

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SİLİKON ESASLI MAKROİNİMER VARLIĞINDA YENİ  
ORGANOJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
ABSORBENT OLARAK KULLANIMI**

**NİGAR MAMMADLİ**

**KOCAELİ 2019**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

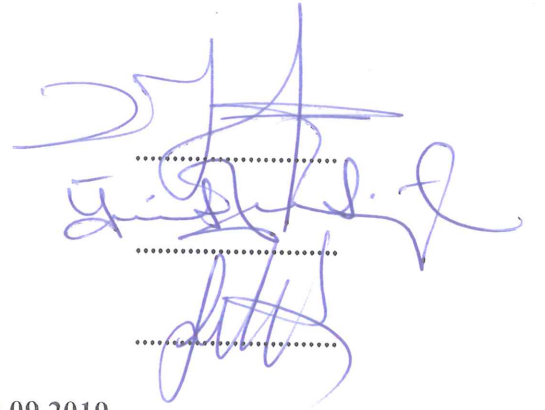
KİMYA  
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİKON ESASLI MAKROİNİMER VARLIĞINDA YENİ  
ORGANOJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
ABSORBENT OLARAK KULLANIMI

NİGAR MAMMADLI

Prof. Dr. Ufuk YILDIZ  
Danışman, Kocaeli Üniversitesi  
Doç. Dr. Ümit KADİROĞLU  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi  
Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU  
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 30.09.2019

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Organojel, suda çözünmeyen ama organik sıvıları absorblayabilen üç boyutu ağ yapılarıdır. Yapısal olarak kararlı, viskoelastik ve hidrofobik olan organojeller hem solventlerin jelleştirilmesinde hem de yağların absorblanmasında kullanılmaktadır. Organojellerin sentezinde çeşitli başlatıcı ve çapraz bağlayıcı kimyasal moleküller kullanılmaktadır. Makroinimerler, hem makromonomer hem de başlatıcı ve çapraz bağlayıcı özelliklerine sahip makromoleküler yapılarıdır. Bu çalışmamızda, hidrofobik özelliğe sahip silikon bazlı makroinimer varlığında literatürde bulunmayan yeni organojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jellerin yapıları FTIR ve TGA teknikleriyle aydınlatılarak çeşitli çözücüler içerisindeki şişme davranışları incelenmiştir.

Organojellerin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması konusunda çalışmamın başından sonuna kadar, benden desteğini esirgemeyen ve deneyimi ile beni yönlendiren tez danışmanım Prof. Dr. Ufuk YILDIZ'a, termogravimetrik analiz sonuçlarını elde etmemde yardımcı olan kimya mühendisliği laboratuvarı koordinatörü Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve beni bu günlere getiren aileme, tezime yaptıkları katkılarından dolayı Ahmet ERDEM'e, her zaman yanımda olan laboratuvar arkadaşlarım Ömer Ferkan KEMİK, Asabuwa N. FAHANWÍ, Sevinç İLKAR ERDAĞI, Sümeyye YALDUZ, İrem Ecenur ÇİMLEK, Özcan ÖZ ve Adem ÜLKER'e teşekkür ederim.

Eylül - 2019

Nigar MAMMADLÍ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT .....	viii
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Polimerleşme ve Çapraz Bağlanma Tepkimeleri.....	3
1.2. Polimerizasyon Tepkimeleri .....	5
1.2.1. Basamaklı polimerizasyon .....	6
1.2.2. Zincir katılma polimerizasyonu .....	6
1.3. Polimerlerin Genel Özellikleri.....	7
1.3.1. Polimerlerin termal davranışları.....	7
2. POLİMERİK JELLER .....	9
2.1. Çapraz Bağ Türüne Göre Polimerik Jellerin Sınıflandırılması.....	9
2.2. Kaynağına Göre Polimerik Jellerin Sınıflandırılması.....	10
2.3. Şişme Ortamına Göre Polimerik Jellerin Sınıflandırılması .....	10
2.3.1. Hidrojeller .....	10
2.3.2. Aerojeller.....	10
2.3.3. Xerojel.....	11
2.3.4. Organojel.....	11
2.3.4.1. Organojel oluşma mekanizması.....	11
2.3.4.2. Organojellerin uygulamaları .....	12
2.3.4.3. Organojellerin sınıflandırılması .....	13
3. MAKROİNİMER.....	15
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	20
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	20
4.2. Kullanılan Cihazlar .....	21
4.3. Deneysel Kısım.....	21
4.3.1. Makroinimer sentezi.....	21
4.3.1.1. 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezi .....	21
4.3.1.2. Hidrofobik makroinimer (MIM) sentezi .....	22
4.3.2. Organojellerin sentezi .....	23
4.3.3. Kontrol jellerin sentezi.....	25
4.3.4. Organojellerin şişme davranışları .....	26
4.3.4.1. Çözünür fraksiyonların uzaklaştırılması .....	26
4.3.4.2. Şişme testi .....	26
4.3.4.3. Şişme kinetiği.....	27
4.3.4.4. Desorpsiyon kinetiği .....	28
4.3.4.5. Absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü.....	29
4.3.4.6. Su-organik solvent karışımının ayrılması .....	29

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	30
5.1. MIM Karakterizasyonu .....	30
5.1.1. MIM FTIR analizi .....	30
5.1.2. MIM <sup>1</sup> H-NMR analizi .....	31
5.2. Organojellerin Karakterizasyonu .....	32
5.2.1. Organojellerin FTIR analizi .....	32
5.2.2. Organojellerin TGA analizi.....	34
5.3. Organojellerin Şişme Özellikleri .....	35
5.3.1. Şişme testi deneyleri .....	36
5.4. Şişme Kinetiği Testi.....	38
5.5. Desorbsiyon Kinetiği Testi .....	41
5.6. Absorbsiyon-Desorbsiyon Döngüsü .....	43
5.7. Su-Organik Çözücü Karışımının Ayrılması.....	43
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	45
KAYNAKLAR .....	47
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	52
ÖZGEÇMİŞ .....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Polimerizasyon tepkimesi. ....	3
Şekil 1.2.	Polimerlerdeki farklı zincir şekilleri. ....	4
Şekil 1.3.	Zincir polimerizasyon reaksiyonu basamakları.....	7
Şekil 3.1.	Makroinimerlerin fonksiyonelliği. ....	15
Şekil 4.1.	4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezi reaksiyonu. ....	22
Şekil 4.2.	MIM sentez reaksiyonu. ....	23
Şekil 4.3.	Makroinimerli ve kontrol organojellerinin sentez gösterimi. ....	24
Şekil 5.1.	MIM FTIR spektrumu. ....	31
Şekil 5.2.	MIM 1H-NMR spektrumu. ....	32
Şekil 5.3.	MIM esaslı organojellerin FTIR spektrumu.....	33
Şekil 5.4.	Kontrol organojellerin FTIR spektrumu. ....	33
Şekil 5.5.	MIM esaslı organojellerin TGA termogramı. ....	34
Şekil 5.6.	Kontrol organojellerinin TGA termogramı. ....	35
Şekil 5.7.	MIM esaslı organojellerin şişme grafiği. ....	37
Şekil 5.8.	Kontrol organojellerinin şişme grafiği. ....	37
Şekil 5.9.	MIM bazlı ve kontrol organojellerinin DCM absorpsiyonu karşılaştırma grafiği.....	38
Şekil 5.10.	MIM esaslı organojellerin DCM absorpsiyon kinetik grafiği. ....	39
Şekil 5.11.	Kontrol organojellerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği.....	39
Şekil 5.12.	MIM esaslı organojellerin zamana karşı log (qe-qt) grafiği. ....	40
Şekil 5.13.	MIM esaslı organojellerin zamana karşı t/Q grafiği. ....	40
Şekil 5.14.	MIM esaslı organojellerin DCM desorpsiyon kinetiği. ....	42
Şekil 5.15.	Kontrol organojellerin DCM desorpsiyon kinetiği. ....	42
Şekil 5.16.	EtMIM 400 organojellerin absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği. ....	43
Şekil 5.17.	EtMIM400 organojelinin su yüzeyinden toluen (metil kırmızısı ile boyanmış) absorblamasına ait sonuçları gösteren fotoğraflar.....	44

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Makroinimerlerin sentrezinde kullanılan vinil monomerler. ....	16
Tablo 4.1. Makroinimer esaslı organojellerin sentezinde kullanılan başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomerlerin mol oranları/gram tablosu. ....	24
Tablo 4.2. Kontrol organojellerinin sentezinde kullanılan başlatıcı (AIBN) ve çapraz bağlayıcı (MBA) ve monomerlerin mol oran tablosu. ....	25
Tablo 5.1. MIM esaslı organojellerinin absorpsiyon kinetik parametreleri. ....	40
Tablo 5.2. Kontrol organojellerini absorpsiyon kinetik parametreleri. ....	41



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

W	: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W <sub>0</sub>	: Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W <sub>d</sub>	: Kurutulmuş jelin ağırlığı
W <sub>s</sub>	: Şişmiş jelin ağırlığı

### Kısaltmalar

ACPA	: 4,4'-Azobis (4-Siyanopentanoik Asit)
ACPC	: 4,4'- Azobis (4-Siyanopentanoil Klorür)
AIBN	: 2,2'-Azobis 2-Metilpropionitril
BuMA	: Butil Uçlu N, N'-Metilenbis Akrilamid Çapraz Bağlayıcı Organojel
BuMIM	: Butil Uçlu Makroinimerli Organojel
DCM	: Diklorometan
dk (min)	: Dakika
EtMA	: Etil Uçlu N, N'-Metilenbis Akrilamid Çapraz Bağlayıcı Organojel
EtMIM	: Etil Uçlu Makroinimerli Organojel
FTIR	: Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
MBA	: N, N'-Metilenbis Akrilamid
MeMA	: Metil Uçlu N, N'-Metilenbis Akrilamid Çapraz Bağlayıcı Organojel
MeMIM	: Metil Uçlu Makroinimerli Organojel
MIM	: Makroinimer
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
THF	: Tetrahidrofur



# SİLİKON ESASLI MAKROİNİMER VARLIĞINDA YENİ ORGANOJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ABSORBENT OLARAK KULLANIMI

## ÖZET

Bu çalışmada, hidrofobik özelliğe sahip makroinimer (makromonomer/ başlatıcı/ çapraz bağlayıcı), diamino poli (dimetilsiloksan), 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür ve metakrilil klorürün kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrofobik makroinimer, farklı akrilik monomere (metil akrilat, etil akrilat ve butil akrilat) sahip yeni organojellerin kütle polimerizasyon yardımıyla sentezinde kullanılmıştır. Bu organojellerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA karakterizasyon yöntemleri kullanıldı. Bu yöntemlerin yanında yeni makroinimerik jellerin şişme kapasitesi ve kinetiği, çeşitli organik çözücüler ve yağ türevleri kullanılarak belirlendi. Ayrıca, alkil zincir uzunluğunun jel ve şişme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, makroinimerik organojellerin geleneksel organojellere kıyasla daha yüksek şişme kapasitelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Makroinimerik organojellerin absorblama özellikleri, absorpsiyon-desorpsiyon kinetiği, iyi seçicilik potansiyeli sayesinde yağ-su karışımından çözücüyü uzaklaştırabilme açısından yüksek seçici absorblama özelliğinin olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalara göre, hazırlanan makroinimerik organojellerin, suyun içindeki organik kirliliklerin temizlenmesi için uygun malzeme olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çapraz Bağlanmış Poliakrilat, Makroinimer, Poli (dimetilsiloksan), Şişme, Yağ Emicilik.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL ORGANOGELS IN THE PRESENCE OF SILICONE BASED MACROINIMER AND USAGE AS ABRSOBENT**

### **ABSTRACT**

In this study, hydrophobic macroinimer (macrocrosslinker/ initiator/ macromonomer crosslinker) was synthesized via a condensation reaction of diamino poly(dimethylsiloxane), 4,-4'-azobis-4-cyanopentanoyl chloride and methacryloyl chloride. The synthesized hydrophobic macroinimer was used for the synthesis of novel organogels with different acrylic monomers (methyl acrylate, ethyl acrylate and butyl acrylate) by the means of bulk polymerization. FTIR, 1H-NMR and TGA analysis were applied to evaluate the structural properties of organogels. Besides these methods, the swelling capacity and kinetics of the novel macroinimeric gels was determined using various organic solvents and oil derivatives. In addition, the effect of the alkyl chain length on gel and swelling features were examined. The obtained results revealed that macroinimeric organogels had higher swelling capacities compared to conventional organogels matrix. The absorbance properties, absorption-desorption kinetics and good selectivity properties of the macromeric organogels depicted selectivity removal solvents and oil from contaminated mixture. According to these investigations, the prepared macroinimeric organogels may serve assuitable sorbent for the cleanup organic pollutants inwater.

**Keywords:** Crosslinked Polyacrylate, Macroinimer, Poly(dimethylsiloxane), Swelling, Oil Absorbency.

## GİRİŞ

Çoğunlukla ham petrolden elde edilen organik çözücüler, sadece enerji kaynakları olarak değil, aynı zamanda kimyasalların ve sentetik polimerlerin hammaddeleri olarak da önem kazanmıştır. Gerek ham petrol ve gerekse yakıtlar ve organik çözücülerin taşınması, depolanması ve son kullanımı sırasında maalesef önemli çevre kirliliğine neden olan dökülmeler meydana gelmektedir. Ham petrol, yakıtlar ve toksik organik çözücüler doğaya yayılarak çevresel ve sağlık sorunlarına neden olabilir. Petrol tankerlerini içeren kazalar, büyük miktarlarda ham petrolün okyanus ve denizlerin kirlenmesine sebep olur, dökülen organik çözücüler ciddi çevresel hasarlarla, içme sularında istenmeyen tat ve kokuları ortaya çıkarır. Bu nedenle, denizlere dökülen ham petrol ve petrol ürünlerinin temizlenmesi son yıllarda büyük önem kazanmıştır [1]. Çevreye ve deniz yaşamına zararlı etkilerinden dolayı dökülen yağ su yüzeyinde temizlemek için bakteri yıkımı, mekanik kayma, patlamalar, çöktürme ve çeşitli absorban yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır [2]. Bu yöntemlerin çeşitli avantajları olduğu kadar, depolamada zorluk, uzun temizleme süreleri ve düşük performans gibi dezavantajları da gözlemlenmektedir. Bu anlamda absorban malzemeler yüksek verim, hızlı emilim kabiliyeti ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri nedeniyle diğer yöntemlere kıyasla öne çıkmaktadır [3]. İdeal bir absorban, absorblanacak malzemenin özelliğine göre hidrofiliğe veya hidrofobliğe, büyük emme kapasitesine, hızlı emilim oranına, uzun süreli tutma kabiliyetine, sudan iyi emilim seçiciliğine ve yeniden kullanılabilirliğe sahip olmalıdır [4, 5]. Literatürde, aromatik ve alkil akrilat polimerleri [6–9], lipofilik polielektrolitler [10], dodesil akrilat/metakrilat kopolimerleri [11], petrol ve organik çözücülerin sudan uzaklaştırılması amacıyla çapraz bağlı absorban maddelerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Yağ kirliliklerinin giderilmesi amacıyla, inorganik, (zeolit, silika aerojel, grafit, vb.), doğal organik (saman, odun lifi, pamuk lifi, selüloz, vb.) ve sentetik organik (polipropilen, polyester, polistiren, poliüretan köpük, poliakrilat vs.) olmak üzere üç çeşit absorban malzeme kullanılmaktadır. Bu absorban malzemelerden, inorganik

absorbanlar genellikle düşük emme kapasitesine sahiptir. Doğal organikler ise, sürdürülebilirlik, ekonomik ve anti toksik özelliklere sahiptir, fakat bu avantajların yanında yavaş emme oranına ve düşük tekrar kullanılabilirlik gibi dezavantajları vardır. Sentetik organikler ise, yüksek emme kapasitesi ve yüksek emilim hızı, sıcak ve soğuğa karşı direnç, yağ/su ayrışmasında iyi seçicilik gibi özelliklerle diğer absorbanlara kıyasla çok daha fazla avantaja sahiptir.

Sentetik organik absorbanlardan üç boyutlu ağ yapıya sahip hidrofobik polimerik organojeller, organik sıvıların çevreden temizlenmesi için kullanılan en etkin malzemeler arasındadır [2-7]. Bu çalışmada, hidrofobik organojelleri sentezlemek amacıyla makromonomer, makro çapraz bağlayıcı ve makro başlatıcı özelliklerine sahip polidimetilsiloksan esaslı makroinimer (MIM) sentezlendi. Bu sentezlenen MIM yardımıyla akrilik esaslı (metil akrilat, etil akrilat ve butil akrilat) üç boyutlu organojellerin sentezi gerçekleştirildi. Bu organojellerde ki hidrofobik MIM etkisini göstermek amacıyla kontrol organojelleri sentezlendi. Bu çalışmanın amacı, farklı polariteye sahip organik çözücülerin ve yağların emilimine sadece hidrofobik makroinimerin etkisi değil aynı zamanda, monomer hidrofobikliğinin etkisinin de araştırılmasıdır.

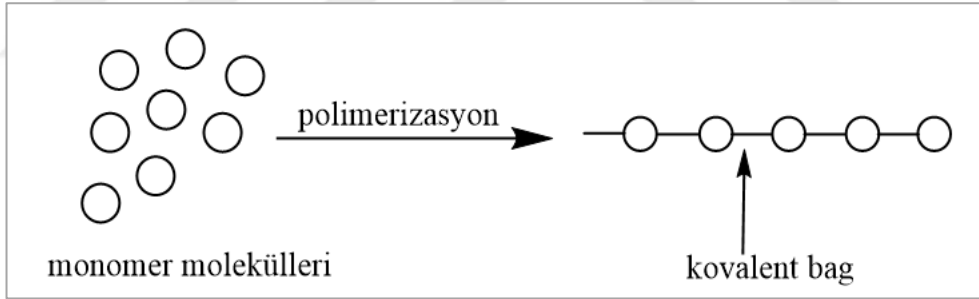
Sentetik organik absorbanlardan üç boyutlu ağ yapıya sahip hidrofobik polimerik organojellerin, organik sıvıların çevreden temizlenmesi için kullanılan en verimli malzemeler arasında olduğu gerçeğinden hareketle, yeni tür organojellerim hazırlanmasında kullanılmak üzere sentezlenmiş olan makroinimerin yapısal karakterizasyonu fourier transform infrared (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) teknikleri ile yapılmıştır. Metil akrilat, etil akrilat ve butil akrilat monomerleri varlığında makroinimer ile sentezlenen organojellerin yapısal karakterizasyonu FTIR ile termal stabilitesi ise termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Polimerleşme ve Çapraz Bağlanma Tepkimeleri

Polimerler, küçük ve basit birimler sayılan ve monomer adı verilen küçük moleküllerin kimyasal bağlar ile birleşmesi yoluyla oluşan, doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı uzun zincirli bir yapıda olan, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmaktadır [12].

Şekil 1.1'de gösterildiği üzere monomerlerin birleştikleri reaksiyonlar polimerizasyon reaksiyonları olarak adlandırılır. Polimerler çok sayıda aynı veya farklı çeşit monomer gruplarından oluştuğundan, monomer veya monomere bağlı özel tekrar birimlerine göre adlandırılır. Bir polimer molekülünde birbirine kovalent bağlı yüzlerce, binlerce veya daha fazla monomer molekülü olabilir.



Şekil 1.1. Polimerizasyon tepkimesi

Polimerlerin erime ve kaynama noktaları monomerlerle karşılaştırıldığında daha yüksektir ve bu da polimerleri daha sert, sağlam, yüksek sıcaklığa ve darbeye, yüksek dielektrik özellikte ve korozyona karşı dayanıklı malzeme haline getirir.

İri molekülü yapılar olan polimerleri küçük molekülü bileşiklerden ayıran en önemli farklılığı çözünme şeklidir. Küçük molekülü bileşikler uygun çözücülerde hemen çözünürken polimerlerde, uygun çözücü seçimi şartıyla, çözücü molekülleri polimerin içine difüze eder şişmiş bir jel halini alır ve sonra çözücü polimer etileşim kuvvetleri polimer-polimer etkileşim kuvvetlerinden daha kuvvetli ise, polimer zincirleri birbirinden ayrılarak çözeltiye geçerler.

