

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ

**LİNEER ALİFATİK DİOLLER İLE ÇAPRAZ
BAĞLI POLİORTOKARBONATLARIN SENTEZİ
VE ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ
OLARAK KULLANIMI**

İlker YATI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

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

**LİNEER ALİFATİK DİOLLER İLE ÇAPRAZ
BAĞLI POLİORTOKARBONATLARIN SENTEZİ
VE ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ
OLARAK KULLANIMI**

İlker YATI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan'ın tez çalışması Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Hayal Bülbül Sönmez

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk Yılmaz

ÜYE

: Doç. Dr. Sedef Tunca Gedik

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: LİNEER ALİFATİK DİOLLER İLE ÇAPRAZ BAĞLI POLİORTOKARBONATLARIN SENTEZİ VE ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK KULLANIMI

YAZAR ADI: İLKER YATI

Jeller; elastik çapraz bağlı yapısı ve solventten oluşan katı benzeri materyallerdir. Bu özellik; kuru ve sert olan pek çok ticari materyalin örneğin metallere, seramiklere ve plastiklerin tersine bir durumdur. Bu özelliklerinden dolayı polimerik jeller hem endüstride hem de analitik uygulamalarda pek çok uygulama olanağı bulmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında amaç; organik solvent absorpsiyonu yüksek polimerler sentezlemek ve bunların sulardaki organik solvent atıklarının giderilmesinde ve bu solventlerin geri kazanımında kullanılmasıdır. Bu yönde yapılan çalışmamızda, farklı uzunluklarda lineer alifatik diol monomerleri ile tetraetilortokarbonat (TEOC) monomerinin kısmen yüksek sıcaklıkta polimerizasyonundan çapraz bağlı polimerler sentezlendi. Polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ¹³C CPMAS NMR ve TGA yöntemleri ile yapıldı. Sentezlenen polimerlerin şişme testleri diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), aseton ve benzen gibi solventlerde yapıldı. Polimerler bu solventlerde yüksek ve hızlı bir absorpsiyon göstermektedirler.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SYNTHESIS OF CROSSLINKED POLYORTHOCARBONATES BY LINEAR ALIPHATIC DIOLS AND THEIR USE AS ORGANIC SOLVENT ABSORBENTS

AUTHOR: İLKER YATI

Gels are viscoelastic solid like materials comprised of an elastic crosslinked network and a solvent. They are wet and soft and look like solid material, but are capable of undergoing large deformations. Because of those properties they have an important analytical and industrial applications.

The purpose of this thesis is to synthesize crosslinked polymers which have high organic solvent absorption abilities for eliminating organic solvent wastes from waters and recovery of these organic solvents. The study in this direction, the crosslinked polymers have been synthesized from the polymerization of the different lengths of linear aliphatic diol monomers with tetraethylorthocarbonate (TEOC) at partially high temperature. The Characterization of the polymers were determined by FTIR, solid state ^{13}C CPMAS NMR and TGA methods. Swelling tests of the synthesized polymers were performed by using dichloromethan (DCM), tetrahydrofuran (THF), acetone and benzene. In these solvents, the polymers showed high and quick absorption.

TEŞEKKÜR

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

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarıyla tecrübesini esirgemeyen değerli arkadaşım Köksal KARADAĞ'a,

Sağlamış olduğu maddi destekten dolayı GYTE'e (BAP Proje No: 2009-A-6),

Her türlü desteği için proje arkadaşım Gülşah OZAN AYDIN'a ve laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma,

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

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ŞEMALAR DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1 Tanımlar	2
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	2
2.2.1 Doğal ve Sentetik Polimerler	2
2.2.2 Yapılarına Göre Polimerler	3
2.2.3 Sentez Reaksiyonlarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	6
2.2.3.1 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	6
2.2.3.2 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	7
2.2.4 Polimerlerin Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırılması	7
2.2.5 Polimer Jeller	8
2.2.5.1 Polimer Jeller Hakkında Genel Bilgi	8
2.2.5.2 Polimer Jellerin Sınıflandırılması	9
2.3 Sikloheksandiol Türevli Çapraz Bağlı Poliortosilikatların Sentezi ve Şişme Özellikleri	11
2.4 Bütilmetakrilat (BMA) ve Hidroksietil Metakrilat (HEMA)'ın Kopolimerizasyonu ile Yeni Emici Fonksiyonlu Fiber	13
2.5 Işığa Duyarlı Petrol Absorbentleri (POS)	16
2.6 Çapraz Bağlı Poliortokarbonatlar	20
3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	22
3.1. Kullanılan Maddeler	22
3.2. Kullanılan Cihazlar	22
4. DENEYSEL KISIM	22
4.1 Polimerlerin Sentezlenmesi	22

4.1.1 Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) Sentezi	24
4.1.2 Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) Sentezi	25
4.1.3 Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) Sentezi	25
4.1.4 Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) Sentezi	25
4.1.5 Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) Sentezi	26
4.2 Sentezlenen Polimerlerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Testleri, Absorbsiyon Kinetiği ve Desorbsiyon Kinetiği	26
4.2.1 Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması	26
4.2.2 Şişme Testi	27
4.2.3 Absorbsiyon Kinetiği	28
4.2.4 Desorbsiyon Kinetiği	28
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
5.1 Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	29
5.1.1 Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) Karakterizasyonu	29
5.1.2 Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) Karakterizasyonu	31
5.1.3 Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) Karakterizasyonu	33
5.1.4 Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) Karakterizasyonu	35
5.1.5 Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) Karakterizasyonu	37
5.2 Polimerlerin Şişme Özellikleri	39
5.2.1 Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) Şişme Özellikleri	39
5.2.2 Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) Şişme Özellikleri	41
5.2.3 Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) Şişme Özellikleri	43
5.2.4 Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) Şişme Özellikleri	45
5.2.5 Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) Şişme Özellikleri	47
6. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	56
EKLER	
Ek 1	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
THF	: Tetrahidrofuran
DCM	: Diklorometan
BMA	: Bütilmetakrilat
HEMA	: Hidroksietil Metakrilat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
POS	: Işığa Duyarlı Petrol Absorbenti
Azo-M	: 4-(metakrilamino)azobenzen
Azo-CL-M	: bis(metakrilolamino)azobenzen
TMCOL	: 2,2,6,6-tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol
TMCP	: 2,2,5,5-tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon
Unoxol TM	: 1,3-1,4 sikloheksandimetanol
TEOC	: Tetraetilortokarbonat
TMP	: Trimetilol propan
W ₀	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W _s	: Şişmiş polimerin ağırlığı
W _d	: Kuru polimerin ağırlığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Doğrusal polimer	3
2.2: Dallanmış polimer	4
2.3: Çapraz bağlı polimer	5
2.4: Çapraz bağlı (ağ-yapı) polimer	5
2.5: Polimerlerin THF absorpsiyon kinetiği	12
2.6: Polimerlerin THF desorpsiyon kinetiği	13
2.7: Toluen içinde fiber şişme oranı ve HEMA içeriği arasındaki ilişki, HEMA kütle fraksiyonu: —■—, 0 wt%; —●—, 5 wt%; —▲—, 10 wt%; —▼—, 15 wt%	14
2.8: Trikloroetilen içinde fiber şişme oranı ve HEMA içeriği arasındaki ilişki, HEMA kütle fraksiyonu: —■—, 0 wt%; —●—, 5 wt%; —▲—, 10 wt%; —▼—, 15 wt%	15
2.9: Petrol alıkoyma oranı ile HEMA içeriği arasındaki ilişki, test edilen organik solventler: —■—, kerosen; —●—, toluen; —▲—, trikloroetilen	15
2.10: Işığa duyarlı petrol absorbenti ile kör petrol absorbentin toluen içindeki şişme grafiği	18
2.11: 350 nm'de ışınlamalı ve ışınlamasız toluen desorpsiyonu	18
2.12: Farklı yüzdelerde Azo-M içeren polimerin toluen absorpsiyonu	19
2.13: Farklı yüzdelerde Azo-M içeren polimerin toluen desorpsiyonu	19
2.14: Polimerlerin şişme grafiği	21
5.1: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin FTIR spektrumu	29
5.2: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin ¹³ C CPMAS NMR spektrumu	30
5.3: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin TGA termogramı	30
5.4: Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin FTIR spektrumu	31
5.5: Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin ¹³ C CPMAS NMR spektrumu	32
5.6: Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin TGA termogramı	32
5.7: Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin FTIR spektrumu	33

5.8:	Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	34
5.9:	Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin TGA termogramı	34
5.10:	Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin FTIR spektrumu	35
5.11:	Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	36
5.12:	Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin TGA termogramı	36
5.13:	Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin FTIR spektrumu	37
5.14:	Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	38
5.15:	Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin TGA termogramı	38
5.16:	Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin şişme grafiği	39
5.17:	Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği	40
5.18:	Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	40
5.19:	Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin şişme grafiği	41
5.20:	Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği	42
5.21:	Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	42
5.22:	Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin şişme grafiği	43
5.23:	Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği	44
5.24:	Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	44
5.25:	Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin şişme grafiği	45
5.26:	Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği	46
5.27:	Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	46
5.28:	Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin şişme grafiği	47
5.29:	Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği	48
5.30:	Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği	48
6.1:	Polimerlerin şişme yüzdeleri	50
6.2:	Polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri	51
6.3:	Polimerlerin DCM desorpsiyon kinetikleri	52

6.4: Polimerlerin TGA termogramları

53

ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Sema</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester oluşumunun genel gösterimi	6
2.2: Polimerlerin sentez reaksiyonu	11
2.3: (a) 4(metakrilamino)azobenzen ve (b) bis(metakrilolamino)azobenzenin yapısı	17
2.4: Işığa duyarlı petrol absorbentinin şematik gösterimi	17
2.5: Poliortokarbonatların genel oluşum şeması	20
4.1: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin sentezi	24
4.2: Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin sentezi	25
4.3: Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin sentezi	25
4.4: Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin sentezi	25
4.5: Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin sentezi	26
6.1: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyon şeması	49

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Jellerin Sınıflandırılması	10
2.2:	Polimerlerin şişme yüzdeleri	12
4.1:	Bu tez çalışmasında kullanılan monomerlerin özellikleri	23
4.2:	Sentezlenen polimerler ve özellikleri	23
4.3:	Şişme testinde kullanılan solventlerin özellikleri	24

1. GİRİŞ

Çapraz bağlı polimerler bugün birçok alanda kullanım imkanı yakalamıştır. Örneğin iyon değiştiricilerde, likid kromatografisinde kolonlarda ve bunun gibi birçok analitik uygulamalarda ve ayrıca çocuk bezi gibi günlük hayatta kullanılan malzemelerde yerini almıştır. Son yıllarda ise pH'a göre etkin maddesini salabilen akıllı ilaçların geliştirilmesi gibi biyolojik uygulamalarda da boy göstermiştir.

Son zamanlarda artan petrol kökenli çevre kirlilikleri ile petrol absorblayabilen materyaller ilgi odağı olmaya başladılar [J. Jang, B.S.-Kim (2000)]. Bugün biliniyor ki iyi bir petrol absorbenti elde etmenin yolu suda çözünmeyen, çapraz bağlı polimerler sentezlemektir. Temizlenmesi amaçlanan madde organik esaslı olduğu için kullanılacak polimerik absorbent hidrofobik karakterde olmalıdır. İyi bir polimerik absorbentin sahip olması gereken en önemli özellikler; hızlı şişme oranı, yüksek solvent absorpsiyonu, sudan daha az yoğun olması, su üzerinden organik kirlilikleri iyi çekebilme özelliği, rejenere edilebilirlik ve düşük maliyetli olmasıdır. Günümüzde bu amaçla kullanılan polipropilen, polietilen, poliüretan köpük gibi polimerler mevcuttur [Liu, Y. (1996), Lu, J.M. (1995)].

Ayman M. Atta ve ekibi alfa-olefinler ile maleik anhidritlerin kopolimerizasyonu ile ettikleri polimerlerin iyi bir petrol absorbenti olduğunu göstermişlerdir [Atta, M. A., et al., 2007].

Daha önce yapılan bir çalışmada farklı hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonatın kondenzasyonundan çapraz bağlı polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerin çeşitli organik solventlerin absorpsiyonunda kullanılabileceği gösterilmiştir [Sönmez and Wudl, 2005].

Ortokarbonatlar ısısal olarak dayanıklı ve alkali ortamda inert polimerlerdir [Takekoshi, T., 1969]. Bu özellikleri dikkate alınarak bir de çapraz bağlı olarak sentezlenmesiyle inert, çözünmeyen ve ayrıca solvent absorblayarak ortamdan ayıran bir özellik kazanması sağlanmıştır [Takekoshi, T., 1972].

Bu tez çalışmasında, literatürdeki Sönmez ve Wudl'ın 2005 yılında yaptıkları bu çalışmadan faydalanarak farklı uzunluklarda lineer alifatik diol monomerleri ile tetraetilortokarbonatın kondenzasyonundan bir dizi polimer sentezlendi ve bu polimerlerin organik solvent absorbenti olarak nasıl özellikler kazandığı araştırıldı.

2. TEORİK KISIM

2.1 Tanımlar

Polimer kelime anlamı olarak Yunanca “çok” anlamına gelen “poly” ve “parçalar” anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiştir. Buna göre, polimer küçük kimyasal birimlerin tekrarlanması ile oluşan büyük moleküllerdir [Ebewele, 2000; Seymour and Carraher, 1981].

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır [Saçak, 2002].

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

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

2.2.1 Doğal ve Sentetik Polimerler

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

2.2.2 Yapılarına Göre Polimerler

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

Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerlere ise kopolimer denir. Akrlonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu (kopolimerizasyon), zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren birimlerinin yer aldığı stiren-akrlonitril kopolimerini verir [Saçak, 2002].

Polimerler zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak kendi içlerinde,

- doğrusal polimerler
- dallanmış polimerler
- çapraz bağlı polimerler

gruplarına ayrılırlar.

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



Şekil 2.1: Doğrusal polimer

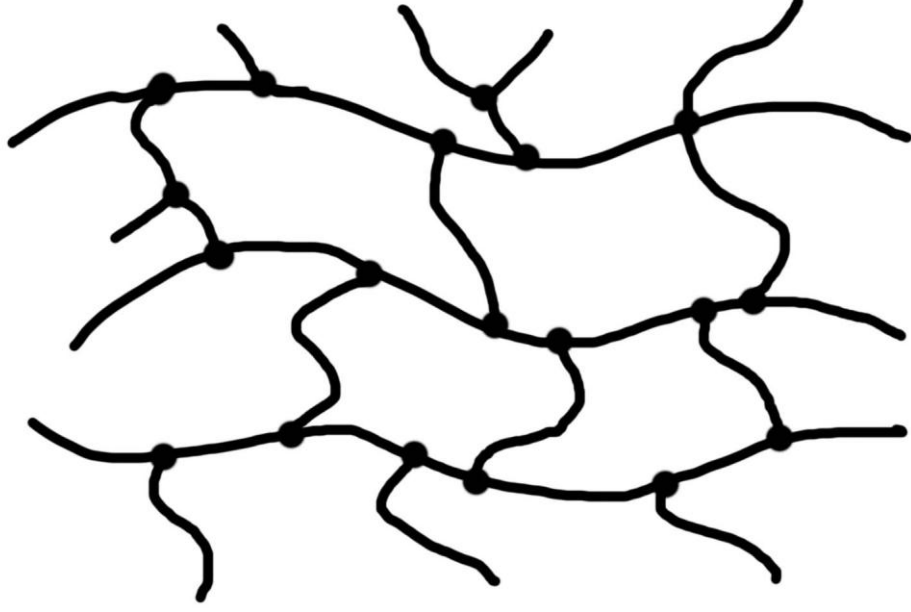
Dallanmış polimerler adı verilen bir başka polimer grubunda, ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabileceği gibi

yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır.



Şekil 2.2: Dallanmış polimer

Çapraz bağlı polimerler adı verilen polimerlerde; ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması halinde ağ-yapılı polimer yapısı elde edilir. Ağ-yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir ve polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ oranıyla yakından ilgilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağ, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir.



Şekil 2.3: Çapraz bağlı polimer



Şekil 2.4: Çapraz bağlı (ağ-yapı) polimer

2.2.3 Sentez Reaksiyonlarına Göre Polimerlerin

Sınıflandırılması

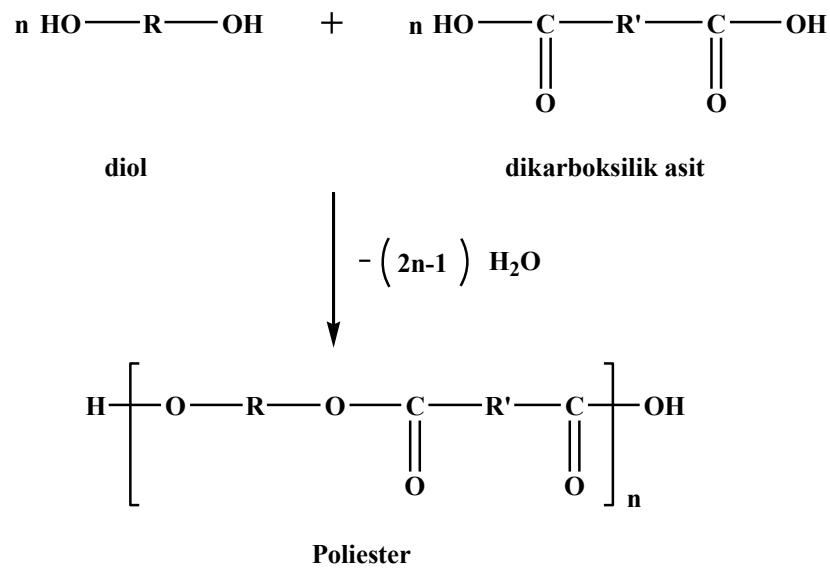
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir [Billmeyer, 1984; Odian, 1991; Saçak, 2002].

2.2.3.1 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

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

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

Kondenzasyon polimerizasyonuna örnek olarak; aşağıda gösterilen diol ve dikarboksilik asit fonksiyonlu iki monomerin genel tepkimesi verilebilir (**Şema 2.1**), [Saçak, 2002].



