

T. C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMFİFİLİK JELLER: SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÇÖZÜCÜ ETKİLEŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SONER KIZIL
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T. C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMFİFİLİK JELLER: SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÇÖZÜCÜ
ETKİLEŞİM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

SONER KIZIL
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**AMPHIPHILIC GELS: SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION AND
INVESTIGATION WITH INTERACTIONS
IN SOME SOLVENTS**

SONER KIZIL

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ**

**GEBZE
2019**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/01/2019 tarih ve 2019/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/02/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Soner KIZIL'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ



ÜYE : Prof. Dr. Ufuk YILDIZ



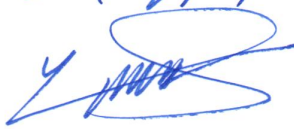
ÜYE : Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU



ÜYE : Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ



ÜYE : Dr. Öğretim Üyesi İlke ANAÇ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

.../.../.... tarih ve sayılı kararı.

ÖZET

Amfifilik polimer jeller; hidrofilik ve hidrofobik birimlere sahip üç boyutlu çapraz bağlı polimerlerdir. Hidrofobik ünitelere sahip oldukları için de hidrojellerle karşılaştırıldıklarında hem hidrofilik hem de hidrofobik molekülleri absorblayarak şişebilme özelliğine sahiptirler.

Bu tez kapsamında, hidrofilik star tip polietilen glikol ve hidrofobik organosilan birimleri kullanılarak, farklı özelliklere sahip üç boyutlu ağ yapılı amfifilik polimerik sorbentler sentezlendi. Elde edilen sorbentler Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), katı hal ^{13}C ve ^{29}Si çapraz polarizasyon-sihirli açılı spin (CPMAS), nükleer manyetik rezonans (NMR) ve termal gravimetrik analiz (TGA) metotları kullanılarak yapısal, termal ve morfolojik özellikleri incelendi.

Ağ yapısında bulunan hidrofilik ve hidrofobik birimleri sayesinde, sentezlenen sorbentler su ortamında birer hidrojel ve organik sıvı ortamında ise birer organojel işlevi gösterdiği tespit edildi. Sentezlenen polimer sorbentlerin su ve çeşitli organik solventlerde şişme kapasitesi incelendi. Ayrıca, polimer sorbentlerin absorpsiyon, desorpsiyon kinetiği, yeniden kullanım özellikleri, suda şişme ve bozunma özellikleri, su-organik solvent karışımlarındaki absorpsiyon davranışları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Amfifilik polimer, sorbent, yeniden kullanım, makromonomer, absorpsiyon.

SUMMARY

Amphiphilic polymer gels are three-dimensional crosslinked polymer chains that contain both hydrophilic and hydrophobic moieties. Due to the presence of the hydrophobic units, amphiphilic gels have the advantage when compared to the commonly used hydrogels that they can swell and absorb both hydrophilic and hydrophobic molecules.

In this thesis, a series of amphiphilic polymeric sorbent with different features have been prepared using hydrophilic star-type poly(ethylene glycol) and hydrophobic organosilane units. The structural, thermal and morphological analysis of obtained polymer sorbents were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), solid-state ^{13}C and ^{29}Si cross polarization magic angle spinning (CPMAS), nuclear magnetic resonance (NMR) and thermal gravimetric analysis (TGA).

Thanks to having hydrophobic and hydrophilic units in its polymeric network, the obtained sorbents acts as hydrogel in water medium, whereas act as organogel in organic solvent medium. The water and organic solvent absorbency of prepared polymer sorbent were examined. Additionally; absorption-desorption kinetics, reusability, swelling and degradation behavior in water, swelling behavior in oil/water mixtures were investigated.

Keywords: Amphiphilic polymer, sorbent, reusability, macromonomer, absorption.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince bilgi ve birikimleri ile her türlü desteği sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e

Doktora tez süresince bana yardımcı olan arkadaşlarım Dr. İlker YATI, Seda BAYRAKTAROĞLU ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma,

Deneyisel çalışmaların gerçekleştirilmesi ve ulusal/uluslararası konferanslarda sunumu için finansal destek sağlayan TÜBİTAK 1002 hızlı destek projesi (215Z045 no.lu proje) ve GTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Kurulu'na (BAP-2017-A-102-09, BAP-2018-A-110-74, BAP-2017-110-01 no.lu) teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana her zaman destekte bulunan aileme, eşim Melike KIZIL'a ve hayatımıza farklı bir anlam katan kızım Cemre Bahar KIZIL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	4
2.1. Polimerlerin Sentez Yöntemleri	4
2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon	4
2.1.2. Katılma Polimerizasyonu	5
2.2. Polimerizasyon Teknikleri	6
2.2.1. Yığın Polimerizasyonu	6
2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu	7
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	7
2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	7
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması	8
2.4. Çapraz Bağlı Polimerler	10
2.5. Polimerik Jeller	14
2.6. Hidrojeller	16
2.7. Organojeller	19
2.8. Amfifilik Jeller	25
2.9. Polietilen Glikol (PEG)	33
2.10. Fonksiyonel Poli(Etilen Glikol) ve Üretan Reaksiyonu	38
2.11. Organosilanlar	41
2.12. Sol-Jel Prosesi ve Teknolojisi	46
2.13. Alkoksisisilanların Kondenzasyon Polimerizasyonu	46
3. GEREÇ VE YÖNTEM	47
3.1. Kullanılan Kimyasallar	48
3.2. Kullanılan Cihazlar	50

3.3. Sorbentlerin Karakterizasyonu	50
3.4. Amfifilik Polimer Sorbentlerin Sentezi	50
3.5. Amfifilik Polimer Sorbentlerin Saflaştırılması	51
3.6. Çözünür Fraksiyonların Ekstraksiyonu	51
3.7. Sorbentlerin Şişme Kapasitelerinin İncelenmesi	52
3.8. Adsorpsiyon Kinetiği	53
3.9. Desorpsiyon Kinetiği	54
3.10. Sorbentlerin Yeniden Kullanımı	54
3.11. Sorbentlerin Suda Şişme ve Bozunma Özellikleri	55
3.12. Sorbentlerin Karışımlarda Şişme Davranışları	55
4. DENEYSEL KISIM	56
4.1. Pentaeritritol Etoksilat Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Sentezi	56
4.1.1. Pentaeritritol-BTESO Sorbentinin Sentezi	57
4.1.2. EG-BTESO Sorbentinin Sentezi	57
4.1.3. PE270-BTESO Sorbentinin Sentezi	57
4.1.4. PE797-BTESO Sorbentinin Sentezi	58
4.2. Gliserol Etoksilat Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Sentezi	59
4.2.1 GE-ICS Sorbentinin Sentezi	59
4.2.2 GE-BTESO Sorbentinin Sentezi	59
4.2.3 GE-BTESO -2 Sorbentinin Sentezi	60
4.2.4. GE-GEMC Sorbentinin Hazırlanması	60
4.2.5. GEMC Makromonomerinin Sentezi	60
4.2.6. GE-GEMC Sorbentinin Sentezi	61
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	62
5.1. PE Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Karakterizasyonu	62
5.1.1. Pentaeritritol-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	62
5.1.2. EG-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	65
5.1.3. PE270-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	66
5.1.4. PE797-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	69
5.2. GE Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Karakterizasyonu	71
5.2.1. GE-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu	71
5.2.2. GE-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu	73
5.2.3. GE-BTESO-2 Sorbentinin Karakterizasyonu	74
5.2.4. GEMC Makromonomerinin Karakterizasyonu	76
5.2.5. GE-GEMC Sorbentinin Karakterizasyonu	77

5.3. PE Esaslı Sorbentlerin Şişme Davranışları	78
5.3.1. Pentaeritritol-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	78
5.3.2. EG-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	79
5.3.3. PE270-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	80
5.3.4. PE270-BTESO Sorbentinin Absorpsiyon-Desorpsiyon Kinetiği	81
5.3.5. PE270-BTESO Sorbentinin Yeniden Kullanımı	84
5.3.6. PE270-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	84
5.3.7. PE270-BTESO Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri	85
5.3.8. PE270-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği	86
5.3.9. PE270-BTESO Sorbentinin Yeniden Kullanımı	88
5.4. GE Esaslı Sorbentlerin Şişme Davranışları	88
5.4.1. GE-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	89
5.4.2. GE-ICS Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri	89
5.4.3. GE-ICS Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği	90
5.4.4. GE-ICS Sorbentinin Yeniden Kullanım Özellikleri	92
5.4.5. GE-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	93
5.4.6. GE-BTESO -2 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	94
5.4.7. GE-BTESO -2 Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri	95
5.4.8. GE-BTESO -2 Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği	96
5.4.9. GE-BTESO -2 Sorbentinin Yeniden Kullanım Özellikleri	98
5.4.10. GE-GEMC Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri	98
5.4.11. GE-GEMC Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri	99
5.4.12. GE-GEMC Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği	100
5.4.13. GE-GEMC Sorbentinin Yeniden Kullanım Özellikleri	102
6. SONUÇLAR	103
6.1. PE Esaslı Amfifilik Sorbentler	105
6.2. GE Esaslı Amfifilik Sorbentler	116
6.3. Tez Kapsamında Elde Edilen Sonuçlar	125
KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ	145
EKLER	146

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u> Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
3D	: Üç boyutlu
A ₂ O ₃	: Alümina
AEEMA	: 2-(2-azidoetoksi) etil metakrilat
Al-IP	: Alüminyum izopropoksit
Al-NN	: Alüminyum nitrat nanahidrat
Am	: Amerikanyum
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
BTESO	: 1,8 Bis (trioksisilil) oktan
BTEX	: Benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen
BzMA	: Benzil metakrilat
C	: Karbon
CD	: Kurdlan
CMPO	: Karbamolmetilfosfinoksit
CPMAS	: Çapraz polarizasyon-sihirli açılı spin
CPT	: Kamptotesi
ÇF	: Çözünür Fraksiyon
DABCO	: 1,4-diazobisiklo[2.2.2]oktan
DCM	: Diklorometan
DMAEMA	: Poli(N,N-dimetilamino-2-etil metakrilat)
DVB	: Divinil benzen
EDGE	: Etilen glikol diglisidil eter
EGDMA	: Etilen glikol dimetakrilat
EHA	: 2-etilhekzil akrilat
EG	: Etilen glikol
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GE	: Gliserol etoksilat
Ge	: Germanyum
GEMC	: Gliserol etoksilat makro çapraz bağlayıcısı
GO	: Grafen
GPTMS	: 3-glisidiloksi propiltrimetoksisilan

HFIM	:	Poli(hekza-floroizopropil metakrilat)
HPC	:	Yüksek çapraz bağlı polimer
ICS	:	Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat
L	:	Organofonksiyonel grup
LA	:	Lauril akrilat
LMA	:	Lauril metakrilat
MAH	:	Maleik anhidrit
MO	:	Mezopor organosilika
MTBE	:	Metil tert-bütil eter
NIPAM	:	N-izopropil akrilamid
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
OR	:	Hidrolizlenebilen alkoksisilan grubu
PCL	:	Polikaprolakton
PDDA	:	Poli(dialildimetil amonyum klorür)
PDI	:	Polimer dispersite indeksi
PE	:	Pentaeritritol etoksilat
PEG	:	Polietilen glikol
PEGDA	:	Polietilen glikol-diakrilat
PEGMA	:	Polietilen glikol metil akrilat
PEO	:	Polietilen oksit
HEMA	:	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
PMMA	:	Polimetil metakrilat
PMS	:	Periyodik mezopor silseskioksan
POE	:	Polioksoetilen
POSS	:	Polihedral oligomerik silseskuioksan
PP	:	Poli propilen
PPCMSt	:	Poli(p-klorometilstiren)
PS	:	Polistiren
PTMC	:	Poli(trimetilen karbonat)
PTPABT	:	Poli(trifenilamin-ko-benzotiadiazol)
PVA	:	Polivinil alkol
PVC	:	Polivinil klorür
PVIm	:	Poli(N-vinilimidazol)
PVP	:	Polivinil prolidon
SA	:	Stearil akrilat

Sn	: Kalay
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
t	: Süre
TEOC	: Tetraetil ortokarbonat
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TEPI	: 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat
TGA	: Termal gravimetrik analiz
Th	: Toryum
THF	: Tetrahidrofuran
TOOBr	: Tetrafenilfosfonyum bromür
U	: Uranyum
UNOXOL™	: 1,3/1,4-sikloheksandimetanol karışımı
Veova-9	: Vinil versat
W _d	: Kuru polimerin ağırlığı
W _{max}	: Jelin maksimum absorpsiyonunu
W _n	: Metal kafesin ıslak ağırlığı
W _r	: Şişme testli kullanımı için miktarı bilinen kuru polimer
W _s	: Şişmiş polimerin ağırlığı
W _t	: Jelin t anındaki absorpsiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Poliamit oluşum reaksiyonu. 5
2.2:	Poliglisin oluşum reaksiyonu. 5
2.3:	Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması. 9
2.4:	Kuru ve şişmiş polimerin yapısal gösterimi. 10
2.5:	Amin grupları içeren yüksek çapraz bağlı polimerlerin sentezi. 11
2.6:	CMPO fonksiyonlu çapraz bağlı polimerlerin sentezi. 12
2.7:	Çapraz bağlı PTPABT polimerleri oluşum reaksiyonu. 12
2.8:	Çapraz bağlı poliortosilikatların oluşumu. 13
2.9:	Polimerik jel ağ yapısı ve solvent molekülleri. 14
2.10:	Jellerin kaynağına göre sınıflandırılması. 15
2.11:	Jellerin çapraz bağ türüne göre sınıflandırılması. 15
2.12:	Jellerin absorbladıkları sıvıya göre sınıflandırılması. 16
2.13:	Hidrojellerin yapısına göre sınıflandırılması. 16
2.14:	Hidrojeller ve kullanım alanları. 17
2.15:	Enjekte edilebilir hidrojellerin sentezi. 18
2.16:	Organik sıvı esaslı kirliliklerin temizlenmesi. 20
2.17:	İdeal bir sorbentin genel özellikleri. 20
2.18:	Çalışmada kullanılan çeşitli alkil akrilatların yapısal formülleri. 22
2.19:	Merkapto grupları içeren poliesterlerin sentez reaksiyonu. 23
2.20:	PPG esaslı organojellerin sentezi. 24
2.21:	Amfifilik jellerin sentez reaksiyonu. 26
2.22:	Akrilat esaslı amfifilik jellerin sentez yöntemi. 27
2.23:	Amfifilik jellerin temsili yapısı. 27
2.24:	Flavin fonksiyonlu amfifilik blok kopolimerin yapısı. 28
2.25:	PVIm- <i>l</i> -PTHF polimerlerinin ağ yapısı gösterimi. 29
2.26:	CD hidrojel ve organojellerinin sentez reaksiyonu. 31
2.27:	Amfifilik üretan hidrojellerin moleküler yapısı. 32
2.28:	PEG esaslı amfifilik polimer jellerin gösterimi. 33
2.29:	Etilen oksit monomerinin sentezi. 34
2.30:	PEG polimerinin genel sentez reaksiyonu. 34
2.31:	Üretan oluşum reaksiyonu. 38

2.32:	Dibütülin dilauratın kimyasal yapısı.	39
2.33:	Lewis asit katalizli ürean oluşum mekanizması.	39
2.34:	DABCO'nun kimyasal yapısı.	40
2.35:	Tersiyer amin katalizli ürean oluşum reaksiyonu.	40
2.36:	Alkoksisilanların genel kondenzasyon reaksiyonu.	42
2.37:	Alkoksisilanların çapraz bağlanma reaksiyonu.	47
4.1:	Pentaeritritol-BTESO sorbentinin sentezi.	57
4.2:	EG-BTESO sorbentinin sentezi.	57
4.3:	PE270-BTESO sorbentinin sentezi.	58
4.4:	PE797-BTESO sorbentinin sentezi.	58
4.5:	GE-ICS sorbentinin sentezi.	59
4.6:	GE-BTESO sorbentinin sentezi.	59
4.7:	GE-BTESO-2 sorbentinin sentezi.	60
4.8:	GEMC makromonomerinin sentez reaksiyonu.	61
4.9:	GE-GEMC sorbentinin sentezi.	61
5.1:	Pentaeritritol-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	63
5.2:	Pentaeritritol-BTESO polimerinin ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	63
5.3:	Pentaeritritol-BTESO polimerinin ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	64
5.4:	Pentaeritritol-BTESO polimerinin TGA termogramı.	64
5.5:	EG-BTESO polimerinin FTIR spektrumu.	65
5.6:	EG-BTESO polimerinin TGA termogramı.	66
5.7:	PE270-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	67
5.8:	PE270-BTESO sorbentinin ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	67
5.9:	PE270-BTESO sorbentinin ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	68
5.10:	PE270-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	68
5.11:	PE797-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	69
5.12:	PE797-BTESO polimerinin ¹³ C CPMAS NMR spektrumu.	70
5.13:	PE797-BTESO polimerinin ²⁹ Si CPMAS NMR spektrumu.	70
5.14:	PE797-BTESO polimerinin TGA termogramı	71
5.15:	GE-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.	72
5.16:	GE-ICS sorbentinin TGA termogramı.	72
5.17:	GE-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.	73
5.18:	GE-BTESO sorbentinin TGA termogramı.	74
5.19:	GE-BTESO-2 sorbentinin FTIR spektrumu	75
5.20:	GE-BTESO-2 sorbentinin FTIR spektrumu.	75

5.21:	GEMC makromonomerinin FTIR spektrumu.	76
5.22:	GE-GEMC Sorbentinin FTIR spektrumu.	77
5.23:	GE-GEMC sorbentinin TGA termogramı.	78
5.24:	Pentaeritritol-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.	79
5.25:	EG-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.	80
5.26:	PE270-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.	81
5.27:	PE270-BTESO polimerinin absorpsiyon kinetik grafiği.	82
5.28:	PE270-BTESO polimerinin desorpsiyon kinetik grafiği.	83
5.29:	PE270-BTESO polimerinin zamana karşı t/W grafiği.	83
5.30:	PE270-BTESO polimerinin yeniden kullanım grafiği.	84
5.31:	PE797-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.	85
5.32:	PE797-BTESO polimerinin suda şişme davranışı.	86
5.33:	PE797-BTESO polimerinin absorpsiyon kinetik grafiği.	86
5.34:	PE797-BTESO polimerinin desorpsiyon kinetik grafiği.	87
5.35:	PE797-BTESO polimerinin zamana karşı t/W grafiği.	87
5.36:	PE797-BTESO polimerinin yeniden kullanım grafiği.	88
5.37:	GE-ICS polimerinin şişme grafiği.	89
5.38:	GE-ICS polimerinin suda şişme davranışı.	90
5.39:	GE-ICS polimerinin absorpsiyon kinetiği.	91
5.40:	GE-ICS polimerinin desorpsiyon kinetiği.	91
5.41:	GE-ICS polimerinin zamana karşı t/W grafiği.	92
5.42:	GE-ICS polimerinin yeniden kullanım grafiği.	93
5.43:	GE-BTESO polimerlerinin DCM' deki şişme grafiği.	94
5.44:	GE-BTESO-2 polimerinin şişme grafiği.	94
5.45:	GE-BTESO-2 polimerinin suda şişme davranışı	95
5.46:	GE-BTESO-2 polimerinin absorpsiyon kinetiği.	96
5.47:	GE-BTESO-2 polimerinin desorpsiyon kinetiği.	97
5.48:	GE-BTESO-2 polimerinin zamana karşı t/W grafiği.	97
5.49:	GE-BTESO-2 polimerinin yeniden kullanım grafiği.	98
5.50:	GE-GEMC polimerinin şişme grafiği.	99
5.51:	GE-GEMC polimerinin suda şişme davranışı.	99
5.52:	GE-GEMC polimerinin absorpsiyon kinetik grafiği.	100
5.53:	GE-GEMC polimerinin desorpsiyon kinetik grafiği.	101
5.54:	GE-GEMC polimerinin zamana karşı t/W grafiği.	102
5.55:	GE-GEMC polimerinin yeniden kullanım grafiği.	103

6.1:	PE esaslı sorbentlerin oluşumu.	106
6.2:	PE797-BTESO polimerine ait SEM görüntüsü.	107
6.3:	PE esaslı sorbentlerin FTIR spektrumu.	108
6.4:	PE esaslı sorbentlerin TGA termogramı	109
6.5:	PE esaslı sorbentlere ait ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.	110
6.6:	PE esaslı sorbentlere ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.	111
6.7:	PE esaslı sorbentlerin toplu şişme grafiği.	112
6.8:	PE esaslı sorbentlerin suda şişme davranışları	113
6.9:	PE esaslı sorbentlerin absorpsiyon kinetik grafiği.	114
6.10:	PE esaslı sorbentlerin desorpsiyon kinetik grafiği.	114
6.11:	PE esaslı sorbentlerin kinetik proses grafiği.	115
6.12:	PE esaslı sorbentlerin yeniden kullanım grafiği	116
6.13:	GE esaslı polimerlerin reaksiyonunun gösterimi.	117
6.14:	GE esaslı sorbentlerin FTIR spektrumu.	119
6.15:	GE esaslı sorbentlerin TGA termogramı.	119
6.16:	GE esaslı sorbentlerin toplu şişme grafiği.	120
6.17:	GE esaslı sorbentlerin absorpsiyon kinetik grafiği.	121
6.18:	GE esaslı sorbentlerin desorpsiyon kinetik grafiği.	122
6.19:	GE esaslı sorbentlerin zamana karşı t/W grafiği.	123
6.20:	GE esaslı sorbentlerin sudaki şişme davranışları.	124
6.21:	GE esaslı sorbentlerin yeniden kullanım grafiği.	125

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
3.1:	Kullanılan kimyasal maddelerin genel özellikleri.	48
3.2:	Absorpsiyon testinde kullanılan solventlerin genel özellikleri.	49

6.1:	PE serisine ait polimerlerin reaksiyon koşulları.	106
6.2:	PE esaslı sorbentlerin termal davranışları.	109
6.3:	İkinci dereceden kinetik model parametreleri.	115
6.4:	GE serisine ait polimerlerin reaksiyon koşulları.	118
6.5:	GE esaslı sorbentlerin termal davranışları.	120
6.6:	İkinci dereceden kinetik model parametreleri.	123
6.7:	PE serisine ait şişme değerleri.	126
6.8:	GE serisine ait şişme değerleri.	129



1. GİRİŞ

Polimerik jeller, elastik çapraz bağlı ağ yapılı katı benzeri materyallerdir. Jeller normal katıların sahip olduğu pek çok özelliğe sahip olmalarına rağmen, üç boyutlu ağ yapıları sayesinde sıvıları absorblayabilme ve şişme sonucunda kuru haldeki boyutlarının çok üzerine çıkabilmeleri sayesinde farklılık gösterirler. Polimerik jeller; şişme ortamına göre hidrojel, organojel ve amfifilik jel, kaynağına göre doğal ve sentetik, çapraz bağ türüne göre fiziksel ve kimyasal jel gibi birçok şekilde sınıflandırılabilir. Hidrojeller, hidrofilik birimlere sahip çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır. Hidrofilik birimleri sayesinde üç boyutlu ağ yapısı içerisinde su moleküllerini hapsederek şişebilen malzemelerdir. Organojellerde ise çapraz bağlı polimerik yapılarını oluşturan birimler hidrofobik yapıya sahiptir. Bu özellikleri sayesinde organik sıvıları absorblayarak şişerler.

Amfifilik polimerik jeller; hidrofilik ve hidrofobik birimlere sahip üç boyutlu çapraz bağlı polimerlerdir. Hidrofobik ünitelere sahip oldukları için de hidrojellerle karşılaştırıldıklarında hem hidrofilik hem de hidrofobik molekülleri absorblayarak şişebilme özelliğine sahiptirler. Amfifilik polimerik jeller; ilaç salımı, doku mühendisliği, enzim immobilizasyonu, gözenekli silika sentezi, yarı iletken nanokristallerin geliştirilmesi, yumuşak kontakt lensler, pervaporasyon membranları, organik çözücü ekstraktları, sıcaklık ile aktive olan elemanlar ve biyokimyasal sensörler gibi birçok uygulama için uygun materyallerdir.

Petrol ve petrol türevi organik sıvılar, ağır metaller, boyar maddeler gibi kirliliklerin çevreye yayılmaları hem canlı yaşamını hem de bulunduğu bölgeyi olumsuz şekilde etkilemektedir. Kişisel hatalar, doğal afetler, savaşlar veya kontrolsüz kullanım sonucu çevreye yayılan bu tür kirliliklerin, ortaya çıktığı andan itibaren ivedilikle çevreden temizlenmesi gerekmektedir. Bu tür kirliliklerin giderilmesinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak farklı yöntemler kullanılmasına karşın, polimerik sorbent kullanımı; kolay elde edilme, ucuz ve tekrar kullanılabilirliği gibi özellikleri sayesinde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

Bu tez kapsamında farklı moleküler mimari ve kompozisyonda yeni tip amfifilik jellerin tasarımı ve özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla; hidrofilik bileşen olarak farklı mimarilerde doğrusal ve çok kollu-star (yıldız) PEG makromolekülleri ve hidrofobik bileşen olarak ise alkil ve heterosiklik köprülü çok fonksiyonlu organosilan monomerleri kondenzasyon polimerizasyonuna uğratarak

hem suya hem de organik solventlere ilgi gösteren amfifilik karaktere sahip jeller sentezlendi. Kullanılan hidrofobik monomer ile amfifilik jelin hidrofobik özelliklerinin daha baskın olması sağlanarak özellikle karasal alanlardaki organik solvent döküntüleri için absorbent olarak kullanımları araştırıldı. Amfifilik olan jelin ayrıca suya karşı olan ilgisinin de değerlendirilmesi adına su ile etkileşim özellikleri incelendi. Böylelikle amfifilik jelin hidrofobik segmentlerinin katkıları ile özellikle karasal alana dökülmüş olan bölgelerdeki kirlilikler temizlenirken (örneğin laboratuvar da taşıma sırasında yere dökülmüş olan organik kirliliklerin hızlı ve etkin bir şekilde temizlenmesi), hidrofilik özellikleri nedeniyle de sudaki şişme özellikleri belirlenmiş ve böylelikle şişme ortamına bağlı olarak suyun olmadığı ortamlarda bir nevi organojel olarak davranırken suda ise hidrojel olarak davranan jeller sentezlendi.

Bu amaçla iki farklı seri amfifilik polimerik sorbent sentezlendi. Birinci seride, hidrofilik karakterli 4 kollu star tip polietilen glikol monomerleri (pentaeritritol etoksilat) ile altı etoksisilan fonksiyonel grubuna sahip hidrofobik karakterli 1,8 Bis (trietoksisilil) oktan (BTESO) monomeri kütle-yığın polimerizasyonu yöntemi kullanılarak elde edildi. Farklı moleküler ağırlıklarına sahip star tip polietilen glikol monomerleri kullanılarak, şişme kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

İkinci seride 3 kollu star tip PEG monomeri olan gliserol etoksilat (GE) farklı kimyasal özelliklere sahip 9 metoksisilan fonksiyonel grubuna sahip tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS), 6 etoksisilan fonksiyonel grubuna sahip BTESO ve 9 etoksisilan fonksiyonel grubuna gliserol etoksilat esaslı makro çapraz bağlayıcısı (GEMC) ile polimerleştirilerek, yeni seri amfifilik polimer sorbentler elde edildi. GEMC makro çapraz bağlayıcısını sentezlemek için gliserol etoksilat üzerinde bulunan hidroksil fonksiyonel gruplar 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ile reaksiyonu sonucu gliserol etoksilat esaslı makro çapraz bağlayıcı elde edildi. 9 etoksisilan fonksiyonel grubuna sahip GEMC daha sonrasında GE ile polimerizasyona uğratılarak, çapraz bağlı amfifilik polimer sorbent sentezlendi.

Sentezlenen amfifilik polimer sorbentlerin karakterizasyonları Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), katı hal ^{13}C ve ^{29}Si çapraz polarizasyon-sihirli açıda döndürme (CP-MAS) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı ve termal özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. Sentezlenen amfifilik polimer sorbentlerin morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi.

Elde edilen tüm amfifilik polimer sorbentlerin diklorometan, benzen, toluen, tetrahidrofuran, ksilen, sikloheksan gibi farklı kimyasal özellikteki organik sıvılarda absorpsiyon kapasitesi incelendi. Polimerlerin absorpsiyon kapasitelerinin zamana karşı değişimini incelemek amacıyla absorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Ek olarak, polimer sorbentlerin suda şişme ve bozunma davranışları, su-organik solvent karışımlarındaki şişme davranışları incelendi. Maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşan polimer sorbentlerin, absorbladığı sıvıyı bırakarak tekrar kullanımının incelenmesi amacıyla, farklı organik solventlerde yeniden kullanım testleri gerçekleştirildi.

Sonuç olarak, star tip PEG kullanımının ve kullanılan monomerlerin moleküler ağırlığı şişme kapasitesi üzerine etkisi incelendi. Buna ek olarak, farklı kimyasal karakterlere sahip çapraz bağlayıcılar kullanılarak elde edilen sorbentlerin absorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelendi ve birbirleri ile kıyaslandı.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

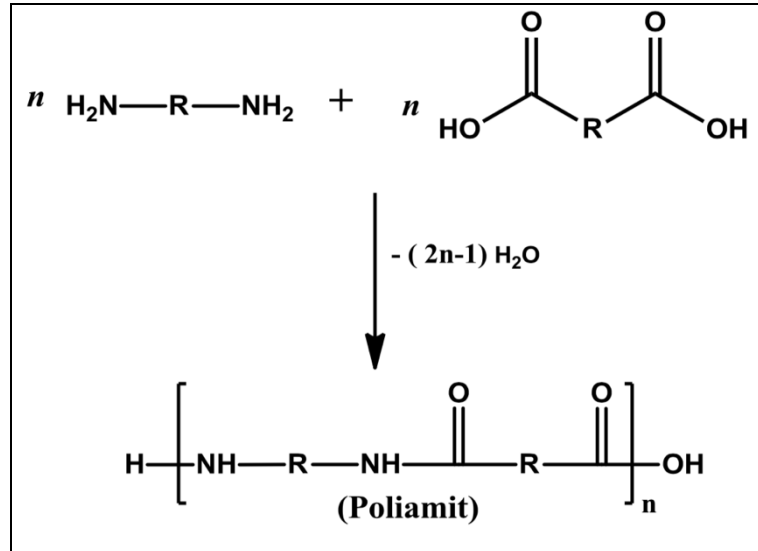
“Polimer” kelimesi Yunanca çok anlamına gelen *poly-* ve parçalar anlamına gelen *-meros* kelimelerinin türetilmesi ile meydana gelmiştir. Polimer zincirinde tekrar eden birime en küçük yapıtaşları monomer olarak isimlendirilir. Monomerlerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları yüksek moleküler ağırlıklı makromoleküllere polimer adı verilir. Polimerler; hafif, ucuz, kolayca şekillendirilebilen ve bu sayede farklı alanlarda birçok uygulamada kullanılabilen materyallerdir.

2.1. Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Düşük moleküler ağırlığa sahip molekül veya moleküllerin biraraya gelerek yüksek molekül ağırlıklı makromonomerleri oluşturması polimerizasyon olarak adlandırılır. 1929 yılında W. H. Carothers polimerlerin sentezini genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı ve katılma polimerizasyonu olarak sınıflandırmıştır [1].

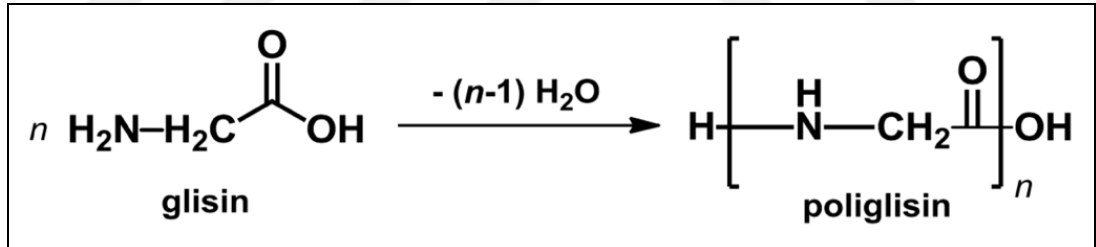
2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyonda en az iki fonksiyonel gruba sahip moleküllerin aralarında reaksiyona girerek H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla yüksek moleküler ağırlıklı polimerler oluşur. Kondenzasyon polimerizasyonu olarak da adlandırılan basamaklı polimerizasyon, Friedel-Crafts, Micheal katılması, Diels-Alder katılması veya üretan oluşumu türü organik tepkimelerle ile hazırlanabilir. Polimerizasyon oluşumunda öncelikle iki küçük molekül bir araya gelerek dimer yapısını oluşturur. Ardından, dimer tekrardan monomer veya dimer ile birleşerek trimer veya tetramer oluşturur. Polimer zinciri monomer, dimer ve trimer gibi küçük moleküllerin birleşerek büyümesiyle devam etmektedir. Polimerizasyon sonunda oluşan polimerin mol kütlesi yavaş yavaş ve uzun bir zaman aralığında artmaktadır. [2]. Ester değişimi, amidasyon veya esterifikasyon reaksiyonları kondenzasyon polimerizasyonuna örnek verilebilir. Poliamitin kondenzasyon polimerizasyonu Şekil 2.1’de yer almaktadır.



Şekil 2.1: Poliamit oluşum reaksiyonu.

Kondenzasyon polimerizasyonunda farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak sentezleneceği gibi, kondenzasyon tepkimesine girecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir moleküle de gerçekleştirilebilir. Glisin aminoasidinin polimerizasyonu örnek verilebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Poliglisin oluşum reaksiyonu.

2.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomerler, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Polimerizasyonun başlangıcında monomere bağlanacak radikal, anyon, katyon gibi bir başlatıcı moleküle ihtiyaç vardır. Reaksiyon başlama, çoğalma ve sonlanma olarak üç basamakta ilerlemektedir. Başlama basamağında başlatıcı molekül genellikle iki radikal örneğine ayrılır, çoğalma basamağında zincirler radikaller monomerler ile birleşerek büyürler ve sonlanma basamağında aktif radikal grubun kaybolması ile polimerizasyon tamamlanmaktadır [3].

2.2. Polimerizasyon Teknikleri

Farklı kimyasal özelliklere sahip küçük moleküler ağırlıklı monomerlerin polimer oluşturma süreci farklı teknikler ile gerçekleştirilebilir. Endüstriyel esaslı polimerlerin üretimi genellikle katılma polimerizasyonu ile gerçekleştirilir. Katılma polimerizasyonu ile gerçekleştirilen reaksiyonlar ısı salan reaksiyonlar olduğundan, reaksiyon ortamı ısınmakta ve bu durum olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Polimerizasyon için kullanılan monomerler, katı, sıvı veya gaz hallerinde olabilirler [4]. Katı monomerlerden yola çıkılarak elde edilen malzemelerin reaksiyonları genellikle yavaştır ve bu sebeple pratik uygulamalarda çok tercih edilmemektedir. Gaz fazında bulunan monomerlerin reaksiyonu görece kolay gerçekleşmesine rağmen, yüksek maliyet ve stabil olmayan materyallerin eldesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple, çoğu ticari ürünlerin eldesi sıvı faz ile elde edilmektedir. Polimerlerin üretimi genellikle kesikli veya sürekli üretim olmak üzere iki gruba ayrılır. Kesikli yöntemde, tüm girdiler reaktöre eklenir, polimerizasyon süreci başlatılır, hedeflenen ürün reaktörden uzaklaştırılır ve yeni girdiler ile sürece devam edilir. Sürekli üretimde ise monomer ve başlatıcılar uygun akış hızlarında sürekli reaktöre beslenir ve elde edilen ürün sürekli ortamdan uzaklaştırılır [5].

Polimerizasyon süreci ayrıca, ortamın tek fazlı veya çok fazlı oluşuna göre homojen veya heterojen polimerizasyon şeklinde sınıflandırılabilir. Homojen polimerizasyona örnek olarak yığın ve çözelti polimerizasyonu; heterojen polimerizasyona örnek olarak süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu örnek verilebilir.

2.2.1. Yığın Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu, monomer, başlatıcı, uygun sıcaklık ve basınç ile doğrudan gerçekleştirilebilen bir tekniktir. Bu sayede polimerizasyon sonunda yüksek saflıkta ve yüksek moleküler ağırlıklarda polimerlerin elde edilebilmesi mümkündür. Aynı zamanda, polimerin doğrudan işlenebilmesi, ekonomik olması ve polimerizasyon hızının yüksek olması gibi avantajlara sahiptir. Yığın polimerizasyonu sonucu elde edilen malzeme herhangi bir saflaştırma işlemi gerektirmez. Ancak, ortam viskozitesinin artması ile ısı aktarımının ve karıştırmanın zorlaşması ve reaksiyon ortamında polimerleşmemiş monomerlerin temizlenme zorluğu gibi dezavantajlara sahiptir [6].

2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda sıvı fazdaki monomerlerin yüksek viskozite ve ısı aktarımı gibi sorunlar ile karşılaşmaktadır. Bu sorunların çözüm yollarından birisi polimerizasyonu monomeri çözen bir sıvıda gerçekleştirmektir. Polimerizasyonun başlangıcında ortamda çözücü, monomer ve başlatıcı vardır. Çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için ortam homojendir. Polimerizasyon başladığında çözücü polimeri de çözmesi halinde homojen çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılır. Fakat monomeri çözen çözücünün polimeri çözmemesi durumunda; elde edilen polimerler toz veya tanecik olarak ayrılacak ve heterojen bir görünüm alacaktır. Buna heterojen çözelti polimerizasyonu adı verilir [7].

2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu, yığın polimerizasyonunda karşılaşılan yüksek viskozite ve ısı aktarımı gibi sorunları çözmesine rağmen, polimerizasyonun çözücü içerisinde gerçekleştirilmesi ve kullanılan çözücülerin de organik karakterli olmasından dolayı, üretim sürecinin maliyetini arttırmakta ve buna ek olarak organik solvent bazlı çevre kirliliğine sebep olmaktadır [8].

Süspansiyon polimerizasyonu için tercih edilen sıvı sudur. Fakat çoğu monomerler organik karakterli olduğundan suda çözünmezler ve faz oluştururlar. Bu amaçla, iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Bu polimerizasyon yönteminin en önemli sorunlarından birisi; ortamdaki taneciklerin birleşerek toplanma eğilimidir. Stabilizör denilen kimyasallar katılarak bu dezavantaj ortadan kaldırılabilmektedir [8].

2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında başlatılır fakat bu yöntemden ayrıldığı temel nokta organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanımıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer yöntemlere göre avantajı polimerizasyon hızının yüksek olması ve yüksek mol kütleli ürün eldesidir. Bunlara ek olarak, ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, organik sıvının kullanılmaması gibi avantajları da bu polimerizasyonun ticari olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır [9].

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılmasında birçok özellik dikkate alınarak değerlendirme yapılabilir. Buna göre; polimerleri kaynağına, zincir şekillerine, oluşma mekanizmasına, hazırlanış yöntemine ve ısıya karşı gösterdikleri davranışlara göre sınıflandırmak mümkündür. Polimerler; kaynağına göre doğal, sentetik ve yarı sentetik; termal davranışlarına göre termoplastik ve termoset, zincir şekillerine göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılabilir [5, 10].

2.3.1. Kaynağına Göre Polimerler

Günümüzde kullanılan sentetik esaslı polimerlerin kullanımından yüzyıllar öncesinde, insanlar dünyada doğal halde bulunan farklı özelliklerde bir çok polimerik malzemeler kullanmaktaydı. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğal polimerlere bir örnektir. Sanayinin gelişmesi ve nüfusun artması ile birlikte, insanların doğada kullandıkları malzemeler ve işlevleri daha fazla anlaşılmaktadır. Pamuk, doğal kauçuk, nişasta insanların sıklıkla kullandığı doğal polimerlere örnek verilebilir. Doğal kauçuk eski uygarlıklarda sıklıkla kullanılmaktadır. Yerliler doğal kauçuğu elde etmek için kauçuk ağacının kabuklarını çizer ve ağaç kabuklarının arasından lateks olarak adlandırılan beyaz bir sıvıyı toplarlar. Bu sıvının içeriği izopren olarak isimlendirilir. İzoprenin polimerleştirilmesi sonucu poliizopren oluşur. Günümüzde kullanılan otomobil lastikleri izoprenin farklı kimyasallar ve prosesler kullanılarak elde edilen malzemelerdir [11, 12].

Sentetik polimerin elde edilmesi için kullanılan temel malzeme ham petroldür. Petrol yalnızca Karbon ve Hidrojenden oluşmaktadır ve Petrol Grekçe'den türemiş bir kelime olup taş anlamına gelen petra- ve yağ anlamına gelen -olea kelimelerinin birleşiminden oluşup "taş yağı" anlamına gelmektedir. Ham petrol, 18 farklı hidrokarbon ailesine ait binlerce farklı kimyasal madde içermektedir [13].

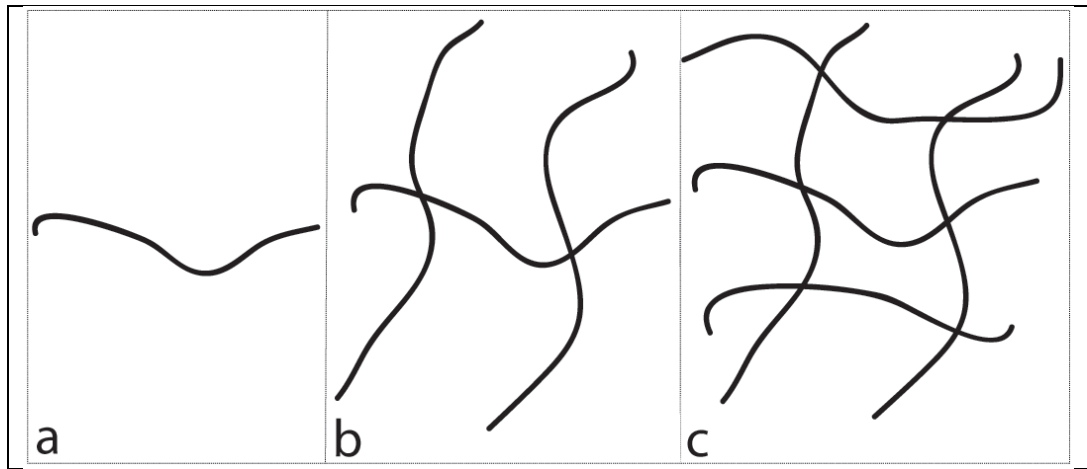
Ham petrolün damıtılması işlemi sonucu, daha küçük ve işleme kolaylığına sahip moleküller ve ürünler elde edilmektedir. 1 varil (42 galon) ham petrolün işlenmesi sonucunda ortalama olarak %43 benzin, %18 fuel oil ve motorin, %11 sıvılaştırılmış propan, propan-bütan gazı, %9 jet gazı, %5 asfalt ve %14 diğer ürünler elde edilmektedir [14].

Ham petrolün destilasyonu sonrasında elde edilen malzemeler kullanılarak etilen, propilen, stiren, vinil klorür gibi temel monomerler elde edilerek istenilen monomerin tasarımı bu yolla gerçekleştirilir.

2.3.2. Zincir Şekillerine Göre Polimerler

Polimerler zincir şekillerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak 3 kategoride incelenebilir [15]. Doğrusal polimerlerin tekrar eden birimleri tek bir zincir üzerinden devam etmektedir ve bu sayede uygun sıvılarda çözünüp tekrar tekrar şekillendirilebilirler (a). Dallanmış polimerler ana zincirler üzerinde kendisiyle özdeş, kovalent bağlar ile bağlı ve dal görünümünde farklı uzunluklarda başka zincirler bulunur. Dallanmış polimerler, farklı viskozite davranışı göstermekle birlikte doğrusal polimerler gibi uygun sıvılarda çözünebilirler (b).

Çapraz bağlı polimerler ikiden fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin reaksiyonu sonucu elde edilir. Reaksiyon sonunda üç boyutlu polimerik ağ meydana gelir (c). Düşük oranda çapraz bağlı polimerlerin bu ağ yapısı sayesinde, sıvılarda çözünmez özellik gösterirken, bu sıvıları absorblayabilme kabiliyetine sahiptirler. Absorblanan sıvı, ağ yapının hidrofobite ve hidrofilitesine göre değişkenlik göstermektedir. Ağ yapı, hidrofilik zincirlerden oluşması durumunda hidrojel, hidrofobik zincirlerden oluşması durumunda organojel olarak adlandırılır. Hem hidrofilik hem hidrofobik zincirler içeren ağ yapılar amfifilik jeller olarak isimlendirilir.



Şekil 2.3: Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması.

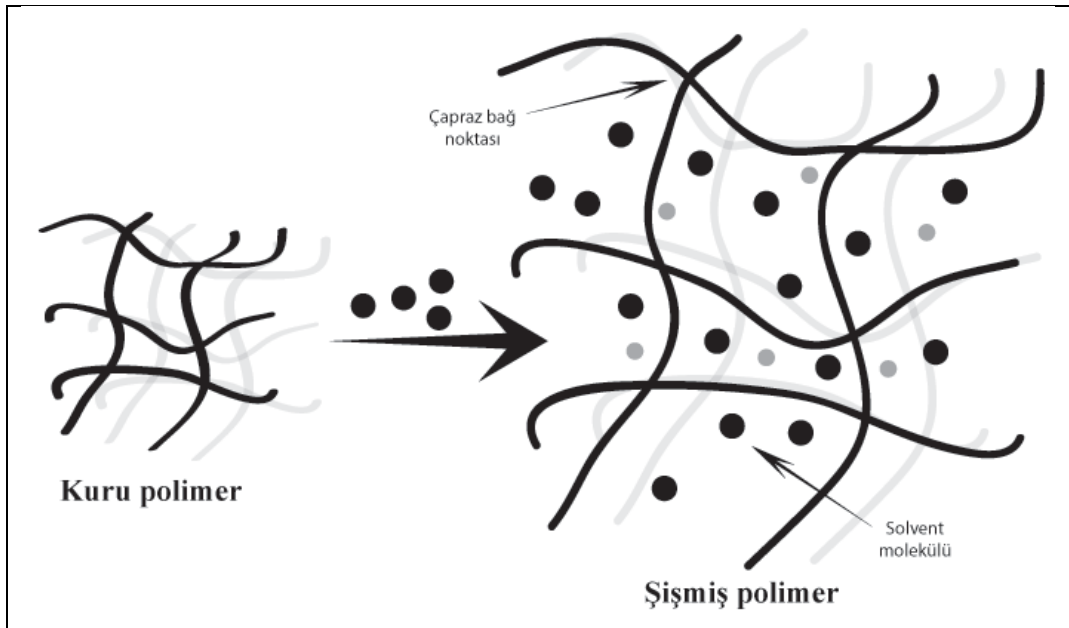
2.4. Çapraz Bağlı Polimerler

Çapraz bağlı polimerler, polimer ana zincirlerinin birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan 3 boyutlu polimerik ağ yapılı makromoleküllerdir. Çapraz bağlı polimerler, 3 boyutlu ağ yapıları sayesinde farklı tür sıvılarda çözünmez özellik gösterirken, bu sıvıları ağ yapısına hapsederek şişme özelliği göstermektedir [16].

Çapraz bağlı polimerler, 3 boyutlu ağ yapısı ve çözünmemesi sayesinde, sensör, biomedikal, doku mühendisliği, ağır metal ve boyar madde kirliliklerinin sudan uzaklaştırılması, CO₂ adsorbenti, petrol ve petrol türevi kirliliklerin sudan uzaklaştırılması, hijyenik pedlerin üretimi, lens, ilaç salımı gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [17-22].

Petrol ve petrol türevi kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılan malzemeler inorganik mineral (perlit, vermikülit, kil gibi), organik bitkisel (saman, kenaf, odun) ve sentetik (poliüretan, polistiren, polialkoksilan) malzemeler olarak üç sınıfta incelenebilir. Çevre ve insan yaşamını olumsuz etkileyen bu kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılan en önemli ve kullanışlı yöntemlerden birisi hidrofobik karaktere sahip çapraz bağlı polimerler sentezlemektir [23].

Çapraz bağlı polimerlerin çeşitli uygulamalarında kullanımı ile ilgili olarak son yıllarda birçok çalışma rapor edilmiştir.

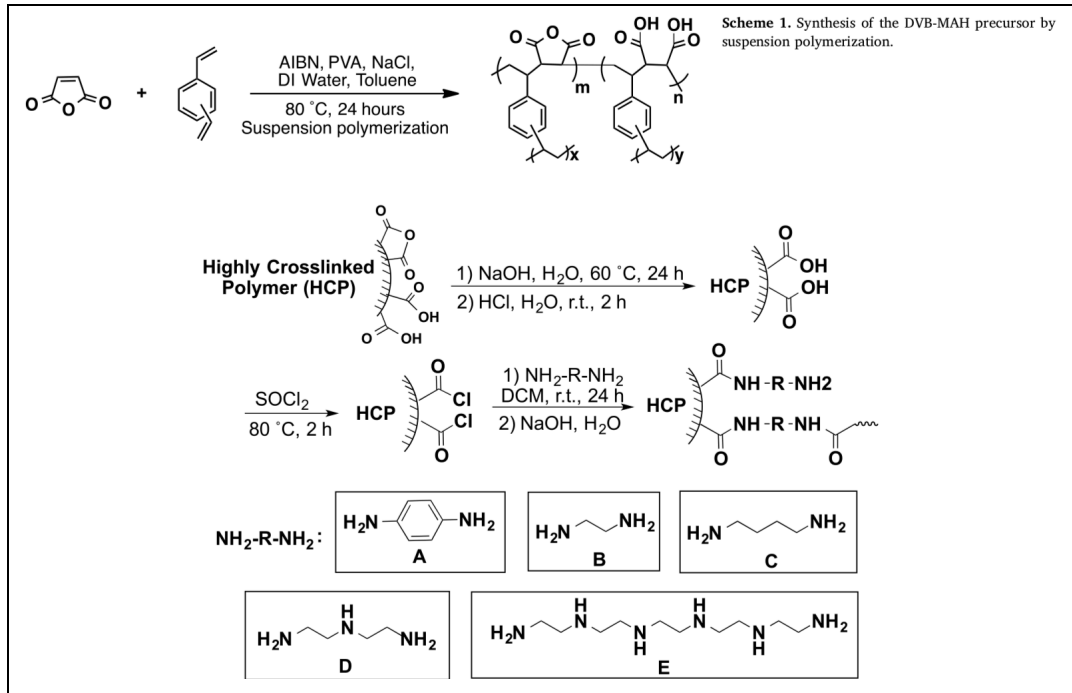


Şekil 2.4: Kuru ve şişmiş polimerin yapısal gösterimi.

Son yıllarda Chao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, iyi film oluşturma ve yüksek termostabiliteye sahip tetraanilin, karbazol ve polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) grupları içeren çapraz bağlı polimerlerin elektrokimyasal sentezleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre, POSS grupları içeren polimerlerin daha iyi elektrokromik ve elektroflorokromik özellik gösterdiği bulundu [24].

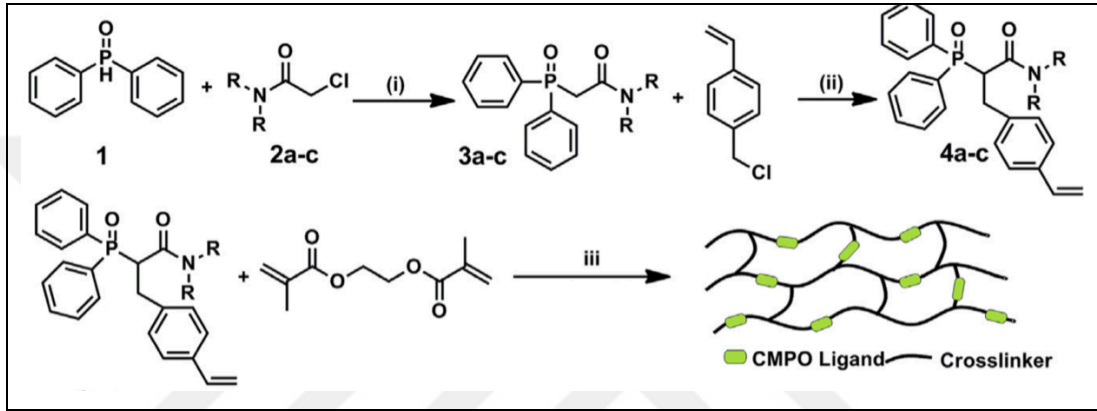
Yakın zamanda yapılan başka bir çalışmada, Friedel-Krafts sentez reaksiyonu ile hidrofilik tetrafenilfosfonyum bromür (TOOBr) ve kafes yapılı polihedral oligomerik silsekuikoksan (POSS) birimleri içeren çapraz bağlı polielektrolitler sentezlendi ve neme karşı olan hassasiyeti incelenmiştir. Elde edilen polielektrolitler hem porlu yapıya hem de hidrofilik özelliğe sahip olduğu bulundu [25].

Turner ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, farklı diamin ve yüksek çapraz bağlı divinilbenzen-maleik anhidrid (DVB-MAH) kopolimerinin polimerizasyonu ile amin grupları içeren nanoporlu yüksek çapraz bağlı polimerler (HCPs) elde edilmiştir. Sentezlenen amin grupları içeren HCP'lerin mikro- ve mezopor yapıları içerdiği ve 183-500 m²/g arasında yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen polimerlerin CO₂ adsorplama davranışları incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.46 mmol/ g olarak bulunmuştur [26].



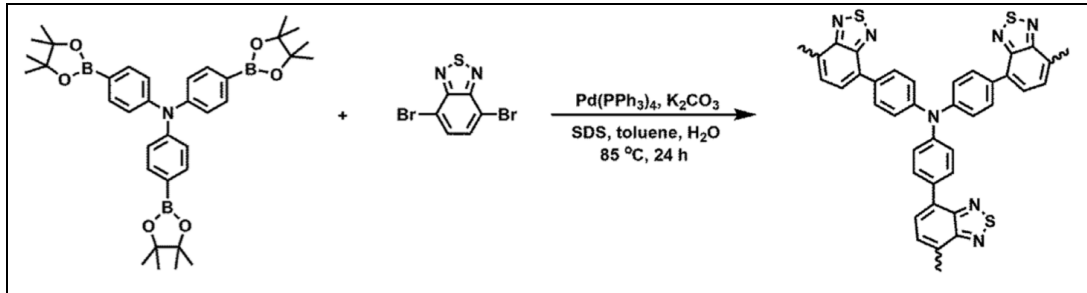
Şekil 2.5: Amin grupları içeren yüksek çapraz bağlı polimerlerin sentezi.

Vijayakrishna ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve karbamolmetilfosfinoksit (CMPO) ligandı kullanılarak yeni tip yüksek çapraz bağlı porlu polimerik malzeme elde edildi. Elde edilen polimerlerin katı faz ekstraksiyonu (SPE) stratejisi kullanılarak Uranyum (U), Toryum (Th) ve Amerikanyum (Am) gibi aktinitleri adsorplama özellikleri incelenmiştir. Elde edilen malzemelerin aktinitlere karşı yüksek ilgisi olduğu ve bu aktinitleri seçici olarak adsorplayabildiği bulunmuş ve polimerlerin en az 5 defa kapasite kaybına uğramadan adsorplama özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir [27].



Şekil 2.6: CMPO fonksiyonlu çapraz bağlı polimerlerin sentezi.

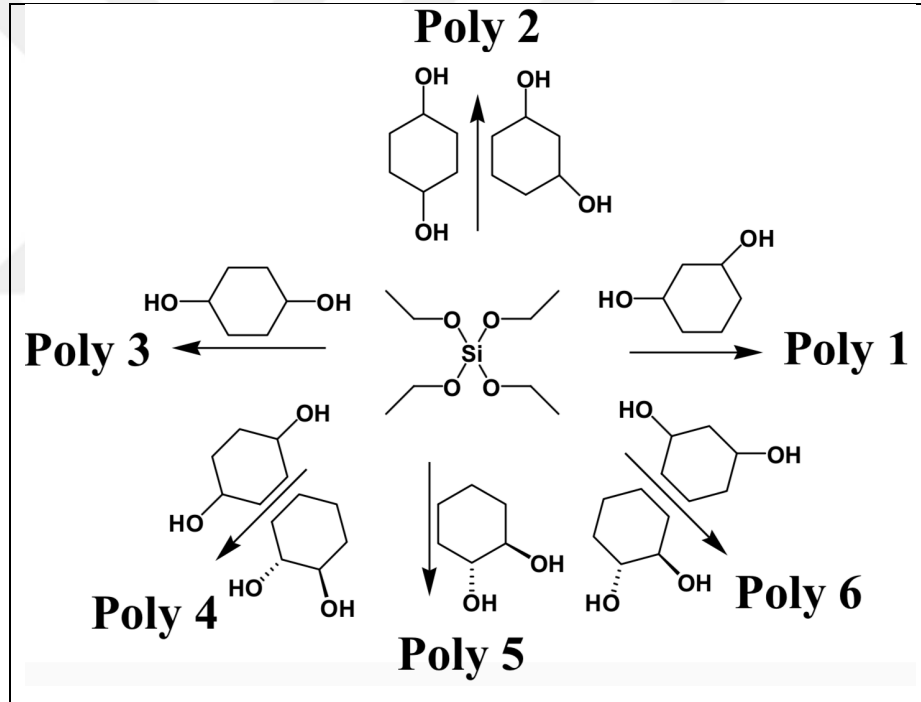
Fei ve arkadaşlarının 2018 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, toluen/su miniemülsiyon çözeltisinde Suzuki birleşme (A_3-B_2) metoduyla suda dağılıbilir çapraz bağlı polimerleri (PTPABT) elde edildi. Oluşan PTPABT polimerlerinin mikropor yapılarına sahip olduğu ve sulu çözeltilerinde kırmızı ışık yayılması yaptığı belirlenmiş ve bu özellikleri sayesinde fotoluminesans yöntemi ile su çözeltilerinde nitro-aromatik esaslı patlayıcıları saptama uygulamalarında kullanılabileceği gösterilmiştir [28].