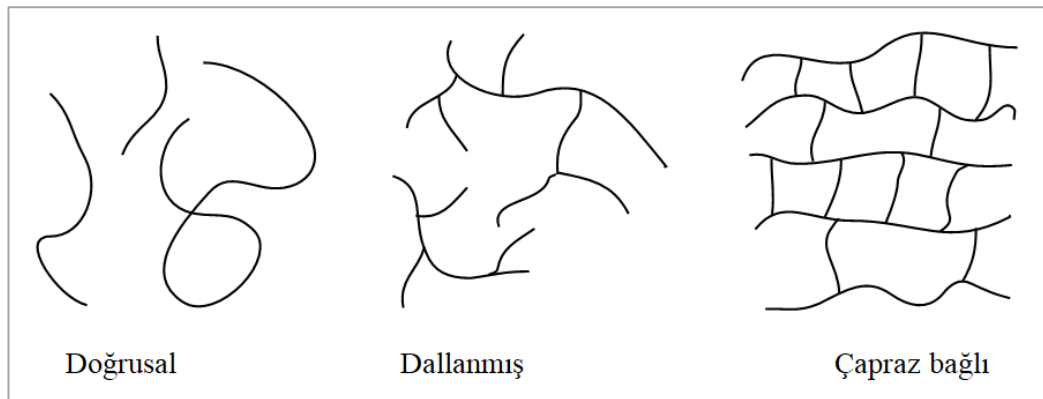
Polimerizasyonda kullanılan monomerlere ve reaksiyon koşullarına göre polimer zincirleri doğrusal zincirler, dallanmış zincirler ve çapraz bağlı zincirler olarak farklı şekillerde bulunurlar.

**Doğrusal yapılı polimerler:** Bu polimer zincirleri farklı zincirlere bağlı olmayan, eğilip bükülerek katlanmaya ve sıkışık bir düzen içine girmeye müsait olup, uzun ve düz zincirden oluşan polimerlerdir. Doğrusal yapılı polimerler aynı zamanda uygun çözücülerde çözünürler.

**Dallanmış polimer:** Polimer zincirleri kendi kimyasal yapısıyla özdeş görüntüde başka zincirlere kovalent bağlarla bağlanmıştır. Genelde doğrusal polimerlerle benzerlik gösterebilirler de dallanmış polimerleri ayıran özellik düşük kristallenme özelliği, farklı çözeltilerde viskoziteleridir. Dallanmış polimerler farklı çözücülerde çözünürler ama dallanma oranı fazla olduğunda bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler.

**Çapraz bağlı polimerler:** Polimer zincirlerinin diğer polimer zincirleriyle fiziksel veya kimyasal bağlanmasıyla oluşurlar. Çapraz bağ yoğunluğu yüksek olması durumunda, çözücülerde çözünmezler, sadece çözücüyü ağ yapısına alarak şişerler [13].

Şişme oranını doğrudan etkileyen en büyük etken çapraz bağlanma oranıdır ki çapraz bağlanma oranı arttıkça yapının çözücüyü absorplama kapasitesi düşer ve şişme oranı azalır, çapraz bağlanma oranı çok yüksek olduğunda çözücü polimere etki edemez ve polimer şişmeyen bir katı haline dönüşür. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar Şekil 1.2’de gösterilmiştir [14].



Şekil 1.2. Polimerlerdeki farklı zincir şekilleri [15]

Polimerler kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

Sentetik ve doğal polimerlerin büyük bir kısmını oluşturan organik polimerlerin zincir yapılarında ana zincirin temel bileşeni olan karbonun yanında hidrojen atomuna rastlanmaktadır. Organik polimerlere polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz v.b. gibi polimerleri örnek gösterebiliriz.

Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan, karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunabilen polimerler inorganik polimerler olarak adlandırılır. İnorganik polimerlerin sadece yan gruplarında karbon atomlarına rastlanır. Bazı silikon, borofan gibi inorganik polimerler yapılarında organik kısımlar içerebilir.

Polimerler, zincirdeki monomer tipinin farklılığına göre homopolimerler ve kopolimerler olarak ayrılır. Tek bir monomerden oluşan polimerler homopolimerler, birden fazla monomer türünden oluşan polimerler ise, kopolimer olarak adlandırılır. Monomerlerin kopolimerlere polimerizasyonu, kopolimerizasyon olarak adlandırılır. İki monomer türünün kopolimerizasyonu ile elde edilen kopolimerler bazen bipolimerler olarak adlandırılır. Üç ve dört monomerden elde edilenlere sırasıyla terpolimer ve quaterpolimerler denir. Bir kopolimer en az iki tür kurucu birimden (farklı yapısal birimlerden) oluştuğundan, kopolimerler bu birimlerin zincir boyunca düzenlenişine göre; blok kopolimer, aşırı kopolimer, ardışık kopolimer ve rastgele kopolimer olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır.

Polimerler, zincirlerin düzenlenişine göre kristalin, yarı-kristalin ve amorf olarak sınıflandırılır. Polimerlerin kristal yapısı çok önemlidir ki, polimerlerin bütün fiziksel veya yapısal özellikleri, işlenebilirlik ve mekanik özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerden biridir [14].

## **1.2. Polimerizasyon Tepkimeleri**

Polimerizasyon, işlemin mekanizması ve sürecin pratik yönleri temelinde sınıflandırılır. Polimerizasyon reaksiyon mekanizmasına göre, polimerlerin sentezi

basamaklı ve zincir katılma polimerizasyonu olarak sınıflandırılmıştır. Bu iki mekanizmayı ayıran en önemli özellik reaksiyona giren kimyasal türleri ve polimerin molekül büyüklüğünün reaksiyon dönüşümüyle olan bağlantısıdır.

### **1.2.1. Basamaklı polimerizasyon**

Her aşamasında çoğunlukla küçük bir molekül ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ , v.s.) ayrılan ve kondenzasyon reaksiyonu üzerinden yürüten, aynı ya da farklı tipteki monomerlerin polimer zincirleri oluşturması ile tamamlanan polimerizasyon tipi basamaklı reaksiyon polimerizasyon olarak adlandırılır. Naylonlar, asetaller ve poliesterler, gibi polimerlerin üretildiği bu reaksiyon metodunda oluşan moleküllerin uzunluğu aktif zincir uçlarının sayısına bağlıdır. Kondenzasyon mekanizması ile ilerleyen bu polimerizasyon türü, fonksiyonel gruplar içeren monomerler arasında meydana gelen reaksiyon olarak tanımlanabilir. Polimerizasyonun ilerlemesi ile aktif uçlar, ortamdaki monomer, dimer, oligomer gibi diğer moleküllerdeki aktif uçlarla reaksiyona girerek zincirin büyümesini sağlar ve polimerin mol kütlesi süreye bağlı olarak artar. Basamaklı polimerizasyon yöntemini diğerlerinden ayıran en önemli özellik bu polimerizasyon yönteminde katalizöre ihtiyaç duyulur ve katalizör polimer zincirine ait olamaz [15].

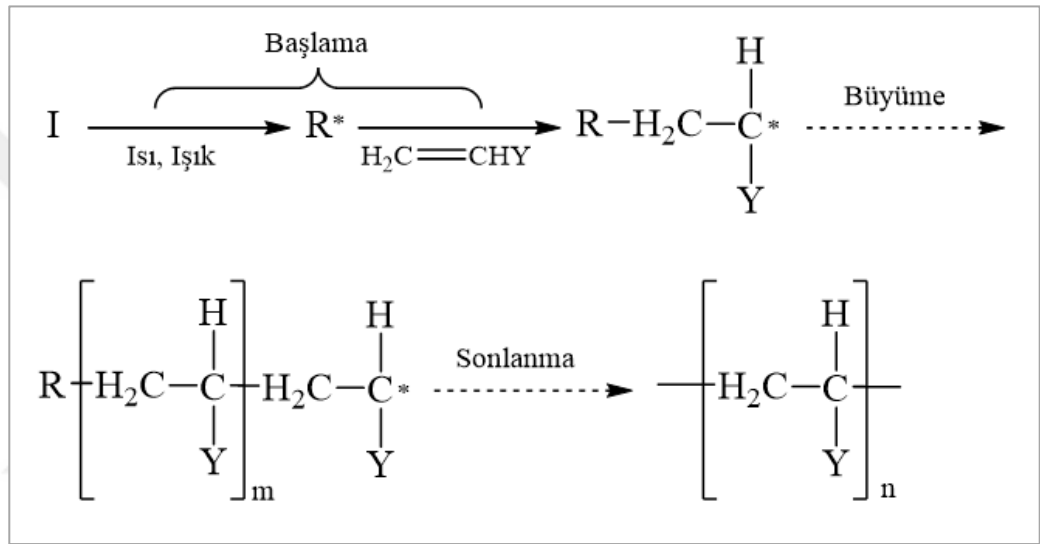
### **1.2.2. Zincir katılma polimerizasyonu**

Aktif bir başlatıcının monomerdeki çift bağa etki ederek monomeri aktif hale geçirmesiyle başlayan, oluşan aktif grupların diğer monomer molekülleriyle birleşerek yeni ve daha büyük bir aktif merkeze dönüşmesi ve ard arda devam eden monomer katılmalarıyla uzun zincirler oluşturan polimerizasyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bu polimerizasyon yönteminde polimerizasyon süresince monomerden polimere dönüşüm artsa da polimerin molekül ağırlığı çok fazla değişmemektedir.

Zincir katılma polimerizasyonunun başlaması için radikal, anyon veya katyon üretecek başlatıcı veya başlatıcı çiftlerine ihtiyaç duyulur [16]. Herhangi bir zincir polimerizasyon reaksiyonu üç ayrı aşamada meydana gelmektedir: Zincir başlama basamağı: Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yollarla aktifleşerek radikal, katyon veya anyon gibi reaktif hale dönüşür.



Zincir sonlanma basamağı: Bu basamakta büyümekte olan polimer zincirlerinin çoğalması bir noktada durmaktadır. Bu aşamada aktif uçlar pasifleşip polimer yapısını kararlı hale getirerek polimerizasyon reaksiyonu tamamlanır [13]. Zincir sonlanması birkaç yolla gerçekleşmektedir. Bunlardan birleşme ile sonlanmada, iki aktif zincir uç kısımlarından birbirine bağlanarak daha uzun bir zincir meydana getirerek polimerizasyon sonlanır. Orantısız sonlanmada ise; bir atomun, çounlukla hidrojen, diğer polimer zincirine transferi ile gerçekleşir. Radikalik zincir polimerizasyonuna ait polimerizasyon aşamaları Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Zincir polimerizasyon reaksiyonu basamakları

Zincir polimerizasyon reaksiyonu radikalik şekilde yürüdüğü gibi, anyonik, katyonik ve kompleks şekillerde de yürüyebilmektedir.

### 1.3. Polimerlerin Genel Özellikleri

#### 1.3.1. Polimerlerin termal davranışları

Polimerlerin kullanım alanları ve mekanik özellikleri camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), akış sıcaklığı ( $T_f$ ) ve erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ile belirlenir. Polimerler kristalden amorf yapıya, esneklikten sertliğe geçme özelliğine sahiptir. Polimer örneği düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğan bir yapıda iken sıcaklığın artması ve sürekliliği ile esnek hale gelebilmektedirler. Polimerlerin, sert ve kırılğan halden zincirlerin evinim hareketine başladığı sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. Bu sıcaklıkta, polimer numunesi yumuşar ve kauçukumsu vizkoz özellik gösterir.

Polimer zincirinde kovalent bağların hareketini etkileyen bütün faktörler ki zincir esnekliği ya da zincir sertliği, moleküler yapı, mol kütlesi, dallanma ve çapraz bağ oranı camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Polimer ana zincirlerini meydana getiren bağların etrafında dönebilmesini etkileyen bütün polimerik özellikler, polimerin camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Bu özellikler sırasıyla; mol kütlesi, zincir sertliği, molekül yapısı ve dallanma ve çapraz bağlanmadır. Camsı geçiş sıcaklığı zincir esnekliği ve molekül ağırlığı arttıkça artmaktadır. Fakat belirli bir molekül ağırlığında molekül yapısındaki dallanma camsı geçiş sıcaklığını düşürmektedir. Bu dallanmanın uzun olması kısa olanlara göre bağ rotasyonunu engelleyeceği için camsı geçiş sıcaklığında artışa sebep olur. Moleküllerin birbirine çapraz bağlanması da camsı geçiş sıcaklığını artırır.

Polimer camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa maruz bırakılırsa kauçukumsu halden sıvı hale gelir. Polimerin kauçukumsu hali ile sıvı hali arasında net bir sıcaklık derecesi yoktur. Polimer numunesinin akışkan hale geldiği bu sıcaklık akış sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. Yarı Kristal bir polimer örneği camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıkta kırılındır ama camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ( $T_e$ ) olarak adlandırılır. Yarı kristal polimer numunesinin kristal yapıları erime sıcaklığı noktasında dağılır ve sıvı hale gelirler. Tam kristal olan polimerler ısıtıldığında kauçukumsu özellik sergilemezler belirli bir sıcaklık anında erirler. Camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  ve erime sıcaklığı  $T_e$  değerleri Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) cihazı ile belirlenmektedir. Termal karakterizasyonun belirlenmesinde kullanılan bu cihaz belirli sıcaklıkta emilen veya salınan enerjinin miktarını ölçer [17].

## 2. POLİMERİK JELLER

Polimerik jeller, üç boyutlu polimerik ağ yapı ve solvent moleküllerinden oluşan yapılardır. Büyük bir makromolekül olan ve jellerin iskeletini oluşturan ağ yapıda polimer zincirleri birbirlerine çapraz bağlar ile bağlanmıştır. Üç boyutlu bu ağ yapı jel karakterizasyonunda önemli etkiye sahiptir [18].

Polimerik jelleri meydana getiren polimerik ağ yapı, absorblanan solvent moleküllerinin dışarı çıkmasını önler. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte solvent moleküllerinin ağ yapı içerisine girmesi de dışarı çıkması azalır [19-22].

Polimerik jellerin önemli özelliklerinden biri de deformasyonlara uğrayabilmeleridir. Bu durumun temel sebebi, jellerin genellikle su veya başka bir sıvı çözücünün absorpsiyonundan sonra yumuşak ve esnek bir hale gelerek çeşitli şekillerde ve boyutlarda deformasyon özellikleri kazanmasıdır. Çapraz bağlı polimer zincirlerinin oluşturduğu yapı, aralarında boşluk bulunan elastik bir çapraz bağlı ağ olarak düşünülebilir. Bu ağ yapı, solvent absorpsiyonu sonrasında hacim olarak orijinal halinin binlerce katına kadar genişleyebilir. Bir polimerik jelin şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuna, elastikliğine, solvent türüne ve sıcaklığa bağlıdır. Polimerik jeller; çapraz bağ türüne, kaynağına ve şişme ortamına göre sınıflandırılabilirler [23].

### 2.1. Çapraz Bağ Türüne Göre Polimerik Jellerin Sınıflandırılması

Polimerik jeller çapraz bağ türüne göre kimyasal jeller ve fiziksel jeller olarak iki grupta sınıflandırılır.

- Kimyasal jeller: Polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlar yardımıyla çapraz bağlanmış ağ yapılardır.
- Fiziksel jeller: Polimer zincirlerinin hidrojen bağı, Van der Waals ve koordinasyon bağı gibi fiziksel etkileşimlerle bir araya gelmesiyle oluşan ağ yapılarıdır [24].

## 2.2. Kaynağına Göre Polimerik Jellerin Sınıflandırılması

Polimerik jeller kaynağına göre sentetik ve doğal olmak üzere ikiye sınıflandırılmaktadırlar.

- Doğal: Nükleer asitler, proteinler gibi doğal dönüşüm süreçleri sonucu meydana gelmiş kitosan, alginat ve dekstran gibi doğal polimerlerin çapraz bağlanması sonucu oluşan jellerdir.
- Sentetik: Sentetik monomerlerin reaksiyonu sonucu elde edilen jellerdir. Poli(akrilamid), poli(n-vinil 2- pirolidon) ve poli(vinilalkol) bazlı jeller sentetikler için en iyi örnekler arasında yer almaktadır.

## 2.3. Şişme Ortamına Göre Polimerik Jellerin Sınıflandırılması

Polimerik jeller şişme ortamına göre hidrojel, aerojel, xerojel ve organojel olarak sınıflandırılır.

### 2.3.1. Hidrojeller

Hidrojeller, suda çözünmeksizin ağ yapısı sayesinde suyu absorbe ederek şişebilme özelliğine sahip hidrofilik karakterli polimerik jeller olarak tanımlanmaktadır. Kovalent ya da iyonik bağlardan oluşması nedeniyle suda çözünmezler. Polimerik jelin hidrojel özelliğine sahip olması için ana zincir veya yan dallarında hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip hidroksil, karboksil, karbonil, amin, amid, gibi suyu seven (hidrofilik) grupların olması gereklidir. Bu fonksiyonel gruplarla su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşması nedeniyle çapraz bağlı polimerde hacim ve kütle artışıyla şişme görülmeye başlar. Bu tür polimerik jellerin yapısında su seven grupların oranının artması ile birlikte şişme oranı da artmaktadır [25,26].

### 2.3.2. Aerojeller

Aerojeller, son yıllarda çok önem kazanmış, ‘donmuş duman’ veya ‘mavi duman’ diye adlandırılan, başta uzay teknolojisi olmak üzere birçok alanda kullanılan materyallerdir. Aerojeller, jel içerisindeki sıvı maddenin hava ile değiştirilmesiyle meydana gelen, en hafif ve yoğunluğu en düşük (%99,8’i hava) katı maddeler olarak tanımlanmaktadır.

Aerojellerin büyük kısmı havadan oluştuğundan 1 gramının yüzey alanı 250 m<sup>2</sup>'ye kadar yükselebilmektedir. Yüzey alanlarının bu kadar büyük olması aerojelleri süperyalıtkan malzeme haline getirmektedir. Aerojellerin yüzeyinde milyonlarca gözenek bulunması nedeniyle sünger benzeri bir yapı sergilemektedirler. Aerojeller, sünger benzeri milyonlarca mikro gözeneğe sahip olmaları sayesinde kinetik enerjiyi absorplayarak kurşun geçirmez özellik göstermektedir [27,28].

### **2.3.3. Xerojel**

Xerojeller, belirgin bir büzülme olmaksızın oda sıcaklığında yavaşça kurutularak tüm sıvı bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla oluşan katı yapıları jellerdir. Xerojeller, genellikle yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahiptir [29].

### **2.3.4. Organojel**

Organojeller, üç boyutlu, hidrofobik, çapraz bağlı bir ağ içerisinde sıvı organik fazdan oluşan, katı madde ve viskoelastik bir sistem olarak tanımlanmaktadır. Organojeller, hidrofobik ağ yapıları nedeniyle organik solvent içermektedir. Bu yönleriyle, organojeller hidrojellden ayrılmaktadır [3-6]. Organojelin temel özelliği birbirine bağlı gözeneklerden oluşmuş makroskopik yapısıdır. Organojeli oluşturan gözenekler yüksek polimer konsantrasyonuna sahip kalın ve sık gözenek duvarlarından oluşmaktadır. Bu gözenek duvarları organojele yapısal destek sağlamaktadır [30].

Organojellerin oluştuğu jel yapıcı madde molekülleri birleşerek birbirine dolaşmış, life benzer ağ yapı meydana getirmektedirler. Organojeller ağ yapısı sayesinde büyük oranda organik sıvı absorbe etmekte ve değişken kıvamda polimerik jel oluşturmaktadırlar [31].

