinin P(VK-ko-DDMA)-1'de daha yüksek çıkması, çapraz bağ oranının P(VK-ko-DDMA)-2'den daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

1. COCA, J.; JOSE, J.P., (1979) "Effect of Morpholine on Vapor-Liquid Equilibrium of the System Methyl Cyclohexane – Toluene", Journal of Chemical And Engineering Data, 24 (2), 103-105
2. STANLEY, J.A.; ANDREW, D.C., RONALD, B.S., (1982), "Liquid-Liquid Equilibria for Three Ternary and Six Quaternary Systems Containing Sulfolane, n-Heptane, Toluene, 2-Propane, and Water of 303.15 K", J. Chem. Eng. Data, 27, 148-151
3. AKL.M.A., MUNA.A.S., AND FATIN, A.H.,(1988), "Liquid- Liquid Equilibria for the Ternary Systems, γ - Butyrolactone-n-Heptane-Benzene, γ -Butyrolactone-n-Heptane-Toluene, and γ -Butyrolactone-n- Heptane-p-Xylene, Journal Of Chemical And Engineering Data, 33, 263-265
4. SEVGİLİ, L.M.; (2010) "Liquid Phase equilibria for mixtures of (an aliphatic hydrocarbon + toluene + γ -butyrolactone) at 298.2 K and atmospheric pressure, Fluid Phase Equilibria, 287 , 106-110
5. HUGHES, M.A.; HAORAN, Y., (1990) "Liquid-Liquid Equilibria for Separation of Toluene From Heptane by Benzyl Alcohol Tri (ethylene glycol) Mixtures, Journal of Chemical And Engineering Data, 35, 467-471
6. SAHA, M.; RAWAT, B.S.; NAUTIYAL, B.R., (1998) "Liquid-Liquid Equilibrium Studies on Toluene + Heptane + solvent Journal of Chemical And Engineering Data, 43, 422-426
7. LETCHER, T.M.; NAICKER, P.K., (1998) "Ternary Liquid -Liquid Equilibria for Mixtures of n-Alkane + an- Aromatic Hydrocarbon + N-Methyl-2-pyrrolidone at 298.2 K and 1atm, Journal of Chemical And Engineering Data, 43, 1034-1038
8. WANG, W.; GOV, Z.; ZHU, S., (1998) "Liquid-liquid Equilibria for Aromatics Extraction Systems With Tetraethylene Glycol, Journal of Chemical And Engineering Data, 43, 81-83
9. CHEN, J.; DUAN, L.P.; Mİ, J.G.; FEI, W.Y.; LI, Z.C.; (2000), "Liquid-Liquid Equilibria of Multi-Component Systems Including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, Xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure, Fluid Phase Equilibria, 173, 109-119
10. RICARDO, RAPPEL; LUİZ, MARIÓ, N.G.; SILVANA, M., (2002) "Liquid-liquid Equilibria data for systems containing aromatic + non aromatic + sulfolane at 308.15 and 323.15 K", Fluid Phase Equilibria, 202, 263

11. CHERN, J.M., LEE, W.F., HSIEH, M.Y., (2004), "Preparation and Swelling Characterization of Poly (n-isopropylacrylamide) Based Porous Hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3651-3658
12. CAI, W., ANDERSON, C.E., GUPTA, B.R. (2001), "Separation of Lignin From Aqueous Mixtures by Ionic and Nonionic Temperature-Sensitive Hydrogels", *Ind Eng.Chem*, 40, 2283-228
13. AŞÇI, Y.S.; HASDEMİR, M., (2008), "Removal of Some Corboxlic Acids from Aqueus Solutiouns by Hydrogels", *J. Chem, Eng. Data*, 53, 2351-2355
14. USANMAZ, A., ÖZDEMİR, T., POLAT, Ö., (2009), "Solid State Polymerization of N-vinylcaprolactam via Gamma Irradiation and Characterization", *Journal of Macromolecular Science*, 46, 597-606
15. BOYKO, V.,(2004), "N-vinylcaprolactam based bulk and microgels: Synthesis, structural formation and characterization by dynamic light scattering", Thesis (PhD), Faculty of Mathematic and Natural Sciences Dresden University of Technology
16. ÇAKAL, E., (2009), "N-vinilkaprolaktam Esaslı Jellerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi
17. NASIMOVA, I.R., MAKHAEVA E.E., KHOKHLOV A.R., (2001), "Poly(N-vinylcaprolactam) gel/organic dye complexes as sensors for metal ions in aqueous salt solutions", *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3238-3243
18. JASO,V., RADICEVIC, R.,STOILJKOVIÇ,D., (2010), "Analysis of DSC curve of dodecyl methacrylate polimerization by two- peak deconvolution method", *J.Therm Anal Colorim*,101, 1059-1063
19. HABİBİ, A., VASHEGHARİ-FARAHANİ, E., (2008)," Kinetic Study of Methacrylate Copolymerization Systems by Thermoanalysis Methods", *Journal Appl. Polymer Science*",109, 3302-3314
20. CHEN, DONGCHU; YE, HONGQI; WN, HAO, (2007) "(Liquid + Liquid) Equilibria of three ternary systems: (heptane + benzene + N. formylmorphaline), (heptane + toluene + N-formylmorpholine), (heptane + xylene + N-formylmarpholine) from T=(298,15 to 353.15) K", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 1182-1188
21. 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
22. OSADA, Y.; GONG, J.P.; TANAKA, Y., (2004), "Polymer Gels", *Polymer Reviews*, 44, 87-112
23. GRODZINSKI-JAGUR, J.,(2010), "Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications", *Polym. Adv. Technol.*,21, 27-47