Şema 2.1: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester oluşumunun genel gösterimi

2.2.3.2 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Işık, ısı ve katalizörlerin etkisiyle monomer moleküllerinde bulunan çifte bağlar parçalanır ve oluşan aktif merkezler diğer monomer molekülleri ile zincir mekanizmasıyla reaksiyona girerek makromolekülleri meydana getirir. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrarlanır [Tsuruta, 1999]. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

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

- Serbest radikaller, serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonlarında,
- Karbanyonlar (karbon metal bağları) anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Karbenyum iyonları, katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Bir geçiş elementi ile beraber koordinasyon bağları Ziegler-Natta polimerizasyon reaksiyonlarında

kullanılır [Edward, 1986].

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna uygun monomerlerdir. Viniliden klorür, metil metakrilat, α -metil stiren türü viniliden bileşikleri de ($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) bu yöntemle polimerleşebilirler [Saçak, 2002].

2.2.4 Polimerlerin Termal Davranışlarına Göre

Sınıflandırılması

Mühendislik amaçları için, en yararlı sınıflandırma şekli polimerlerin termal (termo-mekanik) davranışlarına göre yapılan sınıflandırmadır. Buna göre polimerler **termoplastikler** ve **termosetler** olarak sınıflandırılırlar. Adından da anlaşılacağı gibi termoplastik polimerler ısı ve basınç etkisi altında yumuşak ve akışkandırlar. Soğutulduğunda polimer sertleşir ve kalıp şeklini alır. Termoplastikler, uygun

bileşenlerle birleştirildiğinde, herhangi bir yapısal bozukluğa uğramadan defalarca bu ısıtma ve soğutma döngüsüne dayanabilir. Bu davranış mumlarla benzerlik gösterir. Termoplastik polimerlere örnek olarak polietilen, polistiren ve naylon verilebilir.

Termoset, ısıtıldığında kimyasal değişime uğrayarak çapraz bağlı, katı polimere dönüşen bir polimerdir. Termosetler genellikle ön polimer adı verilen sıvı hallerinde bulunurlar: Isı ve basınç ile istenilen biçimde şekillendirilebilirler, fakat tekrar tekrar yumuşatma ve sertleştirme işlemlerine dayanma kabiliyetleri yoktur. Üre-formaldehit, fenol-formaldehit ve epoksi reçineleri termosetlere örnek polimerlerdir.

Termoplastikler ve termosetler arasındaki en basit yapısal farklılık termoplastiklerin çoğu kez lineer ve dallanmış moleküllerden oluşmasına karşın, termosetlerin çapraz bağlı yapılar içermesidir [Ebewe, 2000].

2.2.5 Polimer Jeller

2.2.5.1 Polimer Jeller Hakkında Genel Bilgi

Jel, monomerlerden oluşan uzun zincirlerin çapraz bağlarla bağlanarak üç boyutlu bir ağ oluşturan polimerik bir yapıdır. Jelleşmenin polimer moleküllerinin üç-boyutlu ve sıradan moleküllere göre sonsuz sayılabilecek büyük boyutlarda bir ağ yapısı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanması işleminin bir sonucu olduğunu ilk defa W.H. Carothers 1929 yılında ortaya çıkarmıştır. Polimer ağları ve çözücü sıvı (solvent) polimer jellerin temel bileşenleridir. Jeldeki polimer ağları, sıvıyı tutup dışarıya kaçmasını önleyen bir kap rolü oynar. Hem sıvı hem de katı benzeri özellikler gösteren jellerin sıvı özelliğine örnek olarak çözücü sıvısı ile tamamen şişmiş bir jelin içindeki küçük moleküllerin difüzyon katsayılarının çok yüksek olması gösterilebilir. Jel kurutulup içindeki çözücü dışarı alındığıdaysa geriye kalan şey, bir miktar kuvvetle şekli değiştirilebilecek katı bir maddedir. Jeller, yapısını oluşturan polimere uygun olan iyi bir çözücü içinde şişer ve fiziksel şeklini hala korurken, hacminin veya ağırlığının %90 'ından fazlasını çözücü sıvısı oluşturabilir. Sıcaklık, pH, iyon konsantrasyonu gibi dışarıdan uygulanan etkilerle hacimsel faz geçişi yapabilirler. Kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmış bir jel asla bir çözelti içinde tam olarak çözünemez. Bu özel belirleyici nitelikleri jelleri pek çok uygulama alanında kullanışlı ve vazgeçilmez bir malzeme haline getirmiştir. Pek çok doğal ve

sentetik jel çeşidi mevcuttur. Bildiğimiz ve sıkça yediğimiz, hayvansal bir protein olan jelatinden yapılan jölede, polimerik ağ, toplam hacmin %3 'ünü oluştururken, kalan kısmı renklendirilmiş, kokulandırılıp tatlandırılmış su oluşturur. Kan damarlarının çeperleri, bağ dokuları, iskelet birleşim yerlerini kayganlaştıran “Sinovial sıvı” da jel içerir. Mide ve bağırsak gibi iç organların yüzeyleri de jellerle kaplıdır.

Jel örgüsünün yapısını ve düzensizliklerini değiştiren etkenler, polimer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcıların polimer miktarına oranı ve sıcaklık gibi polimerizasyon hızını etkileyen parametrelerdir. Jel oluşumu sırasındaki polimerleşmenin farklı aşamalarında meydana gelen çapraz bağlanmaların sayısı, düzensiz bir dağılım gösterebilmekte ve faz ayrımı sonucu düşük ve yüksek çapraz bağlı olarak isimlendirilen bölgeler oluşmaktadır [Funke vd.,1998].

2.2.5.2 Polimer Jellerin Sınıflandırılması

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

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

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

Xerojel ve aero jeller katı-gaz jellerin, polimer jel-polimer katı-katı jellerin, protein ve polisakkarid jeller doğal jellerin, organik polimer jeller de sentetik jellerin tipik örnekleridir. Hibrid jeller ise doğal ve sentetik jellerin birleşimi ile oluşturulan jellerdir [Osada, et. al., 2004].

Tablo 2.1: Jellerin Sınıflandırılması

Şişme Ortamına Göre		Oluşumuna Göre		Çapraz Bağlanmaya Göre
Jel	Absorbaldığı Sıvı	Jel	Örnek	
Hidrojel	Su	Doğal Jel	Polisakkarit jel, protein jel	Kovalent Bağlı
				Moleküler Etkileşim
				Kolombik Etkileşim
Organojel	Organik Solvent	Sentetik Jel	Organik polimer jel, inorganik jel	Hidrojen Bağlı
				Koordine Bağ
Liojel	Yağimsı Solvent	Hibrid Jel	Polisakkarit ve sentetik polimer	
Alkojel	Alkol			
Aerojel	Hava			
Xerojel	Hava			

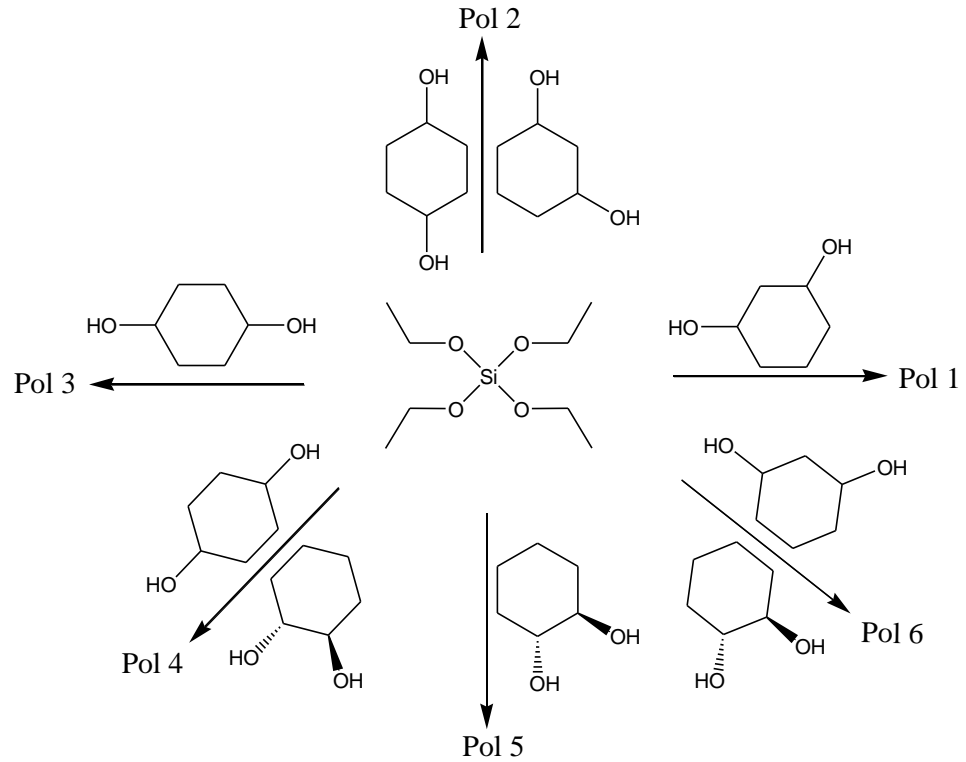
Su, petrol alanlarından ve rafinerilerden gelen organik kirliliklerle kirlenilebilir ve bazı durumlarda petrol ve petrokimyasal bitkilerin işlenme süreçlerinden gelen atık sularla da kirlenebilir [R. F. Johnson, et al., 1973]. Suya karışan petrol, içme sularında istenmeyen tat ve kokuya yol açar ve ciddi çevresel zararlara neden olur [M. Blumer, 1969; M. Morita, et al., 1987]. Ani petrol yayılması ve petrol ürünlerinin acil bir şekilde giderilmesinde kullanılan en kaçınılmaz teknik, onların su yüzeyinden ince tabakalar halinde absorbentler yardımıyla toplanmasıdır. Küçük yayılmalarda absorbentlerin yegane temizlik metodu olarak kullanılması için onların oleofilik ve hidrofobik karakterde olması gerekir. Absorbentler petrolü geri kazanmak için kullanıldığında birincisi onların tekrar kullanımı için asorbentin sudan ayrılmış ve düzgün bir şekilde bertaraf edilmiş olması veya temizlenmiş olması gereklidir [T. Shimizu, 1997; J. Jang, B.S. Kim, 2000]. Bugün biliniyor ki iyi bir

petrol absorbenti elde etmenin yolu çapraz bağlı, suda çözünmeyen polimerler sentezlemektir [Y. Liu, et al., 1996; A. M. Atta et al., 2006].

Bu tez çalışmasının amacı doğrultusunda, aşağıda literatürdeki organik solvent absorbenti olarak kullanılan bazı polimerler örnek olarak verilmiştir.

2.3 Sikloheksandiol Türevli Çapraz Bağlı Poliortosilikatların Sentezi ve Şişme Özellikleri

Sikloheksan türevli monomerler ile tetraetilortosilikatın kısmen yüksek sıcaklıktaki polimerizasyonundan çapraz bağlı poliortosilikatlar sentezlenmiştir [Karadag, et. al., 2010]. Polimerlerin yapısal ve termal özellikleri FTIR, katı hal ^{13}C NMR ve ^{29}Si NMR, TGA ve DSC yöntemleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler tetrahidrofuran, diklorometan, aseton ve benzen gibi bilindik organik solventlerde çözünmezken, bu solventlerde şişme özelliği göstermektedirler. Şema 2.2’de polimerlerin sentez reaksiyonu verilmiştir.

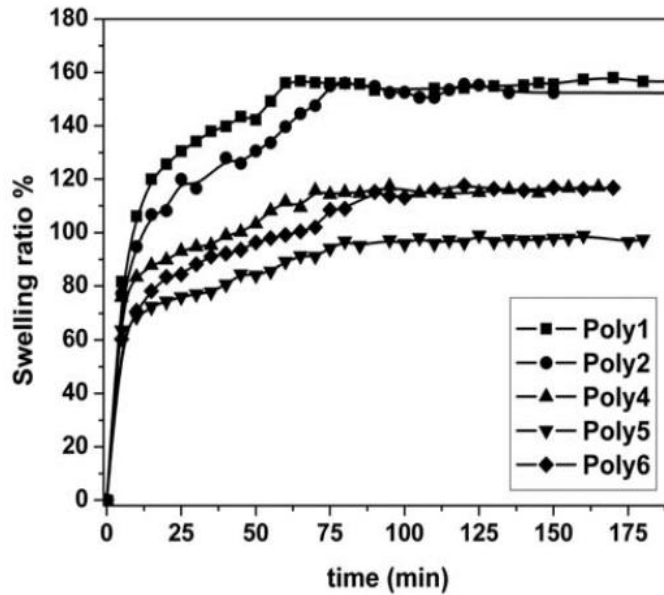


Şema 2.2: Polimerlerin sentez reaksiyonu

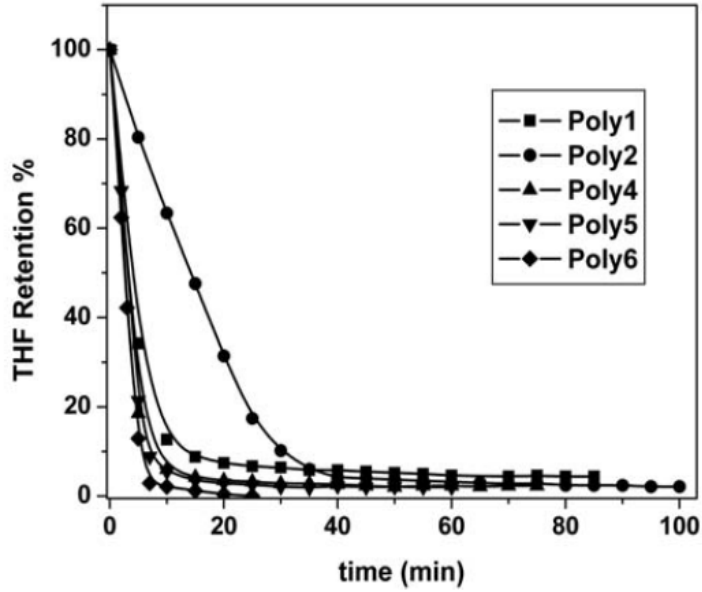
Tablo 2.2: Polimerlerin şişme yüzdeleri

Solventler	Pol 1	Pol 2	Pol 4	Pol 5	Pol 6
THF	155	165	116	100	115
DCM	108	121	110	98	115
Benzen	85	114	80	87	84
Aseton	85	65	73	72	76

Tablo 2.2'de polimerlerin çeşitli organik solventlerde şişme yüzdeleri ve **Şekil 2.5** ve **Şekil 2.6'**da sırasıyla THF absorpsiyon ve THF desorpsiyon kinetikleri gösterilmiştir.

**Şekil 2.5:** Polimerlerin THF absorpsiyon kinetiği

Şekil 2.5'de poliortosilikatların zamana karşı şişme oranları ölçülerek polimerlerin doygunluğa ulaşma zamanları ölçülmüştür. Bütün polimerler hızlı solvent çekme kapasitesine sahiptirler. Örneğin Pol 1, 5 dakikada %82 oranında şişme göstermiş ve 60 dakikada doygunluğa ulaşmıştır.



Şekil 2.6: Polimerlerin THF desorbsiyon kinetiği

Şekil 2.6'da polimerlerin THF desorbsiyonu incelendiğinde bütün polimerlerin absorbladıkları THF'i çok hızlı bir şekilde geri bıraktıkları görülmektedir. 20-25 dakika sürede bütün polimerler neredeyse absorbladıkları bütün THF'i geri bırakmışlardır. Bu özellikler bu polimerlerin kolayca geri kazanılabilir olduğunu göstermektedir.

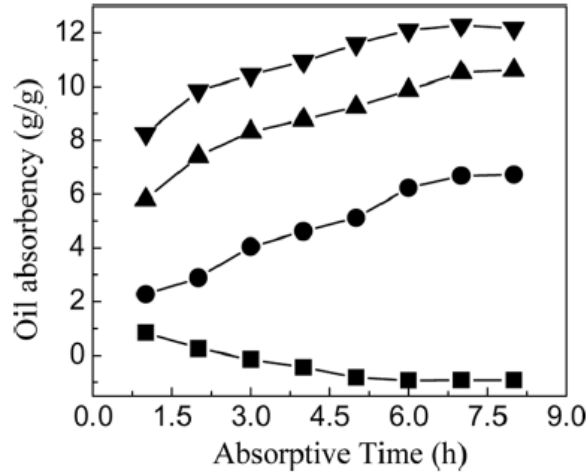
2.4 Bütilmetakrilat (BMA) ve Hidroksietil Metakrilat (HEMA)'ın Kopolimerizasyonu ile Yeni Emici Fonksiyonlu Fiber

İlk olarak süspansiyon polimerizasyonu ile benzoil peroksitin başlatıcı olarak kullanılması ile BMA/HEMA kopolimeri sentezlenmiş ve sonra organik solvent absorblayabilen fiber, jel-spin metoduyla hazırlanmıştır [Naiku Xu and Changfa Xiao, 2010]. Yapılan analizlerde artan HEMA miktarının, fiberin kristalizasyon yeteneğini azalttığı gözlenmiştir. Şişme davranışları incelendiğinde BMA homopolimer fiberin şişmesi, şişme süresinin artmasıyla düşmekte ve hatta fiber, organik solvent içinde çözünmektedir. Sonra HEMA, BMA ile kopolimerize edildiğinde şişme süresi arttıkça şişme oranı da artmaktadır. Fakat aynı şişme zamanlarında %5 HEMA içeren fiberin şişmesi, %10 ve %15 HEMA içeren fiberin şişmesinden daha düşüktür. Fiberde HEMA oranının artmasıyla kalan miktar oranı

ve petrol alıkoyma oranı da artmaktadır. SEM (Scanning electron microscope [Taramalı elektron mikroskobu]) ile yapılan analizler fiberin yüzey morfolojisinin HEMA içeriğine bağlı olduğunu ve HEMA miktarı artıkça fiberin daha iri bir yapıya gittiğini göstermektedir.

