

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUTİL KAÜÇUK ESASLI KRİYOJELLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevil MÜSLÜMOVA

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUTİL KAÜÇUK ESASLI KRİYOJELLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sevil MÜSLÜMOVA
(509151036)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

ARALIK 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509151036 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sevil MUSLUMOVA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BUTİL KAÜÇUK ESASLI KRİYOJELLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Oğuz OKAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. Nermin ORAKDÖĞEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Deniz. C. TUNCABOYLU
Bezmialem Vakıf Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Kasım 2018**
Savunma Tarihi : **12 Aralık 2018**





Çok Değerli ve Sevgili Aileme,



ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans çalışmalarım için beni araştırma grubuna dahil eden ve tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve tecrübelerini benimle paylaşan ve bu çalışmanın var olması için elinden gelen yardımı eksik etmeyen, her zaman sevgi ve saygıyla hatırlayacağım danışman hocam sayın Prof. Dr. Oğuz OKAY'a gösterdiği her türlü destek, anlayış ve sabrından dolayı en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca bana kimyayı sevdiren ve bu yolda ilerlememi sağlayan başta annem Yaqut Müslüмова olmak üzere tüm kimya öğretmenlerime teşekkür etmek isterim.

Yüksek lisans tez çalışma sürecimde gerek deneysel çalışmalarım boyunca gerekse de tezin yazım aşamasında yardım ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen Çiğdem Bilici'ye ve Berkant Yetişkin'e ve İTÜ Polimerik Jeller Araştırma Laboratuvarı çalışanları olan Aslıhan Argun ve Özge Akça'ya teşekkür ederim.

İTÜ'de tanışma fırsatı bulduğum ve benim için çok değerli insanlar olan Nilay Kahya ve Hacer Sultanova'ya moral ve destekleri ile her zaman yanımda oldukları için sonsuz teşekkür eder ve sizleri çok sevdiğimi belirtmek isterim.

Son olarak tez çalışmamın bu hale gelmesi için üstün sabır, anlayış ve maddi manevi her türlü desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2018

Sevil Müslüмова
Kimyager



İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	5
2.1. Polimerik Jellerin Genel Özellikleri.....	5
2.2. Hidrojeller	7
2.3. Organojeller.....	7
2.4. Makro Gözenekli Jeller	9
2.4.1. Faz ayrımı yöntemi ile sentezlenen makro gözenekli jeller	9
2.4.2. Kriyojelleşme tekniği ile elde edilen makro gözenekli jeller	11
2.5. Butil Kauçuğun Vulkanizasyonu	13
2.5.1. Butil kauçuğun katı halde vulkanizasyonu	14
2.5.2. Butil kauçuğun çözelti içinde vulkanizasyonu	15
3. DENEYSEL KISIM.....	17
3.1. Kullanılan Kimyasallar	17
3.1.1. Butil kauçuk (BK-1675N)	17
3.1.1. Kükürt monoklorür (S_2Cl_2).....	17
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	17
3.2.1. Hassas Terazî.....	17
3.2.2. Vakumlu Desikatör.....	18
3.2.3. Plastik Şırınga.....	18
3.2.4. Derin Dondurucu	18
3.2.5. Elektronik Kumpas	18
3.2.6. Mekanik Test Cihazı.....	18
3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	18
3.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	18
3.3. Butil Kauçuk (BK) Kriyojellerinin Sentezi.....	18
4. BUTİL KAÜÇUK KRİYOJELLERİN KAREKTERİZASYONU.....	21
4.1. Şişme Testleri.....	21
4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri.....	23
4.3. Mekanik Ölçümler	24
4.4. Kriyojellerin Sürekli Ekstraksiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	25

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Kriyojellerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi	26
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
5.1. Çapraz Bağlayıcı Miktarının BK Kriyojellerin Özelliklerine Etkisi.....	28
5.1.1. Şişme testleri ve jel kesirlerinin belirlenmesi	28
5.1.2. Çapraz Bağlayıcı miktarının kriyojellerin gözenek hacmi ve toplam gözenekliliğine etkisi.....	30
5.1.3. Çapraz bağlayıcı miktarının BK kriyojellerinin mekanik özelliklerine etkisi	32
5.1.4. Kriyojellerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi	33
5.1. Butil Kauçuk Konsantrasyonu ve Sentez Sıcaklığının BK Esaslı Kriyojellerin Özelliklerine Etkisi	37
5.1.1. Şişme testleri ve jel kesirlerinin belirlenmesi	37
5.1.2. Butil kauçuk miktarı ve sentez sıcaklığının kriyojellerin gözenek hacmi ve toplam gözenekliliğine etkisi	39
5.1.3. Butil kauçuk miktarının ve sentez sıcaklığının BK kriyojellerinin mekanik özelliklerine etkisi	41
5.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri	43
5.1.5. Kriyojellerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi	45
5.1.6. Kriyojellerin sürekli ekstraksiyon kapasitesinin belirlenmesi	49
6. SONUÇLAR.....	51
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61

KISALTMALAR

BK	: Butil kauçuk
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
EAM	: Etilen-vinil asetat kopolimerleri
EPR	: Etilen-propilen kauçuk
SBR	: Stiren butadien kauçuk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
S₂Cl₂	: Kükürt monoklorür
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon



SEMBOLLER

m_{rel}	: Kütlece bağıl şişme oranı
v_{rel}	: Hacimce bağıl şişme oranı
q_w	: Kütlece şişme oranı
q_v	: Hacimce şişme oranı
P	: Gözeneklilik
V_p	: Gözenek hacmi
w_g	: Jel kesri
σ_{nom}	: Nominal gerilim
λ	: Deformasyon oranı
m_o	: Jelin sentez sonrası ağırlığı
D_o	: Jelin sentez sonrası çapı
$m_{şişmiş}$	: şişmiş durumdaki jelin ağırlığı
$D_{şişmiş}$	: şişmiş durumdaki jelin çapı
m_{kuru}	: Kuru durumdaki jelin ağırlığı
D_{kuru}	: Kuru durumdaki jelin �apı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Çeşitli reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen üç kriyojelasyon deneyi .	20
Çizelge 5.1: Toluende şişirilip ardından kurutulan kriyojellerin SEM görüntülerinden hesaplanan gözenek boyutları	35
Çizelge 5.2: Sırasıyla sikloheksan ve metanolde bekletildikten sonra vakum altında kurutulan örneklerin SEM fotoğraflarından hesaplanan gözenek boyutları	35
Çizelge 5.3: -18°C’de üretilen kriyojellerin SEM görüntüleri incelenerek hesaplanan gözenek boyutları.....	45
Çizelge 5.4: -2°C’de üretilen kriyojellerin SEM görüntüleri incelenerek hesaplanan gözenek boyutları.....	47



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Jellerin sınıflandırılması [57]. (C. Bilici, “Miseller polimerizasyonu tekniği ile şekil hafızalı hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonu” Yüksek Lisans tezi, 2013’den uyarlanmıştır.).....	5
Şekil 2.2: Polimer ağ yapısının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3: Organojellerin sınıflandırılması [35]. A.Vintiloiu, J. C. Leroux, “Organogels and their use in drug delivery” J. Controll. Release 125, 179-192, 2007 yayınından uyarlanmıştır.).....	7
Şekil 2.4: Makro gözenekli kopolimer boncukları üretmek için kullanılan süspansiyon polimerizasyon tekniğinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.5: Reaksiyon çözeltisinden makro gözenekli polimere kadar bir kriyojel oluşumunun şematik gösterimi	11
Şekil 2.6: Butil kauçuğun kimyasal yapısı	12
Şekil 2.7: Kauçuk vulkanizasyonunun şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.8: Butil kauçuk ve kükürt monoklorürün çapraz bağlanma reaksiyonu.....	15
Şekil 4.1: a) Şırıngadan çıkartılıp 10 mm uzunluğunda kesilen kriyojel; b) kriyojelin şişme dengesine ulaşması için toluene aktarılması.....	21
Şekil 4.2: Butil kauçuk kriyojelleri için tipik gerilim-gerinim grafiği.	25
Şekil 5.1: Kriyojellerin toluende ve sikloheksanda m_{rel} (içi dolu semboller) ve v_{rel} (içi boş semboller) değerlerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi	28
Şekil 5.2: Kriyojellerin toluende ve sikloheksanda q_w (içi dolu semboller) ve q_v (içi boş semboller) değerlerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.	29
Şekil 5.3: Farklı S_2Cl_2 konsantrasyonlarında hazırlanan kriyojellerin W_g değerlerinin S_2Cl_2 oranına bağlı değişimi.....	30
Şekil 5.4: BK esaslı kriyojel örneklerinin toplam gözenek hacmi değerlerinin S_2Cl_2 oranıyla değişimi	31
Şekil 5.5: Kriyojellerin şişmiş durum gözenekliliği değerlerinin (P) çapraz bağlayıcı oranına bağlı grafiği.....	31
Şekil 5.6: Kriyojellerin nominal gerilimlerinin deformasyon oranına bağlı değişimi. Örneğin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu grafik üzerinde gösterilmiştir .	32
Şekil 5.7: (A) Jellerin Young modülü (E); (B) tokluk (W) ve (C) kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) değerlerinin çapraz bağlayıcı oranına bağlı değişimi	33
Şekil 5.8: Sırasıyla toluen ve metanolde bekletildikten sonra vakum altında kurutulan örneklerin SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x’tir	34
Şekil 5.9: Sırasıyla sikloheksan ve metanolde bekletildikten sonra vakum altında kurutulan örneklerin SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x’tir	36
Şekil 5.10: Kriyojellerin ağırlıkça bağl m_{rel} (içi dolu semboller) ve hacimce bağl v_{rel} (içi boş semboller) şişme oranlarının BK miktarına bağlı değişimi. Örneklerin sentez sıcaklıkları grafik üzerinde verilmiştir	37
Şekil 5.11: Kriyojellerin ağırlıkça q_w (içi dolu semboller) ve hacimce q_v (içi boş semboller) şişme oranlarının BK miktarına bağlı değişimi. Örneğin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu grafik üzerinde verilmiştir	38
Şekil 5.12: Kriyojellerin sentez sonrası duruma göre şişme oranları (A) ile kuru duruma göre (B) şişme oranlarının BK miktarına bağlı grafikleri. Ağırlıkça	

şişme oranları m_{rel} , q_w (içi boş semboller), hacimce şişme oranları v_{rel} , q_v (içi dolu semboller)	38
Şekil 5.13: -18°C’de (içi boş semboller) ve -2°C’de (içi dolu semboller) sentezlenen jellerin W_g değerlerinin BK miktarına bağlı değişim grafiği	39
Şekil 5.14: -18°C’de (içi boş semboller) ve -2°C’de (içi dolu semboller) sentezlenen jellerin toplam gözenek hacmi (V_p) değerlerinin BK miktarına bağlı değişim grafiği.....	40
Şekil 5.15: -18°C’de (içi boş semboller) ve -2°C’de (içi dolu semboller) sentezlenmiş kriyojellerin şişmiş durum gözeneklilik değerlerinin (% P) BK miktarına bağlı grafiği	41
Şekil 5.16: Kriyojellerin nominal gerilimlerinin deformasyon oranına bağlı değişimi. Örneğin BK konsantrasyonu ve sentez sıcaklığı grafik üzerinde gösterilmiştir.....	42
Şekil 5.17: (A) Jellerin Young modülü (E); (B) tokluk (W) ve (C) kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) değerlerinin butil kauçuk konsantrasyonuna bağlı değişimi. Örneğin sentez sıcaklığı grafik üzerinde gösterilmiştir	42
Şekil 5.18: Donmamış siklohekzan yüzdesinin butil kauçuk miktarına bağlı değişimi.	44
Şekil 5.19: Siklohekzanda farklı bütül kauçuk konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin DSC termogramları. Çözeltinin BK konsantrasyonu grafik üzerinde verilmiştir.....	45
Şekil 5.20: -18°C’de üretilen kriyojellerin farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x’tir.	46
Şekil 5.21: -2°C’de üretilen kriyojellerin farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x’tir	48
Şekil 5.22: -18°C ve -2°C’de sentezlenen kriyojel örneklerinin sürekli ekstraksiyon kapasiteleri çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Örneklerin BK konsantrasyonları ve sentez sıcaklığı grafik üzerinde verilmiştir	49
Şekil 5.23: %15 BK konsantrasyonunda ve -2°C’de (üst pano) ve -18°C’de (alt pano) sentezlenen kriyojellerin sıkıştırma esnasında çekilmiş fotoğrafları. Sıkıştırma sonrasında -18°C’de sentezlenen kriyojele toluen eklenmesi jeli başlangıç durumuna geri dönüştürür.	50

BUTİL KAÜÇUK ESASLI KRIYOJELLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polimerik jeller, polimer ağyapı ve bu ağyapı içinde bulunan çözücünden oluşan yumuşak veya katı benzeri malzemelerdir. Polimerik ağ yapısı fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmalarla oluşur ve bunun sayesinde jeller iyi çözücünde bile çözünmez; ancak şişerler. Kimyasal olarak çapraz bağlanma polimer zincirlerinin kovalent bağlanması sonucu oluşur. Fiziksel çapraz bağlı polimerik jeller ise van der Waals, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerle oluşmaktadırlar. Fiziksel jeller sıcaklık, çözücü veya pH'taki değişimlerle tersine çevrilebilir (tersinir) jeller oluştururlar ve bu davranışlarından ötürü de şekil hafızalı jeller gibi akıllı sistemlerin oluşmasına imkan sağlarlar.

Diğer yandan kimyasal çapraz bağlı olanlar ise geri dönüşümsüz (tersinmez) jeller oluştururlar. Polimerik jeller kimya, malzeme bilimi, biyomühendislik, biyomedikal mühendisliği gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Kullanım alanlarına bağlı olarak jellerin dış uyarılara hızlı cevap verebilmesi ve mekanik özelliklerinin iyi olması istenmektedir. Bu nedenle farklı yöntemler geliştirilmiştir. Makro gözenekli jeller uyarılara hızlı cevap verebilen jel sistemlerinin elde edilmesi için yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Genel olarak makro gözenekli jel hazırlanması için bilinen yöntemler faz ayrımı ve kriyojelleşme yöntemidir. Faz ayrımı yönteminde inert bir seyreltici kullanılır ve reaksiyon sonrasında seyrelticinin ortamdan uzaklaştırılması sonucu makro gözenekli yapıların oluşumu sağlanır. Kriyojelleşme ise çözücünün donma noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen jel oluşum reaksiyonlarıdır. Tepkenleri içeren reaksiyon çözeltisinin dondurulması sonucunda donmamış kalan mikro bölgelerde çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşir. Jelleşme reaksiyonları sonrasında oda sıcaklığına getirilen sistemin çözücü kristallerinin erimesi ile kriyojel sentezlenmiş olur. Polimerik jellerin kullanım alanlarını kısıtlayan diğer bir dezavantajı ise mekanik özelliklerinin iyi olmamasıdır. Mekanik özellikleri iyileştirme yönünde yapılan çalışmalar sonucu çift ağ yapılı, nanokompozit, topolojik ve kriyojeller üretilmiştir.

Polimerik jel sistemleri üstün özellikleri sayesinde uzun yıllardır araştırmacıların odak noktası haline gelmişlerdir. Jelleri çeşitli özellikleri bakımından sınıflandırmak mümkündür. En yaygın olarak kullanılan sınıflandırma jellerin çapraz bağlanma şekline, polimer yapısına, düzenleniş biçimine ve çözücü türüne göre yapılmaktadır. Çözücü türüne göre jeller hidrojel ve organojeller olmak üzere iki ana başlıkta

toplanmaktadır. Hidrojellerde çözücü olarak su, organojeller de ise organik çözücü bulunur.

Bu tez çalışmasında siklohekzan çözeltilerinde butil kauçuk esaslı jeller üretilmiştir. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak kükürt monoklorür (S_2Cl_2) kullanılmıştır. Jeller farklı koşullarda sentezlenerek özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Jel sentezi için kriyojelleşme tekniğinin kullanılması makro gözenekli ve yüksek şişme/büzülme hızına sahip jellerin oluşumunu sağlamıştır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen kriyojel özelliklerinin sentez şartlarına bağlı olarak değişimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu amaçla şişme davranışları, mekanik ve termal özellikleri ile morfolojik yapıları belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, sentezlerde kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının değiştirilmesi ile kriyojel özelliklerinin çok fazla değişmediği; buna karşılık butil kauçuk miktarı ve sentez sıcaklığının kriyo jel özelliklerinde belirgin farklara sebep olduğu görülmüştür.



PREPARATION OF CRYOGELS BASED ON BUTYL RUBBER AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

SUMMARY

Polymeric gels are soft or solid like materials composed of the polymer network and the solvent present in this network. The polymeric network is formed by physical or chemical cross-linking. It is able to swell in the case of a good solvent. Chemical crosslinking occurs as a result of covalent bonding of polymer chains. Physical crosslinked polymer gels are formed by physical interactions such as van der Waals, hydrogen bonds and hydrophobic interactions. Physical gels form reversible gels with changes in temperature, solvent and pH, and because of this behavior they allow smart systems such as shape memory gels.

On the other hand, chemically cross-linked ones form irreversible gels. Polymer gels are used in many different fields such as chemistry, materials science, bioengineering and biomedical engineering. Depending on the application area, gels should be able to respond quickly to external stimuli and have good mechanical properties.

Therefore, different methods have been developed. Macroporous gels are the result of studies to obtain gel systems that can respond quickly to stimuli. In general, known methods for the preparation of macroporous gels are the phase separation and cryogelation method. In the phase separation method, an inert diluent is used and after the reaction it is removed from the reaction medium and macroporous structures is achieved.

Cryogelation is the low temperature gelation technique, known as cryotropic gelation or cryogelation. Since the pioneering works of Lozinsky and coworkers, cryogelation technique has been widely used to produce macroporous gels (cryogels) of high toughness and superfast responsivity. By this technique, cross-linking reactions are conducted in apparently frozen reaction solutions. During freezing of an aqueous polymer solution containing a chemical cross-linker, the polymer chains and the cross-linker molecules expelled from the ice concentrate within the liquid channels between the ice crystals, so that the cross-linking reactions only proceed in these unfrozen domains. After cross-linking and, after thawing of ice, a macroporous material is

produced whose microstructure is a negative replica of the ice formed. In contrast to the mechanically weak macroporous gels prepared by phase separation technique, cryogels are very tough and withstand very large strains without permanent deformation or fracture.

Polymer gel systems have become the focus of researchers for many years thanks to their outstanding properties. It is possible to classify gels in terms of various properties. The most commonly used classification methods are classified according to the shape of the polymer, according to the form of the cross-linking, according to the form of regulation and the type of used solvent. Depending on the type of solvent, gels are grouped under two main headings: hydrogels and organogels. In hydrogels, water is used as solvent and organogels are organic solvents.

In this thesis, macroporous gels with aligned and regular porous structures were prepared by cryogelation of BR in cyclohexane using sulfur monochloride (S_2Cl_2) as a cross-linking agent. Gels were synthesized under different conditions and their properties were examined and compared.

In the first part of the study, cryogel synthesis was performed at different crosslinker (S_2Cl_2) concentrations. The reactions were carried out at a constant butyl rubber concentration (5% w/v) and at -18°C . In order to determine the properties of cryogels produced at five different crosslinker (S_2Cl_2) concentrations, swell tests, pore volume and total porosity calculations were performed, and using the Zwick-Roell Z 0.05 testing machine tensile tests were performed. SEM images were taken at different magnification rates by a Jeol JSM 6335F Field Emission scanning electron microscope.

Gravimetric swelling tests were performed using two different solvents. The results of swelling measurements of cryogels in solutions of cyclohexane and toluene showed that a change in the amount of a crosslinking agent does not affect the properties of swelling, and the results are close to each other. Investigating the effect of the solvent on swelling rates, showed that the results of swelling tests in cyclohexane were higher than in toluene. This is due to the fact that the solubility of cyclohexane is closer to the degree of solubility of rubber. Results from the pore volume and total porosity of the gels, viewed that an increase in the amount of crosslinking agent did not change the total amount of porosity caused by the decrease in pore volume. An increased amount of S_2Cl_2 in the reaction solution caused an increase in crosslinking points and, therefore, decreased the pore size of the material obtained, which led to a decrease in the pore volume of the material, but did not affect the overall porosity.

SEM images were taken at different rates of magnification to study the morphological features of cryogels. It was noted that the materials were internally interconnected macroporous. Pore size calculation from SEM images also show that pore size decrease with increasing the amount of S_2Cl_2 . The amount of S_2Cl_2 in the reaction solution increases the intensity of crosslinking reactions, which leads to a decrease in pore sizes.

In the second part of this thesis study, BR concentration was chosen as an independent variable in cryogel production. The reactions performed at four different (5% -20% w/v) BR concentrations were synthesized for the first time at -18°C . At this stage, the crosslinker concentration was fixed at 12% (v/w). In the third stage of the study, the gels with independent concentrations of BR concentration were synthesized at -2°C

and the effect of synthesis temperature on the properties of cryogels was investigated. Swelling tests, uniaxial tensile tests, pore volume calculation, DSC measurements were made and SEM images were taken to examine the properties of the gels.

In this study, the effect of butyl rubber concentration on the properties of BR cryogels for the first time was investigated. It was seen that increasing the amount of BR from the results of swelling tests did not affect the m_{rel} and v_{rel} values of the cryogels, but q_w decreasing with increasing BR concentration. The volume swelling ratio q_v is not affected by increasing BR concentration. As is known, q_w shows the amount of solvent in both the polymer region and pores of the gel. The decrease in this value with increasing BR concentration indicates that pore size is reduced by increasing BR concentration.

Uniaxial tensile tests were performed to investigate the mechanical properties of cryogels.

For all of gel samples it was observed that the increase of the butyl rubber concentration increased the nominal stress value and the deformation rate decreased. In addition, the nominal stress and deformation ratio of the cryogels synthesized at -18°C were lower than those synthesized at -2°C . When Young module values were considered viewed that Young modulus increased linearly for gels synthesized at -2°C and this value was not changed for gels synthesized at -18°C . It was observed that the diffraction stress increased with increasing BR concentration for the gels synthesized at -2°C . From the SEM images it has been observed that the increasing BK concentration, decrease the pore size and thickening of the pore walls. For example, the pore size of the gel produced at -18°C and 5% (w/v) BR concentration was calculated as $12 \pm 2 \mu\text{m}$ for $48 \pm 8 \mu\text{m}$ 20% (w/v) BR gel.

From DSC measurements observed that the freezing point of the solution decreased by increasing the concentration of BR.

It was also found that the gels also exhibit superfast swelling and deswelling properties as well as reversible swelling–deswelling cycles in toluene and methanol, respectively. As it is known from previous studies in our laboratory BR gels are reusable, i.e., they can be used again after simple squeezing.

All gels prepared in this work, except synthesized with $C_{BR}=\%15$ and $C_{BR}=\%20$ at -2°C , can be squeezed completely to give up the pollutants without any crack developments.