Şekil 2.7: Çapraz bağlı PTPABT polimerleri oluşum reaksiyonu.

Sönmez ve Wudl tarafından yapılan bir çalışmada, tetraetil ortokarbonat (TEOC) ile farklı hidroksil fonksiyonlu monomerlerin reaksiyonları sonucunda çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezlendi. Ortokarbonatlar ısısal olarak çok dayanıklı ve alkalilere karşı inert malzemelerdir [29]. Sentezlenen polimerlerin üç boyutlu ağ yapısı sayesinde diklorometan, aseton, benzen gibi organik solventlerde çözünmezken, bu tip sıvıları absorbladığı gözlemlenmiştir.

Karadağ ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, poliortokarbonatlardaki aynı strateji kullanılarak çapraz bağlı poliortosilikatlar sentezlendi ve absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Polimerlerin sentezi hidroksil gruba sahip halkalı alifatik dioller ile etoksisilan grubu içeren tetraetil orto silikat monomerinin kısmen yüksek sıcaklıkta, herhangi bir katalizör, başlatıcı veya aktivatör kullanılmadan gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.8: Çapraz bağlı poliortosilikatların oluşumu.

Elde edilen polimerlerin çapraz bağlı yapısından dolayı solventi absorblayabilme yeteneğine sahip olduğu bulundu. Sentezlenen poliortosilikatların maksimum absorpsiyon kapasitesi DCM için %108, THF için %155, benzen için %85 ve aseton için %85 olarak bulundu [30]. Çapraz bağlı poliortosilikatların oluşumuna ait reaksiyon şeması Şekil 2.8’de yer almaktadır.

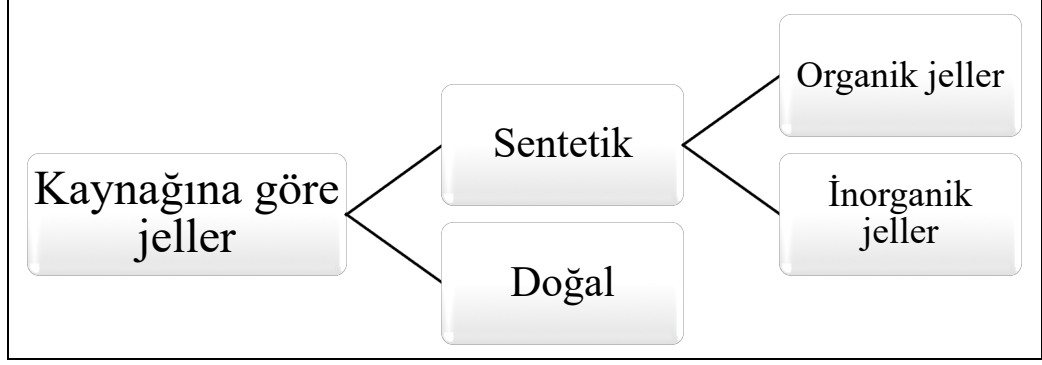
2.5. Polimerik jeller

Jel, elastik çapraz bağlı ağ yapısı ve bu ağ yapısının içerdiği çözücü moleküllerinden oluşan katı benzeri materyallerdir [31-34]. Metaller, seramikler, plastikler gibi çoğu endüstriyel malzemenin aksine deformasyonlara dayanıklıdır. Yaşayan organizmaların çoğu jelden oluşmaktadır. Polimer ağları ve sıvı (solvent) polimer jellerin temel bileşenleridir [34, 35]. Jeldeki polimer ağları, sıvıyı tutup dışarıya kaçmasını önleyen bir kap rolü oynar. Jel örgüsünün yapısını değiştiren etkenler; polimer yoğunluğu, çapraz bağlayıcıların polimer miktarına oranı ve sıcaklık gibi parametrelerdir [36, 37]. şekil 2.9’da çapraz bağlı polimerik bir jelin yapısı yer almaktadır.



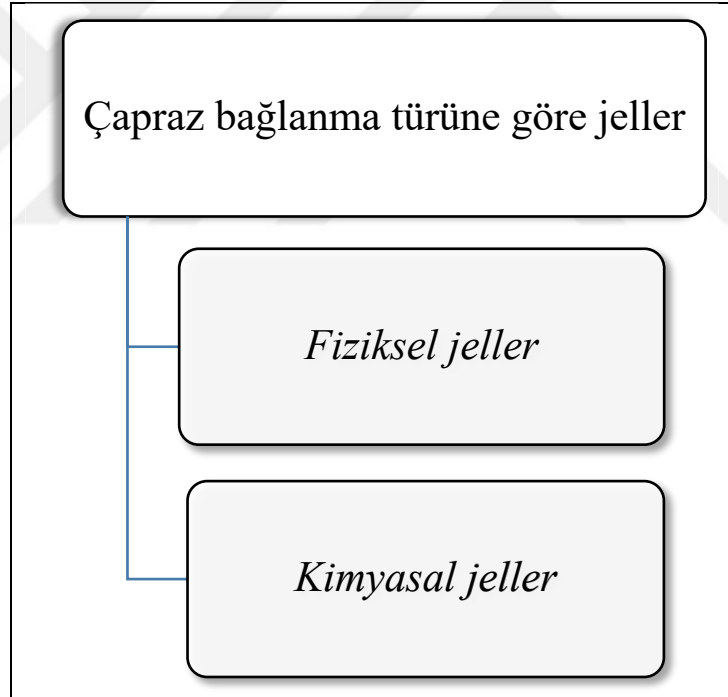
şekil 2.9: Polimerik jel ağ yapısı ve solvent molekülleri.

Polimerik jeller; kaynağına göre doğal ve sentetik, ağ yapı içerisinde bulunan sıvı ortamına göre hidrojel, organojel ve amfifilik jel, çapraz bağlanmalarına göre fiziksel ve kimyasal jel olarak sınıflandırılabilir [37]. Doğada ihtiva eden materyallerden oluşturulan jeller doğal jeller olarak isimlendirilirken, sentetik malzemelerle elde edilen materyaller sentetik jel olarak adlandırılır. şekil 2.10’da polimerlerin kaynağına göre sınıflandırılması yer almaktadır.



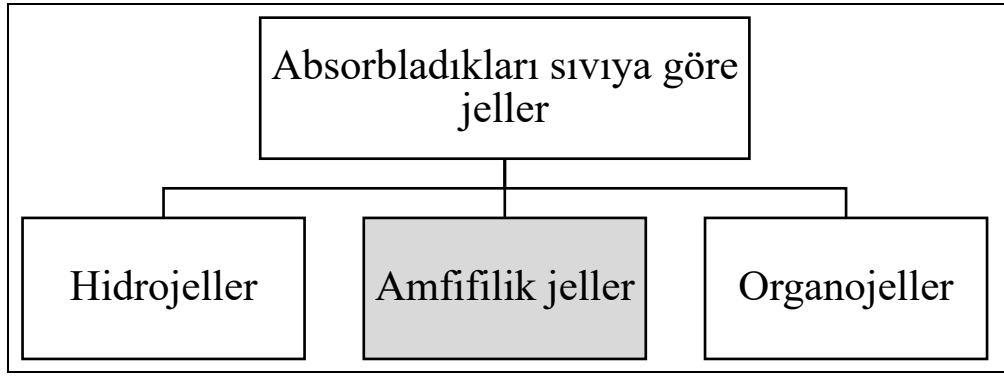
Şekil 2.10: Jellerin kaynağına göre sınıflandırılması.

Benzer olarak, polimer zincirlerinin hidrojen bağları, Van der Walls veya hidrofobik etkileşimler ile biraraya gelmesi fiziksel jelleri oluştururken, kovalent bağlar ile meydana gelen çapraz bağlı sistemler kimyasal jellerin oluşmasına yol açar (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Jellerin çapraz bağ türüne göre sınıflandırılması.

Üç boyutlu polimerik ağ yapısında bulunan sıvının su olması halinde elde edilen hidrofilik malzemeler hidrojel, hidrofobik malzemeler organojel ve hem hidrofilik hem de hidrofobik birimler içeren materyaller amfifilik jel olarak adlandırılır [38, 39]. Polimerlerin absorbladıkları sıvıya göre sınıflandırılması Şekil 2.12’de yer almaktadır.

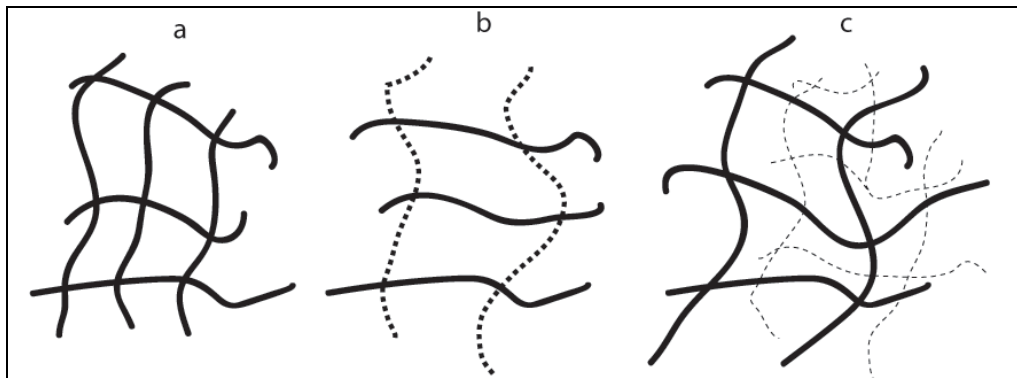


Şekil 2.12: Jellerin absorbladıkları sıvıya göre sınıflandırılması.

2.6. Hidrojeller

Hidrojeller, hidrofilik karakterli monomerler ile oluşturulan üç boyutlu ağ yapısında su içeren çapraz bağlı polimerik ağ sistemleridir [40]. Moleküler dolaşıklık ve/veya iyonik, H bağı veya hidrofobik bağlanmalar gibi ikincil güçler ile oluşan jeller fiziksel veya tersinir jeller olarak adlandırılır. Fiziksel jeller çoğunlukla pH, iyonik güç veya sıcaklık gibi çevresel etmenlerin değişimleri ile tersinir yapmak mümkündür. “Kalıcı” veya kimyasal jeller ise yapıdaki makromonomerlerin kovalent bağlar ile bağlanarak çapraz bağlı yapı oluşturması sonucu oluşur.

Hidrojeller, hazırlanış metodlarına göre homopolimerik hidrojel (a), kopolimerik hidrojel (b) ve iç içe geçmiş polimer hidrojel (c) olarak üç sınıfta incelenebilir (Şekil 2.14). Homopolimerik hidrojeller, tek tür monomerden oluşan polimerik ağ yapılarıdır. Kopolimerik hidrojeller ise iki veya daha fazla monomerin düzensiz, sıralı veya blok konfigürasyonu ile oluşan polimerik yapılarıdır. İç içe geçmiş polimer hidrojeller iki bağımsız sentetik veya doğal çapraz bağlı yapıların iç içe geçerek oluşturduğu polimerik yapılarıdır [41].

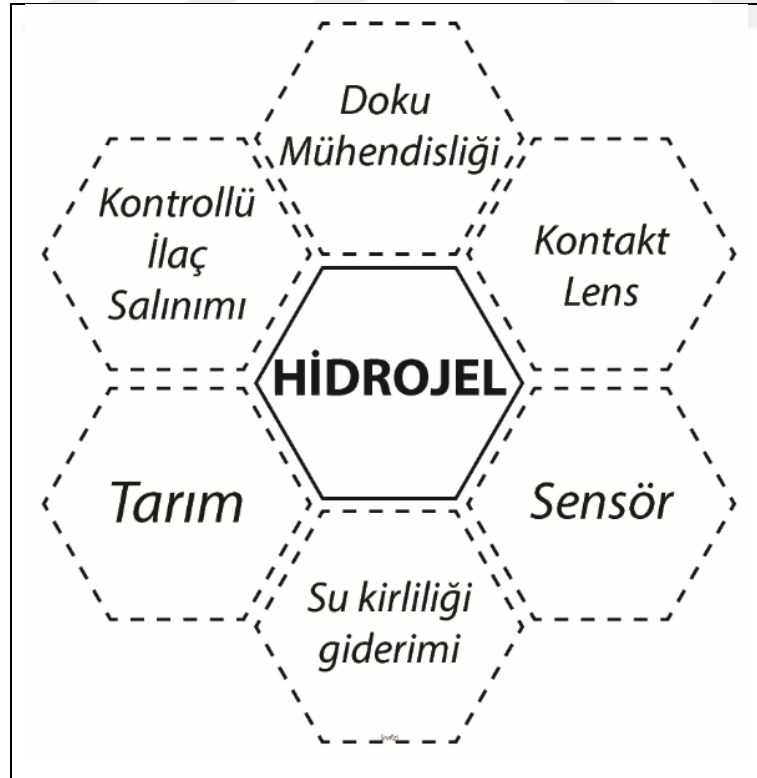


Şekil 2.13: Hidrojellerin yapısına göre sınıflandırılması.

Hidrojeller çapraz bağlanmalarına göre kimyasal ve fiziksel jel olarak iki sınıfta incelenebilir. Kimyasal hidrojeller kalıcı çapraz bağ noktalarına sahip olmasına karşın, fiziksel hidrojeller ya polimer zincir dolanmalarından ya da hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler veya iyonik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Poli(etilen glikol) non toksik özellik, yüksek biyouyumluluk ve sudaki yüksek çözünürlüğü gibi çeşitli özellikleri sayesinde hidrojellerin sentezi için en çok kullanılan polimerlerden birisidir [42].

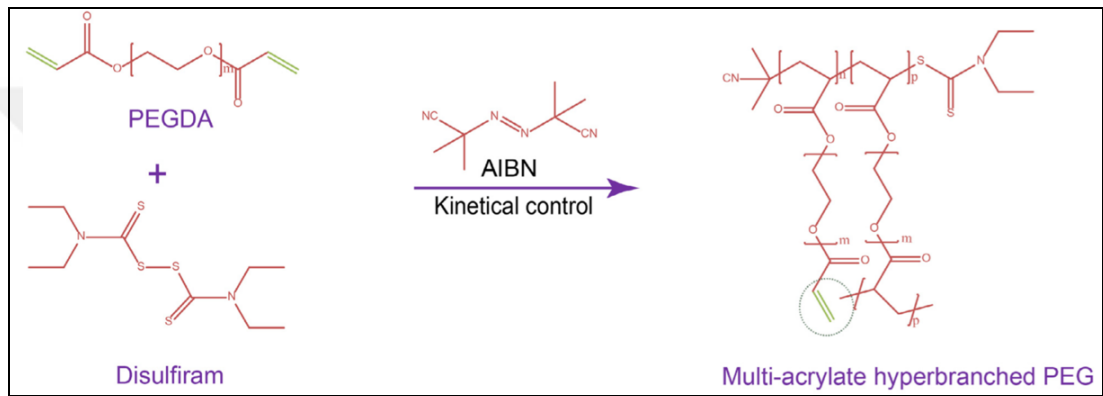
Hidrojel terimi ilk olarak 1894 yılında Van Bemmelen tarafından kolloidal silika jel çalışmasında ve 1936 yılında DuPont'un poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) hidrojelleri sentezlediğinde bahsedilmiştir. Daha sonrasında, Wichterle and Lim' in 1960 lı yıllarda ilk defa PHEMA'yı esaslı hidrofilik ağ yapılarının kontakt lens olarak kullanımından sonra giderek ilgi çekici hal almıştır [43]. Kontakt lensler elastikiyetlerine göre "sert" ve "yumuşak" olarak sınıflandırılırlar. Sert lenslerin kullanım ömürleri daha uzun olmalarına rağmen, vücuda uyumluluk açısından zorluklar çıkardığından çok tercih edilmemektedir. Sert kontakt lensler için polimetil metakrilat (PMMA) veya poli(hekza-floroizopropil metakrilat) (HFIM) tercih edilmesine karşın, yumuşak lensler için hidrojeller tercih edilmektedir.



Şekil 2.14: Hidrojeller ve kullanım alanları.

Kontrollü ilaç salınımı, bebek bezi, kontakt lens, sensör, doku mühendisliği, toprak nemlendirici, su temizleme filtreleri gibi birçok alanda kullanılmakta ve insan yaşamını kolaylaştırmaktadır [44-47]. Şekil 2.14’de hidrojeller ve kullanım alanları yer almaktadır.

2018 yılında Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [48], çok dallı multi akrilat fonksiyonlu polietilen glikol (PEG) makromonomerleri ile tiyol fonksiyonlu hiyalüronik asit kullanılarak enjekte edilebilir hidrojeller sentezlendi. Elde edilen hidrojellerin diyabetik yara tedavisinde kullanılabildiği gösterilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Enjekte edilebilir hidrojellerin sentezi.

Rosiak ve çalışma arkadaşları jelatin gibi doğal polimer ile polivinil prolidon (PVP) veya polivinil alkol (PVA) gibi sentetik polimerleri gama ışıınımlı ile çapraz bağlı hale getirmiş ve elde edilen polimerik hidrojel yara bakım tedavilerinde kullanmışlardır. Elde ettikleri ürünler piyasalarda hala ‘kikgel’ ve ‘aqua-gel’ olarak satılmaktadır [45].

2014 yılında Guo ve çalışma arkadaşları tarafından poli(dialildimetil amonyum klorür) (PDDA)- grafen (GO) hidrojelleri sentezlemiş ve organik tip boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması için kullanmıştır. Yapılan çalışmada, boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık, pH, iyonik güç gibi değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir ve adsorpsiyon kapasitesi 58.54 mg/g olarak bulundu [49].

He ve çalışma arkadaşları yakın zamanda yaptıkları bir çalışmada, kauçuk benzeri poli(akril amid-ko-akrilik asit)/kitosan/metakriloksi propil trimetoksilsilan modifiye SiO₂ nanokompozit hidrojellerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen hidrojellerin düşük şişme kapasitesi, kendini tamir edebilme ve süperoleofilik özellik

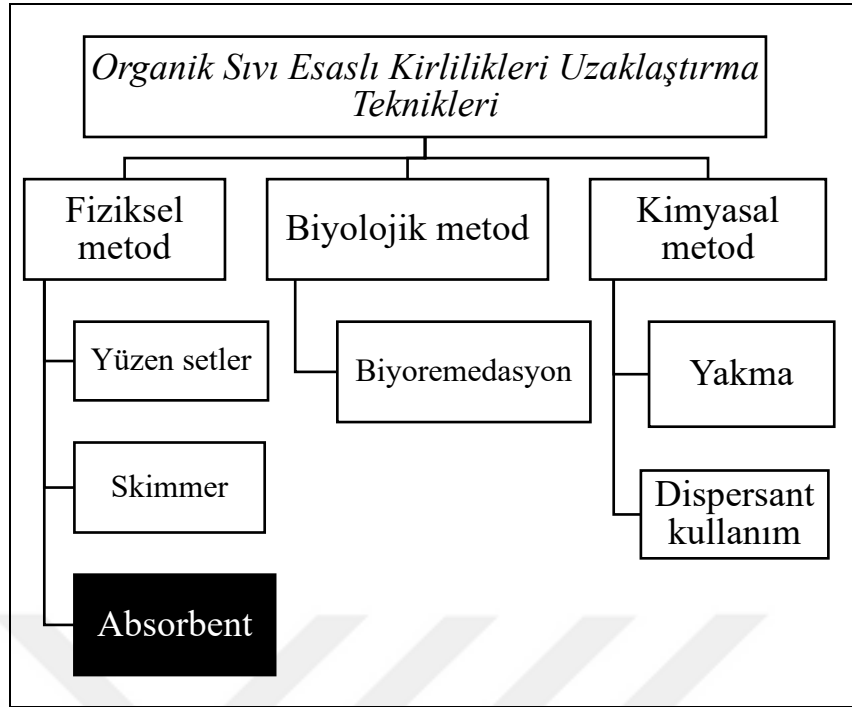
gösterdiği bulundu. Sentezlenen hidrojenlerin yağ temas açısının 155° olarak bulunduğu bu sayede yağ/su ayırma materyalleri olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [50].

2.7. Organojeller

Hidrojenlerden farklı olarak, organojeller hidrofobik karakterlere sahip monomerlerin çapraz bağlanmasıyla oluşan üç boyutlu polimerik ağ yapılarıdır [51]. Hidrofobik üç boyutlu ağ yapısı sayesinde organojeller; diklorometan, benzen, toluen, etil benzen gibi organik solventleri absorblayabilmektedir [52]. Organojeller bu özellikleri sayesinde, savaş, deprem gibi doğal nedenler, kişisel hatalar sonucu oluşan petrol ve petrol türevi organik sıvıların temizlenmesinde sıklıkla tercih edilen materyallerden biridir [53-55].

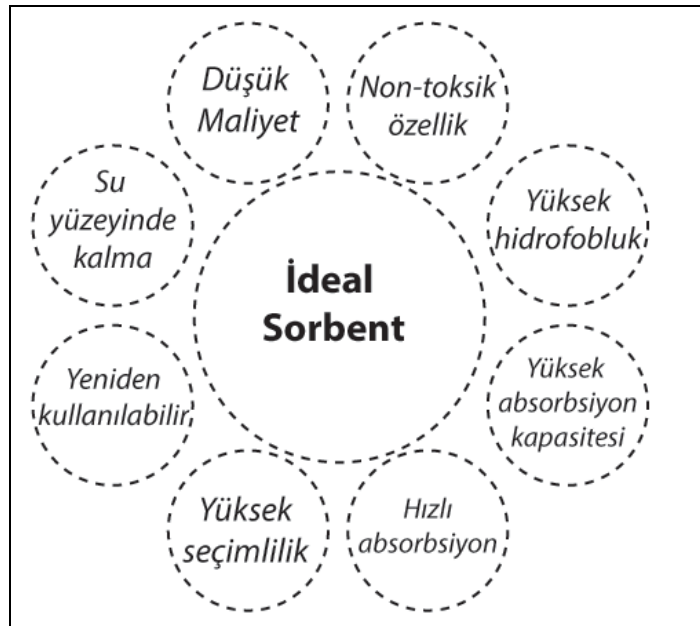
Toksik organik solventler, yakıtlar ve petrol organik kirleticilerin bir bölümünü oluşturmakta ve bu kirliliklerin sulardan uzaklaştırılmasında genel olarak, mekanik çevreleme, kontrollü yakma, biyolojik temizleme ve yüzeydeki kirleticiler suyun dibine çöktürebilen ajanların kullanılması ve kirleticileri su yüzeyinde absorblayabilen malzemeler ile temizleme sıklıkla kullanılmaktadır [56, 57]. Bu yöntemler kendi içinde ve birbirleri ile karşılaştırıldığında her bir yöntemin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örnek olarak, petrol kirliliklerinin uzaklaştırılması için yakma işlemi uygulandığında, su yüzeyindeki kirliliklerin uzaklaştırılması gerçekleştirilirken, bu işlem sonrasında havaya kanserojenik gazların yayılması mümkündür. Ayrıca, dalgalı ve 0 °C altındaki su ortamlarında petrol kirliliği hızlı bir şekilde yayılarak, temizleme işlemini zorlaştıracaktır. Biyoremedasyon işlemi uygulandığında petrolün daha küçük moleküllere parçalanması sağlanırken, prosesin yavaş gerçekleşmesi yine kirliliğin yayılmasına sebep olacaktır. Su yüzeyinden organik kirleticilerin uzaklaştırılması uygulamaları için hızlı ve kolay temizleme, yenilenebilirlik ve ekonomik uygulama gibi avantajlar sağlayan sorbent malzemelerin kullanılması son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [23]. Petrol ve petrol türevi kirleticilerin uzaklaştırılması doğada bulunan malzemelerin kullanımı ile gerçekleştirilebilirken, sentetik malzemelerin kullanılarak da bu tür kirliliklerin uzaklaştırılması mümkündür.

Şekil 2.16'da organik sıvı esaslı kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar yer almaktadır.



Şekil 2.16: Organik sıvı esaslı kirliliklerin temizlenmesi.

Petrol ve petrol türevi organik kirliliklerin sudan temizlenmesi için kullanılan ideal organojellerin sahip olması gereken bazı özellikler bulunmaktadır [59, 60]. Bu özellikler; hidrofobik karaktere sahip olması, yüksek absorpsiyon, düşük maliyet, non-toksik olması, hızlı absorblama, yüksek seçimlilik, yeniden kullanım ve absorpsiyon öncesi ve sonrasında suyun yüzeyinde kalabilmektir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: İdeal bir sorbentin genel özellikleri.

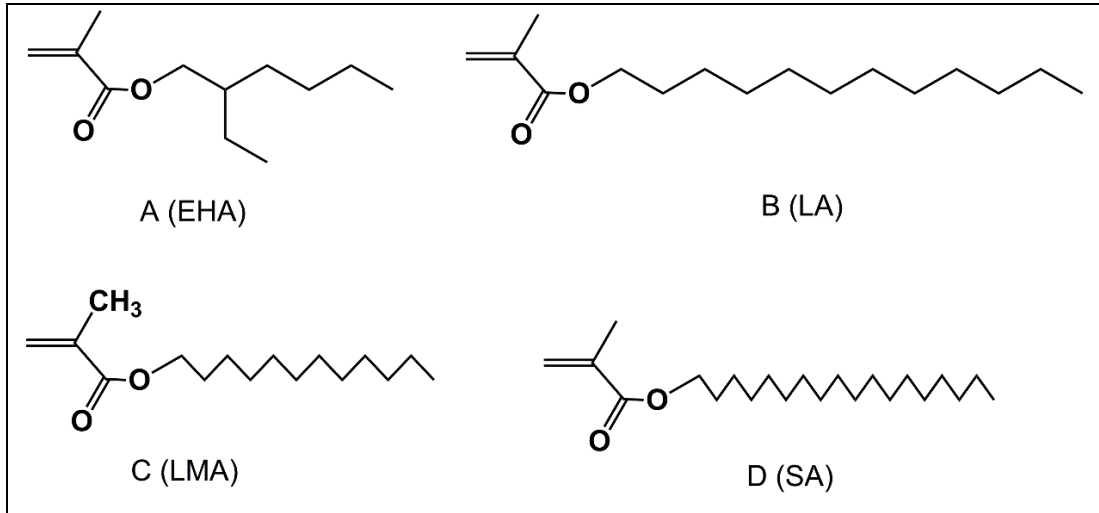
Ham petrol ve ham petrol türevi organik sıvıların çevreye ve sulara yayılması günümüzün en kötü çevresel felaketlerinden birini oluşturmaktadır. Petrol ve petrol ürünlerinin tüketiminin artması üretim, taşıma ve depolama adımlarının da giderek fazlaşmasına ve beraberinde petrol ve petrol türevi sıvıların çevreye yayılma riskinin de artmasına sebep olmaktadır [61-63].

Dünya genelinde günde seksen milyon varilden fazla ham petrol üretilmekte ve bunun neredeyse yarısı denizler aracılığı ile taşınmaktadır. Bu durum petrol ve petrol türevi organik sıvıların çevreye dökülmesini kaçınılmaz hale getirmektedir [64]. Petrol ve petrol türevi toksik organik sıvıların çevreye yayılması doğal bitkileri ve hayvan popülasyonunu etkilemekle beraber, temiz su kaynaklarının kirlenmesi ile insan sağlığına da olumsuz tesir etmektedir [65, 66].

Petrolün içerisinde, hidrokarbonlar benzen, toluen, etil benzen, ksilen (BTEX), polisiklik aromatik hidrokarbonlar, naftalen, fenantren, organik asitler, fenol ve alkil fenoller gibi nispeten çözünen organik bileşikler bulunmaktadır. Özellikle BTEX gibi uçucu organik bileşikler toksik etkileri ile dünya çapında önemli çevresel kirleticiler arasında yer almaktadır [67].

Organojellerin petrol ve petrol türevi organik sıvılar için absorbent olarak kullanımı ile ilgili literatürden bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir:

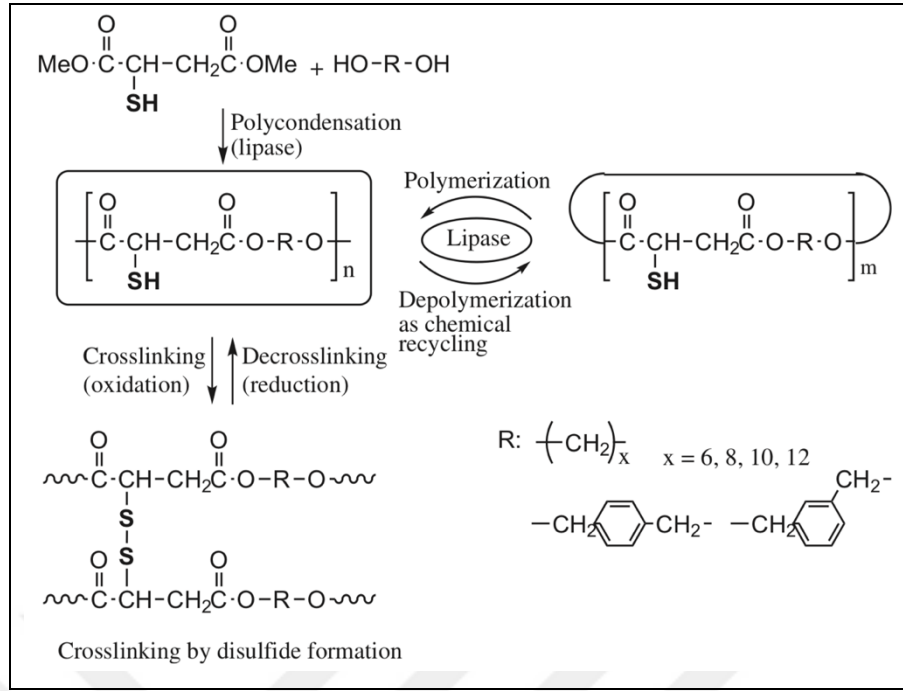
Jyongsik Jang ve arkadaşları 2000 yılında stirenin 2-etilhekzil akrilat (EHA), lauril akrilat (LA), lauril metakrilat (LMA) ve stearil akrilat (SA) monomerleri ile benzol peroksit ve DVB çapraz bağlayıcısı kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon ile ağ yapılı petrol absorbentlerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.18). Yapılan bu çalışmada; monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon sıcaklığı gibi parametreler değiştirilerek, bu değişikliklerin polimerin petrol absorpsiyonuna ne derece etki ettiği incelenmiştir. Yapılan testlerde, polimerlerin petrol absorpsiyonun başlıca çapraz bağlanma derecesine ve kopolimer birimlerinin hidrofobluğuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Daha uzun alkil gruplarına sahip kopolimerlerden oluşan absorbentler stearil akrilat (SA)>lauril akrilat (LA)>2-etilhekzil akrilat (EHA) sırasına göre daha fazla şişme göstermektedirler [68].



Şekil 2.18: Çalışmada kullanılan çeşitli alkil akrilatların yapısal formülleri.

2010 yılında Kulawardana ve arkadaşları hidrofobik yapıya sahip ışığa duyarlı petrol absorbenti sentezlemişlerdir. Bu çalışmada lauril akrilat, izodesil akrilat ve ter-bütillstiren, 4-(metakrilamino)azobenzen ışığa duyarlı monomer ve bis(metakriloilamino)azobenzen ışığa duyarlı yüzey çapraz bağlayıcısı olarak kullanılmıştır. Sentezledikleri bu absorbent polar olmayan solventleri tercih etmektedir. Şişme derecelerine bakıldığında toluende kuru ağırlığının 15 katına, kloroformda 19 katına ve diklorometanda 16 katına kadar şiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen absorbent karakteristik olarak hızlı ve ışığa duyarlı bir desorbsiyon göstermektedir. Absorbentin sudan daha az yoğun olması petrolün su yüzeyinden uzaklaştırılmasında etkinliğini arttırmaktadır [69].

Shuichi Matsumura ve arkadaşlarının 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada; çeşitli dioller ve dimetil merkaptosuksinatın lipaz katalizli polikondenzasyonu ile tersinir çapraz bağlanabilen serbest merkaptto gruplarına sahip alifatik ve aromatik poliesterler sentezlemişlerdir (Şekil 2.19). Poliesterler, sahip oldukları merkaptto gruplarının dimetil sülfoksit içinde hava ile oksidasyonu neticesinde disülfid bağlarına dönüşerek kolay bir şekilde çapraz bağlanabilmektedirler. Sentezlenen çapraz bağlı poliesterlerin tributilfosfin kullanılarak indirgenmesiyle yapısında bulunan disülfid bağlarının kırılarak tekrardan merkaptto bağlarına sahip poliesterler elde edilmesi ile geri kazanımı sağlanabilmektedir. Çapraz bağlı poliesterlerin çeşitli solventlerde şişme testleri yapılmış ve şu sonuçlar elde edildi; kloroformda yaklaşık % 800, THF’de yaklaşık % 400, hekzanda % 100 ve metanolde yaklaşık % 150 oranında şişme gösterdiği tespit edildi [70].



Şekil 2.19: Merkaptto grupları içeren poliesterlerin sentez reaksiyonu.

Haitao Zhu ve arkadaşları 2011 yılında elektrospın metodu ile sentezledikleri polivinil klorür (PVC)/ polistiren (PS) fiberini petrol absorbenti olarak tasarladılar. Fiberin absorpsiyon kapasitesi, petrol/su seçiciliği ve absorpsiyon mekanizması gibi özellikleri araştırılmıştır. PVC/PS absorbentinin absorpsiyon kapasitesinin motor yağında 146 g/g, yer fıstığı yağında 119 g/g, dizel yakıtında 38 g/g ve etilen glikolde 81 g/g olduğu saptanmıştır. Bu değerlerin ticari polipropilen (PP) absorbentinden 5-9 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir [71].

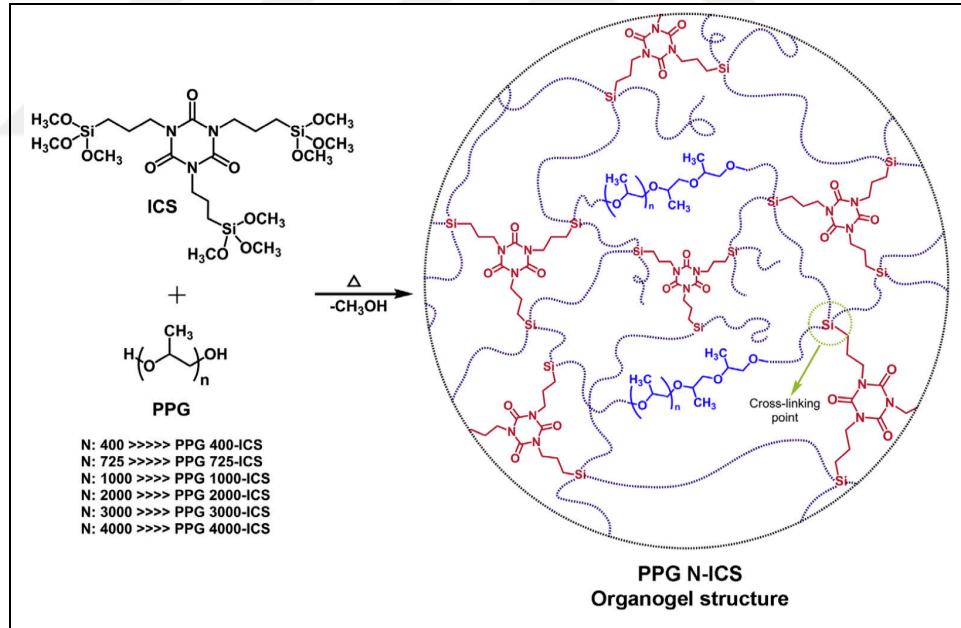
2016 yılında yapılan bir çalışmada, bifenil köprülü bistrietoksisilan monomeri ve farklı moleküler ağırlığına sahip lineer alifatik dioller ile reaksiyona sokularak, bir seri çapraz bağlı polimer elde edildi [72]. Elde edilen polimerlerin FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ve TGA gibi yöntemler kullanılarak yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin hidrofobik özellikleri sayesinde çeşitli organik solventleri absorblayabildiği gözlemlendi.

Aydın ve Sönmez'in 2015 yılında yaptıkları çalışmada, organik solvent absorbenti olarak kullanılabilen hidrofobik poli(alkoksisilan) malzemeleri sentezlemişlerdir. Bu amaçla, sikloalifatik diol monomeri olan UNOXOLTM ile farklı alkil zincir uzunluklarına sahip alkiltrioksasilan çapraz bağlayıcıları yığın (bulk) polimerizasyonu yöntemi ile elde edildi. Elde edilen polimer malzemelerin yüksek hidrofobiteye sahip olduğu bulundu. Ayrıca, sentezlenen polimerlerin ham petrolü

farklı su ortamlarından kolaylıkla absorblayabildiği ve bu sayede çevre kirliliği uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir [73].

Başka bir çalışmada, 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan çapraz bağlayıcısı, farklı uzunluklardaki alkil dioller ile reaksiyona sokularak yeni tip polimer sorbentler sentezlendi. Elde edilen polimer sorbentlerin yüksek hidrofobik özellikleri sayesinde, benzen, toluen, etil benzen, ksilen (BTEX), farklı tipteki organik solventer ve petrol türevli yakıtları absorblayabildiği görüldüğü tespit edildi [74].

Tezcan Demirel ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, farklı moleküler ağırlıklarına sahip propilen glikol (PPG) ve ICS'nin reaksiyonu ile yüksek ve hızlı absorpsiyon özelliğine sahip organojeller sentezlendi (Şekil 2.22). Elde edilen organojellerin farklı kimyasal özelliklere sahip organik sıvıları herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar absorbladığı ve aynı zamanda su/organik solvent karışımlarında seçici olarak organik solventi absorbladığı gözlemlendi. PPG esaslı organojellerin bu özellikleri sayesinde çevre kirliliği uygulamalarında kullanılabilen malzemeler olduğu belirtilmiştir [55].



Şekil 2.20: PPG esaslı organojellerin sentezi.

2017 yılında grubumuz tarafından yapılan bir başka çalışmada, farklı moleküler ağırlığına sahip star tip polipropilen glikol makromonomeri olan gliserol propoksilat; ICS çapraz bağlayıcısı ile kısmen yüksek sıcaklıkta, argon atmosferi altında yığın polimerizasyonu yöntemi gerçekleştirildi. Sentezlenen “organik solvent seven”

hidrofobik jellerin farklı kimyasal özelliklere sahip organik solventlerdeki şişme kapasiteleri incelenmiştir [75].

2.8. Amfifilik Jeller

Amfifilik jeller; hem hidrofobik hem de hidrofilik birimleri birbirine kovalent bağlarla bağlanmış çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır [76-79]. Yapısındaki hidrofobik ve hidrofilik birimleri sayesinde hem hidrojel hem de organojellerin sahip oldukları su ve organik solventleri absorblayabilme özelliğine sahiptir [80]. Amfifilik jelin yapılarında bulunan hidrofobik üniteler ağ yapının mekanik stabilitelerinin artışına sebep olmasından dolayı, amfifilik jeller hidrojelere göre daha avantajlıdır. Amfifilik jellerin bu özelliği sayesinde kaplama, kişisel bakım ürünleri, boya, biyomateryaller, kontakt lens, sensör, nanoreaktör, petrol geri kazanımı, doku mühendisliği ve kontrollü ilaç salınımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır [81-88].

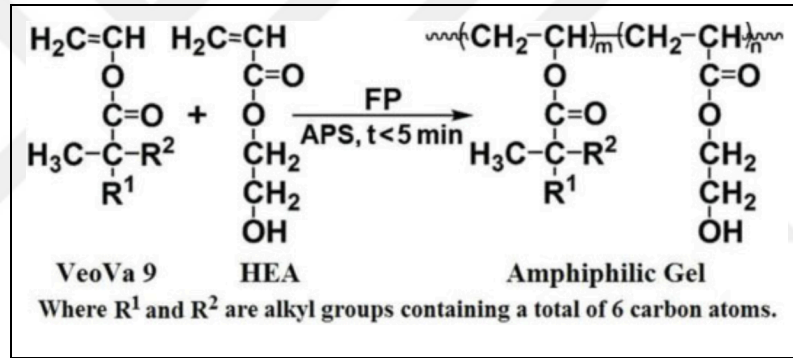
Amfifilik ağ yapıların dizaynında, hazırlanmasında ve uygulanmasındaki en önemli etmenler; hidrofilik ve hidrofobik segment arasındaki denge, çapraz bağ yoğunluğu ve özellikle de şişebilme özelliğidir. Hidrofilik ve hidrofobik birimlerin çapraz bağlı matrisde oluşturulmasının hidrojel morfolojisi ve fiziksel özelliklerde daha iyi sonuçlara ulaştıracağı düşünülmektedir. Ayrıca bu birimler farklı reaktivitedeki biyoreaktif maddelerin yüklenmesi-bağlanması için de bir çeşit rezarvuvar gibi davranırlar [79, 89].

Amfifilik jellerin şişme davranışları polimerik ağ yapıdaki monomerlerin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır [90]. Polimerik ağ yapısında hidrofob karakterli monomer ünitelerinin fazla olması sonucunda, amfifilik jellerin organik solventa karşı ilgisi ve organik solventi absorblama kapasitesi artacaktır. Benzer olarak, hidrofilik karakterli monomer ünitelerinin fazla olması sonucunda, polimerik ağ yapının su molekülünü absorblama kapasitesinde artış olup, organik solventa karşı ilgisi azalacaktır. Amfifilik ağ yapıların tasarımı, hazırlanmasında ve uygulanmasındaki en önemli etmenler; hidrofilik ve hidrofobik segment arasındaki denge, çapraz bağ yoğunluğu ve özellikle de şişebilme özelliğidir. Hidrofilik ve hidrofobik domainlerin çapraz bağlı matrisde oluşturulmasının jel morfolojisi ve fiziksel özelliklerde daha iyi sonuçlara ulaştıracağı düşünülmektedir [89].

Doura ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, lauril merkaptanın zincir transfer ajanı olarak kullanılarak benzil metakrilat (BzMA) ve

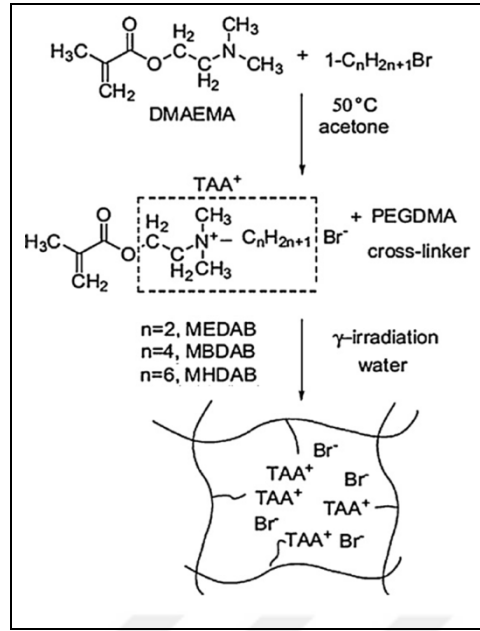
trikosaetilenglikol dimetakrilat (PEGDMA-23) kullanılarak amfifilik polimer jel sentezlendi ve polimer jelin şişme kapasiteleri incelenmiştir [91].

Chen ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada, “frontal” serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile yüksek fizikokimyasal özelliklere sahip poli(2-hidroksietil akrilat- ko-vinil versatat) amfifilik jelleri sentezlendi (Şekil 2.21). Polimerizasyon, N-metil-2-prolidon solvent ortamında ve amonyum persülfat başlatıcısı varlığında, 2-hidroksil etilakrilat ve vinil versatat (VeoVa 9)’un uygun stokiometrik oranlarda karıştırılması ile gerçekleştirildi. Polimerizasyonun başlatılması ile polimer jelin oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmamıştır. Polimerizasyon sıcaklığı başlatıcı konsantrasyonu miktarına göre 132 ile 157 °C arasında değiştiği bulundu. Elde edilen polimer jelin amfifilik karakteristik özelliğinden dolayı hem su hem de organik solventlerde şişme özelliği gösterdiği bulundu [39].



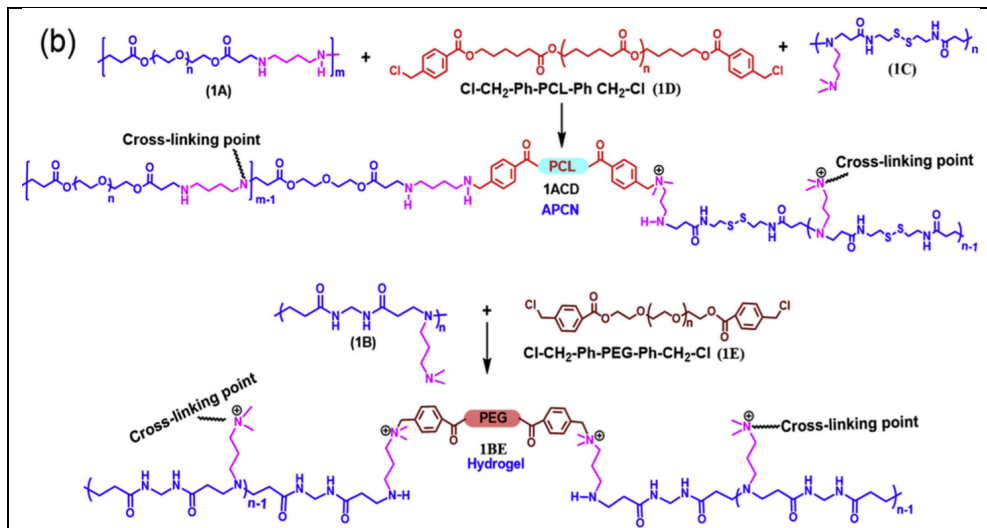
Şekil 2.21: Amfifilik jellerin sentez reaksiyonu.

Hekzavalent krom (Cr VI) en önemli endüstri kaynaklı kimyasallardan biridir. Bu sebeple, sudan bu tür ağır metallerin uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, Zhai ve arkadaşlarının 2015 yılında yapıları bir çalışmada [92], farklı zincir uzunluklarına sahip bromoalkanlar ile modifiye edilmiş 2-(dimetilamino)etil metakrilat esaslı amfifilik jeller sentezlendi. Elde edilen polimer jellerin Cr VI adsorplama özellikleri incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 210.5 mg/g olarak bulundu. Şekil 2.22’de akrilat esaslı amfifilik jellerin sentezi yer almaktadır.



Şekil 2.22: Akrilat esaslı amfifilik jellerin sentez yöntemi.

Jewrajka ve arkadaşları, polikaprolakton (PCL), poli(amino ester) ve poli(amido amin) esaslı polimerik jeller sentezlemişlerdir (Şekil 2.23) ve elde edilen jellerin bozunma davranışları incelenmiştir. Polimer jellerin sentezi, yan veya ana zincirlerinde amino grubu yer alan PEG esaslı poli(amino ester) veya poli(bis-akrilamid) esaslı poliamido amin ön polimerlerinin halojenür grupları içeren poli(kaprolakton)'un nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlendi. Sentezlenen polimer jellerin yüksek biyouyumluluk gösterdiği ve antikanser ilacı olan 5-Florourasil ilacını kontrollü olarak saldığı tespit edilmiştir [93].

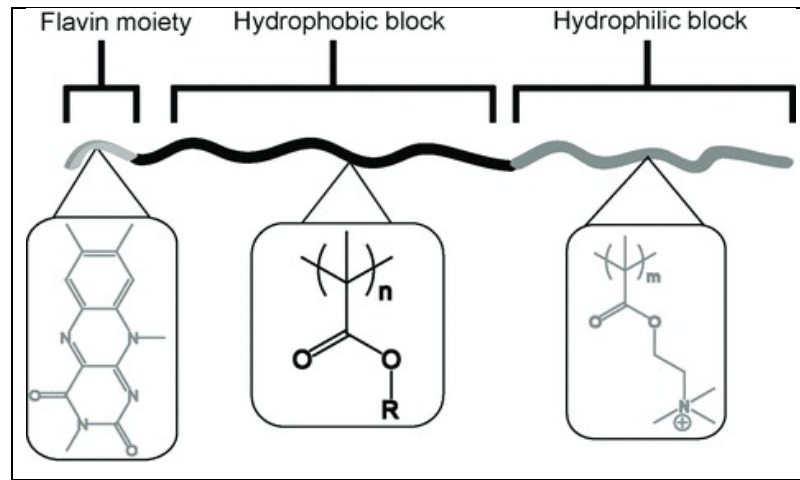


Şekil 2.23: Amfifilik jellerin temsili yapısı.

Jiang ve arkadaşları, 2015 yılında yaptığı bir çalışmada, N-izopropil akrilamid (NIPAM) ve lauril metakrilat (LMA) kopolimerizasyonu ile bir seri amfifilik hibrit jel sentezlemişlerdir. Elde edilen hibrit jellerin yapısal, termal ve mekanik dayanımları incelenmiştir. Ayrıca, P(NIPAM-co-LMA) hibrit jellerinin hidrofobik ve hidrofilik karakterli ilaçları yükleme yetenekleri araştırılmıştır. Artan LMA yüzdesinin, hibrit jelin yumuşama noktası, entalpi ve faz değişim sıcaklığının azalmasına yol açtığı ve ayrıca, su ve organik solvent absorpsiyonunun, LMA ve NIPAM yüzdeslerinin değiştirilerek ayarlanabildiği bulundu [94].

2008 yılında yapılan bir çalışmada; azido grubu içeren 2-(2-azidoetoksi) etil metakrilat monomeri (AEEMA) ile poli(N,N-dimetilamino-2-etil metakrilat) (DMAEMA)'den Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile kopolimer sentezlendi. Sentezlenen P(DMAEMA-co-AEEMA) kopolimeri daha sonrasında uç gruplarında alkin grupları içeren poli(kaprolakton)un klik reaksiyonu sonucu çapraz bağlanarak amfifilik ağ yapı sentezlendi. Sentezlenen amfifilik polimerlerin toluen ve farklı pH değerlerindeki sudaki şişme özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin toluen absorpsiyon kapasitesi %746 bulundu [80].

2012 yılında yapılan bir çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyonu ile flavin içeren amfifilik blok kopolimerler sentezlendi (Şekil 2.24). Elde edilen amfifilik kopolimerlerin düşük konsantrasyonlarında amfifilik jel oluşturduğu gözlemlendi [95].

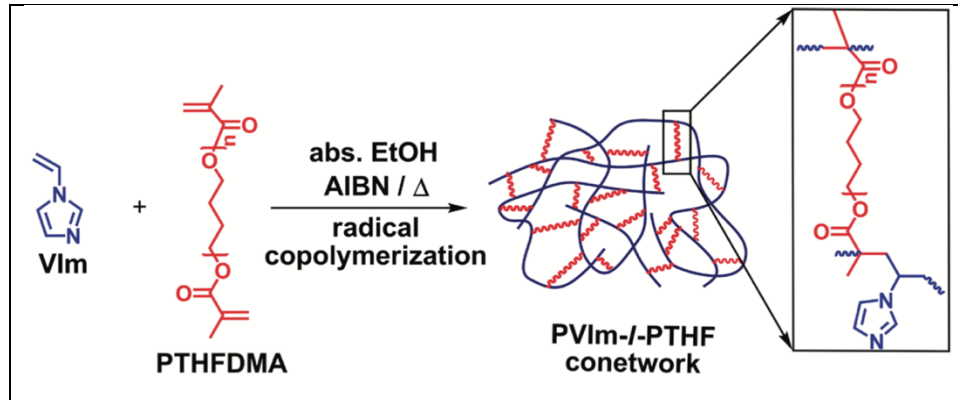


Şekil 2.24: Flavin fonksiyonlu amfifilik blok kopolimerin yapısı.

2013 yılında yapılan bir diğer çalışmada; genipin çapraz bağlayıcısı ile dört ve sekiz kollu PEG hidrojelleri sentezlendi. Jelleşme zamanı, şişme, su absorpsiyonu ve kütle kayıplarının PEG hidrojellerinin yapısına bağlılığı incelenmiştir. Molekül

yapısından dolayı sekiz kollu PEG hidrojelleri daha kompakt bir yapıya sahip olduğu için yavaş jelleşme göstermiş ve dört kollu PEG hidrojel ile karşılaştırıldığında daha az su absorpsiyon kapasitesi gösterdiği tespit edildi. İlaç salınım sistemi olarak çok kollu amino uç gruplara sahip PEG hidrojelleri gardenya meyvesinden elde edilen doğal bir bileşik olan genipin ile çapraz bağlanarak elde edildi. Çalışmada dört ve sekiz kollu PEG'ler ile birlikte farklı konsantrasyonlarda genipin kullanılmıştır. Sonuçlara göre sekiz kollu PEG yapısı itibariyle genipin ile amin grupları arasındaki reaksiyonu etkilediği için daha yavaş bir jelleşme göstermektedir. Ayrıca sekiz ve dört kollu PEG hidrojellerinin biyolojik performansını ve ilaç taşıma kapasitesini araştırmak adına yapılan incelemelerde dört kollu PEG hidrojel ağ yapısı içinde artan bir hücre tutulması gösterdiği tespit edildi. Bu sonuçlar çok kollu PEG hidrojellerinin doku mühendisliği uygulamaları için elverişli olduğunu göstermektedir [96].

Csaba Fodor ve arkadaşlarının 2011 yılındaki bir çalışmada telekelik Poly(tetrahidrofuran) dimetakrilat makromonomeri ve N-vinilimidazol monomerinin (PVIIm-1-PTHF) serbest radikal kopolimerizasyonu ile amfifilik bir ağ yapısı sentezlendi (Şekil 2.25). PVIIm-1-PTHF çapraz bağlı polimeri hem hidrofilik hem de hidrofobik solventlerde şişme özelliği göstermektedir. Yani bu materyal su içinde hidrojel ve organik solventlerde hidrofobik jel olarak tanımlanmaktadır. Hazırlanan bu jeller metanolde ~%800, suda ~%300, karbon tetraklorür ve tetrahidrofuranda ~%500 şiştiği görülmektedir [97].



Şekil 2.25: PVIIm-1-PTHF polimerlerinin ağ yapısı gösterimi.

Moeinzadeh ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada; başlangıç maddesi olarak yıldız tipli PEG makromonomerinden yola çıkılarak öncelikle yıldız poli(etilen oksit-ko-laktid glikolid akrilat) makromonomerini sentezlemişler ve bunu

fotopolimerizasyon yöntemi ile jelleştirdikten sonra; jel fraksiyonu, sudaki şişme değerleri ve bozunma özelliklerini incelemişlerdir [98].

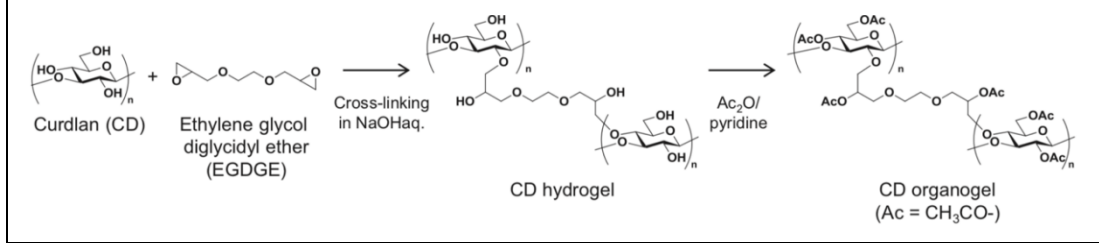
Tokuyama ve çalışma arkadaşlarının 2015 yılında yayınladıkları bir çalışmada, su ortamında hidrofilik poli(etilen glikol) metil eter akrilat (PEGMEA) ve ısıya duyarlı amfifilik N-izopropilakrilamid (NIPA) bileşenleri kullanılarak NIPA-co-PEGMEA amfifilik kopolimer jelleri elde edildi. Elde edilen polimer jellerin NIPA bileşenlerinden dolayı düşük kritik çözelti sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda organik solventleri absorbladığı gözlemlendi. Sentezlenen amfifilik polimer jellerin bu özelliklerinden dolayı, organik çözelti ortamında lipaz enzimini immobilize etmek için kullanılmıştır [99].

Son yıllarda sıvı elektrolitler üzerindeki ilgi çekici özelliklerinden dolayı lityum iyon bataryaları için kullanılan polimer elektrolitler sıklıkla kullanılmaktadır. Bu amaçla, Yang ve arkadaşları serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle iyonofobik metil metakrilat (MMA) ve farklı uzunluklardaki iyonofilik etilen oksit (EO) zincirleri kullanılarak amfifilik kopolimerik ağ yapılar sentezlendi. Elektrokimyasal ölçümler sonucu sentezlenen amfifilik ağ yapıların oda sıcaklığında 10^{-4} S/cm olarak bulunarak yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği ve Arrhenius benzeri iletkenlik gösterdiği bulundu [100].

Jean Coudane ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, polietilenglikol makromonomerinin trifosgen ile reaksiyonu sonucu poli(etilenglikol) diformat sentezlendi ve bunu diizopropil amin ile aktive edilmesiyle karboanyonik grup içeren poli(ϵ -kaprolaktam) ile reaksiyonu sonucu çapraz bağlı polimer sentezlemişlerdir. Poli(etilen glikol) diformat sentezi için üç farklı molekül ağırlığına sahip PEG makromonomerleri kullanılmıştır. Elde edilen çapraz bağlı yapı hem hidrofilik PEG hem hidrofobik poli(ϵ -kaprolaktam) birimleri içermesinden dolayı su ve çeşitli organik solventlerde şişme özelliğine sahiptir. Sentezlenen amfifilik yapıların dimetil formamid, toluen ve sudaki şişme davranışları incelenmiş ve PEG 600 ile sentezlenen çapraz bağlı yapıların daha fazla şişme özelliği gösterdiği bulundu (dimetil formamid %1230, toluen %920 ve suda %440) [101].