#### **2.3.4.1. Organojel oluşma mekanizması**

Organojeller iki farklı yöntemle sentezlenebilmektedir. İlk yöntemde, jel yapıcı madde ve çözücünden oluşan karışımın ilk olarak ısıtılması sonrasında soğutulması yöntemi ile sentezlenmektedir. Bu sentez yönteminde, jel yapıcı madde olarak yüksek sıcaklıklarda sıvı faz içerisinde çözünebilen malzemeler seçilmelidir. Reaksiyon sürecinde ısıtmanın sebebi, jel yapıcı malzemenin çözücü içerisinde

çözünmesini sağlamaktır. Isıtma aşamasında agregatlar çözücüde çözüldüğünden jel çözünür ve çözelti fazını oluşturur [32]. Bundan sonraki soğutma aşamasında jel yapıcı malzemenin çözünürlüğü azalır ve moleküllerin birbiri ile etkileşimi sonucu çözücüden dışarı çıkarak tübül, çubuk, lif gibi çeşitli agregat yapılarında birleşmeler gözlenir. Bunun sonucunda sıvı fazın hareketini engelleyen, jel iskeleti olarak görev yapan üç boyutlu bir ağ yapısı oluşur. Bu bağlantılar dağılırsa jel yapıcı maddenin yapısı agregatlarının varlığına rağmen bozulur [33].

Organojel sentezinde ikinci yöntem, jel yapıcı malzeme ile çözücü karışımına üçüncü bir bileşenin eklenmesi metoduyla sentezdir. Yüksek saflıktaki lesitinden organik çözücüler içerisinde jel sentezi polar çözücünün eklenmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Senteze, jel yapıcı malzemenin organik çözücüde çözünmesi ile başlanır ve sonrasında karışıma su eklenerek üç boyutlu ağ yapılı organojeller oluşturulur. İlk aşamadaki polar olmayan çözücüde çözüldürülmesi sonucu oluşan ters miseller kendi kendine birleşirler. İkinci aşamada belirli miktarda polar çözücünün eklenmesi sonucu ters miseller büyük tek eksenli silindirik misellere dönüşür. Bunun sebebi, polar çözücünün jel yapıcı malzemenin hidrofilitik kısımlarına yerleşmesidir. Polar grup sayesinde jel yapıcı malzeme molekülleri hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanır, doğrusal ağ yapı oluşur ve ters misellerin tek boyutlu tek eksenli büyümesine sebep olur [34].

#### **2.3.4.2. Organojellerin uygulamaları**

Jellerin, iyi bir mekanik performans ile hızlı yanıt verebilme özelliğini kendinde birleştirmesi farklı uygulama alanlarında kullanılması için önemlidir. Organajeller, bekleme ile yarı-katı form oluşturmaz ve yapısal bütünlüğü bozulmaz. Aynı zamanda nemden etkilenmezler. Bu sebeplerden ve kimyasal özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptirler [35]. Organojeller pek çok endüstriyel amaçlı uygulamalarda (ilaç taşıyıcı sistemler olarak, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri endüstrisinde, farmasötik uygulamalarda, membran ve ayırma teknolojileri gibi analitik uygulamalarda v.s.) ve aynı zamanda çevresel kirliliklerde petrol ve petrol türevi organik sıvıların temizlenmesinde kullanılmaktadır.

İçerisinde toksik etkili ksilen, hidrokarbonlar, benzen, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, naftalen, fenantren, organik asitler, fenol ve alkil fenoller gibi

bileşikler bulunduran petrol, dünya çapında önemli çevresel kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu nedenle, çevreye ve sulara yayılan petrol ve petrol türevi organik sıvılar günümüzün en kötü çevresel felaketlerinden birine sebebiyet vermektedir. Petrol kirliliği ile mücadelede, çeşitli yöntemler yanında yaygın olarak hızlı etkisi olan sorbentler kullanılır. Geleneksel petrol absorblayıcı ürünlerin aksine organojeller, hidrofobik karaktere sahip olma, yüksek absorpsiyon, düşük maliyet, antitoksik olması, hızlı absorblama, yüksek seçicilik ve yeniden kullanılabilirlik özelliği sayesinde doğal sebeplerden veya herhangi bir hata sebebiyle meydana gelen organik atıkların temizlenmesinde ideal bir malzemedir.

#### **2.3.4.3. Organojellerin sınıflandırılması**

Organojeller, literatürde sorbitan monostearat/monopalmitat organojelleri, amfifilojeller, L-alanin türevi organojeller, Eudragit organojelleri, mikroemülsiyon bazlı jelatin organojelleri, lesitin organojelleri ve pluronik lesitin organojelleri olarak yer almaktadırlar;

- Sorbitan monostearat/monopalmitat organojelleri: Hidrofobik olmayan yapıdadırlar. Düşük konsantrasyonlarda sentezlenebilen bu organojeller ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanılmaktadır. Buna yönelik bir sıra çalışmalar yapılmakta ve bu organojellerin özellikleri incelenmektedir. Araştırmalar sonucu literatürde yüksek oranda yüzey etkin madde içermesinden, çapraz bağlı yapısı ile ilaç salımını yüksek oranda kontrol edebilmesinden ve diffüzyon sürecinde oldukça hızlı olduğundan dolayı çokca tercih edildiği görülmektedir [36,37].
- Amfifilik jeller: Amfifilik jeller mikroyapıları, jelleşme sıcaklıkları, akış özellikleri incelenmiştir. İncelemeler sonucu bu organojellerin çeşitli ilaç taşıma sistemlerinde kullanımının uygun olduğu görülmektedir. Aynı zamanda toksik etkilerinin az olması amfifilik jellere olan ilgiyi arttırmaktadır [36,37].
- L-alanin türevi organojeller: L-alanin türevi organojeller düşük molekül ağırlığına sahip olmaları ayrıca düşük konsantrasyonlarda organik çözücüler içinde kendiliğinden reaksiyona girerek ısıyla dönüşümlen özelliği gösteren jel oluşturma yeteneğine sahip olmaları sebebi ile diğer organojellere göre daha çok tercih edilmektedirler. Araştırmalar sonucunda bu organojellerin sürekli ilaç salınım aracı olarak kullanımında pozitif değerler görülmüş ve ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır [36,37].

- Mikroemülsiyon bazlı jelatin organojelleri; Mikroemülsiyon bazlı jelatin organojelleri Mikro/Nano-emülsiyon bazlı organojeller olarak ikiye ayrılmıştır. Mikroemülsiyon bazlı jelatin organojellerine yönelik çalışmalar sonucunda suda çözünebilen ilaçların taşınma aracı olarak kullanılabilirliği izlenmiştir. İlaç taşıyıcı olarak umut verici bir malzeme olduğu görülmüştür.

- Lesitin organojelleri - Lesitin organojeller iki sınıfta gruplandırılmaktadır.

1. Pluronic lesitin organojelleri (PLO)

2. Premium lesitin organojelleri (PrLO)

Lesitin organojelleri, lesitin, organik çözücü ve polar çözücü içeren, termodinamik olarak stabil, berrak, biyoyumlu, izotropik ve ısıyla dönüşebilir özellik gösteren jellerdir [36,37].

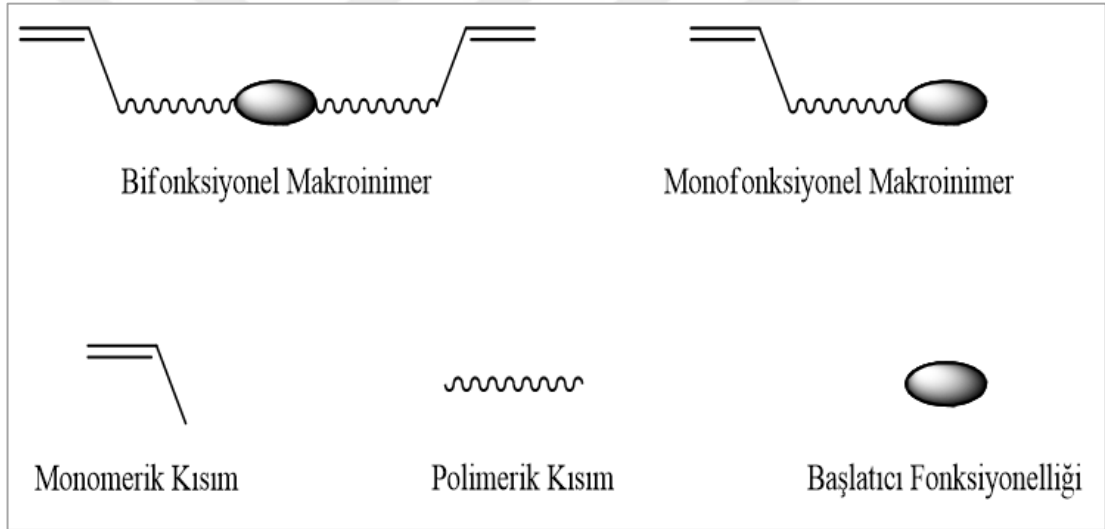
- Aromatik amino asit bazlı organojeller - Amid ve ester gruplarına ve uzun bir yağ asit zincirine sahip bir aromatik amino asit (fenilglisin) bazlı amfifilin, oda sıcaklığında heksan, heptan, sikloheksan, dizel, kerosen ve pompa yağı içeren yakıt hidrokarbon çözücülerinde organojeller oluşturduğu gözlenmiştir. Bu gelator bileşiği, faz seçici jelasyon özellikleri sergiler ve faz seçici jelasyon, yağ-su karışımlarında verimli ve hızlı bir şekilde meydana gelir. Organojel molekülü, yağ dökülmesinin temizliğinde kullanılmak üzere birkaç kez kolayca geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir [36].

Organik kirleticilerin ve petrokimyasal ürünlerin neden olduğu su kirliliği, özel dikkat gerektiren geniş bir çevre sorunu olarak kabul edilmiştir. Kirletici maddelerin verimli bir şekilde uzaklaştırılması için organojeller tarafından absorpsiyon kullanılabilir. Bu çalışmada, hidrofobiklik, yüksek absorpsiyon kapasitesine, iyi seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip organojel sentezlenmiştir. Hazırlanan organojellerin organik kirleticileri, petrol ve petrol türevi malzemeleri absorbe ederek temizlemesi hedeflenmiştir.



### 3. MAKROİNİMER

Makroinimer, zincirde başlatıcı, makromonomer ve çapraz bağlayıcı özelliklerine sahip makromoleküldür. Yani, aynı zamanda hem polimerleşmeyi başlatabilen hem de polimerleşebilen ve çapraz bağlayıcı özelliği gösterebilen grupların tek bir yapıda birleşmiş halidir. Makroinimerler tek başlarına ya da vinilik monomerler ile polimerleşebilirler. Burada polimerleşme özelliği vinil grubunun özelliğidir. Makroinimerler yapılarındaki vinil gruplarının sayısına göre monofonksiyonel ve bifonksiyonel olmak üzere sınıflandırılırlar [14]. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Makroinimerlerin fonksiyonelliği

Makroinimerler etkin olarak blok, graft kopolimer ve özel polimerik dispersiyonlarının sentezinde kullanılmaktadırlar. Özellikle hidrofilik makroinimerlerin başlatıcı gruplarını polimerizasyon ortamına taşımamasından dolayı dispersiyon polimerizasyonlarında kullanılabilirler[38]. Makroinimerlerde hidrofilik özelliği sağlayan polietilen glikol (PEG) segmentlerinin varlığıdır. PEG segmentleri polar çözücüler ile güçlü hidrojen bağları yapabilmektedir. Bu hidrojen bağları makroinimer varlığında sentezlenmiş olan çapraz bağlı polimerlerin şişme oranlarını artırmaktadır [38-40].

Makroinimerler: vinil grubu, hidrofilik veya hidrofobik bloklar ile azo veya peroksi başlatıcı gruplarına sahip moleküllerdir, başlatıcı türüne göre makroazoinimerler ve makroperoksiinimerler olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar. Makroinimerlerin sentezinde kullanılan vinil monomerler tablo 3.1'de listelenmiştir..

Tablo 3.1. Makroinimerlerin sentezinde kullanılan vinil monomerler

Vinil monomerleri	
Adı	Formülü
2-İzosiyano etil metakrilat [41]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NCO}$
2-Hidroksi etil metakrilat + Toluen diizosiyanat [42]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ $+$ $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$
Metakriloil klorür [43]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$
p- Vinil benzoil klorür [44]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$

Makroinimerlerin başlatıcı, makromonomer ve çapraz bağlayıcı olarak kullanımı ile ilgili literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda belirtilmiştir:

Yutaka ve ark. metakrilik ve üçüncül amino uç gruplarına sahip poli(etilen oksit) bazlı makroinimeri, potasyum 2-metilaminoetoksinin başlattığı etilen oksidin halka açılma polimerizasyonu ve uçların metakriloil klorür ile fonksiyonlanması yöntemiyle hazırlamışlardır. Sentezi gerçekleştiren makroinimerlerin benzofenon varlığında film veya çözeltilerde fotopolimerizasyon yönteminde yüksek konsantrasyonda kullanılmasıyla çözünmeyen ağ yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Çapraz bağlanmış polimerler, aşırı dallanmış doğası nedeniyle organik çözücüler ve suda yüksek şişme kapasitesi sergiledikleri kanıtlanmıştır [45].

Okay ve ark. bu makroinimerin, şişme kapasitesi ve elastik modülü yüksek hidrojel oluşumlarında hem monomer hemde çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir [46].

Hazer'in yaptığı bir çalışmada, polietilen glikol (PEG) (Mw: 1500 ve 400 g/mol) ve 4,4'-azo-bis siyanopentanoik asit varlığında sentezlemiş olduğu poliazo esterinin isosiyanat ethyl methakrilat ile fonksiyonelizasyon sonrasında elde ilk makroinimerler, metil metakrilat (MMA) veya stiren varlığında, 60 °C'de kopolimerizasyonda kullanıldı. Bu makroinimerlerin uzun polimerizasyon süreleri ve yüksek konsantrasyonda kullanılmalarıyla çapraz bağlı blok kopolimerleri veya termal olarak homopolimerleşebilme özellikleriyle çapraz bağlı PEG polimerleri elde edilmiştir. Kopolimer sentezlerinde düşük molekül ağırlığında PEG (Mw:400 g/mol) kullanılmasıyla daha yüksek jel fraksiyonuna sahip PS-PEG ve PMMA-PEG blok kopolimerleri elde edilmiştir [41].

Hazer ve ark. yaptığı diğer çalışmada PEG (Mw: 200 g/mol) bazlı poliazo esterlerinin hidroksi etil methakrilat ve diisosyanat ile fonksiyonlanması sonucu elde ettikleri makroinimeri, stiren ile farklı ağaç çeşitlerinin kompozitini oluşturmak için kullanmıştır. Makroazoinimer ve stiren karışımının emdirildiği örnekler, 144 saatlik suya batırma testinin sonucunda su iletkenliğinde yüksek etkinlik gözlemlenmiştir. FTIR spektrumları sonuçlarında makroinimer ve stiren karışımının mükemmel şekilde emdirildiği görülmüştür. Bu yapılan çalışma makroinimerlerin farklı ağaç uygulamalarında kullanılabilirliği gösterilmiştir [42]. Hazer'in başka çalışmasında bu sentezlenmiş makroinimerin vinilik ve azo gruplarına sahip olması nedeniyle, hem vinil monomeri ile kopolimerleşebilme, hem de termal olarak homopolimerleşebilme özelliğini gösterdiği kanıtlamıştır. Bu sentezlenen makroinimerlerin her durumda, polimerizasyon reaksiyonları çapraz bağlı polimerler vermiştir [47].

Hazer'in yaptığı farklı çalışmada, farklı molekül ağırlığındaki PEG (Mw: 200, 400 ve 1000 g/mol) kullanılarak hazırlanmış poliazo esterleri akriloil klorür yardımıyla fonksiyonel hale getirilmiştir. Bu makroinimerler sıcaklık ile homopolimerizasyon

reaksiyonu verdiği gibi stiren varlığında kütle polimerizasyonu yardımıyla kopolimerizasyon reaksiyonu da vermiştir. Bu alışma sonucunda PEG 400 g/mol ile yapılan çalışmaların monomer dönüşüm oranları diğer iki moleküle göre fazla olduğu belirlenmiştir [43].

Hazer ve ark. yapmış olduğu diğer bir çalışmada farklı PEG (Mw: 200, 400, 600 1000 ve 1500) molekülleri kullanılarak hazırlanmış poliazo esterlerinin vinil stiren ile fonksiyonel hale getirilerek yeni sentezlenen makroinimerlerin, stiren ile kopolimerizasyonu sonucu çapraz bağlı polimerler elde edilmiştir. Bu polimerlerin DSC lmleri sonucunda, PEG 1000 ve 1500 g/mol ile sentezlenmiş stiren kopolimerlerinin yeniden kristallenmesi çok hızlı gerçekleşmiştir [44]. Yıldız ve ark. bu makroinimerin sadece PEG Mw: 400 g/mol trevlisini metil methakrilat (MMA) ile dispersiyon polimerizasyonunda kullandı. Bu reaksiyon sonucu gerçekleştirdiği çapraz bağlı polimerlerin, jel fraksiyonlarına, şişme oranlarına ve çapraz bağlanma noktaları arasındaki molekül ağırlığına bakılmıştır. Bu alışma makroinimerlerin kütle polimerizasyonlarının haricinde diğer polimerizasyon sistemlerinde de kullanılabilirdiğini göstermiştir [48]. Yıldız ve ark. yapmış olduğu diğer çalışmada bu makroinimerin PEG (Mw: 400 ve 2000 g/mol) ile hazırladıkları türevlerinin miniemülsiyon polimerizasyonu içerisindeki stabilize edici ve başlatıcı etkinliği ile PEG birimlerinin zincir uzunluğunun etkisi değerlendirildi. MIM'lerin sadece başlatıcı olarak değil, aynı zamanda miniemülsiyon polimerizasyonu için ilave yüzey aktif cisimler olarak da kullanılabilirliği görülmüştür [49]. Yıldız ve ark. bu makroinimerin PEG Mw: 400 g/mol ile sentezlenmiş türevini, miniemülsiyon polimerizasyon yöntemiyle butil akrilat ile kopolimerinin hazırlanmasında kullanmışlardır. Bu çalışmada makroinimerin aktif başlatıcı olarak etkisini karşılaştırma amaçlı  tür başlatıcı; ammonium peroxodisulfate (APS), 2,2'-Azobis 2-metilpropionitril (AIBN) ve dibenzoyl peroxide (DBP) kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Farklı başlatıcılara göre makroinimer ile başlatılan polimerizasyonun çapraz bağlanma yoğunluluğunun artmasından dolayı daha uzun bir reaksiyon süresi gözlenir [50]. Kemik ve ark. son kullanılan makroinimer ile vinil pirolidon'un kopolimerik hidrojellerini sentezlemişlerdir. Bu sentezlenmiş olan yeni hidrojelleri farklı pH aralıklarında, sentetik atık sulardan  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  gibi farklı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullandı. Makroinimerlerin yüksek

mekanik mukavemet ve ağır metal iyon adsorpsiyon kabilyeti olan hidrojeller hazırlamak için kullanılabileceği sonucuna varıldı [51].

Hamurcu ve ark. yukarıda sentezlenmiş olan makroinimerdeki PEG blok polimerini polidimetil siloksan (PDMS) ile yer değiştirerek yeni hidrofobik bir makroinimer sentezi gerçekleştirmişdir. Bu sentezi gerçekleştiren makroinimerin stiren monomeri varlığında kütle polimerizasyonu yardımıyla 60 ve 80 °C'de kopolimerleştirilerek, makroinimerin monomer çevirimine etkisi belirlenmiştir. Çapraz bağlanmış kopolimerlerin, makroinimer yapısındaki PDMS'den dolayı 45 °C civarında bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir [52].

Allı ve ark. farklı molekül ağırlığında polipropilen glikol (PPG) (Mw: 400 ve 2000 g/mol) kullanarak sentezledikleri makroinimerin sıcaklık ile homopolimerizasyonu sonucu çapraz bağlı PPG polimerleri elde edilmiştir. Bu polimerlerin çeşitli solventlerdeki şişme yüzdelerinden faydalanarak sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin solventlerdeki çözünürlük parametreleri incelenmiş ve PPG-2000'nin en büyük şişme oranına sahip olduğu belirlenmiştir [53].