1. GİRİŞ

Polimerik jeller fiziksel veya kimyasal bağlarla çapraz bağlanmış üç boyutlu polimer ağ yapılarıdır. Jellerin üç boyutlu yapısı iki fazdan oluşur: bunlardan biri sıvı faz, diğeri ise polimer veya polimer karışımlarına dayanan katı fazdır [1]. Üç boyutlu yapıları sayesinde jeller iyi çözücülerde bile çözünmezler, buna karşılık yüksek miktarda sıvı emme kapasitesine sahiptirler [2]. Polimerik jellerin çoğu sentetik bileşiklerden elde edilir ve polimerik ağ yapı esas olarak kimyasal çapraz bağlama ile oluşur [3]. Jel ağ yapısını oluşturan en yaygın polimerler poliakrilamid, poli(sodyum akrilat), poli(akrilik asit) ve polivinilpirolidon olup monomerleri petrol ürünlerinden elde edilirler [4,5].

Üstün özellikleri sayesinde polimerik jeller konusunda günümüzde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bilim insanlarının jel sistemlerine olan ilgisinin sebebi bu sistemlerin yüksek sıvı emme kapasiteleri, dıştan gelen uyarılara bağlı olarak ani hacim değiştirebilme yetenekleri ve biyolojik sistemlere benzerlikleridir [6]. Polimerik jellerin özelliklerine göre çeşitli sınıflandırmaları mevcuttur. Ağ yapısının çapraz bağlanma türü, polimer yapısı, çözücü türü ve diğer özellikleri bakımından polimerik jelleri sınıflandırmak mümkündür. En yaygın kullanılan sınıflandırma şekillerinden biri jellerin çözücü türüne göre sınıflandırılmasıdır. Buna göre polimerik jeller aerojeller, hidrojeller ve organojeller olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır. Aerojeller çözücü olarak hava, hidrojeller su, organojeller ise organik çözücü içermektedirler [7].

Polimerik jellerin dıştan gelen uyarılara hızlı cevap vermeleri, yani hacim değiştirebilirliklerinin hızlı olması ve mekanik özelliklerinin iyi olması istenmektedir.

Klasik hidrojellerin hacim değişimleri çok yavaş olarak gerçekleşir ve mekanik olarak dayanıklı değildirler. Uyarılara hızlı cevap verebilen jellerin sentezi amacıyla jel boyutlarının küçültülmesi (mikrojel sentezleri), jel yüzeyine doğrusal zincirlerin bağlanması ve makro gözenekli jellerin tasarımı konularında araştırmalar yapılmaktadır [8-10]. Jellerin mekanik özelliklerini iyileştirme için, diğer bir ifadeyle

dayanıklı ve tok hidrojellerin eldesi için yoğun araştırmalar yapılmış ve çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu tekniklerden başlıca dört tanesi dikkat çekmekte ve mekanik özellikleri iyi jellerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Bunlar çift-ağ yapılı, topolojik, nanokompozit jeller ve kriyojeller olarak tanımlanmaktadır [11-14].

Uyarılara hızlı cevap verebilen jellerin elde edilmesi yönünde yapılan çalışmalar sonucu makro gözenekli jeller üretilmiştir. Makro gözenekli jellerin üretiminde yaygın olarak bilinen iki yöntem vardır. Bunlar faz ayrımı ve kriyojelleşme yöntemleridir. Faz ayrımı yöntemi yardımıyla makro gözenekli jeller elde etmek için reaksiyon çözeltisine inert bir seyreltici (diluent) ilave edilir. Reaksiyon sonrasında seyrelticinin uzaklaştırılması sonucu yüksek mekanik stabiliteye sahip, çapraz bağlı, gözenekli polimer ağları oluşur.

Bu tez çalışmasında makro gözenekli jellerin üretimi için kriyojelleşme yöntemi uygulanmıştır [15]. Kriyojelleşme tekniğinde çapraz bağlanma reaksiyonları çözücünün donma noktasının altındaki sıcaklıklarda, reaksiyon sisteminin donmamış mikro bölgelerinde ilerler. Reaksiyon sonucu elde edilen jelin oda sıcaklığına getirilmesi donmuş bölgelerdeki çözücü kristallerinin erimesine sebep olur ve sonuç olarak makro gözenekli yapıda jeller oluşur. Kriyojellerin gözenek yapısının içten bağlantılı şekilde olması bu jellerde gözeneksiz jellerden farklı olarak difüzyon yerine konveksiyonun gerçekleşmesini ve bunun sonucunda yüksek tepki oranına sahip jellerin elde edilmesini sağlar. Kriyojellerin osmotik, kimyasal ve mekanik kararlılığının yanında eşsiz yapısal özellikleri kriyojellerin nano-mikro boyutlarda herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın çeşitli alanlarda kullanımına olanak sağlamaktadır [16].

Laboratuvarımızda yapılan daha önceki çalışmalarda kriyojelleşme tekniği ile organik çözeltilerde şişen, tok ve mekanik olarak dayanıklı makro gözenekli jeller üretilmiştir. Benzen ve siklohekzan çözeltilerinde butil kauçuk esaslı kriyojeller çözeltinin donma noktasının altındaki sıcaklıklarda sentezlenmiştir. Butil kauçuk az miktarda doymamış izopren içeriğine sahip sentetik kauçuk türüdür. Butil kauçuğun (BK) kükürt monoklorür ile çözelti polimerizasyonu ile vulkanizasyonu ilk defa 2000 senesinde Okay ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [17]. Daha sonraki yıllarda ise bu sisteme kriyojelleşme yönteminin uygulanması sonucu elde edilen jellerin uyarılara hızlı cevap verebilen makro gözenekli yapıda oluşmasını sağlamış ve mekanik dayanıklılığını arttırmıştır [18].

Yapılan çalışmalar sonucu çözücü olarak sikloheksan kullanılarak elde edilen kriyojellerin benzen kullanılarak üretilen jellerden farklı olarak düzenli gözenek yapısında olduğu görülmüştür. Bunun sebebi BK için benzenin sikloheksandan farklı olarak daha kötü çözücü özellikleri göstermesinden dolayı reaksiyon esnasında aynı zamanda faz ayrımının gerçekleşmesidir. Aynı zamanda, yapılan çalışmalarda sentez sıcaklığının değiştirilmesinin gözenek boyutlarında farka sebep olduğu, düşük sıcaklıklarda küçük boyutta gözeneklerin oluştuğu görülmüştür [19].

Bu tez çalışmasında BK esaslı kriyojeller sikloheksan çözeltilerinde sentezlenmiştir. Kriyojel üretimi üç farklı koşulda gerçekleştirilmiş ve jellerin özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında beş farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda jeller elde edilmiş, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun kriyojel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde gerek BK konsantrasyonu (%5 ağ/hac) ve gerekse sentez sıcaklıkları (-18°C) sabit tutulmuştur. İkinci aşamada ise bu sefer çapraz bağlayıcı konsantrasyonu (%12 hac/ağ) ve sentez sıcaklıkları (-18°C) sabit tutulurken bağımsız değişken olarak BK konsantrasyonu seçilmiş ve kriyojeller dört farklı (%5-20 ağ/hac) BK konsantrasyonunda sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada ise bağımsız değişkeni BK olan kriyojeller bu sefer -2°C sıcaklıkta sentezlenmiş ve kriyojel özelliklerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu aşamada da S₂Cl₂ konsantrasyonu %12 hac/ağ olarak tüm jeller için sabit tutulmuştur. Bu tez çalışması kapsamında literatürde ilk defa olarak BK esaslı kriyojellerin özelliklerine kauçuk konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Daha önceki çalışmalardan da bilindiği üzere BK esaslı kriyojeller deniz sularından petrol sızıntılarının temizlenmesi ve aynı zamanda PAH'ların uzaklaştırılması için etkili malzemelerdir. Hidrofobik özellikte olmaları ve yüksek mekanik özellikleri sayesinde yeniden kullanılabilir olmaları BK kriyojellerinin sorbent olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [20]. Tez çalışması kapsamında da BK kriyojellerinin sentez şartlarının organik solvent emme kapasitesi ile tekrar-kullanılabilirlik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.



2. TEORİK KISIM

2.1. Polimerik Jellerin Genel Özellikleri

“Jel” ve “jöle” kelimelerinin her ikisi de Latince kökenli olup don veya donma anlamına gelen “gelu” kelimesinden türetilmiştir [21].

1993 yılında Almdal ve ark. önerdiği tanıma göre “jel”, en az iki bileşenden oluşan ve bu bileşenlerden birinin sıvı olduğu yumuşak katı benzeri bir maddedir [22]. “Polimerik jel” ise sıvı bir ortamda şişmiş çapraz bağlı bir polimer ağı olarak tanımlanır [23]. Polimerik jeller sahip oldukları kendilerine özgü fizikokimyasal özellikleri sayesinde kimya, malzeme bilimi, biyomühendislik, biyomedikal mühendisliği gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadırlar [24].

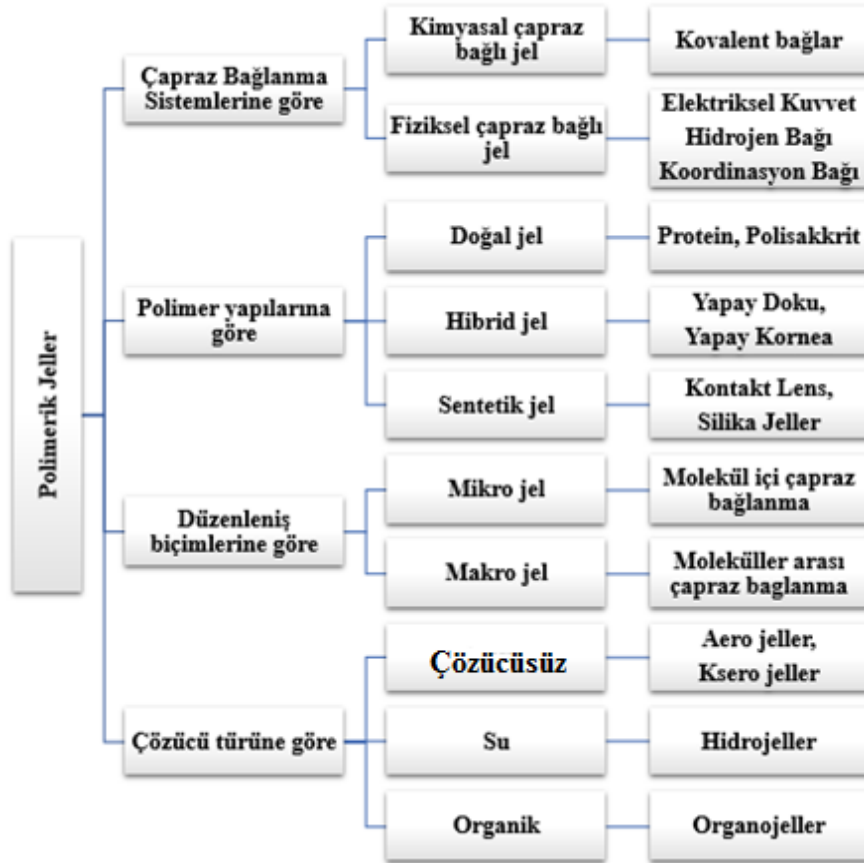
Polimerik jeller çapraz bağlı olmalarından ötürü iyi çözücülerde bile çözünmezler ancak yüksek oranda şişme kapasitesine sahiptirler. Çoğu polimerik jelin viskoelastik ve reolojik davranışları incelendiğinde bunların non-Newtonian bir özellik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca polimerik jeller pH, basınç, sıcaklık, elektriksel alan gibi dış uyaranlara karşı cevap verebilme yeteneklerinden dolayı akıllı malzeme olarak da düşünülebilirler [6].

Polimerik jellerin çoğu sentetik bileşiklerden elde edilir ve polimerik ağ yapı esas olarak kimyasal çapraz bağlama ile oluşur [3]. Jel ağ yapısını oluşturan en yaygın polimerler poliakrilamid, poli(sodyum akrilat), poli(akrilik asit) ve polivinilpirolidon olup monomerleri petrol ürünlerinden elde edilirler [4,5].

Üstün özellikleri sayesinde polimerik jeller konusunda günümüzde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bilim insanlarının jel sistemlerine olan ilgisinin sebebi bu sistemlerin yüksek sıvı emme kapasiteleri, dıştan gelen uyarılara bağlı olarak ani hacim değiştirebilme yetenekleri ve biyolojik sistemlere benzerlikleridir.

Polimerik jeller çalışılmaya başlandığı günden itibaren çeşitli şekillerde kategorize edilmişlerdir.

En yaygın kullanılan sınıflandırma şekillerinden biri jellerin çözücü türüne göre, polimer yapılarına göre, düzenleniş biçimlerine göre ve çapraz bağlanma sistemlerine göre sınıflandırılmasıdır. Şekil 2.1’de polimerik jellerin sınıflandırılması verilmiştir. Polimerik jellerde çapraz bağlar kimyasal veya fiziksel yollarla oluşabilir. Kimyasal olarak çapraz bağlı jeller, birbirine kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin oluşturduğu çözünmez ağ yapılarını ifade etmektedir. Fiziksel olarak çapraz bağlı jeller ise van der Waals, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerle oluşmaktadırlar [25]. Genel olarak, kimyasal jeller geri dönüşümsüz yani tersinmez jellerdir. Diğer yandan fiziksel jeller sıcaklık, çözücü ve pH'taki değişimlerle, tersine çevrilebilir (tersinir) jeller oluştururlar ve bu davranışlarından ötürü de kendini-onarabilen jeller gibi akıllı sistemlerin oluşmasına imkan sağlarlar. Doğal jellerin çoğu bu kategoriye girer [26].



Şekil 2.1: Jellerin sınıflandırılması [57]. (C. Bilici, “Miseller polimerizasyonu tekniği ile şekil hafızalı hidrojelilerin sentezi ve karakterizasyonu” Yüksek Lisans tezi, 2013’den uyarlanmıştır.)

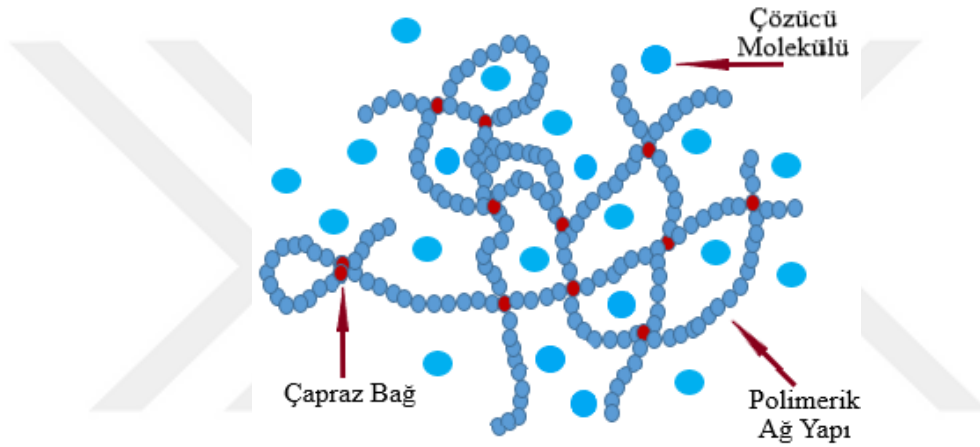
Çözücü türüne göre polimerik jellerin sınıflandırılması en çok kullanılan sınıflandırma çeşitlerinden biridir. Buna göre, çözücü olarak hava içeren jeller “aerojel”, su içeren

jeller “hidrojel” ve organik çözücü içeren jeller ise “organojel” olarak adlandırılmaktadır. Aşağıdaki bölümlerde hidrojeller ve organojeller üzerinde ayrıca durulacaktır [27].

2.2. Hidrojeller

Hidrojeller çözünmeden büyük miktarda su emebilen, çapraz bağlı hidrofilik polimer ağ yapılarıdır [28]. Polimerik ağ yapı, çözücünün jel dışına akmasını engellerken jelde hapsedilmiş çözücü ise ağ yapının çökmesini engellemektedir [2].

Polimerik jellerin şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2: Polimerik ağ yapısının şematik gösterimi.

Hidrojeller günlük hayatta birçok yerde karşımıza çıkabilir [29]. Hidrojellerin ilk biyomedikal uygulamasının temeli Wichterle ve Lim’in 1955’de geliştirdiği poly(2-hidroksietil metakrilat) (pHEMA) hidrojeline dayanmaktadır [30,31]. Bu çalışmada sentezlenen pHEMA hidrojelleri daha sonra kontakt lens olarak kullanılarak insan vücuduna uygulanan ilk biyomalzeme olarak tarihe geçmiştir. 1970’lerden sonra hidrojellerin uygulama alanları daha da genişlemiş ve farmakoloji, tıp ve ziraat gibi birçok alanda hidrojeller kullanılmaya başlanmıştır [32].

2.3. Organojeller

Hidrojellerin aksine organojellerde sıvı faz olarak apolar organik bir çözücü bulunmaktadır [33]. Diğer bir deyişle organojeller apolar (organik) bir faza sahip katı veya yarı katı sistemlerdir [34].

Şekil 2.3'te organojellerin çözücü, jelleşme ajanı ve moleküller arası etkileşimlerinin doğasına dayalı olarak, çeşitli sınıflandırmalarını derleyen bir akış şeması verilmiştir. Jel bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal etkileşimleri, üç boyutlu bir matrisin oluşmasından sorumludur. Düşük moleküler ağırlıklı (DMA) jelleşme ajanlarının fiziksel etkileşimi sonucunda çözücüyü immobilize hale getiren ağ yapıları oluşmaktadır [36]. Bununla birlikte, esas olarak ikincil etkileşimlere (fiziksel bağlar) göre kimyasal olarak daha kuvvetli olan kovalent bağlar (birincil kuvvetler) tarafından oluşturulan kimyasal jeller ile karşılaştırıldığında fiziksel jeller daha az kararlıdır. Fiziksel jelleri önemli kılan özelliği geri dönüştürülebilir bir yapıya sahip olmalarıdır ve bu özellik kimyasal jellerde bulunmaz [25].



Şekil 2.3: Organojellerin sınıflandırılması [35]. (A. Vintiloiu, J. C. Leroux, “Organogels and their use in drug delivery” J. Controll. Release, 125, 179-192, 2007 yayınından uyarlanmıştır.)

DMA jelleşme ajanları, solventi hareketsiz kılacak kadar uzun ve fiziksel etkileşimlerle bağlı olan ağ yapıları oluştururlar. Ayrıca DMA organojelleri oluşturuldukları organojel tipine göre ayırt edilebilir: katı (güçlü) veya sıvı (zayıf) fiber ağlar. Bu ayırım agregatların kinetik özelliklerinin bir sonucudur [36].

Polimerlerden oluşan organojeller geleneksel olarak daha yaygın olarak bilinir. Süt proteinleri, aljinat, karagenan ve nişastalardan oluşan jeller gibi birçok örnek yaygın olarak bilinmekte ve çalışılmaktadır [37-40]. Aynı derecede, jelleşme ajanının kimyasal özelliklerine bağlı olarak alkol veya hekzan gibi organik çözücülerden veya yağlardan oluşan organojellerde önemli yer tutmaktadırlar [41]. Bu tip sistemler endüstrinin çeşitli sektörlerinde çok sayıda uygulamaya sahiptir ve organojellerin uygulama alanları oldukça geniştir. Hughes ve arkadaşları tarafından belirtildiği üzere organojeller, nanoyapı matrisi sentezi ve biyosensörler gibi farklı endüstriyel

segmentlerde kullanılmıştır. Son yıllarda organojeller için öne çıkan uygulamalar arasında petrol ve motor atıklarının bertaraf edilmesi bu sayede petrol sızıntılarının geri kazanımı yer almaktadır [42]. Bu tez çalışmasında özellikleri incelenen butil kauçuk esaslı organojellerin de petrol ve petrol türevlerinin ve aynı zamanda PAH'ların deniz suyundan arındırılması için kullanımına uygun olduğu daha önce yapılan çalışmalardan bilinmektedir [20].

2.4. Makro Gözenekli Jeller

Günümüzde polimerik jeller sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle birçok kullanım alanına sahiptirler. Örneğin; hidrojellerin yüksek su emme kapasitesi, dışardan gelen uyarılara bağlı olarak hacim değiştirebilme yetenekleri ve biyolojik sistemlere benzerlikleri sebebiyle ilaç salım sistemleri, yapay organ üretimi, biyoteknoloji gibi alanlarda geniş çapta kullanılmaktadırlar. Buna rağmen geleneksel hidrojellerin uygulama alanlarını kısıtlayan bazı dezavantajları vardır: bunlardan bir tanesi dışardan gelen uyarılara hızlı cevap verememeleri, yani hacim değişikliğinin yavaş olması, diğeri ise mekanik özelliklerinin zayıf olmasıdır [8,10,43].

Hidrojellerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve dışardan gelen uyarılara hızlı cevap verebilmeleri yönünde birçok çalışma yapılmıştır. Jellerin dışarıdan gelen uyarılara bağlı olarak hacim değişikliğinin hızlandırılması yönünde yapılan çalışmalara örnek olarak jel boyutlarının küçültülmesi [8], jel yüzeyine doğrusal zincirlerin bağlanması [9,43,44] ve makro gözenekli jellerin tasarımı [10,45] gibi yöntemleri göstermek mümkündür. Jellerin mekanik dayanıklılığını artırmak için ise topolojik jeller [46], nanokompozit jeller [13], çift ağ yapılı jeller [47] ve kriyojeller [14] gibi teknikler geliştirilmiştir.

Makro gözenekli bir jelin üretilmesi için kullanılan yöntemlerden bir tanesi faz ayırım tekniğidir. Bu teknik genelde mekanik dayanımı düşük jellerin üretimine neden olmaktadır. Diğer teknik ise kriyojelleşme tekniğidir ve bu yöntem sayesinde mekanik dayanımı yüksek makro gözenekli jeller üretilebilmektedir.

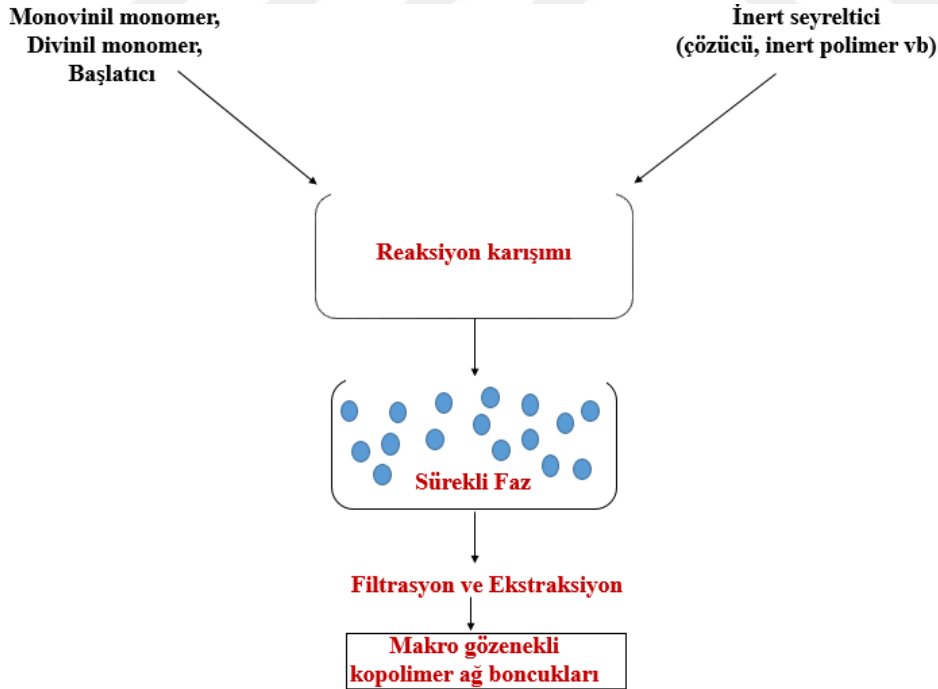
2.4.1. Faz ayırımı yöntemi ile sentezlenen makro gözenekli jeller

Çapraz bağlanmış polimerlerdeki heterojen (makro gözenekli) yapıların oluşum koşulları, uzun yıllar boyunca araştırma konusu olmuştur. Makro gözenekli çapraz bağlanmış polimerler, birçok ayırma işlemi için etkili malzemelerdir ve bu nedenle

iyon değiştirici reçineler ve spesifik emici maddeler olarak yaygın şekilde kullanılırlar [10].