2016 yılında yapılan başka bir çalışmada [102], kurdan (CD)' nin etilen glikol diglisidil eter (EDGE) çapraz bağlayıcısı ile reaksiyonu sonucu CD hidrojelleri sentezlendi. Tek eksenli basınç testi ile sentezlenen jellerin mekanik özellikleri incelenmiş ve non-lineer elastik davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Yapısal özelliği sayesinde ağ yapısına suyu hapsedtiği ve %90 baskı sonucunda tekrar eski yapısına döndüğü belirlenmiştir. İkinci aşamada, hidroksil fonksiyonel grupları içeren CD

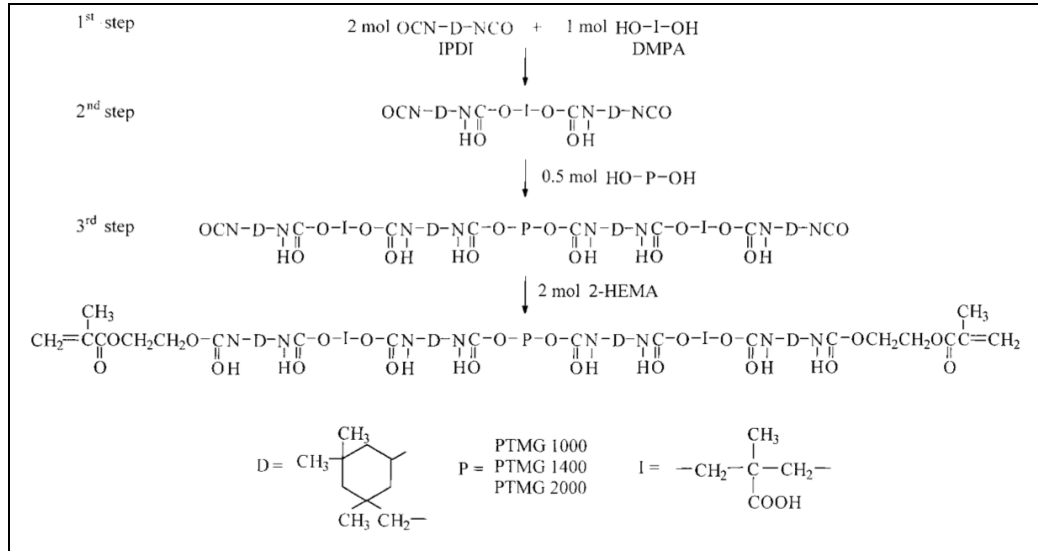
jellerinin piridin ve asetik anhidrit sistemi içerisinde hidrofobik özellik gösteren CD jelleri elde edildi. Organik birimleri sayesinde, sentezlenen CD jelleri kloroformu ağ yapısına hapsedip şişebilmektedir (Şekil 2.28).



Şekil 2.26: CD hidrojel ve organojellerinin sentez reaksiyonu.

Gitsov ve Zhu'nun 2002 yılında yapmış oldukları bir çalışmada; lineer, blok ve dallanmış makromoleküller kullanılarak şekil hafızalı amfifilik hidrojel sentezlendi. Amfifilik hidrojellerin sentezi; izosiyanat veya epoksi uç gruplarına sahip PEG polimerleri (hidrofilik kısım) ile amino uç gruplarına sahip poli(benzil eter)'lerin (hidrofobik kısım) reaksiyonu üzerinden gerçekleşmiştir. Sentezlenen amfifilik jellerin şişme özelliklerini etkileyen parametreler incelenmiş ve şişme kapasiteleri belirlenmiştir. Buna göre; içerdiği PEG yüzdesi, solventlerin polaritesi ve sıcaklık gibi etmenler sentezlenen amfifilik jellerin şişme kapasitelerini etkilemektedir. Jellerin şişme değerleri su ve organik solventlerde 1.2 ve 16.7 g/g aralığında değişmektedir [103].

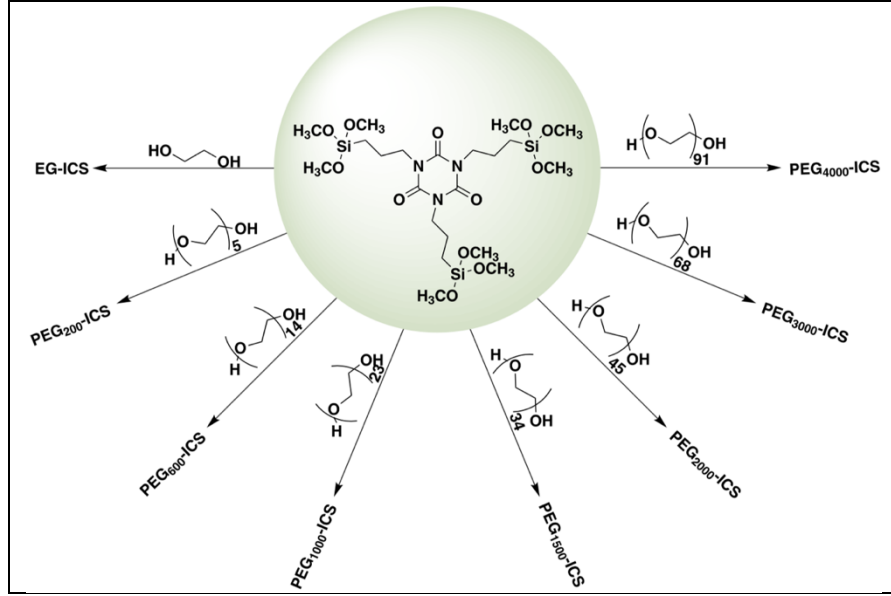
Yapılan bir başka çalışmada ise; farklı molekül ağırlıklarında polieter tipi makromonomerlerden oluşan iyonik gruplara sahip amfifilik ürean akrilat hidrojel sentezlendi ve sentezlenen amfifilik hidrojellerin sudaki şişme ve ilaç salınım kapasiteleri incelenmiştir. Amfifilik karakteri sayesinde jel içerisine hidrofilik ya da hidrofobik özellikte ilaçlar yüklenebilmekte ve bu ilaçların salınımı kolaylıkla sağlanabilmektedir [78].



Şekil 2.27: Amfifilik üretan hidrojenlerin moleküler yapısı.

Grubumuz tarafından yapılan ve TÜBİTAK tarafından da desteklenmiş (112T023 No.lu Proje) çalışmada [104]; farklı molekül ağırlığına sahip lineer PEG makromonomerleri, ICS monomeri ile çapraz bağlı hale getirilerek bir seri amfifilik jel sentezlendi. Yapısında bulundurduğu hidrofilik PEG birimleri sayesinde su, hidrofobik ICS birimleri sayesinde organik solventlerde şişme özelliği gösterdiği tespit edildi. Yapılan çalışmada aynı zamanda reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi gibi etkenlerin şişme davranışları üzerine etkileri sistematik bir şekilde incelenmiştir. Kullanılan PEG makromonomerinin molekül ağırlığının artmasının solvante karşı ilgide artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. En yüksek solvent absorblayan polimer olarak lineer PEG 2000'nin ICS ile çapraz bağlanmasından elde edilen polimer tespit edilmiş ve DCM içindeki maksimum absorpsiyonu % 1020 civarında tespit edilirken aynı polimer için su absorpsiyonunun da yine aynı şekilde % 1000'ler civarında olduğu tespit edilmiştir. Yapısında bulunan hidrofilik PEG birimleri sayesinde elde edilen amfifilik jellerin suya karşı ilgisinin yüksek olduğu ve absorpsiyon kapasitelerinin %100 ile %1100 arasında değiştiği tespit edilmiştir [105].

Şekil 2.28'de PEG esaslı amfifilik polimer jellerin gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.28: PEG esaslı amfifilik polimer jellerin gösterimi.

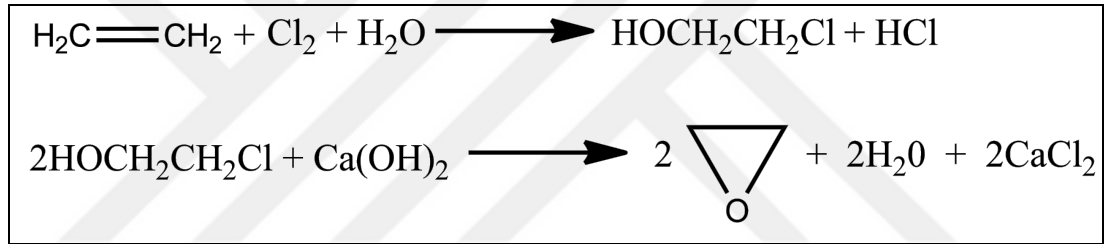
2.9. Polietilen glikol (PEG)

Polietilen glikol, kısaca PEG, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ genel formülüne sahip polioksietilen (POE) veya polietilen oksit (PEO) olarak da ifade edilen; endüstriyel, akademik ve medikal uygulamalarda en çok kullanılan polimerlerden biridir. Moleküler ağırlığı 100.000'den daha düşük olan polimerler PEG olarak adlandırılırken, daha yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler PEO olarak isimlendirilir. PEG malzemeler ilgi çekici özellikleri sayesinde ilaç sanayii, gıda, kozmetik, kontakt lens, biomedikal, tarım, kontakt lens, çocuk bezi gibi birçok uygulamada tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir [106-108]. Ek olarak, uç gruplarının kolay modifikasyonu sayesinde sıklıkla tercih edilen malzemeler arasındadır.

PEG'in basit molekül yapısına rağmen, biyouygulamalarda çokça tercih edilen malzemeler arasındadır. PEG toksik olmayan, biyoyumlu, su ve çeşitli organik solventlerde çözünebilir ve çapraz bağlı hale getirildiğinde yüksek oranda su ve organik solvent absorblama özelliğine sahip olan hidrofilik karakterli bir polimerdir. PEG'in bu özelliklerinin dışında toluen, benzen, DCM ve soğuk suda çözünebilir olması, etilen glikol, hekzan, dietil eter ve sıcak suda çözünmez özellik göstermesi, non-toksik, çok yüksek konsantrasyonlarda hücre birleşmesine yol açması ve hücre membranlarındaki moleküllerin hareketini kolaylaştırması gibi özellikler de sıralanabilir.

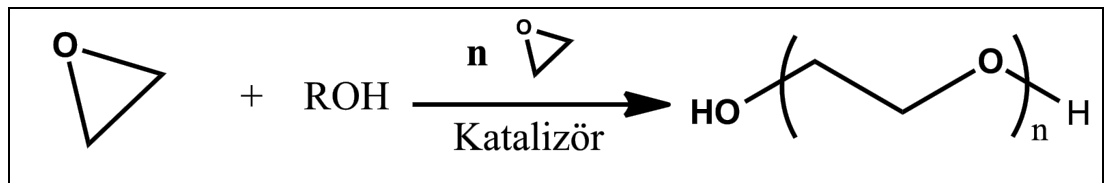
Genellikle, farmolojik uygulamalarda düşük polimer dispersite indeksine (PDI) sahip polimerler tercih edilir. Taşıyıcı sistemin bağışıklık sağlayıcılığı ve uyumluluk tekrarı açısından 1.1’den düşük PDI’ya sahip polimerler uygun olarak kabul edilir. PEG polimerlerinin bu değerinin 1.01 civarında olması, bu polimerlerin farmolojik uygulamalarda sıkça kullanılmasının önünü açmıştır [109].

Şekil 2.29’de PEG’in sentezi için gerekli olan monomerin oluşumu ve Şekil 2.30’da etilen oksit monomeri kullanılarak elde edilen polietilen glikol polimerinin genel sentez reaksiyonu gösterilmiştir. Etilen oksit; etilen klorohidrin’in dehalojenizasyonu, etilen gazının oksidasyonu gibi yöntemler ile elde edilebilir. Dehalojenizasyon yönteminde; Etilen oksit; etilen, klor gazı ve su kullanılarak iki aşamada sentezlenir [110]. İlk aşamada etilen gazı, klor gazı ve su ile reaksiyona girerek etilen klorohidrin oluşturur. İkinci aşamada; elde edilen etilen klorohidrin hidrojen iyonlarının dehalojenizasyonu ile etilen oksiti oluşturur.



Şekil 2.29: Etilen oksit monomerinin sentezi.

PEG; serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenemezken, etilen oksitin asit ya da baz katalizörlüğünde su, etilen glikol ya da etilen glikol oligomerleri ile gerçekleştirilen genellikle iyonik polimerizasyon ile sentezlenmektedir. Polimerizasyona ait sentez reaksiyonu Şekil 2.30’da yer almaktadır.



Şekil 2.30: PEG polimerinin genel sentez reaksiyonu.

Lewis asidi kullanılarak asit katalizör kullanılarak oluşturulan polietilen glikol, genellikle düşük moleküler ağırlığına sahip polimerler oluşturur. Bu reaksiyon hızlı ve kontrol etmesi zordur. PEG sentezinde genel olarak baz katalizörü veya anyonik

polimerizasyon tercih edilir. Polietilen glikolün anyonik polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenme reaksiyonu Şekil 2.30'da verilmiştir. PEG esaslı makromonomerler; anyonik, katyonik, halka açılması, serbest radikal, grup transfer, koordinasyon ve kontrollü polimerizasyon sistemleri ile kolayca polimerleştirilebilirler [111].

PEG'ler biyouyumluluklarının yüksek oluşu, toksik olmayışları ve pek çok farklı solventte çözünürlükleri nedeniyle suyla şişen ağ yapılarda ana bileşen olarak kullanılmaktadırlar [112-117]. PEG hidrojellerinin oluşum mekanizması üç ana grupta toplanabilir [118]: (1) Birinci yol; polimer zincirinde dizayn edilen segmentlerin spesifik etkileşimlerle veya oldukça yüksek molekül ağırlığındaki makromolekülde oluşan zincir dolaşmaları ile fiziksel ağ yapının oluşumu [119]. Bu metod, genellikle reaksiyona girmemiş çapraz bağlayıcı safsızlıklardan arınmış ürün eldesine olanak sağlar ki özellikle biyomedikal uygulamalar için bu aranan bir durumdur. Bu fiziksel jellerin en büyük dezavantajı; küçük mekanik etkilerle ya da sıcaklık veya solvent değişimi ile kolay bozulmalarıdır. (2) İkinci yol; radyasyonla PEG ve türevlerinin çapraz bağlı hale getirilmesidir [117, 120]. Bu yolla saf hidrojeller elde edilebilir ve radyasyon dozuna bağlı olarak çapraz bağlanma derecesi kontrol edilebilir. Bu metodun dezavantajı polimerlerin molekül ağırlığındaki limitasyon ve ayrıca ağ yapıda kalan lineer zincir olasılığının yüksekliğidir. (3) Son olarak üçüncü yol ise; PEG makromonomerinin kimyasal çapraz bağlanmasıdır [121-123]. Bu metodda ağ yapının yoğunluğu çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak kontrol edilebilir ama reaksiyona girmemiş çapraz bağlayıcıyı ortamdaki uzaklaştırmak için jellerin saflaştırılmaları gerekebilir. Bu her üç metodla da çapraz bağ yoğunluğu ve molekül ağırlığı rastgele oluşmaktadır.

Yıldız (star) polimerler birkaç lineer polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılardır. Yaygın lineer polimerlerle karşılaştırıldığında yıldız PEG'ler bir merkez çekirdek ve reaktif uç gruplara sahip çeşitli lineer kollara sahip oldukları için üç boyutlu yapıya sahipmiş gibi davranırlar. Lineer türevleri ile karşılaştırıldıklarında bu dallı ya da yıldız PEG'ler çapraz bağ oluşumunda daha fazla stabilite göstermektedirler [89].

Aşağıda literatürde PEG kullanılarak yapılan birtakım çalışmalara örnekler verilmiştir:

Yapılan bir çalışmada, lineer veya yıldız-şekilli PEG ve lineer veya yıldız-şekilli poli(p-klorometilstiren)'in (PPCMSt) kullanılması ile amfifilik jellerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Hidrojellerin gerçekleştirilen şişme testlerinde suyu hızlı bir şekilde absorbladığı ve dengeye 1-3 saat arasında geldiği

belirtilmektedir. Başlangıç polimerinin mimarisi, PEG bileşimi ve sıcaklığın çapraz bağlı materyallerin dengeye ulaşmasını etkileyen ana faktörlerden olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen hidrojellerin hem su hem de organik solventlerdeki şişmesi üç boyutlu ağına sahip olduğu yüksek poroziteye bağlanmıştır. Aynı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda lineer poli(p-klorometilstiren)de dallı olana göre daha yüksek verim elde edildi. Bunun sebebi makromolekülün yapısının farklılığı, ulaşılabilir fonksiyonel grupların sayısı ve reaktivitelerine bağlı olduğu belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada yıldız şekilli PEG hidrojelleri; PEG polimerleri çözeltisinin γ -ışınlarıyla polimerleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Hidrojellerin 37°C'deki su içindeki şişme oranları karşılaştırıldığında az sayıda fakat daha uzun kollu yıldız şekilli PEG hidrojellerinin çok sayıda fakat daha kısa kollara sahip PEG hidrojellerine göre daha fazla şiştiği bulundu [124].

2012 yılında yapılan bir çalışmada; klik kimyası metodu kullanılarak bir seri poli(etilen glikol) hidrojel ve PEG-poli(trimetilen karbonat) (PTMC) amfifilik jelleri sentezlendi. Jel yapısına katılan PTMC'nin çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırdığı görülmüş ve bunun sonucunda daha uzun bozunma süresine sahip amfifilik jelleri elde edilebildiği gösterilmiştir. Hidrojellerin bozunma karakterleri başlangıç maddelerin moleküler ağırlıkları ve yapılarının kontrol edilmesi ile ayarlanabilmektedir [125].

2001 yılında yapılan bir çalışmada; amfifilik polimer elektrolit jeller, poli(etilen oksit) makromonomerleri ile florokarbon ve hidrokarbon akrilatlar kullanılarak farklı iyonik gruplara sahip jeller olarak sentezlendi. Yapılan çalışmada farklı iyonik grupların jeldeki iyon iletkenliğini nasıl etkilediği araştırılmıştır [126].

2010 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada; model ilaçlar (ibuprofen, naproxen) ve floresans özellik gösteren grupların (piren) kovalent olarak bağlandıkları PEG esaslı makromonomerlerin sentezi ve bunların lineer ya da dallanmış p-(klorometil) stiren kopolimerleri ile birleştirilmeleri konu edinilmiştir. Şişme sonuçlarına göre polimer suyu hızlı bir şekilde absorblayıp 1-2 saat içinde dengeye gelmektedir. Amfifilik jellerden ilaç salınımı; ilacın fiziksel özellikleri, polimer ağına yapısı, ilaç-polimer etkileşimleri ve özellikle ilaç ve polimer arasındaki ester bağının hidroliz dinamiklerine bağlıdır [127].

2015 yılında, Youn ve arkadaşları tiyol-maleimid reaksiyonları kullanılarak yerinde, enjekte edilebilir, albümin çapraz bağlı PEG hidrojelleri sentezlemişlerdir. Bu malzemelerin sentezi için biyouyumlu tiyollü insan serumu albümini ve 4 kollu PEG maleimidin 1 dakikalık karıştırılması ile birlikte ve yerinde jelleştirilmesi ile

oluşturulmuş ve elde edilen malzemelerin anti-kanser ajanlarının vücuda salınmasında kullanılabildiği belirtilmiştir [128].

Bir başka çalışmada ise; iyonik gruplara sahip amfifilik üretan akrilat hidrojel hidroforbik kısım olarak farklı molekül ağırlıklarında polieter tipi makromonomerler kullanarak hazırlanmış ve bu hidrojellerin şişme ve ilaç salınım kapasiteleri araştırılmıştır. Amfifilik hidrojel yapılarından dolayı su ve benzende şişme özelliği göstermektedirler ve sahip oldukları karboksilik gruplardan dolayı da pH'a duyarlıdır. Amfifilik karakterinden dolayı hidrojel içine hidrofilik ya da hidroforbik özellikte ilaçlar yüklenebilmekte ve bu ilaçların salınımı başarı ile gerçekleştirilebilmektedir [78].

Kamptotesi (CPT) doğal şekilde meydana gelen geniş spektrumlu antitümör aktivitesine sahip sitotoksik alkoloittir. Düşük biyoyumluluk ve kapsülleme etkisinden dolayı klinik uygulamaları kısıtlıdır. Mizrahi ve arkadaşlarının 2017 yılında yapmış oldukları bir çalışmada star tip hidrofilik PEG ve hidroforbik CPT'den oluşan yeni tip ilaç salınım prototipi geliştirilmiştir. Elde edilen prototipin yüksek ilaç yüklenme, istenilen profilde salma ve suda çözünen ve çözünmeyen ilaçları taşıma özelliklerine sahip olduğu bulundu [129].

Beled ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, ilaç salınımı ve yenilikçi tıp gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilen biyoyumlu hidrojel sentezlendi. Bu amaçla, tiyol fonksiyonel gruba sahip PEG polimer çözeltisi ile polietilen glikol-diakrilat (PEGDA) çözeltisi farklı oranlarda karıştırılarak biomedikal uygulamalarda kullanılabilecek PEG esaslı hidrojel sentezlendi [130].

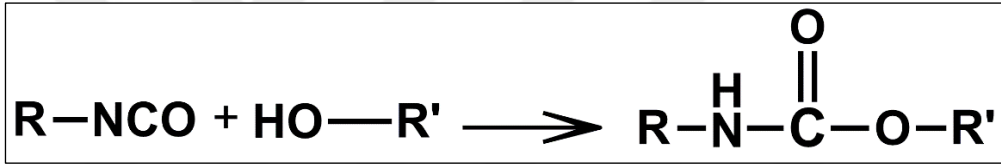
2013 yılında yapılan bir çalışmada, serbest radikal polimerizasyonu kullanarak hidrofilik bir polimer ile hidroforbik stereokompleks yapılar bir araya getirilerek bir amfifilik ağ yapı sentezlendi. Çalışmada hidrofilik kısım olarak poli[poli(etilen glikol) metil ester akrilat], hidroforbik kısım olarak ise poli(L-laktid) ve poli(D-laktid)'den hazırlanan stereokompleks kullanılmıştır. Amfifilik jel hem organik solventlerde hem de suda şişme özelliği göstermektedir. Amfifilik jeldeki hidroforbik stereokompleks kısım arttırıldığında şişme değerlerinde bir düşüş görülmektedir. [77].

Başka bir çalışmada, Kimura ve arkadaşları; farklı çap uzunluklarına sahip mezopor silikalar sentezlemiş, ardından hidroforbik organosilan ve hidrofilik poli(etilen oksit) (PEO) ile modifikasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen silikaların su adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve silikaların por hacimleri 0.15-0.58cm³/g arasında bulundu. Yapısında hidrofilik PEO grupları bulunması sayesinde mezopor silikaların kolayca suyu adsorbe edebildiği bulundu [131].

2.10. Fonksiyonel Poli(etilen Glikol) ve Üretan Reaksiyonu

Tüm ağ yapılar ya kimyasal ya da fiziksel şekilde çapraz bağlanmış polimerlerdir. Çoğu durumda PEG esaslı hidrojjeller kimyasal çapraz bağlarla birbirine bağlanmıştır. PEG polimerlerinin temelde iki ucunda hidroksil fonksiyonel grubuna sahiptir. Buna karşın, amin, alkin, akrilat, tiyol, karboksil ve karbonil fonksiyonel gruba sahip PEG'ler çeşitli uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [132]. Bu gruplar direkt olarak reaksiyon için kullanılabilir olmasına ek olarak, alkoksisilan gibi farklı fonksiyonel gruplar ile de sonlandırılabilir ve çapraz bağlı polimerik ağ yapı sentezinde kullanılabilir.

İzosiyanat ve hidroksil fonksiyon gruplarına ait monomerler üretan reaksiyonun oluşturur (Şekil 2.31).

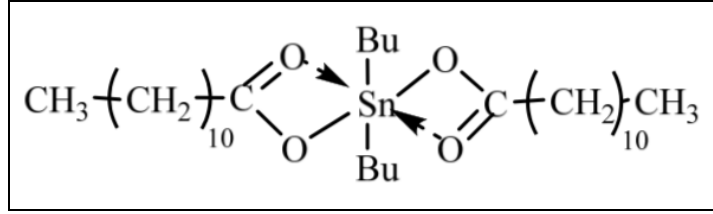


Şekil 2.31: Üretan oluşum reaksiyonu.

Bu tür reaksiyonlar hidroksil fonksiyonel gruba sahip poli(etilen glikol) ile izosiyanat grubuna sahip 3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat (TEPI) arasında gerçekleştirilebilir.

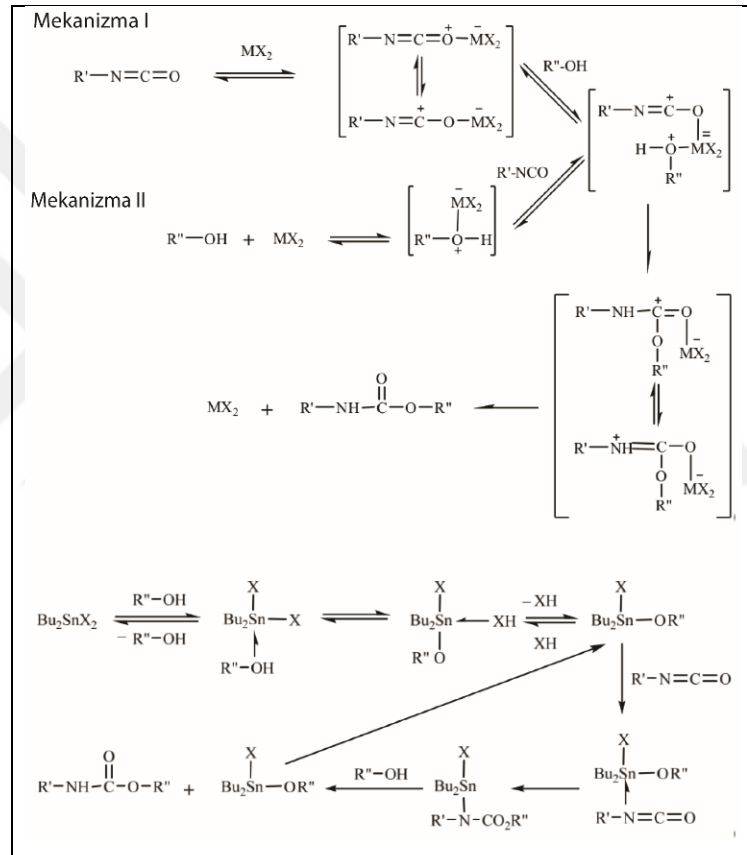
Üretan reaksiyonunun en önemli avantajlarından birisi reaksiyon sonucu yan ürünü oluşmamasıdır. Bu özellik sayesinde trietoksisilan grubu kolaylıkla korunabilir. Ayrıca, bu reaksiyon sonunda solventin uçurulması ve katalizörün kristalizasyonu dışında ekstra saflaştırma ihtiyacı duyulmamaktadır. İzosiyanat grubu neme karşı aşırı hassastır ve su ile reaksiyonu sonucu CO₂ ve amin oluşturur [133].

Üretan reaksiyon hızını arttırmak için katalize ihtiyaç duyulmaktadır. Üretan bağı oluşumunda iki tip katalizör mevcuttur. Bunlardan birincisi dibütiltin dilaurat veya bizmut oktanoat gibi Lewis asit katalizi olan organometalik bileşiklerdir. Dibütiltin dilauratın kimyasal yapısı Şekil 2.32'de yer almaktadır.



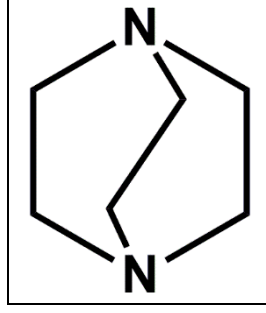
Şekil 2.32: Dibütiltin dilauratın kimyasal yapısı.

Lewis asit katalizli ürethan oluşumu için çeşitli çalışmalar yapılmasına rağmen, iki farklı mekanizma önerilmektedir (Şekil 2.33).



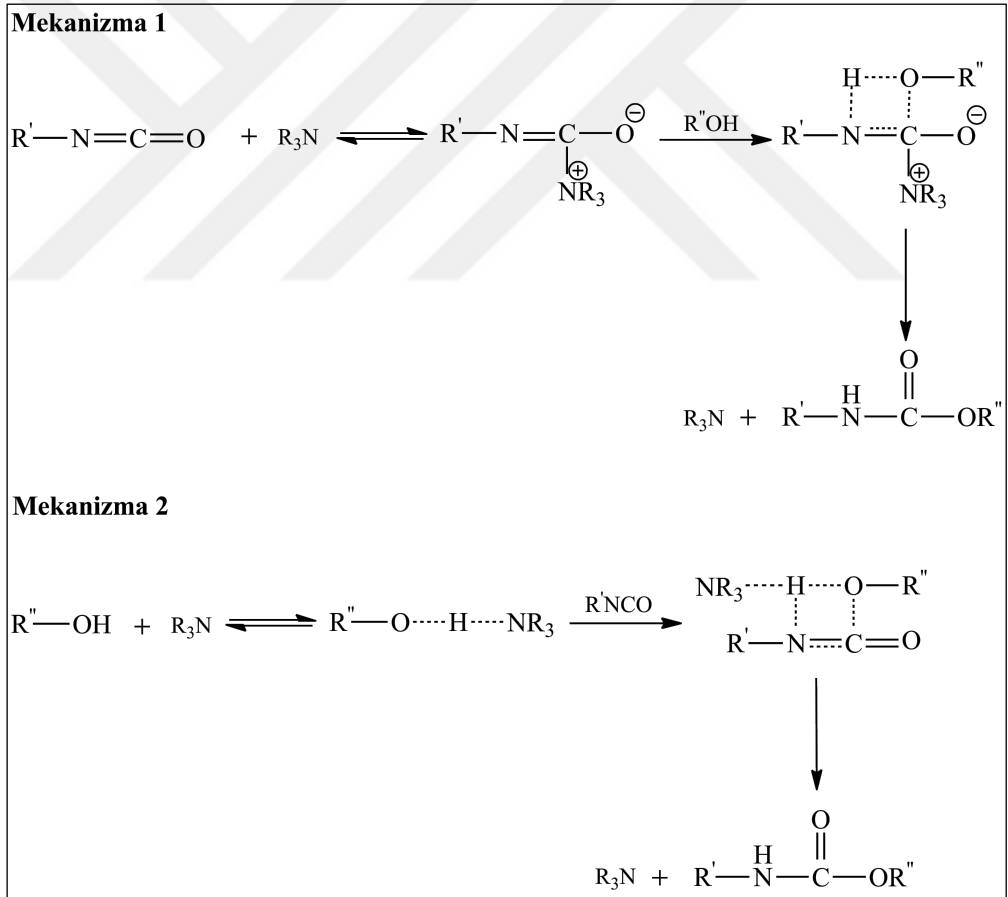
Şekil 2.33: Lewis asit katalizli ürethan oluşum mekanizması.

Ürethan reaksiyonu için kullanılan ikinci tip kataliz ise tersiyer amin kullanımıdır. 1,4-diazobisiklo[2.2.2]oktan (DABCO) bu katalizlere verilecek örneklerden biridir.



Şekil 2.34: DABCO'nun kimyasal yapısı.

Benzer olarak, reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamakla beraber, tersiyer amin katalizli üretan oluşum reaksiyonunda 2 tip mekanizma önerisi kabul görmektedir. Tersiyer amin katalizörü kullanarak üretan oluşum reaksiyonuna ait mekanizma önerisi Şekil 2.35’de yer almaktadır.



Şekil 2.35: Tersiyer amin katalizli üretan oluşum reaksiyonu.

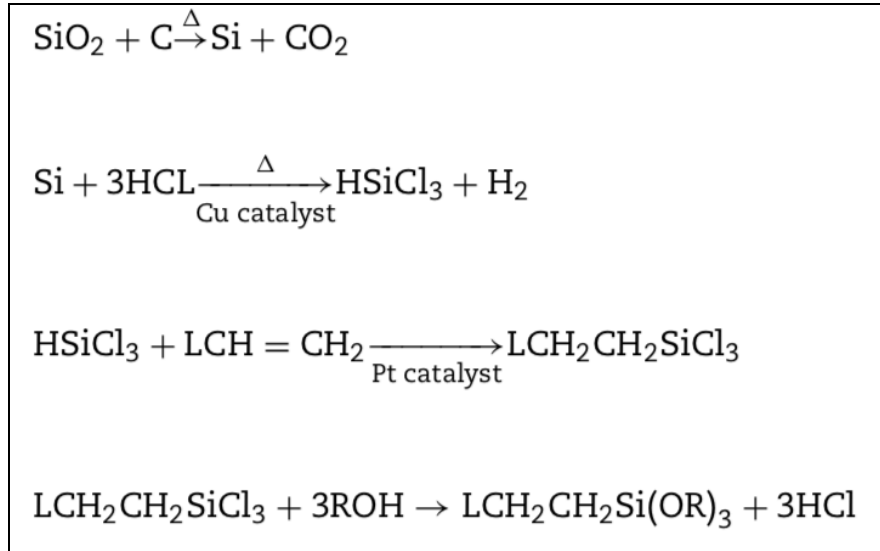
Tersiyer amin’de yer alan azot grubunun düşük sterik engeli ve ortaklanmamış elektronlar üretan oluşum oranını arttırmaktadır [134].

2.11. Organosilanlar

Silikon, periyodik sistemde karbon (C), germanyum (Ge), kalay (Sn) ve kurşun (Pb) ile 6A element grubunda yer almaktadır. Silikon ve karbonun stabil hallerinde ikisinin de dört bağ yapmasına karşın, silikon esaslı kimyasallar; karbon esaslı kimyasallara göre önemli fiziksel ve kimyasal değişiklikler göstermektedir. Karbon diğer karbon atomları $(-C-C-)_n$ ile “sınırsız” uzunlukta zincir oluşturabilmesine karşın, silikon ise sadece 2-3 üniteye $(-Si-Si-)_n$ bağları oluşturabilmektedir [135]. Bunun sebebi, C-C bağının bağ enerjisi 356 kJ/mol iken Si-Si bağının bağ enerjisi 226 kJ/mol olarak bulundu. Fakat silikon atomu, oksijen ile daha kararlı siloksan (Si-O-) bağı oluştur ve bu bağın bağ enerjisi 368 kJ/mol’dür. Dünya yer kabuğunun %27,6’sı silikondan oluşmaktadır. Yeryüzünde oksijenden sonra en çok bulunan element olmasına karşın, doğada serbest halde bulunmamaktadır. Silikon kil, cam gibi çeşitli yapılarda oksijene bağlı olarak bulunmaktadır. Petrol kökenli birçok sentetik polimerin aksine silikon polimerler silika ve metanol gibi temiz kaynaklardan üretilmektedir [136]. Silikonun doğal ortamlardan ilk ekstraksiyonu 1820’li yılların başında Berzelius’un klorür gazı altında potasyum ve sodyum hekzaflorosilikatı yakarak tetraklorosilani elde etmesi sonucu oluşmuştur [137]. Organosilikon polimerler silikon-element bağlarına göre 4 ana kategoriye göre sınıflandırılabilir; polisilan (Si-Si), polisiloksan (Si-O), polisilazan (Si-N), polisilalken ve polisilarilen (Si-C).

En bilinen silikon esaslı malzeme uygulamaları arasında yapışkan arttırıcı, nem tutucu, boya, kaplama, yüzey koruma, çapraz bağlayıcı ajanları gibi alanlarda sıklıkla tercih edilen malzemeler arasındadır [138-142]. 1950’li yıllardan beri fonksiyonel silanlar, düşük toksiteli, çevre uyumlu ve ısıya dayanıklı icari malzemelerin yanı sıra, çapraz bağlayıcı ajanlar olarak büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemeler, organik ve inorganik yüzeyler gibi çeşitli malzemeler ile reaksiyona girebilir. Bu yapıların genel gösterimi $X-Si(OR)_3$ şeklindedir [143].

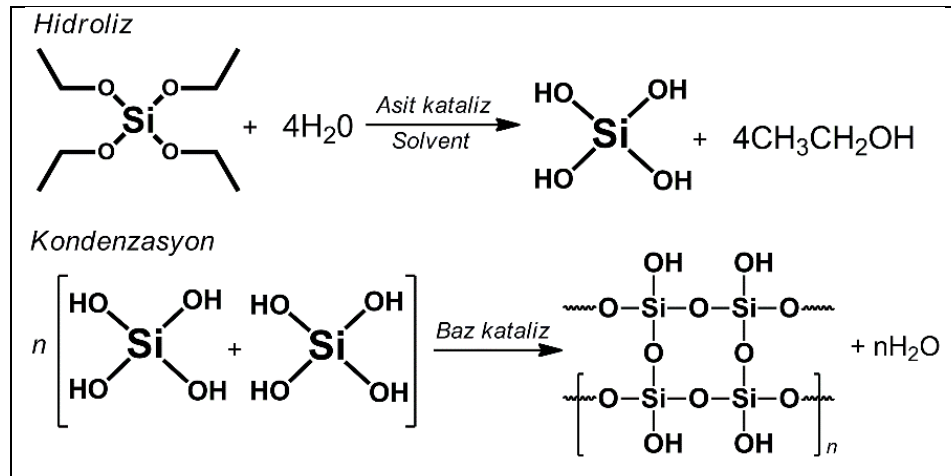
Organosilanlar, yer kabuğunda en çok yer alan SiO_2 ’nin bir dizi reaksiyonundan elde edilmektedir. Şekil 2.36’de yer alan L; organofonksiyonel grubu, OR; hidrolizlenebilen alkoksisilan grubunu simgelemektedir.



Şekil 2.: Organosilan oluşum reaksiyon şeması [144].

Çapraz bağlayıcı ajanlar, polimer zincirlerini birbirine bağlamak ve bu sayede polimerin fiziksel stabilitesini geliştirmek için kullanılırlar. Silan çapraz bağlayıcılar, organofonksiyonel grupları sayesinde polimerlere kolaylıkla ilave edilebilmekte ve bu sayede birçok endüstride gerekli bir malzeme olarak kullanılmaktadır [144].

Alkoksisisilanların farklı şartlar ve kimyasallar ile hidrolizi çokça çalışılan yöntemlerden birisidir. Alkoksisisilanların genel kondenzasyon reaksiyonu Şekil 2.37’de verilmiştir.



Şekil 2.36: Alkoksisisilanların genel kondenzasyon reaksiyonu.

2000 yılında yapılan bir çalışmada, kompozit malzemelerin silan- cam etkileşimini incelemek amacıyla izosiyanürat silan, toluen ve etanol çözeltisinde E-

cam fiber'e adsorbe edilmiş ve elde edilen silan filminin son yıkama süreci ve kullanılan solvent ile ilişkili olduğu bulundu [145].

Endüstriyel çalışmalar sonucu çevreye zararlı ağır metaller, boyar maddeler ve çamur ortaya çıkabilmekte ve bu kirlilikler seramik membranların zarar görmesine yol açmaktadır. Tramblay ve arkadaşları tarafından yeni yapılan bir çalışmada, bu tür membranların zarar görmesinin önüne geçmek amacıyla yüksek hidrofilik özelliğe sahip organosilanlar ile kaplanmıştır. Hidrofilik PEG zincirlerinin uzamasıyla birlikte termal stabilitenin arttığı ve ürünün 130 °C'ye ısıtıldığında ağırlığının %97'sini koruduğu bulundu [146].

2018 yılında yapılan bir çalışmada, farklı R- grupları içeren alkoksisisilan molekülleri kullanılarak arkeolojik ahşapların suya ve neme karşı dayanıklılığını artırılması için kullanılmıştır [147]. Su molekülünün varlığında hızlı bir hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu sonucu, alkoksisisilan grupları ve ahşap üzerindeki hidroksil fonksiyonel grupları arasında kovalent bağ oluştururlar. Yapılan çalışmada alkoksisisilan gruplarının ahşap yapısının içerisine nüfuz ettiği ve hücre duvarlarına bağlandığı ve alkoksisisilan monomerlerindeki R- grubunun hücre duvarlarının bozulma, yanma dirençlerini arttırdığı bulundu.

2016 yılında yapılan bir çalışmada, antik Qin terracotta eserlerini sağlamlaştırmak amacıyla köprülü siloksanlar kullanılmıştır. Luo ve arkadaşları, etil- ve oktil- köprülü bistrietoksisisilanların antik kalıntıları koruma performanslarını araştırmışlar ve bu materyallerin kullanımının antik kalıntıların korunması uygulamalarında kullanılabileceğini göstermişlerdir [148].

2017 yılında yapılan bir çalışmada, Duraes ve arkadaşları tarafından çok amaçlı uygulamalarda kullanmak amacıyla farklı özelliklere sahip silika aerojeller sentezlendi. İlk kullanımda, akrilat grubu içeren silan ve tetrametil ortosilikat kullanılarak modifiye silika ağ yapıları sentezlemişlerdir. Elde edilen malzemeler ilaç salım uygulamalarında kullanılmıştır. İkinci kullanımda, amin ve tiyol fonksiyonlu aerojeller sentezlenerek sudan ağır metali uzaklaştırmak için kullanımı araştırılmış ve yapılan çalışmada ağır metalin %90'ını uzaklaştırabildiği bulundu. Aynı zamanda, amin fonksiyonlu aerojellerin çevreden CO₂ uzaklaştırılması çalışmalarında da kullanılabileceği gösterilmiştir [149].

Jaroniec ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, 2 seri alümina (Al₂O₃)-mezopor organosilika (Al-MO) hibrit materyalleri Pluronic 123 triblok kopolimeri varlığında ko-kondenzasyon yöntemi ile sentezlendi. İlk seri Al-MO materyalleri alüminyum nitrat nanahidrat (Al-NN), alüminyum izopropoksit (Al-IP) ve alkil ve

aromatik hidrokarbon köprülü organosilanlar kullanılarak elde edildi. Elde edilen mezo yapıların yüksek yüzey alanı ve poroziteye sahip olduğu bulundu. Sentezlenen malzemelerin bu özellikleri sayesinde CO₂ adsorbenti olarak kullanımı incelenmiş ve 0.73 ile 2.66 mol/g CO₂ adsorblama kapasitesi bulundu [150].

Yine aynı grup tarafından yapılan bir başka çalışmada, tiyofen- ve izosiyanürat-köprülü bifonksiyonel periyodik mezopor organosilanlar elde edildi. Sentezlenen organosilanların iki boyutlu hekzagonal düzenlenmeye sahip olduğu, 7.7 nm por boyutu ve yüksek BET yüzey alanına sahip (600-700 m²/g) olduğu belirlenmiştir. Termal analiz çalışmaları ile elde edilen malzemelerin hava ortamından 250 °C, azot ortamında ise 400 °C'ye kadar termal stabilitye gösterdiği bulundu [151].

Koohestani ve arkadaşlarının yakın zamanda gerçekleştirdiği bir çalışmada, çimento pastası kullanımı uygulamalarında kullanılmak üzere yeni ürünler geliştirilmiş ve polikarboksilat süperplastikleştiricisi ve non-polar organosilanların (vinil ve metil) su iticilik özellikleri karşılaştırılarak, akma davranışları, mikro yapı özellikleri ve güç geliştirme özellikleri kıyaslanmıştır. Yapılan çalışmada, vinil silanın ilavesi ile daha yüksek tek eksenli basınç dayanımı (UCS) sağladığı ve spesifik gevşeme ağırlığı için daha az suya ihtiyaç gerektiği bulundu [152].

2010 yılında Xing ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sol-jel yöntemi ile 3-glisidiloksi propiltrimetoksisilan (GPTMS) çapraz bağlayıcısı, n-oktadekiltrioksisilan (ODTES) ve su camı kullanılarak dayanıklı süperhidrofobik selülozik kumaş üretilmiştir. Yapılan çalışmada, GPTMS oranının artırılması ile birlikte selülozik kumaşa silika kaplanma oranının arttığı bulunmuş ve elde edilen kumaşın 50 yıkamadan sonra hala hidrofobik karakterini kaybetmediği belirlenmiştir [153].

Loy ve çalışma arkadaşları, surfaktant template yöntemi kullanarak alkil köprülü üç boyutlu kübik (Pm3n) periyodik mezopor silseskioksan (PMS) malzemeleri sentezlendi. Metil-, etil- hekzil- ve oktil- köprülü PMS malzemeleri sentezlendi. Elde edilen malzemelerin 800 m²g⁻¹'in üzerinde yüzey alanına ve 2 ile 4 nm arasında por boyutlarına sahip olduğu bulundu. Alkil köprü boyunun yapı ve poroziteye çok az etkili olduğu, fakat, alkil köprü grubunun artmasıyla temas açısının arttığı görüldüğü tespit edildi. Yüksek yüzey alanı, izotropik por yapısı, değiştirilebilir hidrokarbon içeriği sayesinde, alkil köprülü PMS'lerin su ve havadan organik kirlilikleri temizleyebilen adsorbentler olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [154].

Blanco ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada, köprülü POSS dolgulu polistiren esaslı nanokompozitler sentezlendi. Çeşitli nanokompozitler

stiren ve %5'lik POSS' un "*in situ*" polimerizasyonu yöntemi ile elde edildi. Elde edilen nanokompozitlerin termal bozunma davranışları incelenmiş ve alkil köprüsünün uzunluğu arttıkça termal bozunma dayanımının arttığı bulundu [155].

Xing ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, hekzan, oktan, fenil ve bifenil köprülü bistrietoksisilan esaslı malzemeler kullanılarak kübik mezopor köprülü polisilseksioksan kopolimerleri elde edildi. Elde edilen polimerler çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiş ve yüksek por hacim ve yüzey alanına sahip "sert" ve "yumuşak" üç boyutlu (3D) polimerler elde edildi. Sentezlenen malzemelerin piren, fenantren, nitrobenzen, 2-4 diklorofenol adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Aromatik köprüler içeren polimer malzemelerin alifatik köprüler içeren polimer malzemelere göre daha yüksek adsorplama özelliği bulunmuş ve bunun temel sebebinin hidrofobik etkileşimlerden kaynaklandığı gösterilmiştir [156]. Bu çalışma köprülü bistrietoksisilan monomerlerinden elde edilen malzemelerin su temizleme ajanı olarak kullanılabileceğini gösterdiği tespit edildi.

Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS), azot içeren silan monomeri, ağır metallerin adsorpsiyonu ve diğer çevre uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Buna örnek olarak, 2009 yılında Jaroniec tarafından yapılan bir çalışma kafes tip porlu izosiyanürat silika malzemelerini içermektedir. Bu amaçla, asidik koşullarda ve sodyum klorür kullanmadan polietilen oksit-polipropilen oksit-polietilen oksit yumuşak kalıbı kullanılarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve ICS'nin kondenzasyonu ile organosilikalar sentezlendi [157].

Yine Jaroniec ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, ICS ve farklı organosilan monomerleri kullanılarak bifonksiyonel periyodik mezopor organosilikalar elde edildi. Sentezlenen malzemelerin cıva karşı ilgisi araştırılmış ve yapısında bulundurduğu merkaptto grupları sayesinde cıva ağır metale yüksek ilgi duyduğu bulundu. Sentezlenen malzemenin cıva adsorpsiyon kapasiteleri 4.23 ile 5.64 mmol/g arasında bulundu [158].

Fischer ve arkadaşları, tiyol grupları içeren izosiyanürat köprülü periyodik mezopor organosilika materyaller sentezlendi ve cıva adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen organosilikaların cıva adsorpsiyon kapasitesi 534 mg/g olarak bulundu [159].

2013 yılında yapılan bir çalışma, ICS içeren kompozitler sentezlemiş ve elde edilen malzemelerin CO₂ sorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Alüminyum izopropoksit, alüminyum nonahidrat ve ICS kullanılarak mezo yapılar elde edildi. Alüminyum nitrat nonahidrat ve ICS'nin kullanımı ile porlu ve yüksek yüzey alanına

sahip ($200-450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) hibrit malzemelerin elde edildi. Sentezlenen kompozit yapıların 0.55 ile 2.2 mmol/g arasında değişen CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulundu [160].

2.12. Sol-Jel Prosesi ve Teknolojisi

Sol-jel bilimi 150 yıldır bilinen bir yöntemdir. “Sol-jel” ifadesine ilk olarak 1864 yılında Graham’ın silika sollar üzerindeki çalışmalarında yer almaktadır. Ancak, bu yöntem ile yapılan ilk çalışma 1640 yılında van Helmon’un silika malzemeleri alkali ortamda çözerek “su camlarını” keşfetmesiyle ortaya çıkmıştır [161].

İlk sol-jel denemeleri 1846 yılında Ebelmen SiCl_4 ve etanol’ün reaksiyonu ile şeffaf camların oluşum reaksiyonu ile gözlemlendi. Patrick’in 1912-1915 yılları arasında Goettingen üniversitesindeki doktora çalışmalarında sodyum silikat (Na_2SiO_3) in hızlı sol-jel reaksiyonu ile yüksek miktarda ve ekonomik olarak uygulanabilir silika jeller elde etmiştir. Kistler ilk olarak arojel olarak adlandırdığı ve silisilik asit’in $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ hidrolitik polikondenzasyonu yöntemi kullanarak süperkritik kurutma ile elde ettiği porlu yapıya sahip silikalar sentezlemiştir [162]. Yapılan bu çabalar modern sol-jel prosesinin oluşmasında temel yapı taşlarını oluşturmaktadır. Bu yöntemin avantajları sayesinde biyomedikal, tıp, elektronik, nanoteknoloji, sorbent gibi birçok alanda uygulanabilmektedir.

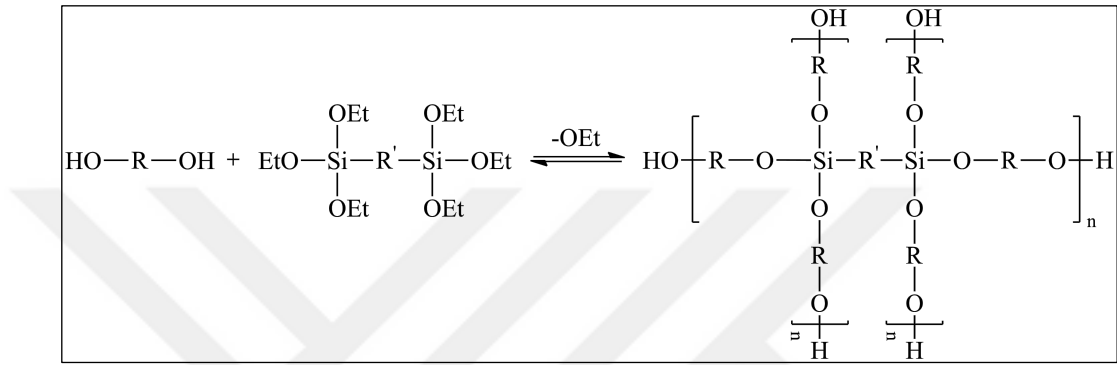
Sol-jel prosesi geleneksel metodlardan daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir malzemenin oluşumu esasına dayanır. Sol-jel prosesi adından da anlaşılacağı üzere sol- ve -jel’den oluşmaktadır. Sol kolloidal partiküllerin sıvıda disperse olmuş halidir. Kolloid ise $1-100 \text{ nm}$ arasında katı taneciklerdir. Jel, çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır. Flory’ye göre jel kavramı 4 farklı kategoride incelenebilir; düzenli sıralanmış, komple düzensiz kovalent bağlı ağ yapı, fiziksel düzenlenmiş çoğunlukla düzensiz ağ yapı ve belirli düzensiz yapılarıdır. Sol hazırlamak için başlangıç materyali olarak inorganik metal tuzları, metalalkoksit veya alkoksisilanlar kullanılabilir. Sol-jel yöntemi dört ana başlıkta oluşur. Bu aşamalar; hidroliz, polimerizasyon, büyüme ve ağ oluşumunu içermektedir [163].

2.13. Alkoksisilanların Kondenzasyon Polimerizasyonu

Farklı kimyasal gruplar içeren alkoksisilanlar sol-jel yöntemiyle sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Bu tez kapsamında, sol-jel yönteminden farklı olarak yığın

polimerizasyonu yöntemi ile herhangi bir başlatıcı, katalizör, aktivatör veya solvent kullanılmadan polimerik sorbentlerin sentezi hedeflenmiştir.

Amfifilik polimer sorbentlerin sentezi için hidroksil fonksiyonel gruba sahip 2-, 3-, 4- kollu PEG monomerleri ile etoksi/metoksisilan grupları içeren farklı karakterlere sahip alkil, aromatik köprülü organosilanlar argon atmosferi altında, asit ya da baz katalizörü kullanılmadan yığın polimerizasyonu yöntemi ile çapraz bağlı polimer sorbentler elde edildi (Şekil 2.37).



Şekil 2.37: Alkoksisisilanların çapraz bağlanma reaksiyonu.

Tez kapsamının temel hedefi, herhangi bir katalizör, başlatıcı veya solvent kullanımı olmadan alkoksisisilanların hidroksil fonksiyonel gruba sahip moleküller ile reaksiyonu sonucu çapraz bağlı polimer sorbentler sentezlemek ve bu polimerlerin organik solvent absorbenti olarak kullanımını incelemektir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

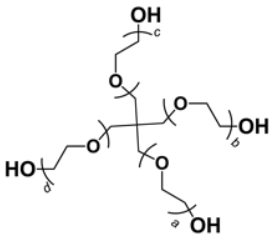
Bu bölümde, polimer sorbentlerin sentezi ve şişme kapasitelerinin belirlenmesi için gerekli olan kimyasal, monomer, organik solvent ve katalizörlerin özellikleri yer almaktadır. Ayrıca, polimer sorbentlerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar ve kullanım şartları da açıklanmaktadır. Son olarak, polimer sorbentlerin sentezi ve karakterizasyonu, şişme testleri, absorpsiyon-desorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi, yeniden kullanım ve suda bozunma özelliklerinin incelenmesi prosedürleri

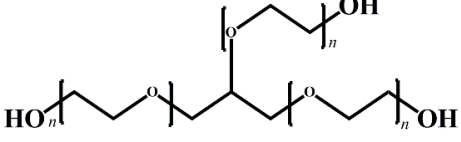
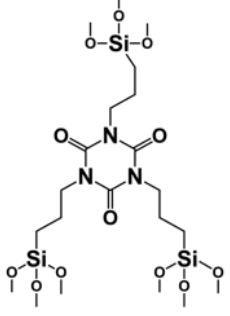
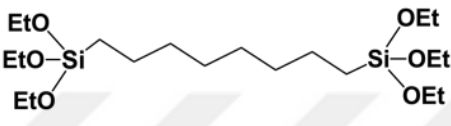
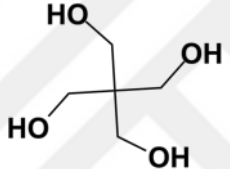
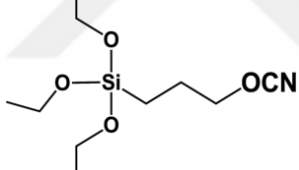
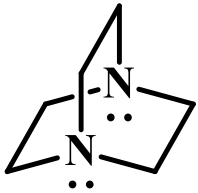
ayrıntılarıyla açıklanmaktadır. İlk aşamada polimer sorbentlerin eldesinde kullanılan kimyasalların alındığı yer ve kullanım koşulları ve kullanılan maddelerin genel özellikleri ve polimer sorbentlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazların listesi yer almaktadır. ikinci aşamada, iki seri amfifilik polimer sorbentlerin sentez yöntemleri, karakterizasyonu, solventler ile etkileşim özellikleri ve suda bozunma özelliklerinin belirlenmesi başlıkları altında incelenmiştir. Pentaeritritol etoksilat esaslı sorbentler birinci seri, gliserol etoksilat esaslı polimerler ikinci seri polimer sorbentler olarak adlandırılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında kullanılan kimyasalların, monomerlerin ve organik solventlerin özellikleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de yer almaktadır. Birinci seride kullanılan farklı moleküler ağırlıklarına sahip pentaeritritol etoksilat, etilen glikol ve pentaeritritol Sigma-Aldrich’ten temin edilmiştir. 1,8 Bis(trietoksisilil) oktan monomeri ise Gelest’ten temin edilmiştir. Polimerlerin absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi için kullanılan diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), benzen, toluen, ksilen, hekzan ve siklohekzan Sigma-Aldrich’ten temin edilmiştir. İkinci seride, polimer sorbentlerin sentezi için kullanılan gliserol etoksilat, tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanurat (ICS), makromonomer sentezi için kullanılan 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat (TEPI), makromonomer sentezi için kullanılan katalizör 1,4-diazobisiklo[2.2.2]oktan (DABCO) Sigma-Aldrich’ten temin edilmiştir. Polimerlerin sentezi için kullanılan kimyasallar ve şişme testlerinde kullanılan organik sıvılar herhangi bir saflaştırılma işlemi yapılmadan, alındığı şekilde kullanılmıştır. Polimer sorbentlerin sudaki şişme kapasiteleri ve bozunma özellikleri deiyonize su kullanılarak gerçekleştirildi.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddelerin genel özellikleri.

Kimyasal Adı	Moleküler Yapısı	Molekül Ağırlığı (g/mol)
<i>Pentaeritritol</i> <i>Etoksilat</i> <i>(PE)</i>		270
		797

<i>Gliserol Etoksilat</i> (GE)		1000
<i>Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat</i> (ICS)		615.85
<i>1,8 Bis(trietoksisilil) oktan</i> (BTESO)		438.76
<i>Etilen glikol</i>		62.07
<i>Pentaeritritol</i>		136.15
<i>3-(trietoksisilil) propil izosiyanat</i> (TEPI)		247.36
<i>1,4-diazobisiklo[2.2.2]oktan</i> (DABCO)		112.17

Tablo 3.2: Absorbsiyon testinde kullanılan solventlerin genel özellikleri.