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 4,4'-azobis (4-siyanopentanoik asit): FLUKA A.G. ürünü idi, 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezinde kullanıldı.
- $PCl_5$ : MERCK ürünü idi, 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezinde kullanıldı.
- Diamino poli(dimetilsiloksan) (DMS-A11): Makroinimer sentezinde kullanıldı.
- NaOH: MERCK ürünü idi, MIM sentezinde kullanıldı.
- Akriolil klorür: Makroinimer eldesinde kullanıldı.
- Metil akrilat: MERCK ürünü idi, organojel sentezinde monomer olarak kullanıldı. Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve bir daha arıtılmadan kullanıldı.
- Etil akrilat: Organojel sentezinde monomer olarak kullanıldı. Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve bir daha arıtılmadan kullanıldı.
- Butil akrilat: Organojel sentezinde monomer olarak kullanıldı. Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve bir daha arıtılmadan kullanıldı.
- 2,2'-Azobis (2-metilpropionitril) (AIBN): Kontrol jellerin sentezinde kullanıldı.
- N, N'-metilenbis (akrilamid) (MBA): Kontrol jellerin sentezinde kullanıldı.
- Benzen: 4,4'- azobis (4-siyanopentanoil klorür) eldesinde ve organojellerin denge şişme değerlerinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanıldı.
- Petrol eteri: 4,4'- azobis (4-siyanopentanoil klorür) eldesinde kristallendirme ve yıkama işlemleri için kullanıldı.
- Kloroform: 4,4'- azobis (4-siyanopentanoil klorür) eldesinde çökdürme işlemi için kullanıldı.
- Diklorometan: Makroinimer sentezinde ve organojellerin denge şişme değerlerinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanıldı.
- Tetrahidrofuran (THF): Organojellerin denge şişme değerlerinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanıldı
- Aseton: Organojellerin denge şişme değerlerinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanıldı.

- Benzin (95 oktan): Organojellerin denge şişme değerlerinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanıldı.
- Dizel (Euro): Organojellerin denge şişme değerlerinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanıldı.

## 4.2. Kullanılan Cihazlar

- FTIR (SHIMADZU FT-IR 8201): Organogellerin FTIR spektrumu  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte elde edildi. Sentezlenen makroinimer, kullanılan malzemelerde önemli fonksiyonel grupların belirlenmesinde, aynı zamanda sentezlenmiş organojelin karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- Rotary Evaporatör (BUCHI): Makroinimerden çözücü uzaklaştırmada kullanılmıştır.
- Vakum etüvü (NÜVE EV 018): Sentez sonrası organojellerin kurutulmasında kullanılmıştır.
- NMR (BRUKER 250 MHz AC Aspect 3000): Makroinimerin karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- Hassas terazi (SCALTEC): Gerekli tüm tartımlarının alınmasında kullanılmıştır.
- Magnetik karıştırıcı (IKA-WERKE): Makroinimer ve organojellerin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- TGA (Perkin Elmer model TG500): Termal gravimetrik analizler TGA cihazında  $30\text{ °C}$  ile  $600\text{ °C}$  arasında  $20\text{ °C/dak}$  azot altında gerçekleştirildi.

## 4.3. Deneysel Kısım

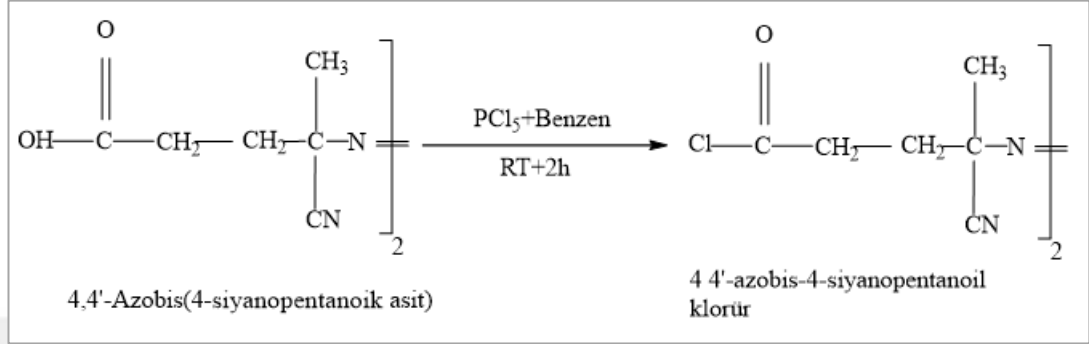
### 4.3.1. Makroinimer sentezi

Uygun mol oranlarında diamino poli(dimetilsiloksan), 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) ve metakrilil klorürün reaksiyonuyla elde edildi [52].

#### 4.3.1.1. 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezi

100 ml'lik bir balona 2,5 g 4,4'-azobis (4-siyanopentanoik asit) ve 25 ml benzen konularak magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 60 dakika karıştırıldı. Sonra her 30 dakikada bir, 2 spatül kadar  $\text{PCl}_5$  ilave edildi. Renk berrak yeşil olana kadar işlem devam ettirildi. İlaveler bittikten sonra, sistem kendi halinde 30 dakika daha

karıştırıldı. Daha sonra rotary evaporatörde çözücü uçuruldu ve 35 ml kloroform ilave edilip çözüldü. Sonra petrol eterinde kristallendirildi. Sonra cam kroze ile vakumda süzme işlemi yapıldı. Malzeme iki kez petrol eteri ile yıkandıktan vakum altındaki desikatörde 5 saat kurutuldu. (Şekil 4.1)



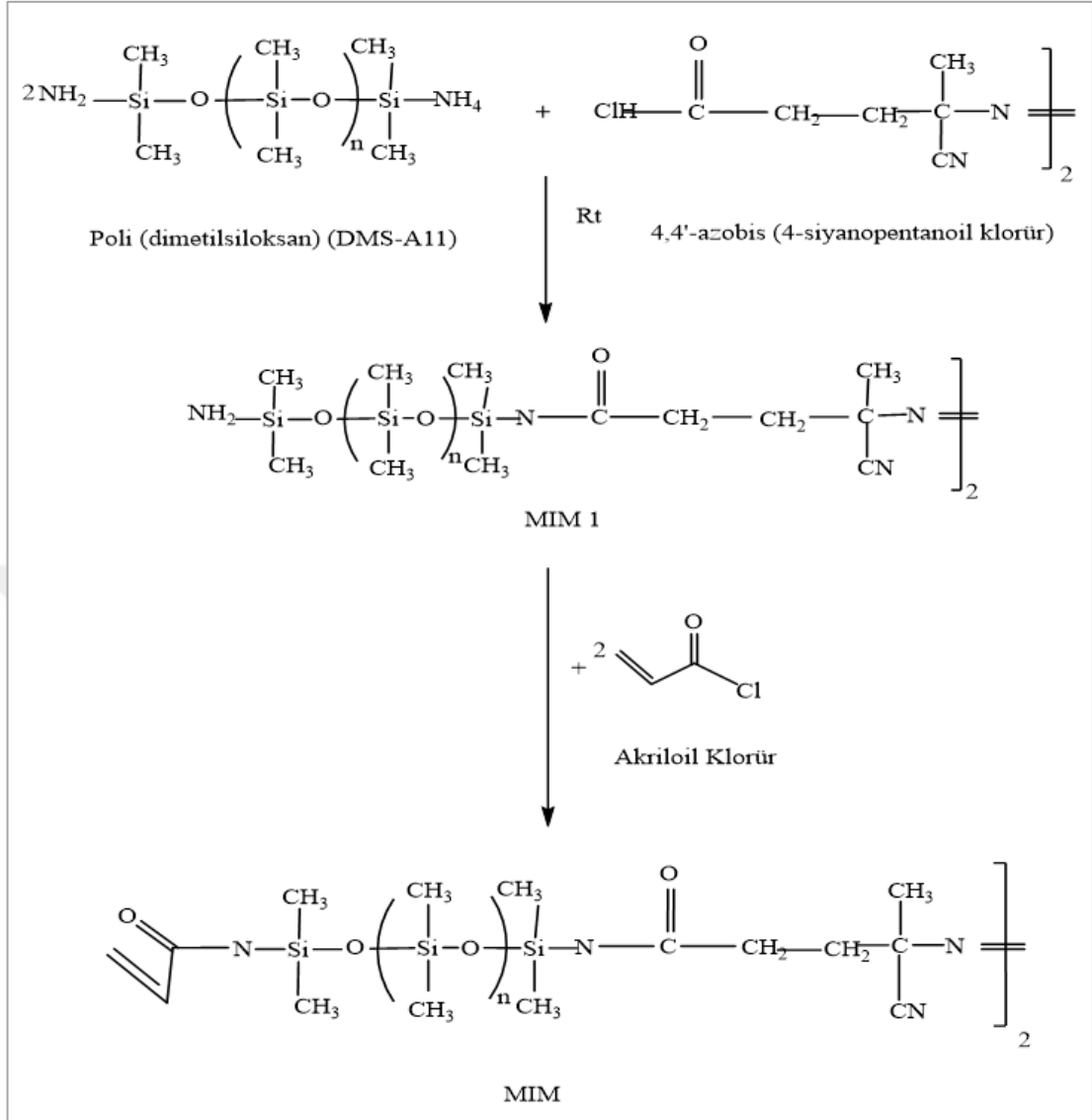
Şekil 4.1. 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezi reaksiyonu

#### 4.3.1.2. Hidrofobik makroinimer (MIM) sentezi

Hidrofobik yapıdaki makroinimer sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada 19 mmol amin sonlu poli (dimetilsiloksan) (DMS-A11) içeren ağırlıkça % 5 NaOH çözeltisinin içerisine 9,5 mmol 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) içeren 50 ml DCM çözeltisi damla damla 1 saat süreyle eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonrasında karışım içerisindeki tuzları uzaklaştırmak amacıyla üç defa su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Yıkama sonrasında elimizde kalan organik fazı kurutmak amacıyla, sodyum sülfat eklenerek 24 saat süreyle buzdolabında bekletildi. Kuruma işlemi gerçekleşmiş malzemeye süzme işlemi uygulandı. Daha sonra rotary evaporatörde çözücü uçuruldu ve yıkandıktan sonra vakum altındaki desikatörde 5 saat kurutuldu (Şekil 4.2).

İkinci basamakta ise, ilk basamaktan elde edilen ürün 50 ml ağırlıkça %5 NaOH içeren DCM ile çözüldü. Bu çözeltiliye ilk basamakta sentezlenen molekülün molce üç kat fazlası akriloil klorid eklenerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonrasında reaksiyona girmemiş olan maddeler ilk basamaktaki gibi su ile yıkanarak sodyum sülfat varlığında kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak, jel reaksiyonlarında kullanılmak üzere -20 °C'de saklandı (Şekil 4.2).



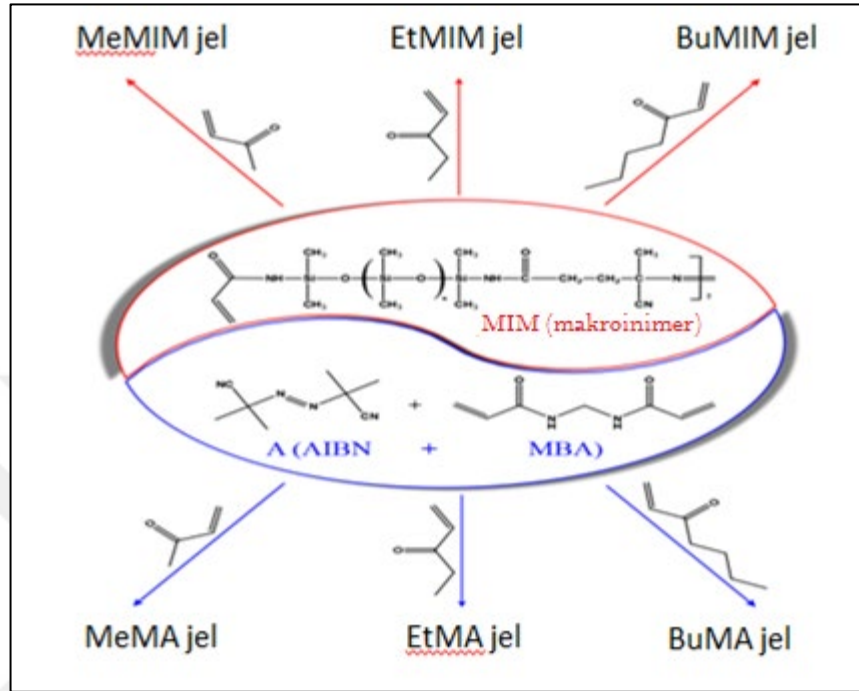


Şekil 4.2. MIM sentez reaksiyonu

### 4.3.2. Organojilerin sentezi

Organojeller üç farklı monomer (Metil akrilat, Etil akrilat ve Butil akrilat) ve MIM varlığında kütle polimerizasyonu kullanılarak elde edilmiştir. 20 mmol olarak alınan monomerlere, oranları molce 1/200, 1/300 ve 1/400 olacak şekilde sırasıyla 0,100, 0,066 ve 0,050 mmol MIM tüplere eklenerek, azot gazı yardımıyla tüplerde inert ortam sağlanmıştır. İntert ortam sağlanmış tüpler ağzı sıkıca kapatılıp, sıcaklığı 70 °C olan yağ banyosuna konularak 8 saat sonunda reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyona girmemiş monomer ve doğrusal polimerleri uzaklaştırmak amacıyla, jeller kloroform içerisine bırakılarak, 24 saat süre zarfında her 6 saatte bir çözücüsü değiştirilerek ekstrakte edilmişlerdir. Ekstraksiyon sonrasında elde edilen jeller 24

saat boyunca, 50 °C vakum etüvünde kurutulmuştur. Şekil 4.3'de gösterildiği üzere, seçilmiş akrilatlarla uygun koşullarda MIM varlığında sentezlenmiş jeller MeMIM, EtMIM ve BuMIM'in 200, 300 ve 400 türevleri olarak etiketlendi.



Şekil 4.3. Makroinimerli ve kontrol organojellerinin sentez gösterimi

Tablo 4.1. Makroinimer esaslı organojellerinin sentezinde kullanılan başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomerlerin mol oranları/gram tablosu

Polimer	Monomer	Monomer		Makroinimer		Çözünür fraksiyon (%)
		(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	
MeMIM200	Metil Akrilat	20,000	1,76	0,100	0,217	23,806
MeMIM300	Metil Akrilat	20,000	1,76	0,066	0,144	28,511
MeMIM400	Metil Akrilat	20,000	1,76	0,050	0,108	38,331
EtMIM200	Etil Akrilat	20,000	2,00	0,100	0,217	34,909
EtMIM300	Etil Akrilat	20,000	2,00	0,066	0,144	38,246
EtMIM400	Etil Akrilat	20,000	2,00	0,050	0,108	42,497
BuMIM200	Butil Akrilat	20,000	2,56	0,100	0,217	39,550

Tablo 4.1.(Devam) Makroinimer esaslı organojellerin sentezinde kullanılan başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomerlerin mol oranları/gram tablosu

Polimer	Monomer		Makroinimer		Çözünür fraksiyon (%)	
		(mmol)	(g)	(mmol)		(g)
BuMIM300	Butil Akrilat	20,000	2,56	0,066	0,1443	46,279
BuMIM400	Butil Akrilat	20,000	2,56	0,050	0,108	54,249

### 4.3.3. Kontrol jellerin sentezi

MIM etkinliğini belirlemek amacıyla kontrol jelleri sentezlendi. Bu kontrol jellerinin sentezinde kullanılan koşullar, MIM bazlı jellerin sentezinde kullanılan koşullar ile aynıdır. Kontrol jellerinin sentezinde farklı olarak MIM molekülünün başlatıcı ve çapraz bağlayıcı özelliğini taklit edebilecek AIBN (başlatıcı) ve MBA (çapraz bağlayıcı) molekülleri kullanılmıştır. Kontrol jelleri sentezinde, tüplerin içerisine 20 mmol olarak alınan monomere, oranları molce 1/200, 1/300 ve 1/400 olacak şekilde sırasıyla 0,100, 0,066 ve 0,050 mmol AIBN ve MBA eşit molce eklenir. Tüplerdeki inert ortam azot gazı yardımıyla sağlanarak ağızları sıkıca kapatılır. 70 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda, 8 saat sonunda elde edilen jellerin içerisindeki reaksiyona girmemiş monomer ve doğrusal polimerler uzaklaştırmak amacıyla, jeller kloroform yardımıyla 24 saat süre zarfında her 6 saatte bir çözücüsü değiştirilerek ekstrakte edilmişlerdir. Ekstraksiyon sonrasında elde edilen jeller 24 saat boyunca, 50 °C vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo 4.2'de gösterildiği üzere, seçilmiş akrilatlarla uygun koşullarda sentezlenmiş kontrol jelleri MeMA, EtMA ve BuMA'nın 200, 300 ve 400 türevleri olarak etiketlendi.

Tablo 4.2. Kontrol organojellerinin sentezinde kullanılan başlatıcı (AIBN) ve çapraz bağlayıcı (MBA) ve monomerlerin mol oran tablosu

Polimer	Monomer	MBA		AIBN	
		(mmol)	(mmol)	(mmol)	Çözünür fraksiyon (%)
MeMA200	Metil Akrilat	20,000	0,100	0,100	29,086
MeMA300	Metil Akrilat	20,000	0,066	0,066	32,695
MeMA400	Metil Akrilat	20,000	0,050	0,050	37,941

Tablo 4.2.(Devam) Kontrol organojellerinin sentezinde kullanılan başlatıcı (AIBN) ve çapraz bağlayıcı (MBA) ve monomerlerin mol oran tablosu

Polimer	Monomer		MBA	AIBN	Çözünür fraksiyon (%)
		(mmol)	(mmol)	(mmol)	
EtMA200	Etil Akrlat	20,000	0,100	0,100	31,498
EtMA300	Etil Akrlat	20,000	0,066	0,066	32,019
EtMA400	Etil Akrlat	20,000	0,050	0,050	34,495
BuMA200	Butil Akrlat	20,000	0,100	0,100	33,455
BuMA300	Butil Akrlat	20,000	0,066	0,066	38,782
BuMA400	Butil Akrlat	20,000	0,050	0,050	44,496

#### 4.3.4. Organojellerin şişme davranışları

##### 4.3.4.1. Çözünür fraksiyonların uzaklaştırılması

Sentezlenmiş organojeller içerisinde hiç çözünmeyen fraksiyonların yanı sıra bir miktar çözünür fraksiyon da bulunmaktadır. Şişme deneylerinden önce bu çözünür fraksiyonların organojellerden uzaklaştırılması, şişme testlerinin doğruluğu açısından önemlidir. Bu bağlanmamış parçaların organogellerden uzaklaştırılması amacıyla, her 6 saatte bir uygun çözücü (kloroform) değiştirilerek 24 saat boyunca etkileşime bırakılmıştır. Çözünür fraksiyonun ekstraksiyonundan sonra, şişen organogeller 24 saat oda sıcaklığında bir vakum altında kurutuldu [54].

Çözünür fraksiyon Denklem (4.1)'e göre hesaplandı;

$$\text{Çözünür fraksiyon (\%)} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada,  $W_0$  ve  $W$  sırasıyla ekstraksiyondan önce ve sonra organojellerin ağırlıklarıdır.

##### 4.3.4.2. Şişme testi

Çözünür fraksiyon uzaklaştırıldıktan sonra sentezlenen organojeller sabit tartıma gelene kadar açık havada kurutuldu ve ardından şişme deneyleri yapıldı.