1950’lerin sonlarına doğru ilk defa kurutulmuş halde gözenekli yapıya sahip çapraz bağlanmış polistirenlerin elde edilmesi için yeni bir yöntem keşfedilmiştir. Bu teknikle makro gözenekli jeller inert bir seyreltici varlığında vinil ve divinil monomerlerin serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile hazırlanmış, polimerizasyondan sonra seyrelticinin uzaklaştırılması sonucu yüksek mekanik stabiliteye sahip çapraz bağlanmış gözenekli polimer ağlarının oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla reaksiyon esnasında inert bir seyrelticinin kullanılması gözenekli yapının oluşumunu sağlamaktadır. Bu şekilde elde edilen malzemelerin elektron mikroskop analizlerinden polimerin yapısında büyük ölçekte gözeneklerin oluştuğu görülmüş ve bu malzemeler “makro gözenekli” malzemeler olarak adlandırılmışlardır [10,48].

Makro gözenekli yapıda polimer ağlarının hazırlanması için süspansiyon polimerizasyon tekniği kullanılır. Bu yöntemle elde edilen polimer ağ yapıları 0.1 ile 1.5 mm aralığında değişen çaplarda boncuklardan oluşmaktadır. Sentez prosedürü şematik olarak şekil 2.4’te verilmiştir.



şekil 2.4: Makro gözenekli kopolimer boncukları üretmek için kullanılan süspansiyon polimerizasyon tekniğinin şematik gösterimi [10]. (O. Okay, “Macroporous Copolymer Networks” Prog. Polym. Sci., 25, 711-779, 2000 yayınından uyarlanmıştır.)

İlk olarak, serbest radikal başlatıcı içeren monovinil-divinil monomer karışımı bir inert seyreltici ile karıştırılır. İnert seyreltici monomer karışımında çözülebilir, ancak sürekli fazda çözünmez olmalıdır.

Reaksiyon karışımı sürekli faza karıştırılarak eklenir, böylece sürekli faz içindeki damlacıklar formunda dağıtılır. Monomer-seyreltici damlacıklarda meydana gelen kopolimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları, camsı veya opak bir görünüme sahip granüllerin oluşumuna yol açar. Daha sonra, granüller iyi bir çözücünde bekletilerek reaksiyona girmeyen polimer ve seyrelticiden arındırılır.

Faz ayrımı yöntemi ile üretilen gözenekli malzemeler üç farklı boyutta gözenekten oluşurlar. Gözenek çaplarına göre mikro veya makro gözeneklerin IUPAC tanımları aşağıda verilmiştir:

- a. Mikro gözenekler: 20 Å'a kadar çapa sahip gözenekler.
- b. Mezo-gözenekler: 20-500 Å aralığında çapa sahip gözenekler.
- c. Makro gözenekler: 500 Å'dan büyük çapa sahip gözenekler.

Makro gözenekli yapıda malzemelerin elde edilmesinde faz ayrımı yönteminin kullanılmasının iki ana dezavantajı vardır. Bunlardan biri yüksek miktarda çapraz bağlayıcı kullanımı gereksinimidir ki bu durum malzemelerin düşük şişme oranlarına sahip olmasına neden olur. Diğeri ise çeşitli boyutlardaki gözeneklerin varlığı nedeniyle, bu malzemelerin geniş ve kontrol edilemeyen bir gözenek dağılımına sahip olmasıdır [10].

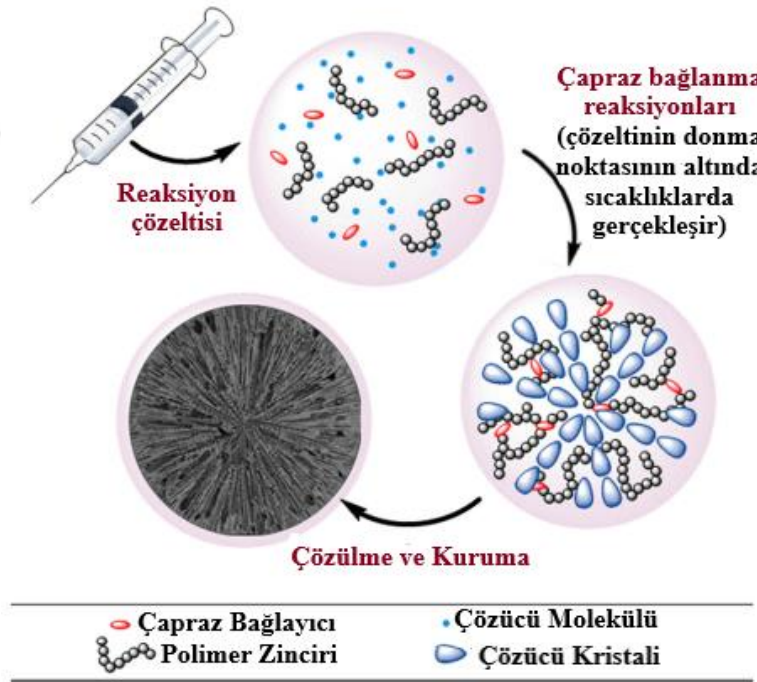
2.4.2. Kriyojelleşme tekniği ile elde edilen makro gözenekli jeller

Makro gözenekli jel elde etmek için kullanılan bir diğer yöntem ise kriyojelleşme tekniğidir. Bu yöntemle üretilen jeller makro gözenekli yapıdadır ve yüksek mekanik dayanıklılık ile dışarıdan gelen uyarılara hızlı tepki oranına sahiptirler. Literatürde “kriyojel” terimi ilk defa 1984 yılında Lozinski tarafından donmuş ortamlarda oluşan polimerik jelleri adlandırmak için kullanılmıştır. “Kriyo” kelimesi Yunanca'dan dilimize geçmiştir ve “donmuş” veya “buz” anlamına gelmektedir [14].

Kriyojelleşme yönteminde çapraz bağlanma reaksiyonları donmuş reaksiyon sisteminin donmamış bölgelerinde gerçekleşmektedir [49]. Şekil 2.5'de kriyotropik jelleşmenin aşamalarını gösteren şema verilmiştir. Kriyojelleşme yöntemi esas olarak deniz buzunun deniz suyundan daha az tuzlu olması prensibine dayanmaktadır.

Bunun sebebi, çözücünün kristalleşmesi esnasında çözücüde çözünmüş maddeler kristallerden dışlanarak donmamış bölgelerde toplanmaktadır. Artan çözünen madde konsantrasyonu bu bölgelerin donmasını da güçleştirir. Reaksiyon sisteminin donmamış bölgelerindeki monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması çok düşük sıcaklıklarda bile reaksiyonların yüksek verimle gerçekleşmesini sağlar. Bu olay “kriyokonsantrasyon” olarak bilinmektedir [14].

Kriyojelleşme reaksiyonlarının en önemli avantajlarından biri olan kriyokonsantrasyon özelliği sayesinde düşük konsantrasyonlarda monomer ve çapraz bağlayıcı kullanılarak bile kriyojel sentezlenebilmektedir. Örneğin Ceylan ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada butil kauçuk (BK) esaslı kriyojel sentezi için BK konsantrasyonu %5 (ağ/hac) olmasına rağmen çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştiği donmamış bölgelerdeki BK konsantrasyonunun %36 (ağ/hac) olduğu belirlenmiştir [18].



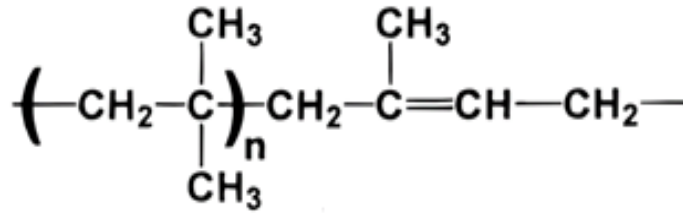
Şekil 2.5: Reaksiyon çözeltisinden makro gözenekli polimere kadar bir kriyojel oluşumunun şematik gösterimi [49]. (Karakütük ve ark. “Porous rubber cryogels: effect of the gel preparation temperature” Polym. Bull., 71, 1983-1999, 2014 yayınından uyarlanmıştır.)

Reaksiyon sisteminin donma noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen kriyojelleşme reaksiyonlarında çözücü moleküllerinin donarak oluşturdukları

kristaller (Şekil 2.5) kalıp görevi görür ve reaksiyonların tamamlanması ve sistemin eritilmesinin ardından makro gözenekli yapıda malzemelerin oluşumu sağlanır [49]. Bu yöntemle elde edilen jellerin geleneksel hidrojellerle karşılaştırıldıklarında yüksek mekanik dayanıklılığa sahip oldukları görülmüştür. Bunun temel sebebi jelleşme esnasında çapraz bağlanma bölgelerinde artan polimer konsatrasyonu sonucu elde edilen jellerin gözenek duvarlarının daha kalın ve dayanıklı olmasıdır. Kriyojeller tamamen sıkıştırılmalarına rağmen parçalanmaz ve çözücünün tekrardan eklenmesi ile eski haline dönebilirler. Ayrıca birbirine içten bağlantılı gözenek yapısı sayesinde gözeneksiz jellerden farklı olarak kriyojellerde difüzyon yerine konveksiyonun gerçekleşir ve böylelikle yüksek tepki oranına sahip olurlar [18].

2.5. Butil Kauçuğun Vulkanizasyonu

Poliizobutilen olarak da bilinen BK, molce yaklaşık % 0.5-3 oranında izopren birimleri içeren poliizobutilen zincirlerinden oluşan sentetik bir kauçuk türüdür [50]. Butil kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir [18].

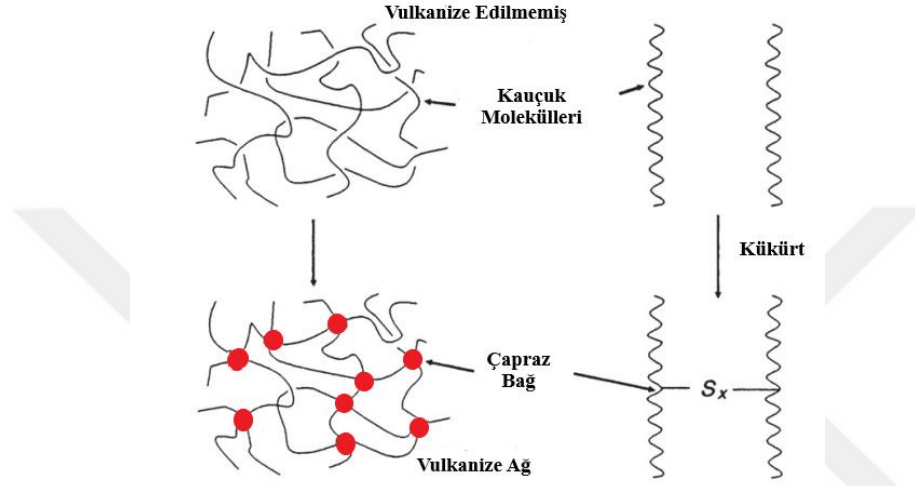


Şekil 2.6: Butil kauçuğun kimyasal yapısı [18].

Butil kauçuk lastik borular, kablo yalıtımı, otomotiv parçaları, koruyucu giysiler ve gaz maskeleri gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Vulkanize edilmemiş kauçuk genellikle güçlü değildir; deformasyondan sonra orijinal şekline geri dönemez ve çok yapışkandır. Bu nedenle vulkanizasyon prosesi araba lastikleri gibi mekanik dayanımın önemli olduğu alanlarda oldukça gereklidir.

Vulkanizasyon, 1844 yılında Charles Goodyear tarafından icat edilmiş kauçuğun çapraz bağlanma reaksiyonudur. Bu prosedür yüksek sıcaklıkta kauçuğa sülfür eklenmesi ile yapılmaktadır. 1846 yılında ise Aleksander Parkes tarafından kauçuğun düşük sıcaklıklarda da kükürt banyosu veya buharı ile muamelesiyle vulkanize olacağı gösterilmiştir [51].

Vulkanizasyon sonucunda çapraz bağlı bir yapı oluşur; esneklik artar ve plastisite azalır. Şekil 2.7’de kauçuk vulkanizasyonunun şematik gösterimi verilmiştir. Doğal kauçuktan farklı olarak düşük izopren (doymamış grup) içeriği sebebiyle butil kauçuğun vulkanizasyonu daha zor gerçekleşir. Mümkün olan en iyi özelliklere sahip butil kauçuk ürünleri elde etmek için en uygun vulkanizasyon koşulları ve yardımcı maddeler kombinasyonunun kullanılması gerekmektedir [52].



Şekil 2.7: Kauçuk vulkanizasyonunun şematik gösterimi [51]. (A.Y. Coran, “Vulcanization”, The Science and Technology of Rubber, 4. Baskı, 2013, s 337-381 yayınından uyarlanmıştır.)

2.5.1. Butil kauçuğun katı halde vulkanizasyonu

Katı halde BK vulkanizasyonu en yaygın olarak uygulanan yöntemlerdendir ve uzun yıllar boyunca araştırmaların odak noktası olmuştur. Yaygın olarak kükürt, fenolik bileşikler ve nitrozo bileşiklerinin kullanımı ile gerçekleştirilen vulkanizasyon reaksiyonları bilinmektedir [53].

Doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonunun hızlandırıcılar olmadan 140°C’de 5 saatte gerçekleştiği bilinmektedir. Çinko oksit ilavesi reaksiyon süresini 3 saate, hızlandırıcıların kullanımı ise 1-3 dakikaya düşürebilmektedir. Doğal kauçuktan farklı olarak BK vulkanizasyonu daha zor gerçekleşmektedir. BK’nın düşük izopren içeriği sebebiyle kükürt ile vulkanizasyon organik hızlandırıcıların varlığında gerçekleşir. Hızlandırıcı kullanılmadan gerçekleştirilen vulkanizasyon reaksiyonlarına ticari açıdan fazla ilgi gösterilmese de, bu prosesin kimyası birçok çalışma ve araştırmanın konusu olmuştur [51].

Doğal kauçuk, stiren butadien kauçuk (SBR) ve BK vulkanizasyonu için kullanılan bir diğer yöntem ise fenolik birleşiklerin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardır. İlk defa 1944 senesinde Van der Meer tarafından yapılan araştırmada fenol-formaldehit kondensatlarının vulkanize edici etkisi incelenmiştir [54]. Nitrozo bileşiklerin varlığında gerçekleştirilen vulkanizasyon reaksiyonlarının ise en bilineni p-benzokinon dioksim bileşiğinin kullanıldığı reaksiyonlardır. p-benzokinon dioksim, radikal etkilerinden dolayı birçok kauçuk türü üzerinde bir çapraz bağlama etkisine sahiptir. Bu madde BK için de vulkanizasyon ajanı olarak en iyi bilinen ve en kullanışlı olanıdır. Bu yöntemle vulkanize edilen BK'un, kükürt ile vulkanize edilenlere kıyasla daha iyi ısı direncine sahip olduğu bilinmektedir.

Elastomer vulkanizasyonunda kullanılan bir diğer yöntem de organik peroksitlerin kullanımıdır. Peroksitler etilen-propilen kauçuk (EPR), etilen-vinil asetat kopolimerleri (EAM) ve silikon kauçuğunun vulkanizasyonu için kullanılırlar. Genel olarak, polimerin peroksit maruz kalması durumunda çapraz bağlanma yerine zincirin kırılma eğilimi nedeniyle peroksitler butil kauçuğun (BK) vulkanizasyonu için uygun değildir [51].

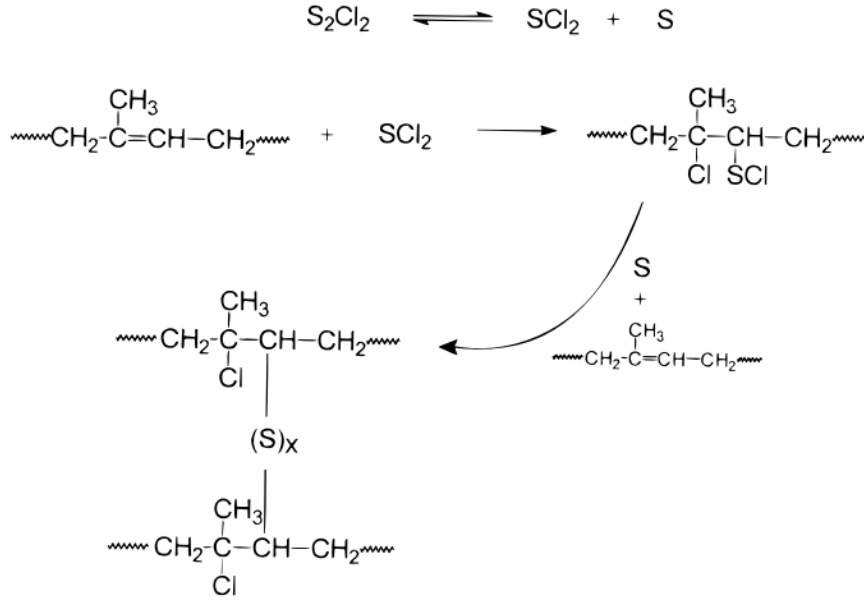
2.5.2. Butil kauçuğun çözelti içinde vulkanizasyonu

Butil kauçuğun çözelti içinde vulkanizasyonu ilk defa 2000 senesinde yapılmıştır. Okay ve ark. tarafından yapılan çalışmada organik çözücüde butil kauçuğun S_2Cl_2 ile çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Burada çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan S_2Cl_2 oda sıcaklığında sıvı halde olan ve organik çözücülerde çözülebilen bir maddedir. Çözücü olarak toluen kullanılarak yapılan çözelti ve süspansiyon reaksiyonları sonucunda çubuk ve boncuk şeklinde çapraz bağlı BK esaslı malzemeler sentezlenebilmiştir.

Şekil 2.8'de BK ve S_2Cl_2 arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonunun mekanizması verilmiştir [17].

Reaksiyon esnasında S_2Cl_2 , butil kauçuğun (BK) iç vinil gruplarına saldırarak polimer zincirinin üzerinde etkili çapraz bağlanma noktaları oluşur. Daha sonra bu noktalar üzerinden bir diğer BK zincirinin iç vinil grupları bağlanarak çapraz bağlı BK sentezlenmiş olur [17]. Daha önce İTÜ Polimerik Jeller Laboratuvarında yapılan tez çalışmasında, kriyojelleşme yöntemi uygulanarak BK esaslı kriyojeller elde edilmiş olup, bu jellerin mekanik olarak dayanıklı olduğu, uyarılara hızlı cevap verebildiği, ve makro gözenekli yapıda oldukları ortaya konmuştur [18]. Elde edilen kriyojellerin

hidrofobik ve yeniden kullanılabilir özellikte malzemeler olmaları, onların deniz sularından sızıntı petrol türevlerinin ve PAH'ların arındırılması için uygun olabilecekleri gösterilmiştir [20].



Şekil 2.8: Butil kauçuk ve kükürt monoklorürün çapraz bağlanma reaksiyonu [17].
 (Okay ve ark., “Solution cross-linked poly(isobutylene) gels: synthesis and swelling behavior”, *Macromolecules*, 4822-4827, 2000 yayınından alınmıştır.)

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Butil kauçuk esaslı kriyojellerin sentezlenmesinde ve karakterizasyonunda kullanılan kimyasallar özellikleri ile birlikte aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Butil kauçuk (BK-1675N)

Kriyojel sentezlerinde izopren içeriği molce % 1,4-1,8 ve Mooney viskozitesi 51 ± 5 aralığında olan SIBUR Togliatti LLC'den temin edilen butil kauçuk (BK) kullanılmıştır.

3.1.1. Kükürt monoklorür (S_2Cl_2)

Kriyojelleşme reaksiyonlarında çapraz bağlayıcı olarak S_2Cl_2 (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Organik çözücüler: BK esaslı kriyojellerin sentezinde çözücü olarak sikloheksan kullanılmıştır. Sentez sonrası kriyojellerin şişme ve büzülme testlerinde ise sırası ile toluen ve metanol kullanılmıştır. Ayrıca kriyojellerinin sentezlerinden önce kauçuk safsızlıklarından uzaklaştırılması için önce toluende çözülmüş; ardından metanolde çöktürülmüştür.

3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan alet ve cihazlar özellikleriyle beraber aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Hassas Terazî

Sentezlerde kullanılan butil kauçuğun tartımları ile sentez sonrası kriyojellerin şişmiş ve kuru durumdaki tartımları için Sartorius model elektronik terazi kullanılmıştır. Bu terazi 205 g ağırlık kapasitesine ve 0.1 mg duyarlılığa sahiptir.

3.2.2. Vakumlu Desikatör

Toluende çözölüp metanolde çöktürölerek safsızlıklarından arındırılan BK ve sentez sonrası BK kriyojellerinin kurutma işlemleri vakumlu desikatörde yapılmıştır.

3.2.3. Plastik Şırınga

Çapraz bağlanma reaksiyonları iç çapı 16 mm olan 10 mL'lik tek kullanımlık plastik şırıngalar içerisinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Derin Dondurucu

Kriyojelasyon işlemleri sıcaklığı ayarlanabilir derin dondurucuda gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentez sıcaklıkları -18°C ve -2°C olarak belirlenmiştir.

3.2.5. Elektronik Kumpas

Sentezlenen silindirik kriyojel örneklerinin çaplarını ölçmek için Mitutoyo marka elektronik kumpas kullanılmıştır. Bu kumpasın ölçüm aralığı 0-150 mm'dir.

3.2.6. Mekanik Test Cihazı

Kriyojellerin mekanik özelliklerini belirlemek için yapılan çekme testleri Zwick-Roell Z 0.05 marka mekanik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Jellerin morfolojik analizi için Jeol JSM 6335F Field Emission marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kriyotropik şartlarda sistemdeki donmamış bölge kesrinin belirlenebilmesi için Perkin-Elmer Diamond marka DSC cihazı kullanılmıştır.