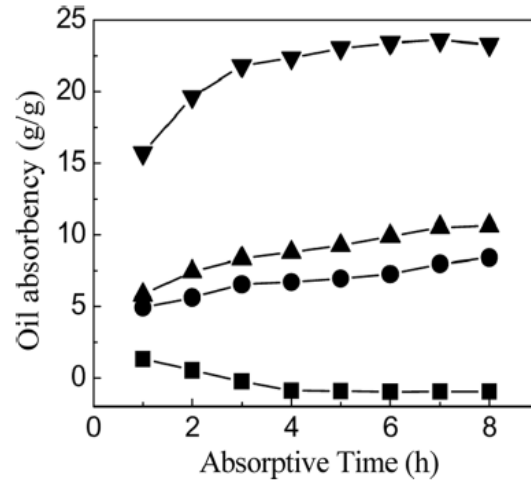
BMA homopolimer fiberinin şişmesi hem toluen hem de trikloroetilen içerisinde şişme zamanının artmasıyla azalmakta ve en sonunda fiber bu solventler içerisinde tamamen kaybolmaktadır. Bu durum BMA homopolimer fiberin lineer yapısına bağlanabilir.

Şekil 2.7’de toluen içinde fiberin şişme oranı ile HEMA içeriğinin birbiriyle ilişkisi gösterilmektedir.



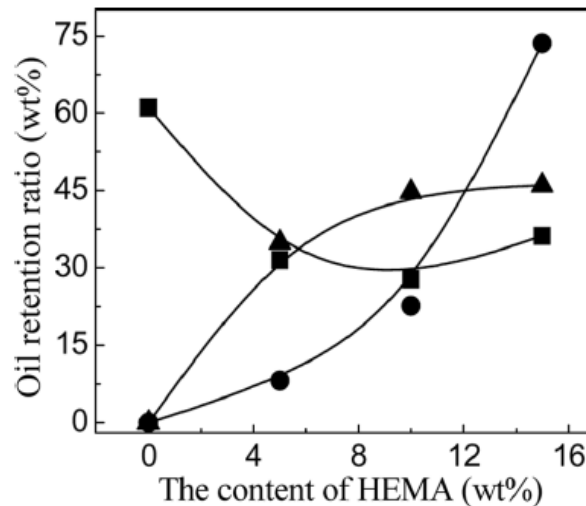
Şekil 2.7: Toluene içinde fiber şişme oranı ve HEMA içeriği arasındaki ilişki, HEMA kütle fraksiyonu: —■—, 0 wt%; —●—, 5 wt%; —▲—, 10 wt%; —▼—, 15 wt%

HEMA'nın BMA ile kopolimerizasyonu tamamlandıktan sonra artan şişme zamanı ile birlikte fiberin şişme oranı da artmaktadır. %5 HEMA içeren fiberin şişmesi, %10 ve %15 HEMA içeren fiberin şişmesinden daha düşüktür. Bu durum iki sebebe dayandırılabilir. Birincisi, artan HEMA oranı ile birlikte amorf yapının fazlaşmasıyla fiber yapısı daha gevşek bir hal alacak ve organik solventin fiber içine nüfuzu ve difüzyonu kolaylaşacaktır. İkincisi ise, HEMA'nın oranının artması ile fiber organik solventi absorblamak için mükemmel bir çapraz bağlı yapıya kavuşacaktır.



Şekil 2.8: Trikloroetilen içinde fiber şişme oranı ve HEMA içeriği arasındaki ilişki, HEMA kütle fraksiyonu: —■—, 0 wt%; —●—, 5 wt%; —▲—, 10 wt%; —▼—, 15 wt%

Şekil 2.8’de fiberin şişme oranı ve HEMA oranı arasındaki ilişki trikloroetilen solventi kullanılarak incelenmiştir. Burada fiber ile trikloroetilen arasında bir hidrojen bağından söz edilebilir. HEMA miktarı artışı ile hidroksil ve ester gruplarının da artmasına bağlı olarak fiber ile trikloroetilen arasında güçlü bir etkileşim olacaktır. Bunun sonucunda fiberin trikloroetilende şişme oranı toluende olan şişmesinden daha fazla olacaktır.

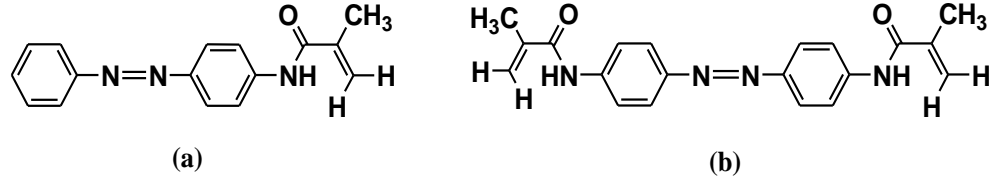


Şekil 2.9: Petrol alıkoyma oranı ile HEMA içeriği arasındaki ilişki, test edilen organik solventler: —■—, kerosen; —●—, toluen; —▲—, trikloroetilen

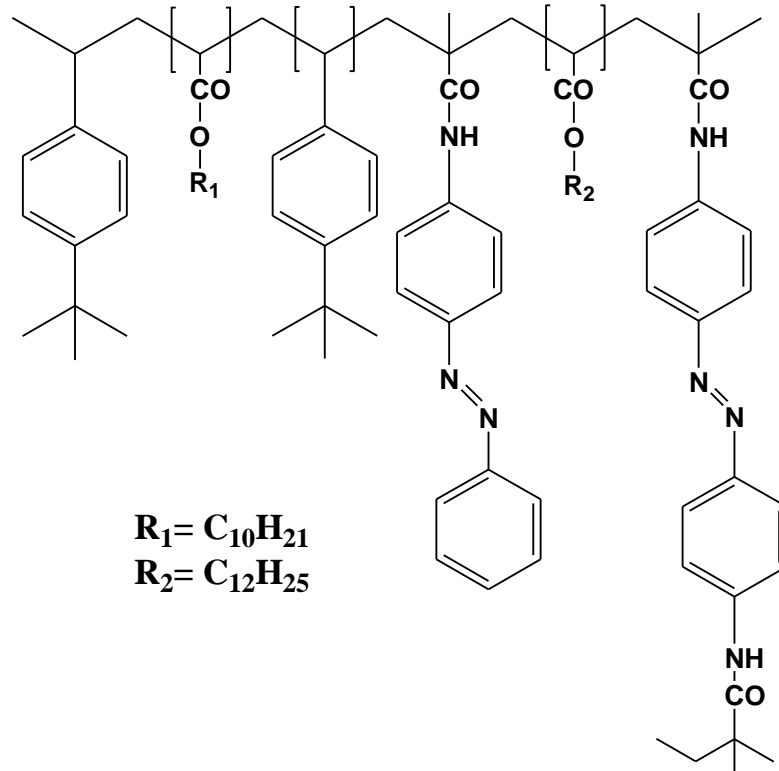
Şekil 2.9'da petrol alıkoyma oranı ile HEMA içeriği arasındaki ilişki gösterilmiştir. Petrol alıkoyma oranı, fiberin şişme kapasitesini karakterize etmek için kullanıldı. Genelde petrol alıkoyma oranı iki faktör tarafından kontrol edilir. Birincisi organik solvent ile fiber arasındaki etkileşim, diğeri ise fiberin çapraz bağlı yapısıdır. Hidroksil gruplarının artması ile fiberin polaritesinin de arttığı bilinmektedir. Ancak, kerosenin polaritesi çok zayıftır. Böylece artan HEMA miktarı ile kerosen ve fiber arasındaki etkileşim zayıflayacak ve petrol alıkoyma oranı düşme eğilimine girecektir. Ek olarak, petrol alıkoyma zamanı, toluen ve trikloroetilende HEMA oranının artmasıyla artış eğiliminde olacaktır. Çünkü polaritenin artmasıyla organik solvent ile fiber arasındaki etkileşim artacak ve ayrıca mükemmel bir çapraz bağlı yapı oluşturacaktır.

2.5 Işığa Duyarlı Petrol Absorbentleri (POS)

2009 yılında yapılan bir çalışmada süspansiyon polimerizasyonu ile hidrofobik, ışığa duyarlı bir merkeze ve kabuğa sahip, ışığa duyarlı petrol absorbenti (POS) sentezlenmiştir [Kulawardana and C. Neckers, 2010]. Lauril akrilat, izodesil akrilat ve ter-bütülstiren monomer olarak, 4-(metakrilamino)azobenzen (Azo-M) ışığa duyarlı monomer olarak ve bis(metakrilolamino)azobenzen (Azo-CL-M) ışığa duyarlı yüzey çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. POS polar olmayan solventleri tercih etmektedir. Toluende kuru ağırlığının 15 katı, kloroformda 19 katı ve diklorometanda 16 katı kadar şişmektedir. Solventin hızlı ve ışığa duyarlı desorbsiyonu (30 dakikada %86 solvent desorbsiyonu) karakteristiktir. POS, varlığında kendi ağırlığını hızlı bir şekilde arttıran mükemmel bir gasolin absorblayıcıdır. Yeni POS sudan daha az yoğundur ve potansiyel olarak su yüzeyindeki petrolün temizlenmesinde kullanılabilir. **Şema 2.3**'de POS'da kullanılan ışığa duyarlı Azo-M monomeri ve Azo-CL-M yüzey çapraz bağlayıcısı ve **Şema 2.4**'de ise POS'un şematik gösterimi görülmektedir.

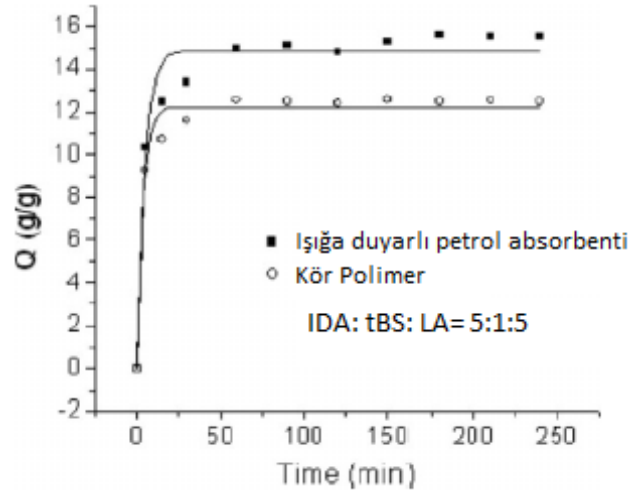


Şema 2.3: (a) 4(metakrilamino)azobenzen ve (b) bis(metakrilolamino)azobenzenin yapısı



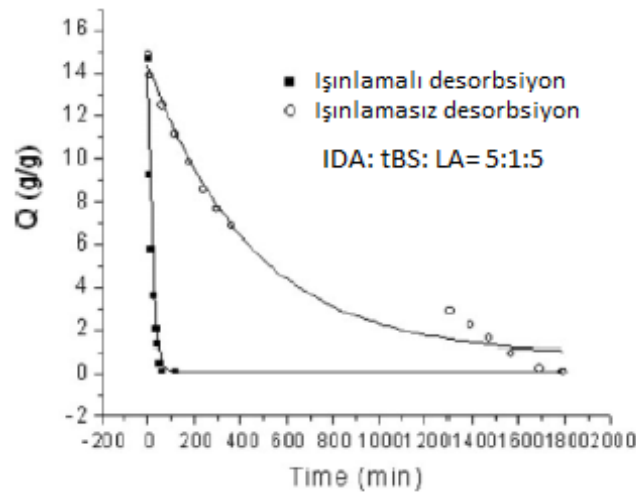
Şema 2.4: Işığa duyarlı petrol absorbentinin şematik gösterimi

Şekil 2.10'da ışığa duyarlı petrol absorbenti ile kör (ışığa duyarlı olmayan) petrol absorbentinin toluende şişme grafiği verilmiştir. Buna göre, Azo-M monomeri ve Azo-CL-M yüzey çapraz bağlayıcının etkisiyle hidrofobik özelliğin artması POS'un kör absorbente göre daha fazla toluen absorblamasına sebep olur. Polymer tolueni ağırlığının 15 katına kadar absorblayıp, şişmiş hale gelir. Petrol absorbentinin en az 50 dakikada maksimum absorbsiyona ulaşması, petrol absorblama uygulamalarında oldukça tatmin edicidir.



Şekil 2.10: Işığa duyarlı petrol absorbenti ile kör petrol absorbentin tolüen içindeki şişme grafiği

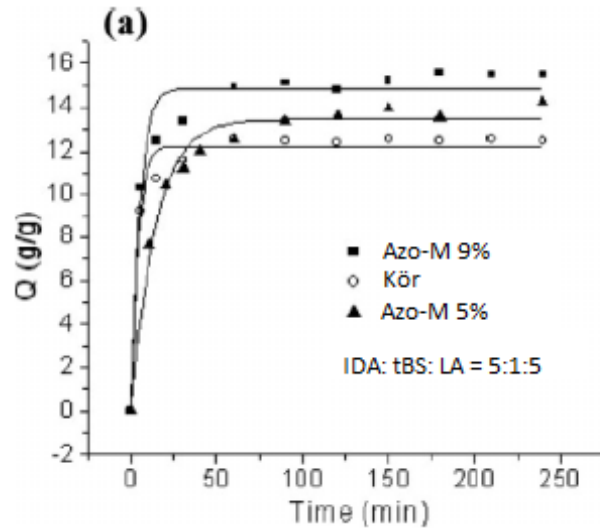
Işınlanmamış jel tolüeni bir günden fazla bir zamanda desorbe ederken, ışığa duyarlı çapraz bağlayıcı içeren şişmiş jel, 350 nm'de ışınlandığında, büzülerek absorbladığı solventi dışarı atar. İçerideki ve yüzey etrafındaki azo-kromoforları solventin polimer ağ yapıdan uzaklaşmasını tetikler ve 30 dakikada absorblanan tolüenin %86'lık bir kısmı geri bırakılır. Işınlanma olmadığında, polimer ağ yapıdan solvent difüzyon oranının daha az olması nedeniyle daha yavaş desorbsiyon tespit edilmiştir. Böylece, etkili bir petrol geri kazanım uygulaması nerede istenirse kullanılabilir. Şekil 2.11'de ışınlanmanın olduğu ve olmadığı durumlarda tolüenin desorbsiyon grafiği gösterilmiştir.



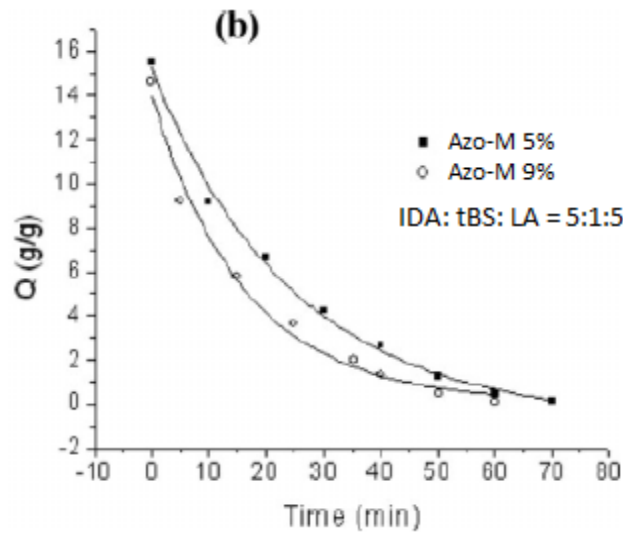
Şekil 2.11: 350 nm'de ışınlanmalı ve ışınlanmasız tolüen desorbsiyonu

Şekil 2.12 ve Şekil 2.13’de fotokromik monomer yüzdesinin tolüen absorpsiyon ve desorpsiyonuna etkisi gösterilmektedir. %5 Azo-M monomeri içeren polimer, %9 Azo-M monomeri içeren polimerden daha az tolüen absorblamaktadır. Her iki polimer de kör polimerden daha fazla tolüen absorblar.

Ayrıca fotokromik monomerlerin miktarı tolüen desorpsiyonunu da etkiler. Polimerdeki Azo-M miktarının artması ile ışık etkili tolüen desorpsiyonu da artar, çünkü azobenzen fonksiyonu polimerin kasılmasını yükseltir. 350 nm’de yapılan ışığa ile %5 Azo-M içeren absorbent absorblanan tolüenin %73’ünü bırakırken, %9 Azo-M içeren absorbent absorblanan tolüenin %86’sını bırakır.