Absorpsiyon çalışmalarında benzen, aseton, THF, DCM, petrol ürünleri olarak ise benzin ve dizel yakıt gibi 6 farklı organik sıvılar kullanılmıştır. Her bir çözücü içerisindeki şişme oranı, organojel numunelerini içeren kapları çözücü kaplarından çıkararak ve kapalı bir şişede tartarak 24 saat boyunca izlendi. Tüm şişme deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Prosedür her organojel için üç kez tekrarlandı. Çözücü absorblama kapasitesi çalışmaları aşağıdaki yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuru olarak süzgeç kâğıdından yapılan küçük paketlerin içerisine tartılan organojeller, çözücü içeren kaplara bırakılmıştır. Organojel ile çözücü etkileşimini artırmak amacıyla salkalayıcıya bırakılan paketler, belirli zamanlarda kapların içerisinden çıkartılarak, kâğıt havlu yardımıyla üzerinde ki kalan çözücü uzaklaştırılıp tartımı alınmıştır [55].

Organojellerin şişme yüzdesi (S%) Denklem (4.2)'deki gibi hesaplanmıştır;

$$\text{Şişme Yüzdesi}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada,  $W_d$ , kurutulmuş jelin ağırlığıdır ve  $W_s$ , şişmiş jelin ağırlığıdır.

#### 4.3.4.3. Şişme kinetiği

Oluşturulan organojellerin şişme işlemini anlamak için kinetik çalışmalar yapıldı. Bu amaçla kinetik ölçümler, organik çözücü olarak DCM kullanılarak şişme deneylerine benzer metodla yapıldı. Şişme deneylerinden farklı olarak, kinetik ölçümler kısa zaman aralıklarında gerçekleştirildi. Jel örnekleri DCM'den çıkarıldı ve çeşitli zaman aralıklarında tartıldı. Bu prosedür, jel dengeye gelene kadar devam etti. Kinetik deney verilerinin analizi ile emilim sürecini anlamak için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır [56]. Jellerin şişme oranı, yalancı birinci dereceden kinetikler için Denklem (4.3) ve Denklem (4.4) ile ifade edilebilir;

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_{\max} - Q_t) \quad (4.3)$$

Burada, t zamanındaki organojel şişme yüzdesi  $Q_t$  ve denge seviyesinde organojel şişme yüzdesi  $Q_{\max}$  ile ifade edilmektedir.

$$\ln\left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\max}-Q_t}\right)=k_1 t \quad (4.4)$$

$\ln(Q_{\max}/(Q_{\max}-Q_t))$  'nin zamana (t) göre çizilmesi düz bir çizgi veriyorsa, bu da şişme işleminin birinci derece kinetik şeklinde takip etme eğilimindedir. Jellerin şişme yalancı ikinci dereceden şişme kinetiği için Denklem (4.5) ve Denklem (4.6) ile ifade edilmektedir;

$$\frac{dQ_t}{dt}=k_2(Q_{\max}-Q_t)^2 \quad (4.5)$$

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{1}{k_2 Q_{\max}^2}+\frac{1}{Q_{\max}} t \quad (4.6)$$

$T/Q_t$ 'nin zamana (t) göre çizilen grafiği düz bir çizgi veriyorsa, şişme davranışı yalancı ikinci dereceden kinetikleri takip etme eğilimindedir.

#### 4.3.4.4. Desorpsiyon kinetiği

Absorpsiyon kinetiğinden hemen sonra desorpsiyon kinetiği testleri yapıldı. Bu çalışmanın amacı absorpsiyon kinetiği deneylerinde belirli bir şişme oranına yükselmiş organojellerin absorbe ettiği solventi açık havada herhangi kenardan uygulama yapmadan belirli zamanda ne kadar bıraktığını tesbit etmektir.

Absorpsiyon kinetiği çalışmasından sonra tamamen şişmiş organojeller 24 saat sonunda yani maksimum doyuma kapasitelerine ulaştıktan sonra çözücünün içinden çıkarıldı. Şişmiş jeller diklorometanı, sıkma veya ısıtma gibi harici etkiler kullanmadan, oda sıcaklığında havaya kurumaya bırakıldı. Sonra hassas terazi yardımıyla tartım işlemi başladı. Organojellerin ölçümleri kısa süreli aralıklarla alındı. Organojellerde zaman geçtikçe oluşan ağırlık kaybının belirlenmesiyle gerçekleştirildi [56].

Desorpsiyon kinetiği deneyi organojeller çözücüyü tamamen bırakıncaya kadar sürdürüldü. Her bir organojelin DCM desorpsiyonu, absorbe edilen tüm DCM tüketilene kadar kısa zaman aralıklarında numunenin ağırlık kaybının kaydedilmesiyle belirlendi.

Organojellerin tümü, emilen çözücü 60 dakika içinde serbest bırakılmıştır. Bildirilen sonuçlar üç farklı ölçümün ortalamalarıdır.

#### **4.3.4.5. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü**

Sentezlenen ağ yapılı organojellerin yeniden kullanılabilirlik özelliklerini tayin etmek amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü belirlendi. Bu yöntem aşağıdaki şekilde ilerlemiştir. Bu prosedür, yüksek adsorpsiyon kapasitesi yanında, yüksek verimede sahip olan EtMIM 400 organojeline uygunlanmıştır. Prosedürde en fazla absorblanan çözücü olarak tesbit edilen DCM çözücüsü kullanılmıştır. Prosedürde kuru organojelin bilinen bir ağırlığı kullanılarak denge şişme kinetiğine ulaştırıldığı 6 saat boyunca DCM içine daldırılmıştır. Daha sonra şişmiş organojel açık havada kurumaya bırakılmıştır. Kurumuş organojel ölçüm alındıktan sonra yeniden aynı çözücü içerisine daldırılmış ve maksimum şişme kapasitesine ulaştığında ölçümler alınıp tekrar kurumaya bırakılmıştır. Jellerin desorpsiyon kinetiği verilerinin elde edilmesi, çeşitli zaman aralıklarında numunenin ağırlık kaybını kaydederek elde edilmiştir. Absorbe edilen DCM'nin tüm desorpsiyonu sonrasında, bir sonraki adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için aynı organojel numunesi kullanıldı. Bu prosedürü 10 kere tekrarlanarak sentezlenmiş olan organojelin adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün belirlenmesi hedeflenmiştir [57].

#### **4.3.4.6. Su-organik solvent karışımının ayrılması**

Çevresel konular açısından, su yüzeyinden adsorpsiyonun verimliliği önemli bir parametredir. Jellerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında petrol ve su karışımının yüzeyine yerleştirildiğinde, yüzeyde yüzerek batmaması pratik uygulamalar bakımından önem taşır. Bu çalışmada adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için uygun bulduğumuz, çözünen fraksiyonu düşük gereksede şişme %'si yüksek olan EtMIM400 organojelinin su yüzeyinden yağ adsorpsiyon seçiciliği araştırıldı. Yağın su yüzeyinden seçici emilimini göstermek için, bir yağ (çözücü olarak benzen (metil kırmızısı ile boyanmış) (20 mL)/su (30 mL)) süspansiyonu karışımı kullanıldı. Benzeni absorbe etmiş organojel ve suyun ayrılması, basit bir filtrasyon işlemi ile kolayca gerçekleştirildi [58].

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında hidrofobik özelliğe sahip MIM sentezlenmiştir. Bu MIM'in organojel sentezinde hem çapraz bağlayıcı hem de başlatıcı olarak kullanılması hedeflenmiştir. Sentezlenmiş olan MIM'in özelliklerini belirlemek amacıyla metil akrilat, etil akrilat ve butil akrilat monomerleriyle dokuz farklı organojel sentezlenmiştir. Organojellerin sentezinde monomerlerin mol oranı sabit tutulurken MIM mol oranınca 1/200, 1/300 ve 1/400 mol oranında kullanılmıştır. Ayrıca bu organojellerdeki MIM'in şişme üzerine etkisini belirlemek amacıyla, MIM molekülünün yerine aynı mol oranlarında AIBN (başlatıcı) ve MBA (çapraz bağlayıcı) kontrol organojellerinin sentezinde kullanılmıştır. Elde edilmiş olan MIM esaslı ve kontrol organojellerinin çözücü absorplama özelliği benzen, aseton, THF, DCM, benzin ve dizel kullanılarak belirlenmiştir [56].

Sentezlenen organojellerin jellerin şişme davranışları ve kinetik deneylerin yanı sıra, ağ yapı zincirlerinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR kullanılarak ve termal analizleri TGA kullanılarak tesbit edilmiştir.

### 5.1. MIM Karakterizasyonu

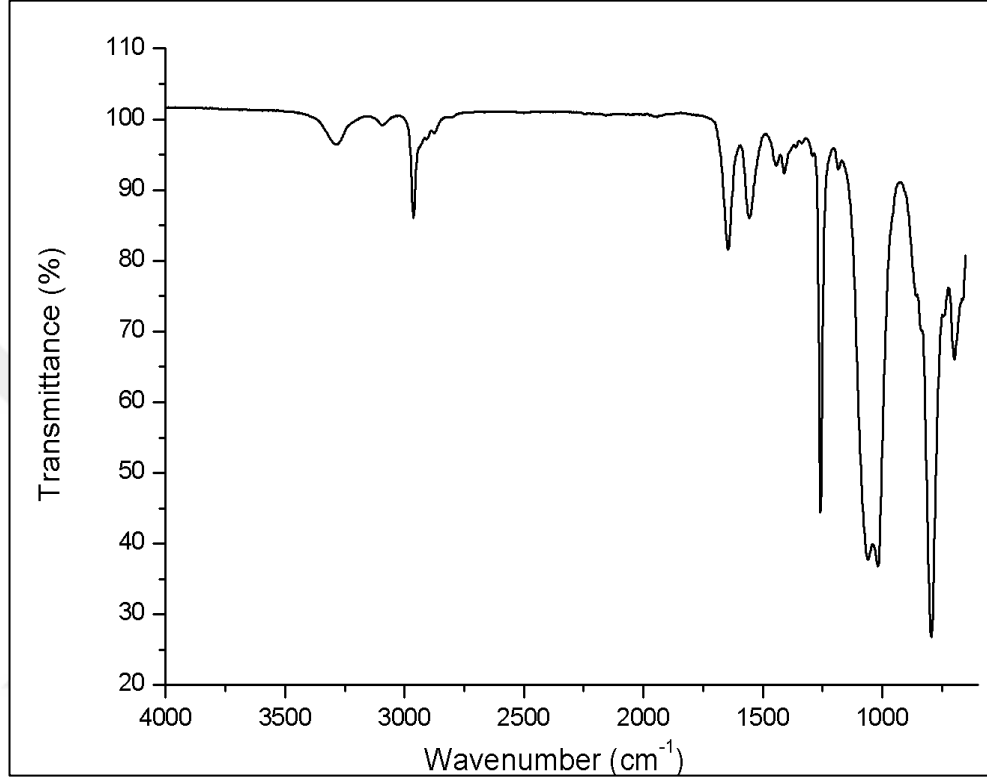
Diamino poli (dimetilsiloksan), 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür ve metakrilil klorürün yardımıyla sentezlenmiş olan MIM %92,4 verim ile gerçekleştirildi. MIM karakterizasyonu FTIR (Şekil 5.1) ve <sup>1</sup>H-NMR (Şekil 5.2) spektrumları yardımıyla gerçekleştirildi. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan elde edilen pikler yardımıyla hesaplanmıştır. Hazer ve ark. makroinimer sentezinde yapmış olduğu çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar sentezlemiş olduğumuz makroinimerin deneysel çalışmalar için kullanımda uygun olduğunu göstermektedir [53].

#### 5.1.1. MIM FTIR analizi

MIM FTIR spektrumu, -NH gerilme titreşim bandı, karakteristik bir makroinimer tepe noktası olarak 3330 cm<sup>-1</sup>'de gösterilmiştir. Ayrıca karbonil grubu için 1650



gözlenmiştir. C=C titreşimlerinin sinyali  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1260$  ve  $800\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-CH<sub>3</sub> deformasyonundan ve  $1028\text{ cm}^{-1}$ 'deki Si-O-Si asimetrik germe titreşiminden kaynaklanmaktadır [52]. MIM FTIR spektrumu Şekil 5.1'de verilmiştir.



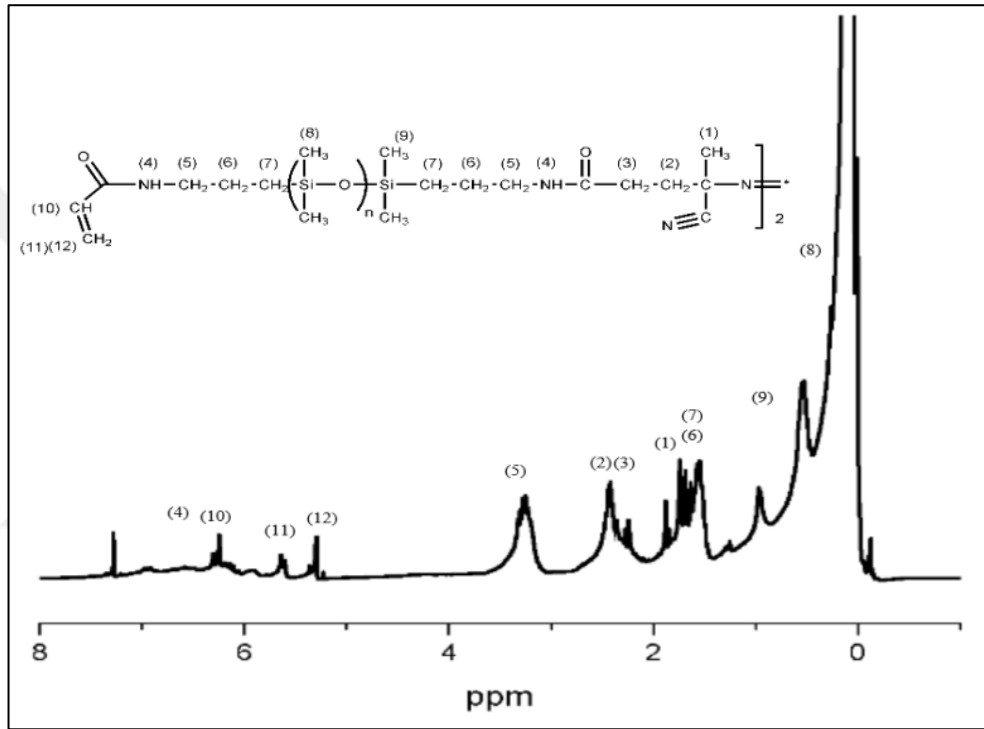
Şekil 5.1. MIM FTIR spektrumu

### 5.1.2. MIM <sup>1</sup>H-NMR analizi

Makroimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda,

- Akrilik çift bağ protonları, 0,95 integrasyonu ile 5,28 ve 5,65 ppm'de
- 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür molekülünde yer alan -CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>3</sub> grupları sırasıyla 2,11-2,41 ve 1,72-1,78 ppm'de gözlemlenmiştir. -CH<sub>2</sub> gruplarının integrasyonu 1,90 olarak hesaplandı.
- Diamino termine PDMS molekülünde yer alan -NH gruplarının pikleri 5,9 ve 6,6 ppm'de gözlemlendi.
- Diamino termine PDMS molekülünde ki -CH<sub>2</sub> grupları 3,08-3,62 aralığında 2,00 integrasyon ile görülmüştür.

Sentezi gerçekleştirilen MIM moleküler ağırlığı, Akrilat molekülü çifte bağ protonları/ 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür -CH<sub>2</sub> protonları/diamino termine PDMS molekülünde ki -CH<sub>2</sub> protonları (0,92/1,90/2) integrasyon oranlarıyla yaklaşık 2100 g/mol olarak hesaplandı. Aldığımız verilerin doğruluğunu destekleyen önceden yapılmış çalışmayı incelediğimizde benzer veri sonuçlarının elde edildiği görülmektedir [52].Sentezlenmiş olan MIM'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. MIM <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

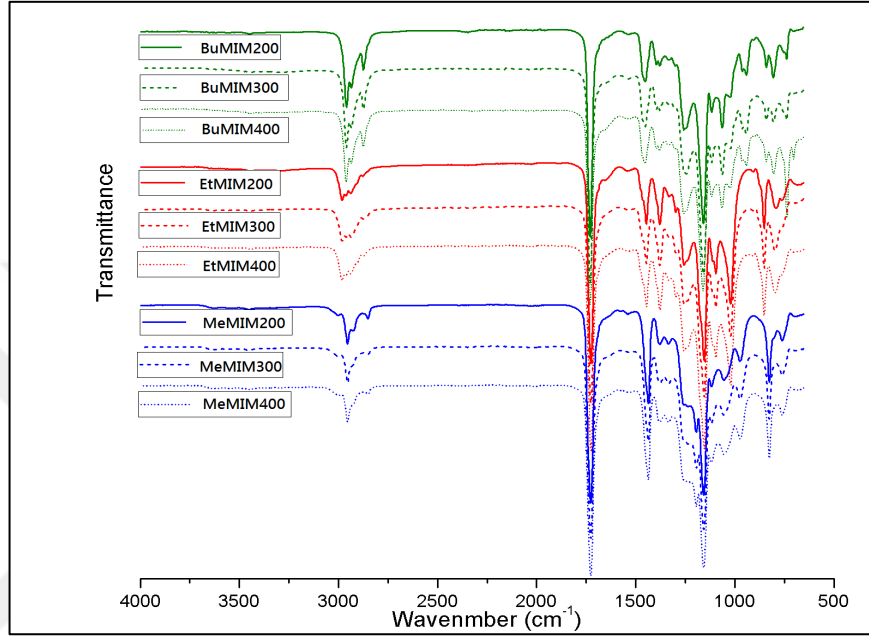
## 5.2. Organojellerin Karakterizasyonu

Sentezlenen organojellerin karakterizasyonu FTIR ile ve termal özellikler termal gravimetrik analiz (TGA) ile yapıldı.

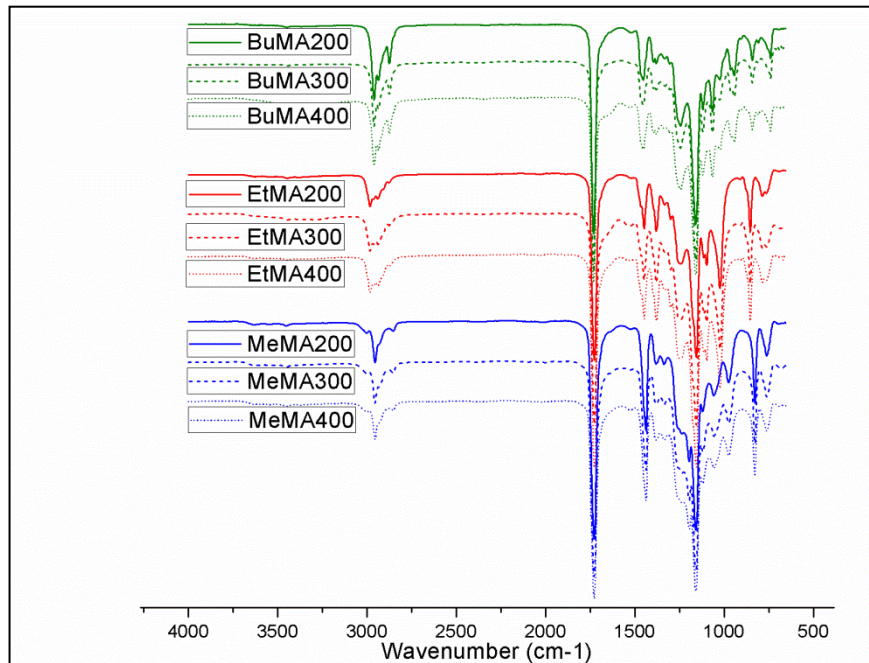
### 5.2.1. Organojellerin FTIR analizi

MIM esaslı ve kontrol organojellerinin karakterizasyonu FTIR spektrumu (Şekil 5.3 ve Şekil 5.4) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu her iki spektrumda da 1600 cm<sup>-1</sup> civarında vinil grubunun olmaması organojel yapısı içerisinde monomer kalmadığı ve var olanların da polimerleştiğini göstermektedir. FTIR spektrumlarında görülen 2927 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bağlarının germe titreşimleridir. Bu karakteristik pik

monomer zincir uzunluğu ile arttığı her iki spektrumunda görülmüştür. Fakat kullanılan MIM ile AIBN ve MBA moleküllerinin mol oranları monomere oranla çok düşük olduğu için gerek aynı monomerin varyasyonlarında gerekse aynı monomerin farklı başlatıcı ile sentezlene jellerin spektrumlarına spesifik bir farklılık gözükmemektedir.