3.3. Butil Kauçuk (BK) Kriyojellerinin Sentezi

Bu çalışmada butil kauçuk esaslı kriyojeller sentezlenmiş ve kriyojellerin çeşitli yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. Sentez işlemlerinden önce butil kauçuk safsızlıklarından arındırılmak için toluende çözölüp, ardından metanolde çöktürölümüş ve çökelek vakum altında kurutulmuştur. Kriyojel sentezi için, farklı miktarlarda temizlenmiş ve kurutulmuş butil kauçuk (5-20 g) 100 mL sikloheksanda bir gece

boyunca çözülmüştür. Daha sonra, S_2Cl_2 farklı BK konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltilere farklı oranlarda eklenmiş ve çözelti homojen olana kadar karıştırılmıştır. Homojen reaksiyon çözeltisi iç çapı 16 mm olan 10 mL'lik plastik şırıngalara çekilmiş ve kriyojelasyonun gerçekleşmesi için şırıngalar buzdolabında 3 gün süresince bekletilmiştir. Mekanik testler için ise kriyojeller ince bir bez şeklinde sentezlenebilmeleri için iç çapı 10 mm olan cam petri kapları kullanılmıştır. Hazırlanan reaksiyon çözeltileri petri kaplarına dökülmüş; kriyojelleşme işleminin ardından kuru durumdaki kalınlığı yaklaşık 0.5-1.5 mm aralığında olan bez şeklinde BK kriyojelleri sentezlenmiştir.

Kriyojelasyon işleminden sonra jeller oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra şırıngalar ve petri kaplarından çıkartılmış ve bir hafta boyunca toluende bekletilmiştir. Bu süreç boyunca toluen her gün yenilenmiştir. Toluenden çıkarılan kriyojeller, kurutulmadan önce metanolde üç gün süresince bekletilmiştir. Bu sayede kriyojelasyon aşamasında reaksiyona girmeyen bileşenler uzaklaştırılmıştır. Metanolde büzülme dengesine ulaştırılan kriyojeller metanolden çıkartılıp oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur.

Hazırlanan BK çözeltilerindeki BK ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

a) Butil kauçuk konsantrasyonu C_{BK} :

$$C_{BK} = \frac{\text{butil kauçuğun kütlesi(gram)}}{\text{sikloheksanın hacmi(mL)}} \times 10^2 \quad (3.1)$$

b) Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu % S_2Cl_2 :

$$\% S_2Cl_2 = \frac{S_2Cl_2' \text{nin hacmi (mL)}}{\text{butil kauçuk kütlesi (gram)}} \times 10^2 \quad (3.2)$$

Çalışmada özellikleri incelen kriyojel örnekleri 3 farklı koşulda sentezlenmiştir. İlk aşamada bağımsız değişken olarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonu seçilmiştir. Sentez sıcaklığı -18°C , C_{BK} ise %5 (ağ/hac) olarak sabit tutulmuş, S_2Cl_2 oranı % 12-20 (hac/ağ) aralığında değiştirilerek BK kriyojelleri üretilmiştir. İkinci aşamada bağımsız değişken olarak butil kauçuk konsantrasyonu (C_{BK}) seçilmiş ve $C_{BK} = \% 5$ -

20 (ağ/hac) aralığında dört farklı BK konsantrasyonunda kriyojeller sentezlenmiştir. Bu aşamada S_2Cl_2 konsantrasyonu %12 (hac/ağ), sentez sıcaklığı ise $-18^{\circ}C$ olarak sabit tutulmuştur. Üçüncü ve son aşamada ise kriyojeller $-2^{\circ}C$ sıcaklıkta sentezlenmiştir. Bu aşamada çapraz bağlayıcı konsantrasyonu %12 (hac/ağ) olarak sabit tutulmuştur. Butil kauçuk konsantrasyonu ise %5-20 (ağ/hac) aralığında değiştirilerek sentez sıcaklığı ile C_{BK} 'nın da kriyojellerin özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.1: Çeşitli reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen üç kriyojelasyon deneyi.

Aşama	C_{BK} (% ağ/hac)	T_s ($^{\circ}C$)	S_2Cl_2 (% hac/ağ)
1	5	-18	12-20
2	5-20	-18	12
3	5-20	-2	12

4. BUTİL KAÜÇUK KRİYOJELLERİN KAREKTERİZASYONU

4.1. Şişme Testleri

Butil kauçuk (BK) esaslı kriyojellerin şişme davranışları hem gravimetrik hem de volumetrik olarak incelenmiştir. Sentez sonrasında şırıngalardan çıkartılan kriyojeller yaklaşık 10 mm uzunluğunda kesilmiş, sentez sonrası ağırlıkları (m_0) ve sentez sonrası çapları (D_0) ölçüldükten sonra toluene atılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: a) Şırıngadan çıkartılıp 10 mm uzunluğunda kesilen kriyojel;

b) kriyojelin şişme dengesine ulaşması için toluene aktarılması.

Kriyojeller bir hafta boyunca toluende bekletilmiş ve bu süreç içerisinde toluen her gün yenilenmiştir. Şişme dengesine ulaşan kriyojellerin şişmiş durumdaki ağırlıkları ($m_{\text{şişmiş}}$) ve çapları ($D_{\text{şişmiş}}$) ölçülmüştür. Ardından kriyojeller metanole aktarılarak büzülme dengesine ulaştırılmıştır. Bu süreç içerisinde de metanol sık sık yenilenmiş; büzülme dengesine ulaşan kriyojellerin kütlesi (m_M) ve çapı ölçülerek kurutulmaları için oda sıcaklığında vakumlu desikatöre alınmıştır. Son olarak kuru durumdaki kriyojellerin de ağırlıkları (m_{kuru}) ve çapları (D_{kuru}) ölçülmüş ve kriyojellerin sentez sonrası ve kuru duruma göre şişme davranışları belirlenmiştir. Sırası ile kuru duruma göre ve sentez sonrası duruma göre hacimce şişme oranları

$$q_v = \left(\frac{D_{\text{şişmiş}}}{D_{\text{kuru}}} \right)^3 \quad (4.1)$$

$$V_{\text{rel}} = \left(\frac{D_{\text{şişmiş}}}{D_0} \right)^3 \quad (4.2)$$

eşitlikleri ile hesaplanmıştır.

Ağırlıkça şişme oranları ise kuru ve sentez sonrası duruma göre sırası ile aşağıdaki denklemlerle belirlenmiştir.

$$q_w = \frac{m_{\text{şişmiş}}}{m_{\text{kuru}}} \quad (4.3)$$

$$m_{rel} = \frac{m_{\text{şişmiş}}}{m_o} \quad (4.4)$$

Ağırlıkça (q_w) ve hacimce şişme oranları (q_v) gözenekli bir jelin içyapısı hakkında bilgi sağlamaktadır. Şöyle ki; ağırlıkça şişme oranı (q_w) kriyojelin hem polimer bölgesi hem de gözeneklerdeki çözücü miktarı ile alakalı iken; hacimce şişme oranı (q_v) sadece gözeneklere giren çözücü ile ilgilidir. Diğer bir deyişle gözenekli bir malzeme iyi bir çözücüde şiştiği zaman gözeneklerine giren çözücü o malzemenin ağırlığını artırmakta ancak hacmini fazla değiştirmemektedir. Bu sebepten dolayı gözenekli malzemelerde bu iki değer arasında gözle görülür bir fark vardır. Aradaki fark ne kadar büyük ise malzemenin gözeneklerine giren çözücü miktarı ve dolayısıyla gözenek hacminin o kadar büyük olduğu söylenebilir. Kriyojellerin şişmiş durumdaki toplam gözenekliliği (% P) q_w ve q_v değerleri kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır [10].

$$\%P = \left(1 - \frac{q_v}{1 + (q_w - 1) \times \frac{d_2}{d_1}}\right) \times 10^2 \quad (4.5)$$

Toplam gözenek hacmi (V_p) ise kriyojellerin metanolde bekletilmesinin ardından belirlenmiştir. Metanol BK kriyojelleri için kötü bir çözücü olduğundan sadece kriyojellerin gözeneklerine nüfus eder, polimer bölgesi tarafından emilemez [17]. Dolayısı ile bir gram kuru polimer başına düşen gözenek hacmi anlamına gelen gözenek hacmi V_p , aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir

$$V_p = (m_M - m_{kuru}) / (d_M \times m_{kuru}) \quad (4.6)$$

Burada, m_{kuru} ve m_M sırasıyla örneğin kuru durumdaki ve metanolde büzülme dengesine geldikten sonraki kütlesi, d_M ise metanolün yoğunluğudur ($d_M = 0,792$ g/mL).

Bir gram butil kauçuktan elde edilen çapraz bağlı (çözünmez) polimer miktarı olarak tanımlanan jel kesri (W_g) ise

$$W_g = \frac{m_{kuru}}{m_o C_{BK} / 100} \quad (4.7)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Eşitlikteki m_{kuru} ve m_0 sırasıyla kuru durumdaki ve sentez sonrası kriyojellerin ağırlıkları, C_{BK} ise butil kauçuk konsantrasyonudur.

4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Butil kauçuk çözeltilerindeki kriyotropik şartlarda donmadan kalan sikloheksan yüzdesi DSC ölçümleri yardımıyla hesaplanmıştır. Çeşitli BK konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler DSC'nin alüminyum numune kabına (pan) yaklaşık 30-40 mg olacak şekilde konulmuştur. Numune kapları mühürlenip kapatıldıktan sonra ağırlıkları tartılmış ve 48 saat boyunca -18°C 'de dondurulmuştur. Alüminyum kaplar iki gün sonunda derin dondurucudan çıkartılmış ve DSC cihazının numune haznesinde iki saat daha -18°C 'de bekletilmiştir. Bunun sebebi donmuş çözeltilerin derin dondurucudan çıkarılıp DSC'de ölçüm başlayana kadar geçen sürede erimiş bölgeleri varsa, bu bölgelerin yeniden donmasını sağlamaktır.

DSC ölçümü, $1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ tarama hızında -18°C 'den 20°C 'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır. Erime pikinin altında kalan alan hesabı ile donmuş çözeltilerin erime entalpisi (ΔH_{er}) bulunmuştur. Çözeltilerdeki donmamış sikloheksan yüzdesi ($f_{sikloheksan}$) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$f_{sikloheksan} = \left(1 - \frac{\Delta H_{\zeta} \times M_w}{\Delta H_{er} \times m_{sikloheksan}} \right) \times 100 \quad (4.8)$$

Eşitlikteki, $m_{sikloheksan}$ numune kabındaki sikloheksanın kütlesidir. Numune kabında ne kadar sikloheksan olduğu ise şu şekilde belirlenmiştir: DSC ölçümü öncesinde, donmuş çözeltiyi içeren ve DSC'ye yerleştirilecek olan numune kabı, kapatılarak kütlesi ölçülmüştür (m_1). DSC analizinden sonra ise bu numune kabında bulunan sikloheksanın buharlaşabilmesi için numune kabı delinmiş ve kap 80°C 'de etüvde sabit ağırlığa (m_2) ulaşana kadar bekletilmiştir. Dolayısı ile $m_{sikloheksan} = m_1 - m_2$ farkından belirlenmiştir. Denklemdaki ΔH_{er} saf sikloheksanın erime entalpisi olup değeri 2.68 kJ/mol 'dür. ΔH_{ζ} farklı BK konsantrasyonlarında hazırlanan donmuş çözeltilerin DSC analizi ile belirlenen erime entalpileri, M_w ise sikloheksanın molekül ağırlığıdır (84.16 g/mol).

Kriyokonsantrasyon etkisinden dolayı kriyojelleşme sırasındaki butil kauçuk konsantrasyonu nominal BK konsantrasyonundan (C_{BK}) farklıdır. Bunun sebebi,

sistem dondukça sikloheksanda çözünmüş olan butil kauçuk ve diğer reaktiflerin sikloheksandan atılarak donmamış mikro bölgelerde derişik olmasıdır. Bu durum kriyojelleşme reaksiyonlarının çok düşük sıcaklıklarda bile etkili bir şekilde gerçekleşmesinin asıl nedenidir. Dolayısı ile donmamış bölgelerdeki kauçuk konsantrasyonu önemli bir şekilde artmaktadır ve bu değer kriyojeller için önemli bir parametre haline gelmektedir. Donmamış bölgelerdeki kauçuk konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Donmamış bölgedeki BK konsantrasyon} = \frac{100 \times C_{BK}}{f_{sikloheksan}} \quad (4.9)$$

Denklemden $f_{sikloheksan}$ reaksiyon sistemindeki donmamış bölge yüzdesi, C_{BK} ise çözeltilerin nominal BK konsantrasyonudur.

4.3. Mekanik Ölçümler

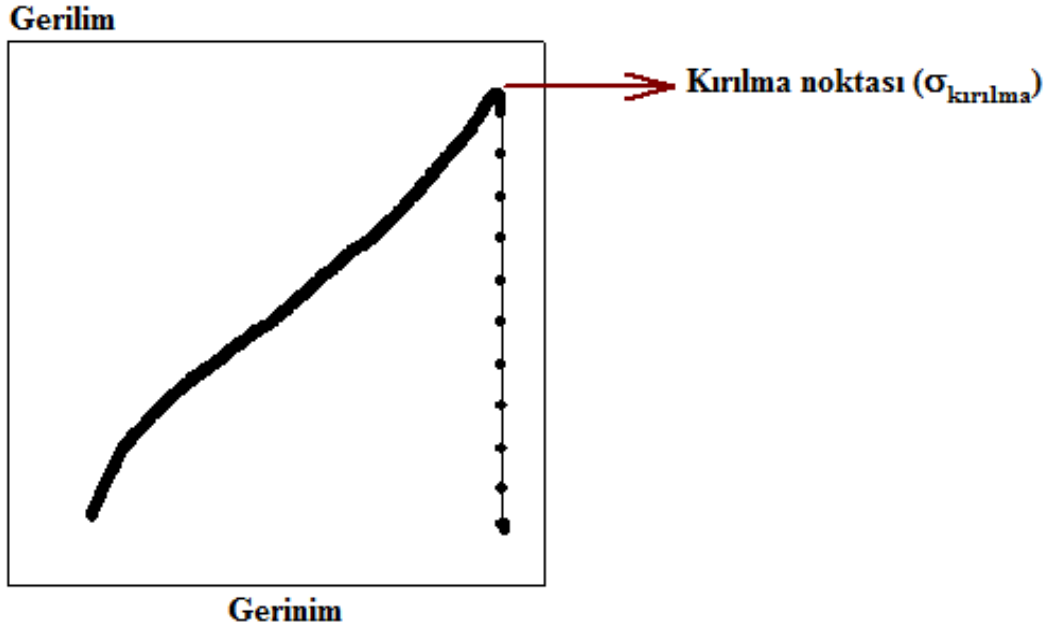
Kriyojellerin tek eksenli çekme ölçümleri Zwick-Roell Z 0.05 mekanik test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Tek eksenli çekme testleri kuru durumda ve 10 mm uzunluğunda jel örneklerine 500 N'luk yük hücresi kullanılarak, $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Testler sırasında çekme hızı 50 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Çekme testleri sonucunda elde edilen gerilim-gerinim grafikleri incelenerek örneklerin mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Test esnasında örneği deforme etmek için gerekli kuvvetin, örneğin başlangıç kesit alanına olan oranından hesaplanan nominal gerilim (σ_{nom}) aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir

$$\sigma_{nom} = \frac{F}{A_0} \quad (4.10)$$

Gerinim ise λ ile ifade edilmiş olup, malzemenin deformasyon sonrasındaki uzunluğunun malzemenin başlangıç uzunluğuna olan oranına eşittir. Bu değer çekme testleri için $\lambda = \varepsilon/100+1$ şeklinde ifade edilebilir. Denklemden ε , gerinimin bir diğer ifadesi olup çekme testlerinde örneklerin yüzde uzamasına karşılık gelmektedir. Malzemenin deformasyon sırasında kopma anına dek absorbe ettiği toplam enerji miktarını ifade eden tokluk (W), gerilim-gerinim grafiklerinin altında kalan alandan hesaplanmıştır. Gerilim-gerinim grafiklerindeki %5-%10 deformasyon oranı arası eğimden Young modülü (E) hesaplanmıştır.

Çekme testleri sonucu elde edilen tipik bir gerilim-gerinim grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Grafikte gözlenen tepe noktası, malzemenin kırılma anındaki gerilim değerini göstermekte olup $\sigma_{kırılma}$ ile ifade edilmektedir.



Şekil 4.2: Butil kauçuk kriyojelleri için tipik gerilim-gerinim grafiği.

4.4. Kriyojellerin Sürekli Ekstraksiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Kriyojellerin sürekli ekstraksiyon kapasitesi ve aynı zamanda tekrar kullanılabilirlik özelliklerinin incelenmesi aynı kriyojel örneğinin peşpeşe tekrarlanan emme-sıkma döngülerine tabi tutulmasıyla belirlenmiştir. Bu amaçla 0.8 mm çaplı ve kuru durumda yaklaşık 0.3-0.10 g ağırlığındaki kriyojel örnekleri önce 5 dakika boyunca 100 mL toluen içine aktarılmıştır. Şişmiş ve denge haline gelmiş örneğin tartılmasından sonra örnek sıkıştırılmış ve bu sayede örnek tarafından emilen toluen dışarı atılmıştır. Buradaki en önemli nokta sıkıştırma esnasında kriyojel örneğinin içine hapsettiği tolueni tam olarak dışarı atabilmesi ve bu sayede de yüzde yüz sıkıştırılabilmesidir. Sıkıştırma sonrasında örnek tartılmış ve tekrar toluene atılmıştır. Kriyojellerin yeniden kullanılabilirliğini ve sürekli ekstraksiyon kapasitesini belirlemek için bu işlem 30 kez tekrarlanmıştır. Analiz sonrasında örnekler bir gün metanolde bekletilmiş, daha sonra ise vakum altında kurutulmuştur. Bir gram kriyojel örneğinin emdiği toluen miktarı $(m_t - m_{ss})/m_{kuru}$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada m_t ve m_{ss} sırasıyla örneğin şişmiş ve sıkıştırma sonrası kütlesi, m_{kuru} ise 30 ardışık emme-sıkma çevrimi sonrasında kurutulmuş örneğin kütlesidir.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Kriyojellerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen kriyojellerin morfolojik özellikleri Jeol JSM 6335F Field Emission marka taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. SEM analizleri için kuru durumdaki jeller altın ile kaplanmış ve ardından farklı büyütme oranlarında (10x, 100x ve 500x) SEM görüntüleri alınmıştır.



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada butil kauçuk esaslı kriyojeller çapraz bağlayıcı olarak S_2Cl_2 varlığında sentezlenmiştir. Çalışma esnasında farklı butil kauçuk ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezler yapılmıştır. Ayrıca kriyojelleşme sıcaklığı da değiştirilmiş; böylece üç farklı sentez parametresinin kriyojellerin özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Butil kauçuk (BK) esaslı malzemelerin sentezinde kriyojelasyon tekniğinin kullanılması yüksek tokluk değerlerine sahip makro gözenekli kriyojellerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır [14]. Bu çalışma kapsamında üretilen kriyojeller hidrofobik doğası, dışarıdan gelen uyarılara karşı yüksek tepki hızı ve yeniden kullanılabilirliği ile öne çıkmaktadır.

Birinci aşamada $-18^{\circ}C$ sıcaklıkta ve %12-20 (hac/ağ) aralığında çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda kriyojeller sentezlenmiştir. İkinci ve üçüncü aşamalarda ise BK konsantrasyonu %5-20 (ağ/hac) aralığında değiştirilirken, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu %12 (hac/ağ) olarak sabit tutulmuştur. Bunun yanı sıra ikinci aşamada $-18^{\circ}C$ olan sentez sıcaklığı üçüncü aşamada $-2^{\circ}C$ olarak değiştirilerek kriyojel özelliklerine sentez sıcaklığının etkisi de incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar iki bölümde tartışılmıştır.

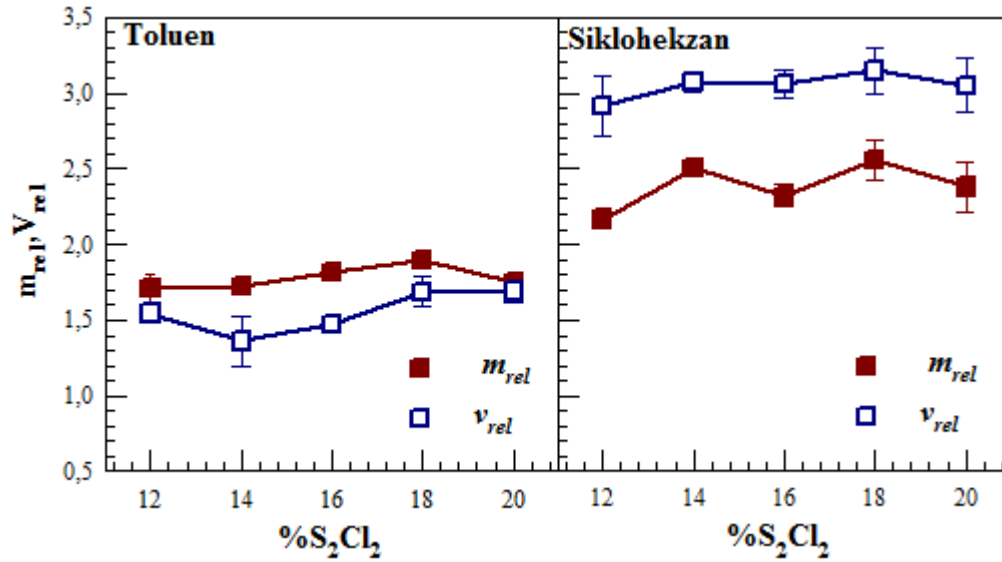
Birinci bölümde $-18^{\circ}C$ 'de ve değişen çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında üretilen kriyojellerin şişme özellikleri, gözenek morfolojisi ve mekanik özellikleri tartışılmıştır. İkinci bölümde ise çalışma esnasında elde edilen kriyojellerin özelliklerine butil kauçuk konsantrasyonunun etkisi ve aynı zamanda sentez sıcaklığının etkisi tartışılmıştır. Bu bölümde farklı BK konsantrasyonu ve sentez sıcaklıklarında üretilen kriyojellerin şişme ölçümleri sonuçları, DSC ölçümleri, gözenek hacmi ve gözeneklilik hesabı, mekanik ölçüm sonuçları, yeniden kullanılabilirlik özellikleri ve SEM görüntülerinden elde edilen morfolojik özellikleri verilmiştir.

5.1. Çapraz Bağlayıcı Miktarının BK Kriyojellerin Özelliklerine Etkisi

Bu kısımda sabit kriyojelleşme sıcaklığı (-18°C) ve BK konsantrasyonunda (%5 ağ/hac) ancak farklı çapraz bağlayıcı oranlarında (%12-20 hac/ağ) BK kriyojelleri üretilmiş ve böylece çapraz bağlayıcının kriyojellerin özelliklerine etkisi incelenmiştir.