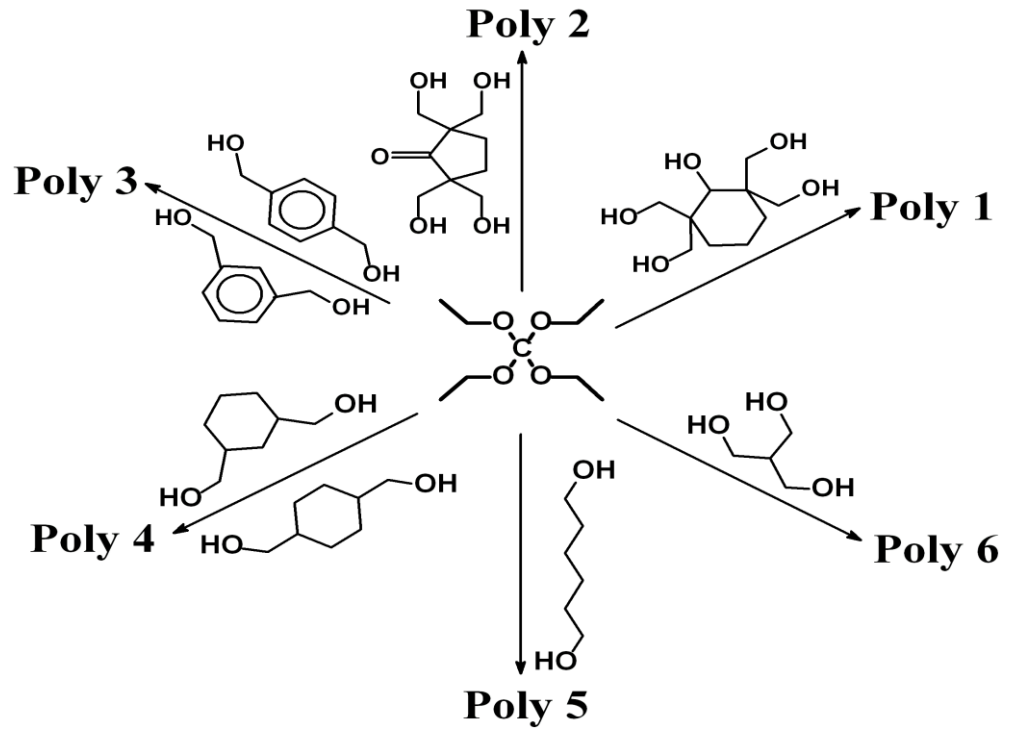
Şekil 2.12: Farklı yüzdelerde Azo-M içeren polimerin tolüen absorpsiyonu



Şekil 2.13: Farklı yüzdelerde Azo-M içeren polimerin tolüen desorpsiyonu

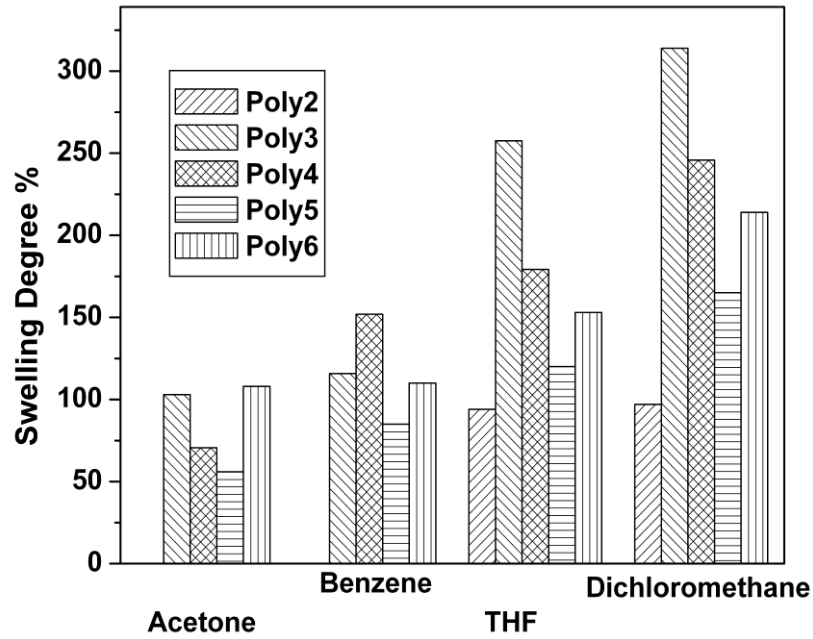
2.6 Çapraz Bağlı Poliortokarbonatlar

Bu çalışmada hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonatın kondenzasyonundan çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezlenmiştir [Karadag, et al. 2011]. Çalışmanın amacı, yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip çapraz bağlı polimerler sentezlemek ve bu polimerleri çevredeki organik solventlerin uzaklaştırılması ile beraber bu solventlerin geri kazanımında kullanmaktır. Polimerlerin eldesinde kullanılan monomerler şunlardır: 2,2,6,6-tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL), 2,2,5,5-tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP), 1,3-1,4 benzendimetanol, 1,3-1,4 sikloheksandimetanol (UnoxolTM), 1,6 heksandiol, 2 (hidroksimetil) 1,3 propandiol. Polimerlerin genel oluşum şeması Şema 2.5’de gösterilmiştir.



Şema 2.5: Poliortokarbonatların genel oluşum şeması

Sentezlenen bütün polimerler tetrahidrofuran, diklorometan, benzen ve aseton gibi bilinen organik solventlerde çözünmez iken, Pol 1 dışında hepsi bu solventlerde şişebilmektedir. Pol 1'in şişmemesinde yapısındaki tetrakis monomerinin hidroksil fonksiyonları etkili olmaktadır. **Şekil 2.14'**de polimerlerin çeşitli solventlerde şişme grafiği gösterilmektedir.



Şekil 2.14: Polimerlerin şişme grafiği

En fazla şişme gösteren polimer, diklorometanda %314 şişme gösteren Pol 3'tür. Yapısındaki 1,3 benzendimetanol ve 1,4 benzendimetanol polimerin esnekliğini arttırmakta ve solventin kolayca difüzyonunu sağlamaktadır.

Sentezlenen polimerlerden en az şişen ise Pol 2'dir. Yapısındaki diol monomerinin tetrakis fonksiyonu polimer yapısının daha sert olmasına neden olup, solvent difüzyonunu zorlaştırmaktadır.

Pol 5'in yapısındaki 1,6 heksadiol monomeri polimeri diğerlerine göre daha hidrofilik yapmıştır ve şişme oranı Pol 3 ve Pol 4'den düşüktür.

Pol 6, yapısındaki monomer sayesinde daha dallanmış olsa da şişmesi Pol 5'den yüksektir. Fakat, Pol 3 ve Pol 4'den düşüktür.

3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

3.1 Kullanılan Maddeler

Bu tez çalışmasında monomer olarak; [1,7 heptandiol (Aldrich), 1,8 oktandiol (Aldrich), 1,9 nonandiol (Aldrich), 1,10 dekandiol (Aldrich), 1,12 dodekandiol (Aldrich)], tetraetilortokarbonat (TEOC) (Aldrich) ve trimetilol propan (TMP) (Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Şişme testlerinde kullanılan solventler ticari olup, herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmemişlerdir [Diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), Benzen, Aseton]. Şişme testlerinde kullanılmış olan kağıt ise; Filter paper, quantitative, Grade 391, mavi bant.

3.2 Kullanılan Cihazlar

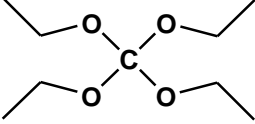
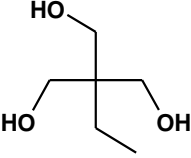


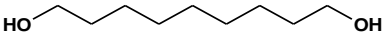
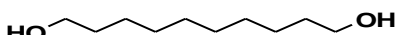
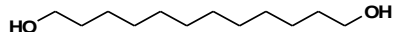
Elde edilen polimerlerin FTIR spektrumları; Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Katı Hal ¹³C CPMAS NMR spektrumları ise 500 MHz Varian Inova spektrometresi ile alınmıştır. Termal analizler Mettler Toledo cihazları ile, azot gazı altında, 25 ⁰ C'den 900 ⁰ C'ye kadar 10 ⁰ C /dk ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Şişme testlerinde polimer-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla (Innova 2000/platform shaker) çalkalayıcı kullanılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Polimerlerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında tetraetilortokarbonat (TEOC) monomeri ile farklı uzunluklarda lineer alifatik diol monomerleri kullanılarak beş farklı polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler **Pol 1**, **Pol 2**, **Pol 3**, **Pol 4** ve **Pol 5** olarak adlandırılmıştır. **Pol 4** ve **Pol 5**'de stabiliteyi arttırmak için ilave çapraz bağlayıcı olarak trimetilol propan (TMP) monomeri kullanılmıştır. **Tablo 4.1**'de kullanılan monomerler ve özellikleri, **Tablo 4.2**'de sentezlenen polimerler ve özellikleri, **Tablo 4.3**'de ise şişme testinde kullanılan solventlerin özellikleri gösterilmiştir.

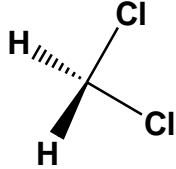
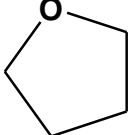
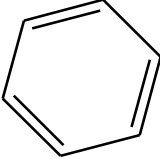
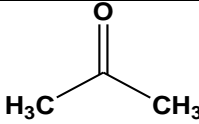
Tablo 4.1: Bu tez çalışmasında kullanılan monomerlerin özellikleri

No	Monomer	Yapısı	E.N. (°C)	K.N. (°C)	Fiziksel Hal
1	TEOC		-	158-161	Renksiz Sıvı
2	TMP		56	159-161	Beyaz Katı
3	1,7 heptandiol		17	261-263	Renksiz vizkoz sıvı
4	1,8 oktandiol		57-61	172	Beyaz toz katı
5	1,9 nonandiol		45-47	177	Beyaz kristal
6	1,10 dekandiol		72-75	297	Beyaz iri parçalı katı
7	1,12 dodekandiol		79-81	189	Beyaz toz

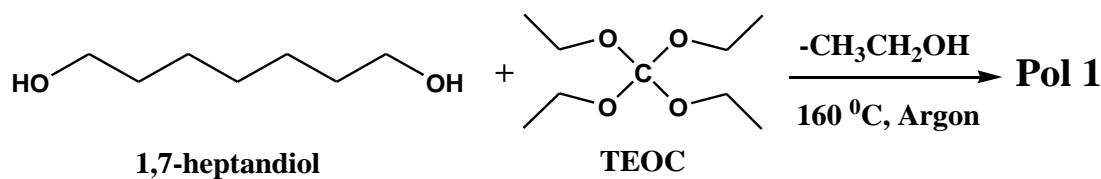
Tablo 4.2: Sentezlenen polimerler ve özellikleri

Polimer Adı	Polimer Kodu	Reaksiyon Koşulları	Polimerin Görünümü
1,7 heptandiol-TEOC	Pol 1	160°C, 1 gün	Camsı, şeffaf, çok açık sarı
1,8 oktandiol-TEOC	Pol 2	160°C, 1 gün	Camsı, şeffaf, renksiz
1,9 nonandiol-TEOC	Pol 3	160°C, 1 gün	Camsı, şeffaf, renksiz
1,10 dekandiol-TEOC-TMP	Pol 4	160°C, 2 gün	Camsı, renksiz, şeffaf
1,12 dodekandiol-TEOC-TMP	Pol 5	160°C, 4 gün	Camsı, çok açık sarı, şeffaf

Tablo 4.3: Şişme testinde kullanılan solventlerin özellikleri

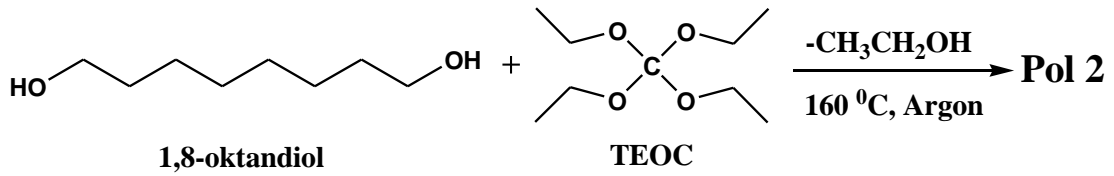
Solvent	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Molekül Formülü
Diklorometan	84.93	-96.7	39.6	
Tetrahidrofuran	72.11	-108.4	66	
Benzen	78.11	-5.5	80.1	
Aseton	58.08	-94.9	56.53	

4.1.1 Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) Sentezi

Şema 4.1: **Pol 1** (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin sentezi

0.545 g (4 mmol) 1,7 heptandiol ve 0.433 mL (2 mmol) TEOC, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160 °C'de 1 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve eterle yıkanıp, vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. Sonuç olarak camsı, şeffaf ve renksiz özelliklerde polimer elde edildi. (m= 0.413 g)

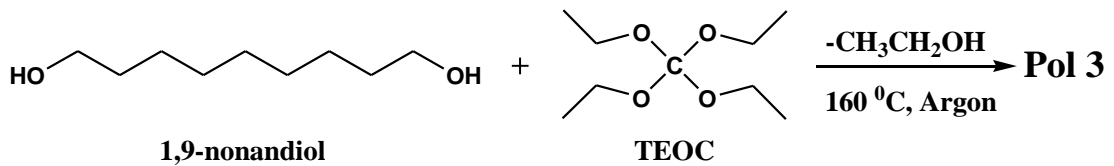
4.1.2 Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) Sentezi



Şema 4.2: **Pol 2** (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin sentezi

0.509 g (3.48 mmol) 1,8 oktandiol ve 0.365 mL (1.74 mmol) TEOC, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160 °C'de 1 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve eter ile yıkanıp, vakum altında kurutuldu. Elde edilen polimer camsı, şeffaf ve renksiz özellik göstermektedir. (m= 0.414 g)

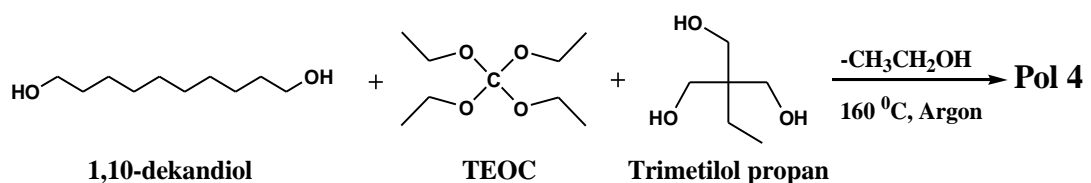
4.1.3 Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) Sentezi



Şema 4.3: **Pol 3** (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin sentezi

0.517 g (3.22 mmol) 1,9 nonandiol ve 0.338 mL (1.61 mmol) TEOC, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160 °C'de 1 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve eter ile yıkanıp, vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. Camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edildi. (m= 0.492 g)

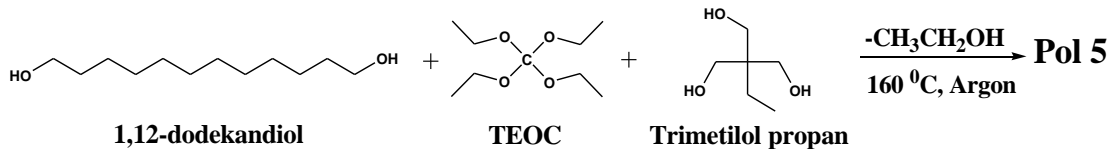
4.1.4 Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) Sentezi



Şema 4.4: **Pol 4** (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin sentezi

0.5 g (2.87 mmol) 1,10 dekandiol, 0.382 mL (1.83 mmol) TEOC ve 0.07 g (0.52 mmol) TMP (%10), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160 °C'de 2 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve etanol ile yıkanıp, vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen polimer camsı, renksiz ve şeffaf özellik göstermektedir. (m= 0.389 g)

4.1.5 Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) Sentezi



Şema 4.5: **Pol 5** (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin sentezi

0.5 g (2.5 mmol) 1,12 dodekandiol, 0.329 mL (1.6 mmol) TEOC ve 0.06 g (0.45 mmol) TMP (%10), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak, reaksiyon 160 °C'de 4 gün devam ettirildi. Polimer su, etil alkol ve eter ile yıkanıp, vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen polimer camsı, çok açık sarı ve şeffaf özelliktedir. (m=0.261 g)

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

4.2.1 Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması

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

amaç için diklorometan, tetrahidrofuran gibi organik çözücüler kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler aynı zamanda bu solventlerde çözünmeyip, şişme özelliği gösterirler.

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

$$\text{Çözünür Fraksiyon (\%)} = \left(\frac{W_0 - W}{W} \right) \times 100$$

W_0 = Ekstraksiyondan önceki ağırlık

W = Ekstraksiyondan sonraki ağırlık

4.2.2 Şişme Testi

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

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

W_s = Şişmiş polimerin ağırlığı

W_d = Kuru polimerin ağırlığı

4.2.3 Absorbsiyon Kinetiği

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

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

4.2.4 Desorbsiyon Kinetiği

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

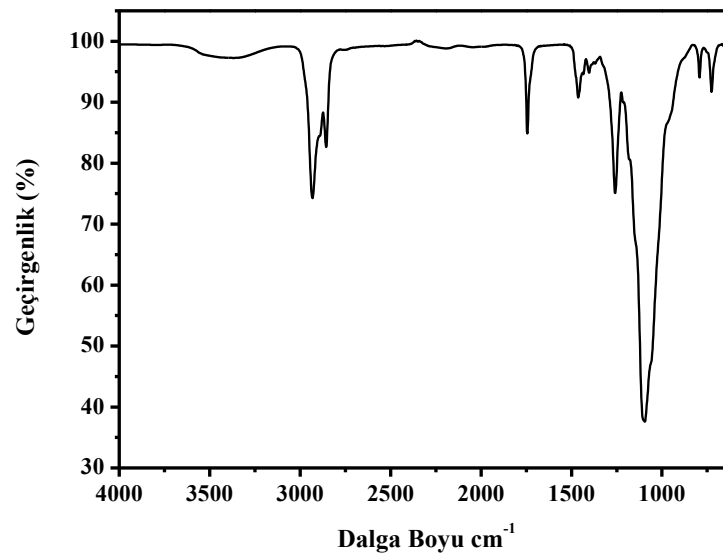
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C CPMAS NMR ile, termal analizleri ise TGA ile yapıldı.

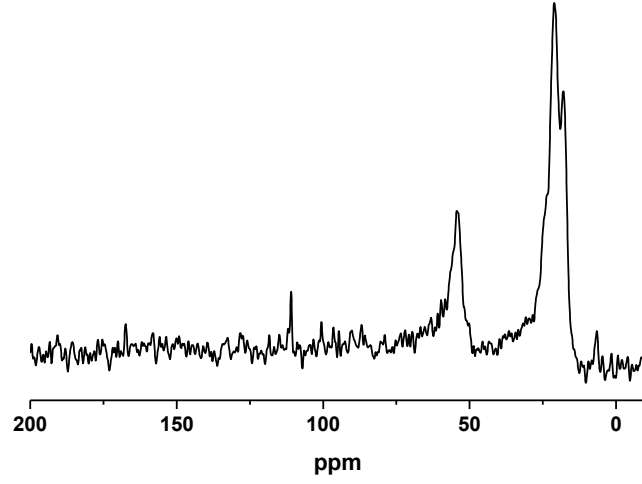
5.1.1 Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) Karakterizasyonu

FTIR spektrumundan da görüldüğü üzere (Şekil 5.1), 3200-3600 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ geniş geçiş pikleri, 2856-2932 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, 1054-1258 cm^{-1} 'de C-O gerilmeleri ve 1744 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi gözlenmektedir.