Şekil 5.3. MIM esaslı organojellerin FTIR spektrumu

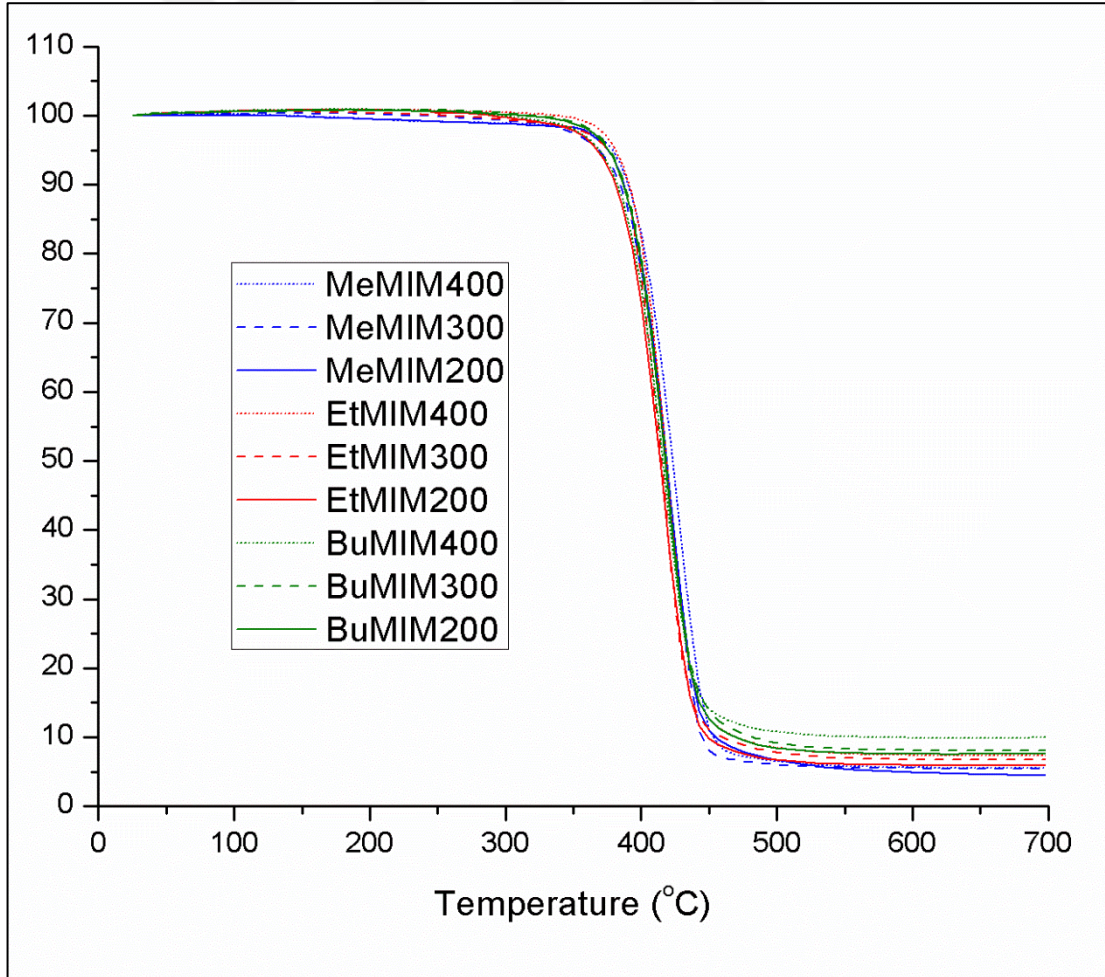


Şekil 5.4. Kontrol organojellerin FTIR spektrumu

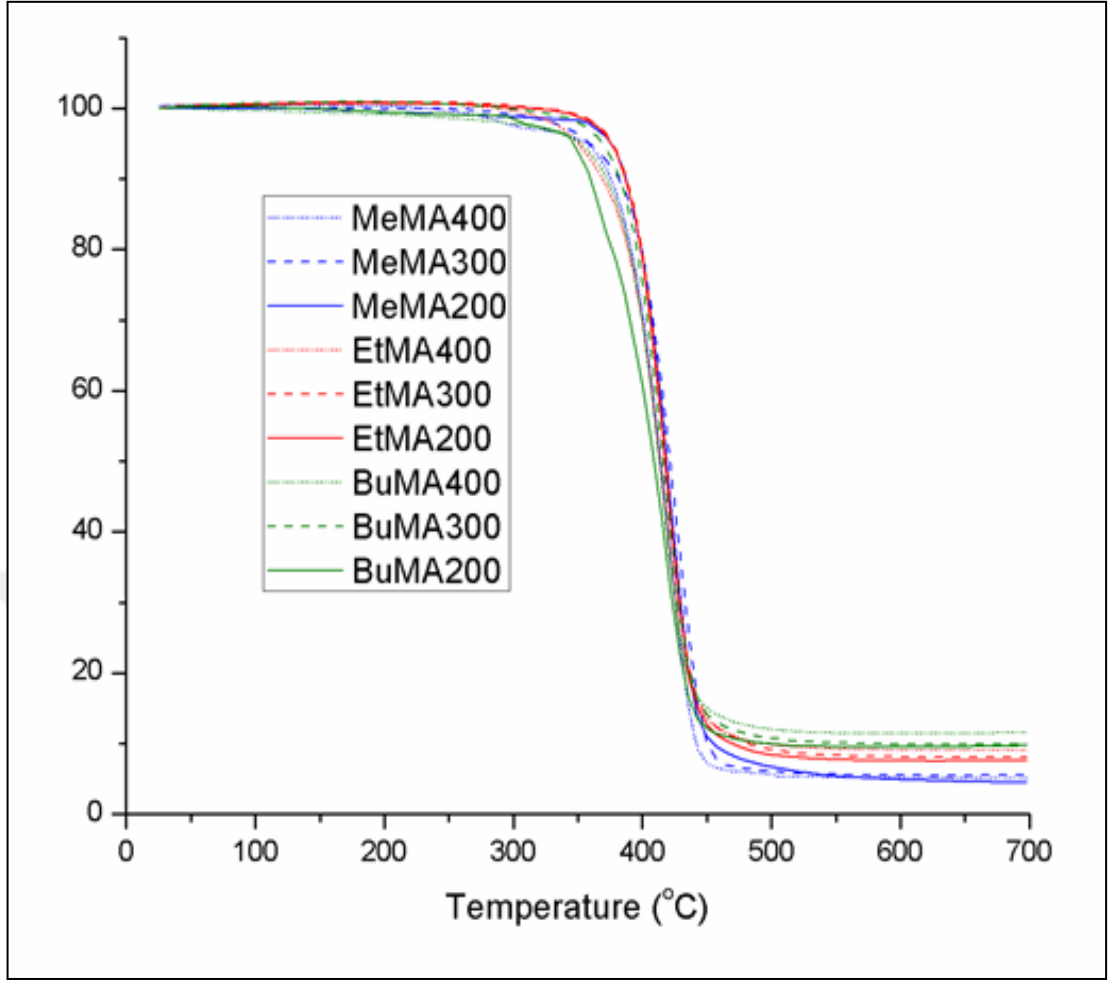
### 5.2.2. Organojellerin TGA analizi

MIM esaslı ve kontrol organojellerinin ısıl bozulması bir argon atmosferi altında TGA termogramları (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6) yardımıyla değerlendirildi. Tüm organojellerin ısıl analizinde sadece cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değil, aynı zamanda erime noktası ( $T_m$ ) gözlenemedi [58]. TGA termogramlarına göre, sentezlenen tüm MIM esaslı organojeller, 320 °C'nin altındaki sıcaklıklarda termal olarak kararlardır. Monomer zincirinin artması ile organojelin termal stabilitesi artmıştır. Ayrıca kül veriminin yükselmesi, monomer zincir uzunluğu ile gözlemlendi

Makroinimer esaslı organojellerin TGA termogramı başlatıcı olarak AIBN ve çapraz bağlayıcı olarak MBA ile sentezlenmiş organojellerin TGA termogramı ile karşılaştırıldığında MIM bazlı organojellerin bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğu görülmektedir [59].



Şekil 5.5. MIM esaslı organojellerin TGA termogramı



Şekil 5.6. Kontrol organojellerinin TGA termogramı

### 5.3. Organojellerin Şişme Özellikleri

Farklı monomerler ile farklı oranlarda kullanılan başlatıcı sistemleriyle sentezi gerçekleştirilen MIM esaslı ve kontrol organojellerinin şişme özellikleri benzen, aseton, THF, DCM, benzin ve dizel kullanılarak belirlenmiştir. Şişme deneyleri öncesinde organojellerdeki çözünen fraksiyonlar (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2) kloroform yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre monomer molekül ağırlığı artarken çözünen fraksiyon oranı artmaktadır [57]. Buna karşılık çapraz bağlayıcı oranı artınca fraksiyonda azalma meydana gelmiştir [61].

MIM ve kontrol organojelleri arasındaki karşılaştırmada ise kontrol organojellerinin çözünen fraksiyonu MIM esaslı organojellere nazaran biraz daha düşüktür. Şişme deneylerinin sonuçları her iki grup için kendi içerisinde aşağıdaki grafiklerde (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8) karşılaştırılmış, ayrıca en fazla absorbe edilen çözücüye (DCM)

göre MIM esaslı ve kontrol organojelleri tekrardan farklı bir grafikte (Şekil 5.9) karşılaştırılmıştır.

### 5.3.1. Şişme testi deneyleri

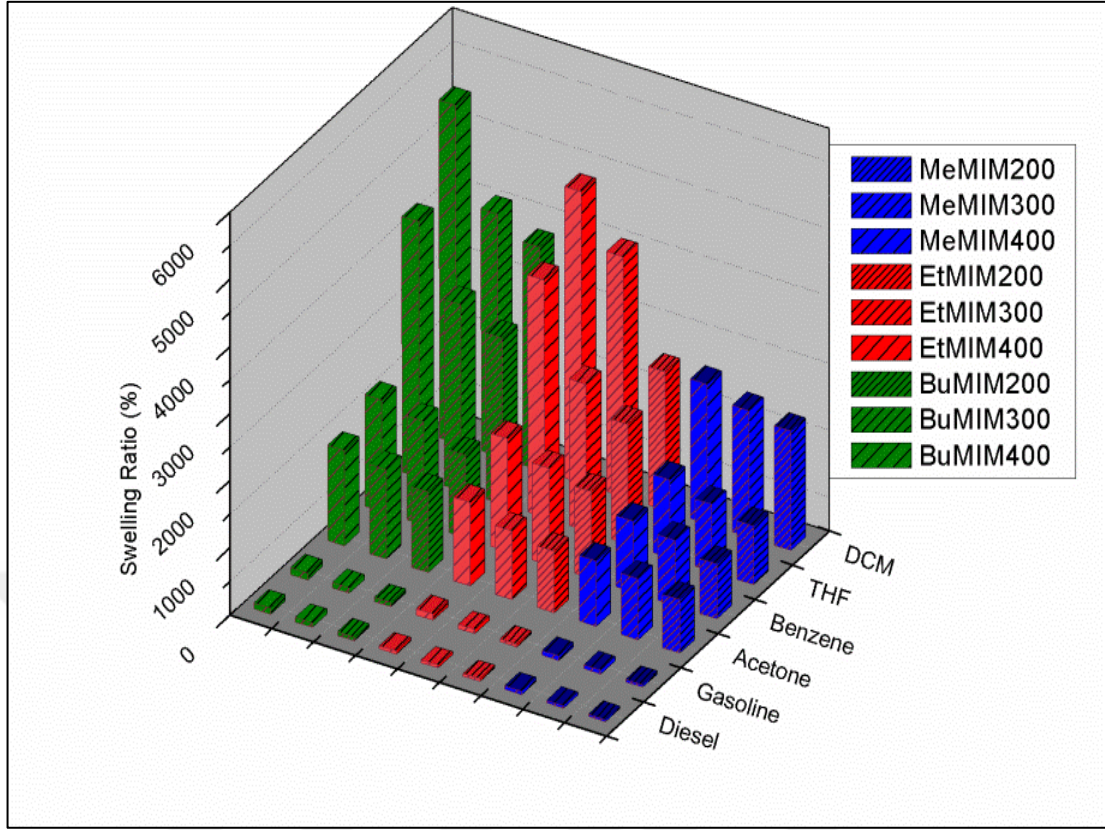
Sentezlenen organojellerin şişme özelliklerini belirlemek amacıyla benzin, dizel yakıt, DCM, THF, benzen, aseton kullanılmıştır [56]. Sentezlenmiş organojellerin farklı organik çözücülerde şişme davranışları incelendiğinde jellerin pozitif yönde şişme davranışı sergilediği görülmüştür.

Benzin, dizel gibi petrol türevi yakıtlarda, DCM, THF, benzen, toluen, aseton, çözücülerinde şişme testleri sonucu sentezlenen organojellerin herhangi çözücüde çözünmediği ve beklenen üzere çözücülerde maksimum şişme oranları gösterdiği görülmüştür. MIM esaslı ve kontrol jellerinin şişme davranışlarını gösteren grafikler (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8) aşağıda verilmiştir. Bu sonuçlara göre organojeller en fazla DCM absorblama özelliği gösterirken sonra sırasıyla THF, benzen, aseton, benzin ve dizel olarak sıralanmaktadır.

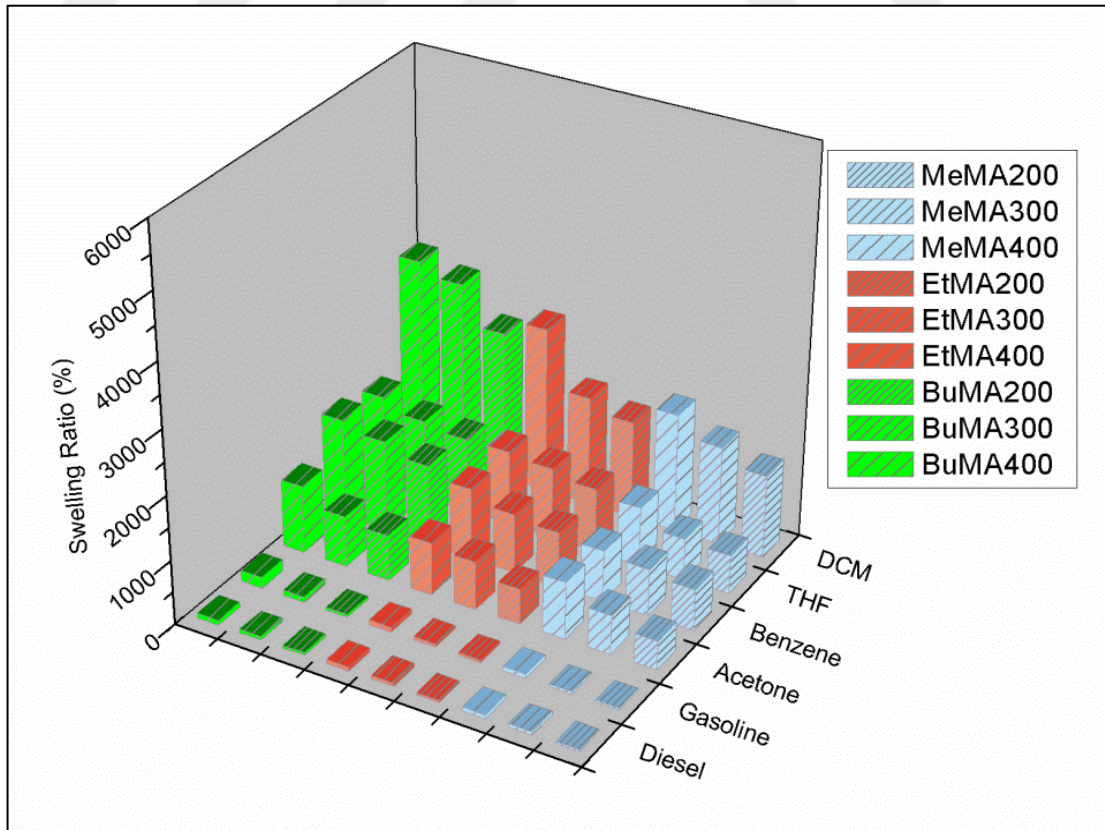
Organojel şişme grafiklerinde, şişme oranları monomerin molekül molekül ağırlığının artmasıyla doğru orantılı olarak artmakta olduğu görülmektedir. Bu davranış monomerin artan molekül ağırlığı birlikte alikil zincir uzunlukları artışı ve buna dayalı hidrofobisitedeki artış kaynaklı olduğundandır. Bunun yanında, organojellerdeki çapraz bağlayıcı oranlarındaki artış şişme oranını azaltmaktadır. Bu davranış, artan çapraz bağ yoğunluğu ile birlikte serbest hacimdeki azalmadan kaynaklanmaktadır [59, 60].

MIM esaslı ve kontrol organojellerin şişme davranışlarının kıyaslanmasında, MIM esaslı organojellerin kontrol jeline göre daha fazla çözücü absorbladığı görülmüştür. Benzer çalışmada farklı molekül ağırlıklarındaki çapraz bağlama özelliğine sahip molekül ile sentezlenmiş çapraz bağlı polimerlerden en yüksek şişme davranışını yüksek molekül ağırlıklı olan göstermiştir [41]. Bu çalışmada da, MIM molekülünün kontrol çapraz bağlayıcıya göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmasından dolayı MIM esaslı organojellerin şişme davranışlarını daha fazladır.