Solvent	Dielektrik Sabiti	Çözünürlük Parametresi (δ)	Özgül Ağırlık (g/mL)	Kaynama Noktası (°C)
Diklorometan	8.93	9.93	1.325	40
Tetrahidrofuran	7.52	9.52	0.889	65

Benzen	2.27	9.15	0.874	80
Toluen	2.38	8.91	0.865	110
Etilbenzen	2.41	8.9	0.867	135
Ksilen	2.34	8.80	0.866	139
Metil t-bütül eter	-	8.91	0.74	55
Aseton	21.01	9.77	0.791	56
Su	80.10	23.5	1.0	100

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen makromonomer ve polimer sorbentlerin yapısal karakterizasyonları için Perkin Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), termal özellikleri ise termal gravimetrik analiz (TGA) Mettler Toledo cihazları ile argon gazı altında, 25°C'den 900°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ölçülerek yapıldı. Sentezlenen makromonomerlerin ^{13}C ve ^1H nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi ile elde edildi. Çapraz bağlı polimerlerin katı hal ^{13}C ve ^{29}Si çapraz polarizasyon sihirli açısı spini (CPMAS) NMR spektrumları Bruker Superconducting FT. NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB spektrometresi ile alınmıştır. Polimerik sorbentlerin şişme testlerinde sorbent-çözücü etkileşimini arttırmak amacıyla (Innova 2000/platform shaker) çalkalayıcı kullanılmıştır. Polimerlerin sentez işlemleri ve şişme testi ölçümleri Sartorius (M-power) terazi kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3. Sorbentlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen amfifilik jellerin yapısal ve termal karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ve TGA kullanılarak, morfolojik özellikleri SEM kullanılarak gerçekleştirildi.

3.4. Amfifilik Polimer Sorbentlerin Sentezi

Tez kapsamında 2 seri sorbent sentezlendi. İlk seride; 4 uç hidroksil grubuna sahip farklı moleküler ağırlıklarındaki pentaeritritol etoksilat makromonomeri BTESO ile reaksiyona sokularak bir seri çapraz bağlı amfifilik polimer sorbentler elde edildi. Makromonomer kullanımının şişme üzerine etkilerini incelemek amacıyla, küçük yapıli monomerler ile BTESO monomerinin reaksiyonu ile de aynı zamanda model sorbentler sentezlendi. Bu seride organosilan monomeri sabit tutularak, hidroksil uç gruplarına sahip makromonomerlerin moleküler ağırlıkları değıştirilerek elde edilen sorbentlerin şişme değeri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

İkinci seride; 3 adet uç hidroksil grubuna sahip gliserol etoksilat makromonomeri ile 9 adet etoksisilan grubuna sahip ICS, 6 adet etoksisilan grubuna sahip BTESO ve 9 adet etoksisilan grubuna sahip gliserol etoksilat makro çapraz bağlayıcısı (GEMC) reaksiyona sokulara çapraz bağlı amfifilik polimer sorbentler sentezlendi. Bu seride hidroksil grubu içeren makromonomer olan gliserol etoksilat sabit tutularak, farklı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip organosilanlar kullanılarak, elde edilen sorbentlerin şişme özellikleri incelenmiştir.

Polimerik sorbentlerin eldesi kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirildi. Bu amaçla, hidroksil (-OH) grubuna sahip monomerler ile metoksi/etoksisilan (Si-O-CH_3 veya $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$) grubuna sahip monomerlerin uygun stokiometrik oranlarda, herhangi bir aktive edici ajan, katalizör veya başlatıcı ihtiyacı duyulmadan, yığın polimerizasyonu yöntemi ile çapraz bağlı polimer sorbentler elde edildi.

Polimer sorbentler hem hidrofobik hem de hidrofilik birimler içermesinden dolayı su ve farklı kimyasal özelliklere sahip organik solventleri absorblayabilme kabiliyetine sahiptir. Sentez sonrasında, elde edilen sorbentlerin şişme kapasitelerinin belirlenmesi için ortamdaki istenmeyen fraksiyonların uzaklaştırılması gerekmektedir.

3.5. Amfifilik Polimer Sorbentlerin Saflaştırılması

Amfifilik polimer sorbentler sentezlendikten sonra, reaksiyon kabından sırasıyla su, etanol, aseton ve DCM ile 3'er defa yıkandı. Ağırlığı bilinen bir numune kabına alınan polimerler oda sıcaklığında desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

3.6. Çözünür Fraksiyonların Ekstraksiyonu

Amfifilik jellerin sentezinde herhangi bir başlatıcı, katalizör, aktive edici ajan kullanılmamasına karşın, polimer ağ yapının sentezi sırasında ortamda ağ yapıya girmemiş monomer kalıntılarından oluşan bir miktar çözünür fraksiyon (ÇF) bulunmaktadır. Şişme denemelerinin sağlıklı bir sonuca dayandırmak için bu tür çözünür fraksiyonların ağ yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla ağırlığı bilinen polimer (W_0), ağ yapıya zarar vermeyen fakat çözünür fraksiyonları çözebilen bir solvent içerisine bırakılarak ekstraksiyon işlemi ile polimer ağ yapıdan çözünür fraksiyonların (ÇF) uzaklaştırılması sağlandı. Çözünür kısımları uzaklaştırıldığından emin olmak için, solvent 24 saat sonunda süzülerek uzaklaştırılır ve polimer sorbente tekrar solvent eklenerek 24 saat boyunca ekstrakte olması sağlanır. Bu işlem 72 saat süresince 3 defa gerçekleştirilir. Ekstraksiyon sonrası çözünmeden kalan amfifilik jelin ağırlığı W olarak simgelenmiştir. Amfifilik jellerin çözünür fraksiyon yüzdesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır (Eşitlik 3.1).

$$\text{Çözünür Fraksiyon (ÇF) (\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (3.1)$$

3.7. Sorbentlerin Şişme Kapasitelerinin İncelenmesi

Amfifilik jellerden çözünür fraksiyonların uzaklaştırılması sonrasında, polimerler oda sıcaklığında desikatörlerde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulup şişme testleri için kullanılmıştır. Polimerik jellerin su ve organik solventlerdeki şişme özellikleri şu şekilde belirlendi: Miktarı bilinen kuru polimer (W_r), daha öncesinden ıslak ağırlığı bilinen metal kafeslerin (W_n) içerisine konuldu. Sonrasında polimer içeren metal kafesler, farklı özelliklerdeki sıvılara daldırılır ve polimer-solvent etkileşimini arttırmak için sürekli çalkalayıcıda bekletildi. Belirli zaman aralıklarında (1 saat, 2 saat, 4 saat vs) sıvıların içerisine daldırılmış olan metal kafesler şişelerden çıkarılarak kapalı bir sistemde tartım yapıldı (W_s). Metal kafesler sıvı içeren şişelerden çıkarıldıklarında kafes yüzeyine yapışmış solvent fazlasının kağıt havlu ile uzaklaştırılması şişme denemelerinin doğruluğu açısından önem arz etmektedir. Amfifilik jellerin şişme kapasiteleri polimerlerde meydana gelen ağırlık değişimlerinin hesaplanması ile belirlendi. Polimerlerin şişme kapasitelerinin belirlenmesi aşağıdaki formül kullanıldı (Eşitlik 3.2). Polimerlerin absorpsiyon kapasitesi en az dört farklı ölçümün ortalamasının alınarak gerçekleştirildi.

$$\text{Absorbsiyon Kapasitesi (\%)} = \frac{Ws - Wn - Wr}{Wr} * 100 \quad (3.2)$$

3.8. Absorbsiyon Kinetiği

Şişme kapasiteleri belirlenen amfifilik jellerin, solventi ne kadar süre içerisinde absorbladığı ve hangi zaman diliminde maksimum kapasitesine ulaştığının belirlenmesi amacıyla absorpsiyon kinetik çalışmaları yapıldı. Polimerik jellerin absorpsiyon kinetiği için uygulanan yöntem şu şekildedir;

Daha önceden ıslak ağırlıkları bilinen metal kafes içerisine tartılmış olan kuru polimer ilave edilir ve polimer örneği içeren metal kafes kinetik çalışmalarının yapılacağı solvent içerisine bırakılır. Polimerin solvent ile etkileşiminin artırılması amacıyla sürekli çalkalayıcıya yerleştirilir. Absorpsiyon kinetik testi başlatıldıktan sonra, kısa zaman aralıklarında (ilk 60 dakika 5 dakikada bir, sonraki 120 dakika 10 dakikada bir olmak üzere) solvent içerisinden çıkarılan metal kafes, yüzeye yapışmış solvent fazlasının kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılır. Polimerin absorpsiyon değeri bulunduğundan sonra, metal kafes tekrar solvent içerisine bırakılarak test kısa zaman aralıklarında ölçüm alınacak şekilde devam edilir. Elde edilen sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilerek polimerlerin solventi absorblama süreleri tespit edilir. Polimer sorbentlerin absorpsiyon-desorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi en fazla absorblanan solvent olan DCM ile gerçekleştirildi.

Polimerik jellerin absorpsiyon kinetik prosesi hakkında bilgi edinmek amacıyla, elde edilen deneysel sonuçlar kinetik modeller kullanılarak analiz edildi. Sentezlenen polimerlerin teorik ve deneysel sonuçları kıyaslandı. Aşağıda birinci mertebeden şişme kinetiği denklemi gösterildi.

$$\frac{dW_t}{dt} = k_1(W_{max} - W_t) \quad (3.3)$$

W_t , jelin t anındaki absorpsiyonunu, W_{max} , jelin maksimum absorpsiyonunu göstermektedir.

Yukarıdaki eşitliğin integrasyonu aşağıdaki eşitliği vermektedir;

$$\ln\left(\frac{W_{max}}{W_{max} - W_t}\right) = k_1 t \quad (3.4)$$

Eğer zamana (t) karşı $\ln [W_{\max}/(W_{\max} - W_t)]$ grafiği çizilip lineer bir grafik elde edilirse, şişme birinci mertebeden kinetiği izlemektedir.

İkinci mertebeden şişme kinetiği denklemi;

$$\frac{dW_t}{dt} = k_2(W_{\max} - W_t)^2 \quad (3.5)$$

Bu denklemin integrasyonu alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir;

$$\frac{t}{W_t} = \frac{1}{k_2 W_{\max}^2} + \frac{1}{W_{\max}} t \quad (3.6)$$

Eğer zamana (t) karşı t/W_t grafiği çizilip lineer bir doğru elde edilirse şişme, ikinci mertebeden kinetiği izlemektedir. Sonraki aşamada, maksimum absorpsiyon kapasitesi ve kinetik proses çalışmaları tamamlanan polimer sorbentin, herhangi bir dış müdahale gerçekleştirilmeden absorbladığı solventi bırakması incelenir.

3.9. Desorpsiyon Kinetiği

Maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşan polimerik jellerin absorbladığı sıvıyı ne kadarlık sürede geri saldıgının belirlenmesi amacıyla desorpsiyon kinetiği testleri uygulandı. Polimerlerin desorpsiyon kinetikleri aşağıdaki yöntem ile gerçekleştirildi: Şişme kinetiği yapılan polimer içeren kafes, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştıktan sonra (24 saat) solvent içinden alınarak solvent fazlasının kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartıldı. Bu ilk tartımdan sonra; polimer içeren kafes, açık havada bırakılmış (oda koşulları) ve kısa zaman aralıklarında tartılarak, polimerlerde meydana gelen ağırlık kaybından yararlanarak polimerin solvent desorpsiyonu belirlendi. Elde edilen veriler zamana karşı grafiğe çizilerek verildi.

3.10. Sorbentlerin Yeniden Kullanımı

Sentezlenen amfifilik polimerik jellerin absorpsiyon-desorpsiyon döngülerinin belirlenmesi amacıyla polimerlerin yeniden kullanım özellikleri incelendi. Şişme testlerine benzer olarak hazırlanan polimer içeren metal kafesler, çeşitli organik

solventlere daldırıldı. 24 saat sonunda polimerlerin maksimum absorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş ve maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı olan polimerlerin absorbladığı sıvıları oda sıcaklığında desorbe etmesi incelendi. Sabit tartıma gelen polimerik jeller tekrar solventlere daldırılarak maksimum kapasitesine ulaşması amacıyla 24 saat solvent içerisinde bırakıldı. Bu absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü en az 10 defa tekrar ettirilerek polimerlerin her seferinde kendi maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşp ulaşmadığı belirlendi.

3.11.Sorbentlerin Suda Şişme ve Bozunma Özellikleri

Sentezlenen amfifilik polimerik jellerin ağ yapısında bulunan hidrofilik PEG birimleri sayesinde, amfifilik polimerik ağ yapının suya karşı da ilgisi olup, ağ yapısında suyu hapseder. Polimerlerin sudaki bozunma özelliklerinin incelenmesi ise şu şekilde gerçekleştirilir. Absorpsiyon kinetik çalışmalarına benzer olarak, polimer içeren metal kafes suya daldırılır. Belirli zaman aralıklarında su içerisinde çıkarılan metal kafesler yüzeyine tutunmuş suyun kağıt havlu ile uzaklaştırılması ardından kapalı sistemde tartılır ve su ortamındaki şişme davranışları belirlenir.

3.12.Sorbentlerin Karışımlarda Şişme Davranışları

Amfifilik jeller, hidrofilik ve hidrofobik birimleri yapısında aynı anda içermesinden dolayı hem organik solventlere hem de suya karşı duyarlıdır. Sentezlenen polimerlerin su/organik solvent karışımındaki absorpsiyon kapasitesini ve kapasitesinin ne kadarının su ne kadarının organik solvent olduğunu belirlemek su/organik solvent karışımında absorpsiyon kapasitesi belirlendi.

Bu amaçla, 20 mL tolue ve 20 mL su bir kaba alınır ve ağırlığı bilinen polimer örneği daldırılarak şişmeye bırakılır. Polimerin hem su hem de organik solvente aynı anda ulaşmasını sağlamak amacıyla karıştırıcıda yüksek devirde karıştırılır. Belirli zaman aralıklarında (30 dk., 60 dk, 90 dk, ...120 dk.) polimer örneği karışımdan çıkarılıp, kroze üzerine yapışmış su ve tolue fazlası kağıt havlu yardımıyla silinerek, kapalı sistemde tartımı alınır. Polimerin çözünmediği bir süre sonunda, su ve tolue absorblamış polimer örneği, diklorometana daldırılır. 12 saat sonunda polimer örneği içeren kroze kavanozdan çıkarılır ve oluşan tolue-su-diklorometan karışımı ayırma hunisine aktararak ayırım yapılır. Ağırlığı bilinen balona

diklorometan-toluen karışımı eklenir. Evaporatör aracılığıyla diklorometan uçurularak absorblanan toluen miktarı bulunur.



4. DENEYSEL KISIM

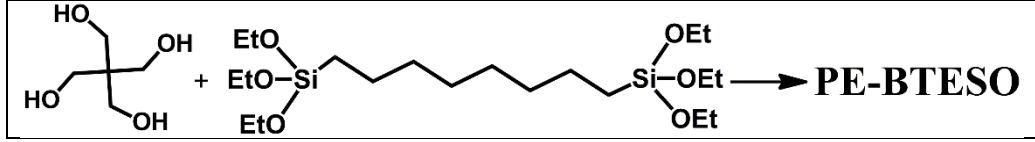
Sorbentlerin sentezi iki farklı seri başlığı altında incelenmiştir. İlk seride 4 kollu star PEG makromonomerleri, alkil köprülü bistrietoksisilan monomeri olan BTESO ile reaksiyona sokularak bir seri amfifilik polimer sorbent elde edildi. İkinci seride, 3 kollu star PEG makromonomerleri, farklı kimyasal özelliklere sahip organosilan monomerleri ile reaksiyona sokularak yeni bir seri amfifilik polimer sorbentler sentezlendi.

4.1.Pentaeritritol Etoksilat Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Sentezi

Bu seride, BTESO monomeri, farklı moleküler ağırlığına sahip pentaeritritol etoksilat (M_n : 270 ve 797 g/mol) monomerleri ile reaksiyona sokularak PE270-BTESO ve PE797-BTESO polimerleri elde edildi. Yüksek moleküler ağırlığına sahip makromonomer kullanımının şişme kapasitelerine etkisini incelemek amacıyla pentaeritritol, kullanılan hidroksil fonksiyonel gruba sahip star PEG'in kol sayısının

şişme kapasitesine etkisini incelemek amacıyla etilen glikol, BTESO ile reaksiyona sokularak, sırasıyla PE-BTESO ve EG-BTESO polimerleri elde edildi.

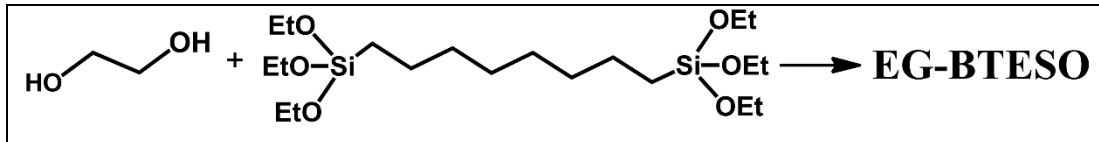
4.1.1. Pentaeritritol-BTESO Sorbentinin Sentezi



Şekil 4.1: Pentaeritritol-BTESO sorbentinin sentezi.

0.87 g (6.4 mmol) pentaeritritol ve 1.87 mL (4.3 mmol) BTESO, argon gazı altında basınca dayanıklı reaksiyon kabına alınarak reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 4.1). 4 saatin sonunda, polimer jel oluştuğunda reaksiyon sonlandırıldı. Beyaz, camsı polimer elde edildi. Elde edilen polimer sırasıyla su, etanol ve aseton ile 3 defa yıkandı ve diklorometan ilave edildi. Polimer süzildükten sonra oda sıcaklığında desikatörde sabit tartıma gelinceye dek kurutuldu. Sentezlenen polimerin ağırlığı: 0.93 gram. Pentaeritritol-BTESO polimerinin çözünür fraksiyonu 9.1% olarak bulundu. FTIR: 3313, 2934, 2885, 2842, 1007. Elementel analiz $[C_{23}H_{52}O_9Si_2]_n$: Teorik: % 43.1 C, % 7.8 H. Deneysel: % 52 C, %9.9 H.

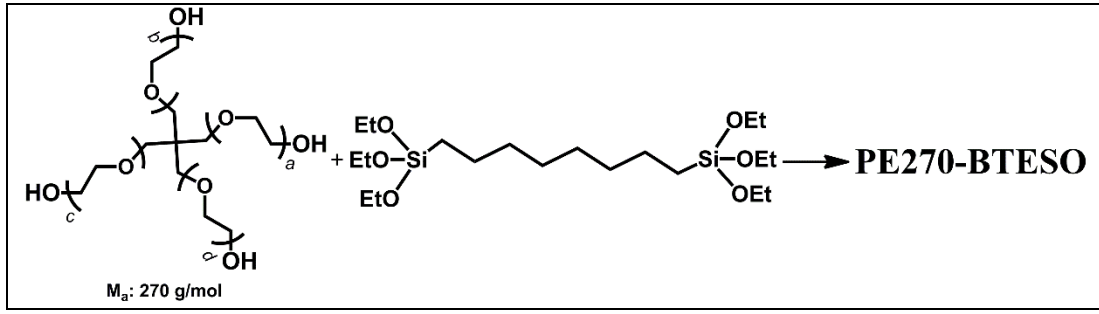
4.1.2. EG-BTESO Sorbentinin Sentezi



Şekil 4.2: EG-BTESO sorbentinin sentezi.

0.55 g (8.9 mmol) etilen glikol ve 1.42 mL (2.9 mmol) BTESO monomeri argon gazı altında reaksiyon kabına alınarak 160 °C' de reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 4.2). 2 günün sonunda, jelleşme görüldüğünde reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen beyaz, camsı polimer sırasıyla su, etanol ve aseton ile 3 defa yıkandı. Polimer süzildükten sonra oda sıcaklığında sabit tartıma gelinceye dek kurutuldu. Polimer ağırlığı: 0.63 g. EG-BTESO polimerinin çözünür fraksiyonu 7.5% olarak bulundu. FTIR: 3388, 2977, 2923, 2847, 1040 cm^{-1} .

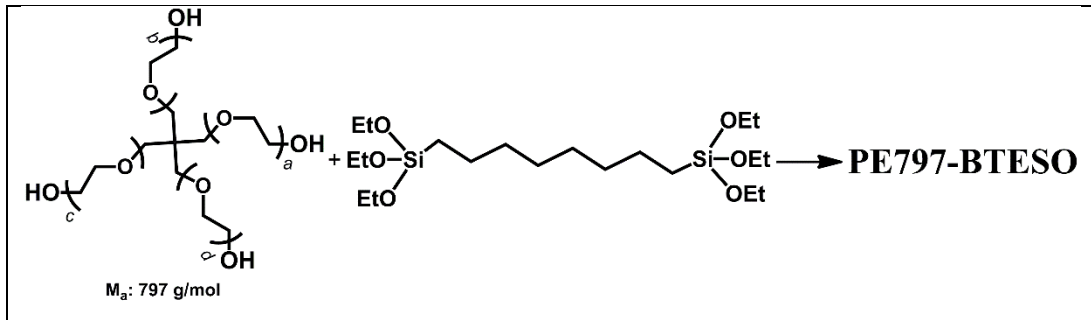
4.1.3. PE270-BTESO Sorbentinin Sentezi



Şekil 4.3: PE270-BTESO sorbentinin sentezi.

Pentaeritritol etoksilat (0.57 g, 2.1 mmol) ile BTESO (0.66 mL, 1.4 mmol) argon gazı varlığında 160 °C’de polimerleştirildi (Şekil 4.3). 1 günün sonunda, beyaz, camsı polimer elde edildi. Elde edilen polimer sırasıyla su, etanol ve aseton ile 3 defa yıkandı ve diklorometan ilave edildi. Polimer süzöldükten sonra oda sıcaklığında desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Sentezlenen polimerin ağırlığı: 0.71 gram. PE270-BTESO polimerinin çözünür fraksiyonu 18.7% olarak bulundu. FTIR: 3355, 2923, 2863, 1042 cm^{-1} . Elementel analiz $[\text{C}_{29}\text{H}_{64}\text{O}_{12}\text{Si}_2]_n$: Teorik: % 49.5 C, % 8.6 H. Deneysel: % 52.7 C, % 9.7 H.

4.1.4. PE797-BTESO Sorbentinin Sentezi



Şekil 4.4: PE797-BTESO sorbentinin sentezi.

Pentaeritritol etoksilat (0.56 g, 0.7 mmol) ve BTESO (0.2 g, 0.47 mmol), reaksiyon kabına alınarak 160 °C’de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.4). 2 gün sonunda sentezlenen polimer sırasıyla su, etanol ve aseton ile 3 defa yıkandı ve diklorometan ilave edildi. Polimer süzöldükten sonra oda sıcaklığında desikatörde sabit tartıma dek kurutuldu. Sentezlenen polimerin ağırlığı: 0,5 gram. PE797-BTESO polimerinin çözünür fraksiyonu 18.1% olarak bulundu. FTIR: 3399, 2927, 2868, 1073 cm^{-1} .

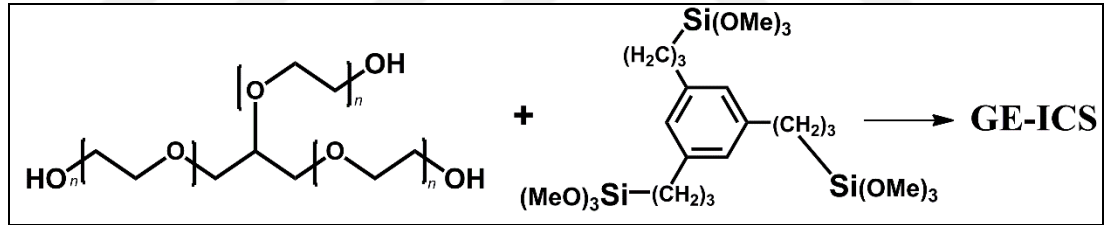
Elementel analiz $[C_{53}H_{112}O_{24}Si_2]_n$: Teorik: % 52.2 C, % 8.5 H. Deneysel: % 53.5 C, % 9.5 H.

4.2. Gliserol Etoksilat Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Sentezi

GE esaslı amfifilik sorbentler 2 farklı sentez yöntemi ile gerçekleştirildi. İlk sentez yönteminde, GE makromonomeri ICS ve BTESO' nin yığın polimerizasyonu ile reakte edilerek GE-ICS ve GE-BTESO sorbentleri elde edildi. İkinci sentez yönteminde, DABCO katalizörü varlığında GE nin hidroksil fonksiyonel grubu TEPI ile reaksiyona sokularak trietoksisilan fonksiyonel grubuna sahip GEMC makro çapraz bağlayıcısı elde edildi. Sentezlenen GEMC makro çapraz bağlayıcı ile GE reaksiyona sokularak yeni tip amfifilik polimer sorbent elde edildi.

4.2.1 GE-ICS Sorbentinin Sentezi

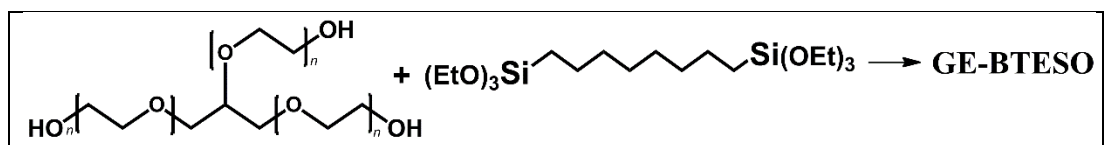
0.86 g (0.86 mmol) gliserol etoksilat makromonomeri ile 0.18 g (0.29 mmol) ICS monomeri argon atmosferinde yığın polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirildi (Şekil 4.5). 3 saat sonra, sarımsı, şeffaf polimer elde edildi.



Şekil 4.5: GE-ICS sorbentinin sentezi.

Sentezlenen sarımsı, şeffaf polimer sırasıyla su, etanol, aseton ve DCM ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. GE-ICS polimerinin çözünür fraksiyonu 20.8% olarak bulundu. Elde edilen polimerin ağırlığı: 0.823 g. FTIR: 3300, 2944, 1650, 1028 ve 799 cm^{-1} .

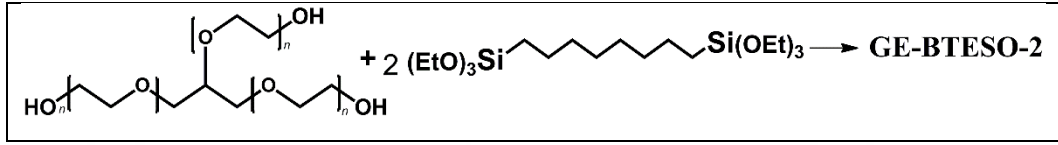
4.2.2 GE-BTESO Sorbentinin Sentezi



Şekil 4.6: GE-BTESO sorbentinin sentezi.

1 g (1 mmol) gliserol etoksilat ve 0.24 mL (0.5 mmol) BTESO monomeri, argon atmosferi altında herhangi bir başlatıcı, solvent kullanılmadan polimerleştirildi (Şekil 4.6). 3 gün sonra, şeffaf, camsı polimer sırasıyla su, etanol, aseton ve DCM ile 3'er defa yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. GE-BTESO polimerinin çözünür fraksiyonu 27.3% olarak bulundu. Elde edilen polimerin ağırlığı: 0.815 g. FTIR: 3200, 2930, 1076 cm^{-1} .

4.2.3 GE-BTESO-2 Sorbentinin Sentezi



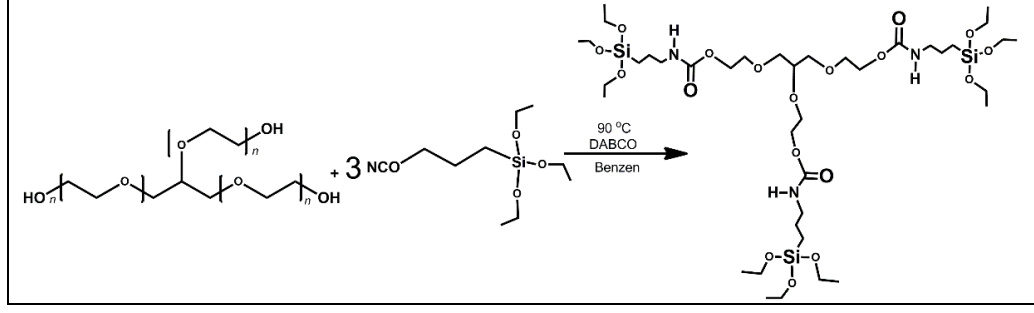
Şekil 4.7: GE-BTESO-2 sorbentinin sentezi.

1.44 g (1.44 mmol) GE ve 0.68 mL (1.44 mmol) BTESO monomeri, argon atmosferi altında herhangi bir başlatıcı, solvent kullanılmadan polimerleştirildi. 2 gün sonunda şeffaf, camsı polimer elde edildi. Sentezlenen polimer sırasıyla su, etanol, aseton ve DCM ile 3'er defa yıkanarak oda sıcaklığında desikatörde kurutuldu (Şekil 4.7). GE-BTESO-2 polimerinin çözünür fraksiyonu 20.8% olarak bulundu. Elde edilen polimerin ağırlığı: 1.5 g. FTIR: 3200, 2950, 1084 cm^{-1} .

4.2.4 GE-GEMC Sorbentinin Hazırlanması

GE-GEMC polimer sorbentinin sentezlenmesi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada, hidroksil uç grubu içeren GE'nin fonksiyonlandırılarak çapraz bağlayıcı olarak kullanımı hedeflendi. Bu amaçla, izosiyanat ve trietoksisilan grupları TEPI ile reaksiyonu sonucu GEMC makro çapraz bağlayıcısı elde edildi. Reaksiyon, DABCO katalizörü kullanılarak hidroksil grubu ile izosiyanat grubu arasında gerçekleştirilerek trietoksisilan grubu bozulmadan kaldığı tespit edildi. İkinci aşamada, hidroksil grubu içeren GE ve etoksisilan grubu içeren GEMC'nin yığın polimerizasyonu ile gerçekleştirildi.

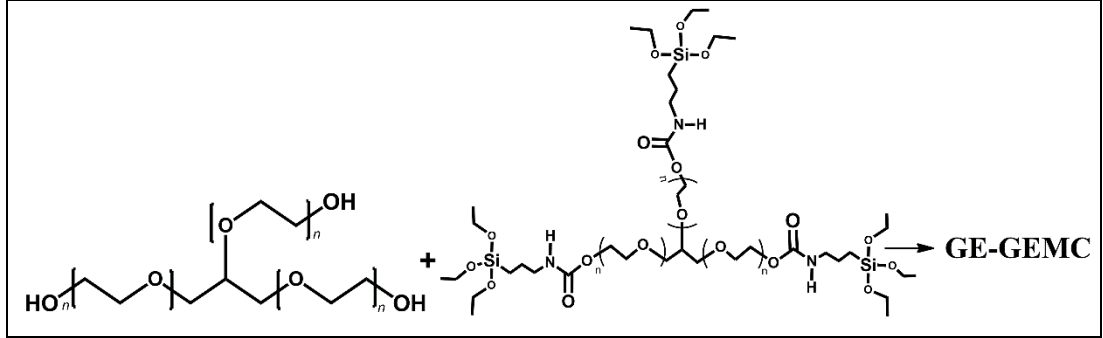
4.2.5 GEMC Makromonomerinin Sentezi



Şekil 4.8: GEMC makromonomerinin sentez reaksiyonu.

2.01 g (2.01 mmol) gliserol etoksilat makromonomeri argon atmosferi altında 50 mL benzende çözüldü. Uç grupların modifikasyonu için 1.5 mL 3-(trietoksisilil) propil izosiyanat ilave edildikten sonra, 50 mg 1,4-diazobisiklo[2.2.2]oktan (DABCO) argon ortamında çözelti içerisine eklendi. Daha sonra karışım balonu 90 °C'deki yağ banyosuna geri soğutucu varlığında argon atmosferinde daldırıldı. Reaksiyon 48 saat devam ettirildi. Ortamda yer alan benzen döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak hibrit polimer sorbentin sentezlenmesi üzere reaksiyon kabına aktarıldı. Elde edilen makromonomerin yapısı Şekil 4.8'de yer almaktadır. FTIR: 3400, 2980, 2895, 2850, 1700, 1040 cm^{-1} .

4.2.6 GE-GEMC Sorbentinin Sentezi



Şekil 4.9: GE-GEMC sorbentinin sentezi.

0.97 g gliserol etoksilat ve 0.57 mL GEMC makromonomerinin uygun argon atmosferi altında kısmen yüksek sıcaklıkta herhangi bir başlatıcı, aktivatör veya solvent kullanmadan yığın polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirildi (Şekil 4.9). 4 gün sonunda, elde edilen sarı, camsı polimer sırasıyla su, etanol, aseton ve DCM ile yıkarılarak, oda şartlarında sabit tartıma gelinceye dek kurutuldu. GE-GEMC

polimerinin çözünür fraksiyonu 41.3% olarak bulundu. Elde edilen polimer sorbentin ağırlığı: 1.221. FTIR: 3200, 2970, 1721, 1035, 805 cm^{-1} .

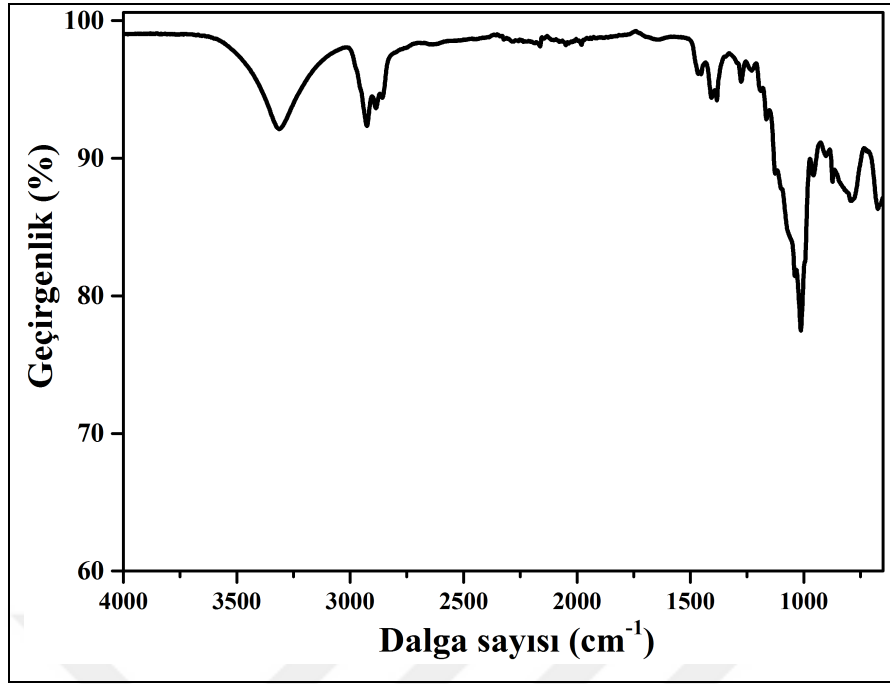
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. PE Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Karakterizasyonu

PE esaslı amfifilik polimer sorbentlerin yapısal karakterizasyonu FTIR, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR, termal özellikleri TGA ve morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiştir.

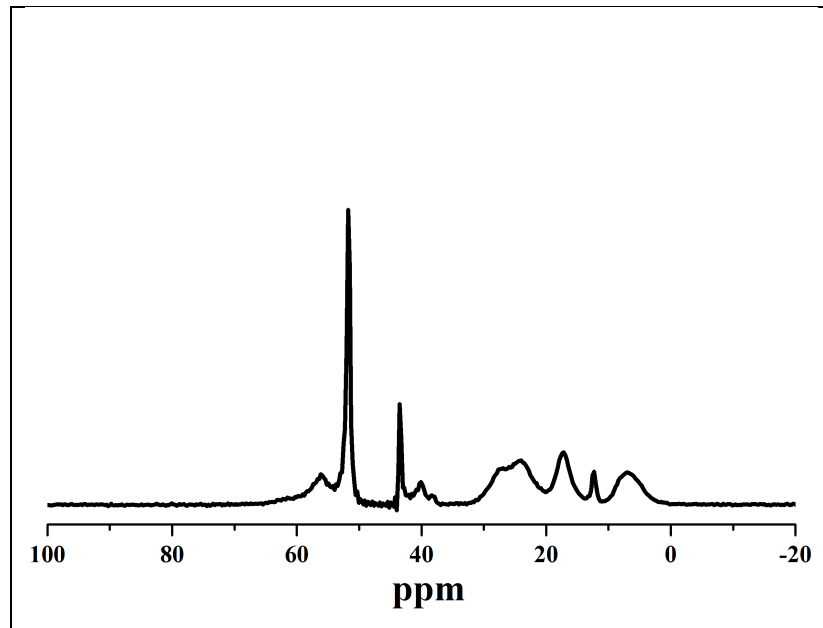
5.1.1. Pentaeritritol-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 5.1’de PE-BTESO polimerine ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Grafik incelendiğinde 3216-3580 cm^{-1} ’de -OH geçiş pikleri, 2847-2934 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1018 cm^{-1} ’de Si-O-H, 792 cm^{-1} ’de Si-O-CH gerilmeleri görülmektedir.



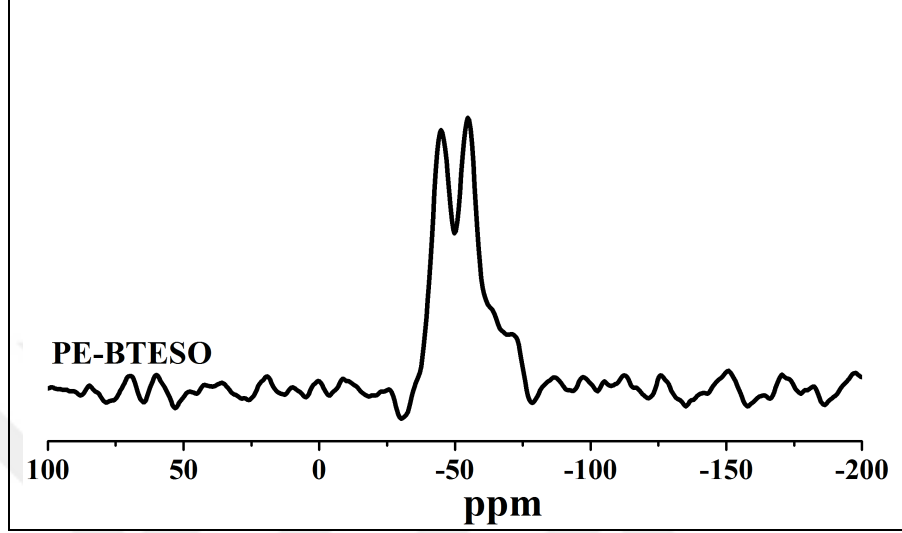
Şekil 5.1: Pentaeritritol-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

PE-BTESO polimerine ait ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.2’de yer almaktadır. Grafiğe göre; 56 ppm’ de Si-O-CH₂’e ait pik, 26 ve 24 ppm’ de Si-CH₂-CH₂-CH₂- ve Si-O-CH₂-CH₂-CH₂, 17 ve 12 ppm’ de Si-O-CH₂-CH₂’e ait pik pikler gözlenmektedir.



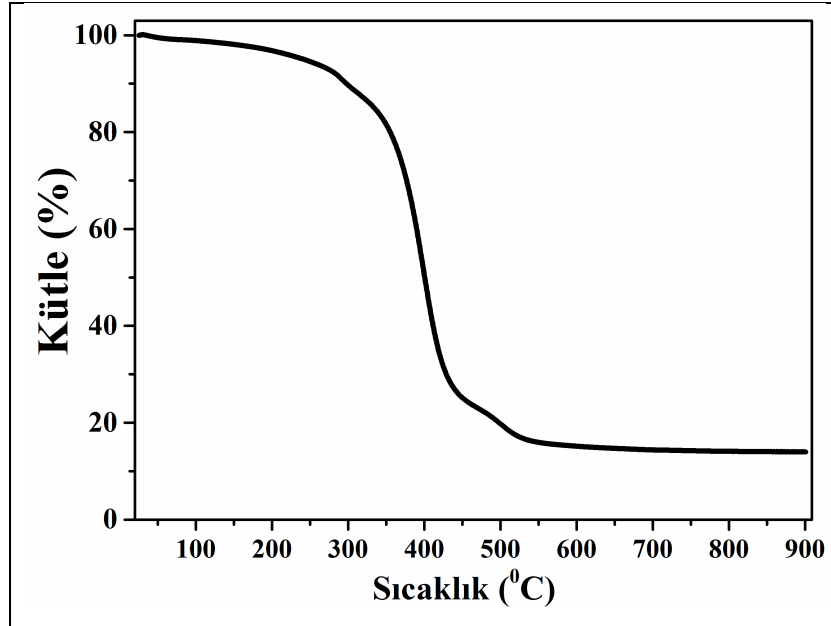
Şekil 5.2: Pentaeritritol-BTESO polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

PE-BTESO polimerinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.3’de yer almaktadır. Polimere ait NMR spektrumu incelendiğinde; -58 ppm’ de CH-O-Si, -48 ppm’ de Si-OH’e ait pikler gözlenmektedir. Polimerlere ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR’ları incelendiğinde hedeflenen çapraz bağlanmanın başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.3: Pentaeritritol-BTESO polimerinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

PE-BTESO polimerine ait TGA termogramı Şekil 5.4’ de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde 100 °C ye kadar yaklaşık %3’lük bir kütle kaybı olduğu ve etilen glikol birimlerinin tuttuğu nemden kaynaklanmaktadır.

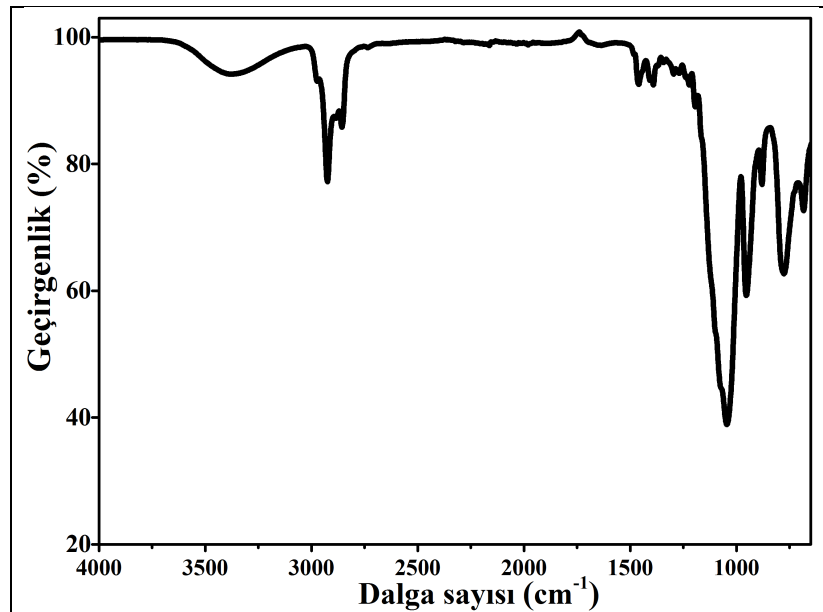


Şekil 5.4: Pentaeritritol-BTESO polimerinin TGA termogramı.

Ayrıca, polimer sorbentlerin 200 °C’ de %5.4, 300 °C’ de %13.5 ve 500 °C’ de ise %45.1’lik madde kaybı ile bozunmaktadır. Pentaeritritol-BTESO polimerinin %Si miktarı %36.9’dur. PE-BTESO polimer sorbenti 100 °C’de yaklaşık %2’lik bir kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. Bunun sebebi, düşük moleküler ağırlıklı pentaeritritol’ün BTESO ile reaksiyonu sonucu oluşan Pentaeritritol-BTESO polimerinin pentaeritritol’den kaynaklanan reaksiyona girmemiş hidroksil grubun olduğu tahmin edilmektedir. Çapraz bağlı yapıda hidroksil uç gruplarının var olması, ortamdaki nemin kolayca ağ yapı tarafından absorblandığı ve bu sebeple termal olarak karakterizasyon edildiğinde, 100 °C’de polimer sorbentde yer alan nemin uzaklaştığı görülmektedir.

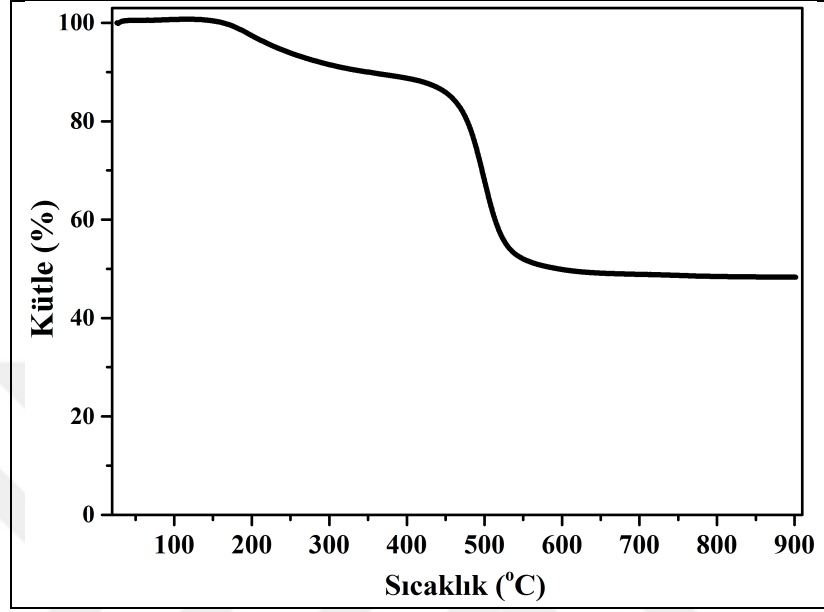
5.1.2. EG-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

EG-BTESO sorbentine ait FTIR spektrumu Şekil 5.5’de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; 3384-3600 cm^{-1} ’de -OH geçiş pikleri, 2850-2940 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1043 cm^{-1} ’de Si-O-H, 790 cm^{-1} ’de Si-O-CH gerilmeleri görülmektedir. Polimerin FTIR sonuçları incelendiğinde, kararlı Si-O-C bağlarının oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç, EG ile BTESO’nun hedeflenen reaksiyonun başarıyla gerçekleştiği ve polimer sorbentin farklı solventlerde ekstraksiyonu gerçekleştirilmesine rağmen yapıda bir bozulma olmadığı görülmektedir. Kararlı Si-O-C bağlarının varlığı ayrıca NMR kullanılarak doğrulaması yapılmaktadır.



Şekil 5.5: EG-BTESO polimerinin FTIR spektrumu.

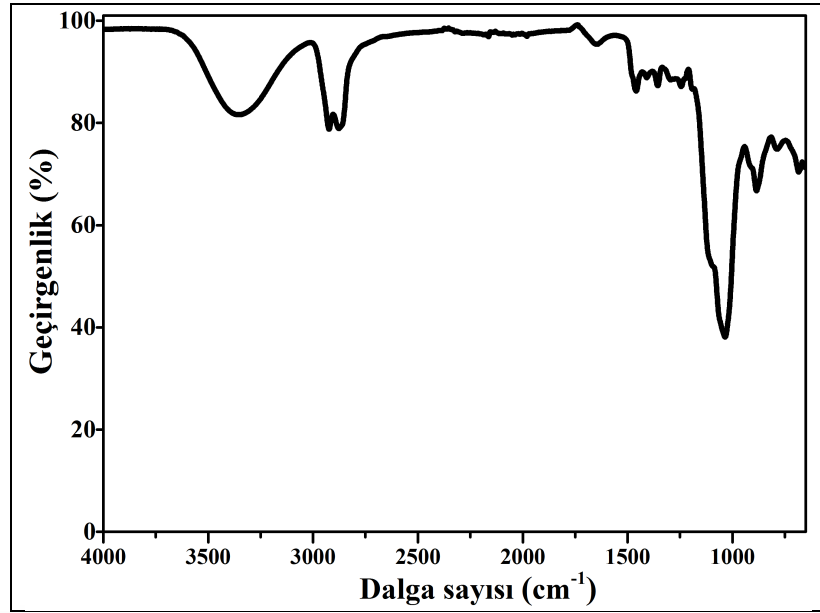
EG-BTESO polimerine ait TGA termogramı Şekil 5.6’ da yer almaktadır. Polimere ait TGA grafiği incelendiğinde, 200 °C’ de %2.6, 300 °C’ de %9 ve 500 °C’ de ise %32’lik madde kaybı ile bozunmaktadır. 900 °C sonunda kalan Si miktarı %48.3 olarak bulundu.



Şekil 5.6: EG-BTESO polimerinin TGA termogramı.

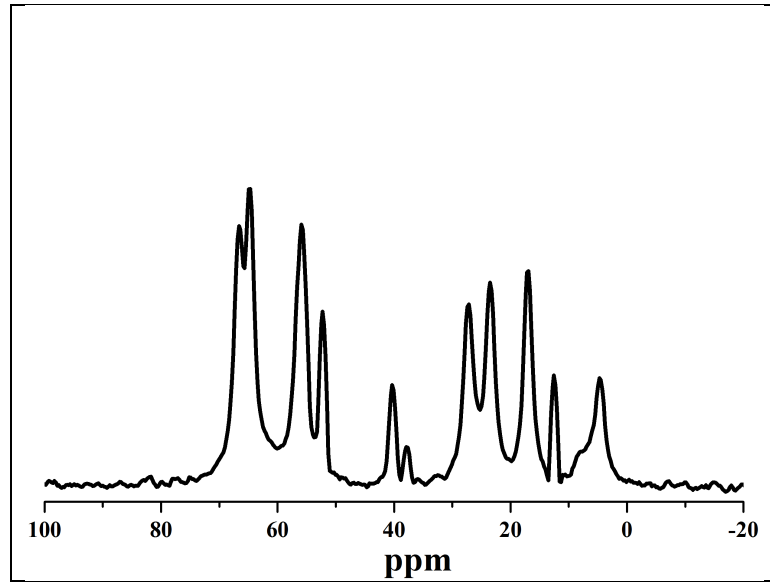
5.1.3. PE270-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 5.7’de PE270-BTESO polimerine ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Grafik incelendiğinde 3287-3500 cm^{-1} ’de -OH geçiş pikleri, 2852-2934 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1032 cm^{-1} ’de Si-O-H, 815 cm^{-1} ’de Si-O-CH gerilmeleri görülmektedir. FTIR spektrumunda Si-O-C grubuna ait piklerin yer alması, monomerlerin başarıyla reaksiyona girdiği ve çapraz bağlı yapının sentezlendiğini ispatlamaktadır.



Şekil 5.7: PE270-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

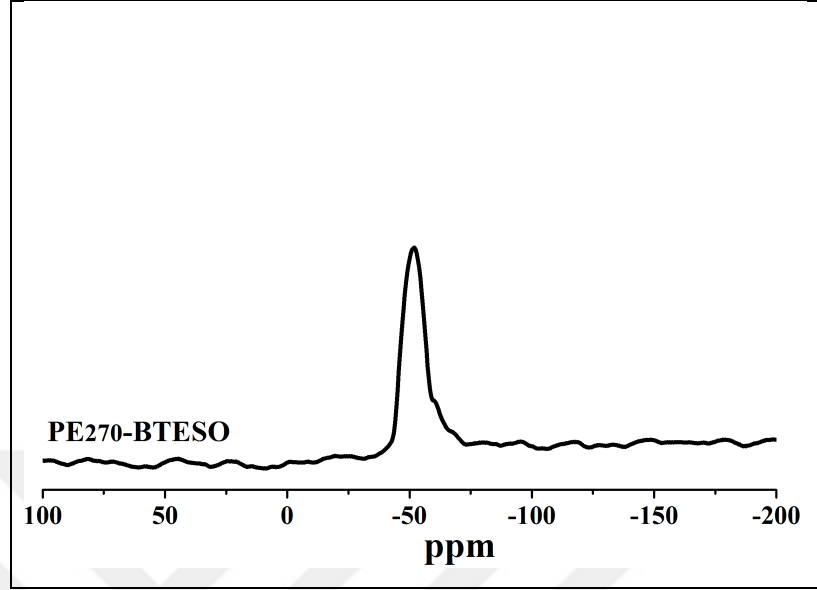
PE270-BTESO polimerine ait ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.8’de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, 66-68 ppm arasında pentaeritritol etoksilat makromonomerine ait C-O-CH₂-CH₂-OH, 55 ppm’ de Si-O-CH₂, 27 ve 23 ppm’ de Si-CH₂-CH₂-CH₂- ve Si-O-CH₂-CH₂-CH₂, 17 ve 12 ppm’ de Si-O-CH₂-CH₂ ‘e ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.8: PE270-BTESO sorbentinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

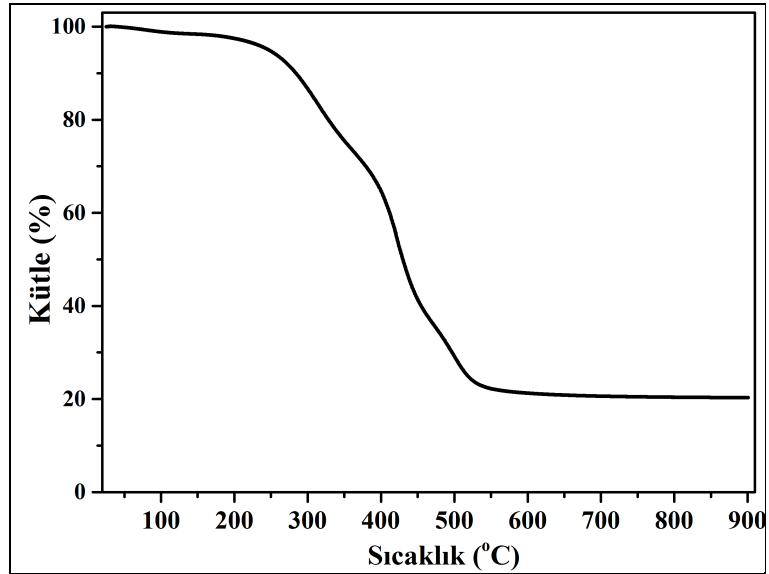
PE270-BTESO polimerinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.9’da görülmektedir. Polimerin NMR spektrumu incelendiğinde, -56 ppm’ de Si-O-C

grubuna ait pikler görülmektedir. Polimerlere ait ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR'ları incelendiğinde hedeflenen çapraz bağlanmanın başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.9: PE270-BTESO sorbentinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

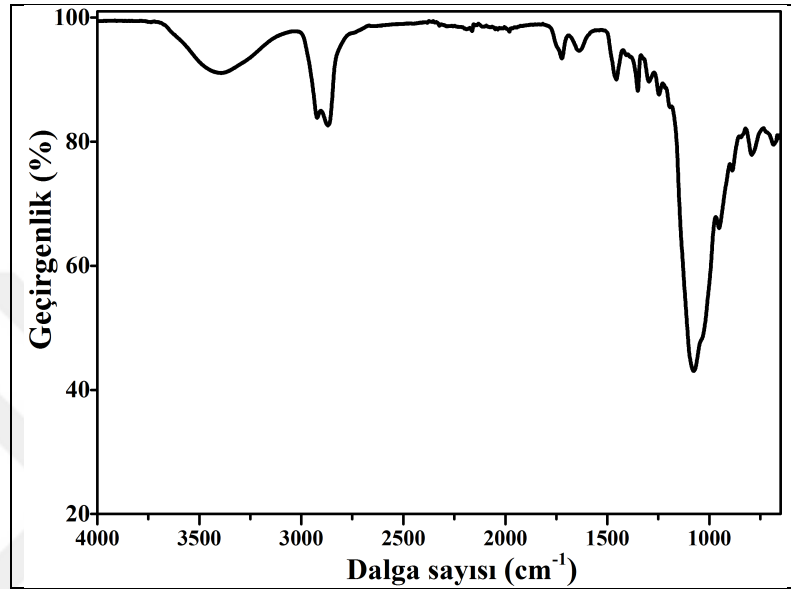
PE270-BTESO polimerine ait TGA termogramı Şekil 5.10'da yer almaktadır. TGA grafiği incelendiğinde, 200 °C'de %2.5, 300 °C' de %13.4 ve 500 °C'de ise %70.9'luk madde kaybı ile bozunmaktadır. PE270-BTESO polimerinin 900 °C sonunda kalan Si miktarı %20.3 olarak tespit edildi.