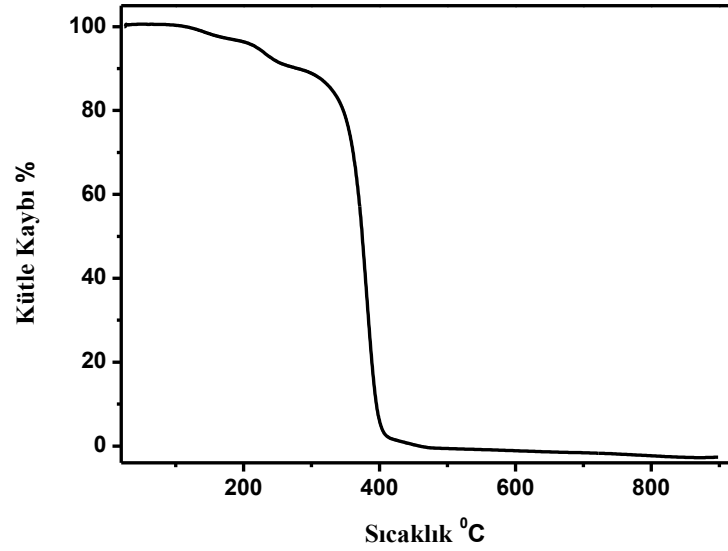
Şekil 5.1: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.2'de Pol 1'in katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumdan da görüleceği üzere 21.15 ppm'de ($-\text{CH}_2-$) karbonları, 54.38 ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) karbonları ve 111 ppm'de ($-\text{CO}_4$) grubu karbonları gözlenmektedir.



Şekil 5.2: **Pol 1** (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

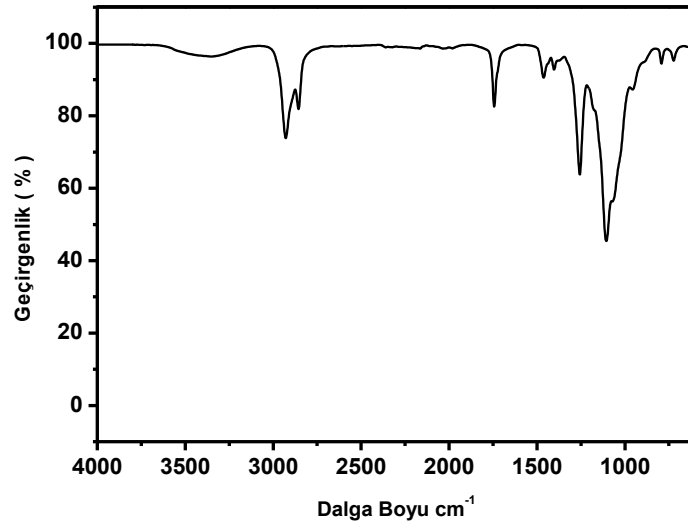
Şekil 5.3'de **Pol 1**'in TGA termogramı görülmektedir. **Pol 1**, $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta % 2'lik bir madde kaybı ile bozunmaktadır ve eğriden anlaşılacağı üzere ısıl stabilitesi iyidir.



Şekil 5.3: **Pol 1** (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin TGA termogramı

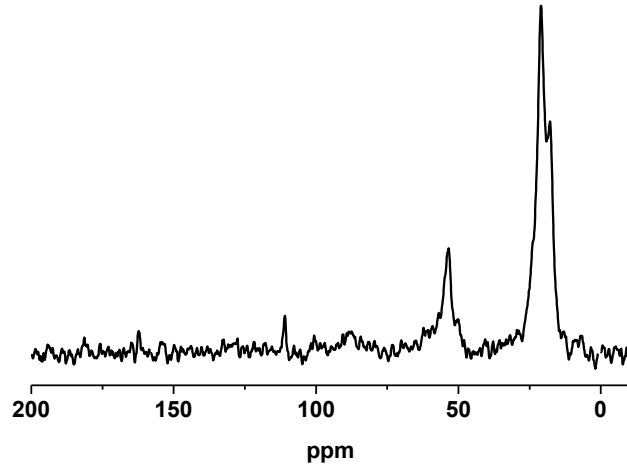
5.1.2 Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) Karakterizasyonu

Şekil 5.4'de Pol 2'nin FTIR Spektrumu incelendiğinde 3144-3617 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, 2821-2965 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1745 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 1052-1279 cm^{-1} 'de C-O gerilmeleri gözlenmektedir.



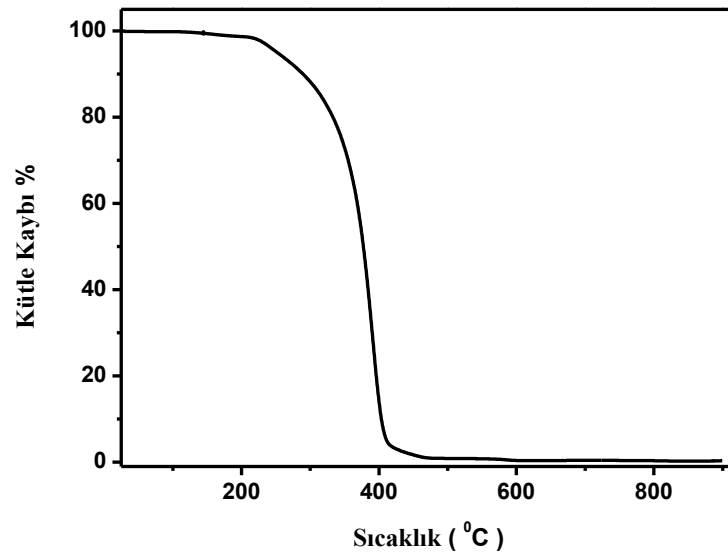
Şekil 5.4: Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin FTIR spektrumu

Pol 2'nin ^{13}C CPMAS NMR spektrumundan da görüleceği üzere (Şekil 5.5), 21.35 ppm'de (-CH₂-) karbonlarına, 53.56 ppm'de (-CH₂-O-) karbonlarına ve 110.7 ppm'de (-CO₄) karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 5.5: **Pol 2** (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

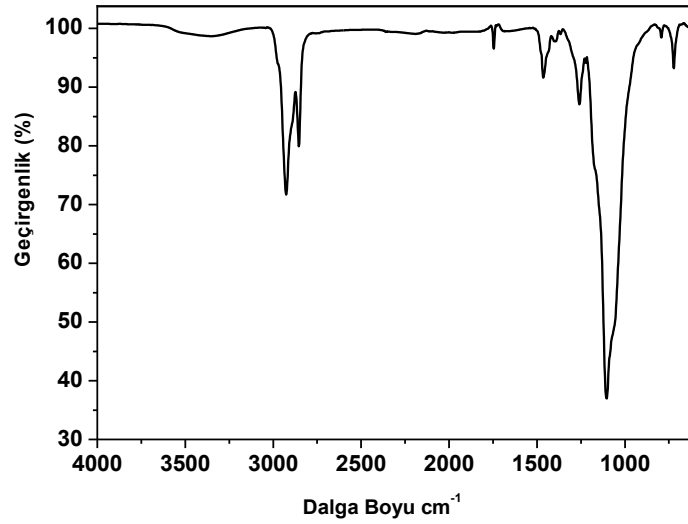
Şekil 5.6'da **Pol 2**'nin TGA termogramına baktığımızda polimerin 223 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta % 2'lik bir madde kaybı ile bozunduğunu ve oldukça iyi bir termal stabiliteye sahip olduğunu görmekteyiz.



Şekil 5.6: **Pol 2** (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin TGA termogramı

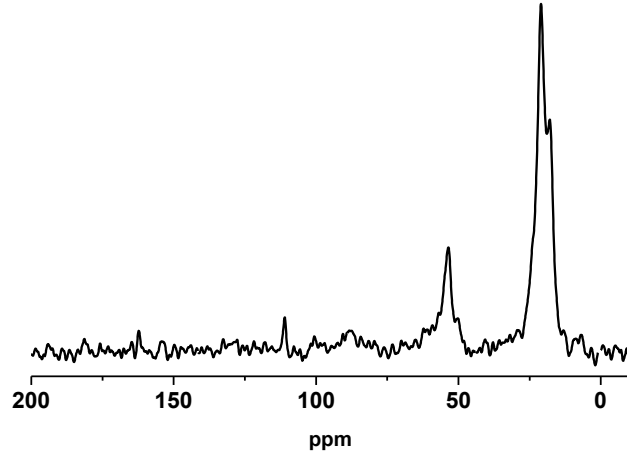
5.1.3 Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) Karakterizasyonu

Şekil 5.7'de Pol 3'ün FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrumu incelersek 3164-3624 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, 2808-2972 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1745 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 950-1200 cm^{-1} 'de C-O gerilmeleri gözlenmektedir.



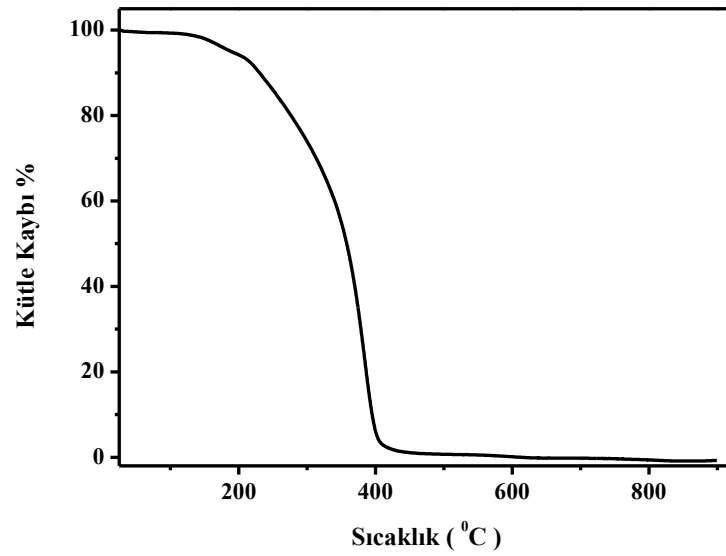
Şekil 5.7: Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin FTIR spektrumu

Pol 3'ün Şekil 5.8'de gösterilen ^{13}C CPMAS NMR spektrumunu incelediğimizde 21.35 ppm'de (-CH₂-) karbonlarına, 53.56 ppm'de (-CH₂-O-) karbonlarına ve 111.12 ppm'de (-CO₄) karbonlarına ait pikler görülebilmektedir.



Şekil 5.8: **Pol 3** (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

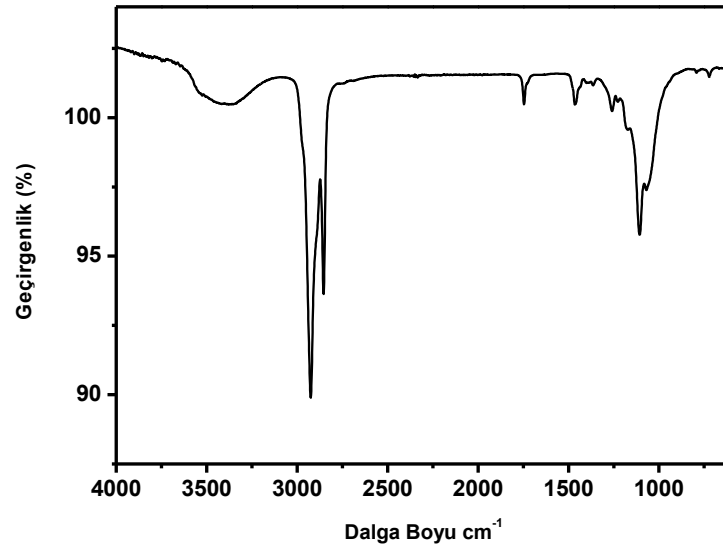
Şekil 5.9' da gösterilen **Pol 3**'ün TGA termogramı bize polimerin $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 3'lük bir madde kaybıyla bozunmaya başladığını ve ısısal kapasitesinin iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9: **Pol 3** (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin TGA termogramı

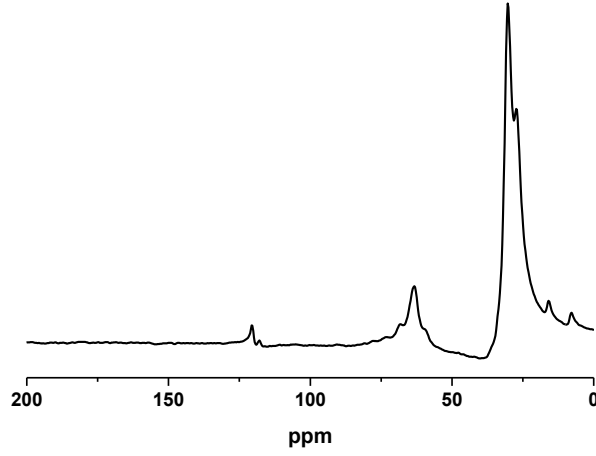
5.1.4 Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) Karakterizasyonu

Şekil 5.10'da Pol 4'ün FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumu incelersek 3200-3600 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, 2830-2990 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1740 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 1040-1200 cm^{-1} 'de C-O gerilmeleri gözlenmektedir.



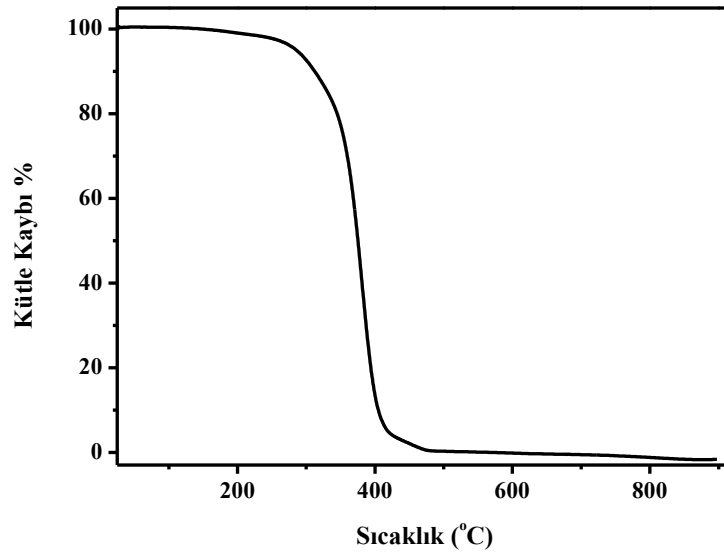
Şekil 5.10: Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin FTIR spektrumu

Pol 4'ün Şekil 5.11'de gösterilen ^{13}C CPMAS NMR spektrumunu incelediğimizde 30.0 ppm'de (-CH₂-) karbonlarına, 63.43 ppm'de (-CH₂-O-) karbonlarına ve 120.60 ppm'de (-CO₄) karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 5.11: **Pol 4** (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.12' da gösterilen **Pol 4**'ün TGA termogramı bize polimerin $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 2'lik bir madde kaybıyla bozunmaya başladığını ve ısıl kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

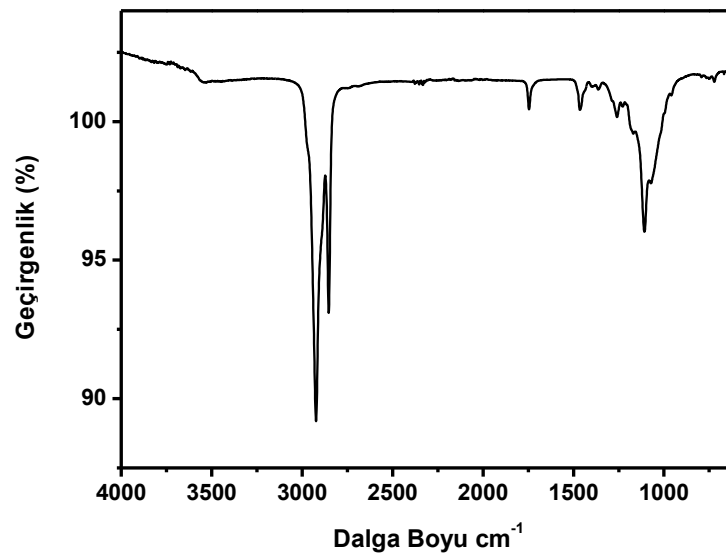


Şekil 5.12: **Pol 4** (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin TGA termogramı

5.1.5 Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP)

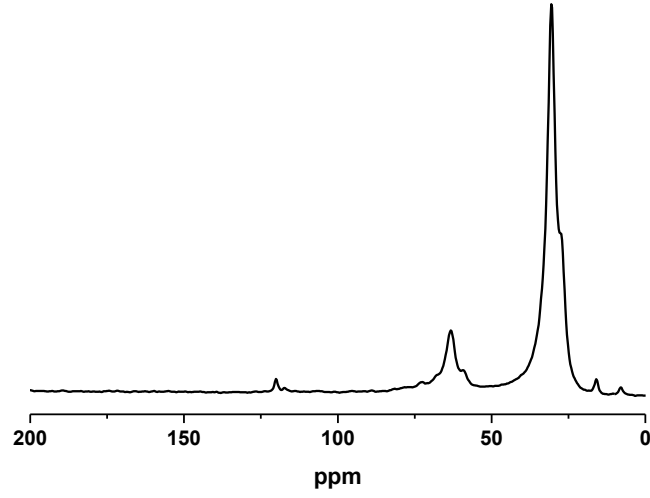
Karakterizasyonu

Şekil 5.13'da Pol 5'in FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumu incelediğimizde 3200-3600 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, 2800-2996 cm^{-1} 'de alifatik -CH gerilmeleri, 1747 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 1032-1200 cm^{-1} 'de C-O gerilmeleri gözlenmektedir.