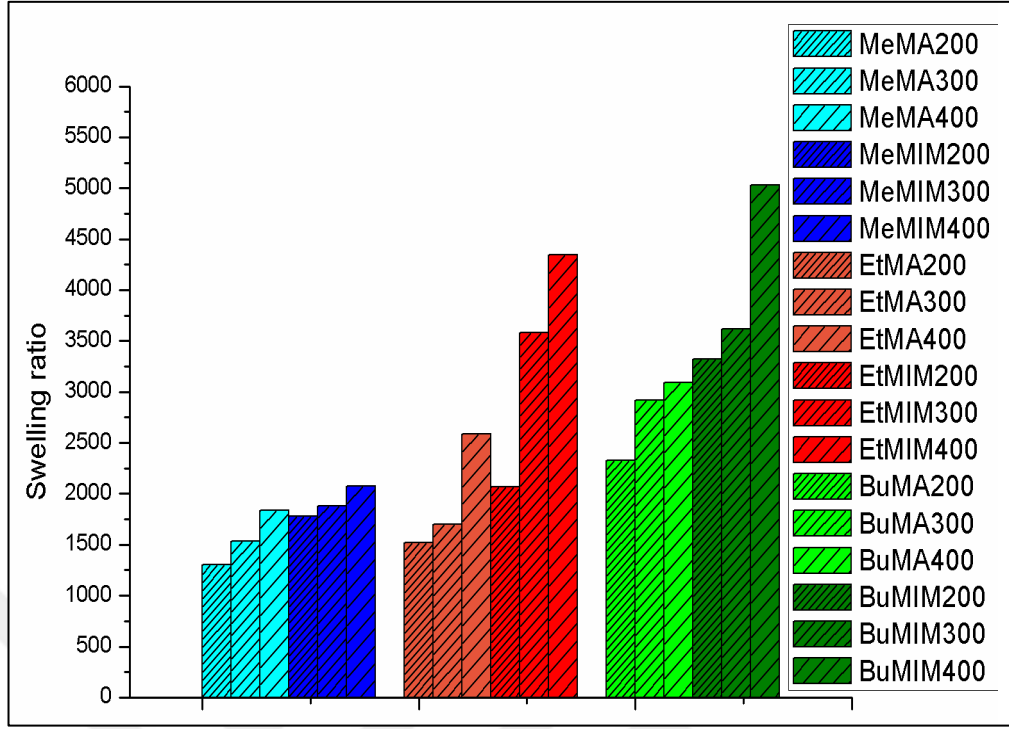




Şekil 5.7. MIM esaslı organojellerin şişme grafiği



Şekil 5.8. Kontrol organojellerinin şişme grafiği



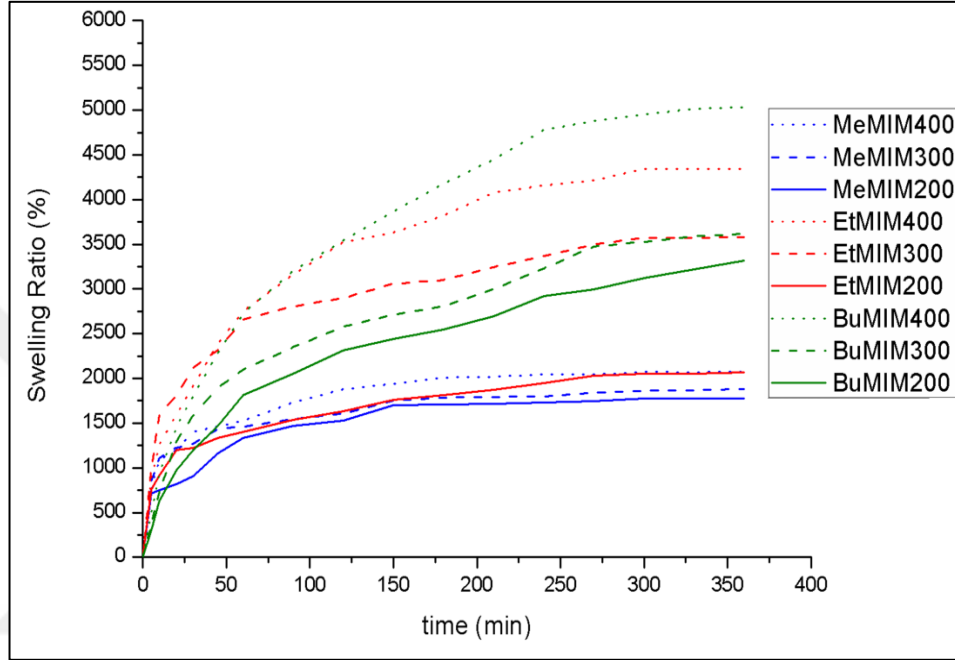
Şekil 5.9. MIM bazlı ve kontrol organojellerinin DCM absorpsiyonu karşılaştırma grafiği

#### 5.4. Şişme Kinetiği Testi

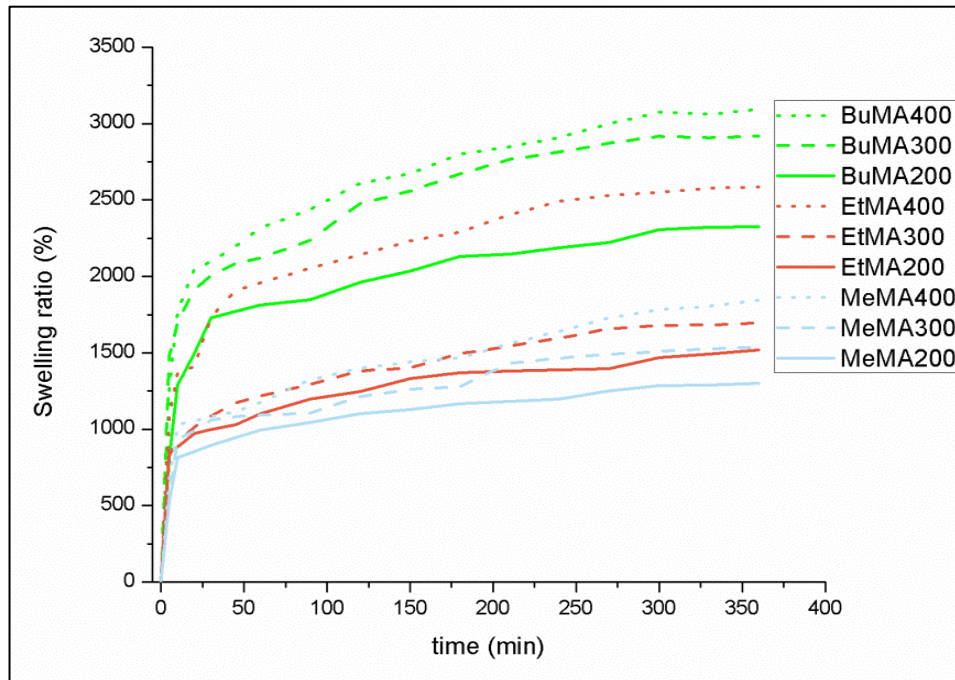
Oluşturulan absorbe edici maddelerin absorpsiyon hızını anlamak için kinetik çalışmalar yapıldı. Bu amaçla kinetik ölçümler, organik çözücü olarak DCM kullanılarak şişme deneylerine benzer metotla yapıldı. Şişme deneylerinden farklı olarak, kinetik ölçümler kısa zaman aralıklarında gerçekleştirildi. Jel örnekleri DCM'den çıkartıldı ve çeşitli zaman aralıklarında tartıldı. Bu prosedür, jel dengeye gelene kadar devam etti. Hızlı emilim oranı, özellikle pratik uygulamalarda absorbe edici madde için önemli bir parametredir. Sentezlenmiş olan organojellerden butil akrilat monomerinin molekül ağırlığının etil akrilat ve metil akrilat'a göre fazla olması ile sentezlenmiş jelin sorbent yapısındaki çapraz bağlar arası moleküler ağırlığı da artmaktadır. Bu nedenle butil akrilat ile sentezlenmiş organojellerin doyma süresi yaklaşık 200 dakikaya kadar uzamıştır. Sentezlenen organogel absorpsiyon kinetik işleminin anlaşılması için, adsorpsiyon kinetik verileri kinetik parametrelerin yardımı ile yeniden analiz edilmiştir. MIM esaslı ve kontrol organojellerin DCM absorpsiyon kinetik grafikleri (Şekil 5.10 ve Şekil 5.11) aşağıda verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen veriler doğrultusunda organojellerin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden absorpsiyon kinetiği sergileyip



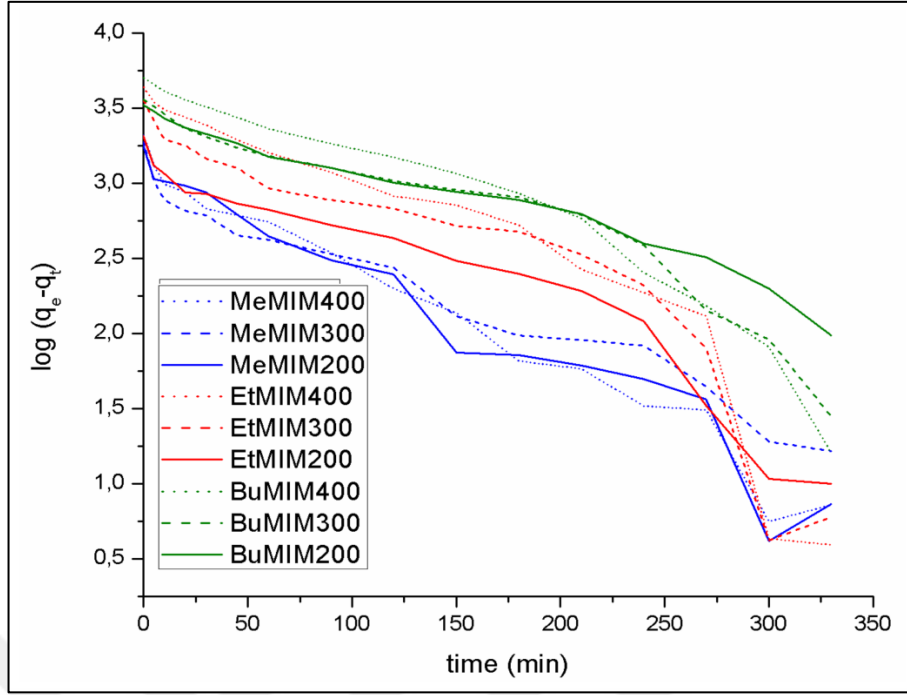
sergilemediği analiz edilmiştir (Şekil 5.12 ve Şekil 5.13). Ayrıca bu grafiklerden elde edilen maksimum emme kapasitesi ( $Q_{max}$ ), korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ),  $k_1$  ve  $k_2$  hız sabitleri tablolarında (Tablo 5.1 ve Tablo 5.2) verilmiştir. Tüm bu analizler sonucunda organojellerin absorpsiyon işleminin  $R^2$  değerlerinin 1'e daha yakın olan yalancı ikinci dereceden kinetiği takip ettiğini doğrulanmıştır.



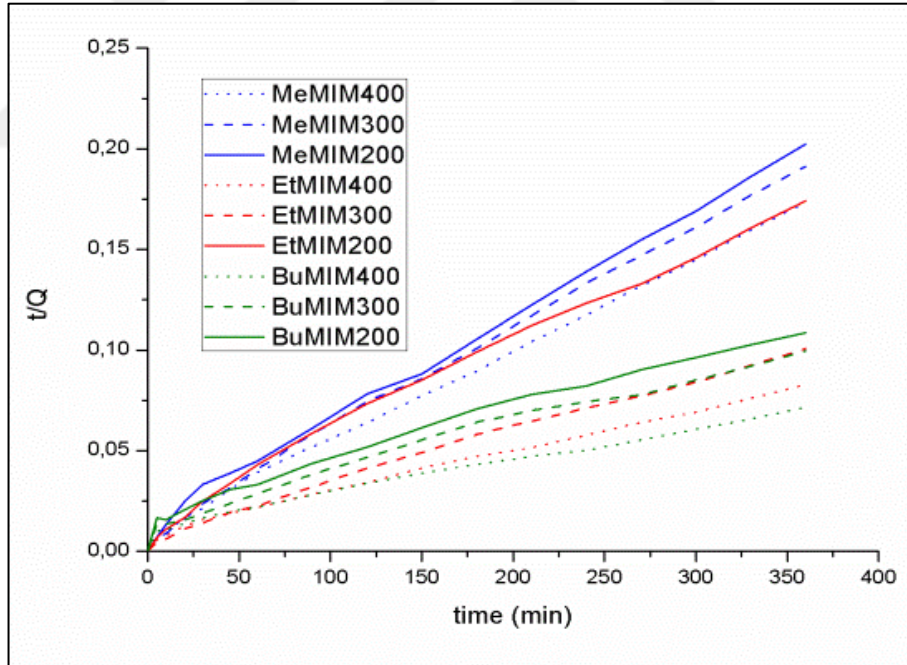
Şekil 5.10. MIM esaslı organogellerin DCM absorpsiyon kinetik grafiği



Şekil 5.11. Kontrol organojellerinin DCM absorpsiyon kinetik grafiği



Şekil 5.12. MIM esaslı organojellerin zamana karşı log (qe-qt) grafiği



Şekil 5.13. MIM esaslı organojellerin zamana karşı t/Q grafiği

Tablo 5.1. MIM esaslı organojellerinin absorpsiyon kinetik parametreleri

Organojel	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik		
	$Q_{max}$	$K_1$	$R^2$	$Q_{max}$	$K_2$	$R^2$
MeMIM400	1388,499	$1,60 \times 10^{-2}$	0,988	2153,668	$3,22 \times 10^{-5}$	0,999

Tablo 5.1.(Devam) MIM esaslı organojellerinin absorpsiyon kinetik parametreleri

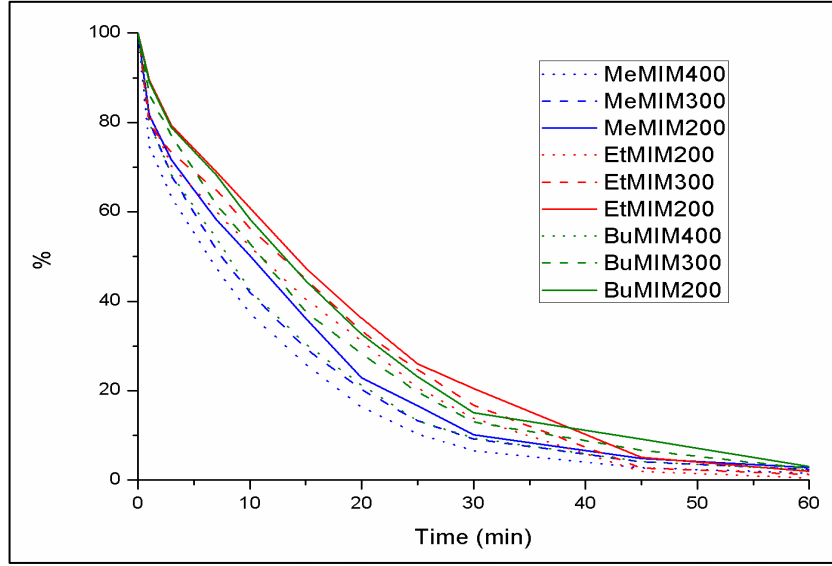
	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik		
MeMIM300	1014,822	$1,22 \times 10^{-2}$	0,983	1921,096	$4,07 \times 10^{-5}$	0,999
MeMIM200	1332,723	$1,58 \times 10^{-2}$	0,977	1869,816	$2,80 \times 10^{-5}$	0,998
EtMIM400	5263,495	$1,78 \times 10^{-2}$	0,931	4711,914	$6,33 \times 10^{-5}$	0,996
EtMIM300	3347,495	$1,60 \times 10^{-2}$	0,919	3717,279	$1,25 \times 10^{-5}$	0,997
EtMIM200	2057,122	$2,07 \times 10^{-2}$	0,963	2144,795	$2,15 \times 10^{-5}$	0,996
BuMIM400	5903,370	$1,40 \times 10^{-2}$	0,962	5752,217	$3,08 \times 10^{-6}$	0,990
BuMIM300	3635,130	$1,16 \times 10^{-2}$	0,954	3940,172	$5,41 \times 10^{-6}$	0,990
BuMIM200	3034,310	$0,89 \times 10^{-2}$	0,984	3625,566	$2,76 \times 10^{-5}$	0,989

Tablo 5.2. Kontrol organojellerini absorpsiyon kinetik parametreleri

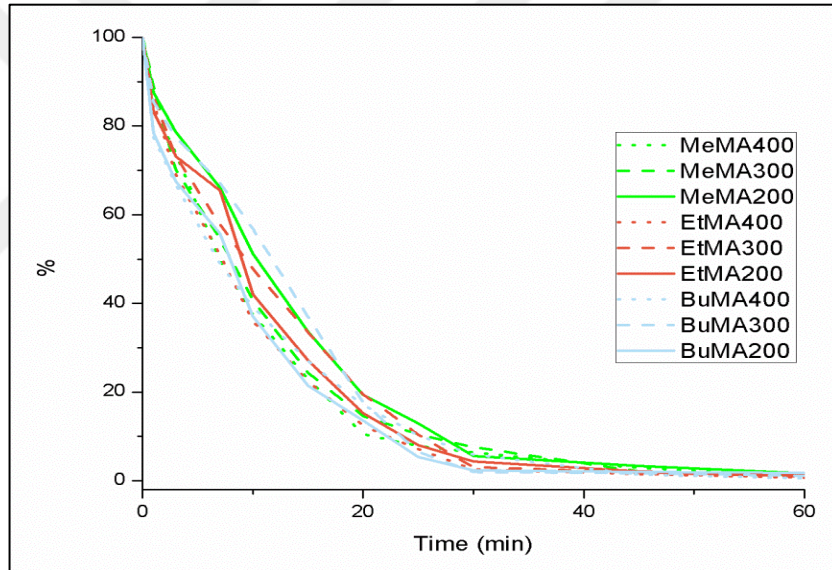
Organogel	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik		
	$Q_{max}$	$K_1$	$R^2$	$Q_{max}$	$K_2$	$R^2$
MeMA400	1230,269	$0,89 \times 10^{-3}$	0,922	1851,851	$2,27 \times 10^{-5}$	0,984
MeMA300	990,831	$1,13 \times 10^{-3}$	0,929	1562,500	$3,39 \times 10^{-5}$	0,990
MeMA200	736,207	$1,10 \times 10^{-3}$	0,914	1315,789	$5,25 \times 10^{-5}$	0,995
EtMA400	1745,822	$1,31 \times 10^{-3}$	0,934	2631,578	$2,31 \times 10^{-5}$	0,995
EtMA300	1122,018	$1,18 \times 10^{-3}$	0,936	1724,138	$3,20 \times 10^{-5}$	0,992
EtMA200	788,860	$0,89 \times 10^{-3}$	0,927	1515,151	$4,36 \times 10^{-5}$	0,994
BuMA400	1909,853	$1,18 \times 10^{-3}$	0,919	3125,00	$2,02 \times 10^{-5}$	0,994
BuMA300	2152,782	$1,59 \times 10^{-3}$	0,853	3030,303	$2,10 \times 10^{-5}$	0,995
BuMA200	1510,08	$1,33 \times 10^{-3}$	0,843	2380,950	$2,90 \times 10^{-5}$	0,996

### 5.5. Desorpsiyon Kinetiği Testi

MIM esaslı ve kontrol organojellerinin en fazla absorbladığı çözücü olan DCM'in açık havaya karşı zamanla desorpsiyon kinetiği (Şekil 5.14 ve Şekil 5.15) incelenmiştir



Şekil 5.14. MIM esaslı organojellerin DCM desorpsiyon kinetiği



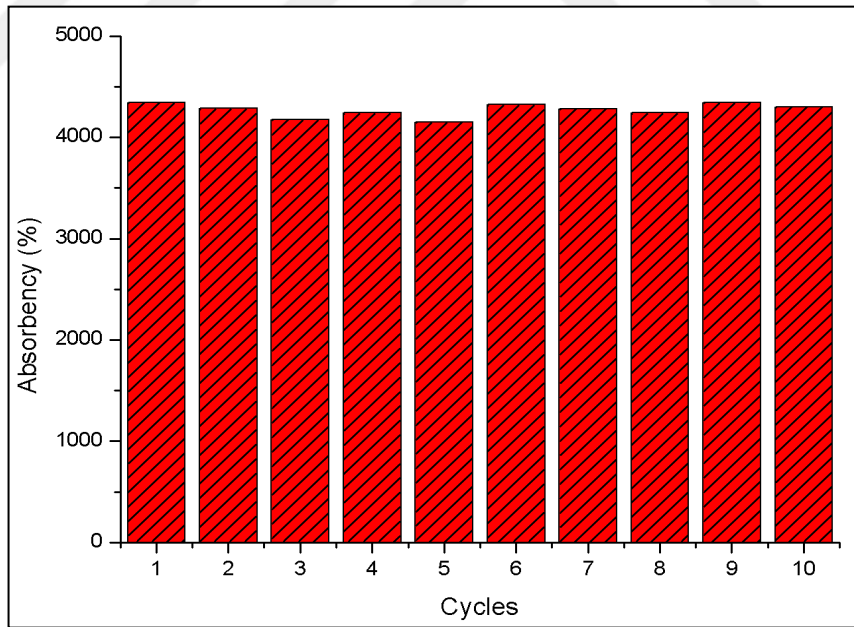
Şekil 5.15. Kontrol organojellerin DCM desorpsiyon kinetiği

Çalışmanın sonucunda organojellerin tümünde, absorbe edilen DCM'nin %95'inden fazlasının 35-40 dakika içinde serbest bırakıldığı, 60 dakika içinde ise tümünün serbest bırakıldığı görülmüştür. Farklı monomerler ile sentezlenen organojellerde, monomerlerin hidrofobik özelliği arttıkça desorpsiyon kinetiği yavaşlamıştır. MIM esaslı organojellerde MIM oranı arttıkça desorbe kinetiğinde yavaşlama görülmüştür ki bunun sebebi, monomer molekülünün artan hidrofobikliğiyle birlikte çözücü tutma eğiliminin artmasıdır [59]. MIM esaslı ve kontrol organojellerin desorpsiyon kinetiğinin karşılaştırılmasında, kontrol organojellerinin MIM bazlı organojellere

kıyasla çapraz bağlanma yoğunluğunun düşük olması nedeniyle daha hızlı desorbe olduğu görülmüştür.