24. ASAKAWA , T., OHTA, A., KADONO, S., TAKAGI, M., MIYAGISHI, S., (2003), "Effect of amino acid surfactants on phase transition of poly(*N*-isopropylacrylamide) gel ", *Journal of Colloid and Interface Science* , 261, 191–196
25. TANAKA,T. , FILLMORE, D.J., SUN, S.T., NISHIO, I., SWISLOW, G., SHAH,A., (1980), Phase Transition in Ionic Gels, *Physical Review Letters*, 45, 1636
26. PEPPAS, N.A.; IPARK, K.; BYRNE E.M., (2002), "Molecular Imprinting Within Hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 149-161
27. GYENES, T., TORMA, V., ZRINYI, M., GYARMATI, B., (2008), "Synthesis and swelling properties of novel pH-sensitive poly(aspartic acid) gels", *Acta Biomaterialia*, 4, 733–744
28. QUI, Y., PARK, K., (2001), Environment-sensitive Hydrogels For Drug Delivery , *Adv. Drug Delive. Rev.*, 53, 321-339
29. ARNT, F., BRAVO, J., CLAVERIA, A., MEDINA, L., (2007), "Effect of method of preparation on properties of temperature and pH-sensitive gels: Chemical crosslinking versus irradiation with e-beam" , *Reactive & Functional Polymers* , 67, 67–80
30. SUZUKI, A., TANAKA, T., (1990), "Phase Transitions in Polymer Gels Induced by Visible Light", *Nature*, 346; 6282, 345-347
31. ATTA A.M., ARNOT, K.F., (2005), "Swelling of High Oil-Absorbive Network Based on 1-Octene and Isodecyl Acrylate Copolymers", *Journal of Polymer Research*, 12, 77-88
32. ROGERS., D., SPEAR, K., GRIFFIN, 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
33. CAI, W. and GUPTA R.B.,(2001) "Poly (N-ethylacrylamide) Hydrogels for lignin Separation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 3406-3412
34. CHERN J.M., LEE W.F., HSIEH M.Y., (2004), "Absorption Isotherm of Caffeine and Release Kinetics From Swollen NIPAAAM Hydrogels; Experiments and Modelling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 6150-6156
35. ATTA M.A., EL-HAMOULY S.H., ALSABAGH, M.A., GABR M.M., (2007) "Crosslinked Poly (octadecane-alt-maleic anhydride) Copolymers as Crude Oil Sorbers", *J. Appl. Polymer Science*, 105, 2113-2120