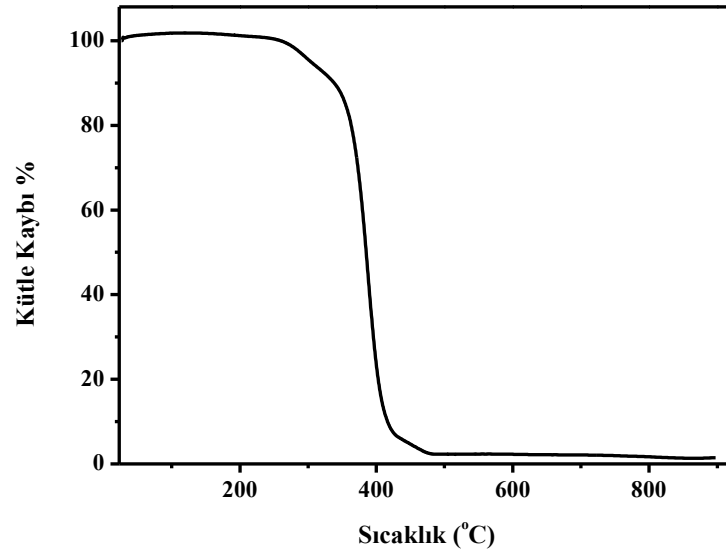
Şekil 5.13: Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin FTIR spektrumu

Pol 5'in Şekil 5.14'de gösterilen ^{13}C CPMAS NMR spektrumunu incelediğimizde 30.33 ppm'de (-CH₂-) karbonlarına, 63.43 ppm'de (-CH₂-O-) karbonlarına ve 120.18 ppm'de (-CO₄) karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 5.14: **Pol 5** (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Şekil 5.15’ da gösterilen **Pol 5**’in TGA termogramı bize polimerin $287\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de % 2’lik bir madde kaybıyla bozunmaya başladığını ve ısısal kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.



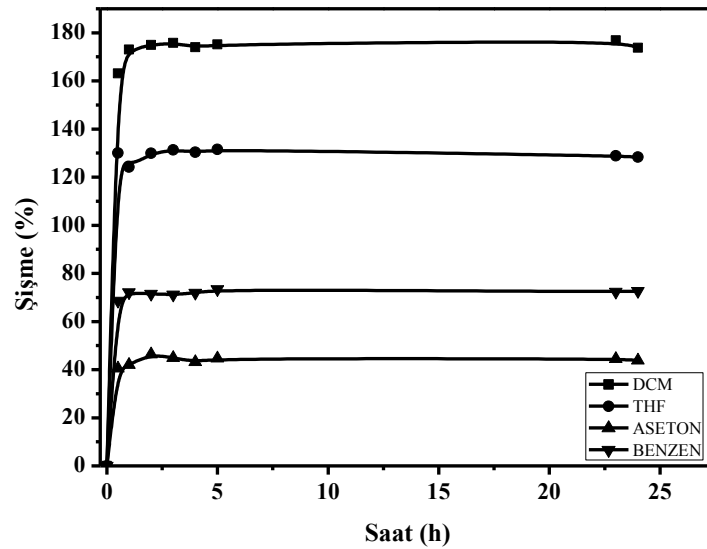
Şekil 5.15: **Pol 5** (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin TGA termogramı

5.2 Polimerlerin Şişme Özellikleri

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

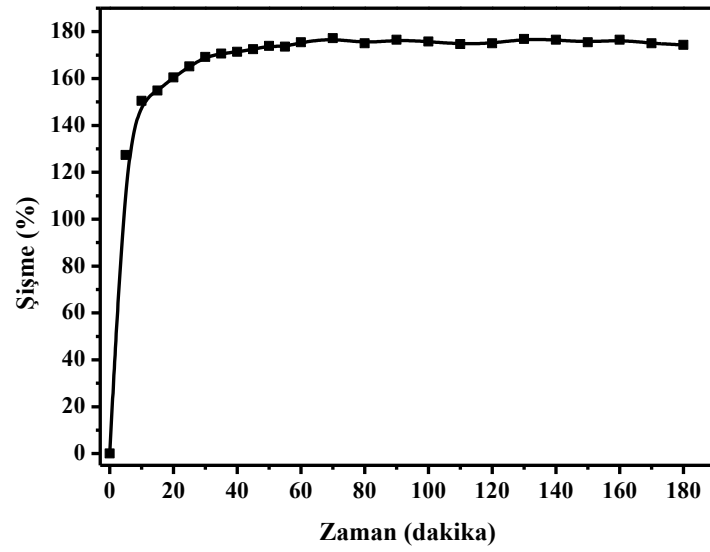
5.2.1 Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) Şişme Özellikleri

Polimerin çözünür fraksiyonlarını incelemek için, polimer örneği diklorometan ile 48 saat sürekli çalkalayıcıda muamele edildi. Bu süre sonunda polimer süzülüp kurutuldu ve çözünür fraksiyon yüzdesi % 2.6 olarak hesaplandı. Pol 1'in Şekil 5.16'da verilen solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde solvent absorblama yüzdeleri DCM'de % 170, THF'de % 130, benzende % 71 ve asetonunda % 42 olarak belirlenmiştir.



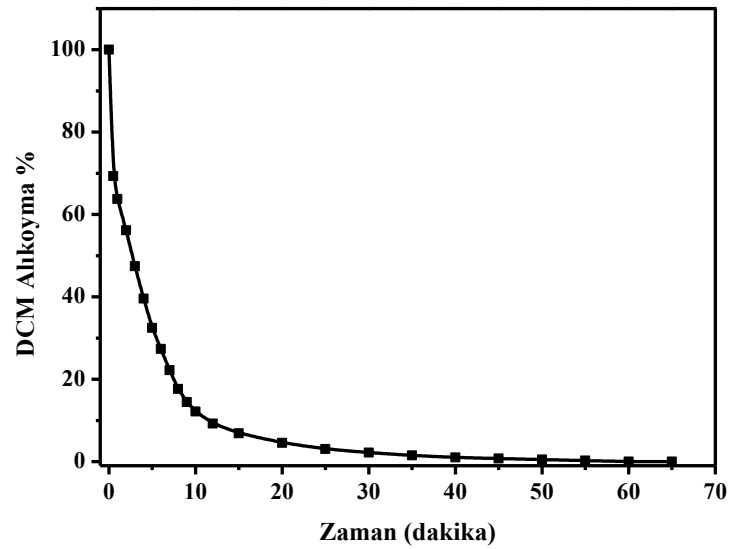
Şekil 5.16: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin şişme grafiği

Pol 1'in DCM absorpsiyon grafiği (Şekil 5.17) incelendiğinde; polimerin solventi hızlı bir şekilde absorbladığı ve maksimum kapasitesine 30 dk'da çıktığı görülmektedir.



Şekil 5.17: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği

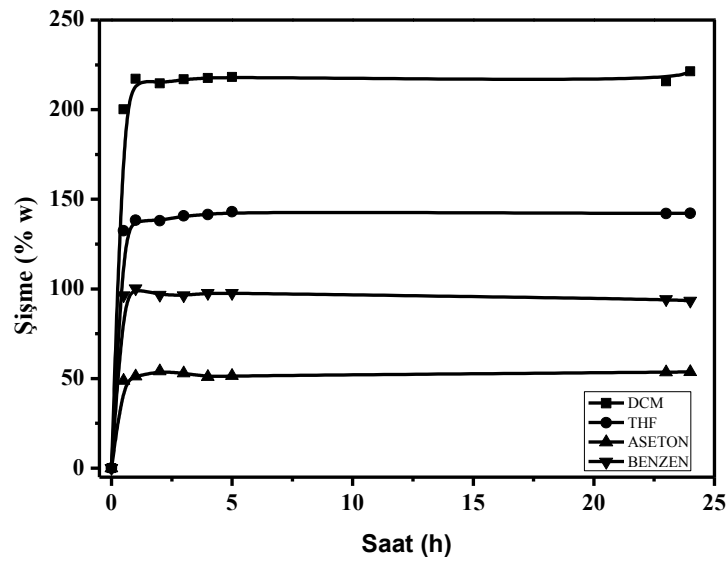
Şekil 5.18'de Pol 1'in desorpsiyon grafiği incelendiğinde; polimerin solventi geri bırakmasının çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin hemen hemen tamamının geri bırakıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.18: Pol 1 (1,7 heptandiol-TEOC) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

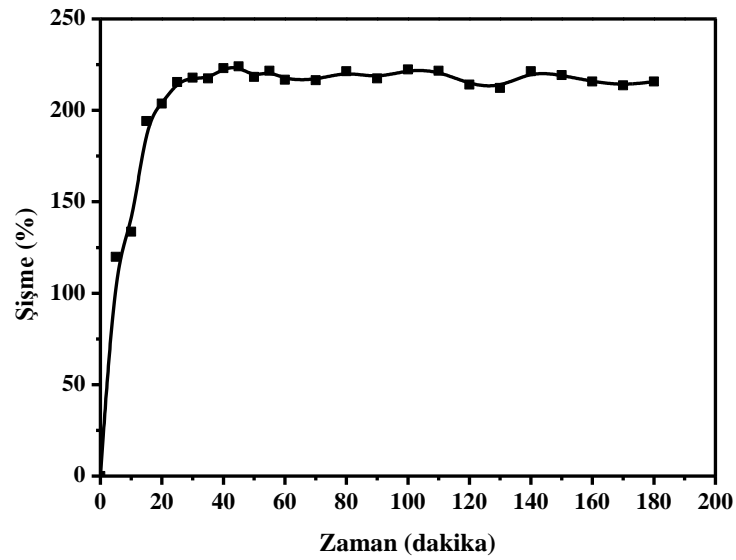
5.2.2 Pol 2 (1,8 oktandiol-TEOC) Şişme Özellikleri

Pol 2'nin çözümler fraksiyonlarının uzaklaştırılmasında solvent olarak diklorometan kullanıldı. Yapılan hesaplamada çözümler fraksiyon yüzdesi % 3.6 olarak belirlendi. **Şekil 5.19**'daki solvent absorpsiyon grafiğine göre **Pol 2**'nin absorpsiyonu DCM'de % 217, THF'de % 142, benzende % 96 ve asetonda % 50 olarak tespit edilmiştir.



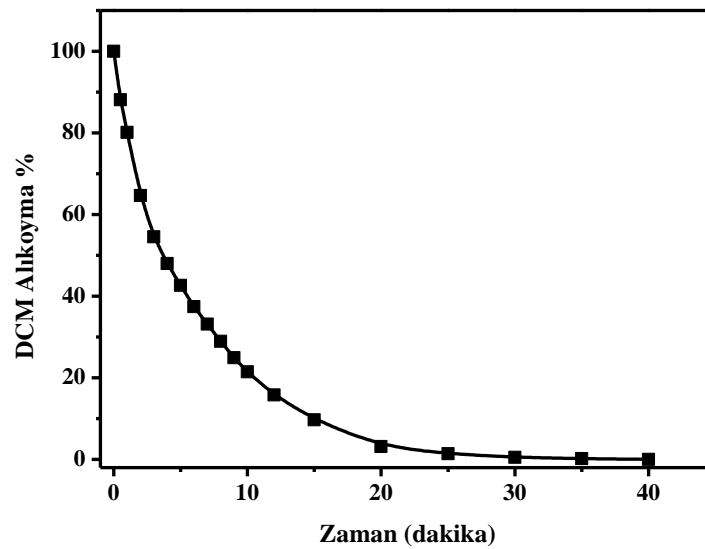
Şekil 5.19: **Pol 2** (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.20'de **Pol 2**'nin solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde; solvent absorblama hızının yüksek olduğunu ve maksimum kapasiteye 30 dakikada çıkabildiğini görülmektedir.



Şekil 5.20: **Pol 2** (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği

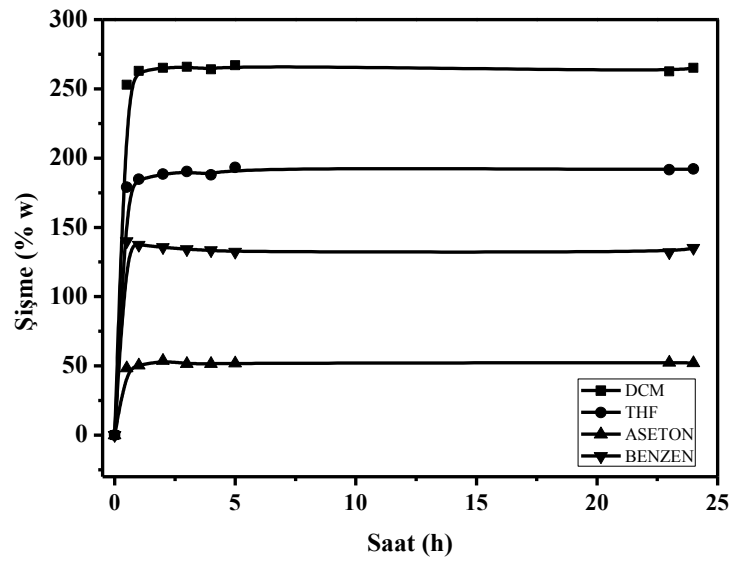
Şekil 5.21’de **Pol 2**’nin desorpsiyon grafiğini görmekteyiz. Grafikten anlaşılacağı üzere polimerin solventi geri bırakması hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin % 99’luk bir kısmı tamamen desorbe olmuştur.



Şekil 5.21: **Pol 2** (1,8 oktandiol-TEOC) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

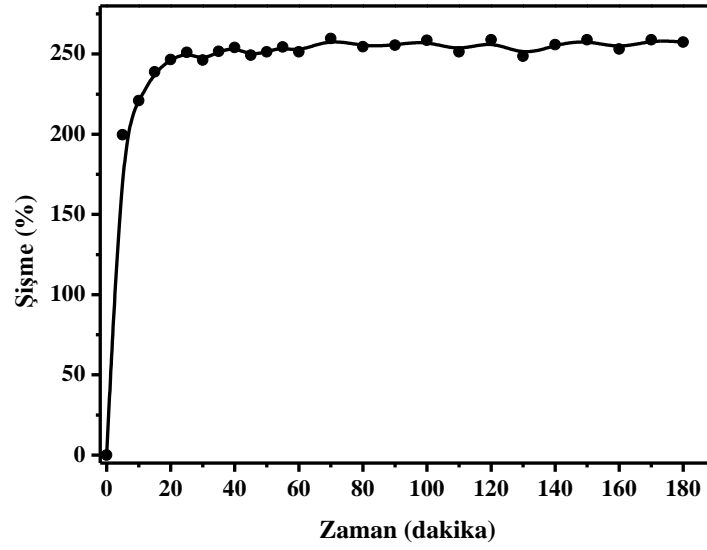
5.2.3 Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) Şişme Özellikleri

Pol 3'ün çözünür fraksiyonları, DCM kullanılarak yapılan ekstraksiyon ile uzaklaştırıldıktan sonra, polimerin çözünür fraksiyon yüzdesi % 3.1 olarak bulunmuştur. Şekil 5.22'de Pol 3'ün solvent absorpsiyon grafiği verilmiştir. Grafiğe göre polimerin solvent absorpsiyonu yaklaşık olarak DCM 'da % 260, THF 'de % 190, benzende % 135 ve asetonda % 52 olarak belirlenmiştir.



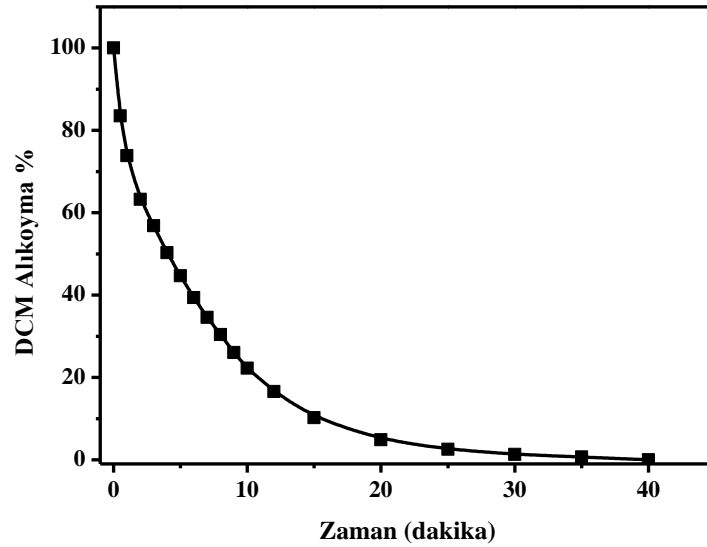
Şekil 5.22: Pol 3 (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.23'te Pol 3'ün DCM absorpsiyon kinetiği görülmektedir. Grafiği incelediğimizde polimerin çok hızlı bir solvent absorpsiyonuna sahip olduğunu ve 25 dakika gibi bir süreyle maksimum kapasitesine ulaştığını görmekteyiz.



Şekil 5.23: **Pol 3** (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği

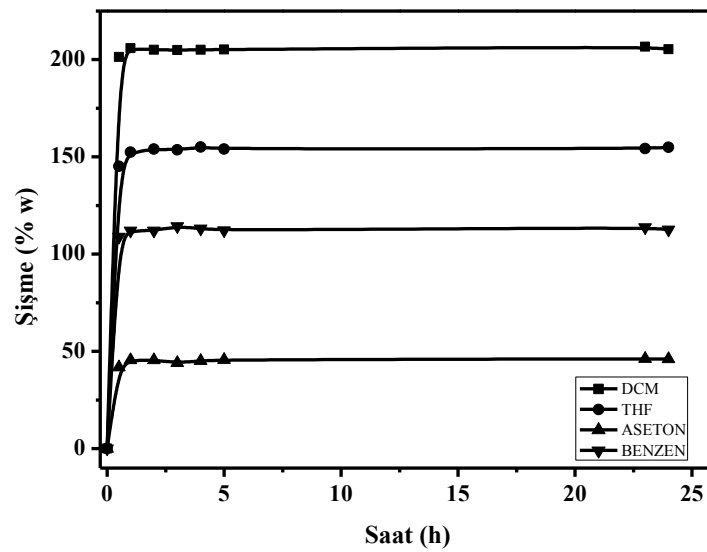
Şekil 5.24'te **Pol 3**'ün desorpsiyon grafiği incelendiğinde; polimerin absorblamada olduğu gibi solventi geri bırakmasının da çok hızlı olduğu ve 30 dakika gibi kısa bir sürede solventin neredeyse tamamını geri bıraktığı görülmektedir.