### 5.6. Absorbsiyon-Desorbsiyon Döngüsü

Sentezlenen MIM esaslı organojellerden absorblama kapasitesi yüksek olduğu kadar çözünen fraksiyon oranı diğerine kıyasla çok daha düşük olan EtMIM 400 organojelinin yeniden kullanım testleri yapılmıştır [57]. Bu testler süresince EtMIM 400 organojeli en fazla absorbe edilen çözücü olan DCM içerisine daldırılmış ve maksimum kapasitesine ulaştıktan sonra çeker ocak altında desorbe ettirilmiştir. Desorbsiyon işlemine tabi tutulan EtMIM organojeli daha sonra yeniden çözücüye daldırılmış ve şişmeye bırakılmıştır. Bu işlem 10 kez tekrarlandı ve sonuçlar kaydedildi. Şekil 5.16'da EtMIM400 organojelinin yeniden kullanılabilirlik grafiği görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi, EtMIM 400 organojelinin DCM absorblama kapasitesinde çok büyük bir değişim olmadan 10 sefer kullanılabilir.

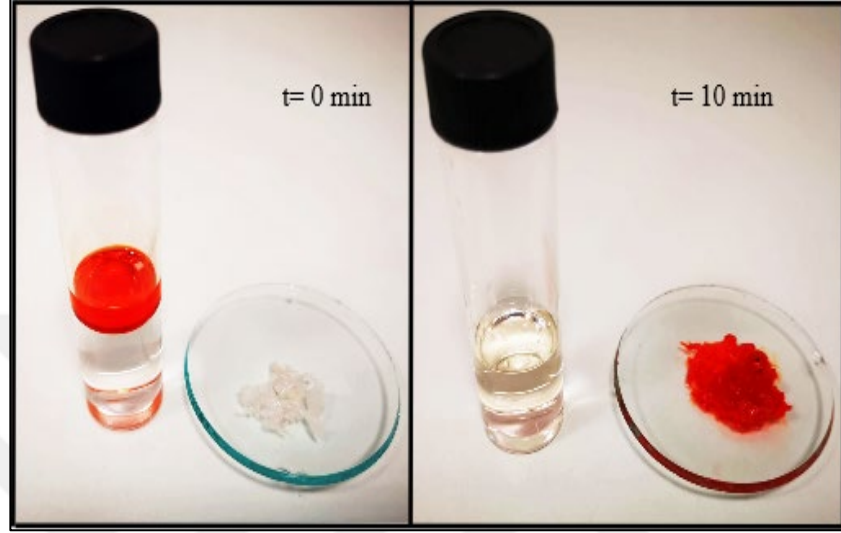


Şekil 5.16. EtMIM 400 organojellerin absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü grafiği

### 5.7. Su-Organik Çözücü Karışımının Ayrılması

Çevresel açıdan, organojellerin sulu ortamdan yağ emme seçiciliği, yağ sızıntısının temizlenmesi için önemli bir parametredir [57]. Bu proses esnasında yeniden

kazanılabilirlik testi için uygun olan EtMIM 400 organojeli kullanılmıştır. Şekil 5.17'de, toluen organik çözücüsünün bir su yüzeyinden ayrılması örnek olarak gösterilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, suya karışan toluen organik kirliliğinin su yüzeyinden kolaylıkla giderildiği görülmektedir.



Şekil 5.17. EtMIM400 organojelinin su yüzeyinden toluen (metil kırmızısı ile boyanmış) absorblamasına ait sonuçları gösteren fotoğraflar

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu tez çalışmasında, makroinimer esaslı organojeller ve bu organojellere karşılık kontrol jeller sentezlenmiştir.
- Organojellerin sentezinde başlatıcı, makromonomer ve çapraz bağlayıcı özelliklerine sahip makroinimerler kullanılmıştır.
- Hidrofobik etkiye sahip makroinimerler PDMS varlığında sentezlenmiştir.
- Makroinimere karşılık sentezlenen kontrol jellerin hazırlanmasında başlatıcı olarak AIBN ve çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılmıştır.
- Sentezlenen makroinimerin yapısı NMR spektrumu ile aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar sentezlemiş olduğumuz makroinimerin deneysel çalışmalar için kullanımda uygun olduğunu göstermektedir.
- Sentezlenen bütün organojeller FTIR ve termal özellikler termal gravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edildi. Artan zincir uzunluğunun organojelin termal stabilitesini arttırdığı ve yüksek kül verimi görülmüştür. Organojellerin organik solvent absorptenti olarak kullanılabilirliğini öğrenmek için polimerlerin şişme özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.
- Bütün organojellerin çözünür fraksiyonu, şişme değerleri ve kinetik değerleri hesaplanmıştır, yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Farklı monomerler ile farklı oranlarda kullanılan başlatıcı sistemleriyle sentezi gerçekleştirilen makroinimer bazlı ve kontrol organojellerinin şişme özellikleri benzen, aseton, THF, DCM, benzin ve dizel kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca en fazla absorbe edilen çözücüye (DCM) göre MIM bazlı ve kontrol organojelleri tekrardan karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, organojelde makroinimer miktarının artmasına bağlı olarak artan çapraz bağlama yoğunluğu ile absorpsiyonunun azalması görülmüştür. Monomerin molekül ağırlığının artmasıyla çözücü absorpsiyonunun artmakta olduğu görülmüştür. Şişme deneyleri sonucu organojelin sadece organik solvent absorbanı olarak değil aynı zamanda petrol absorptenti olarak da kullanılabilirdiği bulunmuştur. Sentezlenen makroinimer bazlı organojellerin THF, diklorometan, aseton, benzen,



benzin, dizel gibi yaygın organik solventlerde çözünmediği belirlenmiştir ama yüksek şişme oranı göstermişlerdir.

- Sentezlenen organojellerin absorpsiyon hızını anlamak için kinetik çalışmalar yapıldı. Sentezlenmiş olan organojellerden butil akrilat monomeri ile sentezlenmiş jelin doyma süresi yaklaşık 200 dakikaya kadar uzar. Bunun sebebi sorbent yapısındaki çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının yüksek olmasıdır.

- Bütün organojellerinin en fazla absorbladığı çözücü olan DCM'in açık havaya karşı zamanla desorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Hidrofobik yapıdaki molekülün ve monomer molekülünün çözücüyü tutma özelliği nedeniyle yüksek makroinimer oranına sahip olan organojelde desorpsiyon kinetiğinin yavaşlaması görülmektedir. Bununla birlikte kontrol organojellerle kıyaslandığında çapraz bağlanma yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle MIM esaslı organojellerin daha yavaş desorbe olduğu görülmüştür.

- Makroinimer esaslı organojellerden EtMIM 400 organojeline yeniden kullanım testleri yapılmıştır. 10 kez tekrarlanan bu işlemin sonuç grafiği incelendiğinde EtMIM 400 organojelinin DCM absorblama kapasitesinde çok büyük bir değişim olmadan 10 sefer kullanılabilirliği görülmüştür.

- Çevresel açıdan, organojellerin sulu ortamdan yağ emme seçiciliğini belirlemek amacıyla EtMIM 400 organojeline su organik çözücü karışımının ayrılması testi uygulandı. Suyu karışan toluen organik kirliliğinin su yüzeyinden kolaylıkla giderildiği görülmektedir.

- Elde edilen sonuçlardan hareketle makroinimer kullanılarak sentezlenmiş akrilat esaslı organojellerin gerek organik çözücü gerekse petrol türevli atıklarının giderilmesinde kullanımı uygundur. .



## KAYNAKLAR

- [1] Johnson R.F., Manjrekar T.G., Halligan J.E., Removal of Oil from Water Surfaces by Sorption on Unstructured Fibers, *Environmental Science & Technology*, 1973, **7**(5), 439–443.
- [2] Jang J., Kim B.S., Studies of Crosslinked Styrene–Alkyl Acrylate Copolymers for Oil Absorbency Application. I. Synthesis and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**(4), 903–913.
- [3] Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O., Kokot S., Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties, *Journal of Porous Materials*, 2003, **10**(3), 159–170.
- [4] Fingas M., *The Basic of Oil Spill Cleanup*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [5] Jang J., Kim B.S., Studies of Crosslinked Styrene–Alkyl Acrylate Copolymers for Oil Absorbency Application. II. Effects of Polymerization Conditions on Oil Absorbency, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**(4), 914–920.
- [6] Ceylan D., Dogu S., Karacik B., Yakan S.D., Okay O.S., Okay O., Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for the Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Seawater, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10), 3846–3852.
- [7] Kangwansupamonkon W., Damronglerd S., Kiatkamjornwong S., Effect of the Third Acrylated Vinyl Comonomer on Absorption and Desorption Properties of Styrene–Divinylbenzene–Alkyl Acrylate Terpolymers, Imbibing Solvent on a Water Surface, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **79**(3), 504–516.
- [8] Ono T., Sugimoto T., Shinkai S., Sada K., Lipophilic Polyelectrolyte Gels as Super-Absorbent Polymers for Nonpolar Organic Solvents, *Nature Materials*, 2007, **6**(6), 429–433.
- [9] Ono T., Sugimoto T., Shinkai S., Sada K., Molecular Design of Superabsorbent Polymers for Organic Solvents by Crosslinked Lipophilic Polyelectrolytes, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(24), 3936–3940.
- [10] Farag R.K., El-Saeed S.M., Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**(6), 3704–3713.

- [11] Tezcan Demirel Y., Yati I., Donmez R., Sonmez H. B., Clean-Up of Oily Liquids, Fuels and Organic Solvents from the Contaminated Water Fields Using Poly(Propylene Glycol) Based Organogels, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **312**, 126–135.
- [12] Kemik Ö. F., Makroinimer Varlığında Yeni Hidrojellerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılıp Geri Kazanımlarında Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259384.
- [13] Durğun M., Organik Solvent Absorbenti Olarak Trietoksisilan Esaslı Organojellerin Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 351959.
- [14] Aydın G.O., Sonmez H. B., Hydrophobic Poly(Alkoxysilane) Organogels as Sorbent Material for Oil Spill Cleanup, *Marine Pollution Bulletin*, 2015, **96**(1-2), 155-164.
- [15] Karadağ K, Lineer Diol Esaslı Polimerik Absorbentlerin Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 341376.
- [16] Saçak M., *Polimer kimyası*, 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2012.
- [17] Odian G., *Principles of Polymerization*, 4th ed., Wiley Interscience, New York, 2004.
- [18] Kavanagh G.M., Ross-Murphy S.B. , Rheological Characterisation of Polymer Gels, *Progress in Polymer Science*, 1998, **23**(3), 533-562.
- [19] Rogovina L., Vasil'ev V., Braudo E., Definition of the Concept of Polymer Gel, *Polymer Science Series C*, 2008, **50**(1), 85-92.
- [20] Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, 1st ed., Cornell University Press, Ithaca, United States, 1953.
- [21] Yati I., Aydın G. O., Sonmez H. B., Organic Solvent Absorbents Based on Linear Diol, *Polymer Engineering & Science*, 2013, **53**(10), 2102-2108.
- [22] Li,X., Cui, Y., Xiao, J., Liao, L., Hydrogel–Hydrogel Composites: The Interfacial Structure and Interaction Between Water and Polymer Chains, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **108**(6), 3713–3719.
- [23] Xie, J., Liu, X., Liang, J., Absorbency and Adsorption of Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**(3), 1606–1613.
- [24] Şolpan, D., Kölge, Z., Torun, M., Preparation and Characterization of Poly(N-Vinylpyrrolidone-co-Methacrylic Acid) Hydrogels, *Journal of Macromolecular Science; Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2005, **42**(6), 705–721.

- [25] G. J. Lake, A. G. Thomas, Strength of Highly Elastic Materials, *Proceeding of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1967, **300**(1460), 108-119.
- [26] Shestakova M., Sillanpää M., Removal of Dichloromethane from Ground and Wastewater: A Review, *Chemosphere*, 2013, **93**(7), 1258-1267.
- [27] Lee, J.H., Bucknall, D.G., Swelling Behavior and Network Structure of Hydrogels Synthesized Using Controlled UV-Initiated Free Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, **46**(14), 1450–1462.
- [28] Pierre C.A., Pajonk M.G., Chemistry of Aerogels and Their Applications, *American Chemical Society*, 2002, **102**, 4243–4265
- [29] Yang X., Wang N., He H., Chen F., Yang Y., Ning X., Mechanically Robust Nanofibrous Xerogel Membrane for One-Pass Removal of Trace Water in Oil, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, **304**(10), 1-9.
- [30] Sahoo S., Kumar N., Bhattacharya C., Sagiri S. S., Jain K., Pal K., Ray S. S., Nayak B., Organogels: Properties and Applications in Drug Delivery, *Designed Monomers and Polymers*, 2011, **14**(2), 95-108.
- [31] Terech P., Weiss R.G., Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels, 1997, *Chemistry Reviews*, **97**(8), 3133-3159.
- [32] Murdan S., Gregoriadis G., Florence A.T., Inverse Toroidal Vesicles: Precursors of Tubules in Sorbitan Monostearate Organogels, *International Journal of Pharmaceutics*, 1999, **183**(1), 47-49.
- [33] Péntzes T., Blazsó G., Aigner Z., Falkay G., Erös I., Topical Absorption of Piroxicam from Organogels-in Vitro and In Vivo Correlations, *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, **298**(1), 47-54.
- [34] Murdan S., Van Den Bergh B., Gregoriadis G., Florence A.T., Water-in-Sorbitan Monostearate Organogels (Water-in-Oil Gels), *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1999, **88**(6), 615-619.
- [35] Shaikh I.M., Jadhav K.R., Gide P.S., Kadam V.J., Pisal S.S., Topical Delivery of Aceclofenac from Lecithin Organogels: Preformulation Study, *Current Drug Delivery*, 2006, **3**(4), 417-427.
- [36] Péntzes T., Csóka I., Erös I., Rheological Analysis of the Structural Properties Effecting the Percutaneous Absorption and Stability in Pharmaceutical Organogels, *Rheologica Acta*, 2004, **43**(5), 457-463.
- [37] Şamdancıoğlu S., İmikimod İçeren Topikal Lesitin Organojellerinin Formülasyonu ve Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009, 248222.

- [38] Murdan S., Van Den Bergh B., Gregoriadis G., Florence A.T., Water-in Sorbitan Monostearate Organogels (Water-in-Oil Gels), *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1999, **88**(6), 615-619.
- [39] Tezcan Y., Organik Solvent ve Petrol Döküntülerinin Çevreden Giderimi için Poli(propilen glikol) Organojellerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Kocaeli, 2015, 405811.
- [40] Basak S., Nanda J., Banerjee A., A New Aromatic Amino Acid Based Organogel for Oil Spill Recovery, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(23), 11658-11664.
- [41] Hazer B., Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, 2006, **28**(1), 47-52.
- [42] Hazer B., Örs Y., Alma M.H., Improvement of Wood Properties by Impregnation with Macromonomeric Initiators (Macroinimers), *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, **47**(6), 1097-1103.
- [43] Hazer B., New Macromonomeric Initiators (Macroinimers), 2 Gelation in Bulk Polymerization of Styrene with Macroinimers, *Die Makromolekulare Chemie*, **193**(5), 1081-1086.
- [44] Hazer B., Erdem B., Lenz R. W., Styrene Polymerization with Some New Macro or Macromonomeric Azoinitiators Having Peg Units, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1994, **32**(9), 1739-1746.
- [45] Utaka Y., Wataro N., Yuji A., Koichi I., Yağcı Y., A Novel Macroinimer of Polyethylene Oxide: Synthesis of Hyper Branched Networks by Photoinduced H-Abstraction Process, *European Polymer Journal*, 2003, **39**(3), 545-550.
- [46] Demet O., Fatmanur K., Koichi I., Yağcı Y., Oğuz O., Swelling and Elasticity of Hydrogels Based on Poly(Ethylene Oxide) Macroinimer, *Polymer International*, 2004, **53**(3), 237-242.
- [47] Hazer B., Synthesis of Macroazoinimers and Their Use in Vinyl Polymerization, *Journal of Macromolecular Science, Part A; Pure and Applied Chemistry*, 1995, **32**(1), 889-895.
- [48] Yıldız U., Hazer B., Dispersion Redox Copolymerization of Methyl Methacrylate with Macromonomeric Azoinitiator as A Macrocrosslinker, *Polymer*, 2000, **41**(2), 539-544.
- [49] Yildiz U., Landfester K., Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Macromonomeric Initiators, *Polymer*, 2008, **49**(23), 4930-4934.
- [50] Yildiz U., Capek I., Sarov Y., Corobea M. C., Polovkova J., Kinetics and Colloidal Parameters of Miniemulsion Polymerization of Butyl Acrylate, *Polymer International*, 2009, **58**(12), 1411-1421.

- [51] Yildiz U., Kemik Ö. F., Hazer B., The Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Novel pH-Sensitive Hydrogels, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3), 521-532.
- [52] Hamurcu E. E., Hazer B., Baysal B. M., Polystyrene-b-Polydimethyl Siloxane (PDMS) Multicomponent Polymer Networks: Styrene Polymerization with Macromonomeric Initiators (Macroinimers) Having PDMS Units, *Polymer*, 1997, **38**(12), 2981-2987.
- [53] Allı A., Hazer B., Baysal B. M., Determination of Solubility Parameters of Cross-Linked Macromonomeric Initiators Based on Polypropylene Glycol, *European Polymer Journal*, 2006, **42**(11), 3024-3031.
- [54] Kizil S., Sonmez H. B., Oil Loving Hydrophobic Gels Made from Glycerol Propoxylate: Efficient and Reusable Sorbents for Oil Spill Clean-Up, *Journal of Environmental Management*, 2017, **196**(1), 330-339.
- [55] Demirel Y. T., Yati I., Donmez R., Sonmez H. B., Clean-Up of Oily Liquids, Fuels and Organic Solvents from The Contaminated Water Fields Using Poly(Propylene Glycol) Based Organogels, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **312**(2017), 126-135.
- [56] Aydin G. O., Sonmez H. B., Hydrophobic Poly(Alkoxysilane) Organogels as Sorbent Material for Oil Spill Cleanup, *Marine Pollution Bulletin*, **96**(1-2), 155-164.
- [57] Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., Cross-Linked Poly(Tetrahydrofuran) as Promising Sorbent for Organic Solvent/Oil Spill, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **309**(1), 210-218.
- [58] Kizil S., Karadag K., Aydin G. O., Sonmez H. B., Poly(Alkoxysilane) Reusable Organogels for Removal of Oil/Organic Solvents from Water Surface, *Journal of Environmental Management*, 2015, **149**(1), 57-64.
- [59] Kizil S., Sonmez H. B., Preparation of Biphenyl-Bridged, Crosslinked Polyalkoxysilanes: Determination of Oil/Organic Solvent Absorption Features, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **133**(48), 1-8.
- [60] Hori K., Sano M., Suzuki M., Hanabusa K., Preparation of Porous Polymer Materials Using Water-in-Oil Gel Emulsions as Templates, *Polymer International*, 2018, **67**(7), 909-916.
- [61] Karadag K., Sonmez H. B., Sorption Behavior of Polymeric Gels Based on Alkoxysilane and Aliphatic Diol, *Journal of Polymer Research*, 2013, **20**(305), 1-8

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Ngwabebhoh F. A., **Mammadli N.**, Yıldız U., Bioinspired Modified Nanocellulose Adsorbent for Enhanced Boron Recovery from Aqueous Media: Optimization, Kinetics, Thermodynamics and Reusability Study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5), 1-11.
- [2] **Mammadli N.**, Yıldız U., Erdem A., Silikon Bazlı Macroinimer ,arlığında Yeni Tip Organogellerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, 09-12 Eylül 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

Nigar MAMMADLÍ 1994 tarihinde Azerbaycan / Bakü'de doğdu. Lise öğrenimini N. Nerimanov Lisesinde tamamladı. Kafkas Üniversitesinde Kimya / Biologi bölümünden mezun oldu. Şu anda Kocaeli Üniversitesinde yüksek lisans yapmaktadır.