Şekil 5.10: PE270-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

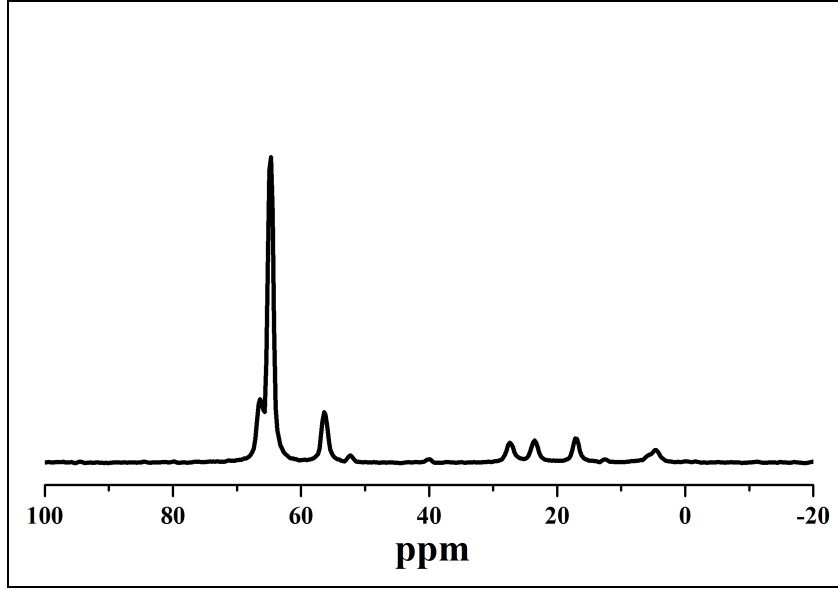
5.1.4. PE797-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

Şekil 5.11’de PE797-BTESO polimerine ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Grafik incelendiğinde 3200-3600 cm^{-1} ’de -OH geçiş pikleri, 2852-2938 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1073 cm^{-1} ’de Si-O-H, 795 cm^{-1} ’de Si-O-CH gerilmeleri görülmektedir.



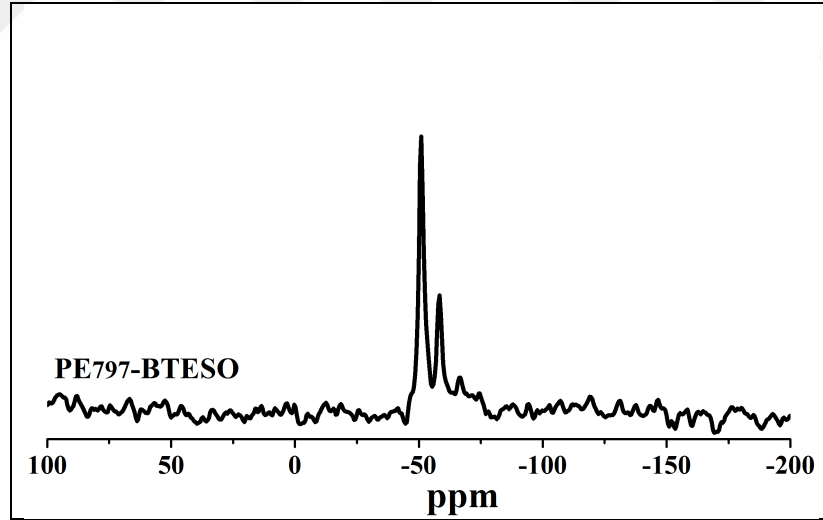
Şekil 5.11: PE797-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

PE797-BTESO polimerine ait ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.12’de yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde; 66-68 ppm arasında pentaeritritol etoksilat makromonomerine ait C-O-CH₂-CH₂-OH, 56 ppm’de Si-O-CH₂, 27 ve 24 ppm’de Si-CH₂-CH₂-CH₂- ve Si-O-CH₂-CH₂-CH₂, 17 ve 5 ppm’de Si-O-CH₂-CH₂ e ait pikler gözlenmektedir.



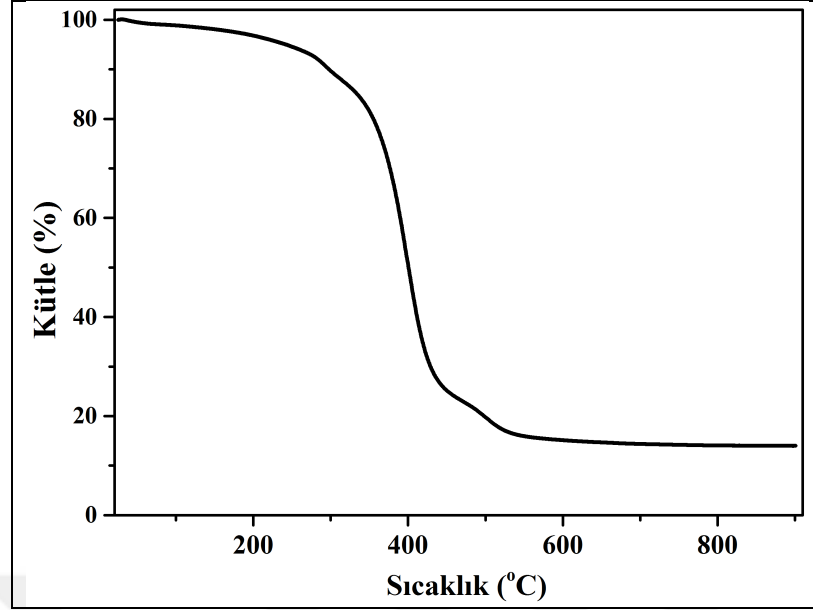
Şekil 5.12: PE797-BTESO polimerinin ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

PE797-BTESO polimerinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu Şekil 5.13’de görülmektedir. Polimerin NMR spektrumu incelendiğinde, -66 ppm’de CH-O-Si, -51 ppm’de Si-OH grubuna ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.13: PE797-BTESO polimerinin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 5.14’de PE797-BTESO polimerine ait TGA termogramı yer almaktadır. Elde edilen amfifilik polimere ait termogram grafiği incelendiğinde, 100 °C yaklaşık %2’lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebebi, PE makromonomerine ait hidrofilik birimlerin suya olan ilgisi ve bu sebeple ortamdaki nemi tuttuğu öngörülmektedir.



Şekil 5.14: PE797-BTESO polimerinin TGA termogramı

Ayrıca, PE797-BTESO polimerinin 200 °C’de %3.2, 300 °C’de %10.4 ve 500 °C’de ise %80.3’lük madde kaybı ile bozunduğu görülmektedir. Polimerin 900 °C sonunda kalan Si miktarı %14’dür. GE-GEMC polimer sorbentinin kütlece %Si miktarı diğer serideki polimerlere göre daha düşüktür. Bunun sebebi, sentez için kullanılan GEMC çapraz bağlayıcısının sentezi için GE kullanılmış ve bu sebeple çapraz bağlayıcının %Si miktarı azaldığı tespit edildi.

5.2. GE Esaslı Amfifilik Sorbentlerin Karakterizasyonu

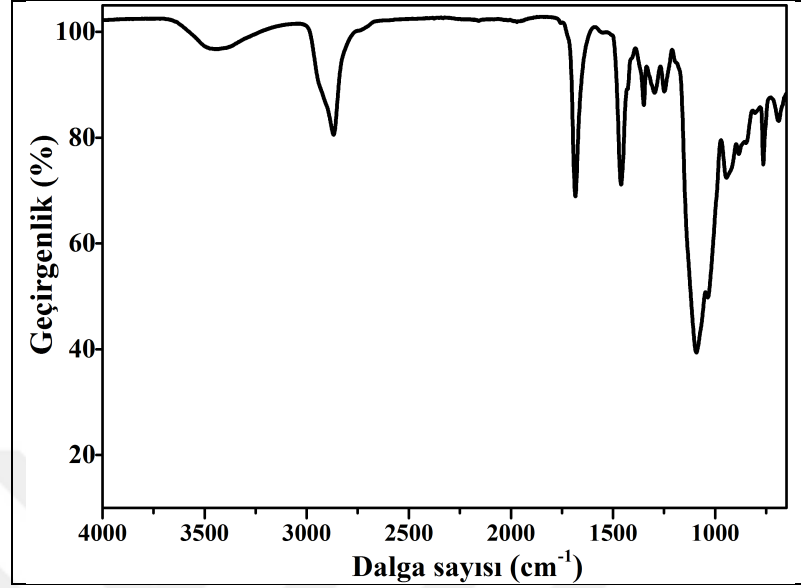
Sentezlenen GE esaslı amfifilik polimer sorbentlerin yapıları FTIR ve katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR kullanılarak aydınlatıldı. Polimerlerin termal özellikleri TGA kullanılarak incelendi. Sentezlenen polimerik sorbentlerin ağ yapılarının morfolojik özellikleri ve elementel analizi için SEM tekniği kullanıldı.

Polimer sorbentinin sentezi için gerekli olan gliserol etoksilat esaslı makro çapraz bağlayıcının oluşum reaksiyonu FTIR ile aydınlatıldı.

5.2.1. GE-ICS Sorbentinin Karakterizasyonu

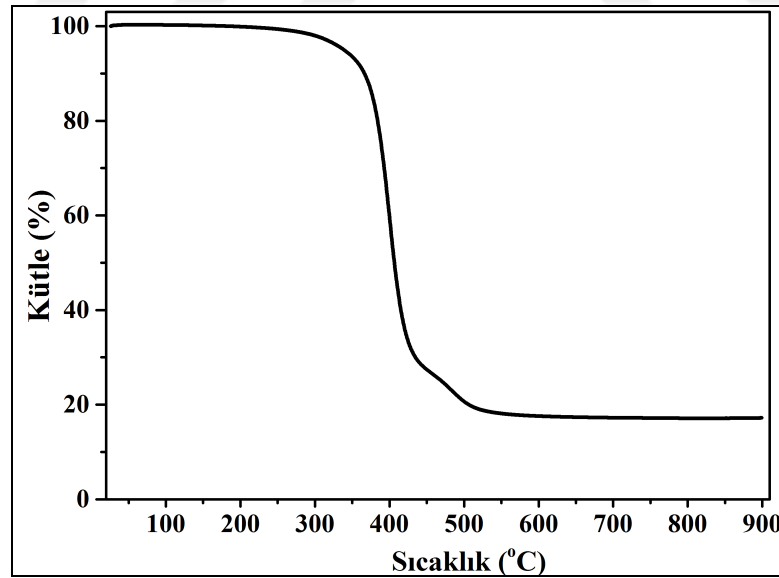
GE-ICS polimerine ait FTIR spektrumu Şekil 5.15’de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ’de -OH geçiş pikleri, $2857\text{-}2944\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H

gerilmeleri, 1650 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri, 1028 cm^{-1} 'de Si-O-H, 799 cm^{-1} 'de Si-O-CH gerilmeleri görülmektedir.



Şekil 5.15: GE-ICS sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 5.16'da GE-ICS polimerine ait TGA termogramı yer almaktadır.



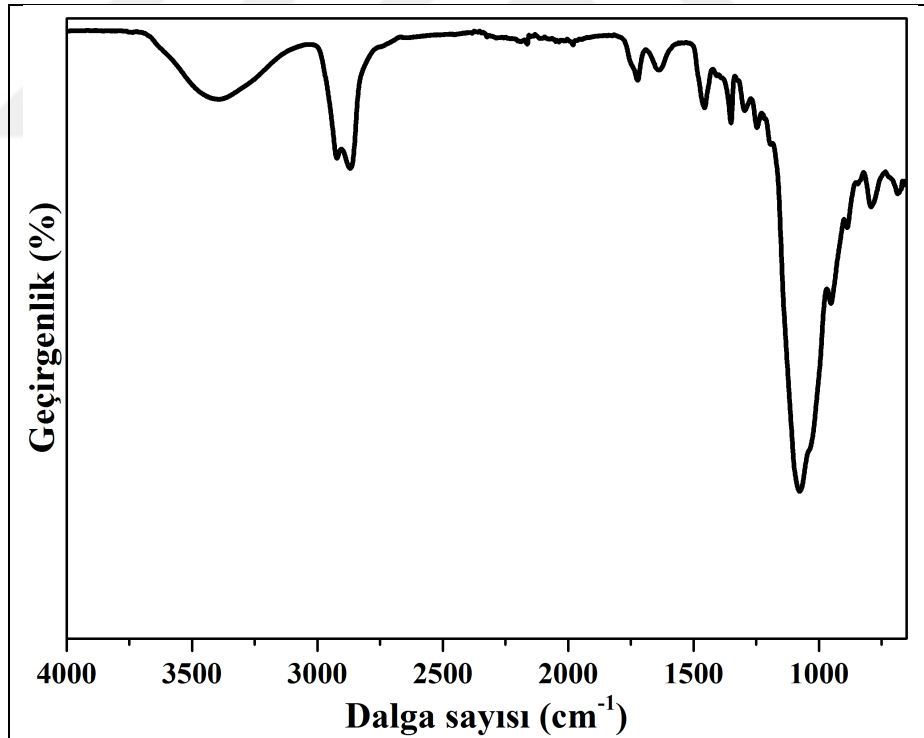
Şekil 5.16: GE-ICS sorbentinin TGA termogramı.

Grafik incelendiğinde elde edilen amfifilik polimer sorbentin ısısal stabilitesinin yüksek olduğu, 300 °C' de %2.1, 400 °C' de %40.6, 500 °C' de %79.3 lük bir kütle

kaybına uğradığı belirlenmiştir. GE-ICS sorbentinin 900 °C’ de kalan kütlece silisyum miktarı %17.2 olarak tespit edildi.

5.2.2. GE-BTESO Sorbentinin Karakterizasyonu

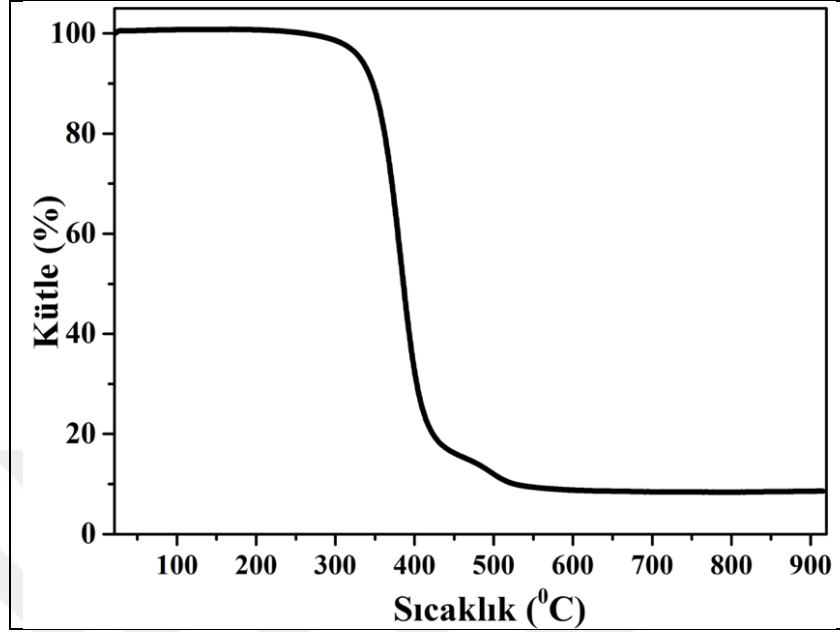
Şekil 5.17’de polimere ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} arasında –OH geçiş pikleri, 2875-2960 cm^{-1} arasında alifatik –CH gerilmeleri ve 1076 cm^{-1} ’de Si-O-C gerilmeleri gözlenmektedir. 3200-3600 cm^{-1} gözlenen hidroksil pikleri, ağ yapıda gliserol etoksilat makromonomerinin reaksiyona girmeyen uç gruplarından kaynaklanmaktadır. Alifatik C-H gerilmeleri, organosilan çapraz bağlayıcısı BTESO’ nun alkil köprü zincirlerinden ve gliserol etoksilat makromonomerinin tekrar eden etilen glikol birimlerinden kaynaklanmaktadır. 1076 cm^{-1} gözlemlenen Si-O-CH piki, gliserol etoksilat ile BTESO çapraz bağlayıcısının reaksiyona girerek ağ yapının sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.17: GE-BTESO sorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 5.18’de GE-BTESO polimerine ait TGA termogramı yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, polimerin ısısal stabilitesinin yüksek olduğu, 300 °C ye kadar

%2 lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Polimer sorbentin 900 °C sonunda kalan %Si içeriği %10.2 olarak tespit edildi.

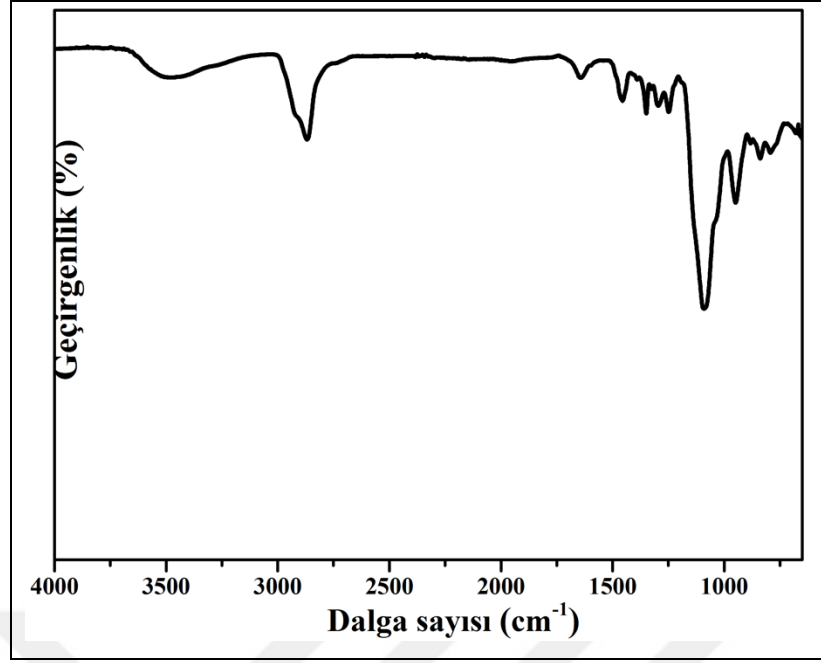


Şekil 5.18: GE-BTESO sorbentinin TGA termogramı.

5.2.3. GE-BTESO-2 Sorbentinin Karakterizasyonu

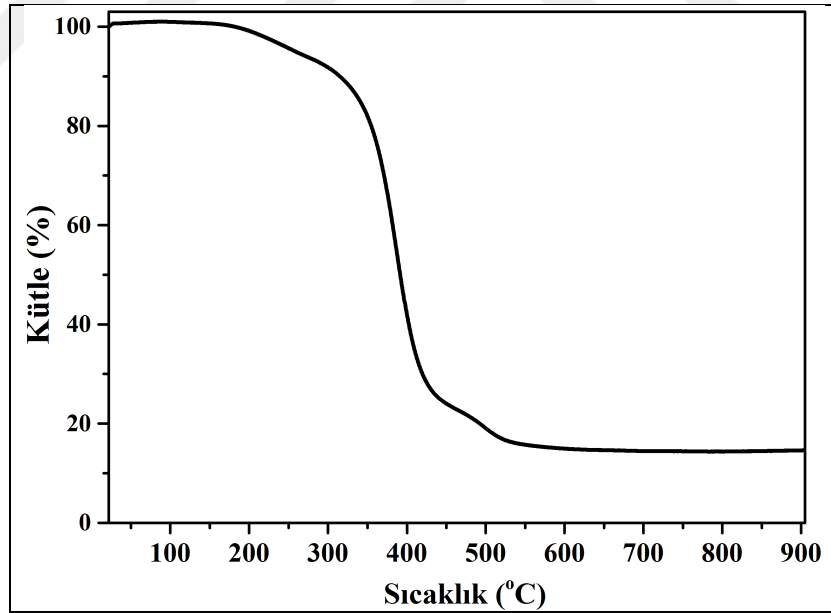
Şekil 5.19’da polimere ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} arasında –OH geçiş pikleri, 2836-2950 cm^{-1} arasında alifatik –CH gerilmeleri ve 1084 cm^{-1} ’de Si-O gerilmeleri gözlenmektedir. 3200-3600 cm^{-1} gözlenen hidroksil pikleri, ağ yapıda gliserol etoksilat makromonomerinin reaksiyona girmeyen uç gruplarından kaynaklanmaktadır.

Alifatik C-H gerilmeleri, organosilan çapraz bağlayıcısı BTESO’ nun alkil köprü zincirlerinden ve gliserol etoksilat makromonomerinin tekrar eden etilen glikol birimlerinden kaynaklanmaktadır. 1078 cm^{-1} gözlemlenen Si-O-CH piki, gliserol etoksilat ile BTESO çapraz bağlayıcısının reaksiyona girerek ağ yapının sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.19: GE-BTESO-2 sorbentinin FTIR spektrumu

GE-BTESO-2 polimerine ait TGA termogramı Şekil 5.20’ de yer almaktadır.

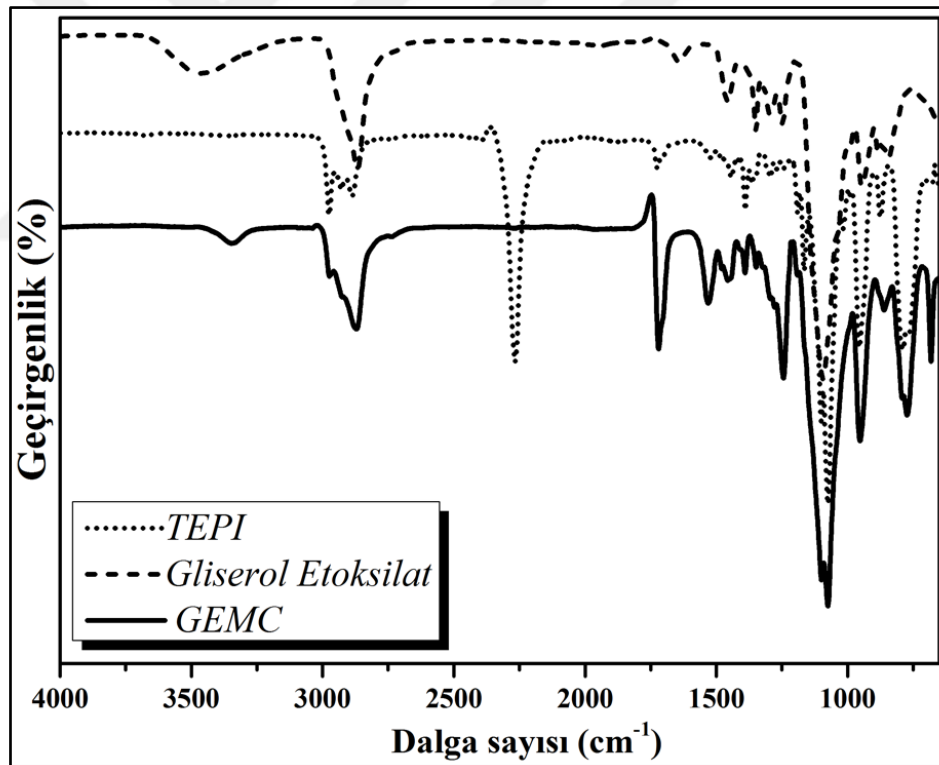


Şekil 5.20: GE-BTESO-2 sorbentinin TGA termogramı.

Polimere ait TGA grafiği incelendiğinde, 200 °C’ de %0.8, 300 °C’ de %8.3 ve 500 °C’ de ise %81.4’lük madde kaybı ile bozunmaktadır. 900 °C sonunda kalan Si miktarı %14.7’dir.

5.2.4. GEMC Makromonomerinin Karakterizasyonu

GEMC makromonomeri ve sentezi için gerekli olan GE ve TEPI'ye ait FTIR spektrumu Şekil 5.21'de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, 2250 cm^{-1} 'de TEPI monomerine ait keskin -OCN piki ve 1700 cm^{-1} 'de (C=O) karbonil grubuna ait pik yer almaktadır. Gliserol etoksilata ait FTIR incelendiğinde $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan pik hidroksil fonksiyon grubundan kaynaklanmaktadır. GE ve TEPI'nin reaksiyonu sonucu GEMC makromonomeri oluşmuştur. Spektrum incelendiğinde, TEPI monomerinden kaynaklanan karbonil grubuna ait pik 1700 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Karbonil pikinin şiddetinin artması 3 mol TEPI monomerinin 1 mol GEMC oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. GEMC makromonomerinin başarıyla sentezlendiğinin en önemli göstergelerinden birisi -OCN pikine ait 2250 cm^{-1} ile gözlemlenebilmektedir.



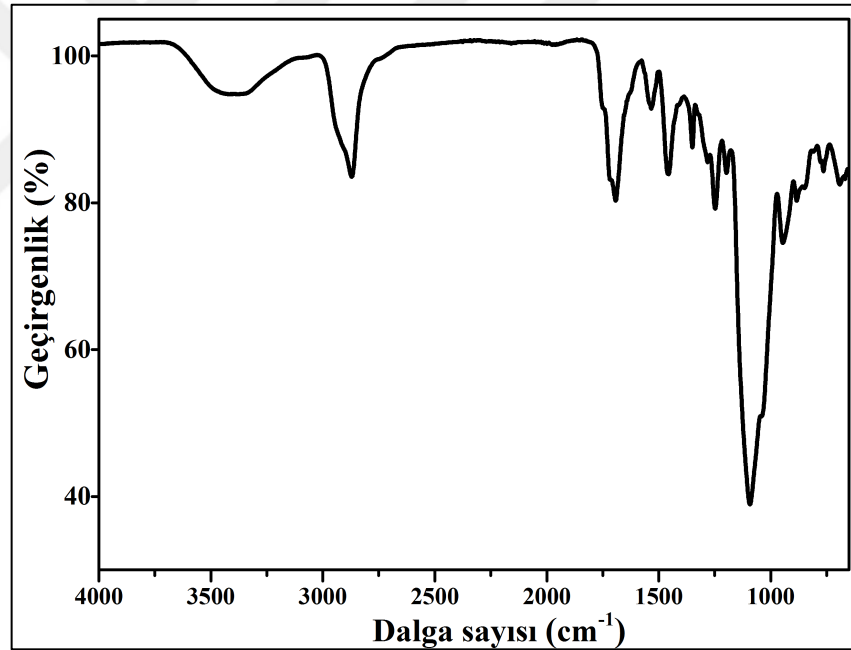
Şekil 5.21: GEMC makromonomerinin FTIR spektrumu.

GEMC makromonomerine ait spektrumda 2250 cm^{-1} 'de yer alan pikin ve $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan hidroksil pikinin kaybolması, GE ile TEPI'nin başarıyla reaksiyona girdiği ve GEMC makro çapraz bağlayıcısının başarıyla elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, GEMC makro çapraz bağlayıcısının FTIR spektrumu

incelendiğinde, 1700 cm^{-1} 'de yer alana karbonil pikinin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, 1 TEPI monomerinde tek karbonil grubu yer alırken, GEMC çapraz bağlayıcısında 3 karbonil grubu yer almaktadır. GEMC çapraz bağlayıcısının 1080 cm^{-1} 'de $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ pikinin değişmemesi, GE ile TEPI'nin reaksiyonunun, izosiyanat ve hidroksil grubu arasında gerçekleştiğini ve etoksisilan gruplarının ileri reaksiyonlar gerçekleştirmediği görülmektedir.

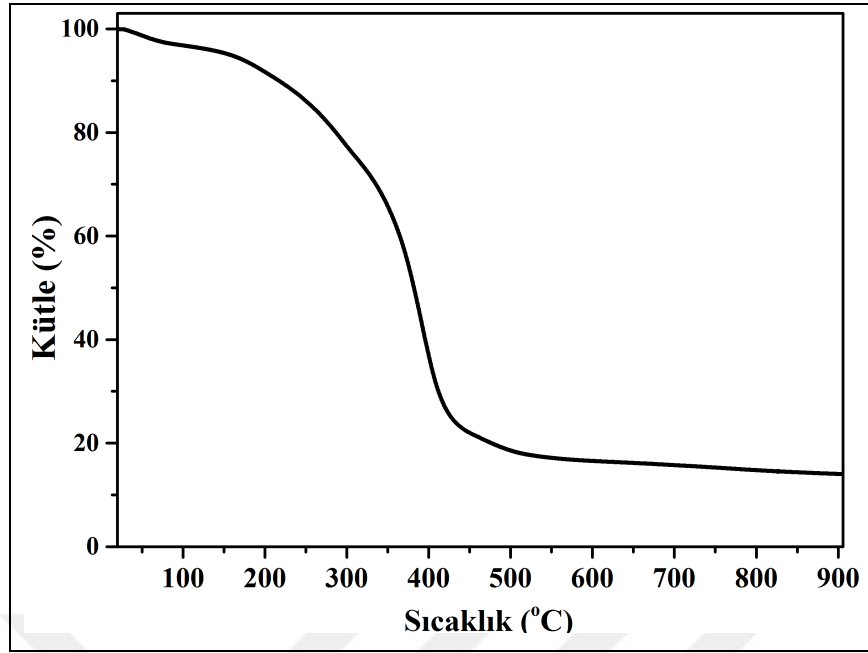
5.2.5. GE-GEMC Sorbentinin Karakterizasyonu

GE-GEMC polimerine ait FTIR spektrumu Şekil 5.22'de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH geçiş pikleri, $2860\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1721 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri, 1035 cm^{-1} 'de Si-O-H, 805 cm^{-1} 'de Si-O-CH gerilmeleri görülmektedir.



Şekil 5.22: GE-GEMC Sorbentinin FTIR spektrumu.

GE-GEMC polimerine ait TGA termogramı Şekil 5.23' de yer almaktadır. Polimere ait TGA grafiği incelendiğinde, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de %5.5, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de %63.3 ve $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ise %81.1'lik madde kaybı ile bozunmaktadır. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sonunda kalan Si miktarı %10.2'dir.



Şekil 5.23: GE-GEMC sorbentinin TGA termogramı.

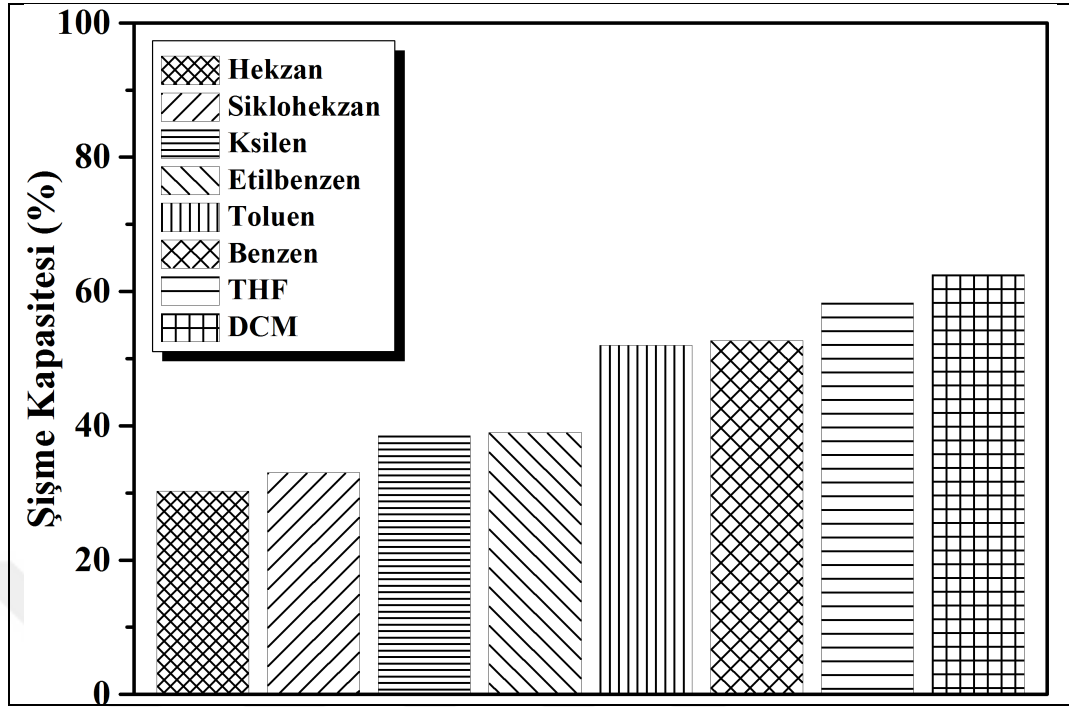
5.3. PE Esaslı Sorbentlerin Şişme Davranışları

Sentezlenen amfifilik polimerik sorbentlerin absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla, diklorometan, tetrahidrofuran, benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, hekzan ve siklohekzan gibi farklı özelliklerdeki organik solventlerde şişme testleri yapıldı. Polimerlerin sudaki şişme davranışları ayrı bir başlıkta incelendi. Şişme testleri öncesi, polimer ağ yapısında reaksiyona girmeyen monomer veya oligomerlerin ortamdaki uzaklaştırılması için DCM ile ekstrakte edildi.

5.3.1. Pentaeritritol-BTESO Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

Pentaeritritol-BTESO polimerinin çeşitli organik solventlerdeki şişme grafiği Şekil 5.24'de verilmiştir. Grafiğe göre; Pentaeritritol -BTESO polimerinin organik solvent absorblama kapasiteleri DCM'de %63, THF'de %58, ksilende %53, etilbenzende %52, benzende %39, toluende %39, siklohekzanda %35 ve hekzanda %30 olarak bulundu. Polimerlerin şişme değerlerinin tespiti için, en az 4 tane farklı ölçümün gerçekleştirilerek, ortalamasının alınması ile sonuçlar tespit edildi.

4 fonksiyonel hidroksil gruba sahip pentaeritritol ile BTESO'nun reaksiyonu sonucu yüksek çapraz bağ oranına sahip amfifilik karakterli polimer sorbentler elde edilmiştir.

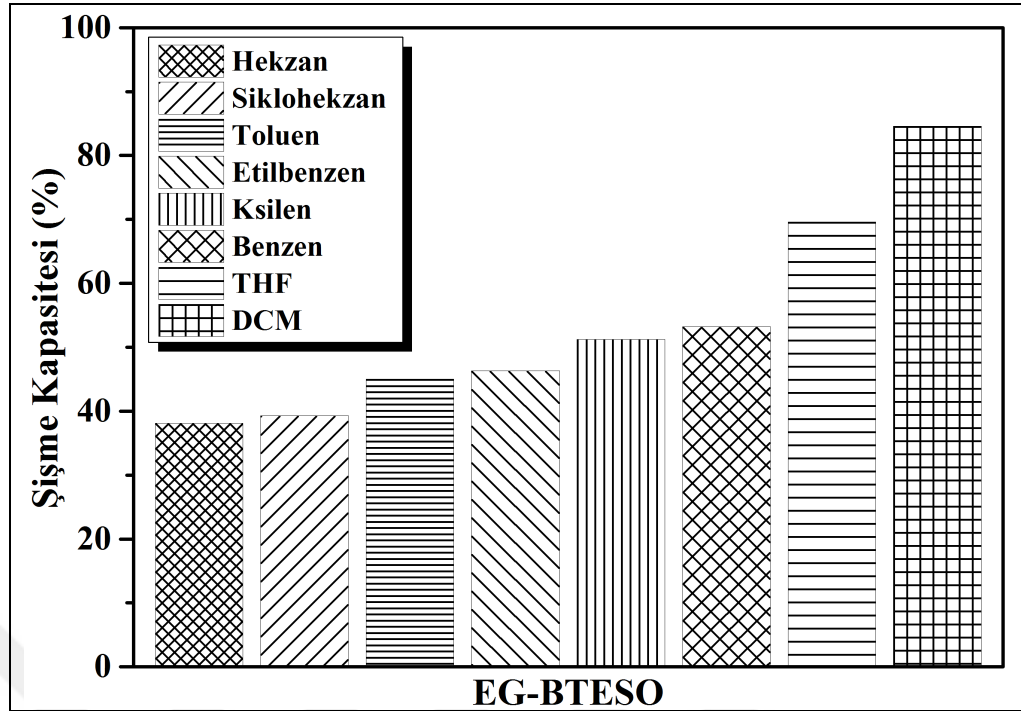


Şekil 5.24: Pentaeritritol-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.

Pentaeritritolün kısa zincir yapısından dolayı, yüksek yoğunluklu polimer ağ yapılar elde edilmesi beklenmektedir. Polimerin yoğun ağ yapısının solventlerin içeriye girmesine engel olmaktadır. Buna ek olarak, 4 hidroksil gruba sahip pentaeritritol'ün çok sayıda çapraz bağlanma noktasına sahip olması polimer çapraz bağ oranını arttırdığı ve çözücünün ağ yapıya difüzlenebilmesinin zorlaştığı tespit edildi. Bu sebeple, Pentaeritritol-BTESO polimer sorbentinin absorpsiyon kapasitesi maksimum %63'e ulaşmaktadır.

5.3.2. EG-BTESO Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

EG-BTESO polimerinin çeşitli organik solventlerdeki şişme grafiği Şekil 5.25'de verilmiştir. Buna göre; sentezlenen EG-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme kapasiteleri DCM için %85, THF için %70, benzen için %53, toluen için %45, ksilen için %51, etilbenzen için %46, hekzan için %38 ve sikloheksan için %39 olarak bulundu.



Şekil 5.25: EG-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.

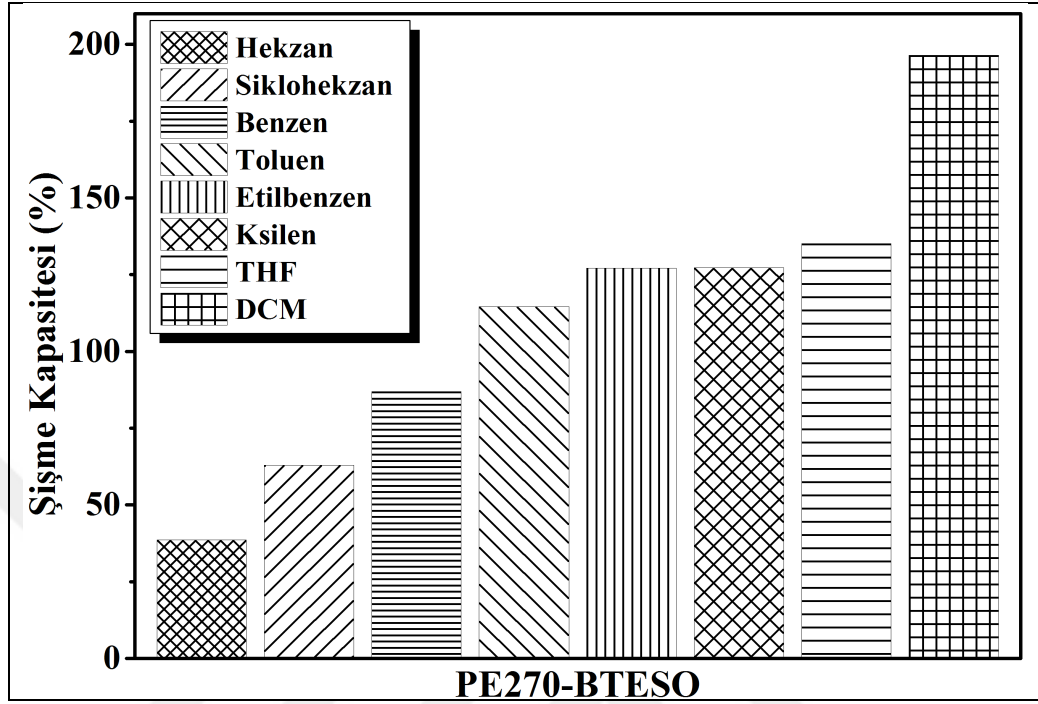
PE-BTESO polimerine benzer olarak, etilen glikol kullanımı yoğun ağ yapılı polimer sorbentlerin oluşmasına yol açmıştır. Bu sebeple EG-BTESO polimerinin maksimum absorpsiyon kapasitesi %85 olarak bulundu. Düşük moleküler ağırlığa sahip monomer kullanımının şişme kapasitesini düşürdüğü tespit edilmiştir. Buna ek olarak, çapraz bağlanma noktasının etkileri karşılaştırıldığında, 4 fonksiyonel gruba sahip monomer ile sentezlenen PE-BTESO polimerine kıyasla, 2 fonksiyonel gruba sahip monomer ile sentezlenen EG-BTESO polimerinin tüm solventler için absorpsiyon kapasitesi daha yüksek bulundu.

Model sorbent olarak kullanılan bu iki polimer, polimer sorbentlerin sentezi için makromonomer kullanımının önemini belirgin bir şekilde desteklemektedir. Bu sebeple, yüksek moleküler ağırlıklarına sahip star tip poli(etilen glikol) makro yapıları olan pentaeritritol etoksilat kullanıldı.

5.3.3. PE270-BTESO Sorbentinin Absorpsiyon Özellikleri

PE270-BTESO polimerinin çeşitli organik solventlerdeki şişme kapasiteleri Şekil 5.26'da verilmektedir. Buna göre, PE270-BTESO polimerinin şişme kapasitesi diklorometan için %196, THF için %135, ksilen için %127, etilbenzen için %127,

toluen için %114, benzen için %87, sikloheksan için %63 ve hekzan için %39 olarak bulundu.



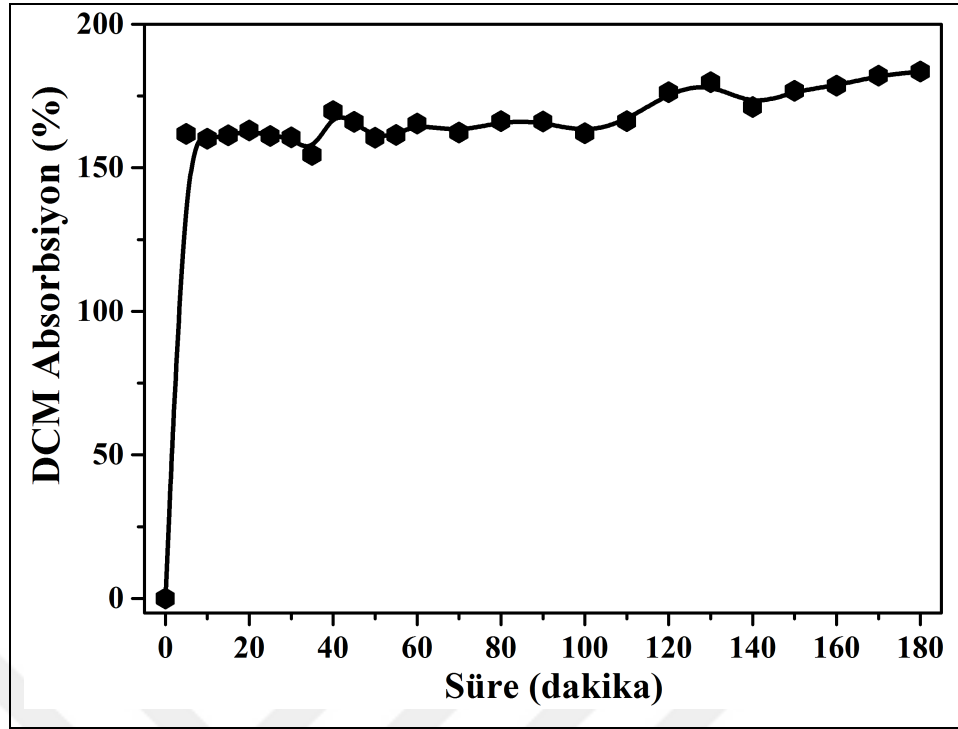
Şekil 5.26: PE270-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.

5.3.4. PE270-BTESO Sorbentinin Absorpsiyon-Desorpsiyon Kinetiği

Sentezlenen polimerler; organik solventi absorblama hızlarının belirlenmesi amacıyla, absorpsiyon kinetiği en fazla şişme kapasitesine ulaşılan solvent olan diklorometanın model solvent olarak kullanılmasıyla incelendi. Şekil 5.27’de PE270-BTESO polimerine ait absorpsiyon kinetiği yer almaktadır.

PE270-BTESO polimerinin DCM’deki absorpsiyon kapasitesi %196 olarak bulundu. Polimere ait absorpsiyon kinetik grafiği incelendiğinde; 10 dakika içerisinde absorpsiyon kapasitesi %170’e ulaşarak maksimum kapasitesinin %87’sine ulaştığı görülmektedir. 180 dakika sonunda polimer sorbenti maksimum kapasitesinin %95’ine kadar ulaştığı ve bu sonuçların PE270-BTESO polimerinin hızlı absorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir.

Hızlı ve yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip polimer sorbentler, çevreye yayılmış organik kirliliklerin temizlenmesi amacıyla absorbent olarak kullanılmaktadır. Sentezlenen polimer sobentlerin hızlı absorpsiyon özelliği, elde edilen malzemelerin sorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

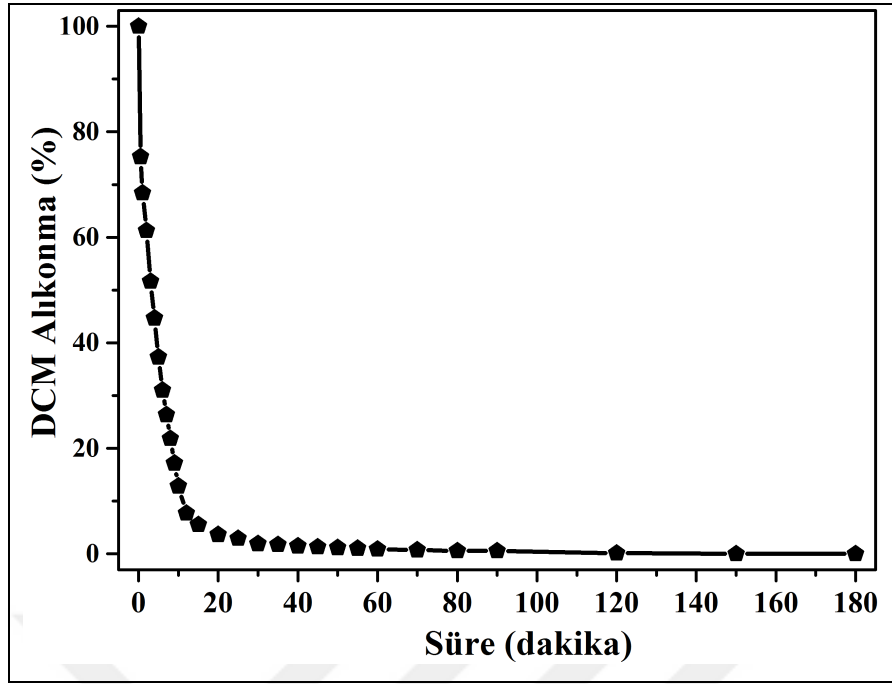


Şekil 5.27: PE270-BTESO polimerinin absorpsiyon kinetik grafiği.

İdeal sorbent için beklenen özelliklerden biri olan hızlı absorpsiyon kadar, absorblanan solventin ağ yapısından uzaklaştırılarak tekrar kullanıma hazır olması da önemli özelliklerin arasında yer almaktadır.

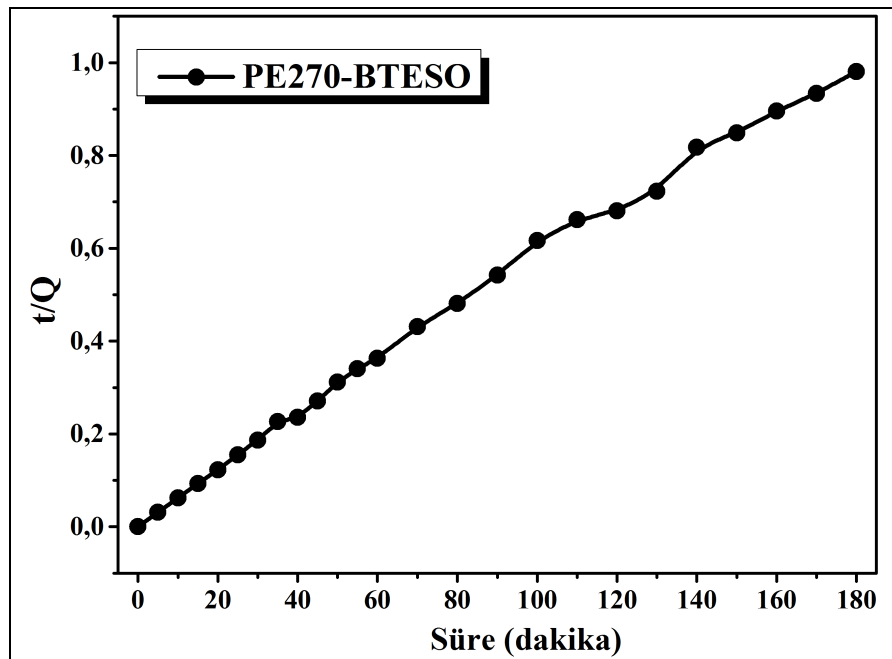
Bu durumu incelemek amacıyla, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşan PE270-BTESO polimerinin desorpsiyon kinetiği incelendi. Polimere ait desorpsiyon kinetiği incelendiğinde; 10 dakikalık süre içerisinde, absorbladığı solventin %90'ını bıraktığı gözlemlendi. 30 dakikalık süre sonunda absorblanan tüm solvent desorbe olarak, kısa bir zaman diliminde ağ yapısındaki tüm solventi bıraktığı görüldü (Şekil 5.28). Polimerlerin desorpsiyonu için sıkma, ısıtma gibi işlemlerin uygulanması, ek iş gücü ve maliyete yol açmaktadır.

Polimerlerin herhangi bir dış müdahale gerektirmeden desorpsiyonu çok gereklidir. Yapılan bu testte ek maliyet ve iş gücü gerektiren hiçbir işlem uygulanmamış ve oda sıcaklığı koşullarında desorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. 180 dakika sonunda sabit tartıma gelen polimer sorbenti tekrar absorpsiyon testlerinde kullanılarak kinetik çalışmalarının uyumlu olması hedeflenmekte ve bu sayede de polimerin yeniden kullanılabilme özelliği de incelenebilmektedir.



Şekil 5.28: PE270-BTESO polimerinin desorbsiyon kinetik grafiği.

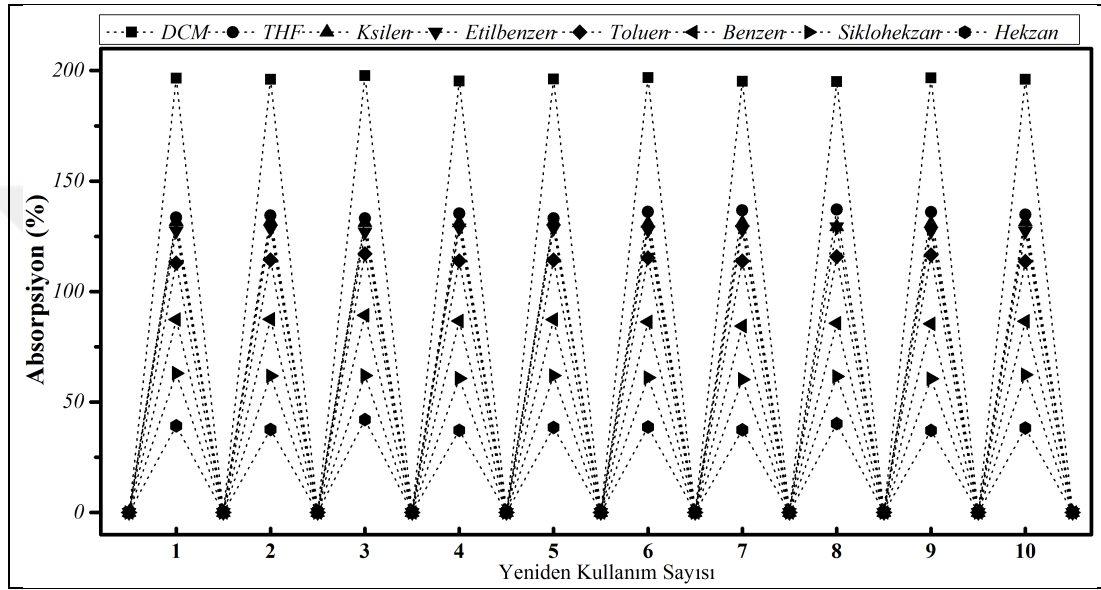
Şekil 5.29’da PE270-BTESO polimerine ait; zamana (t) karşı t/Q grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; sentezlenen PE270-BTESO polimerinin şişmesinin ikinci mertebeden kinetik izlediği doğrulanmaktadır. Aynı zamanda, sentezlenen polimerlerin korelasyon katsayısının 0.99’dan büyük olduğu ve teorik ve deneysel sonuçların birbirine yakın olduğu tespit edildi.



Şekil 5.29: PE270-BTESO polimerinin zamana karşı t/Q grafiği.

5.3.5. PE270-BTESO Sorbentinin Yeniden Kullanımı

Sentezlenen polimerlerin organik solventlerdeki yeniden kullanım özelliklerinin incelenmesi amacıyla, yeniden kullanım testleri yapıldı. Bu amaçla, PE270-BTESO polimerinin diklorometan, THF, benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, hekzan ve sikloheksan gibi organik solventlerdeki yeniden kullanım özellikleri incelendi (Şekil 5.30).

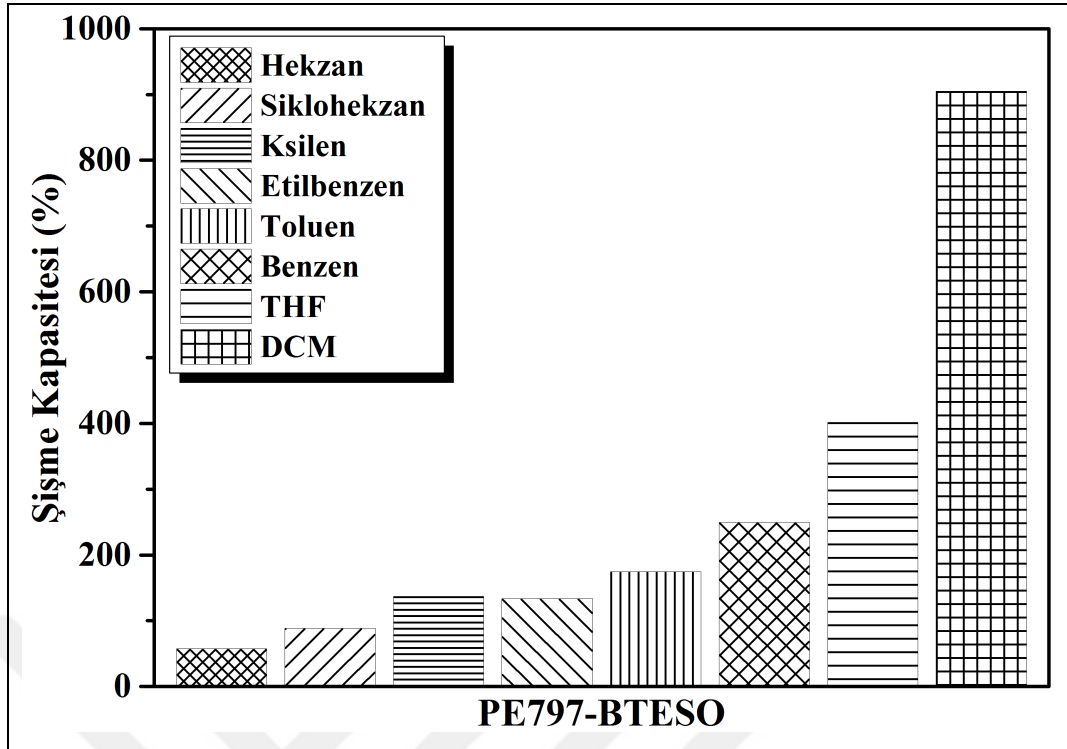


Şekil 5.30: PE270-BTESO polimerinin yeniden kullanım grafiği.

PE270-BTESO polimer sorbentine ait yeniden kullanım grafiği incelendiğinde, sadece bir solvent değil, tüm organik solventlerde herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar kullanılabilirdiği görülmektedir. Polimerler sorbentlerin her kullanımında aynı kapasiteye ulaşması ve yapısal değişim olmaması, absorbent uygulamalarında istenilen özelliklerden biridir.

5.3.6. PE797-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

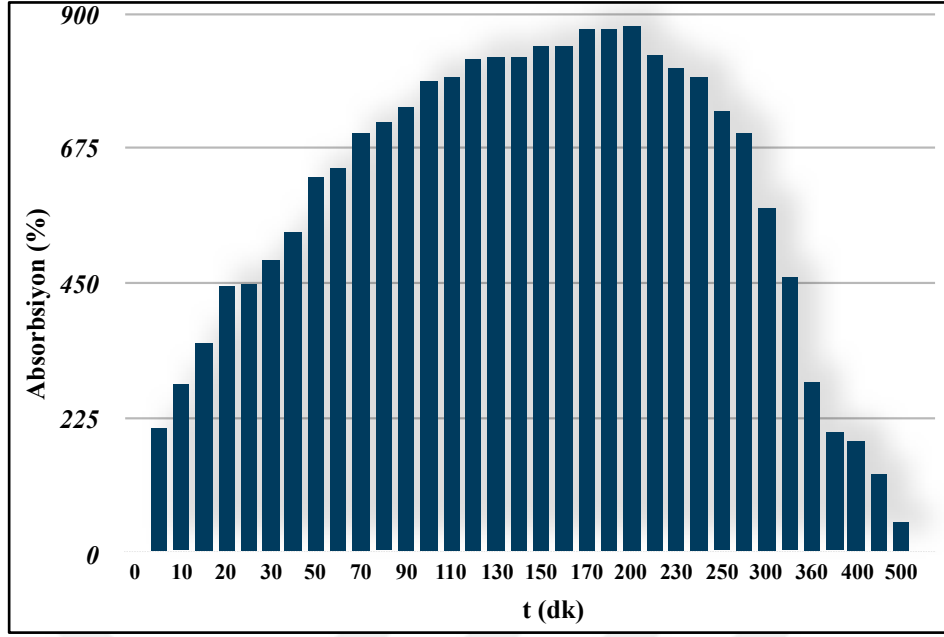
Şekil 5.31'de PE797-BTESO polimerine ait farklı organik solventlerdeki şişme kapasitelerini gösteren grafik yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; DCM'de %905, THF'de %402, ksilende %250, etilbenzende %174, toluende %134, benzende %137, sikloheksanda %88 ve hekzanda %57'lik bir şişme kapasitesine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 5.31: PE797-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme grafiği.