5.1.1. Şişme testleri ve jel kesirlerinin belirlenmesi

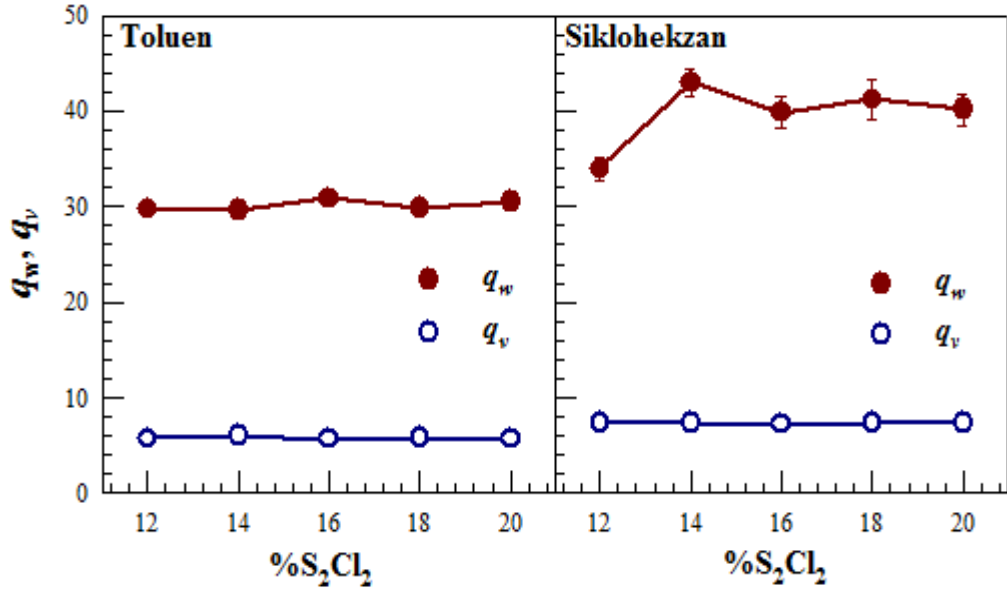
Kriyojellerin sentez sonrası sikloheksan ve toluende şişme özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.1’de bu iki çözücü için de sentez sonrası duruma göre kütlece ve hacimce şişme oranlarının çapraz bağlayıcı oranına bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 5.1: Kriyojellerin toluende ve sikloheksanda m_{rel} (içi dolu semboller) ve v_{rel} (içi boş semboller) değerlerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.

Toluende kriyojellerin sentez sonrası duruma göre kütlece ve hacimce bağıl şişme oranlarının (m_{rel} ve v_{rel}) çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile fazla değişmediği ve 1.5 civarında olduğu görülmektedir. Yani, kriyojeller toluende hem kütlece hem de hacimce fazla şişmemektedirler. Diğer yandan sikloheksanda yapılan şişme testlerinde ise farklı bir durum söz konusudur. Şişme testlerinde toluen yerine sikloheksan kullanılması ile m_{rel} ve v_{rel} değerlerinin arttığı; yani kriyojellerin daha fazla şiştiği görülmektedir. Bunun en temel sebebi sikloheksanın butil küçük için daha iyi bir solvent olmasıdır. Şöyle ki; sikloheksanın çözünürlük parametresi 8.2 iken tolueninki 8.9, butil kauçuğun ise 7.5-8 aralığındadır [55].

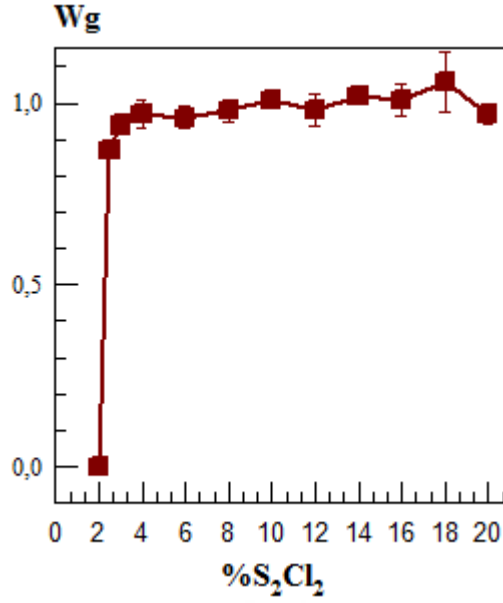
Şekil 5.2’de kriyojellerin kuru duruma göre ağırlıkça (q_w) ve hacimce (q_v) şişme oranlarının çapraz bağlayıcı oranına bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 5.2: Kriyojellerin toluende ve sikloheksanda q_w (içi dolu semboller) ve q_v (içi boş semboller) değerlerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.

Bu grafiklerden de q_w ve q_v değerlerinin çapraz bağlayıcı miktarından fazla etkilenmediği görülmektedir. Ayrıca q_w ile q_v arasındaki büyük fark BK kriyojellerinin makro gözenekli doğasından ileri gelmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi sikloheksanın toluenden daha iyi bir solvent olması nedeniyle q_w ve q_v değerleri sikloheksanda şişen jeller için daha yüksektir.

Şekil 5.3’te farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında hazırlanan kriyojel örneklerinin jel kesri (W_g) değerlerinin S₂Cl₂ oranına bağlı olarak değişimi verilmiştir. %2 (hac/ağ) S₂Cl₂ konsantrasyonundan başlayarak bu değer 1’e giderek yakınlığı; %4-20 (hac/ağ) S₂Cl₂ aralığında ise 1’e eşit olduğu görülmektedir; yani %4 S₂Cl₂ oranından sonra çapraz bağlanma reaksiyonları tam verimle gerçekleşebilmektedir. Ancak yapılan bazı denemelerde %4 S₂Cl₂ konsantrasyonunda jelleşmenin olmadığı da görülmüştür. Bunun sebebi, çalışmalarda kullanılan butil kauçuk örneğinin homojen dağılımlı izopren içeriğinin olmamasıdır. Bu sebepten, olası bir jelleşmeme durumunu engellemek için ilerleyen çalışmalarda S₂Cl₂ oranı minimum %12 (hac/ağ) olarak belirlenmiş ve %12-20 (hac/ağ) aralığında değiştirilerek kriyojellerin özelliklerine etkisi incelenmiştir.



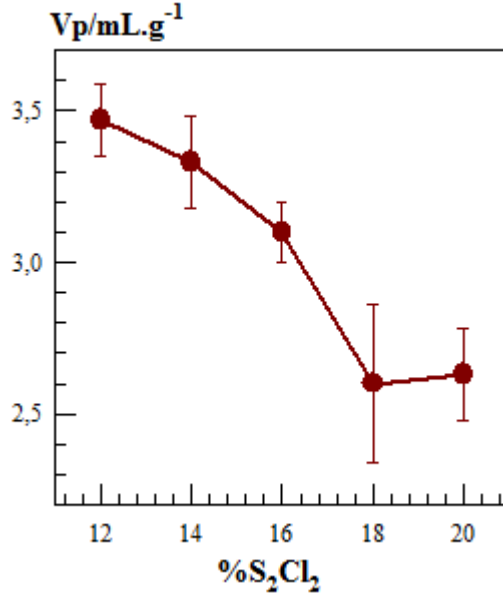
Şekil 5.3: Farklı S₂Cl₂ konsantrasyonlarında hazırlanan kriyojellerin W_g değerlerinin S₂Cl₂ oranına bağlı değişimi.

5.1.2. Çapraz Bağlayıcı miktarının kriyojellerin gözenek hacmi ve toplam gözenekliliğine etkisi

Bu bölümde farklı çapraz bağlayıcı oranlarında hazırlanan kriyojellerde S₂Cl₂ miktarının kriyojellerin gözenek hacmi (V_p) ve toplam gözenekliliğine (P) etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak kuru jel örnekleri metanolde bir gün süresince bekletilmiştir. Daha öncede belirtildiği üzere siklohekzan BK esaslı kriyojeller için en iyi çözücü özellikleri gösterir. Bunun aksine metanol BK esaslı jeller için kötü çözücü özelliği göstermektedir. Metanolün çözünürlük parametresi 14.6 iken butil kauçuk için bu değer 7.5-8 aralığındadır [55] BK kriyojelleri için metanol uygun bir solvent olmadığından metanol sadece gözeneklere girmiş, jelin polimer bölgesi tarafından emilememiştir. Şekil 5.4'te 4.6 numaralı denklem kullanılarak hesaplanan gözenek hacminin (V_p) S₂Cl₂ oranına bağlı değişimi verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere artan çapraz bağlayıcı konsantrasyonuyla kriyojellerin gözenek hacmi değerleri azalmaktadır. Bu davranışın sebebi sentez sırasında reaksiyon çözeltisinde artan çapraz bağlayıcı miktarının çapraz bağlanma noktalarını da artırmasıdır. Böylece çapraz bağlanma yoğunluğu da aynı oranda yüksek olur ve gözenek hacmi düşer.

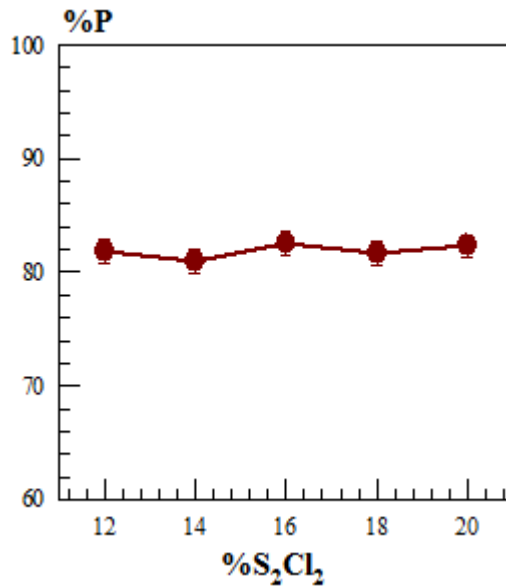
Kriyojellerin şişmiş durumdaki toplam gözenekliliği (% P) ise q_w ve q_v değerleri kullanılarak 4.5 numaralı denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Daha önceki bölümlerde de açıklandığı üzere (bkz Bölüm 4.1) gözenekli bir malzeme iyi bir çözücüde şiştiği zaman gözeneklerine giren çözücü o malzemenin ağırlığını artırmakta

ancak hacmini fazla değiştirmemektedir. Bu sebepten dolayı gözenekli malzemelerde bu iki değer arasında gözle görülür bir fark vardır. Aradaki fark ne kadar büyük ise malzemenin gözeneklerine giren çözücü miktarı ve dolayısıyla gözenek hacminin o kadar büyük olduğu söylenebilir.



Şekil 5.4: BK esaslı kriyojel örneklerinin toplam gözenek hacmi değerlerinin S₂Cl₂ oranıyla değişimi.

Şekil 5.5'te ise çapraz bağlayıcı oranı ile toplam gözeneklilikteki (%P) değişim görölmektedir.

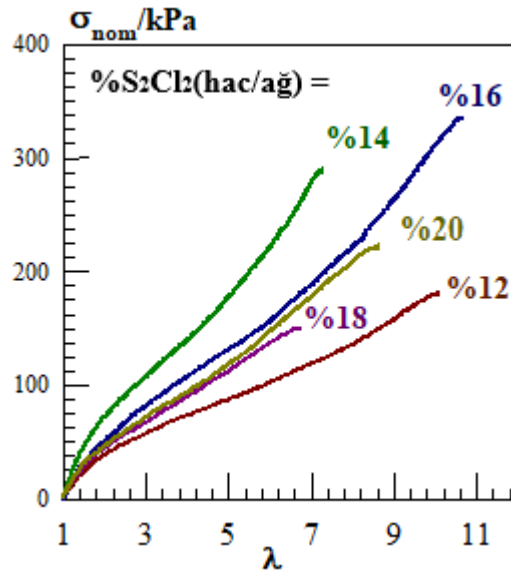


Şekil 5.5: Kriyojellerin şişmiş durum gözenekliliği değerlerinin (P) çapraz bağlayıcı oranına bağlı grafiği.

Artan apraz bağlayıcı konsantrasyonu jellerin hacimce (q_v) ve ağırlıkça (q_w) şişme değerlerini etkilemediğinden %P değerinde dikkate değer bir değişim olmamaktadır.

5.1.3. Çapraz bağlayıcı miktarının BK kriyojellerinin mekanik özelliklerine etkisi

Kriyojellerin mekanik özelliklerini incelemek ve değişen çapraz bağlayıcı miktarının jellerin mekanik özelliklerine bir etkisi olup olmadığını belirlemek için Zwick-Roell Z 0.05 mekanik test cihazında tek eksenli çekme testleri yapılmıştır. Şekil 5.6’da farklı S_2Cl_2 konsantrasyonlarında sentezlenen kriyojellerin gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir.

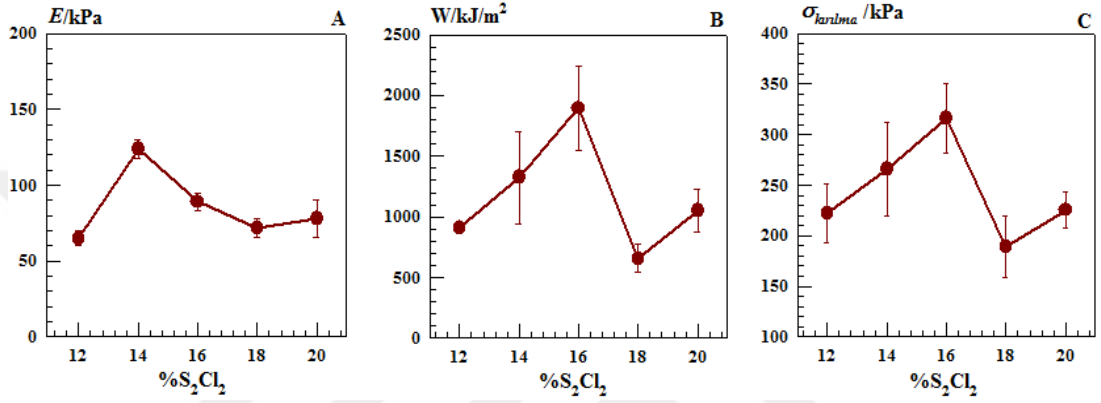


Şekil 5.6: Kriyojellerin nominal gerilimlerinin deformasyon oranına bağlı değişimi. Örneğin apraz bağlayıcı konsantrasyonu grafik üzerinde gösterilmiştir.

Grafiklerden, %16 S_2Cl_2 konsantrasyonunda sentezlenen jelin diğerlerine kıyasla kopmaya dayanıklılığının daha fazla olduğu görölmektedir.

Şekil 5.7’de jellerin Young modölü (E), tokluk (W), ve kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) değerlerinin S_2Cl_2 konsantrasyonuna bağlı değişimleri verilmiştir. Şekil 5.7(A)’da, S_2Cl_2 konsantrasyonunun %14 (hac/ağ) olduğu örnek haricinde, diğer örneklerin Young modölü değerlerinin birbirine yakın ve 65-90 kPa aralığında olduğu görölmektedir. Bu jelde ise Young modöl değeri 124 kPa’dır. Şekil 5.7(B)’de ise, tokluk değerleri %12-%16 (hac/ağ) S_2Cl_2 konsantrasyonu aralığında artmış; ancak S_2Cl_2 konsantrasyonu %18 (hac/ağ) olduğunda belirgin bir şekilde düşmüştür. Bunun yanı sıra %20 (hac/ağ) S_2Cl_2 konsantrasyonlu olan jelin tokluk değerinin de %12

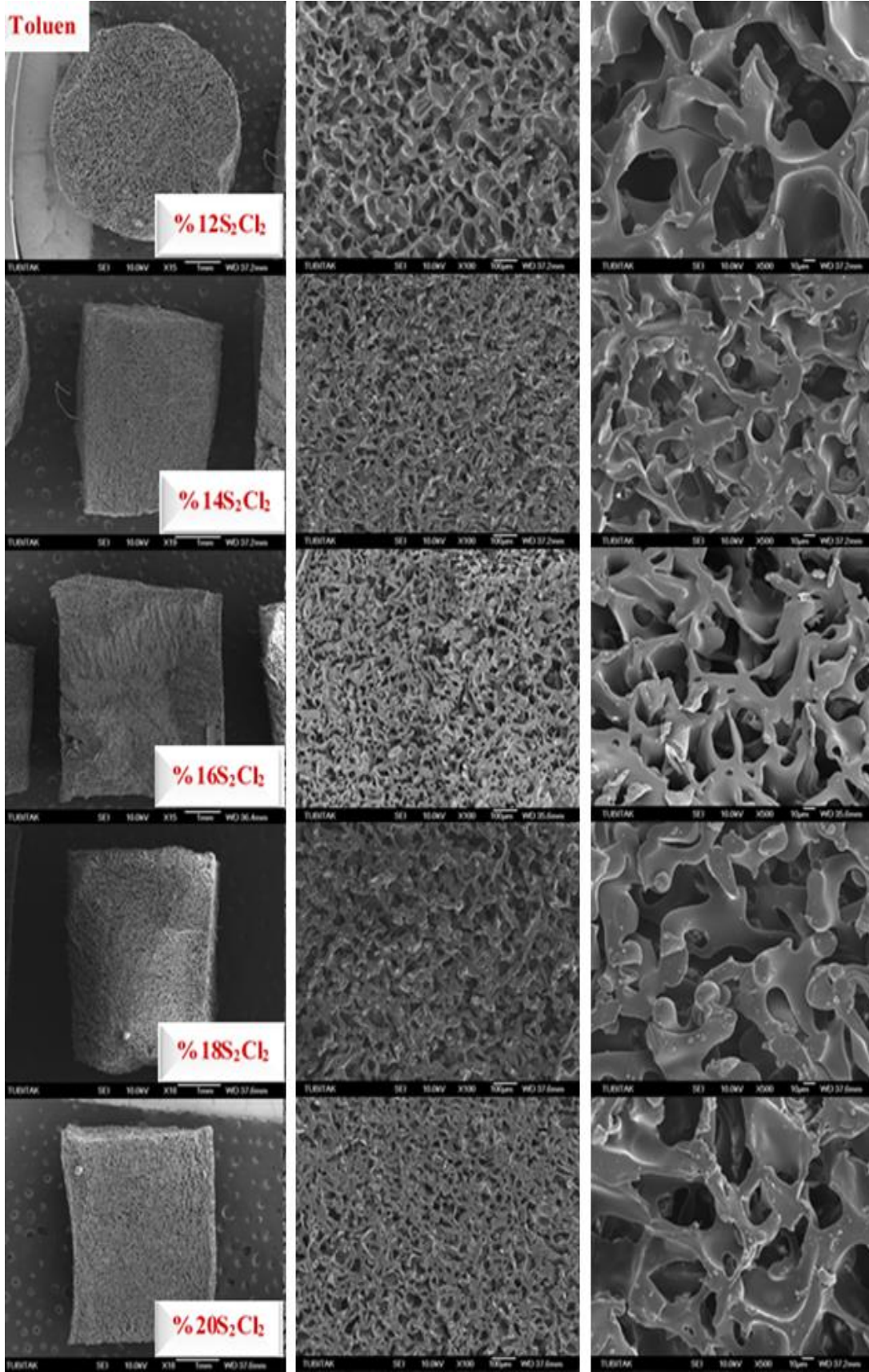
(hac/ağ) S_2Cl_2 jelinin tokluğu ile yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.7(C)'de verilen grafikte ise kriyojellerin kırılma gerilimi değerleri S_2Cl_2 oranına karşı çizilmiştir. Burada %12-%16 (hac/ağ) S_2Cl_2 oranı aralığında kırılma geriliminin çapraz bağlayıcı miktarına bağlı doğrusal olarak artışı görülmektedir. %16 (hac/ağ) S_2Cl_2 jeline 316 ± 34 kPa olarak maksimum değerine ulaşan bu değer, buradan itibaren azalmaya başlamış ve %20 (hac/ağ) S_2Cl_2 jeline 225 ± 18 kPa olup %12 (hac/ağ) S_2Cl_2 jelininkine eşit olduğu görülmüştür.



Şekil 5.7: (A) Jellerin Young modülü (E); (B) tokluk (W) ve (C) kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) değerlerinin çapraz bağlayıcı oranına bağlı değişimi.

5.1.4. Kriyojellerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Kriyojellerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi Jeol JSM 6335F Field Emission marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Kuru durumdaki jel örnekleri altın ile kaplandıktan sonra 10x, 100x, ve 500x büyütme oranlarında görüntüleri çekilmiştir. SEM görüntüleri incelenerek örneklerin gözenek boyutları hesaplanmıştır. Şekil 5.8'de sentez sonrasında sırasıyla toluen ve metanolde bekletilerek safsızlıklarından arındırılan jellerin kuru durumda çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen tüm jellerin makro gözenekli yapıda oldukları fotoğraflardan görülmektedir. Makro gözenekli yapının oluşumu jel sentezinde kriyojelasyon yönteminin kullanılmasından dolayıdır. Reaksiyon çözeltisinin donma noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen kriyojelasyon işlemi esnasında çözeltinin donmamış kısımlarında reaksiyon gerçekleşmekte; donmuş kısımlar ise sentez esnasında kalıp görevi görerek sentez sonrasında gözenekli bir yapının oluşmasını sağlamaktadır [16]. Sentez sıcaklığı olarak $-18^\circ C$ kullanılması jellerin düzensiz gözenek yapısında oluşmasına sebep olmuştur [19].



Şekil 5.8: Sırasıyla toluen ve metanolde bekletildikten sonra vakum altında kurutulan örneklerin SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x'tir.

Çizelge 5.1’de ise SEM görüntüleri incelenerek 10 farklı gözenek çapı ölçümünün ortalama değeri olarak alınan gözenek boyutu değerleri mikrometre cinsinden verilmiştir.

Çizelgedeki değerlerden de görüldüğü üzere artan çapraz bağlayıcı miktarı jellerin gözenek boyutlarında küçülmeye sebep olmuştur. Bu sonuç Şekil 5.4’te verilen gözenek hacmi grafiğinde gözlenen düşüşle de desteklenmektedir.