36. 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
37. CAI, W. and GUPTA R.B.,(2001) "Poly (N-ethylacrylamide) "Hydrogels for lignin Separation", Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 3406-3412
38. SEVGİLİ, L.M., ŞENOL, A., AYDIN, A., (2000), "Batarya tipi katı-sıvı Ekstraksiyon Ünitesindeki Kloroform Çözücü ile Çay Atıklarından Kafein Üretimi", IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 1015-1020
39. FONTANALS, N., MARCE, R.M., BORRULL, F. (2007), "New Materials in Sorptive Extraction Techniques for Polar Compounds", Journal of Chromatograph, 1152, 14-31
40. BROWN, G.G., (1955), Unit Operations, John Wiley & Sons, Inc., New York, 297
41. TREYBALL R.E., (1963), "Mass Transfer Operations", Mc Graw-Hill, Inc., New York, 408-409
42. CUSSLER, E.L.; FRETİOS, F.S.R., (1987), "Temperature sensitive gels as extraction solvents", Chem.Eng. Science, 42, 97-103
43. CUSSLER, E.L., GEHRKE, H.S., (1989), "Mass Transfer in pH-Sensitive Hydrogels", Chemical Eng. Science, 44, 559-566
44. BERKEM, A.R.; BAYKUT, S., BERKEM, M.L., (1993), "Fizikokimya", İstanbul Üniversitesi, II. Cilt
45. BAYAZIT, Ş., İNCİ, İ.,USLU, U., (2010), "Adsorption Equilibrium Data for Acetic Acid and Glycolic Acid onto Amberlite IRA-67", J. Chem. Eng. Data , 55, 1295-129
46. ÖZERİŞ, S., (1993), "Temel Organik Kimya", İstanbul Üniversitesi, 975-404-341-8
47. KIM, B.; FLAMME, K.L.; PEPPAS, N.A.; (2003), "Dynamic Swelling Behavior of PH-Sensitive Anionic Hydrogels Used for Protein Delivery Journal of Applied Polymer Science, 89, 1606-1613
48. HU, J., CHEN, C., ZHV, X., WANG, X.; (2009), "Removal of Chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, Journal of Hazardous Materials, 162, 1542-1550
49. SHUBO, F., SHUYUAN, L., CUNFENG, H., ERLI, Z., XINLIANG T., (2009), "Synthesis of N-vinyl caprolactam", Catalysis Today, 140, 169-173

50. LOOS, W., VERBRUGGHE, S., GOETHALS, E.J., FILIP E.DP., BAKEEVA, I.V., ZUBOV, V.P., (2003), "Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly(N-vinylcaprolactam)", *Macromol. Chem. Phys.*, 98-103
51. OKHAPKIN, I.M., NASIMOVA, I.R., MAKHAEVA, E.E., KHOKHLOV, A.R., (2003), "Effect of complexation of monomer units on pH- and temperature-sensitive properties of poly(N-vinylcaprolactam-co-methacrylic acid)", *Macromolecules*, 36, 8130-8138
52. QIU, X., SUKHISHVILI, S.A., (2006), "Copolymerization of N-vinylcaprolactam and glycidyl methacrylate: reactivity ratio and composition control", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 183-191
53. SHTANKO, N.I., LEQUIEU, W., GOETHALS, E.J., PREZ, F.E.D., (2003), "pH- and thermo-responsive properties of poly(N-vinylcaprolactam-co-acrylic acid) copolymers", *Polymer International*, 52, 1605-1610
54. PRABAHARAN, M., GRAILER, J.J., STEEBER, G.D., GONG, S., (2008), "Stimuli- Responsive Chitosan-graft-Poly(N-vinylcaprolactam) as a Promising Material for Controlled Hydrophobic Drug Delivery", *Macromol. Biosci.*, 8, 843-851
55. GÜRDAĞ, G., ÇAVUŞ, S.,(2006), "Synthesis and swelling behavior of poly(2-dimethyl aminoethylmethacrylate-co-N-hydroxymethyl acrylamide) hydrogels", *Polym. Adv.Technol.*, 17, 878-883
56. EKİCİ, S., SARAYDIN, D., (2007), "Interpenetrating polymeric network hydrogels for potential gastrointestinal drug release", *Polym. Int*, 56, 1371-1377
57. CHEN, K., KU, Y., LIN, H., YAN, T., SHEU, D., CHEN, T., LIN, F., (2005), "Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels" , *Materials Chemistry and Physics*, 91, 484-489
58. SHAH, S., PAL, A.,GUDE, R., DEVİ, S., (2010), "Synthesis and characterization of thermo-responsive copolymeric nanoparticles of poly(methyl methacrylate- co-N-vinylcaprolactam)" , *European Polymer Journal*, 46, 958-967
59. ÇAVUŞ, S., GÜRKAYNAK, M.A., (2006), "Influence of monofunctional reactants on the physical properties of dimer acid-based polyamides" , *Polym. Adv.Technol*, 17, 30-36

ÖZGEÇMİŞ

24.08.1982 yılında İstanbulda doğdum. 2000 yılında Güngören İzzet Ünver lisesini bitirdim. Aynı yıl İstanbul üniversitesi kimya mühendisliği bölümünü kazandım. Bu okuldan 2006 yılında mezun oldum. Daha sonra ankarada kısa dönem askerlik yaptım. 2008 yılında İ.Ü Kimya mühendisliği Temel işlemler ve Termodinamik anabilim dalıyüksek lisans öğrenimine başladım.