5.3.7. PE797-BTESO Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri

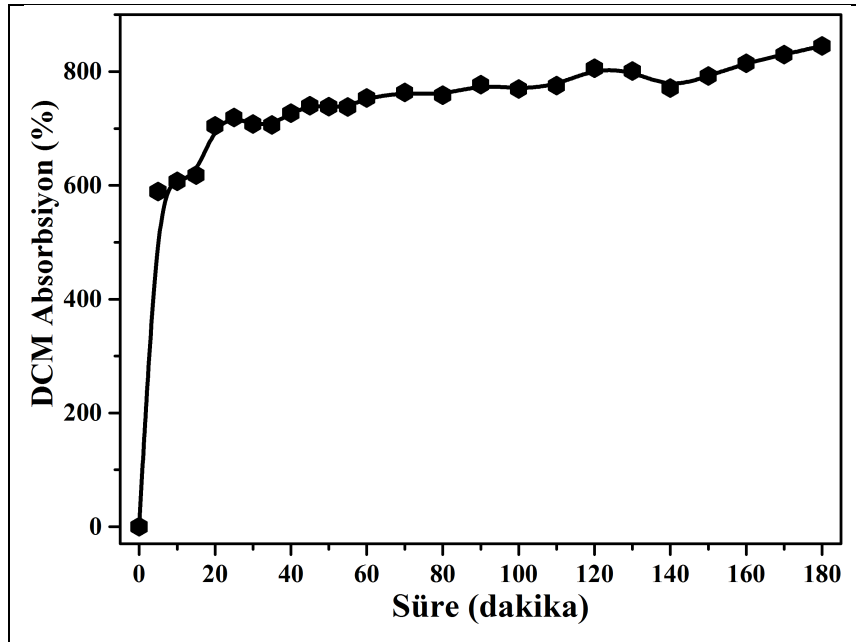
PE797-BTESO polimer sorbentinin hidrofobik ve hidrofilik birimler içermesinden dolayı hem organik solventlere hem de suya karşı ilgisi yüksektir. PE797-BTESO polimer sorbentinin suyu absorblama özelliği incelendiğinde, 200 dakika sonunda maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşarak %880 şişmiştir. 200 dakika sonrasında, PE797-BTESO polimer sorbenti suda bozunmaya başlamış ve 500 dakika sonunda tamamen bozunduğu tespit edildi. PE797-BTESO polimer sorbentinin çapraz bağlı ağ yapısı ve hidrofilik PEG birimlerine sahip olmasından dolayı suyu ağ yapısına hapsedip şişmektedir. Ancak, polimer sorbentler ağ yapısına suyu hapsettikten sonra maksimum kapasitesine ulaşp bozunmaya başladığı tespit edildi. PE serisi polimerleri kendi aralarında kıyaslandığında, PE797-BTESO polimer sorbentinin su ve organik solventlere karşı ilgisi en yüksek olan polimerdir. Bunun sebebi, kullanılan PE797 nin uzun zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Makromonomer zincirlerinin uzaması ağ yapısındaki boşlukları arttırıp, daha fazla sıvının absorblanmasına yol açtığı tespit edildi (Şekil 5.32).



Şekil 5.32: PE797-BTESO polimerinin suda şişme davranışı.

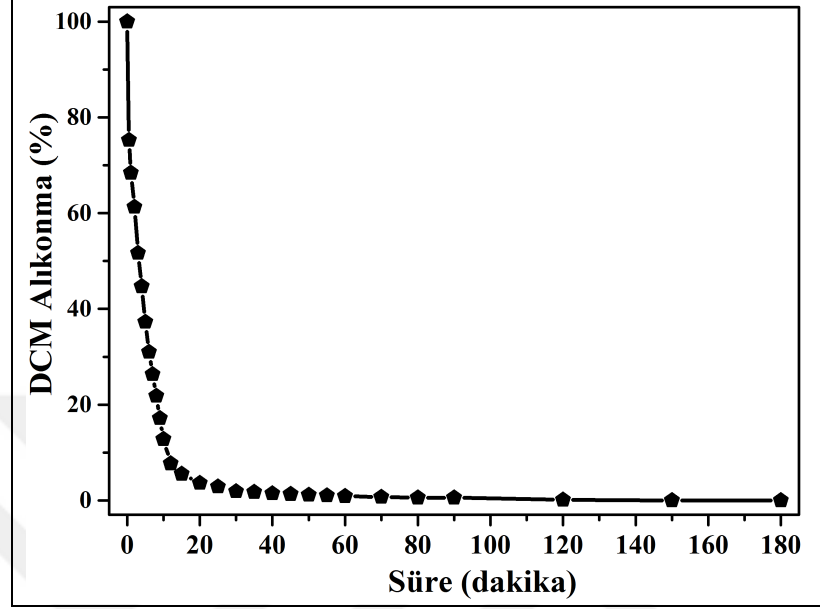
5.3.8. PE797-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği

Şekil 5.32’de PE797-BTESO polimerinin ait absorpsiyon kinetik grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, PE797-BTESO polimeri 40 dakikanın sonunda maksimum kapasitesinin %83’üne ulaşarak hızlı bir absorpsiyon özelliği gösterdiği tespit edildi.



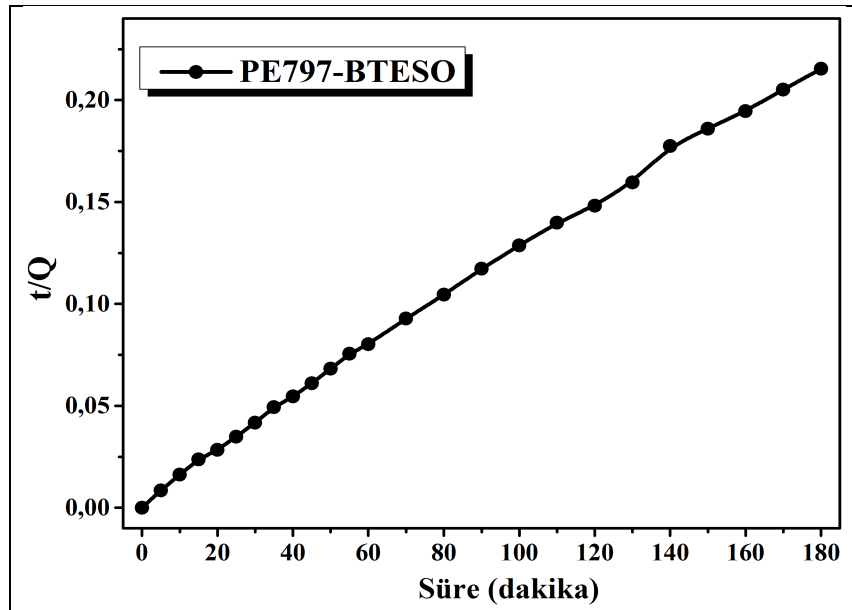
Şekil 5.33: PE797-BTESO polimerinin absorpsiyon kinetik grafiği.

Şekil 5.34’de polimere ait desorbsiyon grafiği yer almaktadır. PE797-BTESO polimerine ait desorbsiyon kinetik grafiği incelendiğinde, 20 dakikalık süre sonunda absorblanan solventin yaklaşık %95’lik kısmının desorbe olduğu görülmektedir.



Şekil 5.34: PE797-BTESO polimerinin desorbsiyon kinetik grafiği.

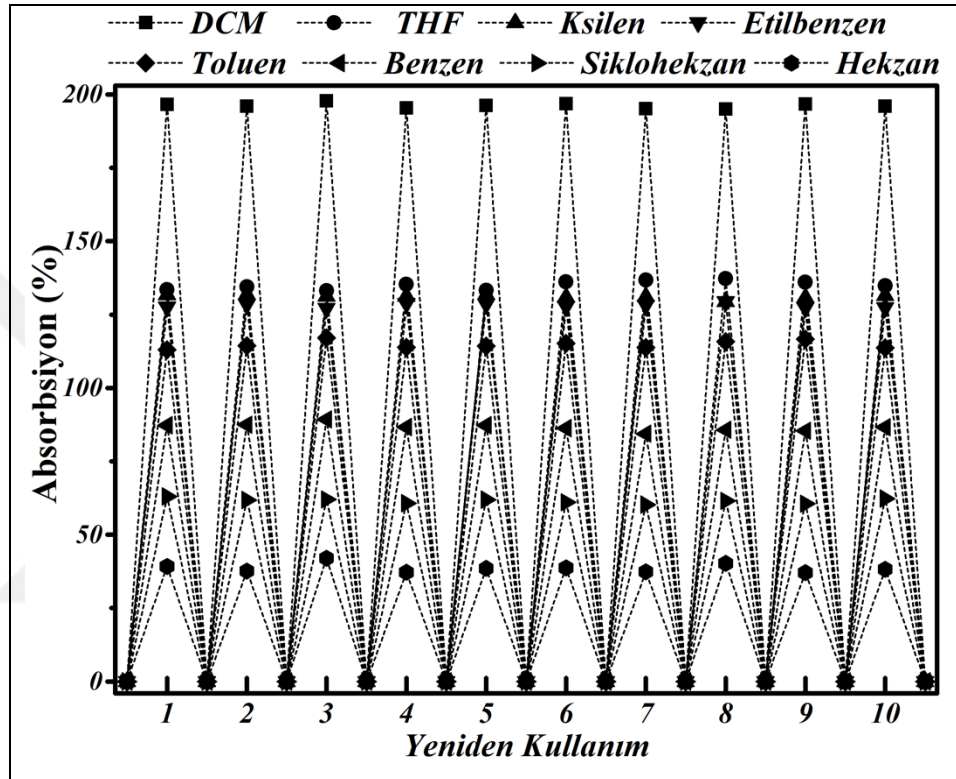
Şekil 5.35’de PE797-BTESO polimerine ait; zamana (t) karşı t/Q grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; sentezlenen PE797-BTESO polimerinin şişmesinin ikinci mertebeden kinetik izlediği doğrulanmaktadır.



Şekil 5.35: PE797-BTESO polimerinin zamana karşı t/Q grafiği.

5.3.9. PE797-BTESO Sorbentinin Yeniden Kullanımı

Şekil 5.36’da polimere ait yeniden kullanım grafiği yer almaktadır. PE797-BTESO polimerinin farklı kimyasal özelliklere sahip organik solventlerdeki yeniden kullanım özellikleri incelendiğinde, polimerin tüm organik solventleri herhangi bir kapasite kaybı olmadan en az 10 defa kullanılabileceği görülmektedir.



Şekil 5.36: PE797-BTESO polimerinin yeniden kullanım grafiği.

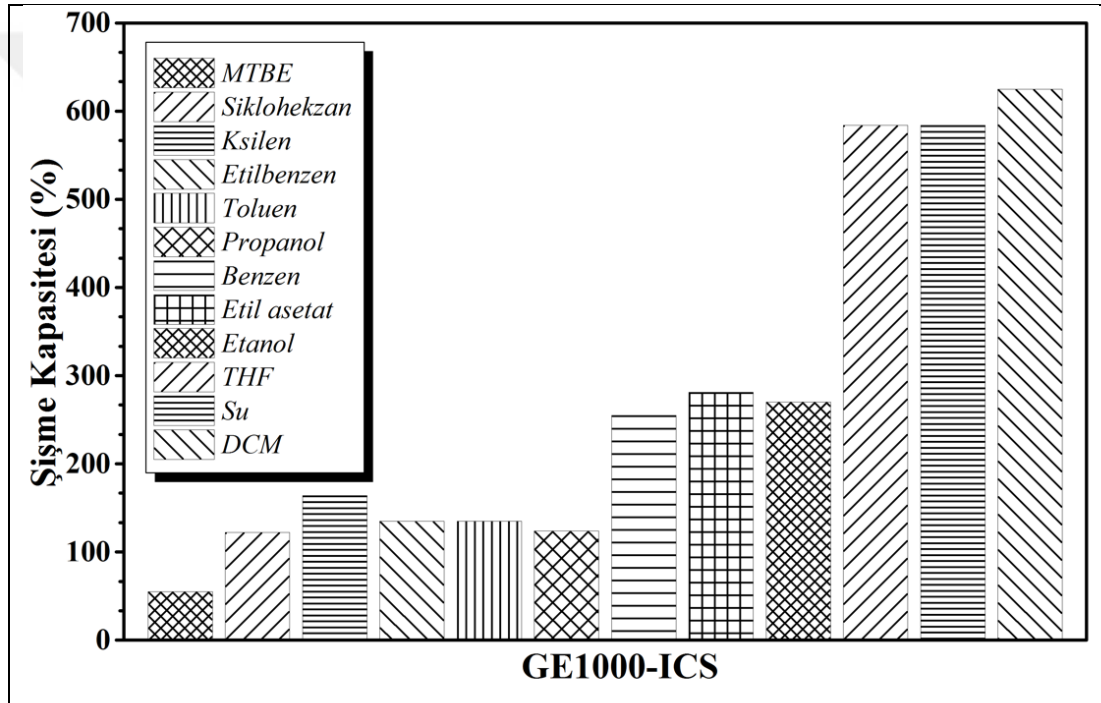
5.4. GE Esaslı Sorbentlerin Şişme Davranışları

GE esaslı amfifilik polimer sorbentlerin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri bir arada içermesinden dolayı hem su hem de farklı kimyasal özelliklere sahip organik sıvıları absorblayabilme kabiliyetine sahiptir. Polimer sorbentlerin şişme testleri için su, diklorometan, tetrahidrofuran, etil asetat, etanol, benzen, ksilen, etilbenzen, toluen, propanol, sikloheksan ve MTBE kullanılmıştır. Şişme testleri öncesi, polimer ağ yapısında yer alan reaksiyona girmemiş monomer ve oligomerlerin uzaklaştırılması için elde edilen polimer sorbentler DCM ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon

işleminde sonra, elde edilen polimer sorbentler sabit tartıma gelinceye kadar desikatörde bekletilerek kuruması sağlanmıştır.

5.4.1. GE-ICS Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

Şekil 5.37’de polimere ait şişme grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, GE-ICS polimerinin şişme kapasitesi diklorometan için %625, su için %584, tetrahidrofuran için %386, etil asetat için %281, etanol için %270, benzen için %255, ksilen için %164, etilbenzen için %135, toluen için %135.4, propanol için %124, sikloheksan için %122 ve MTBE için %55 bulundu.

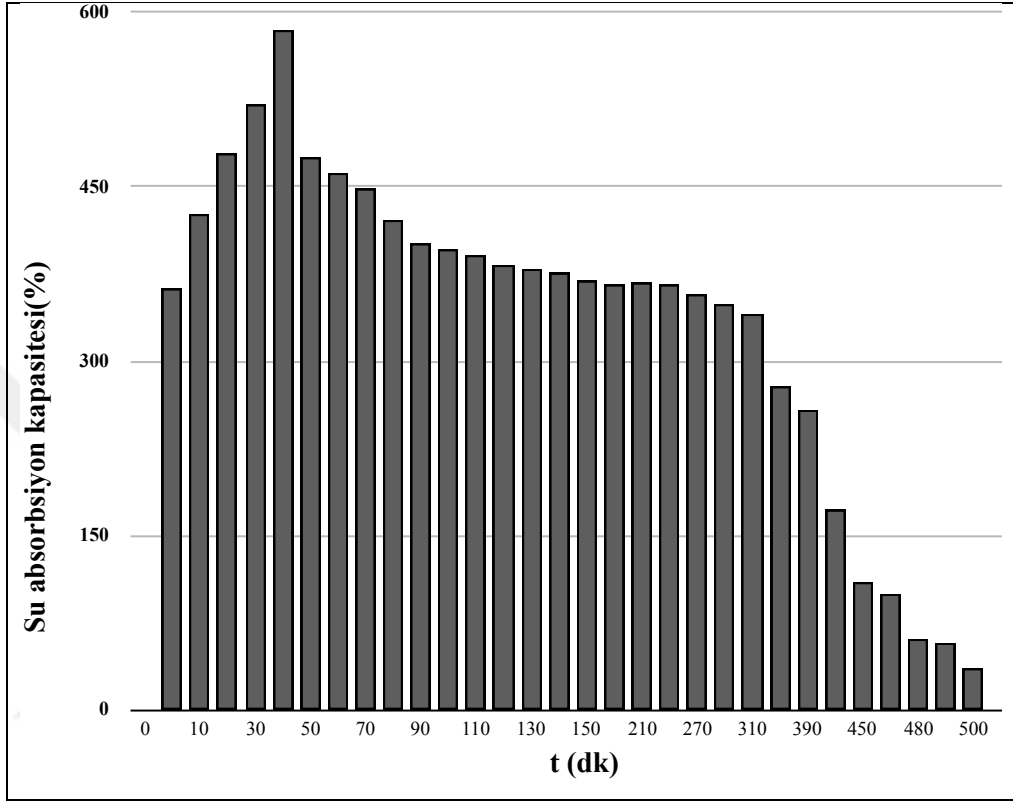


Şekil 5.37: GE-ICS polimerinin şişme grafiği.

5.4.2. GE-ICS Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri

GE-ICS polimer sorbentinin hidrofobik ve hidrofilik birimler içermesinden dolayı, hem farklı kimyasal özelliklere sahip organik sıvıları hem de suyu absorblayabilme özelliğine sahiptir. GE-ICS polimer sorbentinin su absorpsiyon davranışı incelendiğinde, 40 dakika sonunda maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşarak %584’e ulaştığı tespit edildi. 40 dakikadan sonra, polimer su içerisinde bozunmaya başladığı tespit edildi. Bunun durum, GE-ICS polimer sorbentinin ağ

yapısında yer alan çözünebilir PEG birimlerinin yer almasından kaynaklanmaktadır. 180 dakika sonunda absorpsiyon kapasitesi %366 bulunmuş ve 500 dakika sonunda GE-ICS polimer sorbenti su içerisinde tamamen bozunduğu tespit edildi. Şekil 5.38’de GE-ICS polimer sorbentinin suda şişme bozunma özellikleri yer almaktadır.

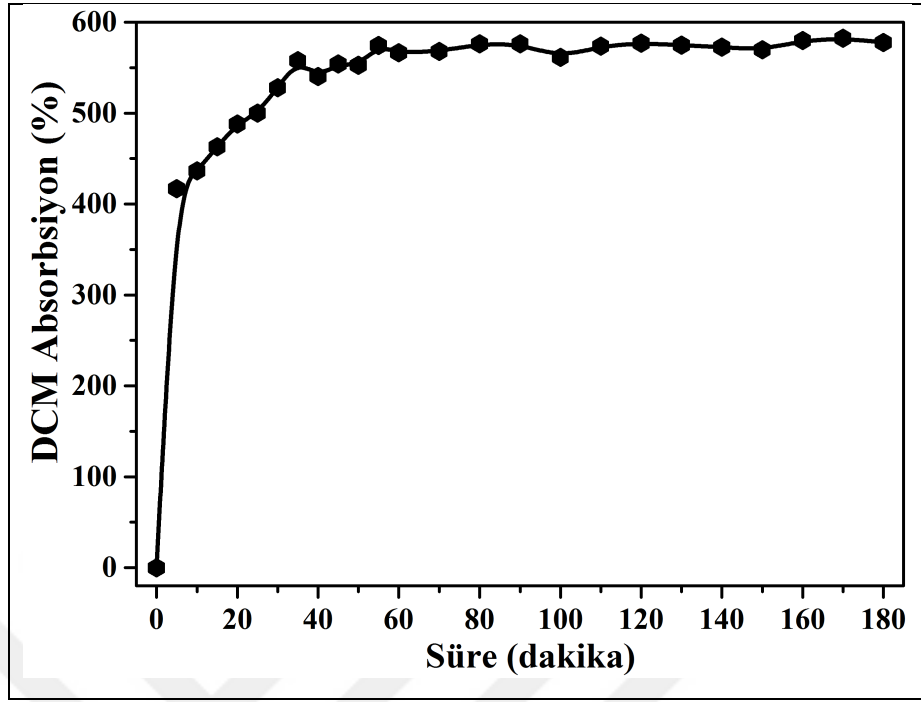


Şekil 5.38: GE-ICS polimerinin suda şişme davranışı.

5.4.3. GE-ICS Sorbentinin Absorpsiyon-Desorpsiyon Kinetiği

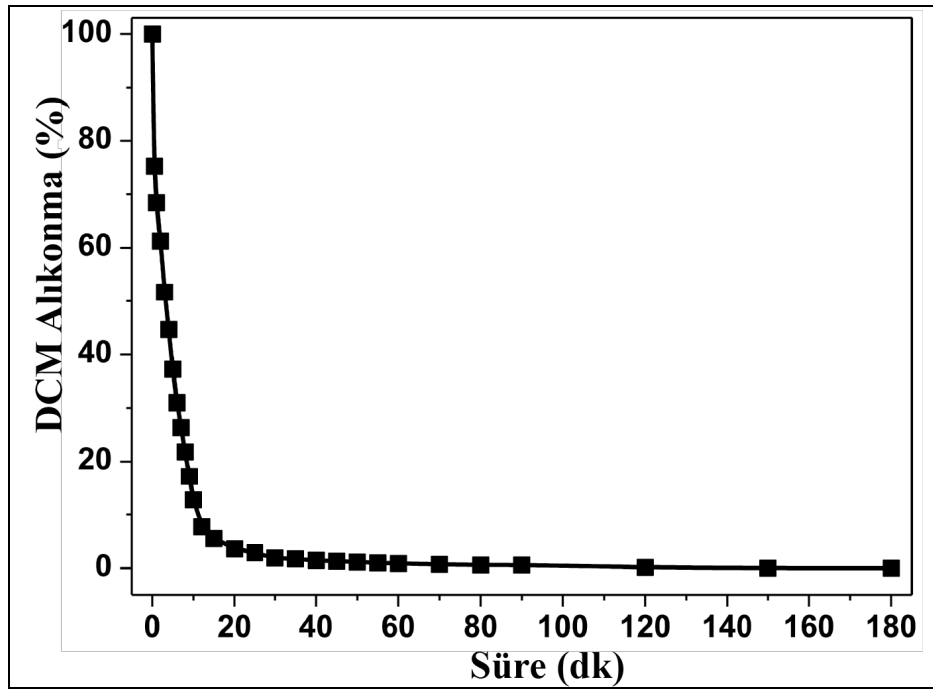
GE-ICS amfifilik sorbenti farklı karakteristik özelliklere sahip solventlerde şişme testleri yapılmış ve maksimum absorpsiyon kapasitesi %625 olarak DCM’de bulundu. Polimer sorbentlerin absorpsiyon hızlarının tespiti için en fazla şişme kapasitesine ulaştığı solvent tercih edildi. Polimere ait absorpsiyon kinetik grafiği incelendiğinde, solvent ile ilk temas ettirilmesinin ardından ilk beş dakikalık sürede %420 şişerek maksimum kapasitesinin %67’sine ulaştığı görülmektedir. 40 dakika sonunda maksimum kapasitesinin %90’ına oluşan GE-ICS polimer sorbentinin yüksek ve hızlı absorpsiyon özelliği gösterdiği kinetik çalışmalarından görülmektedir.

Şekil 5.39’da GE-ICS polimer sorbentine ait absorpsiyon kinetiği yer almaktadır.



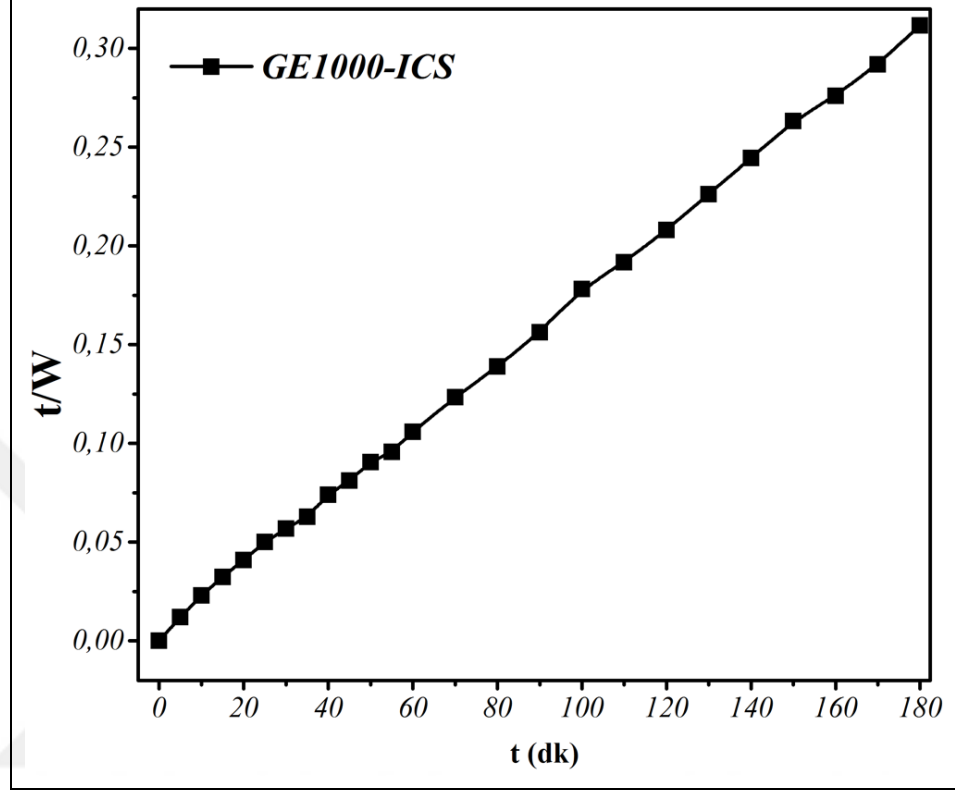
Şekil 5.39: GE-ICS polimerinin absorpsiyon kinetiği.

Şekil 5.40'da GE-ICS polimerine ait desorpsiyon grafiği yer almaktadır. Polimerin absorbladığı DCM'yi oda koşullarında 35 dakika içerisinde tamamen bırakmaktadır.



Şekil 5.40: GE-ICS polimerinin desorpsiyon kinetiği.

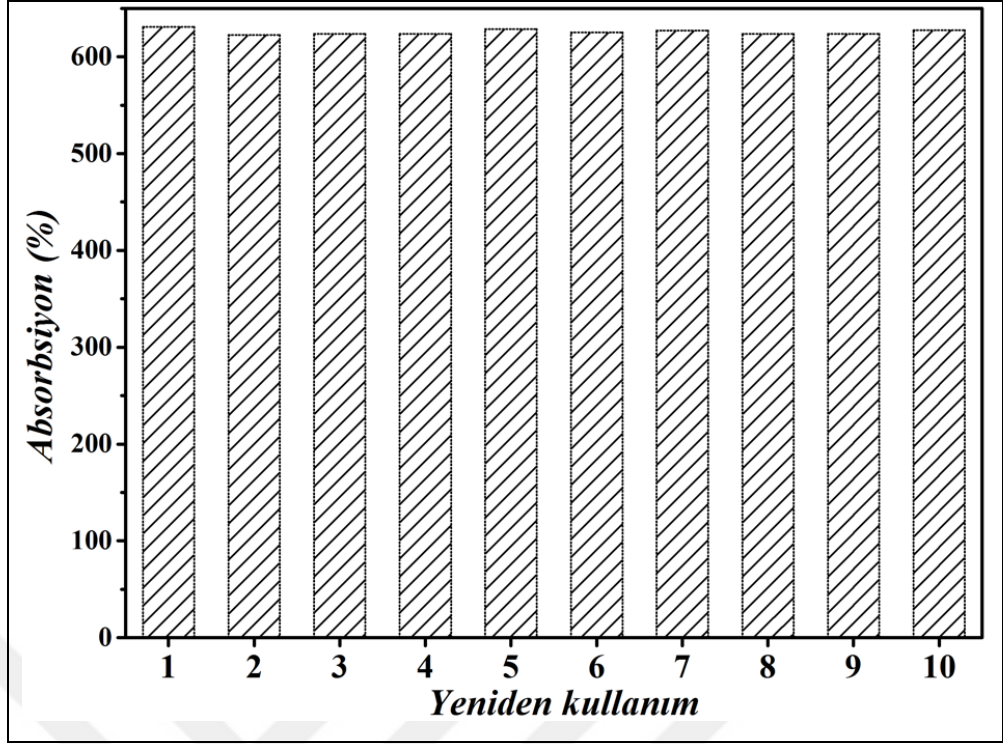
Şekil 5.41’de GE-ICS polimerine ait; zamana (t) karşı t/W grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; sentezlenen polimer sorbentin şişmesinin ikinci mertebeden kinetik izlediği doğrulanmaktadır.



Şekil 5.41: GE-ICS polimerinin zamana karşı t/W grafiği.

5.4.4. GE-ICS Sorbentinin Yeniden Kullanım Özellikleri

Şekil 5.42’de GE-ICS polimerine ait yeniden kullanım grafiği yer almaktadır. Polimerlerin yeniden kullanım testleri DCM organik solventi içerisinde gerçekleştirildi. Grafik incelendiğinde, sentezlenen amfifilik polimer sorbentin herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar kullanılabilceği görülmektedir. Polimerik sorbente ait FTIR spektrumu incelendiğinde kararlı Si-O-C bağlarının elde edildiği görüldüğü tespit edildi. Buna ek olarak, yeniden kullanım testlerinde polimer sorbentin her defasında aynı kapasitede solventi absorblaması, kararlı Si-O-C bağlarının solventler ile etkileşim sonucunda bile bozulmadığı ve bu sayede elde edilen polimer sorbentin absorbent uygulamalarında maliyet düşürerek tekrar tekrar kullanılabilen bir malzeme olmasını sağlamaktadır.

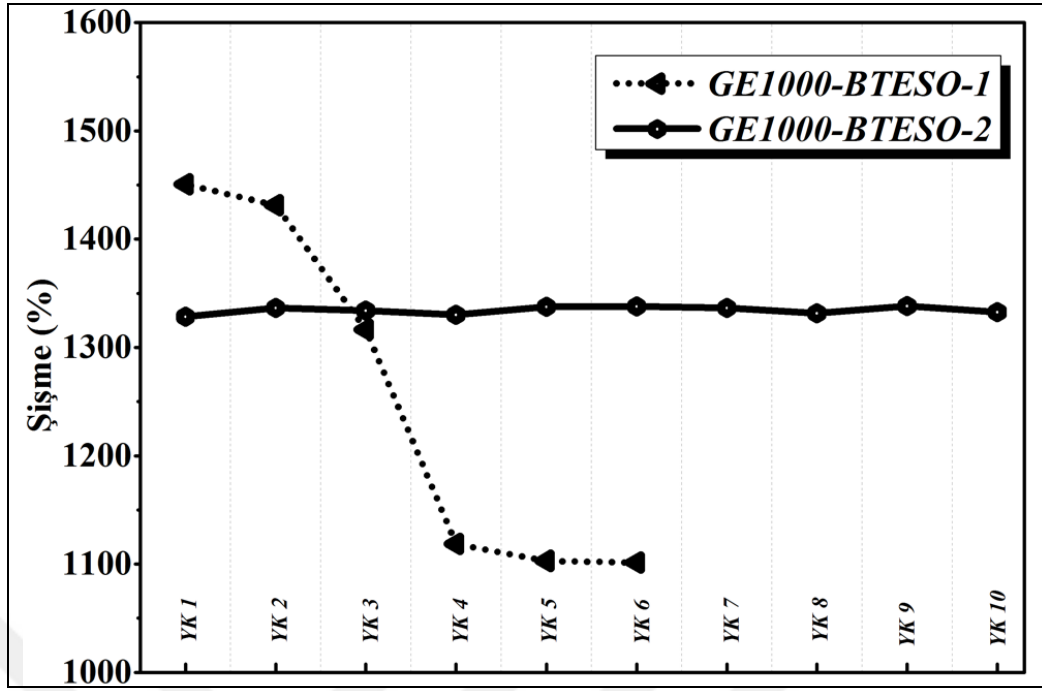


Şekil 5.42: GE-ICS polimerinin yeniden kullanım grafiği.

5.4.5. GE-BTESO Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

Şekil 5.43’de GE ve BTESO monomerlerinin farklı oranlardaki sentezlenen polimer sorbentlerine ait yeniden kullanım grafiği yer almaktadır. Yeniden kullanım testleri için DCM kullanılmıştır. 1:1 oranında sentezlenen GE-BTESO-1 polimer sorbenti 1. döngüde 1450% absorpsiyon kapasitesine sahipken, 2. döngüde %1430, 3. döngüde %1310, 4. döngüde %1110, 5. döngüde %1105 ve son döngüde bu değer 1100%’ e kadar düştüğü tespit edildi.

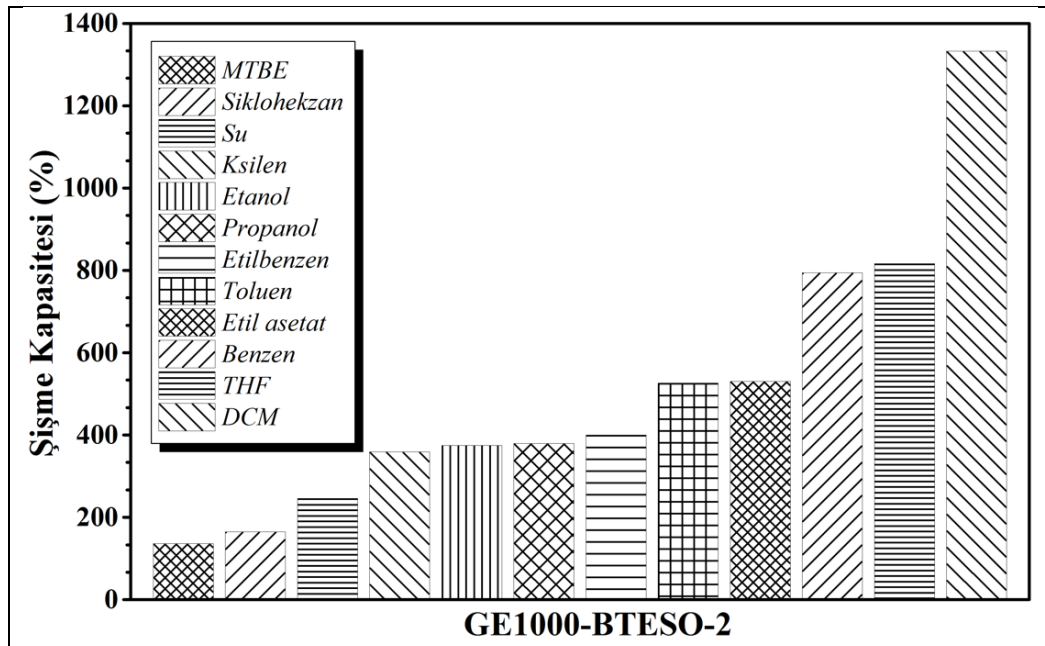
Bu kapsamda, GE ve BTESO ile sentezlenen GE-BTESO polimer sorbentinin yüksek absorpsiyon kapasitesine ulaşmasına rağmen, sonraki kullanımlarda kapasite kaybına uğradığı görülmektedir. Yeniden kullanılabilir bir sorbent elde etmek amacıyla, organosilan çapraz bağlayıcısı olan BTESO monomerinin mol oranı 2 katına çıkarılarak GE-BTESO-2 polimer sorbenti sentezlendi. Bu polimer sorbente ait yeniden kullanım grafiği incelendiğinde, polimerlerin herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar kullanılabilceği görülmektedir.



Şekil 5.43: GE-BTESO polimerlerinin DCM' deki şişme grafiği.

5.4.6. GE-BTESO-2 Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

Sentez sonrasında elde edilen amfifilik polimerlerin, DCM, THG, benzen, toluen, etilbenzen, propanol, etanol, ksilen, MTBE ve sikloheksan gibi farklı kimyasal özelliklere sahip sıvılarda şişme testleri gerçekleştirildi.

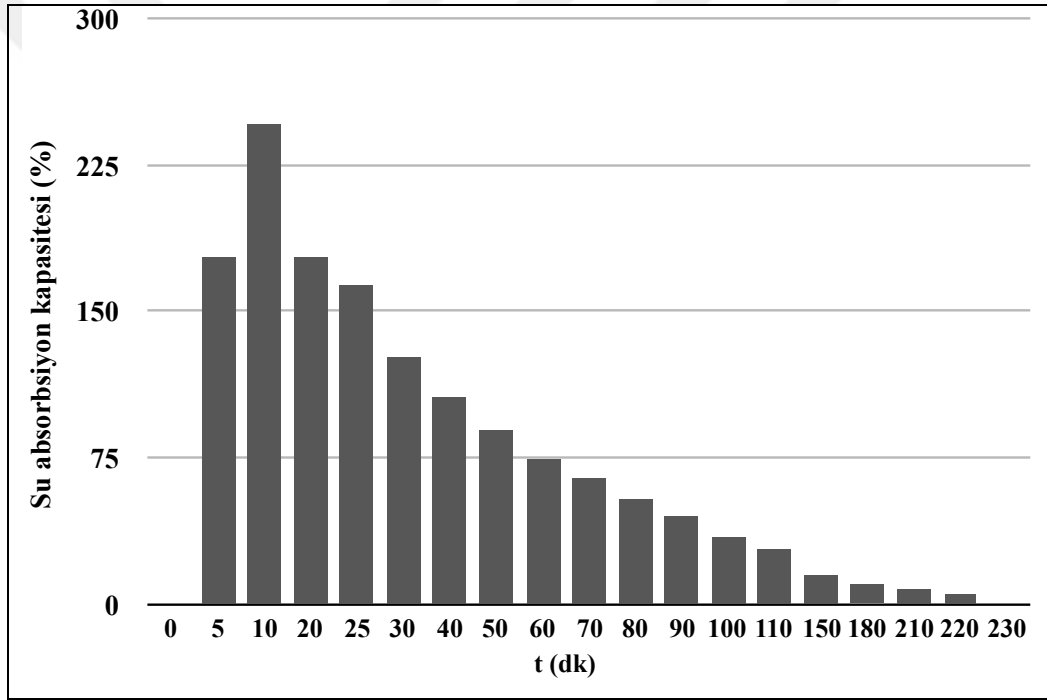


Şekil 5.44: GE-BTESO-2 polimerinin şişme grafiği.

GE-BTESO-2 polimer sorbentine ait şişme değerleri DCM için %1333, THF için %816, benzen için %794, aseton için %542, etil asetat için %530, toluen için %526, etilbenzen için %400, propanol için %380, etanol için %375, ksilen için %359, tert-bütül metil eter için %165 ve sikloheksan için %136 olarak tespit edildi (Şekil 5.44).

5.4.7. GE-BTESO-2 Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri

GE-BTESO-2 sorbentinin hidrofilik birimlerine sahip olması sayesinde suyu absorblayabilmektedir. Elde edilen polimer sorbentin suya ilgisini incelemek amacıyla suda kinetik çalışmaları yapıldı (Şekil 5.45).



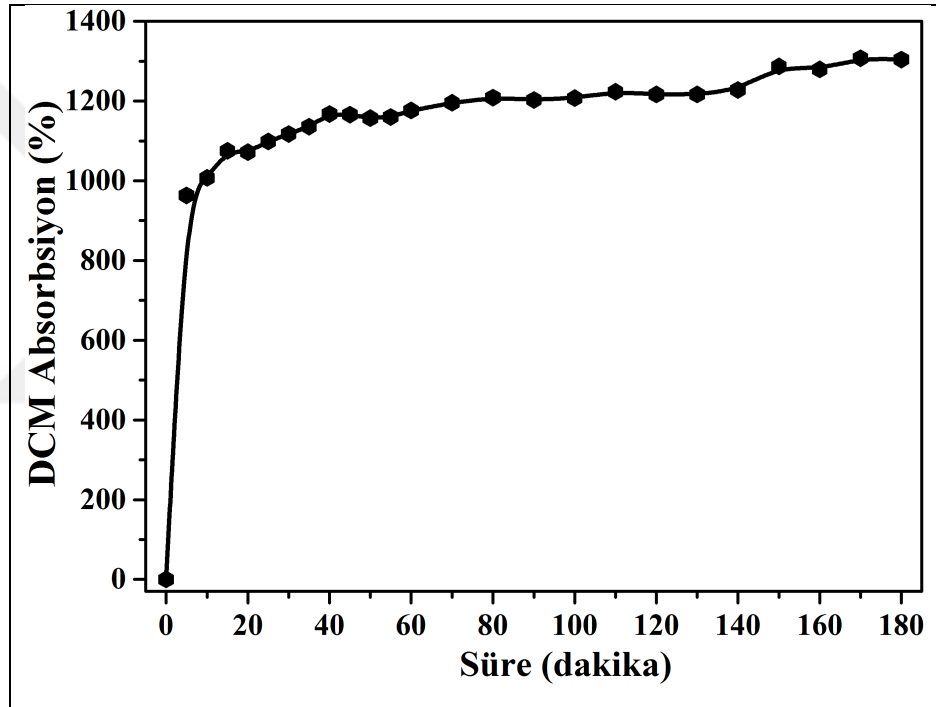
Şekil 5.45: GE-BTESO-2 polimerinin suda şişme davranışı

Polimer sorbentine ait şişme davranışı incelendiğinde, GE-BTESO-2 polimeri 10 dakika sonunda %246 şişme değerine ulaşarak maksimum kapasitesine ulaştığı tespit edildi. 10 dakikadan sonra polimer sorbenti bozunmaya başlamış ve yaklaşık 230 dakika sonunda suda tamamiyle çözündüğü tespit edildi. Bu durumun ana sebebi, ağ yapıda yer alan çözünebilir PEG birimlerinden kaynaklanmaktadır. GE-BTESO-2 polimer sorbentinin sentezi için hidroforik çapraz bağlayıcı mol oranının 2 kat kullanılması sebebiyle suda şişme kapasitesi GE-ICS polimerine göre daha düşüktür.

Şekil 5.45’de GE-BTESO-2 polimer sorbentine ait suda şişme ve bozunma özellikleri yer almaktadır.

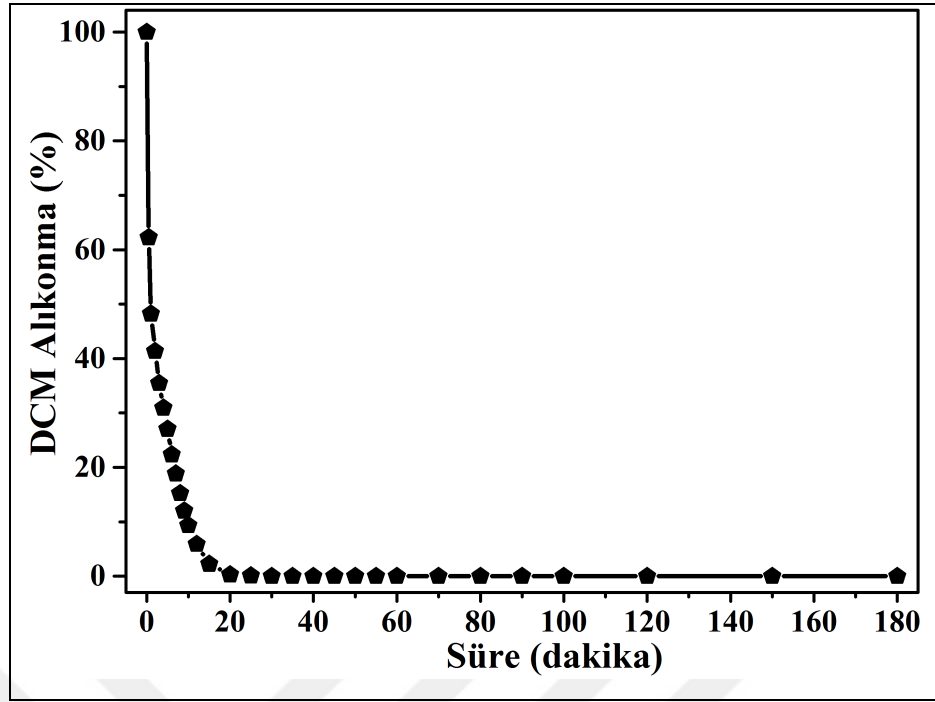
5.4.8. GE-BTESO-2 Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği

GE-BTESO-2 polimerine ait absorpsiyon grafiği Şekil 5.46’da yer almaktadır. Kinetik çalışmaları, en çok absorblanan solvent olan DCM ile gerçekleştirildi. İlk 30 dakikalık süre içerisinde polimer sorbentin maksimum absorpsiyon kapasitesinin %80’ine ulaştığı ve 180 dakika sonunda maksimum kapasitesine hemen hemen ulaştığı görülmektedir.



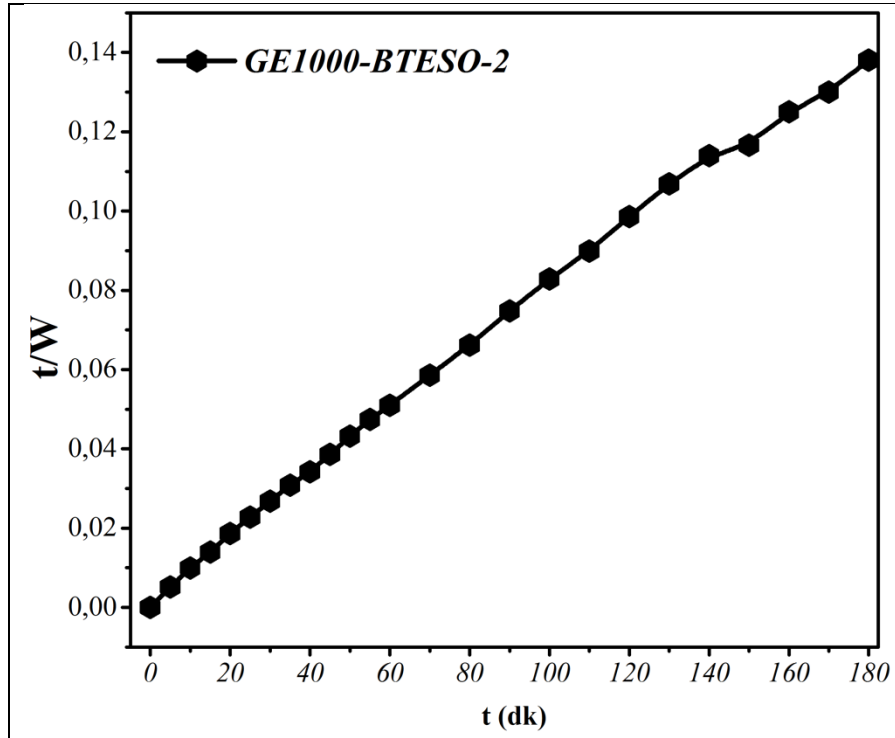
Şekil 5.46: GE-BTESO-2 polimerinin absorpsiyon kinetiği.

Polimere ait desorpsiyon grafiği Şekil 5.47’de yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, GE-BTESO-2 polimerinin ilk 10 dakika içerisinde absorbladığı solventin %50’sini bıraktığı ve 20 dakika içerisinde absorblanan tüm solventin desorbe olduğu görülmektedir. Yüksek absorpsiyon hızı ve absorblanan solventin sıkma, ısıtma, yakma gibi herhangi dış müdahale olmadan kısa sürede geri salınımının hızlı olması, polimer sorbentlerin, ani organik solvent kirliliği yayılmalarında ideal bir malzeme olarak kullanılabileceğinin göstergesidir.



Şekil 5.47: GE-BTESO-2 polimerinin desorpsiyon kinetiği.

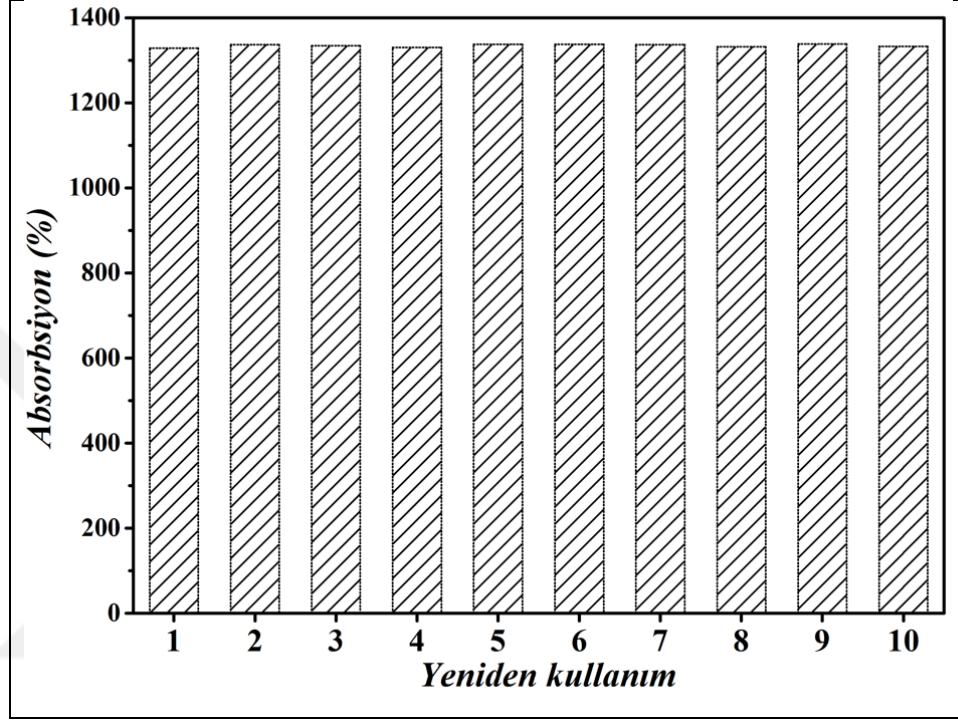
Şekil 5.48’de GE-BTESO-2 polimerine ait; zamana (t) karşı t/W grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; sentezlenen polimer sorbentin şişmesinin ikinci mertebeden kinetik izlediği doğrulanmaktadır.



Şekil 5.48: GE-BTESO-2 polimerinin zamana karşı t/W grafiği.

5.4.9. GE-BTESO-2 Sorbentinin Yeniden Kullanım Özellikleri

GE-BTESO-2 polimerinin DCM içerisindeki yeniden kullanım özelliği Şekil 5.49'da yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, elde edilen polimer sorbentin herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar kullanılabilceği görülmektedir.

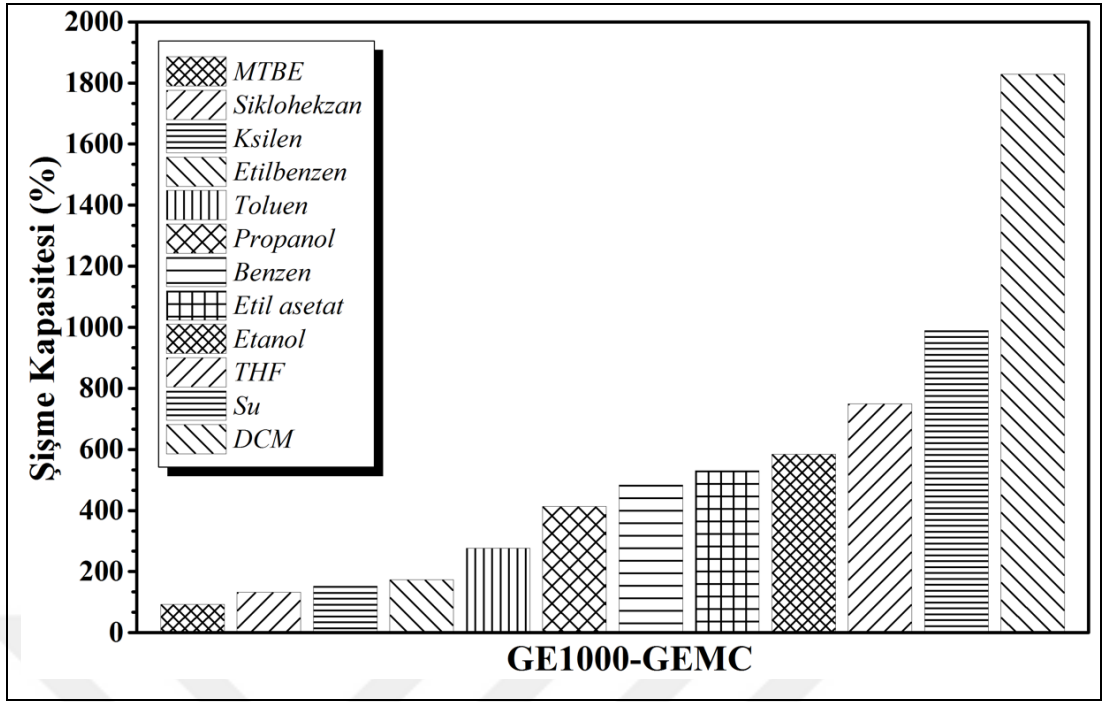


Şekil 5.49: GE-BTESO-2 polimerinin yeniden kullanım grafiği.

5.4.10. GE-GEMC Sorbentinin Absorbsiyon Özellikleri

GE'nin TEPI ile fonksiyonlandırılması ve sonrasında GE ile reaksiyonu sonucu ile 2 aşamada elde edilen GE-GEMC sorbentinin farklı kimyasal özelliklere sahip sıvıları absorblama kapasiteleri Şekil 5.50'de yer almaktadır.

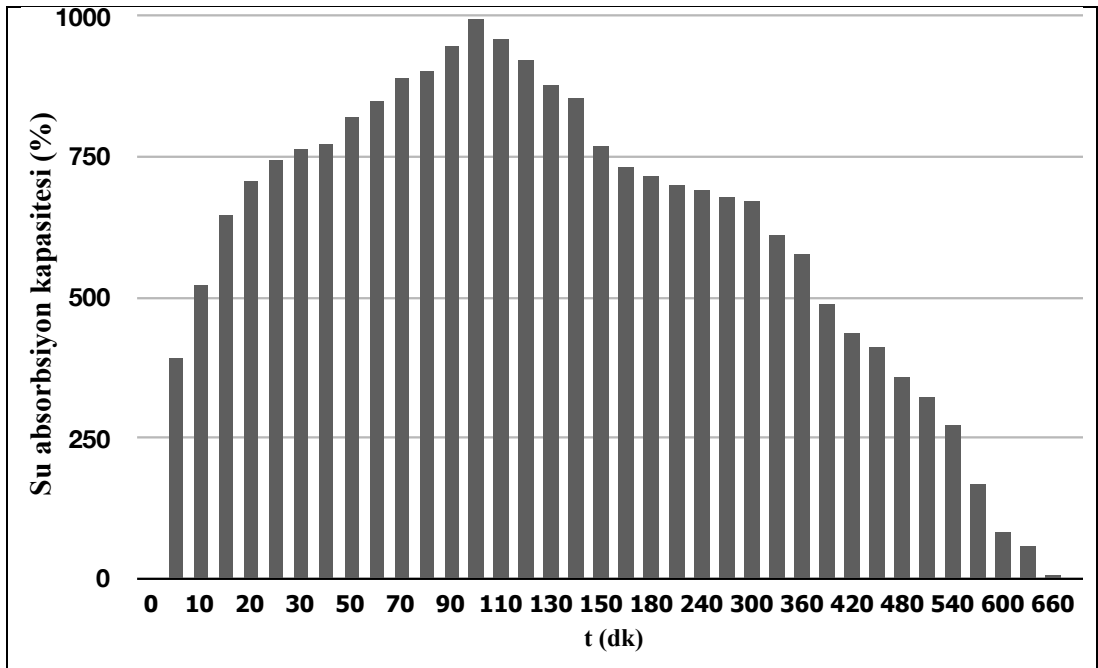
GE-GEMC sorbenti kullanılan sıvılara karşı yüksek ilgisi olduğu bulundu. Elde edilen polimer sorbentin şişme kapasiteleri DCM'de %1829, suda %994, THF'de %749, etanolde %584, etil asetatda %531, benzende %484, 2-propanolde %414, toluende %276, etilbenzende %173, ksilende %152, MTBE'de 133% ve sikloheksanda %93 olarak bulundu.



Şekil 5.50: GE-GEMC polimerinin şişme grafiği.

5.4.11. GE-GEMC Sorbentinin Suda Şişme Özellikleri

GE-GEMC polimer sorbentine ait suda şişme kinetiği Şekil 5.51’de yer almaktadır.



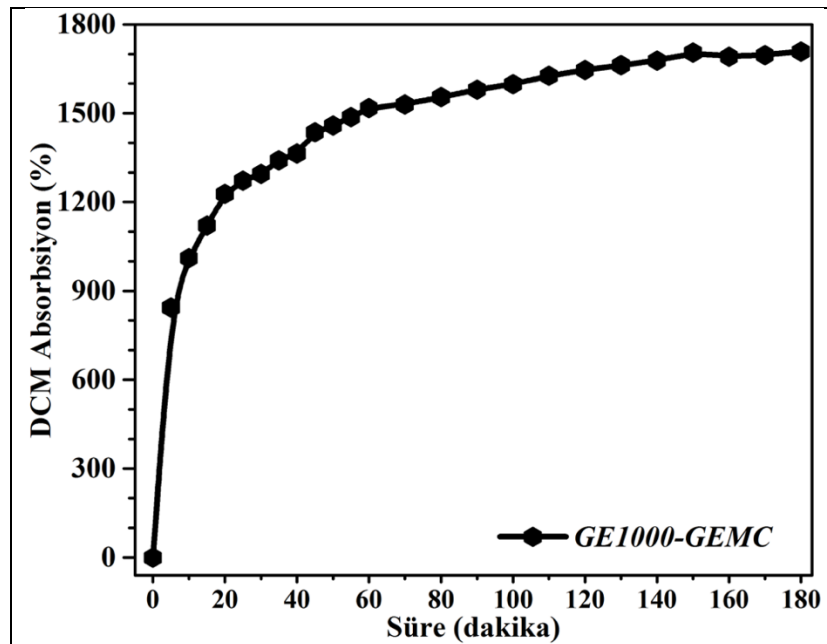
Şekil 5.51: GE-GEMC polimerinin suda şişme davranışı.

GE-GEMC polimer sorbentinde hem GE hem de GEMC’de yer alan hidrofilik PEG birimleri sayesinde suyu absorblayabilme kabiliyetine sahiptir.