Şekil 5.24: **Pol 3** (1,9 nonandiol-TEOC) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

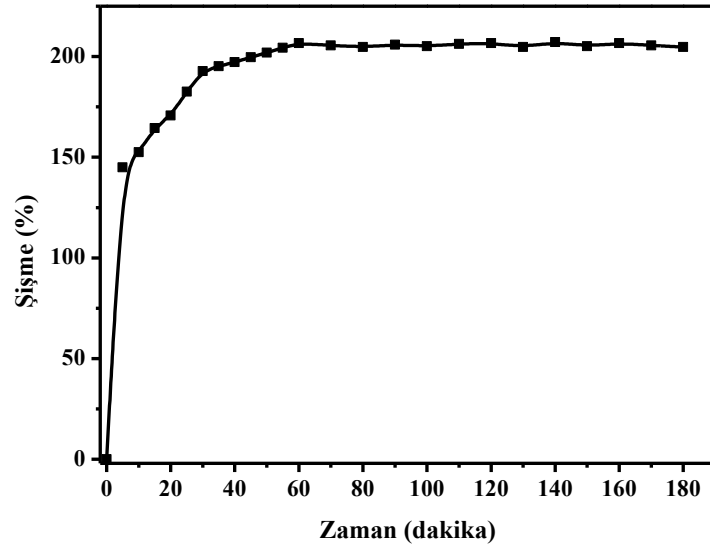
5.2.4 Pol 4 (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) Şişme Özellikleri

Pol 4'ün DCM ile ekstraksiyonu yapıldıktan sonra uzaklaştırılan çözünür fraksiyon yüzdesi % 3.5 olarak hesaplandı. **Şekil 5.25**'de ise **Pol 4**'ün solvent absorpsiyon grafiği verilmiştir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere; **Pol 4**'ün solvent absorpsiyonu DCM 'da % 205, THF 'de % 154, benzende % 113 ve asetonda % 45 olarak tespit edilmiştir.



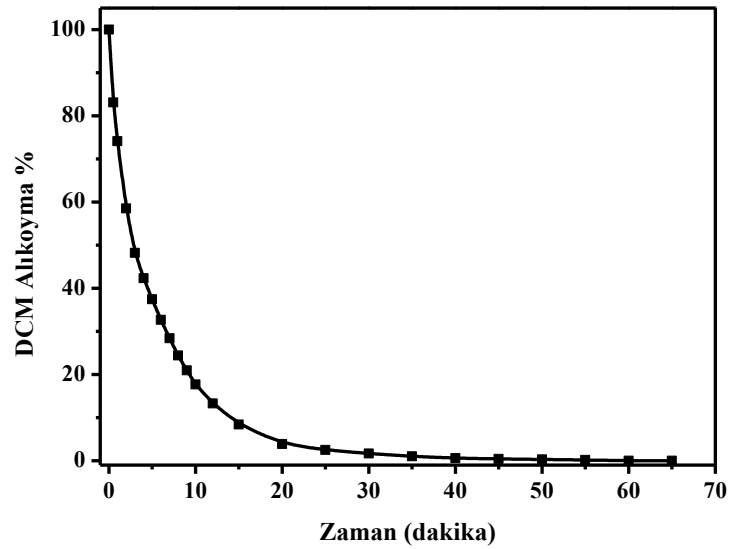
Şekil 5.25: **Pol 4** (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.26'da gösterilen **Pol 4** absorpsiyon kinetiği bize polimerin solvent absorblama hızının diğer polimerlere göre biraz düşük olmasına karşın, 30 dakika gibi bir sürede hemen hemen maksimum kapasitesine yaklaştığını göstermektedir.



Şekil 5.26: **Pol 4** (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği

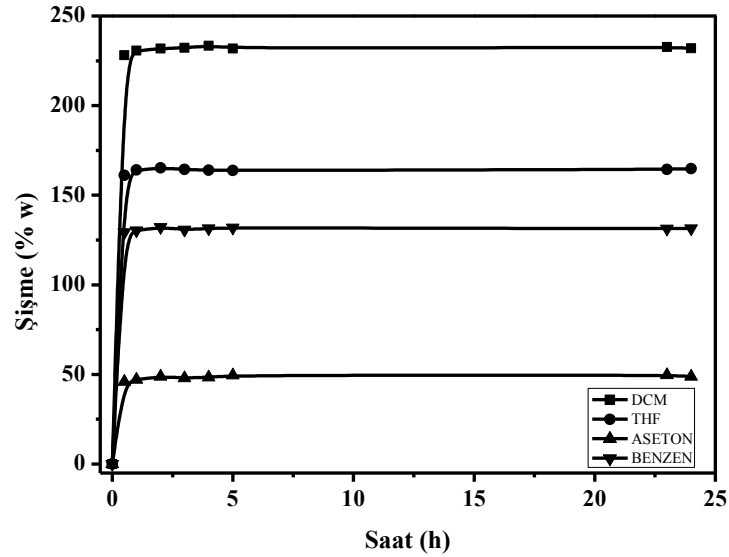
Pol 4'ün Şekil 5.27'de gösterilen desorpsiyon kinetiği incelenirse polimerin solventi geri bırakma hızının yüksek olduğu ve 30 dakikada neredeyse tüm solventi geri bıraktığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.27: **Pol 4** (1,10 dekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

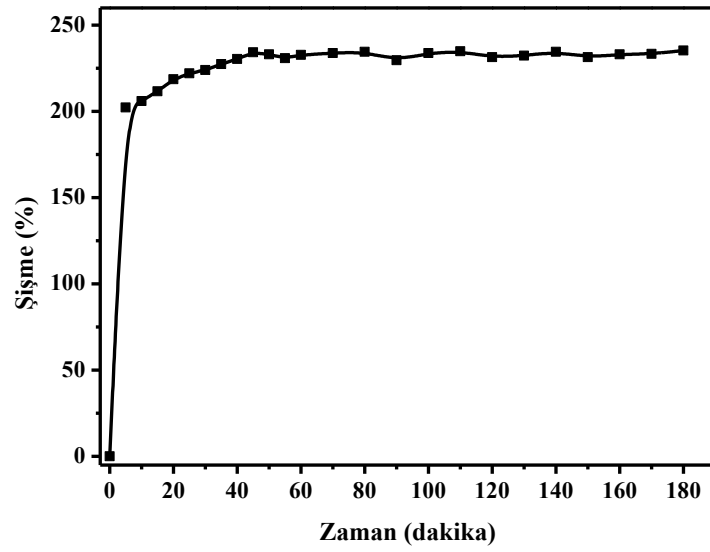
5.2.5 Pol 5 (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) Şişme Özellikleri

Pol 5'in çözünür fraksiyonlarından uzaklaştırılması işlemi de diğer polimerler gibi DCM kullanılarak yapıldı. İşlem sonunda çözünür fraksiyon yüzdesi % 2.5 olarak bulundu. **Şekil 5.28**'de gösterilen **Pol 5**'in solvent absorpsiyon grafiğine baktığımızda solvent absorpsiyon yüzdeleri DCM 'da % 232, THF 'de % 164, benzende % 131 ve asetonda % 48 olduğu görülmektedir.



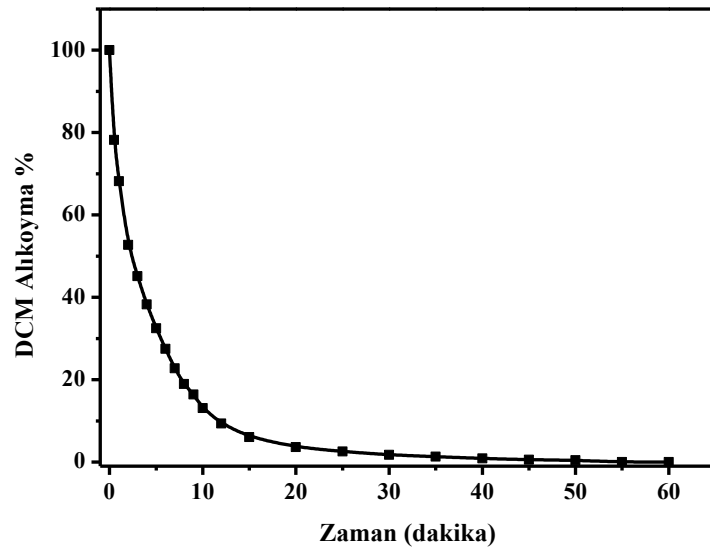
Şekil 5.28: **Pol 5** (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin şişme grafiği

Şekil 5.29'da gösterilen **Pol 5**'in absorpsiyon kinetiği incelenirse polimerin solvent absorblama hızının yüksek olduğu ve yarım saat gibi bir sürede neredeyse maksimum kapasitesine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 5.29: **Pol 5** (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM absorpsiyon grafiği

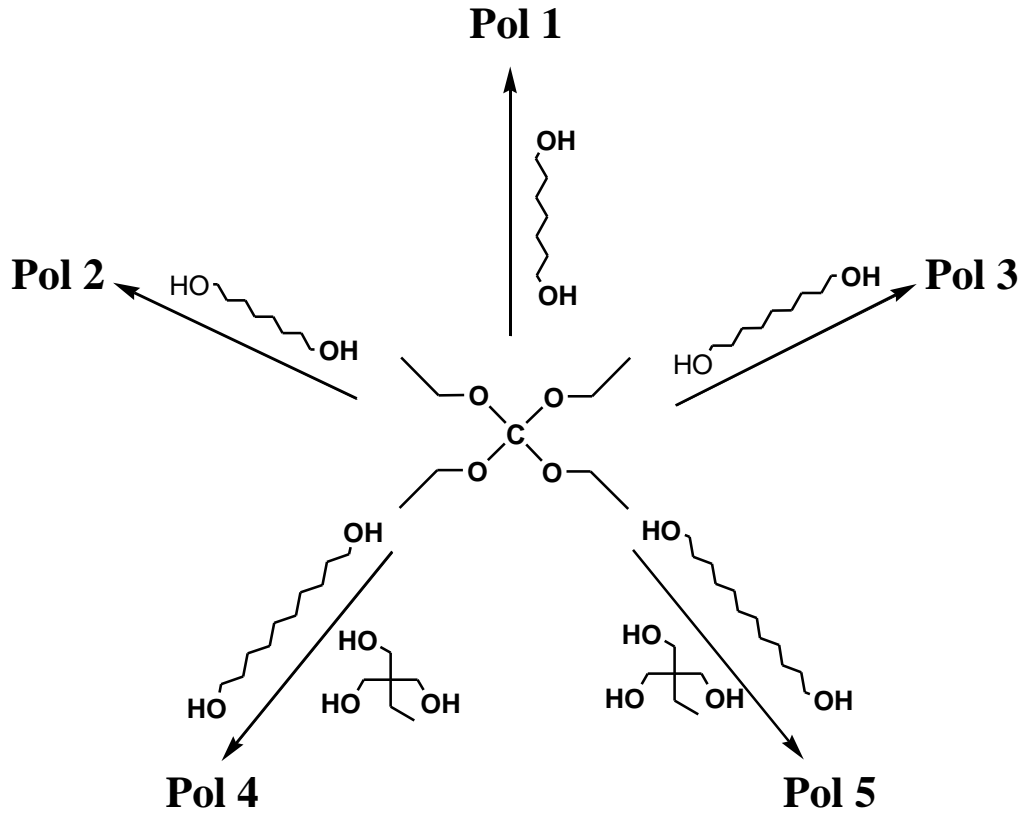
Şekil 5.30'da **Pol 5**'in desorpsiyon grafiği görülmektedir. Grafikten anlaşıldığı gibi polimerin solventi geri bırakma hızı yüksektir ve 30 dakika gibi kısa bir sürede hemen hemen solventin tamamını geri bırakmıştır.



Şekil 5.30: **Pol 5** (1,12 dodekandiol-TEOC-TMP) polimerinin DCM desorpsiyon grafiği

6. SONUÇLAR

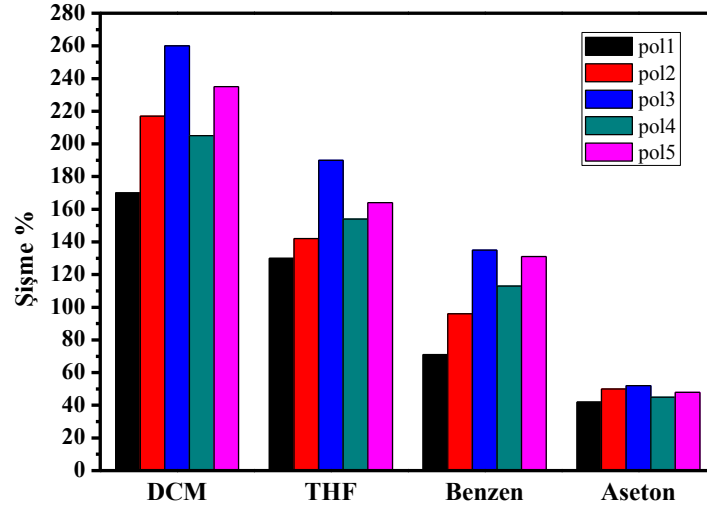
Bu tez çalışmasında, farklı uzunluklarda lineer alifatik diol monomerleri tetraetilortokarbonat (TEOC) ile kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuna sokularak beş farklı polimer (**Pol 1**, **Pol 2**, **Pol 3**, **Pol 4**, **Pol 5**) elde edilmiştir. Polimerler yığın polimerizasyonu tekniği kullanılarak solventsiz ortamda tek bir adımda sentezlenmiştir. **Pol 4** ve **Pol 5** polimerlerinin sentezinde lineer alifatik monomere ek olarak stabiliteyi arttırmak amacıyla trimetilol propan (TMP) kullanılmıştır. Şema 6.1’de elde edilen tüm polimerlerin genel reaksiyonları gösterilmiştir.



Şema 6.1: Elde edilen polimerlerin genel reaksiyon şeması

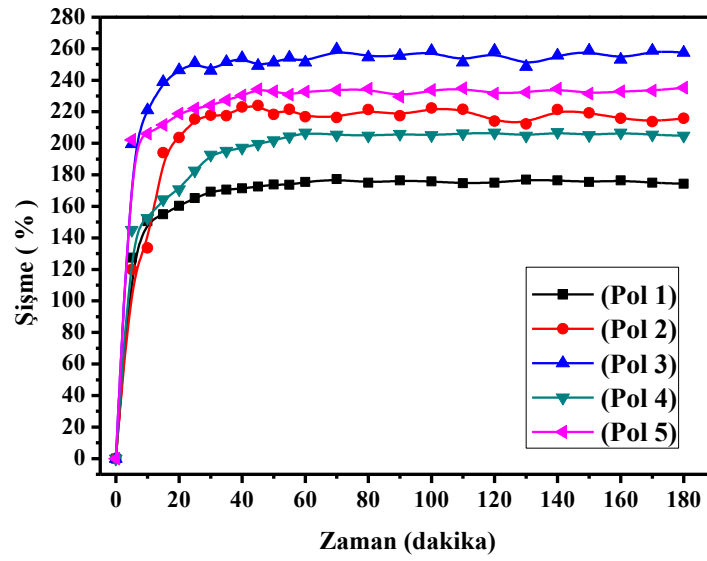
Elde edilen polimerler diklorometan, tetrahidrofuran, benzen ve aseton gibi organik solventlerde çözünmemekte ve bu solventlerde şişme özellikleri göstermektedirler. Polimerlerin bu şişme özellikleri detaylı bir şekilde incelenerek organik solvent absorbenti olarak kullanımı araştırılmıştır. Polimerler en fazla

diklorometan (**DCM**) içinde şişmektedirler ve **Pol 3** maksimum absorpsiyon gösteren polimer olmuştur.



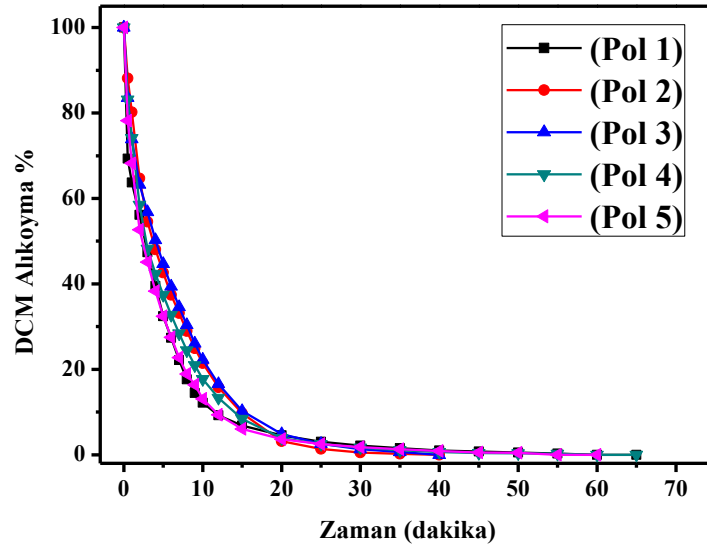
Şekil 6.1: Polimerlerin şişme yüzdeleri

Şekil 6.1’de bütün polimerlerin ağırlıkça şişme yüzdeleri verilmiştir. Şekli incelediğimizde solvent absorpsiyonu, lineer alifatik diollerini oluşturan karbon zincirindeki karbonların sayısının artması ile şişme de doğru orantılı olarak düzensiz bir şekilde artmaktadır. **Pol 4** ve **Pol 5** polimerlerindeki şişmenin beklenenden düşük olması, stabiliteyi arttırmak için kullanılan **TMP** monomerinin çapraz bağlanmayı arttırarak şişmeyi olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilir. Bu şişmedeki azalmaya bir başka etki ise, lineer zincirdeki artan karbon sayısının, zincirin boyunda uzamaya neden olması ile zincirin bir ip gibi büzüşerek polimer ağ örgüsü içindeki boşlukların hacminin azalmasına yol açmasıdır.