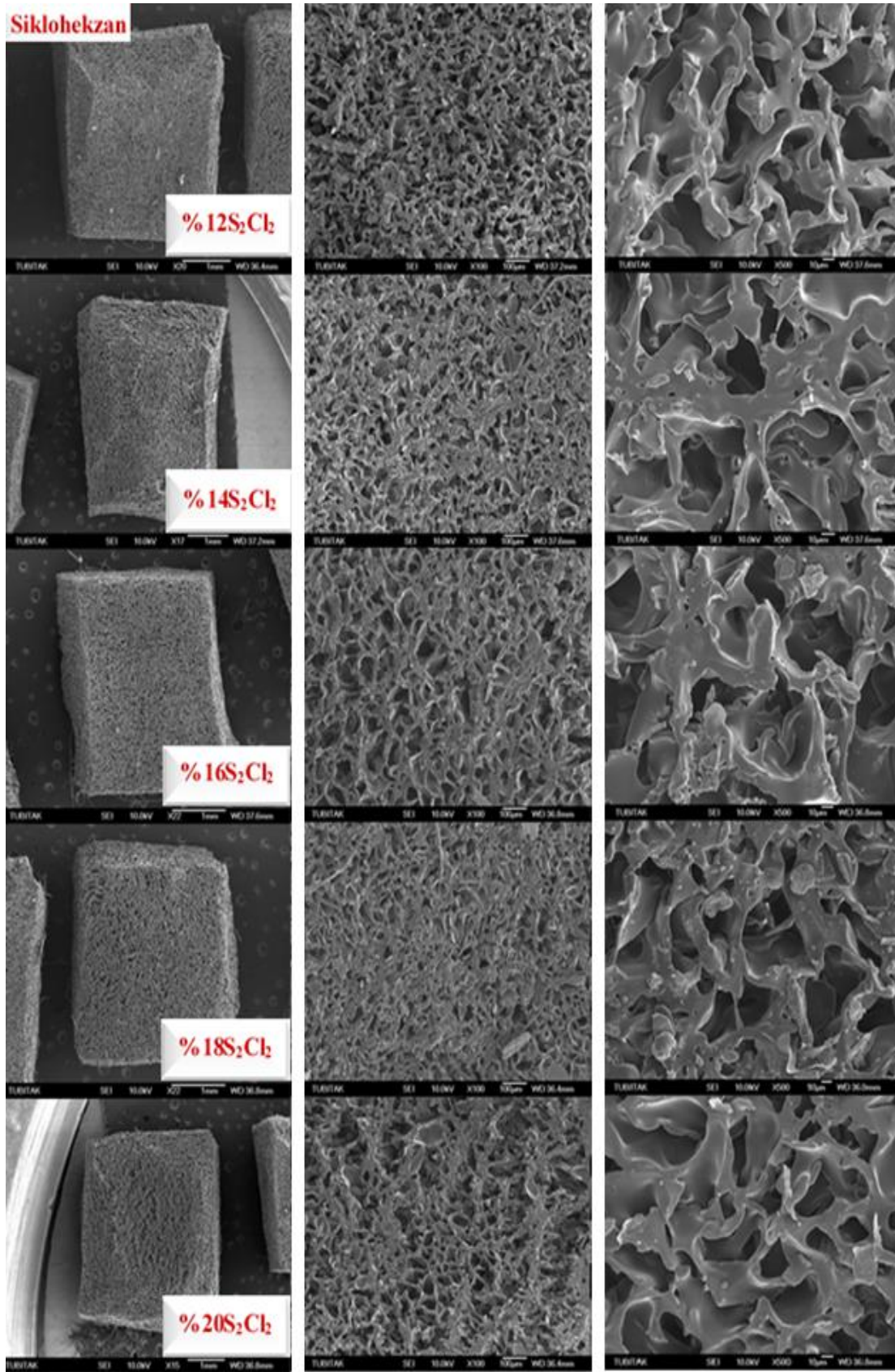
Çizelge 5.1: Toluende şişirilip ardından kurutulan kriyojellerin SEM görüntülerinden hesaplanan gözenek boyutları.

% S ₂ Cl ₂	Gözenek Boyutu (µm)
12	48 ± 8
14	30 ± 7
16	21 ± 4
18	20 ± 4
20	19 ± 5

Şekil 5.9’da sentez sonrası safsızlıklarından arındırma aşamasında toluen yerine sikloheksanın kullanıldığı örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Çizelge 5.2’de ise bu görüntüler kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu değerleri verilmektedir. Çizelge 5.1 ile Çizelge 5.2’den de anlaşılabacağı üzere gözenek boyutları şişme testlerinde kullanılan çözücüden bağımsızdır ve yalnızca S₂Cl₂ miktarına bağlı olarak değişmektedir.

Çizelge 5.2: Sırasıyla sikloheksan ve metanolde bekletildikten sonra vakum altında kurutulan örneklerin SEM fotoğraflarından hesaplanan gözenek boyutları.

% S ₂ Cl ₂	Gözenek Boyutu (µm)
12	43 ± 5
14	35 ± 10
16	24 ± 7
18	20 ± 5
20	18 ± 3



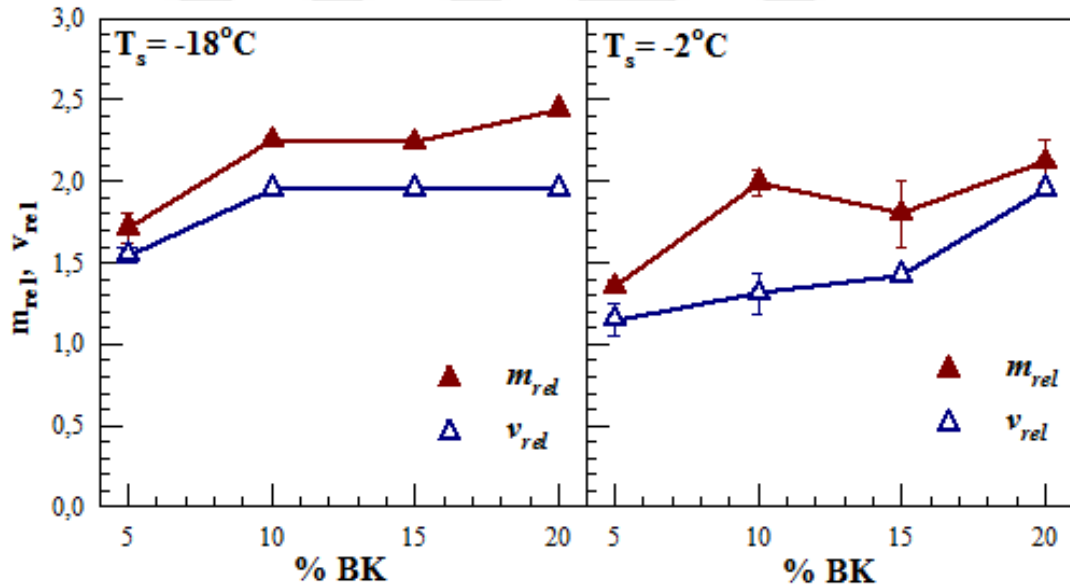
Şekil 5.9: Sırasıyla sikloheksan ve metanolde bekletildikten sonra vakum altında kurutulan örneklerin SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x'tir.

5.2. Butil Kauçuk Konsantrasyonu ve Sentez Sıcaklığının BK Esaslı Kriyojellerin Özelliklerine Etkisi

Tez çalışmasının ikinci aşamasında kriyojel sentezi esnasında bağımsız değişken olarak butil kauçuk (BK) seçilmiş ve butil kauçuk konsantrasyonu (C_{BK}) %5-20 (ağ/hac) aralığında değiştirilmiştir. Sentezlerde %12 (hac/ağ) S_2Cl_2 konsantrasyonu ve $-18^\circ C$ olan sentez sıcaklığı sabit tutulmuştur. Üçüncü aşamada ise aynı kriyojeller bu sefer $-2^\circ C$ sıcaklıkta sentezlenmiştir.

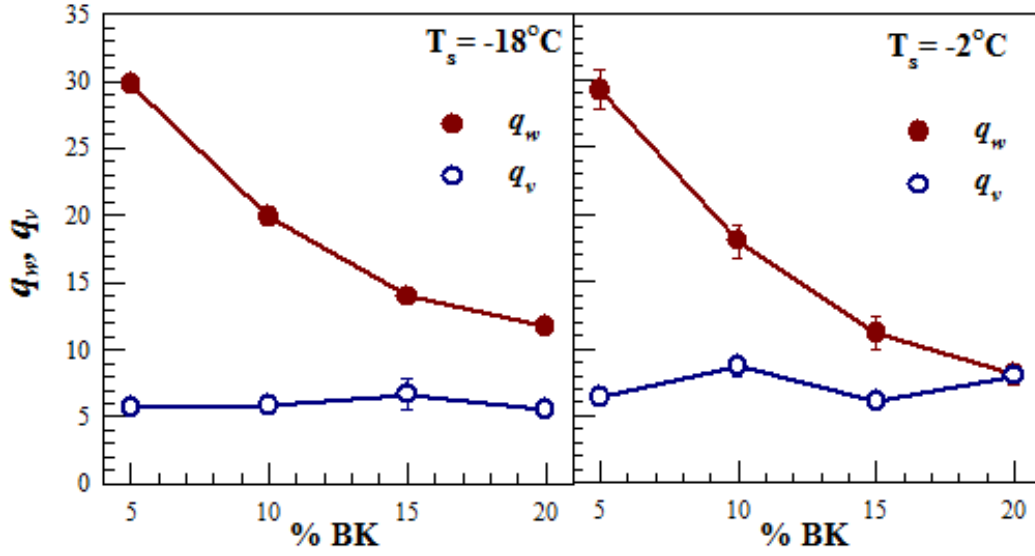
5.2.1. Şişme testleri ve jel kesirlerinin belirlenmesi

Sentez sonrasında kriyojellerin şişme ölçümleri için toluen kullanılmıştır. Şekil 5.10'da örneklerin sentez sonrası durumuna göre şişme oranlarını gösteren ağırlıkça bağıl (m_{rel}) ve hacimce bağıl (v_{rel}) değerlerinin BK miktarına bağlı değişimini gösteren grafikler verilmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere her iki sentez sıcaklığında da BK miktarının değiştirilmesi jellerin sentez sonrası durumuna göre şişme oranlarına etki etmemiş ve sonuçlar 1.5 – 2.5 arasında bulunmuştur.



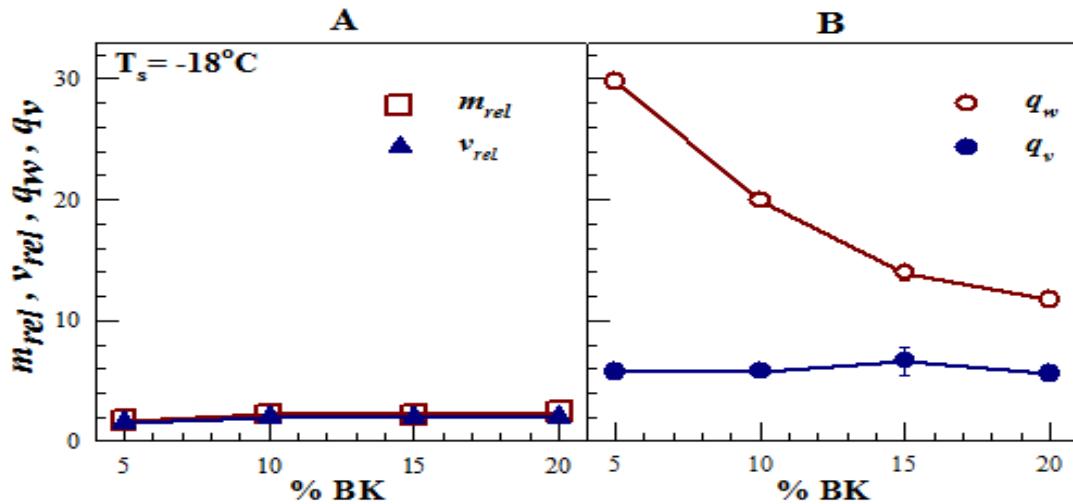
Şekil 5.10: Kriyojellerin ağırlıkça bağıl m_{rel} (içi dolu semboller) ve hacimce bağıl v_{rel} (içi boş semboller) şişme oranlarının BK miktarına bağlı değişimi. Örneklerin sentez sıcaklıkları grafik üzerinde verilmiştir.

Şekil 5.11'de kriyojellerin kuru duruma göre şişme oranları olan q_w ve q_v değerlerinin BK miktarına bağlı çizilmiş grafikleri verilmiştir. Artan BK miktarının kriyojellerin hacimce şişme oranına (q_v) etki etmediği; fakat ağırlıkça şişme (q_w) değerlerinde azalmaya sebep olduğu grafiklerden görülmektedir.



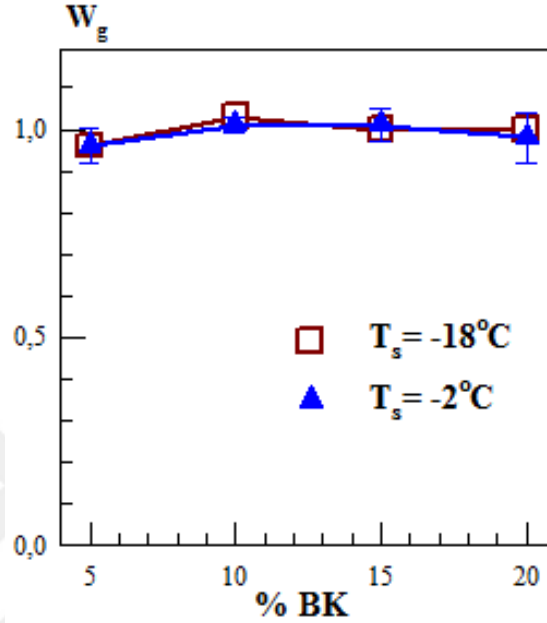
Şekil 5.11: Kriyojellerin ağırlıkça q_w (içi dolu semboller) ve hacimce q_v (içi boş semboller) şişme oranlarının BK miktarına bağlı değişimi. Örneklerin sentez sıcaklıkları grafik üzerinde verilmiştir.

Şekil 5.12’de ise -18°C ’de sentezlenen kriyojellerin sentez sonrası duruma göre şişme oranları (m_{rel} , v_{rel}) ile kuru duruma (q_w , q_v) göre şişme oranlarının karşılıklı grafikleri verilmiştir. Görüldüğü üzere artan BK konsantrasyonu kriyojellerin sadece kuru duruma göre ağırlıkça şişme değerlerine etki etmiş ve artan BK miktarı ile ağırlıkça şişmede (q_w) düşüş gözlemlenmiştir. Kauçuk miktarının artırılması gözenek boyutlarında küçülmeye sebep olmaktadır. Kuru duruma göre ağırlıkça şişme değerlerinin azalması gözenek boyutlarının küçülmesinden ileri gelmektedir.



Şekil 5.12: Kriyojellerin sentez sonrası duruma göre şişme oranları (A) ile kuru duruma göre (B) şişme oranlarının BK miktarına bağlı grafikleri. Ağırlıkça şişme oranları m_{rel} , q_w (içi boş semboller), hacimce şişme oranları v_{rel} , q_v (içi dolu semboller).

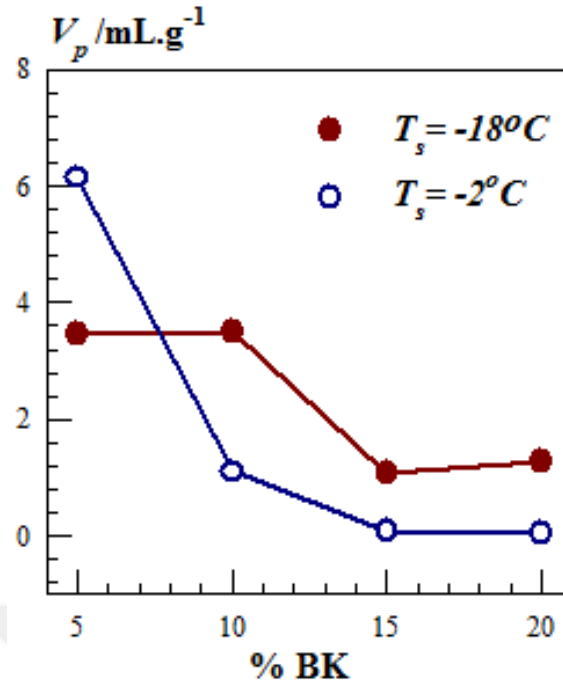
Şekil 5.13'te bu aşamada üretilen tüm kriyojellerin jel kesri (W_g) değerlerinin butil kauçuk miktarına bağlı grafikleri verilmiştir. Her iki sentez sıcaklığında da üretilen jellerin jel kesri değerlerinin 1 civarında olduğu hesaplanmıştır. Dolayısıyla sentez esnasında kullanılan kauçuğun tamamı çapraz bağlayıcı ile reaksiyona girmektedir.



Şekil 5.13: -18°C 'de (içi boş semboller) ve -2°C 'de (içi dolu semboller) sentezlenen jellerin W_g değerlerinin BK miktarına bağlı değişim grafiği.

5.2.2. Butil kauçuk miktarı ve sentez sıcaklığının kriyojellerin gözenek hacmi ve toplam gözenekliliğine etkisi

Bu bölümde kriyojellerin toplam gözenek hacmi (V_p) ve şişmiş durumdaki gözeneklilik (P) değerleri incelenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_p) hesaplamaları için kuru durumdaki jeller metanolde bir gün bekletilmiş ve 4.6 numaralı denklem kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçların butil kauçuk miktarına bağlı değişimi Şekil 5.14'te verilmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere her iki sıcaklıkta da üretilen jellerin sentezi esnasında kullanılan BK miktarının artırılması gözenek hacminin düşüşüne sebep olmuştur. Bunun yanı sıra iki farklı sentez sıcaklığının gözenek hacmine olan etkisi de görülmektedir. %5 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda üretilen jelin gözenek hacmi değerlerini kıyaslandığında -2°C 'de sentezlenen jel için bu değerin daha fazla olduğu görülmektedir. Diğer üç BK konsantrasyonunda ise -18°C 'de sentezlenmiş olan örneklerin V_p değerlerinin -2°C 'de sentezlenen örneklerinkinden daha fazla olduğu grafikten görülmektedir.

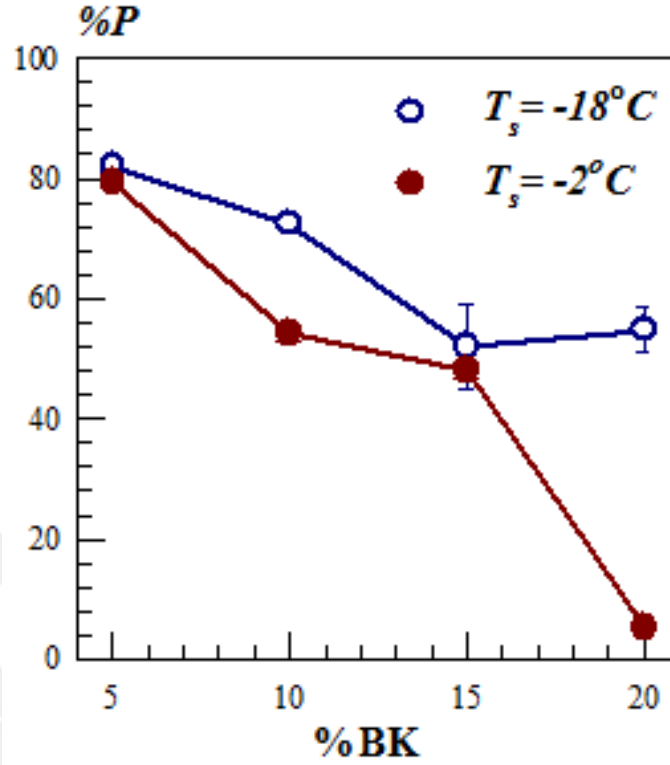


Şekil 5.14: -18°C’de (içi boş semboller) ve -2°C’de (içi dolu semboller) sentezlenen jellerin toplam gözenek hacmi (V_p) değerlerinin BK miktarına bağlı değişim grafiği.

Şişmiş durum gözenekliliği (%P) hesaplamaları şişme testleri sonucunda bulunan q_w ve q_v değerleri kullanılarak 4.5 numaralı denklem yardımıyla yapılmıştır. Daha önceki bölümlerde de açıklandığı üzere (bkz Bölüm 4.1) gözenekli bir malzeme iyi bir çözücünde şiştiği zaman gözeneklerine giren çözücü o malzemenin ağırlığını artırmakta ancak hacmini fazla değiştirmemektedir. Bu sebepten dolayı gözenekli malzemelerde bu iki değer arasında gözle görülür bir fark vardır. Aradaki fark ne kadar büyük ise malzemenin gözeneklerine giren çözücü miktarı ve dolayısıyla gözenek hacminin o kadar büyük olduğu söylenebilir.

Örneklerin % P değerlerinin BK miktarına bağlı değişimi Şekil 5.15’te verilmiştir. Her iki sentez sıcaklığında da üretilen jellerin BK miktarının artmasıyla şişmiş durum gözenekliliğinde (%P) düşme görülmektedir. Aynı zamanda sentez sıcaklığının da % P’ye etkisi olup; -18°C’de sentezlenen jeller için %P değerlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Örneğin; $C_{BK} = \%20$ (ağ/hac) jeli -18°C’de sentezlendiğinde %P değeri $\%55 \pm 4$ iken -2°C’de sentezlendiğinde bu değer $\%5 \pm 0.7$ ’ye düşmektedir. Dolayısıyla, artan BK konsantrasyonu ile kriyojellerin gözenek boyutları küçülmüş, bunun yanı sıra sentez sıcaklığının artırılması da yine gözenek boyutlarının küçülmesine sebep olmuştur. Bu sonuç jellerin morfolojik özelliklerinin incelendiği

bölüm 5.2.5 ile örtüşmektedir ve $C_{BK} = \%20$ (ağ/hac) jelinin SEM görüntüsünden -2°C 'de üretilen jelin yapısında çok az miktarda gözenegin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.15: -18°C 'de (içi boş semboller) ve -2°C 'de (içi dolu semboller) sentezlenmiş kriyojellerin şişmiş durum gözeneklilik değerlerinin (% P) BK miktarına bağlı grafiği.

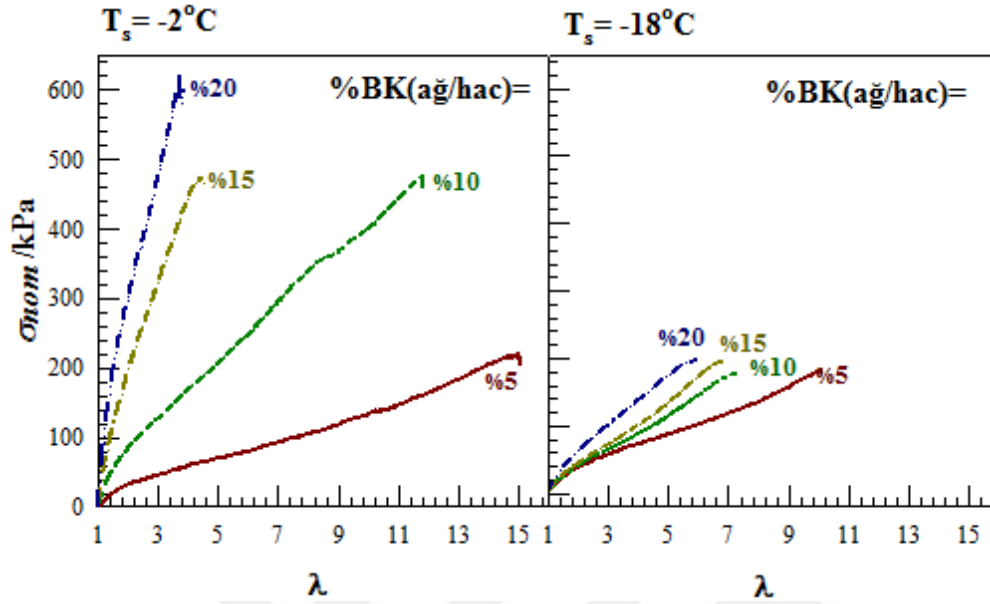
5.2.3. Butil kauçuk miktarının ve sentez sıcaklığının BK kriyojellerinin mekanik özelliklerine etkisi

Butil kauçuk miktarının kriyojellerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için Zwick Roell Z 0.05 mekanik test cihazı kullanılarak örneklerin tek eksenli çekme testleri yapılmıştır. Şekil 5.16'da ikinci ve üçüncü aşamada sentezlenen kriyojellerin birbirleri ile karşılaştırmalı olarak gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir.