Polimere ait suda şişme grafiği incelendiğinde, iki saat sonunda GE-GEMC polimer sorbenti %994 şişme değerine ulaşarak maksimum kapasitesine ulaştığı tespit edildi. 120 dakikadan sonra polimer sorbenti suda yavaş bir şekilde bozunmaya başladığı tespit edildi. Polimer sorbentin 660 dakika sonunda tamamen çözündüğü görülmektedir. GE-GEMC polimer sorbentinin hidrofilik karakter oranının artması ile hem suda şişme kapasitesi artmış hem de bozunma hızı daha yavaş gerçekleştiği tespit edildi.

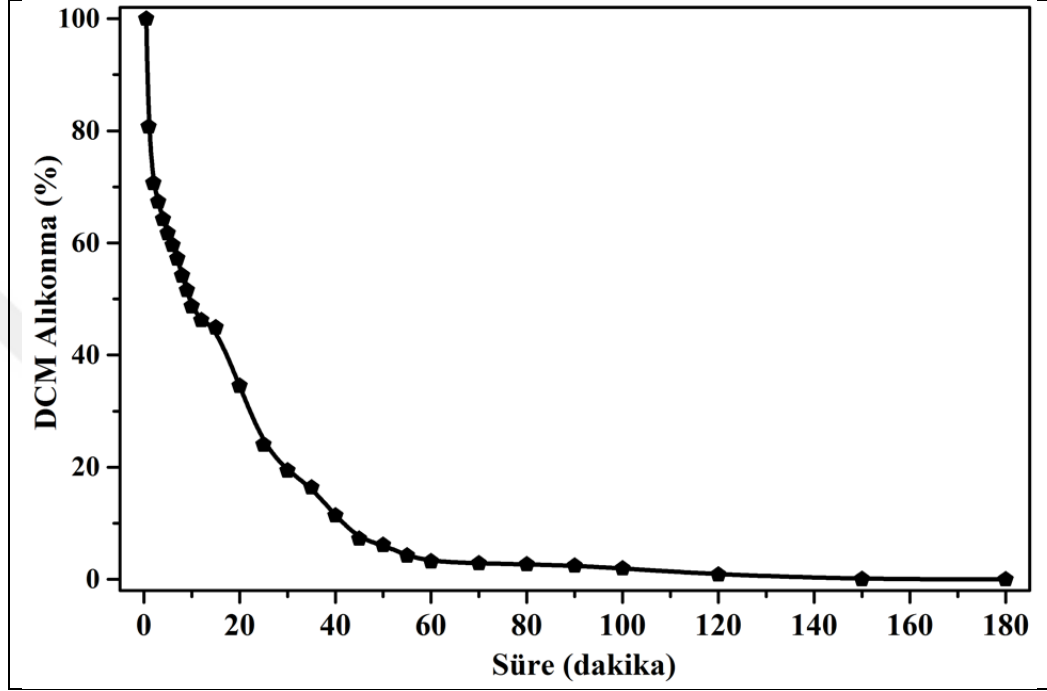
5.4.12. GE-GEMC Sorbentinin Absorbsiyon-Desorpsiyon Kinetiği

Farklı solventlerdeki şişme kapasitesi belirlenen GE-GEMC polimerinin solventi ne kadarlık bir süre içerisinde maksimum kapasitesine ulaşması ve absorbladığı solventi geri bırakmasının araştırılması amacıyla, absorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmaları yapıldı. Polimer sorbentin absorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmaları DCM kullanarak ve oda şartlarında gerçekleştirildi. Desorpsiyon kinetiği çalışmaları maksimum kapasitesine ulaşan polimer sorbentin ısıtma, sıkma gibi herhangi bir dış müdahale olmadan absorbladığı sıvıyı geri bırakma davranışı incelenerek belirlendi.



Şekil 5.52: GE-GEMC polimerinin absorpsiyon kinetik grafiği.

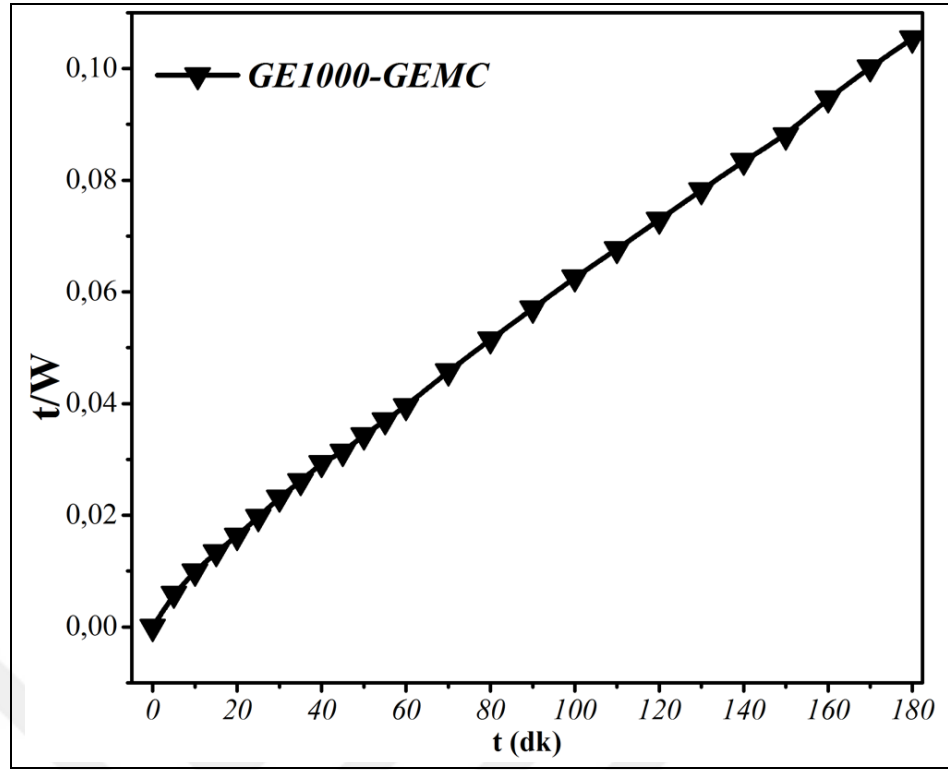
GE-GEMC polimer sorbentinin absorpsiyon kinetik grafiği Şekil 5.52’de yer almaktadır. Grafiğe göre, sadece 30 dakika içerisinde polimer sorbentin maksimum kapasitesinin %71’e ulaştığı görölmektedir. 180 dakikanın sonunda maksimum kapasitesinin %93’üne ulaşan polimer sorbentin, hızlı bir şekilde sıvıyı absorbladığı görölmektedir.



Şekil 5.53: GE-GEMC polimerinin desorpsiyon kinetik grafiği.

Şekil 5.53’da polimere ait desorpsiyon grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, absorblanan solventin kısa sürede desorbe olduğu ve 60 dakika sonunda solventin %95’ini bıraktığı görölmektedir. GE-GEMC polimer sorbentinin diğer seride yer alan polimerler ile kıyaslandığında, desorpsiyon hızının daha düşük olduğu görölmektedir. Bu iki şekilde açıklanabilir, birincisi GE-GEMC polimer sorbentinin sentezi için kullanılan monomerlerin zincir uzunluklarının yüksek olması nedeniyle karmaşık ağ yapısına sahip olduğu ve bu sebeple solventin desorbe olmasının zorlaştığı tahmin edilmektedir. Diğer bir sebep ise, polimerin yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için absorblanan solventi daha uzun sürede bıraktığı düşünölmektedir.

Polimer sorbentin desorpsiyonu için herhangi bir dış etkiye ihtiyaç duymaması ve absorblanan tüm solventin geri bırakılması, sentezlenen polimerik malzemelerin absorbent olarak kullanımı için avantaj oluşturmaktadır.



Şekil 5.54: GE-GEMC polimerinin zamana karşı t/W grafiği.

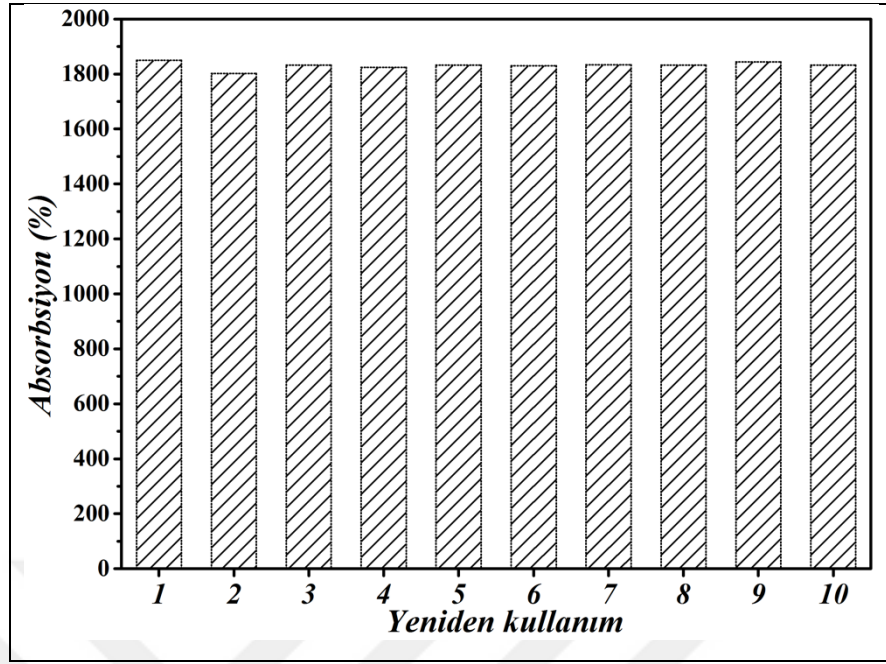
Şekil 5.54’de GE-GEMC polimerine ait; zamana (t) karşı t/W grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; sentezlenen polimer sorbentin şişmesinin ikinci mertebeden kinetik izlediğini doğrulanmaktadır.

5.4.13. GE-GEMC Sorbentinin Yeniden Kullanım Özellikleri

GE-GEMC polimer sorbentine ait yeniden kullanım grafiği Şekil 5.51’de yer almaktadır. Grafiğe göre, elde edilen polimer sorbentin herhangi bir kapasite kaybına uğramadan DCM’yi absorbladığı ve en az 10 defa kullanılabileceği görülmektedir.

Yeniden kullanım testlerinde polimer sorbentin ağ yapısını oluşturan ürethan bağları farklı kimyasal özelliklere sahip organik solventler ile temas ettirilmiştir. Yeniden kullanım sonuçları incelendiğinde, polimer sorbentinde yer alan ürethan bağlarında herhangi bir parçalanma veya bozulma gerçekleşmediği gözlemlenebilmektedir.

Polimere ait şişme testleri, absorpsiyon-desorpsiyon kinetiği ve yeniden kullanım özellikleri incelendiğinde yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip polimer sorbentlerin elde edilmesi, bu tür reaksiyonlar ile elde edilecek malzemelerin sorbent uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.55: GE-GEMC polimerinin yeniden kullanım grafiği.

6. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, hidroksil kaynağı olan makromolekülün farklı moleküler mimaride ve kendi içlerinde farklı molekül ağırlıklarında kullanılmasıyla, ayrıca kullanılacak silan kaynağı monomerin de farklı; -lineer alkil köprülü ve heterosiklik

köprülü- yapıda olmasıyla iki farklı seri amfifilik polimerik jeller sentezlendi. Sentezlenen amfifilik polimer sorbentlerin yapısal karakterizasyonu; FTIR, katı hal ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ile termal davranışları TGA ve morfolojik karakterizasyonu SEM teknikleri kullanılarak tespit edildi. Amfifilik jellerin oluşma reaksiyonu; lineer veya çok kollu- yıldız PEG esaslı polimerlerin hidroksil fonksiyonları ile çok fonksiyonlu organosilan türevi monomerlerin (alkil köprülü altı fonksiyonlu ve heterosiklik köprülü dokuz fonksiyonlu), etoksi/metoksisilan grupları arasında tek adımda, temiz bir şekilde, solventsiz ortamda, hiçbir katalizör, reaktant vb. ilave maliyet arttırıcı maddeler kullanılmaksızın gerçekleşmektedir. Ayrıca amfifilik jellerin sentezinin solventsiz ortamda elde edilmesi hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıya sahip iki malzemeye uygun çözücü arama problemini ortadan kaldırmaktadır.

İlk seride, farklı moleküler ağırlıklara sahip dört kollu pentaeritritol etoksilat ile çok fonksiyonlu alkil köprülü organosilan monomeri (1,8-bis(trietoksisilil) argon atmosferi altında reaksiyona sokularak bir seri amfifilik polimer sentezlendi. Yıldız PEG ve makromonomerin şişme kapasitesi üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla, iki model polimer sentezlenerek makromonomer kullanımının etkileri araştırıldı.

İkinci seride, 3- kollu star PEG makromonomerinin (gliserol etoksilat) ve farklı organosilan çapraz bağlayıcıları ile reaksiyona sokulmak suretiyle amfifilik karakterli polimer sorbentler sentezlendi. Gliserol etoksilat; 9 metoksisilan grubuna sahip heterosiklik köprülü ICS ve alkil köprülü BTESO organosilan çapraz bağlayıcısı ile reaksiyona sokularak iki farklı polimer sorbent elde edildi. Ek olarak, GE'nin TEPI ile üretilen reaksiyonu ile 9 etoksisilan fonksiyonel grubuna sahip GEMC makro çapraz bağlayıcısı sentezlendi ve GE ile reaksiyona sokularak GE-GEMC amfifilik karakterli polimer sorbenti sentezlendi.

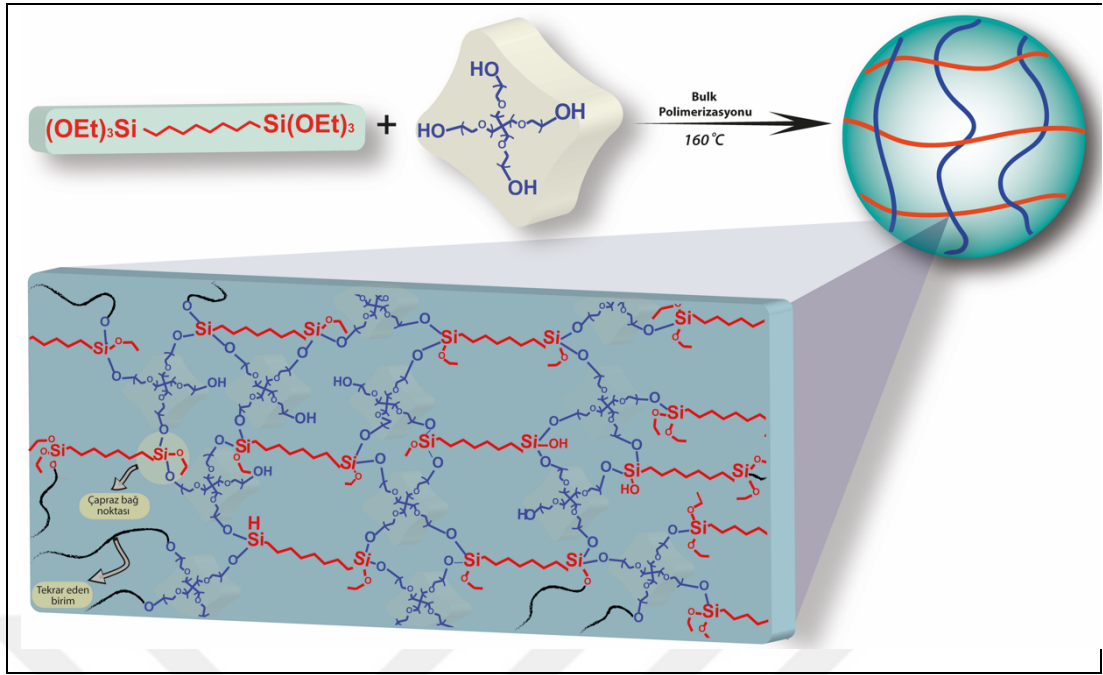
Çapraz bağlanma sonucunda oluşan amfifilik jeller; su ve organik solventlerde (DCM, THF, benzen, toluen vb.) çözünme göstermezken, gözenekli ağ yapısı sayesinde onları absorblayarak şişebilme becerisine sahiptirler. Kullanılan PEG'in farklı moleküler mimaride olması; elde edilen amfifilik jellerin hem gözenek boyutlarında hem de çapraz bağlanma oranlarında farklılık yarattığı tespit edildi. Aynı molekül ağırlığında olsa bile kullanılan monomerin doğrusal ya da yıldız şeklinde olması ulaşılabilir fonksiyonel grupların yeri ve konumunda da değişim yaratmıştır. Bunlara ilaveten kullanılan monomerlerin oranları da elde edilecek jellerin solventle etkileşim özelliklerinde önemli değişimlere neden olmaktadır.

Bu nedenle amaçlarımızdan biri de bu çok parametrelili sistemde hem hidrojel fonksiyonlitesi olarak hem de organojel uygulamaları olarak sentezlenecek olan

jellerde optimum koşulların belirlenmesidir. Ayrıca kullanılacak olan çok kollu yıldız benzeri makromonomerlerin kol sayısındaki değişim, kolların uzunluğu, ulaşılabilir fonksiyonel grup sayısındaki değişim gibi parametreler de elde edilen amfifilik polimer jelin olası bütün özelliklerinde değişime sebep olmaktadır. Hidrofilik özelliğe sahip hidroksil fonksiyonlu yıldız PEG polimerlerinin ağ yapıya girmesi ile yapı hidrofilik özellik kazanırken aynı zamanda da esnek polimer zincirlerine sahip olacaktır. Ayrıca ağ yapıya giren çok kollu PEG'lerin dallarının uzunluğunun değişimi ve dallanma sayısının değişimi sayesinde çapraz bağlı polimerlerin gözenek hacimlerinin artması sağlanarak su ve organik solventlerin difüzlenebileceği daha büyük alanların oluşturulması amaçlandı. PEG polimerlerinin biyouyumlu doğal yapısı sayesinde sentezlenecek jeller de çevre dostu bir materyal olarak hazırlanabilecektir. Buna ilaveten ikinci monomer olarak kullanılan silan kaynaklı monomerlerin de değişimi; alkil ve heterosiklik olarak sentezlenecek olan polimerlerin yine bütün özelliklerine, çapraz bağlanma yoğunluklarına ve solventle olan etkileşimlerine katkıda bulunacaktır.

6.1. PE Esaslı Amfifilik Sorbentler

PE polimer sorbentlerinin genel reaksiyon oluşumu Şekil 6.1'de yer almaktadır. Düşük moleküler ağırlığına sahip 2 hidroksil fonksiyonel gruba sahip etilen glikol ve 4 fonksiyonel gruba sahip pentaeritritol monomerleri ile elde edilen EG-BTESO ve Pentaeritritol-BTESO, yüksek moleküler ağırlığına sahip makromonomer kullanımının şişme kapasitesine etkisini incelemek amacıyla model sorbentler olarak sentezlendi. Yüksek moleküler ağırlığın etkisini incelemek amacıyla 4 fonksiyonel gruba sahip Pentaeritritol etoksilat makromonomeri, alkil köprülü organosilan çapraz bağlayıcısı olan 1,8 Bis(trietoksisilil) oktan monomeri ile reaksiyona sokulmuştur. Bu amaçla hem makromonomer kullanımının hem de hidroksil fonksiyonel gruba sahip monomerinin reaksiyona giren çapraz bağ sayısının şişme davranışına etkileri sistematik bir şekilde incelendi.



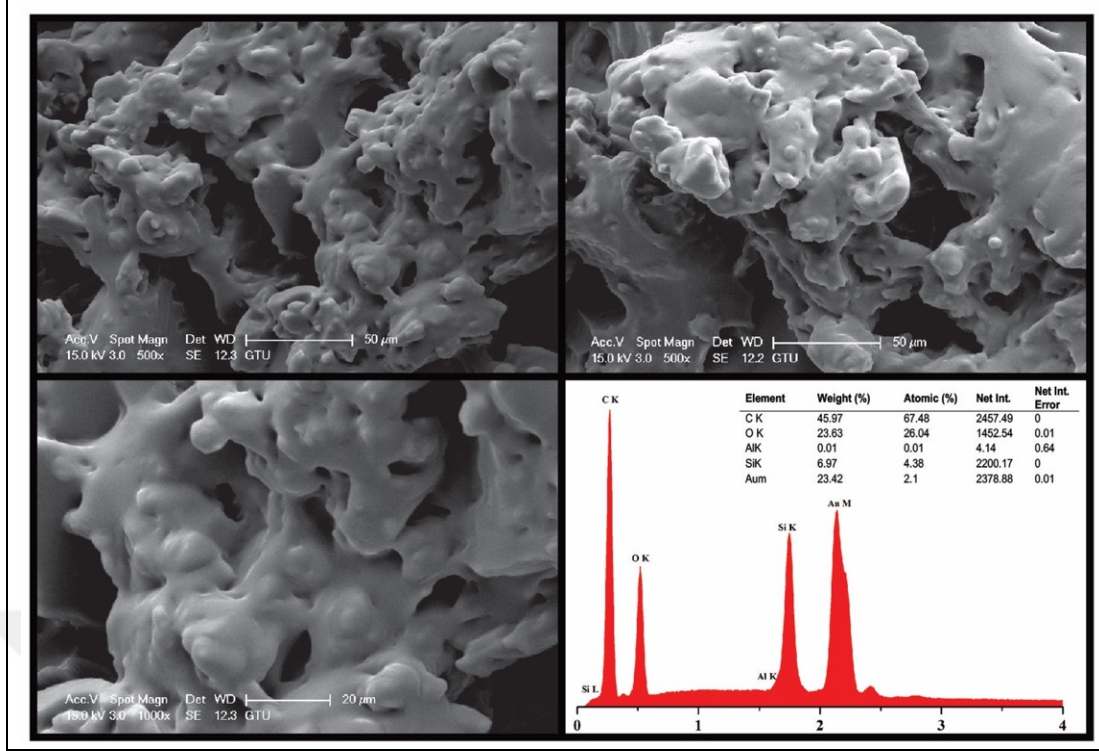
Şekil 6.1: PE esaslı sorbentlerin oluşumu.

Kullanılan monomer miktarları, reaksiyon koşulları ve reaksiyon şartları Tablo 6.1’de yer almaktadır. Polimer sorbentlerin reaksiyon kullanılan hidroksil fonksiyonel grubun çapraz bağ sayısı ve moleküler ağırlığına bağlı olarak 4 saat ile 4 gün arasında değişmektedir. Polimerler sorbentlerin ekstraksiyonu sonucu çözünür fraksiyonları %7.5 ile %18.7 arasında değişmektedir.

Tablo 6.1: PE serisine ait polimerlerin reaksiyon koşulları.

Sorbent	Kullanılan		Süre	ÇF (%)	Ürün (g)
	$n(EG)$	Çapraz bağlayıcı			
<i>EG-BTESO</i>	0.56	1.32 g	1 gün	7.5	0.63
<i>PE-BTESO</i>	0.87	1.87 g	4 saat	9.1	0.93
<i>P270-BTESO</i>	0.57	0.62 g	1 gün	18.7	0.71
<i>P797-BTESO</i>	0.56	0.2 g	4 gün	18.1	0.5

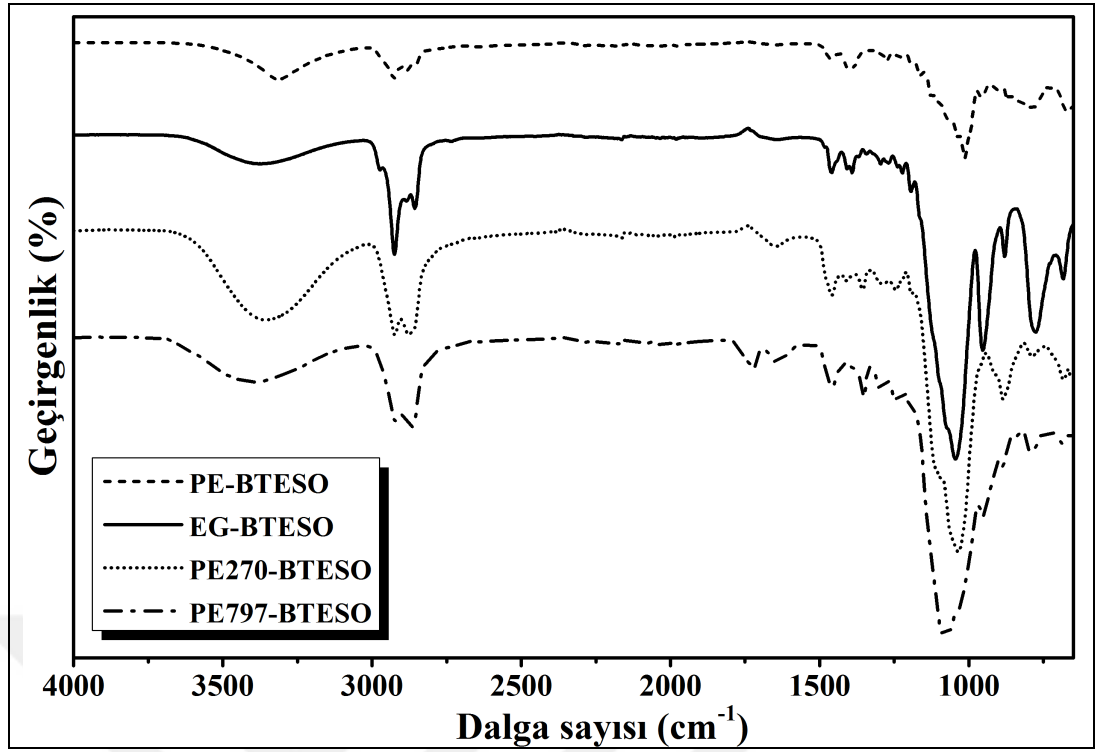
Sentezlenen polimerin yapısal, termal ve morfolojik özellikleri; FTIR, TGA, ^{13}C ve ^{29}Si CPMAS NMR ve SEM gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edildi.



Şekil 6.2: PE797-BTESO polimerine ait SEM görüntüsü.

Şekil 6.2’de PE serisine ait (PE797-BTESO örnek numune seçildi) SEM görüntüleri ve EDS sonuçları yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, PE esaslı polimer sorbentlerin farklı boyutlarda por yapılarının net olarak görüldüğü tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde net olarak görüldüğü üzere, polimer sorbentlerin farklı boyutlardaki gözeneklere sahip olması sayesinde, farklı kimyasal özelliklere sahip çözücüler bu gözeneklere difüzlenererek ağ yapının şişerek büyümesine yol açmaktadır. Polimer sorbentlerin yüksek ağ yapıya sahip olması sayesinde, solvent molekülleri ağ yapı içerisine hızlı bir şekilde girerek hapsolmakta ve polimer sorbent çözünmez özellik gösterirken bu sıvıları absorblamaktadır.

Polimere ait EDS sonuçlarına göre, yapıda Si, O, C elementlerinin yer aldığı tespit edilerek ve polimer yapısında kütlece sırasıyla %6.97, %45.97 ve %23.63 olarak bulundu. Elde edilen EDS sonuçlarına göre organosilan gruplarının başarıyla reaksiyona girerek çapraz bağlı yapı oluşturduğu görülmektedir.

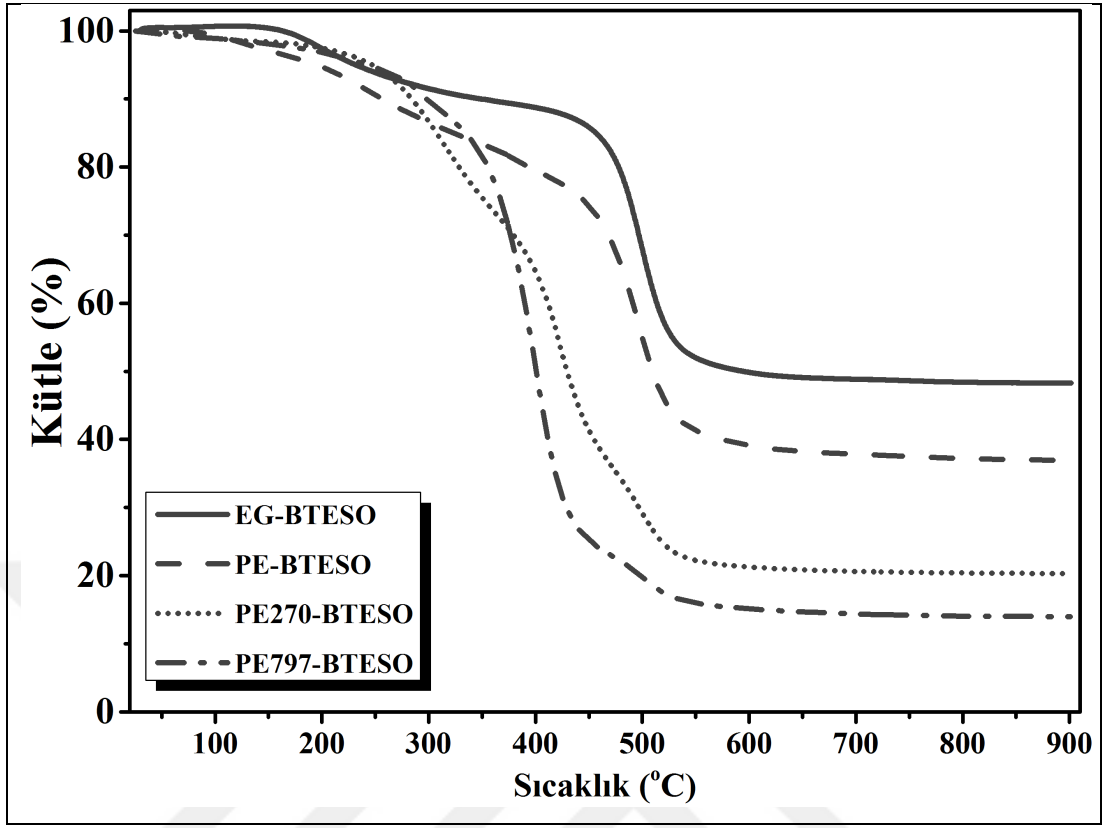


Şekil 6.3: PE esaslı sorbentlerin FTIR spektrumu.

Şekil 6.3’de sentezlenen polimer sorbentlere ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; 3200-3600 cm^{-1} -OH geçiş pikleri, 2800-2950 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmeleri, 1000-1050 cm^{-1} arasında Si-O-H, 800-815 cm^{-1} arasında Si-O-CH gerilmeleri gözlenmektedir. Hidroksil grupları, reaksiyona girmeyen star PEG makromonomerlerinin reaksiyona girmeyen fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Si-O-CH gruplarının varlığı hedeflenen polimer sorbentlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, star tip PEG makromonomerleri ile BTESO’nun yığın polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimer ağ yapıların başarıyla sentezlenebildiğini göstermektedir.

Şekil 6.4’de polimer sorbentlerin sıcaklığa karşı kütle kaybını incelenmesi termal gravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirildi. Termal özelliklerinin incelenmesi çalışmaları, 25 ile 900 $^{\circ}\text{C}$ arasında, dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ artışlarla, argon atmsferi altında gerçekleştirildi.

Polimerlerin termal davranışları incelendiğinde 100 $^{\circ}\text{C}$ sonunda yaklaşık %2-5 arası bir kütle kaybı yaşandığı, bunun sebebinin ise, hidrofilik PEG birimlerine sahip ağ yapının su ve neme karşı hassasiyetinden kaynaklanmaktadır. En az hidrofilik karaktere karaktere sahip EG-BTESO polimer sorbentinin, 100 $^{\circ}\text{C}$ sonunda en az kütle kaybına sahip polimer sorbent olduğu tespit edildi.



Şekil 6.4: PE esaslı sorbentlerin TGA termogramı

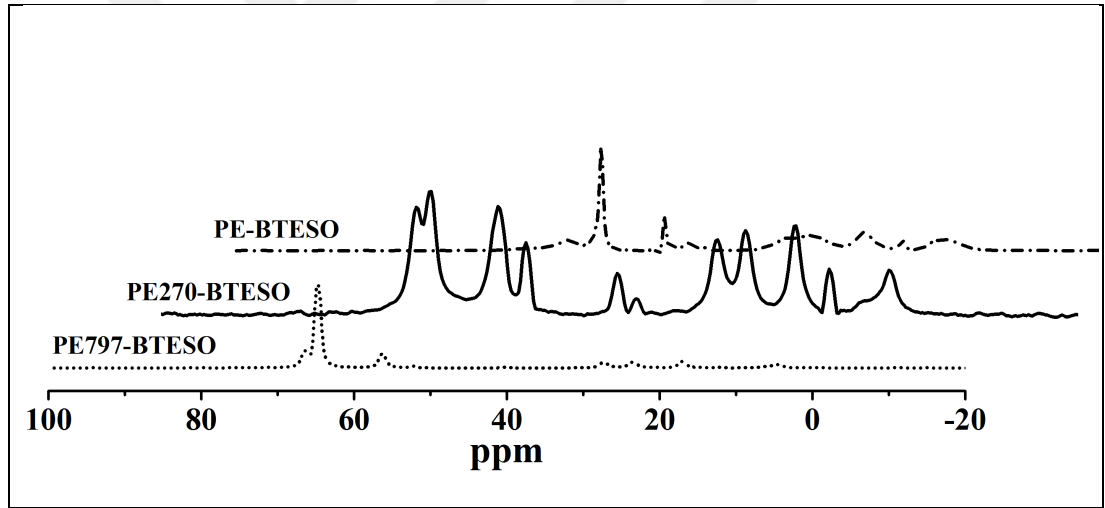
Şekil 6.4 incelendiğinde, sentezlenen polimerlerin termal stabilitelerinin yüksek olduğu görülmektedir. Polimerlerin 400 °C’ de bozunma miktarlarına göre sıralaması; PE797-BTESO> PE270-BTESO> PE-BTESO> EG-BTESO ve miktarı sırasıyla %49.7, %35.4, %20.5 ve %11.3 şeklindedir.

Tablo 6.2: PE esaslı sorbentlerin termal davranışları.

Sorbent	Farklı Sıcaklıklardaki Kütle Kaybı (%)					Silikon Miktarı (%)
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	
EG-BTESO	9.0	11.3	32.0	50.2	51.2	48.3
PE-BTESO	13.5	20.5	45.0	60.9	62.2	36.9
PE270-BTESO	13.4	35.4	70.9	79.8	80	20.3
PE797-BTESO	10.4	49.7	80.3	84.9	85.7	14.0

Elde edilen polimerlerin farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı ve % silikon miktarı tabloda verilmektedir (Tablo 6.2). Sonuçlar incelendiğinde 900 °C sonunda kalan % silikon miktarı sıralaması EG-BTESO>PE-BTESO>PE270-BTESO> PE797-BTESO olarak bulundu. Bunun sebebi, EG-BTESO polimer sorbentinde kullanılan BTESO miktarının en fazla, PE797-BTESO polimer sorbentinde kullanılan miktarın en az olmasından kaynaklanmaktadır.

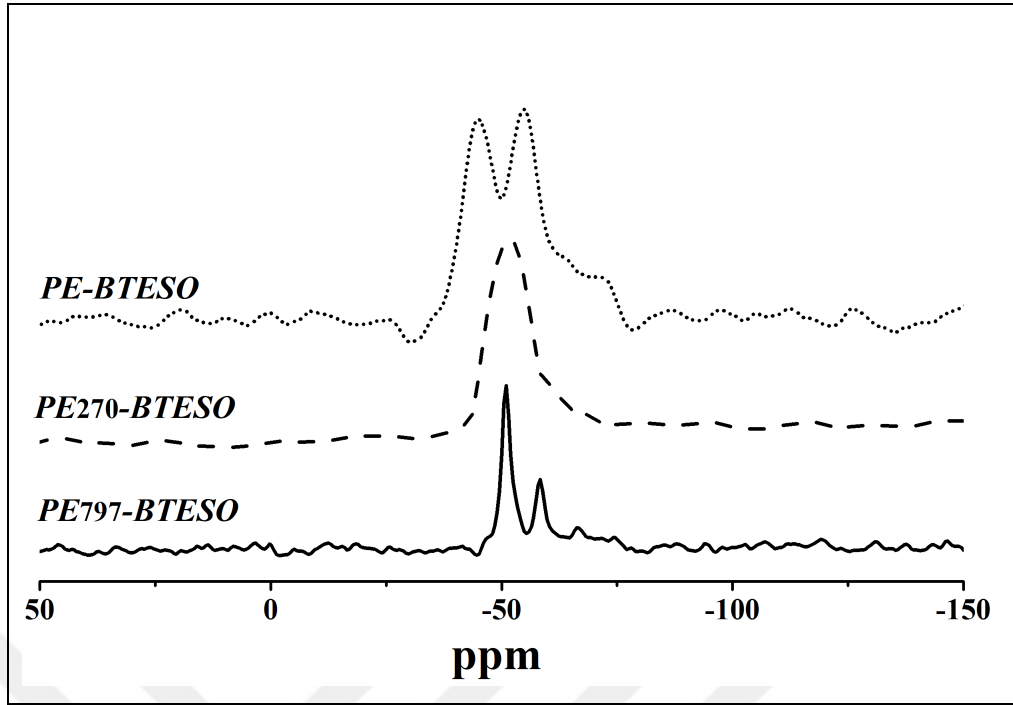
Polimer sorbentin sentezi için 1 mol BTESO için hidroksil kaynağının moleküler ağırlığından dolayı, en az EG en fazla ise PE797 kullanılmaktadır. Bu sebeple, PE797-BTESO polimer sorbentinde %Si miktarı %14, PE270-BTESO için %20.3, PE-BTESO için %36.9 ve EG-BTESO için %48.3 olarak bulundu. Polimer sorbentlerin 100 °C'ye kadar kısmen kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bunun başlıca sebebi, polimer sorbentlerin hidrofilik özelliğe sahip PEG grupları içermesinden dolayı, atmosferde yer alan nemi absorblamasıdır.



Şekil 6.5: PE esaslı sorbentlere ait ¹³C CPMAS NMR spektrumu.

Şekil 6.5’de amfifilik polimerik sorbentlere ait ¹³C CPMAS NMR spektrumu yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde; 60-70 ppm arasında pentaeritritol etoksilat makromonomerine ait C-O-CH₂-CH₂-OH 56-60 ppm arasında Si-O-C, 20-30 ppm arasında Si-CH₂-CH₂-CH₂- ve Si-O-CH₂-CH₂-CH₂, 5-15 ppm arasında Si-O-CH₂-CH₂’e ait pikler gözlenmektedir.

Sentezlenen polimer sorbentlerin NMR sonuçlarına göre, yapıda yer alan Si-O-C’ye ait piklerin yer alması, hedeflenen polimerik ağ yapının başarıyla sentezlendiğini gösteren bir başka yöntemdir.



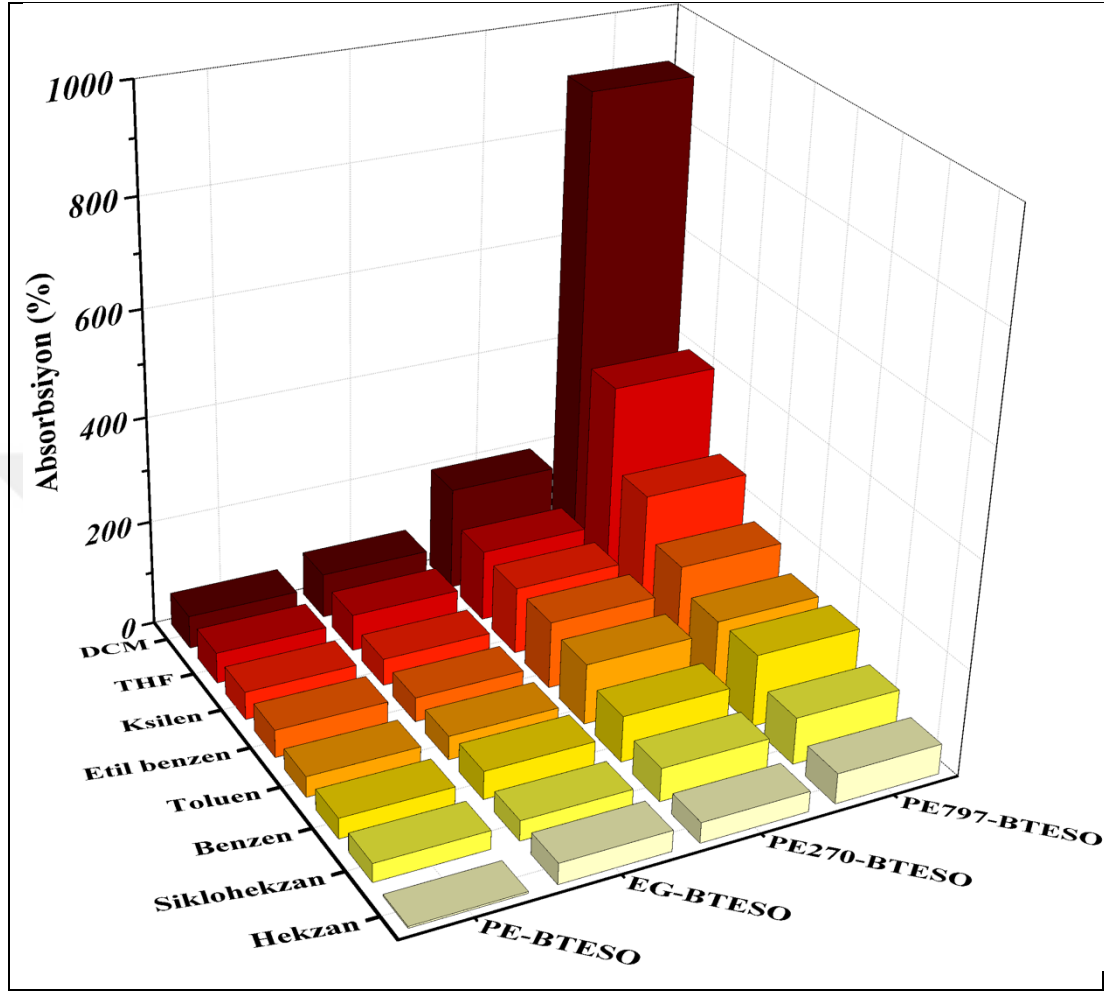
Şekil 6.6: PE esaslı sorbentlere ait ^{29}Si CPMAS NMR spektrumu.

Sentezlenen polimerlerin ^{29}Si CPMAS NMR spektrumları Şekil 6.6'da yer almaktadır. Polimerin NMR spektrumları incelendiğinde, yaklaşık -65 ile -70 ppm arasında CH-O-Si, -50 ile -55 ppm arasında Si-OH grubu gözlenmektedir.

PE esaslı sorbentlerin organik solventlerdeki şişme sonuçları Şekil 6.7'de yer almaktadır. PE serisinin organik solventlerdeki şişme özelliklerinin incelenmesi için DCM, THF, benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, hekzan ve siklohekzan olmak üzere 7 farklı organik solvent kullanıldı.

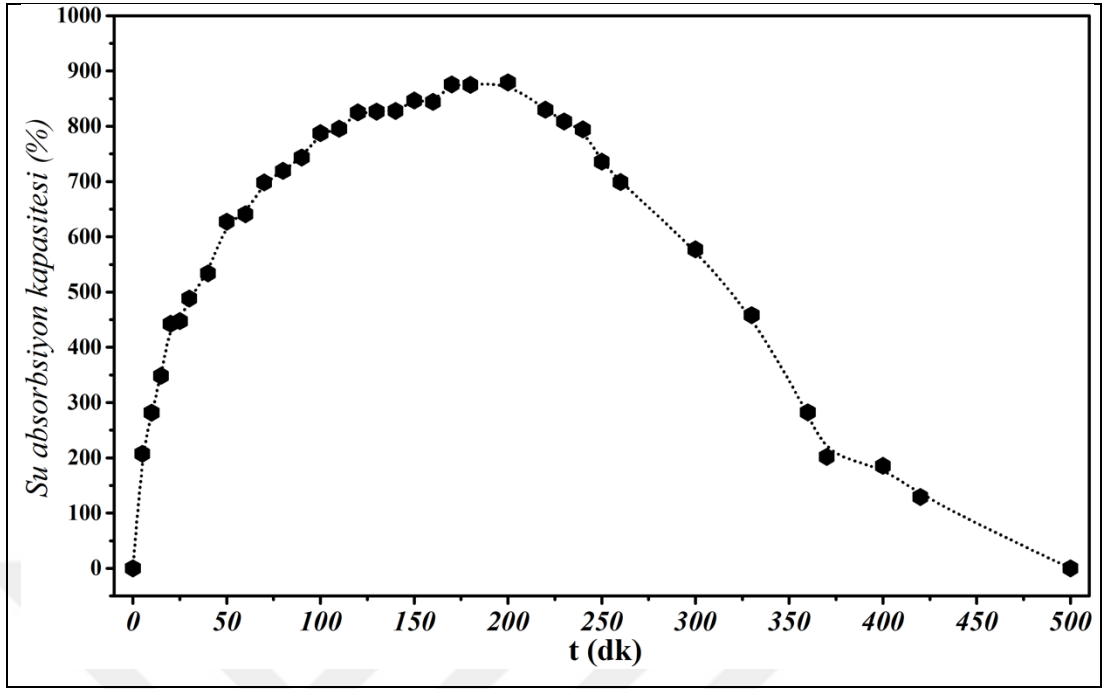
Şekil 6.7'de amfifilik polimerik jellere ait toplu şişme grafiği incelendiğinde; PE797-BTESO polimeri tüm organik solventlerde en yüksek şişme kapasitesine sahip polimer olduğu gözlenmektedir. PE797-BTESO polimerinin organik solventlerdeki şişme kapasiteleri diklorometan için %905, THF için %402, ksilen için %250, etilbenzen için %174, toluen için %134, benzen için %137, siklohekzan için %88 ve hekzan için %57'lik bir şişme kapasitesine ulaştığı görülmektedir. PE270-BTESO polimerinin şişme kapasitesi diklorometan için %196, THF için %135, ksilen için %127, etilbenzen için %127, toluen için %114, benzen için %87, siklohekzan için %63 ve hekzan için %39 olarak bulundu. Bu sonuçlara göre, pentaeritritol etoksilat makromonomerinin molekül ağırlığının artması ile organik solvent absorpsiyon kapasitesi doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, çapraz bağlı amfifilik polimerik jellerin ağ yapılarının içindeki boşluklarla açıklanabilir. Hidroksil

fonksiyonel gruba sahip makromonomer büyüdükçe polimer ağ yapının içindeki boşluklar büyür ve bu boşluklara daha fazla solvent molekülü difüze olabilir.



Şekil 6.7: PE esaslı sorbentlerin toplu şişme grafiği.

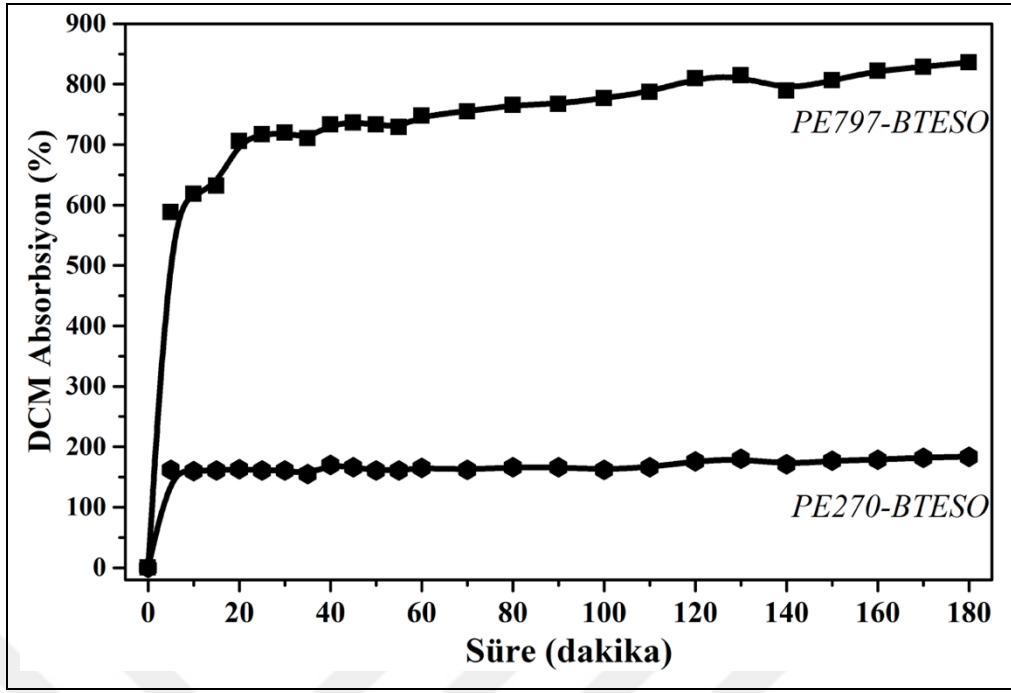
Pentaeritritol ve BTESO monomerlerinin reaksiyonu sonucu elde edilen PE-BTESO en düşük şişme kapasitesine sahiptir. Bunun sebebi ise, uzun zincirli makromolekül kullanımı yerine düşük molekül ağırlıklı monomerlerin kullanımı sonucu ağ yapıdaki boşluklar azalacaktır. Bunun sonucunda, solvent moleküllerinin difüze olması zorlaşacak ve şişme kapasitesi azalacaktır. Etilen glikol ve BTESO monomerlerinin reaksiyonu sonucu elde edilen EG-BTESO, makromonomer kullanılarak elde edilen amfifilik polimerlere göre daha düşük şişme kapasitesine sahip olmasına rağmen, PE-BTESO' den daha yüksek şişme kapasitesine sahiptir. Bunun sebebi ise, PE-BTESO' e göre daha az sayıda çapraz bağ noktasına sahiptir. PE-BTESO için 4 hidroksil gruba sahip pentaeritritol kullanılırken, EG-BTESO için 2 hidroksil fonksiyona sahip etilen glikol kullanılmıştır.



Şekil 6.8: PE esaslı sorbentlerin suda şişme davranışları

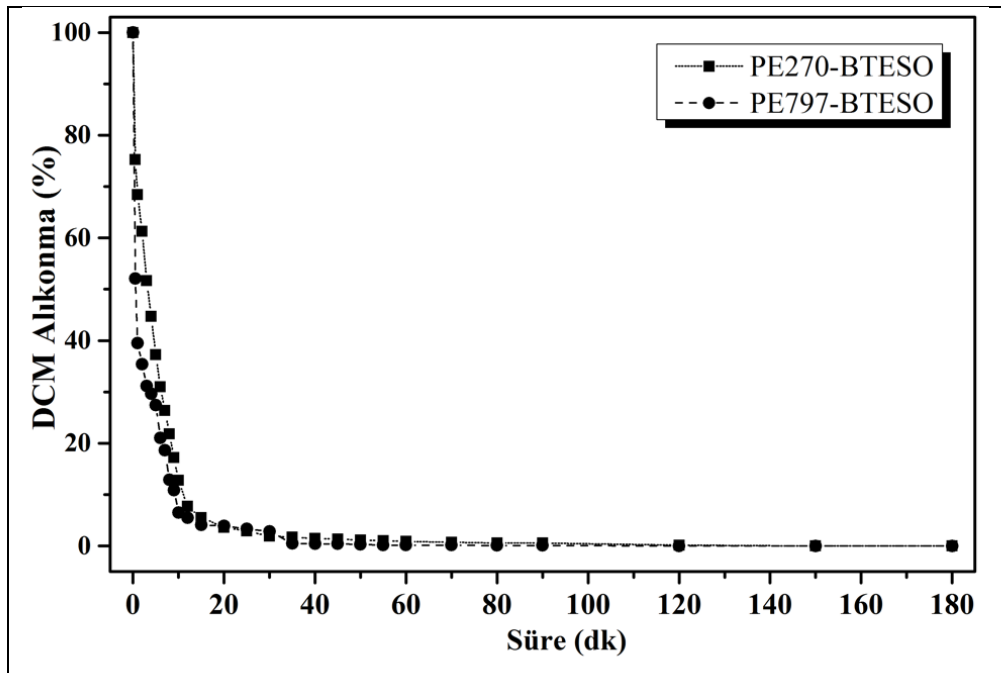
PE797-BTESO polimer sorbentinin hidrofilik grupları sayesinde suya karşı ilgisi yüksektir. Polimerlerin suda şişme davranışları incelemek için PE797-BTESO polimeri örnek polimer sorbent seçilmiştir. PE797-BTESO polimer sorbentinin suya karşı ilgisinin yüksek olduğu ve suda maksimum absorpsiyon kapasitesinin %880'e ulaştığı görülmektedir. 200 dakika sonunda maksimum kapasitesine ulaşan polimerin, bu süreden sonra bozunmaya başladığı ve 500 dakika sonunda tamamen bozunduğu tespit edildi. PE797-BTESO polimer sorbentinin toluende maksimum absorpsiyon kapasitesinin %134 olduğu bulundu. Sentezlenen polimer sorbentin su kapasitesinin daha yüksek olması, polimer sorbentin hidrofilik karaktere daha fazla ilgisi olduğu görülmektedir (Şekil 6.8).

Şekil 6.9'da sentezlenen polimerlere ait absorpsiyon kinetik grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, sentezlenen tüm polimerlerin organik sıvıyı kısa sürede absorbladığı ve dengeye ulaştığı görülmektedir. Elde edilen malzemelerin kısa sürede maksimum kapasitesine ulaşması, ideal bir absorbentten beklenen temel özelliklerden bir tanesidir.



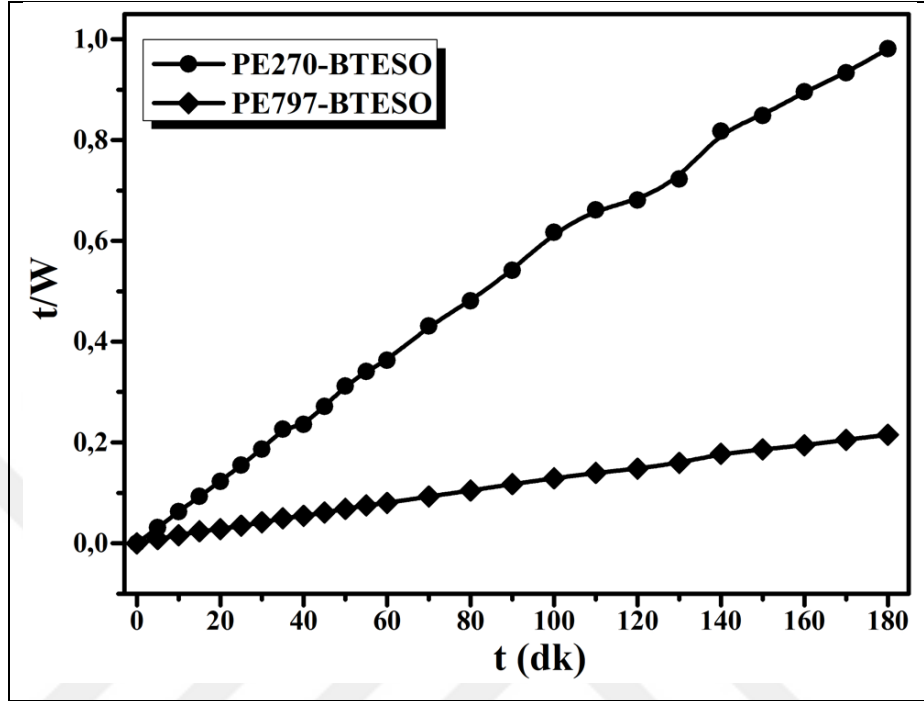
Şekil 6.9: PE esaslı sorbentlerin absorpsiyon kinetik grafiği.

Şekil 6.10’da amfifilik jellere ait desorpsiyon grafiği yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen amfifilik polimerik jeller absorbladığı organik solventin yaklaşık %90’lık kısmını 8-10 dakika arasında bırakırken, 40 dakika sonunda tüm sıvıyı geri bırakmıştır.



Şekil 6.10: PE esaslı sorbentlerin desorpsiyon kinetik grafiği.

Bu sonuçlara göre, sentezlediğimiz amfifilik polimerik jeller yine ideal bir sorbentin özelliklerini sağlayarak kısa sürede absorbladığı sıvıyı geri bırakarak kuru haline dönebilmektedir.



Şekil 6.11: PE esaslı sorbentlerin kinetik proses grafiği.