Şekil 6.2 : Polimerlerin DCM absorblama kinetikleri

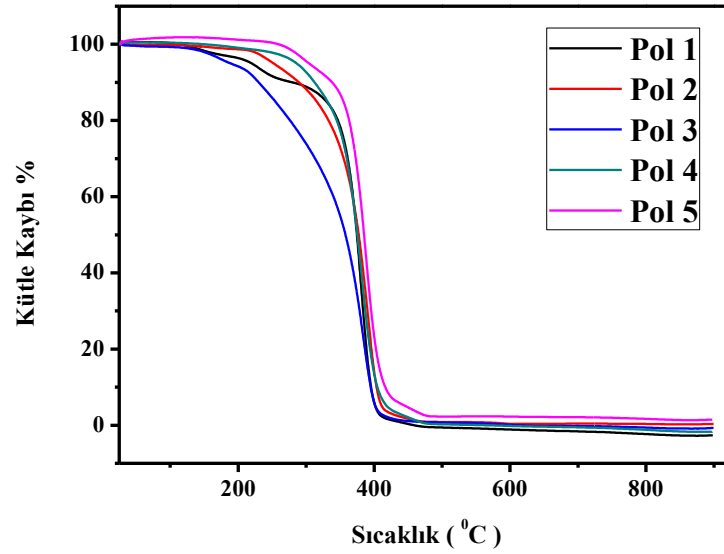
Şekil 6.2’de polimerlerin DCM absorpsiyon kinetikleri gösterilmiştir. Grafiği incelediğimizde tüm polimerlerin solventi hızlı bir şekilde absorbladığı görülmektedir ve her biri 60 dakikada dengeye ulaşmaktadır. Polimerlerin 10 dakika gibi kısa bir sürede maksimum kapasitelerine büyük oranda yaklaşmaları, bu polimerlerin organik solvent absorbenti olarak tercih edilmesinde önemli bir etkidir. Polimerlerin DCM’da şişme sıralamaları **Pol 3 > Pol 5 > Pol 2 > Pol 4 > Pol 1** şeklindedir.



Şekil 6.3 : Polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri

Şekil 6.3’de bütün polimerlerin DCM desorbsiyon kinetikleri görülmektedir. Maksimum kapasitesine ulaşmış şişmiş polimerlerin açık havaya bırakılarak, 5 dakika gibi kısa ölçümlerle solventi geri bırakması izlenmiştir. Şekil 6.3’de görülen sonuçlardan da anlaşılacağı gibi bütün polimerler 25 dakikada absorbladıkları solventin neredeyse tamamını hızlı bir şekilde geri bırakmıştır.

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



Şekil 6.4 : Polimerlerin TGA termogramları

Şekil 6.4'de bütün polimerlerin TGA termogramları görülmektedir. Grafik incelendiğinde, bütün polimerler 200 °C üzerinde bozunmaya başlamaktadırlar. Bu veriler tüm polimerlerin termal stabilitelelerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Polimerlerin, 300 °C'deki bozunma miktarlarına göre sıralaması **Pol 5** (%4) > **Pol 4** (%7) > **Pol 1** (%11) > **Pol 2** (%12) > **Pol 3** (%26) şeklinde olmaktadır. **Pol 1** > **Pol 2** > **Pol 3** sıralaması göz önüne alındığında; lineer zincirlerin uzamasının stabiliteyi azalttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç; kısa zincirli polimerlerin daha sert bir yapıya sahip olduğunu ve bunun da solvent absorpsiyonuna negatif yönde etki ettiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında farklı uzunlukta lineer alifatik diol monomerleri ile tetraetilortokarbonat (TEOC) monomerinin polimerizasyonundan bir dizi organik solvent absorbenti sentezlenmiştir. Bu polimerler, gösterdikleri özellikler bakımından çağımızda büyük bir sorun olan sudaki organik kirliliklerin temizlenmesi başta olmak üzere birçok çevre alanında kullanılabilecek kapasiteye sahiptirler.

KAYNAKLAR

1. J. jang, B.S.-Kim, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77,914-920 (2000)
2. Liu, Y.; Mao, R. ;Huglin M.B.;Holmes, P.a. Polymer, 378, 1437,1996
3. Lu, J.M.; Zhu,X.L.; Chen, L. Petrochem Technol 1995,24,176
4. Atta,M.A.; El-Hamouly,s H.; Al Sabagh, M.A.; Gabr, M.; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 871-881 2007
5. Sönmez H.B.; Wudl F., Macromolecules 2005, 38, 1623-1626
6. Takekoshi,T. Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 10, 103, 1969
7. Takekoshi, T. J. Polym. Sci. Polm. Chem. Ed, 10,3509, 1972
8. Ebewele, R.,Polymer Science and Technology, Copyright 2000 by CRC Press LLC.
9. Seymour,R.B.; Carraher,C.E. Jr., Polymer Chemistry, Copyright 1981 by Marcel Dekker, Inc.
10. Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara
11. Billmeyer, F. W, 1984. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons Inc.,US.
12. Odian, G., 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons Inc., US.
13. Tsuruta, T., 1999, Polimer Kimyası, Seç Yayınları
14. Edward, R.P., Polymer Synthesis,1986, Hothing and weft Heidelberg
15. Carothers W.H., (1929) J. Am. Chem. Soc., 51,2548
16. Funke W., Okay O., Müller B.J., 1998, “Microgels- Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure”, Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 136, 139-234
17. Yoshihito Osada,* Jian Ping Gong, and Yutaka Tanaka‡ Journal of Macromolecular Science Part C—Polymer Reviews Vol. C44, No. 1, pp. 87–112, 2004
18. R.F. Johnson, T.G. Manjrekar, J.E. Halligan, Environ. Sci. Technol. 7 (5) (1973) 439.
19. M. Blumer, in: D.P. Hoult (Ed.), Oil on the Sea, Plenum Press, New York, 1969, p. 6.
20. M. Morita, M. Higuchi, I. Sakata, J. Appl. Polym. Sci. 34 (1987) 1013.

21. T. Shimizu, S. Koshiro, Y. Yamada, K. Tada, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 179.
22. J. Jang, B.S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 903.
23. Y. Liu, R. Mao, M.B. Huglin, P.A. Holmes, *Polymer* 37 (8) (1996) 1437.
24. A.M. Atta et al. / *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 931–943
25. Koksal Karadag, Gulsah Onaran and Hayal Bulbul Sonmez *Polymer Journal* (2010) 42, 706–710
26. Naiku Xu and Changfa Xiao *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49: 95–103, 2010
27. Erandimala U. Kulawardana, Douglas C. Neckers *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 48, 55–62 (2010)
28. Koksal Karadag, Gulsah Onaran, Hayal Bulbul Sonmez, 2011 (Baskıda)
29. Atta, M. A.; *Polym. Adv. Technol.*, 2002, 13, 567
30. Zhou M.Z., Kim S.H., Park J.G., Ha C.S., Cho W.J., (2000) *Polymer Bulletin* 44, 17-24

ÖZGEÇMİŞ

İLKER YATI 1984 yılında Beykoz'da (İstanbul) doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans çalışmalarına başladı. Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında Haziran 2009 yılında başlayan, Lineer Alifatik Dioller Esaslı Çapraz Bağlı Poliortokarbonatların Sentezi ve Şişme Özellikleri adlı GYTE bilimsel araştırma projesinde proje asistanı olarak görev yaptı.

EKLER

Ek 1

Bu tez çalışması süresinde 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi'sinde "Lineer Alifatik Dioller ile Çapraz Bağlı Poliortokarbonatların Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi" isimli poster sunumu yapılmıştır.

LİNEER ALİFATİK DİOLLER İLE ÇAPRAZ BAĞLI POLİORTOKARBONATLARIN SENTEZİ VE ŞİŞME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlker Yatı, Gülşah Ozan, Hayal Bülbül Sönmez

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, PK 141, 41400

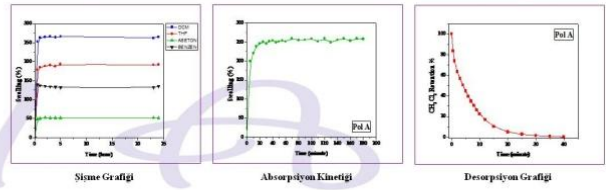
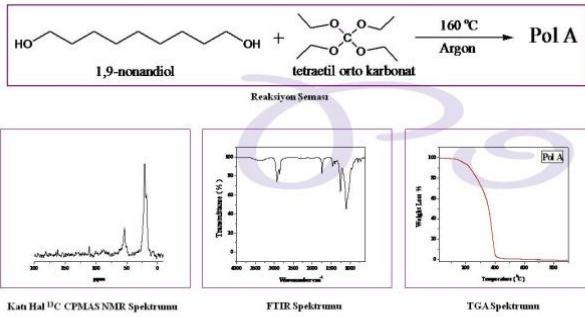
Gebze- Kocaeli
iyati@gyte.edu.tr



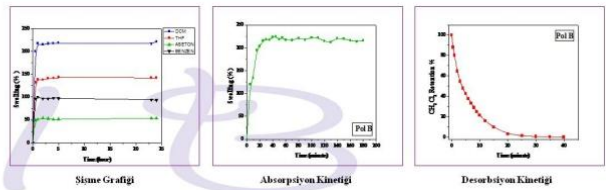
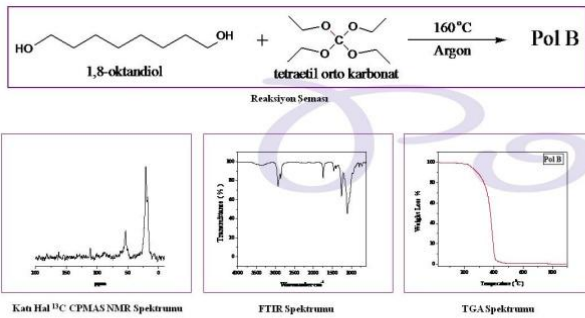
ÖZET

Birçok alanda kullanılan polimerik jeller, katıların sahip olduğu çoğu özelliği banyıldmaları ile birlikte katıların farklı olarak çözücü absorblama ve şişme özellikleri ile katıların ayrılırlar. Bu farklı özellikleri ile insan hayatına yenilikler katan polimerik jeller endüstriyel, biyolojik ve analitik alanlarda uygulama şansı bulmuşlardır. Son zamanlarda artan petrol kökenli çevre kirliliklerinin ortaya çıkmasıyla petrol ve petrol kökenli solventleri absorblayabilen materyaller ilgi odağı olmaya başlamıştır. Bugün biliniyor ki iyi bir petrol absorbenti elde etmenin yolu; suya çözünmeyen çapraz bağlı polimerler sentezlemektir. Günümüzde polipropilen, polietilen, poliüretan köpük gibi birçok kullanılan polimerler olduğu gibi daha farklı özelliklerde petrol absorbenti olarak kullanılabilen polimerler de mevcuttur.¹⁻³

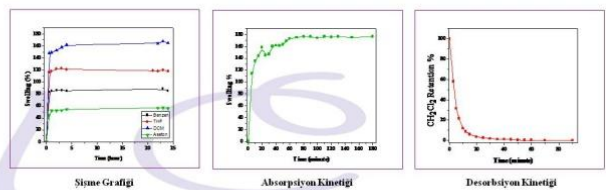
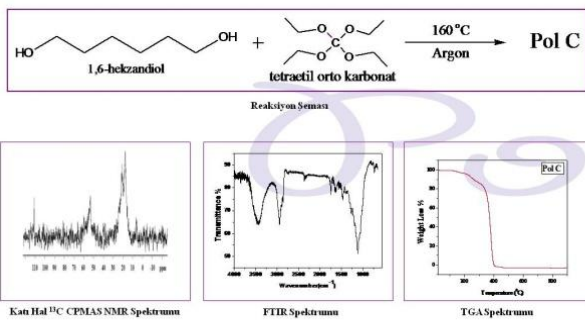
Bu çalışmada; kondenzasyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak, 1,8-oktandiol, 1,9-nonandiol gibi hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonat (TEOC) yüksek sıcaklıkta polimerizasyona uğratarak çapraz bağlı poliorokarbonatlar sentezlenmiştir. Elde edilen bu polimerlerin tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), aseton gibi organik solventleri absorblama özellikleri ve farklı ullahtıkları lineer diol monomerlerinin absorblasyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Ayrıca polimerlerin rejenerasyonu ve işlemlerin tekrarlanabilirliği test edilerek yeniden kullanılabilen polimerlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonu; FTIR, katı hal ¹³C NMR ile ve termal özellikleri de TGA yöntemleri ile incelenmiştir.



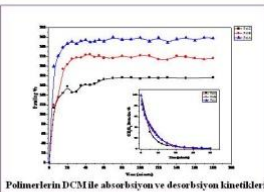
- I. 1,9-nonandiol-TEOC (Pol A) polimerinin katı hal ¹³C NMR spektrogramu incelenecek olursa 21.15 ppm'de (-CH₂-) karbonları, 54.38 ppm'de (-C-O-) karbonlarına ait pikler görülebilir.
- II. Pol A'nın FTIR spektrogramından görüldüğü üzere 3200-3500 cm⁻¹'de geniş -OH geniş pikleri, 2857-2990 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1050-1136 cm⁻¹'de C-O gerilmeleri gözlemlenmiştir.
- III. Pol A'nın TGA eğrisi polimerin ısısal stabilitesinin iyi olduğunu ve 150°C'de %2'lik bir maddede kaybı ile 600°C'ye ulaşana kadar başlamadığını göstermektedir.
- IV. Pol A'nın organik solventlerde şişme grafiğine bakıldığında, solvent absorblama kapasiteleri, DCM'de %150 oranında, benzende %130 ve aseton'da %55 oranında olduğu saptanmıştır.
- V. Pol A'nın absorblasyon kinetiğinden, polimerin absorblama hızının yüksek olduğu, 20 dk gibi bir sürede kapasitenin %90'na ulaştığı ve maksimum kapasitenin 1 saat gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır. Desorblasyon kinetiği ise polimerin absorbladığı solventin neredeyse tamamını 20 dk gibi bir sürede hızlı bir şekilde geri buraldığını göstermektedir.



- I. 1,8-oktandiol-TEOC (Pol B) polimerinin katı hal ¹³C NMR spektrogramu incelenecek olursa 21 ppm'de (-CH₂-) karbonları, 53.46 ppm'de (-C-O-) karbonlarına ait pikler görülebilir.
- II. Pol B'nin FTIR spektrogramından görüldüğü üzere 3200-3500 cm⁻¹'de geniş -OH geniş pikleri, 2850-2940 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1057-1128 cm⁻¹'de C-O gerilmeleri gözlemlenmiştir.
- III. Pol B'nin TGA eğrisi polimerin ısısal stabilitesinin çok iyi olduğunu ve 220°C'de %2'lik bir maddede kaybı ile 600°C'ye ulaşana kadar başlamadığını göstermektedir.
- IV. Pol B'nin organik solventlerde şişme grafiğine bakıldığında, solvent absorblama kapasiteleri, DCM'de %220, THF'de %140 oranında, benzende %96 ve aseton'da %33 oranında olduğu saptanmıştır.
- V. Pol B'nin absorblasyon kinetiğinden, polimerin absorblama hızının yüksek olduğu, 20 dk gibi bir sürede kapasitenin %90'na ulaştığı ve maksimum kapasitenin 50 dk gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır. Desorblasyon kinetiği ise polimerin absorbladığı solventin neredeyse tamamını 20 dk gibi bir sürede hızlı bir şekilde geri buraldığını göstermektedir.



- I. 1,6-hexandiol-TEOC (Pol C) polimerinin katı hal ¹³C NMR spektrogramu incelenecek olursa 10-20 ppm arasında -CH₂-CH₂ karbonları, 20 ppm civarında -CH₂-O-CH₂ karbonları, 50-60 ppm arasında ise -CH₂-O karbonlarına ait pikler görülebilir.
- II. Pol C'nin FTIR spektrogramından görüldüğü üzere 3400 cm⁻¹'de geniş -OH bandı, 2940-2890 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1117 cm⁻¹'de C-O gerilmeleri gözlemlenmiştir.
- III. Pol C'nin TGA eğrisi polimerin ısısal stabilitesinin iyi olduğunu ve 150°C'de %2'lik bir maddede kaybı ile 600°C'ye ulaşana kadar başlamadığını göstermektedir.
- IV. Pol C'nin organik solventlerde şişme grafiğine bakıldığında, solvent absorblama kapasiteleri, DCM'de %165, THF'de %120 oranında, benzende %85 ve aseton'da %50 oranında olduğu saptanmıştır.
- V. Pol C'nin absorblasyon kinetiğinden, polimerin absorblama hızının yüksek olduğu, 20 dk gibi bir sürede kapasitenin %90'na ulaştığı ve maksimum kapasitenin 1 saat gibi bir sürede ulaştığı anlaşılmaktadır. Desorblasyon kinetiği ise polimerin absorbladığı solventin neredeyse tamamını 20 dk gibi bir sürede hızlı bir şekilde geri buraldığını göstermektedir.



SONUÇLAR

Sentezlenen polimerlerin DCM'de şişme kinetikleri, bu polimerlerin çok hızlı bir şekilde yüksek oranda solvent absorblama yetenekleri olduğunu göstermektedir. Polimerler DCM'de 5 dk gibi çok kısa bir sürede absorblasyon kapasitelerinin %70-80'ine ulaşabilmektedir. Maksimum kapasiteye ulaşma süresi tüm polimerler için yaklaşık 1 saattir.

Desorblasyon kinetikleri ise bu polimerlerin absorbladıkları solventin neredeyse tamamını 20 dk gibi kısa bir sürede geri buraldıklarını göstermektedir.

Bu çalışmada şişme sonuçları en az dört ölçüm ortalaması alınarak yapılmıştır. Doğayla elde edilen sonuçların tutarlı ve tekrar edilebilir olması sentezlenen polimerlerin kullanım fonksiyonunu arttırmaktadır.

Bütün bu sonuçlar, elde edilen polimerlerin yenilenebilir, yüksek kapasitede ve hızlı solvent absorblayabilen organikler olduğunu kanıtlanmaktadır.

Ayrıca polimer sentezinde kullanılan lineer alifatik diol monomerlerinin karbon sayısı arttıkça polimerin şişme kapasitesinin de arttığı saptanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma GYTE BAP-2009-A-06 nolu BAP projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] J. Jang, B. S. Kim, Journal of Applied Polymer Science, 77, 914-920, 2000
- [2] Liu, Y., Mao, R., Huggins, M.B., Holmes, F.A. Polymer, 37, 1437, 1996
- [3] Lu, J.M., Zhu, X.L., Chen, L. Petrochemical Technology, 24, 176, 1995
- [4] Atta, A.M., El-Hawaly, S.H., Al-Sabagh, A.M., Chiriac, M. Journal of Applied Polymer Science, 104, 871-881, 2007
- [5] Sönmez, H. B., Wadli, F. Macromolecules, 38, 1623-1626, 2005