Her iki sentez sıcaklığında hazırlanan jel örnekleri için butil kauçuk konsantrasyonunun artmasıyla kırılma geriliminin ($\sigma_{kırılma}$) arttığı buna karşılık parçalanma geriniminin ise azaldığı grafiklerden görülmektedir. Bunun yanı sıra

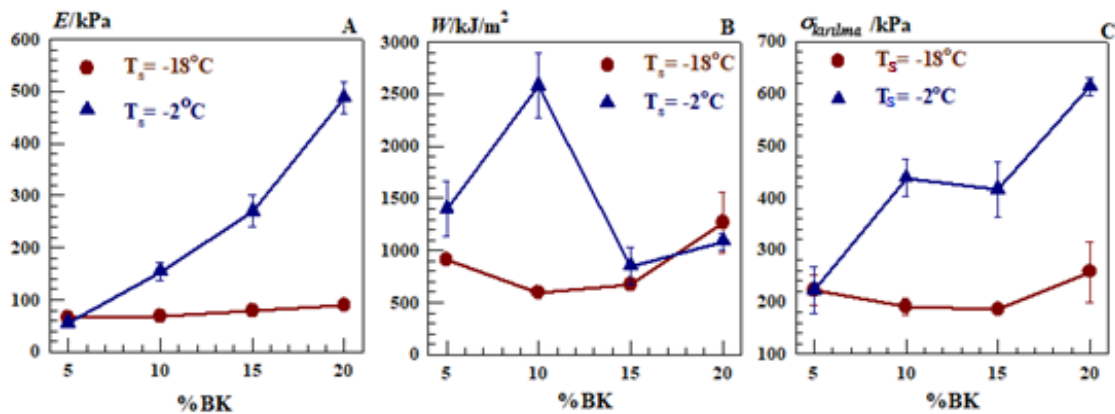
-18°C 'de sentezlenen kriyojellerin mekanik performanslarının -2°C 'de sentezlenenlere nazaran daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, $C_{BK} = \%5$ (ağ/hac) olan jel örneği -18°C 'de sentezlenince 10-11 deformasyon oranına kadar çekilebilirken -2°C 'de sentezlendiğinde 14-15 oranına kadar çekilebilmekte yani %1300-1400 çekme oranlarına dayanabilmektedir. Artan butil kauçuk konsantrasyonu

ile jellerin kırılma gerilimleri ($\sigma_{kırılma}$) arasındaki fark daha açık bir şekilde görülmekte olup; $C_{BK} = \%20$ ağ/hac jelleri için -18°C 'de sentezlenen jelin σ_{nom} 'i 200 kPa iken -2°C 'de sentezlenen jelde bu değer 600 kPa kadar ulaşmıştır.



Şekil 5.16: Kriyojellerin nominal gerilimlerinin deformasyon oranına bağlı değişimi. Örneğin BK konsantrasyonu ve sentez sıcaklığı grafik üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 5.17'de -18°C ve -2°C 'de sentezlenen jellerin Young modülü (E), tokluk (W), ve kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) değerlerinin BK konsantrasyonuna bağlı değişimleri verilmiştir.



Şekil 5.17: (A) Jellerin Young modülü (E); (B) tokluk (W) ve (C) kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) değerlerinin butil kauçuk konsantrasyonuna bağlı değişimi. Örneğin sentez sıcaklığı grafik üzerinde gösterilmiştir.

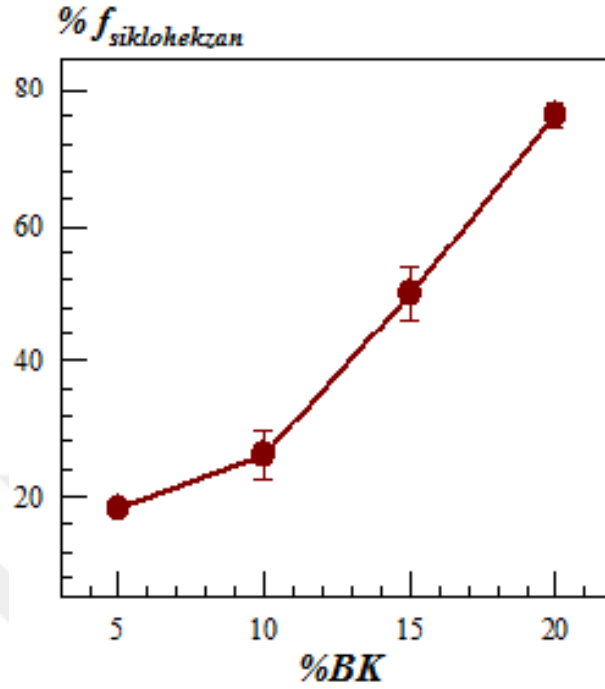
Şekil 5.17(A)'da -2°C 'de sentezlenen jellerin Young modül değerinin de butil kauçuk miktarının artırılması ile doğrusal olarak arttığı, -18°C sıcaklıkta sentezlenen jeller için

ise bu değerin değişmediği görülmektedir. Şekil 5.17(B)'de tokluğun BK konsantrasyonuna bağlı değişimi verilmiştir. -2°C sıcaklıkta ve %10 BK (ağ/hac) konsantrasyonunda sentezlenen jelin tokluğu 2500 kJ/m² olarak hesaplanmış, diğer örnekler için ise 850-1400 kJ/m² aralığında ve birbirine yakın oldukları görülmüştür. Şekil 5.17(C)'de görülen grafiklerden ise -2°C'de sentezlenen jeller için kırılma geriliminin artan BK konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir. Kriyojellerin morfolojik özelliklerinin incelendiği bölümde de görüleceği üzere (bkz. Bölüm 5.2.5) artan butil kauçuk miktarıyla jellerin gözenekliliği azalmakta; gözenek boyutları küçülmekte; gözenek duvarları ise kalınlaşmaktadır. Ayrıca % 20 BK (ağ/hac) jelinin -2°C'de sentezlenmiş olanı için gözenekliliğin neredeyse kaybolduğu ve kriyojelden geleneksel organojele doğru bir geçişin olduğu görülmektedir. Gözeneksiz malzemelerin gözenekli malzemelere kıyasla mekanik olarak daha dayanıklı oldukları bilinmektedir [56]. Bu sebepten dolayı -2°C'de sentezlenen örneklerde BK miktarının artırılması ile artan kırılma gerilimi ($\sigma_{kırılma}$) beklenen bir sonuçtur.

5.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri

Kriyojelleşme tekniğinde jelleşme reaksiyonları reaksiyon sisteminin donmamış bölgelerinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon sisteminin donma noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen jel sentezi esnasında reaktanlar, yani BK ve çapraz bağlayıcı sistemin donmamış bölgelerinde yoğunlaşarak burada toplam konsantrasyonun artmasına sebep olurlar. Bu nedenle, kriyojelleşme tekniği ile az miktarda polimer ve çapraz bağlayıcı kullanılarak da sentez gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışma kapsamında sikloheksan çözeltilerinde farklı (%5-20 (ağ/hac)) BK konsantrasyonları ile gerçekleştirilen kriyojelleşme esnasında donmamış sikloheksan miktarının tayini için DSC ölçümleri yapılmıştır. Şekil 5.18'de DSC ölçümleri sonucu 4.8 numaralı denklem kullanılarak hesaplanan sistemdeki donmamış sikloheksan yüzdesinin ($f_{sikloheksan}$) BK miktarına bağlı değişimi verilmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere artan BK miktarıyla reaksiyon sisteminin donmamış sikloheksan içeriği doğrusal olarak artmaktadır. Örneğin %5 ağ/hac BK çözeltisiyle yapılan DSC ölçümü ile $f_{sikloheksan}$ %18 olarak; %20 ağ/hac BK çözeltisiyle yapılan ölçüm ile ise %76 olarak hesaplanmıştır. Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı üzere kriyojelleşme tekniğinde donmuş bölgelerde oluşan kristaller sentez esnasında kalıp görevi görerek gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla artan BK miktarıyla sistemin

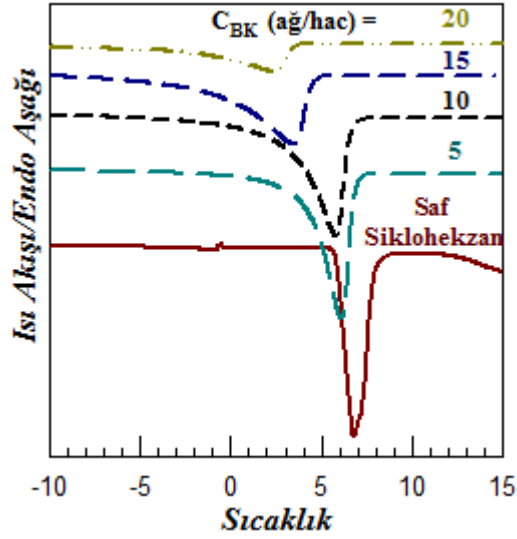
donmamış sikloheksan yüzdesinin artması, gittikçe daha az gözenekli yapıda jellerin oluşumunu sağlamıştır.



Şekil 5.18: Donmamış sikloheksan yüzdesinin butil kauçuk miktarına bağlı değişimi.

Bir sonraki bölümde verilen örneklerin SEM görüntülerine bakıldığında da %5-%20 (ağ/hac) aralığında jellerin gözenekli bölgelerinin giderek azaldığı görülmektedir. Ayrıca $f_{sikloheksan}$ değerleri kullanılarak 4.8 numaralı denklem yardımıyla reaksiyon sisteminin donmamış bölgelerinde ki kauçuk konsantrasyonu %26-%28 olarak hesaplanmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi kriyojelasyonda donmuş kristallerden çözünmüş malzemelerin dışlanması sonucu donmamış bölgelerdeki konsantrasyon artmakta buda bu bölgelerin donmasını engellemektedir. Bu etki sayesinde düşük polimer konsantrasyonları kullanılarak etkili çapraz bağlanmalar elde etmek mümkündür. Bu çalışmada da %5-20 (ağ/hac) BK konsantrasyonu kullanılmasına rağmen reaksiyon esnasındaki gerçek konsantrasyonun daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 5.19’da ise farklı BK konsantrasyonları ile hazırlanan çözeltilerin DSC termogramları verilmiştir.

Artan butil kauçuk konsantrasyonu ile çözeltinin erime noktasının giderek düştüğü grafikten görülmektedir. Örneğin; $C_{BK} = \%5$ (ağ/hac) çözeltisinin erime sıcaklığının 6.1°C olduğu; $C_{BK} = \%20$ (ağ/hac) çözeltisi için ise bu değerin 2.3°C olduğu yapılan DSC analizleri sonucunda tespit edilmiştir.



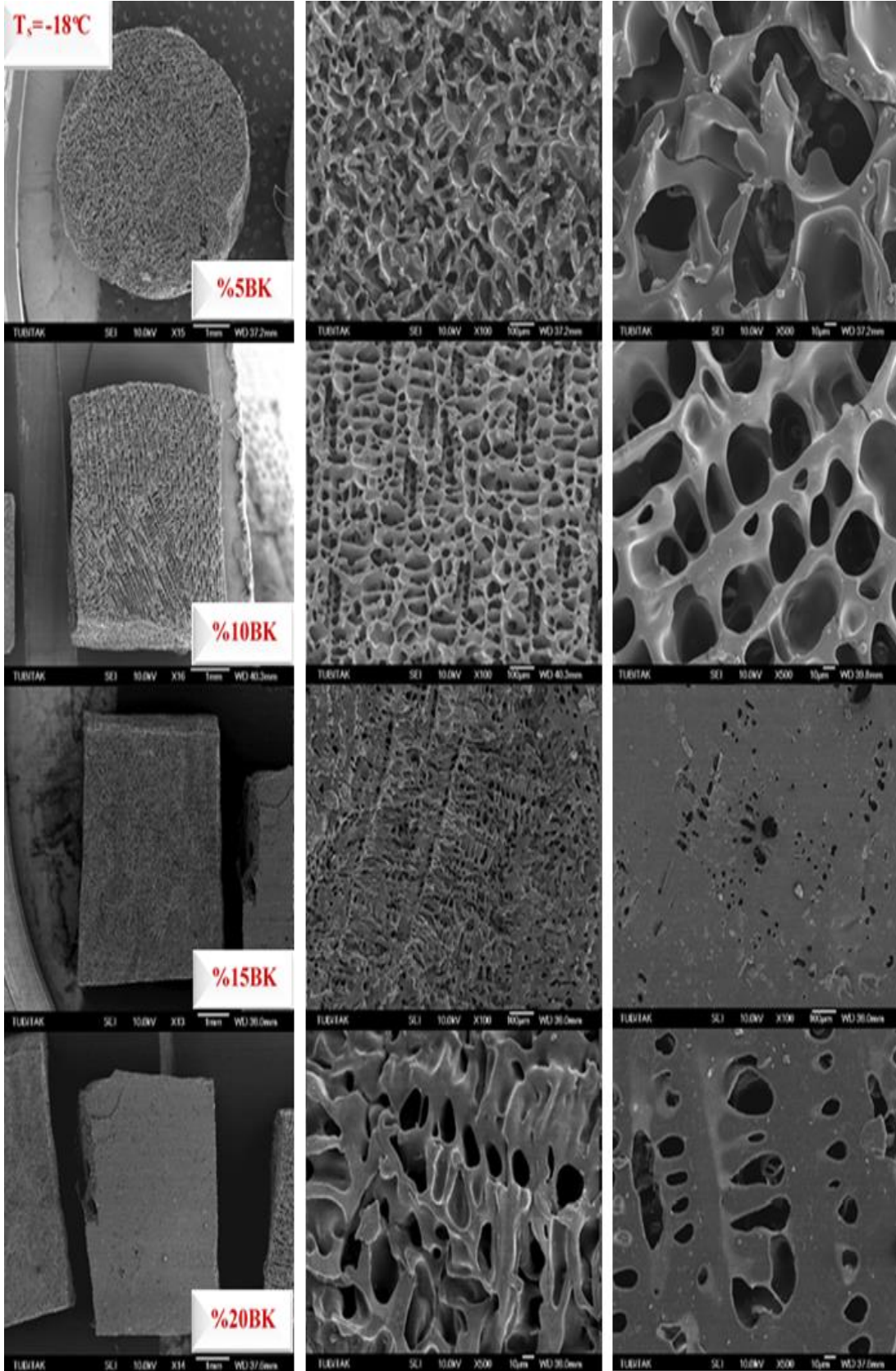
Şekil 5.19: Sikloheksanda farklı bütül kauçuk konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin DSC termogramları. Çözeltinin BK konsantrasyonu grafik üzerinde verilmiştir.

5.2.5. Kriyojellerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Şekil 5.20’de farklı BK konsantrasyonlarında (%5-%20 ağ/hac) ve -18°C’de üretilen jellerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri kuru durumda jel örneklerinin altın ile kaplanması sonrasında 10x, 100x ve 500x büyütme oranlarında yapılmıştır. Fotoğraflardan da görüleceği üzere artan BK konsantrasyonu ile jellerin gözenekliliği azalmakta gözenek boyutu küçülmekte, gözenek duvarları ise kalınlaşmaktadır. Çizelge 5.3’te, jellerin SEM görüntüleri incelenerek 10 farklı gözenek çapı ölçümünün ortalamasından alınan gözenek boyutları değerleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere kauçuk miktarının artmasıyla gözenek boyutu küçülmektedir.

Çizelge 5.3: -18°C’de üretilen kriyojellerin SEM görüntüleri incelenerek hesaplanan gözenek boyutları.

% BK	Gözenek Boyutu (μm)
5	48 ± 8
10	26 ± 6
15	17 ± 4
20	12 ± 2



Şekil 5.20: -18°C’de üretilen kriyojellerin farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x’tir.

Şekil 5.21’de ise bu kriyojel örneklerinin -2°C ’de üretilenleri için aynı büyütme oranlarıyla çekilmiş SEM fotoğrafları verilmektedir. Bu seri jel örneklerinde de artan BK konsantrasyonu ile gözenek boyutu ve jelin toplam gözenekliliğinde düşüş, gözenek duvarlarında ise kalınlaşma gözlemlenmektedir.

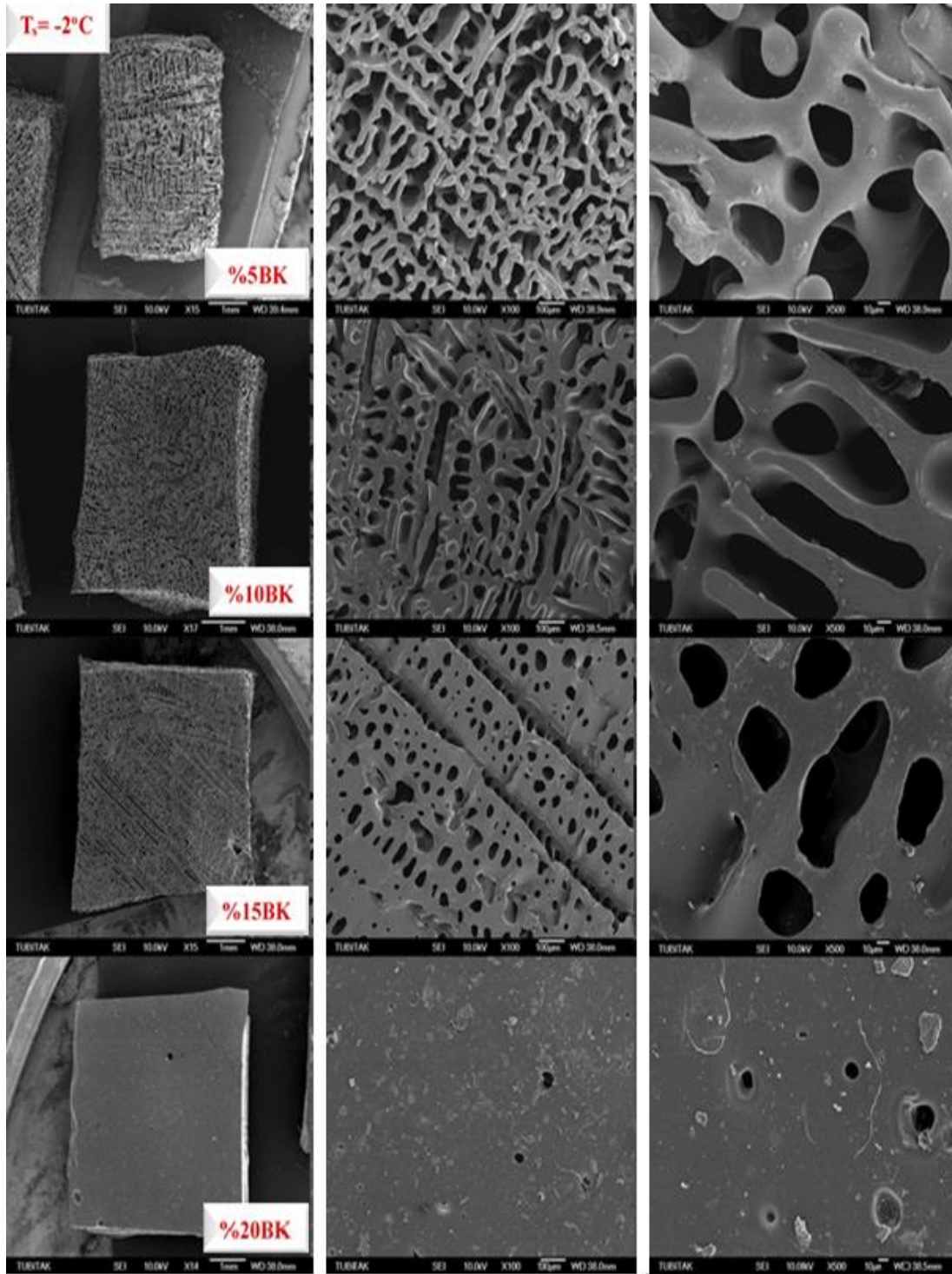
Çizelge 5.4’te -2°C ’de üretilen jellerin SEM görüntüsünden 10 farklı gözenek çapının ortalama değeri alınarak hesaplanan gözenek boyutu değerleri verilmiştir. Çizelge 5.3 ile 5.4’ün değerlerini kıyasladığımız zaman -2°C ’de daha küçük gözeneklerin olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.4: -2°C ’de üretilen kriyojellerin SEM görüntüleri incelenerek hesaplanan gözenek boyutları.

% BK	Gözenek Boyutu (μm)
5	27 ± 7
10	21 ± 4
15	16 ± 5
20	10 ± 1

İTÜ Polimerik Jeller Jeller Araştırma Laboratuvarımızda yapılan daha önceki çalışmalar sonucunda, siklohekzan çözeltilerinde yapılan BK esaslı kriyojellerin -2°C ’de üretilmesi halinde düzenli gözenek yapısında jellerin olduğu ve sıcaklığın düşürülmesi ile gözenek boyutlarının da düştüğü gözlemlenmiştir [19].

Bu tez kapsamında yapılan deneyler sonucunda da %5-15 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda üretilen jellerin düzenli gözenek yapısında olduğu fotoğraflardan görülmektedir. Ayrıca %5-20 (ağ/hac) aralığında jellerin toplam gözenekliliği giderek azalmakta olup, -2°C ’de sentezlenen jel örneğinde çok az miktarda gözenek oluştuğu görülmektedir. Kriyojellerin toplam gözenekliliği sonuçlarından (bkz. Bölüm 5.2.2) görüldüğü üzere $C_{BK} = \%5$ (ağ/hac) iken % 80 olan gözeneklilik; $C_{BK} = \%20$ (ağ/hac) olduğunda % 5’e kadar düşmektedir. Bu sonuçlardan artan BK konsantrasyonu ile kriyojelden organojele doğru bir geçiş olduğu düşünülmektedir.



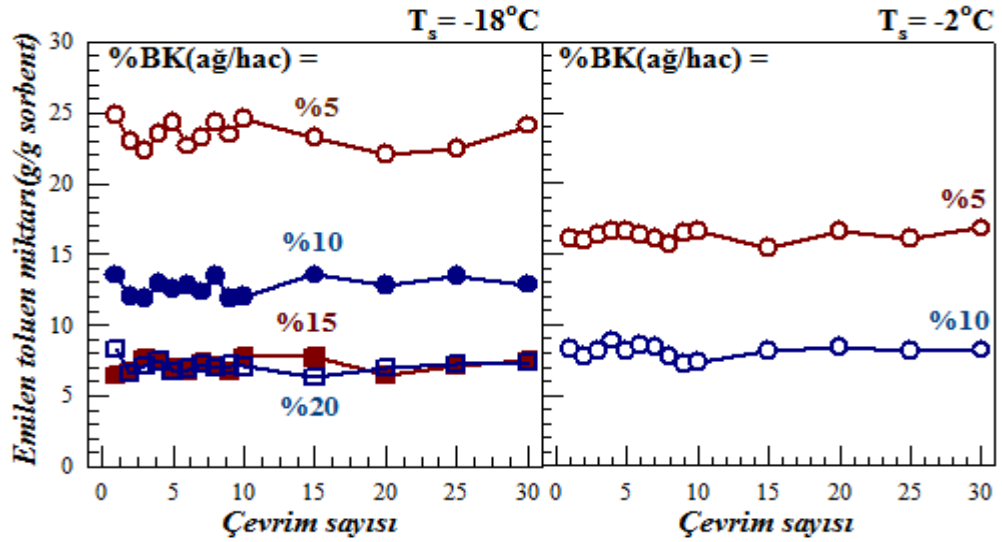
Şekil 5.21: -2°C’de üretilen kriyojellerin farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri. Soldan sağa doğru büyütme oranları sırasıyla 10x, 100x, 500x’tir.

Bunun yanı sıra çalışma esnasında üretilen tüm kriyojel örneklerinin SEM görüntülerine bakıldığı zaman, gözeneklerin birbiri ile içten bağlantılı olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak da bu jeller için geleneksel jellerden farklı olarak difüzyon yerine konveksiyonun hakim olduğu bilinmekte ve jellerin yüksek tepki

oranında olması da bundan kaynaklanmaktadır. Bir sonraki bölümden de görüleceği üzere şişmiş jel örnekleri sıkıştırılıp tekrar toluene atıldıkları zaman hızlıca denge haline ulaşmaktadırlar.

5.2.6. Kriyojellerin sürekli ekstraksiyon kapasitesinin belirlenmesi

Elde edilen örneklerin sürekli ekstraksiyon kapasitesi ve aynı zamanda sentez sıcaklığının tekrar kullanılabilirlik özelliğine etkisi bu bölümde incelenmiştir. Bu analizler için çalışmanın ikinci ve üçüncü aşamalarında sentezlenen jel örnekleri kullanılarak 30 ardışık emme-sıkma çevrimleri yapılmıştır. Şekil 5.22’de, -18°C ve -2°C ’de kriyojel örnekleri kullanılarak gerçekleştirilen 30 ardışık çevrim sonuçları verilmiştir.

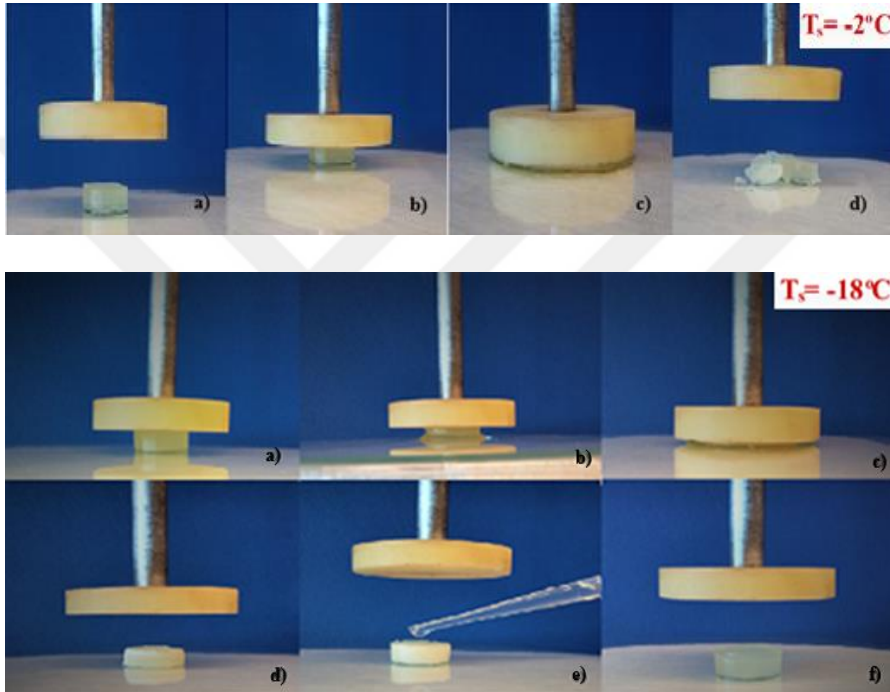


Şekil 5.22: -18°C ve -2°C ’de sentezlenen kriyojel örneklerinin sürekli ekstraksiyon kapasiteleri çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Örneklerin BK konsantrasyonları ve sentez sıcaklığı grafik üzerinde verilmiştir.

-18°C ’de sentezlenen tüm kriyojel örneklerinin yüksek ekstraksiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilir özellikte oldukları sonuçlardan anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra -2°C ’de ve %15 ile %20 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda sentezlenen kriyojel örneklerinin yeniden kullanılabilir özellikte olmadıkları gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak, bahsedilen BK konsantrasyonlarında sentezlenen kriyojellerin daha düşük BK konsantrasyonlarında elde edilen kriyojellere göre gözenekliliğinin daha az olması olduğu düşünülmektedir. Şişme testlerinden de görüleceği üzere, artan BK konsantrasyonu ile kriyojellerin gözenekliliği azalmaktadır. Örneğin $C_{BK} = \%20$

(ağ/hac) olan kriyojelin gözenekliliği yaklaşık %5'tir. Dolayısı ile toluen gözeneklerden daha çok kauçuk ağ yapısı içerisine hapsolür ve kriyojelin sıkıştırılması ile bu toluenin dışarıya verilmesi zorlaşır.

Şekil 5.23'te iki farklı sentez sıcaklığında üretilen kriyojelin sıkıştırma sırasında çekilen fotoğrafları verilmiştir. Her iki kriyojel örneği de %15 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda sentezlenmesine rağmen -2°C 'de sentezlenen jelin sıkıştırma esnasında kırılarak parçalandığı; -18°C 'de sentezlenen örneğin ise sıkıştırma sonrasında toluen ilavesiyle tekrar eski haline dönebildiği görülmektedir.



Şekil 5.23: %15 BK konsantrasyonunda ve -2°C 'de (üst pano) ve -18°C 'de (alt pano) sentezlenen kriyojellerin sıkıştırma esnasında çekilmiş fotoğrafları. Sıkıştırma sonrasında -18°C 'de sentezlenen kriyojele toluen eklenmesi jeli başlangıç durumuna geri dönüştürür.

6. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında butil kauçuk esaslı kriyojeller sikloheksan çözücüsü içinde ve sikloheksan'ın donma noktasının 8,5 ile 24,5 °C altındaki sıcaklıklarda üretilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak S_2Cl_2 kullanılmış ve üç farklı koşulda oluşturulan jellerin özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir:

- i. Çalışmanın birinci aşamasında -18°C'de farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında jeller üretilmiştir. Bu jeller %5 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Elde edilen jellerin şişme testleri, mekanik ölçümleri, gözenek hacmi hesaplamaları ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlarda çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun değiştirilmesinin jel özelliklerinde çok belirgin farklar yaratmadığı gözlemlenmiştir. Kriyojellerin şişme testleri sonuçlarında değerlerin bir birine çok yakın olduğu görülmüştür. Beş farklı (%12-20 hac/ağ) S_2Cl_2 konsantrasyonunda üretilen jellerin tamamının makro gözenek yapısında, yüksek tokluk oranına sahip mekanik olarak dayanıklı oldukları yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Ayrıca artan S_2Cl_2 miktarının jellerin gözenek boyutlarında düşüşe sebep olduğu gözenek hacmi hesaplamaları ve SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda görülmüştür. Reaksiyon çözeltisinde artan çapraz bağlayıcı miktarı çapraz bağlanma noktalarının artmasına sebep olmuş, bunun sonucunda da gözenek boyutları küçülmüştür.
- ii. Tez çalışmasının ikinci aşamasında kriyojel üretiminde bağımsız değişken olarak butil kauçuk (BK) konsantrasyonu değiştirilmiştir. Dört farklı (%5-20 ağ/hac) BK konsantrasyonunda üretilen jellerin özellikleri incelenmiştir. İlk olarak -18°C'de ve %12 (hac/ağ) S_2Cl_2 konsantrasyonunda jeller hazırlanmıştır. Artan BK konsantrasyonu ile kriyojellerin gözenek boyutlarının küçüldüğü gözenek duvarlarının ise kalınlaştığı görülmüştür. Dolayısıyla artan BK miktarıyla kriyojellerin mekanik dayanıklılığı da artmıştır. Bunun yanı sıra kriyojellerin yeniden kullanılabilirlik ve tekrar ekstraksiyon kapasitesi analizleri de yapılmıştır. 30 sefer tekrarlanan emme-sıkma çevrimleri

sonucunda elde edilen tüm jellerin tekrar kullanılabilir özellikte ve yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.

- iii. Üçüncü ve son aşamada ise ikinci aşamada üretilen kriyojeller bu sefer -2°C 'de sentezlenerek jel özelliklerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu aşamada hazırlanan jellerin -18°C 'de sentezlenenlere kıyasla mekanik olarak daha dayanıklı oldukları belirlenmiştir. -2°C ve -18°C 'de farklı BK konsantrasyonlarında üretilen jellerin tek eksenli çekme testleri sonuçlarından sentez sıcaklığının kriyojellerin mekanik özellikleri üzerinde bariz farklara sebep olduğu görülmüştür. Örneğin; -18°C 'de üretilen jellerin artan BK miktarıyla Young modül değerleri pek fazla değişmediği halde, -2°C 'de üretilen jeller için bu değer artan BK miktarı ile doğrusal olarak artmaktadır. Bunun yanı sıra sikloheksan çözeltilerinde BK kriyojellerinin -2°C 'de sentezlenmesi düzenli gözenek yapısında jellerin oluşumuna sebep olduğu laboratuvarımızda yapılan eski çalışmalardan bilinmektedir [19]. Bu tez çalışmasında da %5-15 (ağ/hac) BK konsantrasyonlarında ve -2°C 'de üretilen jellerin -18°C 'de üretilenler den farklı olarak düzenli ve daha küçük gözenek yapısında oldukları görülmüştür. Ayrıca artan BK konsantrasyonu ile kriyojellerde gözenekliliğin giderek azaldığı ve %20 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda kriyojelden klasik organojele doğru geçiş olduğu gözlemlenmiştir. Şişme testleri sonucundan da görüldüğü üzere %20 (ağ/hac) BK jeli %5 oranda gözenekliliğe sahiptir.
- iv. Çalışmada aynı zamanda farklı (%5-20 ağ/hac) BK konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin DSC analizleri yapılmıştır. Artan BK miktarıyla çözeltilerin erime sıcaklığının düştüğü, $C_{BK} = \%5$ (ağ/hac) çözeltisi için 6.1°C olarak ölçülen değer, $C_{BK} = \%20$ (ağ/hac) çözeltisi için 2.3°C olduğu görülmüştür. Dolayısıyla artan BK konsantrasyonu ile çözeltilerin donmamış bölge oranı artmakta yani çapraz bağlanma reaksiyonlarının oranı da doğrusal olarak artmaktadır. %20 (ağ/hac) BK jelinin morfolojik özelliklerinin incelendiği bölümden görülen neredeyse gözeneksiz yapıda jelin oluşumu da bu sonuçla örtüşmektedir.
- v. BK kriyojellerinin hidrofobik ve yeniden kullanılabilir özellikte olmaları bunların deniz sularının petrol türevlerinden ve aynı zamanda PAH'lardan arındırılması için kullanılabilir etkili malzemeler olduğu laboratuvarımızda

yapılan daha önceki çalışmalardan bilinmektedir. Bu çalışmada ilk defa BK kriyojelleri üretiminde butil kauçuk konsantrasyonu değiştirilmiştir. Elde edilen jellerin sorbent malzeme olarak kullanıma uygun olup olmadıklarını belirlemek amaçlı yeniden kullanılabilirlik ve tekrar ekstraksiyon kapasitesi testleri yapılmıştır. Testler farklı BK konsantrasyonunda (%5-20 ağ/hac) ve iki farklı sentez sıcaklığında (-18°C ve -2°C) üretilen jeller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan -18°C sıcaklıkta üretilen tüm jellerin tekrar kullanılabilir özellikte ve yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Buna karşın -2°C’de üretilen jellerin test sonuçları ise %15 (ağ/hac) ve %20 (ağ/hac) BK konsantrasyonunda üretilen jellerin tekrar kullanılabilirlik özelliğinin olmadığı görülmüştür. Bu BK konsantrasyonunda üretilen jellerinin toluen kullanılarak yapılan emme-sıkma testlerinde jelin ilk sıkıştırma testi sırasında kırılarak parçalandığı görülmüştür. Dolayısıyla bu jellerin tekrar kullanılabilir özellikte olmadıkları ve sorbent malzemesi olarak kullanıma uygun olmadıklarını söylemek mümkündür.



KAYNAKLAR

- [1] **C. Chang, B. Duan, J. Cai, L. Zhang**, (2010). Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery, *Eur. Polym. J.*, 46, 92–100.
- [2] **A. Hebeish, M. Hashem, M.M.A. El-Hady, S. Sharaf**, (2013). Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications, *Carbohydr. Polym.*, 92, 407-413.
- [3] **M. Lei, A. Baldi, E. Nuxoll, R.A. Siegel, B. Ziaie**, (2006). A Hydrogel-Based Implantable Micromachined Transponder for Wireless Glucose Measurement, *Diabetes Technol.*, 8, 112-122.
- [4] **K. Kabiri, H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani**, (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review, *Polym. Compos.*, 32(2), 277-289.
- [5] **F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil**, (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review, *Mater. Sci. Eng. C.*, 57, 414–433.
- [6] **J. Jagur-Grodzinski**, (2010). Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications, *Polym. Adv. Technol.*, 21, 27-47.
- [7] **Y.Osada**, (2001). Gels Handbook, Crosslink Formations., 2, 13-25.
- [8] **K.S. Oh, J.S. Oh, H.S. Choi, Y.C. Bae**, (1998). Effect of cross-linking density on swelling behavior of NIPA gel particles, *Macromolecules.*, 31, 7328-7335.
- [9] **Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano**, (1996). Fast swelling/deswelling kinetics of comb-type grafted poly(n-isopropylacrylamide) hydrogels, *Macromol. Symp.*, 109(1), 41-53.
- [10] **O. Okay**, Macroporous copolymer networks, (2000)., *Prog. Polym. Sci.*, 25, 711–779.
- [11] **R. Kuwabara, H. Furukawa, Y.-H. Na, Y. Kawauchi, Y. Tanaka, T. Kurokawa, J.P. Gong, Y. Osada**, (2005). The toughening mechanism of double-network gels and structural inhomogeneity of 1st network, içinde: *Polym. Prepr. Japan*.

- [12] **K. Ito**, (2007). Novel Cross-Linking Concept of Polymer Network: Synthesis, Structure, and Properties of Slide-Ring Gels with Freely Movable Junctions, *Polym. J.*, 39(6), 489-499.
- [13] **P. Schexnailder, G. Schmidt**, **Nanocomposite polymer hydrogels**, (2009). *Colloid Polym. Sci.*, 287(1), 1-11.
- [14] **V.I. Lozinsky, O. Okay**, (2014). Basic Principles of Cryotropic Gelation, *Adv. Polym. Sci.*
- [15] **X. Liu, P.X. Ma**, (2009). Phase separation, pore structure, and properties of nanofibrous gelatin scaffolds, *Biomaterials.*, 30(25), 4094-4103.
- [16] **V.I. Lozinsky**, (2008). Polymeric cryogels as a new family of macroporous and supermacroporous materials for biotechnological purposes, *Russ. Chem. Bull.*, 57(5), 1015-1032.
- [17] **O. Okay, S. Durmaz, B. Erman**, (2000). Solution cross-linked poly(isobutylene) gels: synthesis and swelling behavior, *Macromolecules.*, 33, 4822-4827.
- [18] **D. Ceylan, O. Okay**, (2007). Macroporous polyisobutylene gels: A novel tough organogel with superfast responsivity, *Macromolecules.*, 40(24), 8742-8749.
- [19] **S. Dogu, O. Okay**, (2008). Tough organogels based on polyisobutylene with aligned porous structures, *Polymer (Guildf).*, 49, 4626-4634.
- [20] **D. Ceylan, S. Dogu, B. Karacik, S.D. Yakan, O.S. Okay, O. Okay**, (2009). Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3846-3852.
- [21] **V. Venugopal**, (2009). Marine Habitat and Resources. In *Marine Products for Healthcare: Functional and Bioactive Nutraceutical Compounds from the Ocean*, Venugopal, V., Ed.; CRC Press Taylor&Francis Gr. Boca Raton, FL, USA.
- [22] **K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer**, (1993). Towards a phenomenological definition of the term “gel”, *Polym. Gels Networks.*, 1, 5-17.
- [23] **H.F. Hg vob, N.M. Mark, C.G. Bikales**, (1987). *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2nd edition.
- [24] **L.Z. Rogovina, V.G. Vasil’ev, E.E. Braudo**, (2008). Definition of the concept of polymer gel, *Polym. Sci. Ser. C.*, 50(1), 85-92.
- [25] **H.B. Bohidar, P. Dubin, Y. Osada**, (2002). *Polymer Gels: Fundamentals and Applications*, 1-30.

- [26] **Y. Osada**, Polymer gels Crosslink formations, içinde: Gels Handb., 2001.
- [27] **Y. Osada**, Polymer Gels: Crosslink Formations 2.1 Characteristics of Polymer Gels, y.y. Section 2.
- [28] **O. Okay, S.B. Sariisik**, (2000). Swelling behavior of poly(acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: theory versus experiments, Eur. Polym. J., 36(2), 393-399.
- [29] **W.A. Laftah, S. Hashim, A.N. Ibrahim**, (2011). Polymer-Plastics Technology and Engineering Polymer Hydrogels: A Review Polymer Hydrogels: A Review, (y.y.). 50(14), 1475-1486.
- [30] **N.A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J.H. Ward, J. Zhang**, (2000). Physicochemical Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medicine and Biology, Annu. Rev. Biomed. Eng., 2(1), 9-29.
- [31] **W.E. Hennink, C.F. van Nostrum**, (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels, Adv. Drug Deliv. Rev., 64, 223-236.
- [32] **T.R. Hoare, D.S. Kohane**, (2008). Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, Polymer (Guildf)., 49, 1993-2007.
- [33] **S. Murdan**, (2005). Organogels in drug delivery, J. Biomed. Pharmaceutical Res., 2(3), 489-505.
- [34] **T. Garg, A. Bilandi, B. Kapoor, S. Kumar, R. Joshi**, (2011). Scaffold: Tissue engineering and regenerative medicine, Int. Res. J. Pharm., 2(12).
- [35] Organogel Factors and Its Importance, International journal of pharmaceutical, chemical and biological sciences, y.y.
<https://www.researchgate.net/publication/305359032>, (erişim 05 Kasım 2018).
- [36] **A. Vintiloiu, J.C. Leroux**, (2008). Organogels and their use in drug delivery - A review, J. Control. Release., 125, 179-192.
- [37] **A. De Vries, J. Hendriks, E. Van Der Linden, E. Scholten**, (2015). Protein Oleogels from Protein Hydrogels via a Stepwise Solvent Exchange Route., 31(51), 13850-13859.
- [38] **A. de Vries, Y.L. Gomez, E. van der Linden, E. Scholten**, (2017). The effect of oil type on network formation by protein aggregates into oleogels, RSC Adv., 7(19), 11803-11812.
- [39] **A. de Vries, A. Wesseling, E. van der Linden, E. Scholten**, (2017). Protein oleogels from heat-set whey protein aggregates, J. Colloid Interface Sci., 486, 75-83.

- [40] **V.Y. Andonova, P.T. Peneva, E.G. Apostolova, T.D. Dimcheva, Z.L. Peychev, M.I. Kassarova**, (2017). Carbopol hydrogel/sorbitan monostearate-almond oil based organogel biphasic formulations: Preparation and characterization of the bigels, *Trop. J. Pharm. Res.*, 16(7), 1455-1463.
- [41] **N.E. Hughes, A.G. Marangoni, A.J. Wright, M.A. Rogers, J.W.E. Rush**, (2009). Potential food applications of edible oil organogels, *Trends Food Sci. Technol.*, 20(10), 470-480.
- [42] **E.D. Co, A.G. Marangoni**, (2012). Organogels: An alternative edible oil-structuring method, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 20(10), 470-480.
- [43] **T. Okano**, (1995). Comb-type grafted hydrogels with rapid deswelling response to temperature changes, *Nature.*, 374(6519), 240-242.
- [44] **Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, R. Yoshida, Y. Sakurai, T. Okano**, (1995). Influence of Freely Mobile Grafted Chain Length on Dynamic Properties of Comb-Type Grafted Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels, *Macromolecules.*, 28(23), 7717-7723.
- [45] **F. Plieva, X. Huiting, I.Y. Galaev, B. Bergenståhl, B. Mattiasson**, (2006). Macroporous elastic polyacrylamide gels prepared at subzero temperatures: Control of porous structure, *J. Mater. Chem.*, 16(41), 4065-4073.
- [46] **Y. Okumura, K. Ito**, (2001). The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links, *Adv. Mater.*, 13(7), 485-487.
- [47] **J.P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada**, (2003). Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength, *Adv. Mater.*, 15(14) 1155-1158.
- [48] **C. Sayil, O. Okay**, (2001). Macroporous poly (N-isopropyl)acrylamide networks: Formation conditions, *Polymer (Guildf.)*, 42(18) 7639-7652.
- [49] **Z. Oztoprak, T. Hekimoglu, I. Karakutuk, D.C. Tuncaboylu, O. Okay**, (2014). Porous rubber cryogels: Effect of the gel preparation temperature, *Polym. Bull.*, 71(8), 1983-1999.
- [50] **S.R. Scagliusi, E.L.C. Cardoso, A.B. Lugao**, (2012). Effect of gamma radiation on chlorobutyl rubber vulcanized by three different crosslinking systems, *Radiat. Phys. Chem.*, 81(9), 1370-1373.
- [51] **A.Y. Coran**, (2013). Vulcanization, içinde: *Sci. Technol. Rubber.*, 8, 337-381.
- [52] **W. Hofmann**, (1967) Vulcanization and vulcanizing agents., Maclaren.

- [53] **M. Akiba, A.S. Hashim**, (1997). Vulcanization and crosslinking in allied elastomers, *Prog. Polym. Sci.*, 22(3), 475-521.
- [54] **J.I. Cunneen, E.H. Farmer, H.P. Koch**, (1943). Rubber, polyisoprenes and allied compounds. Part V. The chemical linking of rubber and of other olefins with phenol-formaldehyde resins, *J. Chem. Soc.*
- [55] **J. Burke**, *Solubility Parameters: Theory and Application*, (1984).**A.A. Vicente**, <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html> (erişim 16 Ekim 2018).
- [56] **M.A. Cerqueira, L.H. Fasolin, C.S.F. Picone, L.M. Pastrana, R.L. Cunha, A.A. Vicente**, (2017). Structural and mechanical properties of organogels: Role of oil and gelator molecular structure, *Food Res. Int.*
- [57] **Ç.Bilici**, (2013). Miseller Polimerizasyonu Tekniği ile şekil Hafızalı Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Fen bilimleri enstitüsü (Yüksek lisans tezi), İTÜ, İstanbul.





ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sevil MÜSLÜMOVA

Doğum Yeri ve Tarihi: Azerbaycan 1992

Adres: İstanbul

E-Posta: muslumova15@itu.edu.tr

Lisans: Bakü Devlet Üniversitesi

Tezden Türetilen Yayınlar: S. Muslumova., B. Yetiskin., O. Okay. 2018: Highly Stretchable and Rapid Self-Recoverable Cryogels Based on Butyl Rubber as Reusable Sorbent. Gels 5(1).

Tezden Türetilen Sunumlar: S. Müslümoğlu, O. Okay, “Cryogelation of Butyl Rubber in Cyclohexane Solutions and Their Cryogel Properties”. *II. International Joint Science Congress of Materials and Polymers (ISCMP 2018)*, 9-12 Kasım 2018, Durrës-Albania.