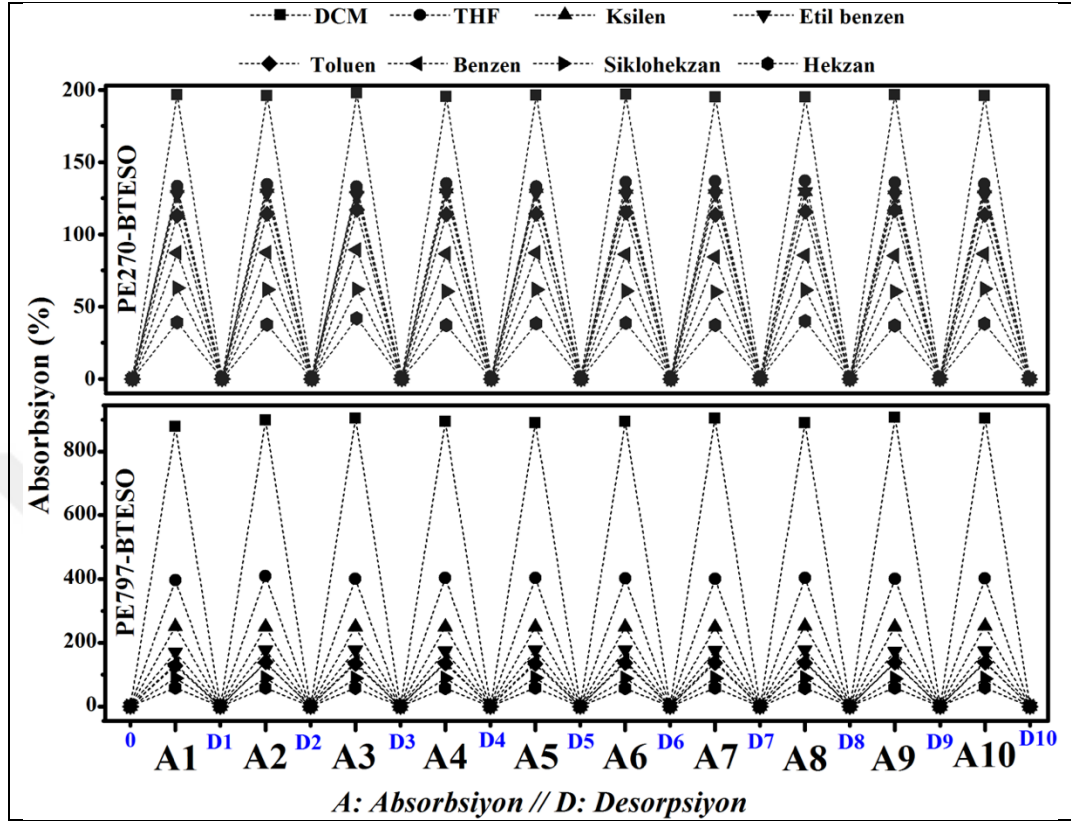
Şekil 6.11'de zamana (t) karşı t/W grafiği çizilmiştir ve elde edilen lineer grafik elde edilen amfifilik polimerlerin şişmelerinin ikinci mertebeden kinetik izlediğini doğrulamaktadır. Teorik ve deneysel organik solvent absorpsiyon kapasitesi, k ve R² değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 6.3: İkinci dereceden kinetik model parametreleri.

Sorbent	k (gg ⁻¹ dk ⁻¹)	R ²	Q _{max} (teorik)	Q _{max} (deneysel)
PE270-BTESO	1.321x10 ⁻³	0.996	182	196
PE797-BTESO	1.950x10 ⁻⁴	0.998	909	905

Şekil 6.12'de amfifilik polimerik sorbentlere ait yeniden kullanım grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; PE270-BTESO ve PE797-BTESO polimerlerinin diklorometan, tetrahidrofur, benzen, toluen, etil benzen ve ksilen gibi organik

solventleri herhangi bir yapısal değişime uğramadan tekrar tekrar absorbladığı görülmektedir.



Şekil 6.12: PE esaslı sorbentlerin yeniden kullanım grafiği

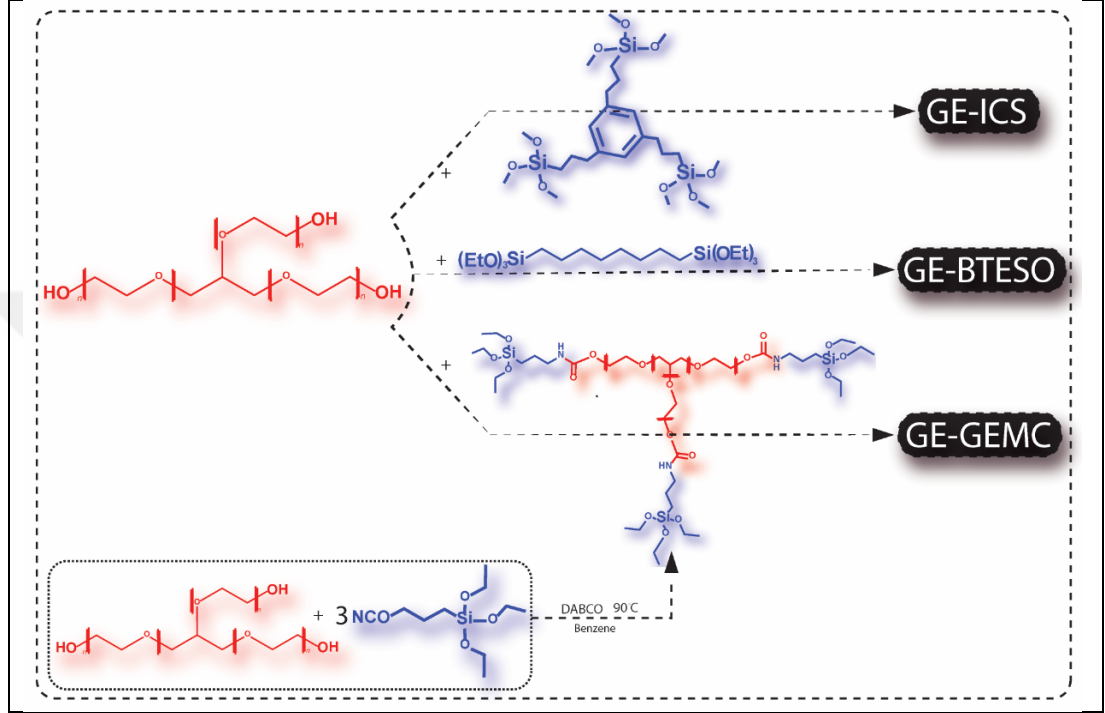
PE serisinde sentezlenen amfifilik polimer sorbentlerin organik solventler için herhangi bir kapasite kaybına uğramadan en az 10 defa kullanılabileceği görülmektedir. Polimerlerin kapasite kaybına uğramadan tekrar kullanılabilmesi, absorbent uygulamalarındaki en önemli özelliklerden biridir.

Hızlı ve yüksek absorpsiyon kapasitesi, farklı polar ve apolar solventlerde şişme özelliği ve yeniden kullanılabilmesi sayesinde PE esaslı amfifilik polimer sorbentler absorbent olarak kullanılabileceği ve hidrofilik-hidrofobik birimlerinin değiştirilmesi ile istendiği zaman hidrojel istendiği zaman organojel olarak kullanılabilecek polimerler olarak bulundu.

Buna ek olarak, sentezlenen polimer sorbentlerin biyoyumlu PEG birimlerine sahip olması, suda şişme ve bozunması sayesinde, kontrollü ilaç salınımı sistemlerinde de kullanılabilmesinin önünü açmıştır.

6.2. GE Esaslı Amfifilik Sorbentler

Şekil 6.13’de GE serisine ait genel reaksiyon şeması yer almaktadır. İlk adımda GE, ICS ve BTESO ile reaksiyona sokularak GE-ICS ve GE-BTESO polimer sorbentleri elde edildi. İkinci adımda, GE ve TEPI kullanılarak GEMC makro çapraz bağlayıcısı sentezmiş ve GE ile tekrar reaksiyonu sokularak GE-GEMC polimer sorbenti elde edildi.



Şekil 6.13: GE esaslı polimerlerin reaksiyonunun gösterimi.

GE serisinde elde edilen polimer sorbentlere ait genel reaksiyon koşulları Tablo 6.4’de yer almaktadır. GE ile BTESO’nun reaksiyonu sonucu elde edilen polimer sorbentin her kullanımdan sonra absorpsiyon kapasitesinin düşmesinden dolayı, çapraz bağlayıcı oranının artırılarak GE-BTESO-2 polimer sorbenti sentezlendi. GE esaslı polimer sorbentlerin sentezi genel olarak 3 saat ile 3 gün arasında gerçekleştiği ve ÇF olarak adlandırılan reaksiyona girmemiş monomer ve oligomer yüzdesinin %20.8 ile %44.8 arasında değiştiği görülmektedir. 9 metoksi/etoksisilan grubuna sahip olan çapraz bağlayıcılar olan ICS ve GEMC ile GE nin reaksiyonunun 6 etoksisilan grubuna sahip BTESO çapraz bağlayıcısına kıyasla daha kısa sürede gerçekleşmesi, çapraz bağlanma noktasının artması ve reaksiyona girecek olan hidroksil ve etoksi/metoksisilan gruplarının daha kısa sürede karşılaşmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.13 hidroksil gruba sahip GE ve metoksi/etoksisilan gruplarına sahip ICS, BTESO ve GEMC’nin yığın polimerizasyonu ile amfifilik polimer sorbentlerin

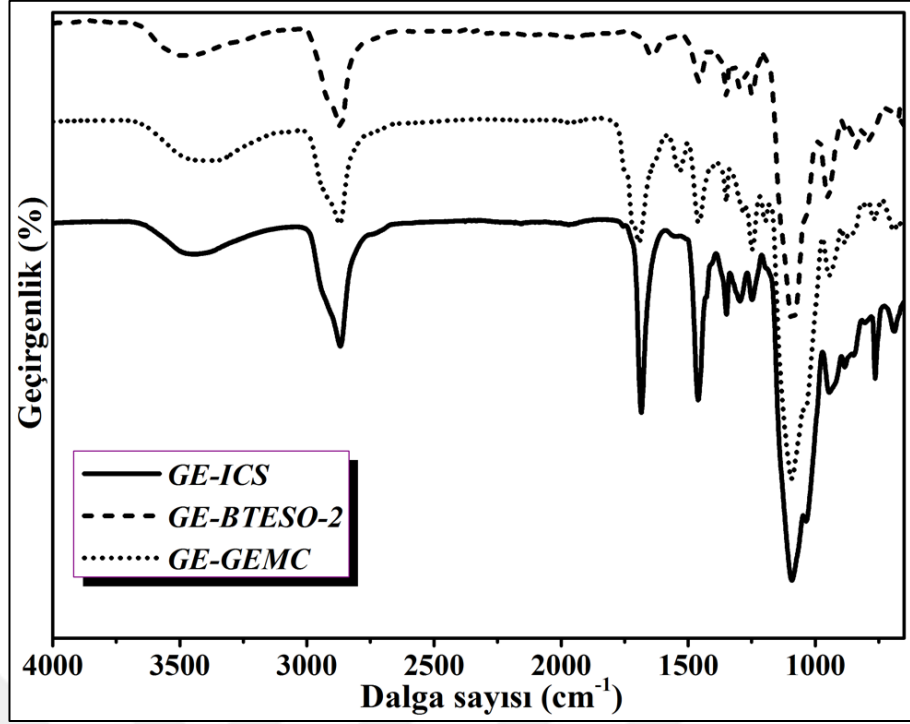
reaksiyonunu temsil etmektedir. GE-GEMC polimer sorbenti incelendiğinde hidrofilik (kırmızı) grubun en fazla olduğu, bunun sebebinin çapraz bağlayıcının da hidrofilik karakter olan GE ile TEPI'nin reaksiyonu sonucu elde edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.4: GE serisine ait polimerlerin reaksiyon koşulları.

<i>Polimer Sorbent</i>	Mol oranı	Kullanılan		Süre	ÇF (%)	Ürün (g)
		<i>GE (g)</i>	<i>Çapraz bağlayıcı</i>			
<i>GE- ICS</i>	1:1	0.86	0.18 g	3 saat	20.8	0.826
<i>GE-BTESO</i>	1:1	1.00	0.24 mL	3 gün	27.3	0.815
<i>GE-BTESO-2</i>	1:2	1.44	0.68 mL	2 gün	20.8	1.500
<i>GE-GEMC</i>	1:1	1.54	2.64 mL	4 saat	44.8	3.517

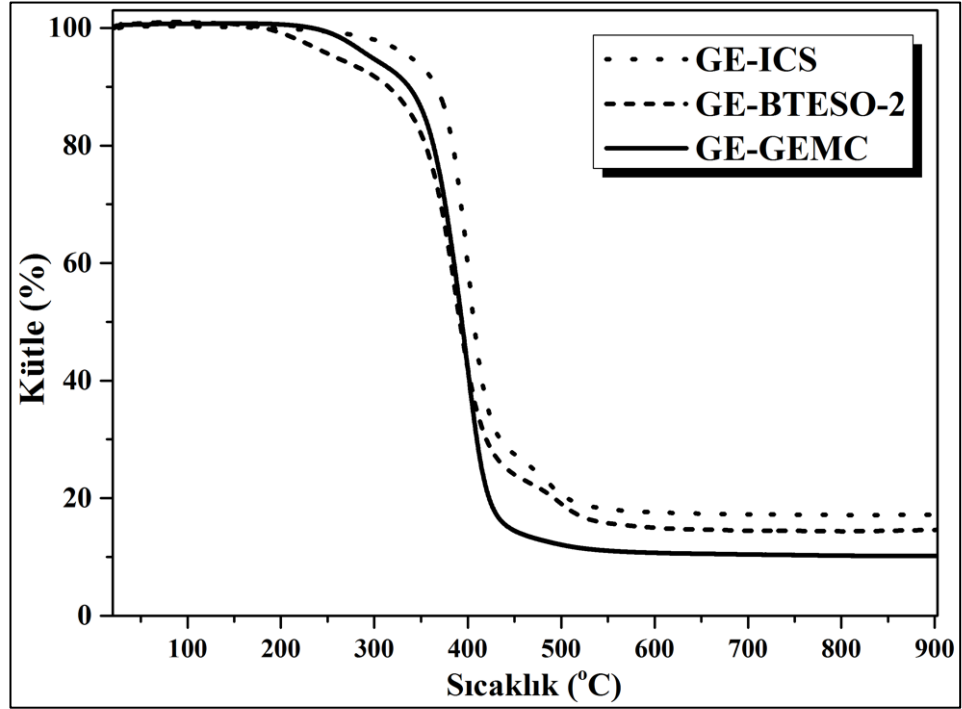
Polimerle ait reaksiyon koşulları Tablo 6.4'de yer almaktadır. Polimerlerin reaksiyonları, kullanılan organosilan çapraz bağlayıcısına bağlı olarak 3 saat ile 3 gün arasında değişmektedir. 9 adet çapraz bağ noktasına sahip organosilan monomerleri kullanıldığında reaksiyon süreleri ortalama 4 saatte gerçekleşmektedir. Bunun ana sebebi, yüksek çapraz bağlanma noktasına sahip organosilanlar ile daha hızlı çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. 6 adet çapraz bağ noktasına sahip BTESO çapraz bağlayıcısı ile gerçekleşen reaksiyonlar ortalama olarak 3 gün sürmektedir.

Şekil 6.13'de GE esaslı amfifilik sorbentlere ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Spektrum incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} arasında -OH geçiş pikleri, 2875-2960 cm^{-1} arasında alifatik -CH gerilmeleri ve 1076 cm^{-1} 'de Si-O gerilmeleri gözlenmektedir. Ayrıca, GE 1000-ICS ve GE 1000-GEMC polimerine ait FTIR spektrumunda 1700 cm^{-1} 'de C=O piki yer almaktadır. Spektrumda yer alan karbonil pikleri çapraz bağlayıcı organosilan monomerlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.14: GE esaslı sorbentlerin FTIR spektrumu.

Şekil 6.14’ de GE esaslı amfifilik sorbentlere ait TGA termogramı yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, GE esaslı amfifilik polimer sorbentlerin ısısal stabilitesinin yüksek olduğu görülmektedir.



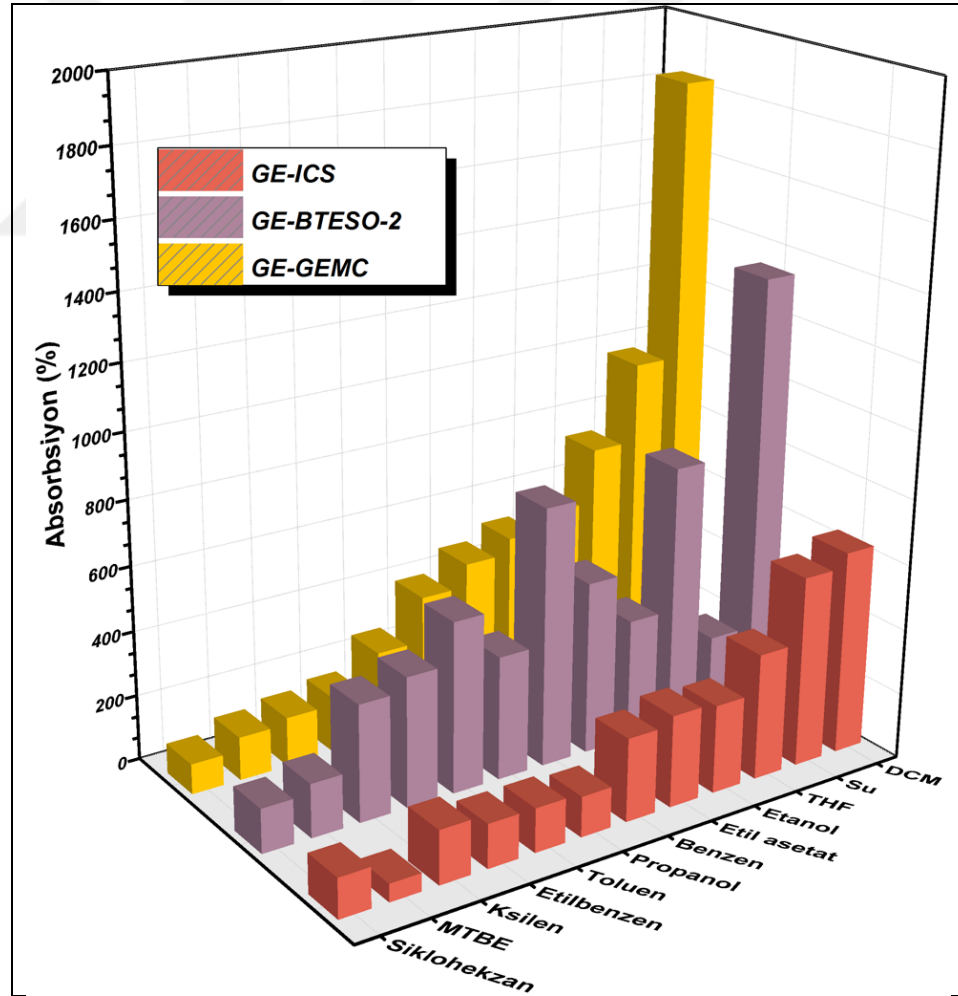
Şekil 6.15: GE esaslı sorbentlerin TGA termogramı.

Polimerlerin 900 °C’deki kütlece Si içeriği sırasıyla %17.2, %14.6 ve %10.1 olarak bulundu. Bu sebeple GE-ICS polimer sorbentinin %Si yüzdesi en fazla bulunurken, GE-GEMC polimer sorbentinin %Si miktarı en az bulundu.

Tablo 6.5: GE esaslı sorbentlerin termal davranışları.

Sorbent	Farklı Sıcaklıklardaki Kütle Kaybı (%)					Silikon Miktarı (%)
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	
GE-ICS	2.1	39.8	79.4	82.5	82.8	17.2
GE-BTESO-2	8.3	58.8	80.9	85.1	85.6	14.6
GE-GEMC	5.4	58.7	87.9	89.3	89.6	10.2

Şekil 6.15’de GE esaslı polimerlere ait su ve farklı kimyasal özelliklere sahip organik sıvılardaki şişme grafiği yer almaktadır.

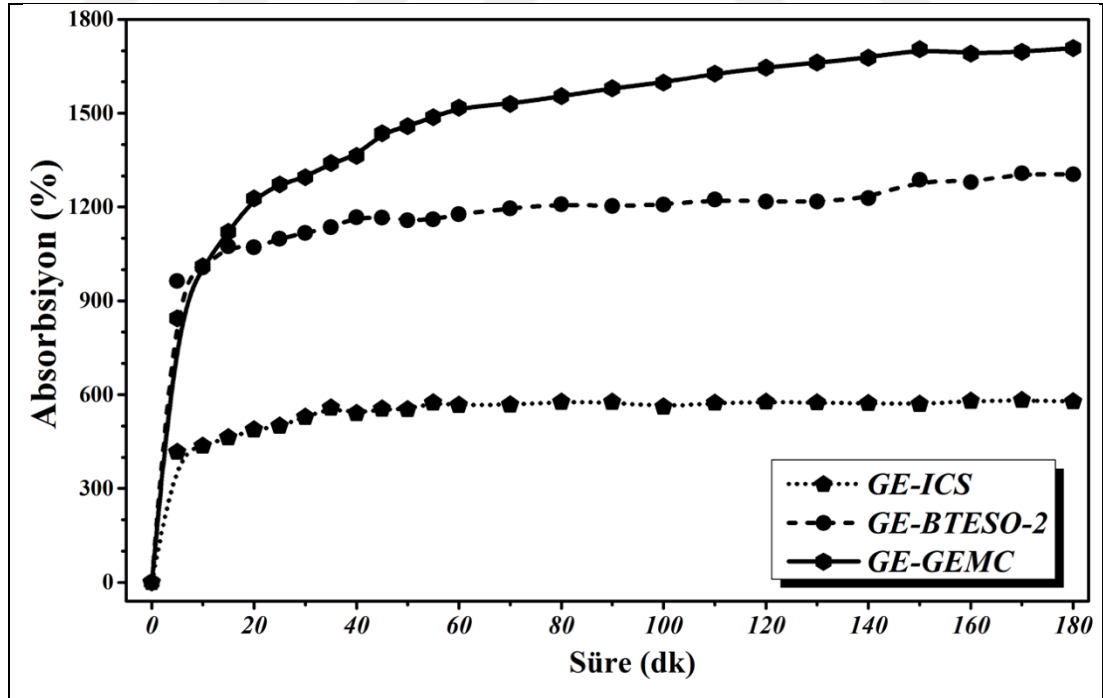


Şekil 6.16: GE esaslı sorbentlerin toplu şişme grafiği.

Sentezlenen amfifilik polimerlerin yapısında hidrofofik ve hidrofilik birimlere sahip olmasından dolayı hem suya hem de organik sıvılara yüksek ilgi duymaktadır. Ayrıca, hidrofofik ve hidrofilik karakterlerin oranını değışmesiyle birlikte, polar veya apolar solventler için farklı şişme kapasitelerine ulaştığı görülmektedir.

Sentezlenen polimerler sorbentler arasında en yüksek absorpsiyon kapasitesine GE-GEMC polimeri ulaştığı tespit edildi. Bunun sebebi, polimer sentezi için kullanılan GEMC çapraz bağlayıcısının çapraz bağ oranı ve boyutunun artması ile birlikte, elde edilen 3 boyutlu polimerik ağ yapısının por miktarı büyümüşür. Polimerin yapısındaki porların büyümesiyle birlikte, ağ yapıya giren solvent miktarı artmıştır. Yapısında barındırdığı GE ve GEMC sayesinde hidrofilik karakterin oranının artmasıyla birlikte organik sıvılara olan ilgi düştüğü tespit edildi. Bununla birlikte, GE-BTESO polimerinin hidrofofik yapıya sahip BTESO monomeri ile elde edildiği için hidrofofik karakter artmış ve bunun sonucunda organik sıvılara olan ilgi artarken, suya olan ilgisi azalmıştır.

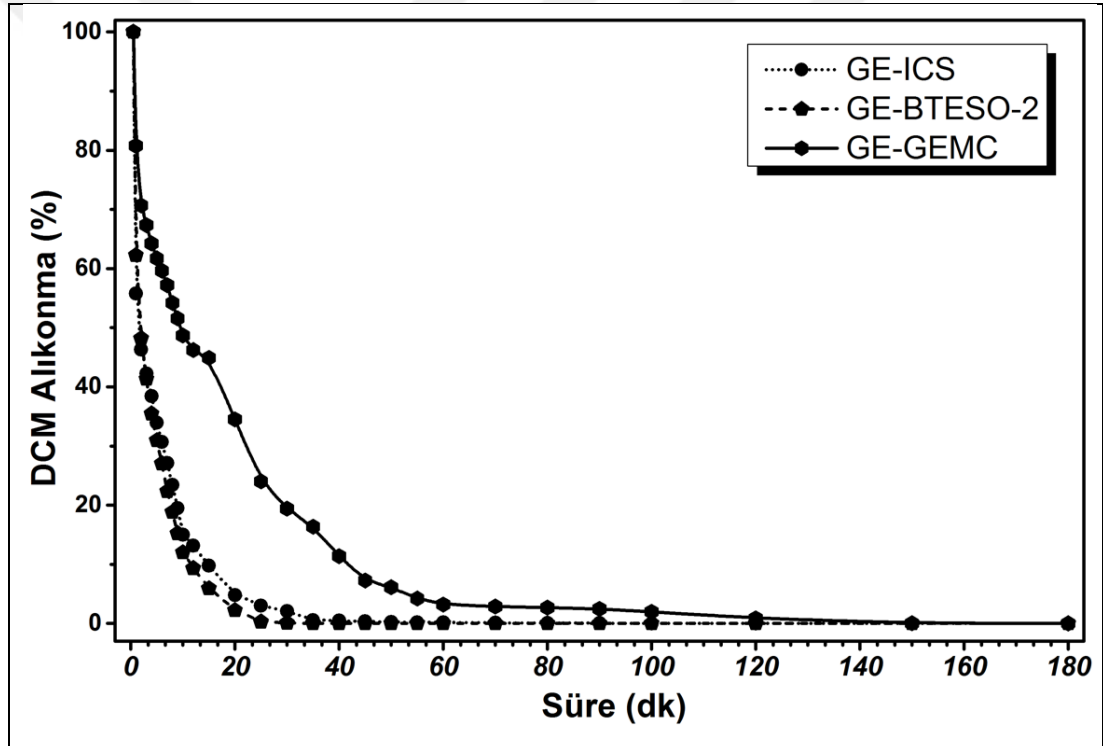
Şekil 6.17’ de GE esaslı amfifilik sorbentlere ait absorpsiyon kinetik grafiğı yer almaktadır. Grafik incelendiğinde elde edilen tüm polimerlerin kısa sürede maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 6.17: GE esaslı sorbentlerin absorpsiyon kinetik grafiğı.

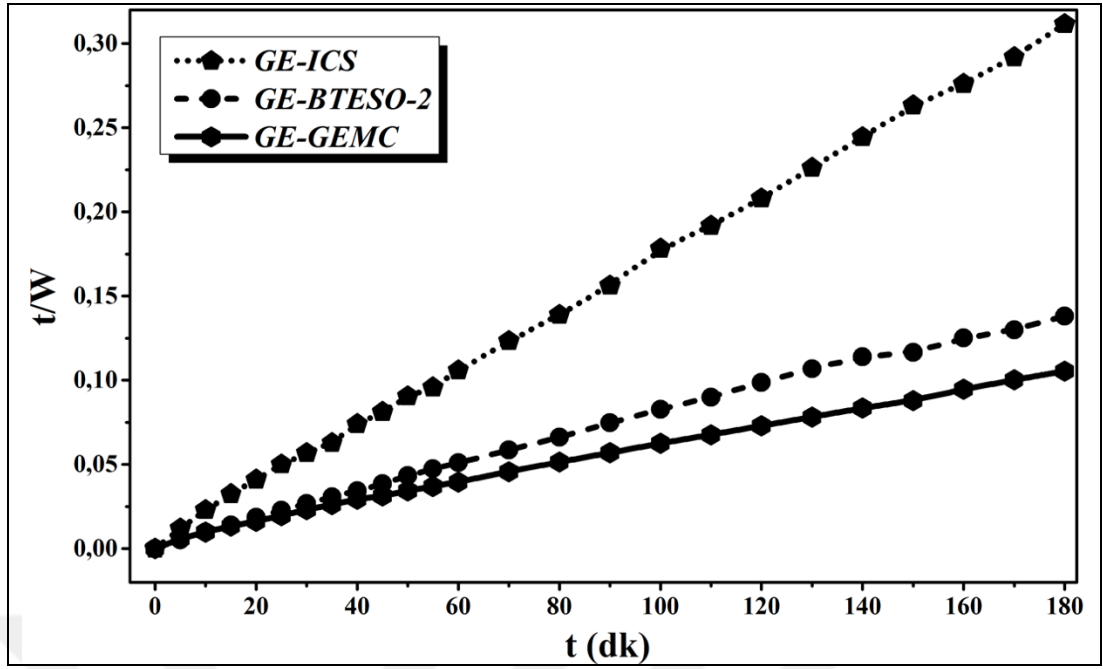
Tüm polimer sorbentlerin 30 dakikalık bir süre içerisinde maksimum kapasitelerinin %80-85'ine ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, 180 dakika sonunda tüm polimer sorbentler maksimum absorpsiyon kapasitelerine ulaştığı görülmektedir. Hızlı ve yüksek absorpsiyon davranışları, ideal bir absorbentten beklenen en önemli özelliklerden biridir. Bu kapsamda elde edilen polimer sorbentlerin hızlı bir şekilde organik solventi absorbladığı görülmektedir. Bu özellikleri sayesinde sentezlenen tüm amfifilik polimerlerin ideal bir organik solvent absorbenti olarak kullanılabilir.

Yüksek ve hızlı absorpsiyonun yanı sıra, absorblanan solventi hızlı bir şekilde bırakarak tekrar kullanılabilen polimerlerin eldesi de en önemli özelliklerden biridir. Polimerlerin absorbladığı solventi geri salmasının zamana karşı değişimini incelemek amacıyla DCM'de desorpsiyon kinetik testleri yapıldı (Şekil 6.18).



Şekil 6.18: GE esaslı sorbentlerin desorpsiyon kinetik grafiği.

Grafik incelendiğinde absorblanan solventin kısa sürede desorbe olduğu görülmektedir. GE-ICS ve GE-BTESO-2 polimer sorbentlerinin 40 dakika sonunda tüm solventi bıraktığı, GE-GEMC polimerinin ise bu süre sonunda tüm solventin %80'ini bıraktığı görülmektedir. 100 dakika sonunda GE-GEMC sorbentinin hemen hemen tüm solventi bıraktığı gözlemlendi.



Şekil 6.19: GE esaslı sorbentlerin zamana karşı t/W grafiği.

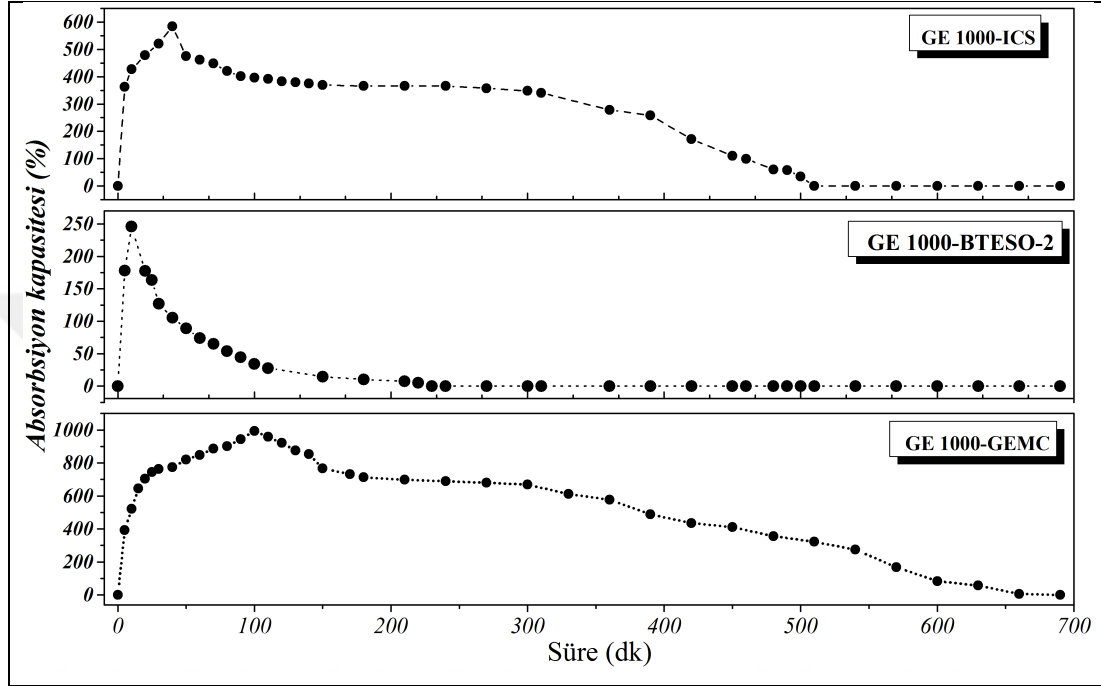
Şekil 6.19’da GE esaslı polimer sorbentlere ait; zamana (t) karşı t/W grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde; sentezlenen polimer sorbentlerin şişmesinin ikinci mertebeden kinetik izlediği doğrulanmaktadır. Tablo 6.6’da GE esaslı sorbentlere ait deneysel ve teorik şişme sonuçları yer almaktadır.

Tablo 6.6: İkinci dereceden kinetik model parametreleri.

Sorbent	k (gg ⁻¹ dk ⁻¹)	R ²	Q _{max} (teorik)	Q _{max} (deneysel)
GE-ICS	6.256xE ⁻⁴	0.99956	588	625
GE-BTESO-2	1.628xE ⁻⁴	0.99743	1301	1333
GE-GEMC	6.187xE ⁻⁴	0.99777	1775	1829

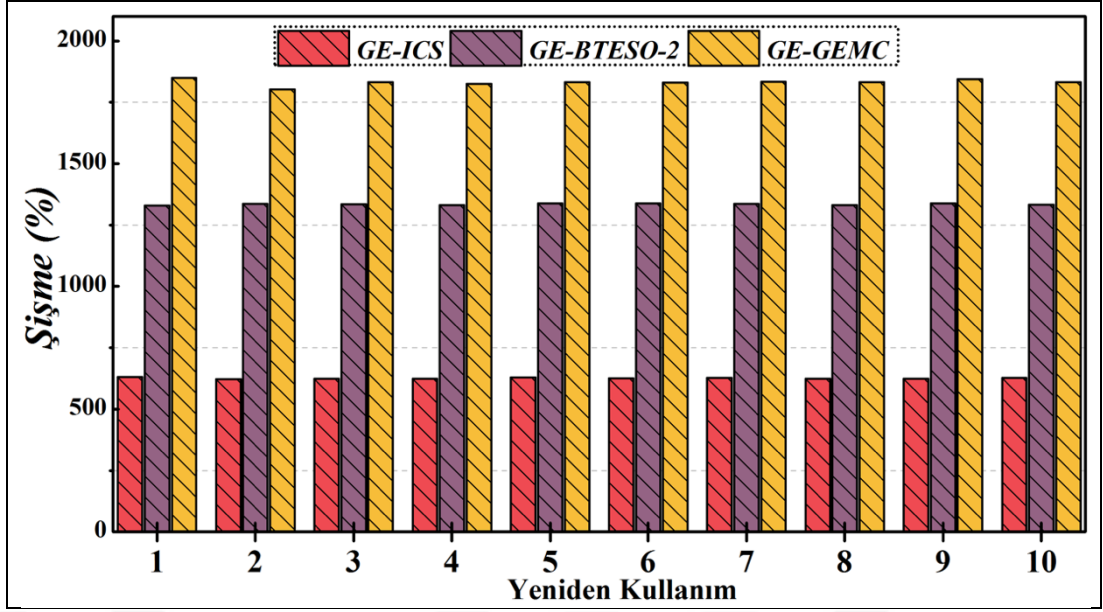
Sentezlenen amfifilik polimerik sorbentlerin yapısında yer alan star tip PEG monomerlerinden dolayı, suda çözünabilirler. Polimerlerin suda şişme davranışlarının incelenmesi amacıyla suda absorpsiyon kinetik testleri yapıldı. Şekil 6.20’de sentezlenen polimerler ait sudaki şişme davranışları yer almaktadır. Grafik incelendiğinde, elde edilen polimerinin sudaki maksimum şişme kapasiteleri GE-ICS için %584, GE-BTESO-2 için %245.9 ve GE-GEMC için %994 bulundu. Polimerlerin çözünme davranışları incelendiğinde, GE-ICS polimeri 40 dakikada maksimum

kapasitesine ulaştığı, 500 dakika sonrasında tamamıyla çözündüğü tespit edildi. GE-BTESO-2 polimeri suda maksimum şişmesi kapasitesine 10 dakika içerisinde ulaştığı ve 210 dakika sonunda tamamıyla çözündüğü tespit edildi. GE-GEMC polimerinin suda maksimum şişme kapasitesine 100 dakikada ulaştığı ve 700 dakika sonrasında çözündüğü tespit edildi.



şekil 6.20: GE esaslı sorbentlerin sudaki şişme davranışları.

şekil 6.21’de GE esaslı polimere ait yeniden kullanım grafiği yer almaktadır. Sentezlenen amfifilik polimer sorbentlerin yeniden kullanım testleri en çok absorblanan solvent olan DCM ile gerçekleştirildi. Grafik incelendiğinde, sentezlenen tüm polimer sorbentlerin herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar kullanılabildiği görölmektedir.



Şekil 6.21: GE esaslı sorbentlerin yeniden kullanım grafiği.

6.3. Tez Kapsamında Elde Edilen Sonuçlar

Bu tez kapsamında, 2- 3- 4- hidroksil fonksiyonel gruba sahip star PEG monomerleri farklı sayıda trietoksisilan grubuna sahip organosilan çapraz bağlayıcıları ile yığın polimerizasyonu yöntemi kullanılarak 2 tür amfifilik polimer sorbentler sentezlendi. İlk aşamada, farklı moleküler ağırlıklarına sahip 4- fonksiyonel grubu içeren pentaeritritol etoksilat monomeri ile trietoksisilan grupları arasında 8 adet karbona sahip alkil köprülü organosilan monomeri olan BTESO ile reaksiyona sokuldu.

Polimer sorbentlerin sentez süreleri kullanılan monomer miktarına göre değişmek ile birlikte 4 saat ile 4 gün arasında sürmektedir. EG ve PE'nin BTESO ile reaksiyonu sonucu elde edilen EG-BTESO ve PE-BTESO polimerleri, kullanılan hidroksil fonksiyonel kaynağının düşük zincir uzunluğuna sahip olmasından dolayı, kısa sürede reaksiyon tamamlanmıştır. Buna benzer olarak, kullanılan hidroksil grubu içeren PEG makromonomerlerinin moleküler ağırlığı arttıkça, reaksiyon süresi uzamaktadır.

Yığın polimerizasyonu, herhangi bir aktivatör, çözücü, solvent gibi ek maliyet gerektirmeyen ajanların kullanılmasına gerek kalmadan gerçekleştirilmesinden dolayı çekici özellik kazanmaktadır. Fakat, monomerlerin birbirlerini bulması ve reaksiyonun gerçekleşmesi bu polimerizasyon yönteminin dezavantajlarından biridir.

Deneyisel sonuçlara göre PE797-BTESO polimeri birinci serinin organik solvent ve suyu en yüksek absorblayabilen polimer olarak bulundu. PE797-BTESO polimer sorbentine ait şişme değerleri, diklorometan için %905, THF için %402, ksilen için %250, etilbenzen için %174, toluen için %134, benzen için %137, sikloheksan için %88 ve hekzan için %57’lik bir şişme kapasitesine ulaştığı görülmektedir. Elde edilen polimer sorbentlerin absorpsiyon-desorpsiyon döngüleri incelenmiş ve karmaşık ağ yapısı sayesinde solventi kısa sürede absorbladığı ve herhangi bir dış müdahale gerçekleşmeden absorblanan solventin kısa sürede salındığı bulundu.

Tablo 6.7: PE serisine ait şişme değerleri.

<i>Kullanılan monomerler</i>		<i>Çapraz bağlayıcı fonksiyonel grup sayısı</i>	<i>DCM Absorbsiyon (%)</i>
<i>-Si(OEt)₃</i>	<i>-OH</i>		
		2	63
		4	85
		4	196
		4	905

Ek olarak, polimerlerin absorpsiyon-desorpsiyon döngüleri sonucunda kapasite kaybına uğrayıp uğramadığının tespiti için yeniden kullanılabilirlik testleri

gerçekleştirilmiş ve sentezlenen amfifilik polimerlerin kullanılan tüm organik solventlerde herhangi bir kapasite kaybına uğramadan tekrar tekrar kullanılabileceği tespit edilmiştir.

İkinci seride, 3- hidroksil fonksiyonel grubuna sahip gliserol etoksilat monomeri, trietoksilan grubuna sahip organosilan çapraz bağlayıcılarının değişiminin şişme üzerine etkileri incelenmiş ve GE-GEMC polimer sorbentin ikinci serinin su ve organik solventi en fazla absorblayan polimeri bulundu. GE-GEMC polimer sorbentinin absorpsiyon değerleri, diklorometan için %1829, su için %994, THF için %749, etanol için %584, etilasetat için %531, benzen için %484, 2-propanol için %414, toluen için %276, etil benzen için %173, ksilen için %152, MTBE için %133, sikloheksan için %93 olarak bulundu.

Bu sonuç iki farklı durumla açıklanabilir, GE-GEMC polimerinin ikinci seride en fazla şişme kapasitesine sahip polimer olmasının ana nedeni, GE ile TEPI monomerlerinin reaksiyonu sonucu yüksek moleküler ağırlığa sahip GEMC kullanımıdır. Bu makro yapının kullanımı ile sorbentin ağ yapısının daha karmaşık ve porlu hale geldiği bu sebeple absorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Ancak, bu artış daha çok hidrofilik grupları seven solventler için gerçekleşmiş, benzen, toluen gibi hidrofobik seven gruplar için bu değer, GE-BTESO polimerine kıyasla düştüğü tespit edildi. GE-BTESO-2 polimerinin şişme değerleri DCM için %1333 ve su için %246 olarak bulundu. ICS monomeri yerine BTESO veya GEMC kullanımı ile DCM absorpsiyon kapasitesi 2.1 ve 2.93 katına katına çıkmıştır. GEMC makromonomerinin BTESO monomerine kıyasla daha hidrofilik yapıya sahip olduğu ve bunun sebebinin GEMC makromonomerinin sentezlenirken hidrofilik özelliğe sahip GE ve hidrofobik gruba sahip TEPI ile sentezlendi olmasıdır. Bu sebepten ötürü, GE-GEMC polimer sorbenti su, etanol, propanol gibi solventler için yüksek absorblama özelliği; toluen, benzen gibi solventlerde düşük absorpsiyon özelliği gösterdiği tespit edildi.

Polimer sorbentlerin sudaki şişme ve bozunma davranışları incelendiğinde, GE-GEMC polimer sorbentinin suyu en fazla absorblayan polimer olduğu tespit edilmiştir. GE-GEMC polimer sorbentinin suda maksimum şişme kapasitesi %994 olarak bulundu. GE-ICS ve GE-BTESO-2 polimer sorbentinin suda maksimum şişme kapasiteleri sırasıyla %584 ve %246 olarak bulundu. Beklendiği üzere, yüksek oranda hidrofilik birimler içeren GE-GEMC, diğer polimer sorbentlere göre daha yüksek şişme davranışı gösterdiği tespit edildi. BTESO'nun hidrofobik özelliği ve sentezlenen polimer sorbentin BTESO mol oranının 2 katına çıkarılması ile elde edilen GE-BTESO-2 polimeri suyu “en az seven” polimer olarak bulundu (Şekil 6.22).

Sentezlenen polimer sorbentlerin yapısında yer alan PEG birimlerinden dolayı, suda bozunabilmektedir. Bu kapsamda, polimerlerin suda bozunma davranışları incelenmiş ve GE-ICS polimeri 40 dakika sonunda, GE-BTESO-2 polimeri 10 dakik sonunda ve GE-GEMC polimer sorbenti ise 100 dakika sonunda maksimum kapasitesine ulaşarak bozunmaya başlamıştır.

Şaşırtıcı bir şekilde, en düşük su absorpsiyon kapasitesine sahip GE-BTESO-2 polimer en önce bozunmaya başlamıştır. Polimerlerin suda tamamen bozunmaları GE-ICS polimeri için 500 dakika, GE-BTESO-2 polimeri için 210 dakika ve GE-GEMC polimeri için 700 dakika olarak bulundu.

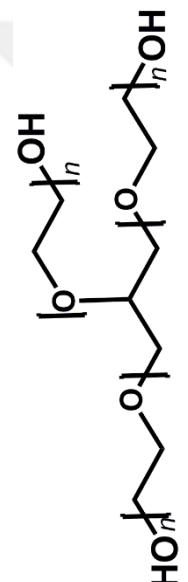
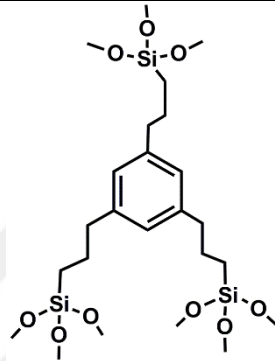
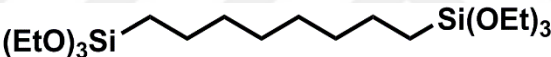
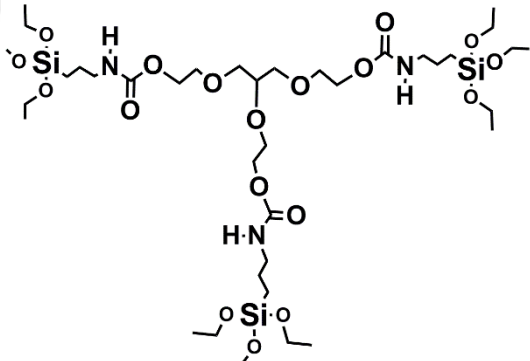
Benzer olarak, GE-BTESO-2 polimer sorbenti su ve benzer solventlerde düşük absorpsiyon kapasitesine ulaşırken, hidrofobik karakterinden dolayı benzen, toluen gibi organik solventlere yüksek ilgi duymaktadır.

Grubumuz tarafından yapılan 2015 yılında yapılan bir çalışmada, farklı moleküler ağırlıklarına sahip PEG (200, 600, 1000, 1500, 2000, 3000 ve 4000) ile ICS çapraz bağlayıcısı benzer polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Elde edilen sonuçlara göre, maksimum solvent absorpsiyon kapasitesi PEG2000-ICS polimeri ile elde edilmiş ve bu değer DCM için %1023 olarak bulundu. Yapılan değerlendirmelerde, kullanılan PEG monomerlerinin moleküler ağırlığının artması ile öncelikle absorpsiyon kapasitesi artmış ve PEG2000-ICS polimerinden sonra maksimum absorpsiyon kapasitesi tüm solventler için azalma eğilimi gösterdiği tespit edildi. Bunun başlıca sebebinin kullanılan PEG'in moleküler ağırlığının artması ile zincirler arası dolaşmalar artmış ve organik solventlerin ağ yapısına girmesi zorlaşarak şişme kapasitesi düştüğü tespit edildi. PEG1000-ICS polimerinin DCM için maksimum absorpsiyon kapasitesi %580 olarak bulundu.

Yapılan çalışma ile tez kapsamında elde edilen GE-ICS polimer sorbenti için kullanılan hidrofilik birimlerin moleküler ağırlıkları aynıdır. GE-ICS ve PEG1000-ICS kıyaslandığında, her iki polimer sorbentin hidrofilik ve hidrofobik birimleri sayesinde amfifilik özellik gösterdiği ve su ve çeşitli organik sıvıları absorblama kabiliyetine sahip olduğu bulundu. Tez verisi ile bu çalışma kıyaslandığında, ortak olarak tercih edilen ICS monomerinin 2- hidroksil fonksiyonel gruba sahip PEG1000 ile 3-fonksiyonel gruba sahip star PEG monomeri olan GE1000'in şişme değerleri sırasıyla %580 ve %625 olarak bulundu. Kullanılan makromonomerin etkisinin incelenmesi amacıyla ICS çapraz bağlayıcısı 2- hidroksil fonksiyonel gruba sahip etilen glikol ile reakte edilmiş ve DCM absorpsiyon kapasitesi %63 bulundu. Kullanılan hidroksil fonksiyonel grup kaynağının çapraz bağlanma noktasının artması

ile birlikte şişme kapasitesinde kısmen yükseliş görülmüş ve bunun başlıca sebebinin GE-ICS polimerinin daha fazla poroziteye sahip olduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 6. 8: GE serisine ait şişme değerleri.

Kullanılan monomerler		Şişme Kapasitesi (%)		
-OH	-Si(OR) ₃ / (R: Me, Et)	Su	Benzen	DCM
		584	255	625
		246	794	1333
		994	484	1829

Grubumuz tarafından 2018 yapılan başka bir çalışmada, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG makromonomerleri, alkil köprülü bistrietoksisilan çapraz bağlayıcısı olan BTESO ile, argon atmosferi altında reaksiyona sokuldu. Sentezlenen polimerlerin ağ yapısında hidrofilik PEG ve hidrofobik BTESO birimleri yer aldığı, amfifilik karaktere sahiptir ve bu sayede DCM, THF, benzen gibi organik solventler ve suyu absorblayabilme kabiliyetine sahip olduğu bulundu. Yapılan çalışmalar sonucunda, kullanılan PEG biriminin moleküler ağırlığı arttıkça, çapraz bağlı ağ yapısının arttığı ve bu sayede absorpsiyon kapasitesinin arttığı bulundu. PEG400-BTESO amfifilik polimer sorbentinin DCM için absorpsiyon kapasitesi

%418 bulunurken, bu değer PEG3000-BTESO için %1875 olarak bulundu. Kinetik alışmaları sonucu deneysel ve teorik sonuçların birbirine yakın olduğu ve bulundu.

Elde edilen sonuçlar tez verisi ile karşılaştırıldığına aynı moleküler ağırlığı, benzer hidrofilik özellik ve farklı çapraz bağlanma noktasına sahip PEG ve GE makromonomerleri ile PEG1000-BTESO ve GE-BTESO-2 polimer sorbentleri elde edildi. PEG1000-BTESO ve GE-BTESO-2 polimerlerinin DCM absorpsiyon kapasitesi sırasıyla %655 ve %1333 olarak bulundu. GE-BTESO polimerinin yeniden kullanımda absorpsiyon kapasitesinin dūřmesinden dolayı hidrofobik BTESO biriminin mol oranı arttırılarak GE-BTESO-2 polimeri sentezlendi ve bu durum sonucunda hidrofobitenin arttığı görüldüğü tespit edildi. Buna ek olarak, kullanılan hidroksil fonksiyonel gruba sahip PEG birimlerinin çapraz bağlanma noktasının artması ile daha karmaşık yapıya sahip çapraz bağlı polimer sorbent elde edildi. Aę yapısının karmaşıklaşması ve porozitenin absorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlemlendi.

Polimerlerin su absorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında PEG1000-BTESO polimeri %250, GE-BTESO-2 polimeri ise %246 olarak bulundu. Sentezlenen polimerlerin su absorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakın olduğu, hidrofobik karaktere sahip BTESO mol oranının 2 kata çıkarılmasından dolayı, GE-BTESO-2 polimerinin suya karşı ilgisinin azaldığı dūřnlmektedir.

PEG esaslı sorbentlerin suda şişme ve bozunma özellikleri incelendiğinde, tüm polimer sorbentlerin yaklaşık 12 saatte maksimum absorpsiyon kapasitelerine ulaştığı ve 200 saat sonunda tamamıyla bozunduğu bulundu. Tez verileri ile kıyaslandığında, GE esaslı polimer sorbentlerin maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşmaları, kullanılan organosilan çapraz bağlayıcısına bağlı olarak 10-100 dk arasında değiştiği ve tamamen bozunmaları yine kullanılan organosilan çapraz bağlayıcısına bağlı olarak 200 ile 700 dakika arasında değişmektedir. Bunun başlıca sebebinin kullanılan hidroksil kaynağının çapraz baę noktasının artması ile birlikte aę yapıdaki hidrofilik karakterin artması ve suyun aę yapıda daha fazla noktaya ulaşmasından kaynaklandığı dūřnlmektedir.

Sentezlenen amfifilik polimerlerin hidrofobik ve hidrofilik birimlere sahip olmasından dolayı, hidrofobik karakterli ilaçların kontrollü salımlarında kullanılabilecek malzemeler olarak uygulanabilmesi mümkündür. Polimer sorbentlerin suda bozunma sürelerinin 200 ile 700 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmesi bu anlamda önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Yüksek ve hızlı absorpsiyon kapasitesine sahip amfifilik jellerin sentezlenmesinin öneminin yanı sıra; sentezlendi olan amfifilik polimer jellerin absorpsiyon kapasitesinde değişim olmadan tekrar tekrar kullanılabilme özelliği de önemlidir. Ayrıca, hazırlanacak amfifilik jellerin özellikle karasal alanlardaki (laboratuvar, depolama alanları, rafineri alanları, benzin istasyonları gibi) organik sıvı döküntülerinin acil olarak gideriminde etkili olması, yapısındaki PEG makromolekülleri sayesinde de çevre dostu bir absorbent olarak ortaya çıkması tez kapsamında elde edilen malzemelerin ana kullanım hedeflerinden biridir.



KAYNAKLAR

- [1] Carothers W. H., (1929), “Studies on polymerization and ring formation. i. an introduction to the general theory of condensation polymers”, Journal of the American Chemical Society, 51 (8), 2548-2559.

- [2] Flory P. J., (1946), "Fundamental principles of condensation polymerization", Chemical reviews, 39 (1), 137-197.
- [3] Matheson M. S., Auer E., Bevilacqua E. B., Hart E., (1949), "Rate constants in free radical polymerizations. II. Vinyl acetate", Journal of the American Chemical Society, 71 (8), 2610-2617.
- [4] Saçak M., (2002), "Polimer kimyası", 5. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [5] Fried J. R., (2014), "Polymer science and technology", 3rd Edition, Pearson Education.
- [6] Balke S., Hamielec A., (1973), "Bulk polymerization of methyl methacrylate", Journal of Applied Polymer Science, 17 (3), 905-949.
- [7] Lyman D. J., (1960), "Polyurethanes. I. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol", Journal of Polymer Science, 45 (145), 49-59.
- [8] Yuan H., Kalfas G., Ray W., (1991), "Suspension polymerization", Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 31 (2-3), 215-299.
- [9] Chern C., (2006), "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics", Progress in Polymer Science, 31 (5), 443-486.
- [10] Flory P. J., (1953), "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press.
- [11] Matanoski G. M., Schwartz L., (1987), "Mortality of workers in styrene-butadiene polymer production", journal of occupational medicine.: Official Publication Of the Industrial Medical Association, 29 (8), 675-680.
- [12] Van Beilen J. B., Poirier Y., (2007), "Establishment of new crops for the production of natural rubber", TRENDS in Biotechnology, 25 (11), 522-529.
- [13] Web 1, (2019), <https://uret.com.tr/tr/uret-blog/ham-petrolun-damitilmasi-petrol-urunleri>, (Erişim Tarihi: 07/01/2019).
- [14] Web 2, (2019), <http://www.tpao.gov.tr/tpfiles/userfiles/files/petrolmerak.pdf>, (Erişim Tarihi: 07/01/2019).
- [15] Carraher Jr C. E., (2017), "Introduction to polymer chemistry", 4th edition, CRC press.
- [16] Florry P., Rehner Jr J., (1943), "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks i. rubberlike elasticity", The Journal of Chemical Physics, 11, 512-520.
- [17] Matsuguchi M., Kuroiwa T., Miyagishi T., Suzuki S., Ogura T., Sakai Y., (1998), "Stability and reliability of capacitive-type relative humidity sensors

using crosslinked polyimide films”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52 (2), 53-57.

- [18] Ono T., Sugimoto T., Shinkai S., Sada K., (2007), “Lipophilic polyelectrolyte gels as super-absorbent polymers for nonpolar organic solvents”, *Nature Materials*, 6 (6), 429-433.
- [19] Morales-Sanfrutos J., Lopez-Jaramillo F. J., Elremaily M. A., Hernández-Mateo F., Santoyo-Gonzalez F., (2015), “Divinyl sulfone cross-linked cyclodextrin-based polymeric materials: Synthesis and applications as sorbents and encapsulating agents”, *Molecules*, 20 (3), 3565-3581.
- [20] Tamate R., Ueki T., Yoshida R., (2015), “Self-Beating Artificial Cells: Design of Cross-Linked Polymersomes Showing Self-Oscillating Motion”, *Advanced Materials*, 27 (5), 837-842.
- [21] Kamoun E. A., Chen X., Eldin M. S. M., Kenawy E.-R. S., (2015), “Crosslinked poly (vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers”, *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (1), 1-14.
- [22] Zhang C., Zhu P.-C., Tan L., Liu J.-M., Tan B., Yang X.-L., Xu H.-B., (2015), “Triptycene-based hyper-cross-linked polymer sponge for gas storage and water treatment”, *Macromolecules*, 48 (23), 8509-8514.
- [23] Kizil S., Karadag K., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2015), “Poly(alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface”, *Journal of Environmental Management*, 149, 57-64.
- [24] Li Y., Zhou Y., Jia X., Chao D., (2018), “Synthesis and characterization of a dual electrochromic and electrofluorochromic crosslinked polymer”, *European Polymer Journal*, 106, 169-174.
- [25] Dong W., Ma Z., Duan Q., (2018), “Preparation of stable crosslinked polyelectrolyte and the application for humidity sensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272, 14-20.
- [26] Huang J., Zhu J., Snyder S. A., Morris A. J., Turner S. R., (2018), “Nanoporous highly crosslinked polymer networks with covalently bonded amines for CO₂ capture”, *Polymer*, 154, 55-61.
- [27] Annam S., Brahmmananda Rao C. V. S., Sivaraman N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K., (2018), “Carbamoylmethylphosphine oxide functionalised porous crosslinked polymers towards sequential separation of uranium (VI) and thorium (IV)”, *Reactive and Functional Polymers*, 131, 203-210.
- [28] Dong W., Ma Z., Duan Q., Fei T., (2018), “Crosslinked fluorescent conjugated polymer nanoparticles for high performance explosive sensing in aqueous media”, *Dyes and Pigments*, 159, 128-134.
- [29] Sonmez H. B., Wudl F., (2005), “Cross-linked poly (orthocarbonate) s as organic solvent sorbents”, *Macromolecules*, 38 (5), 1623-1626.

- [30] Karadag K., Onaran G., Sonmez H. B., (2010), "Synthesis of crosslinked poly (orthosilicate) s based on cyclohexanediol derivatives and their swelling properties", *Polymer journal*, 42 (9), 706-710.
- [31] DeRossi D., Kajiwaru K., Osada Y., Yamauchi A., (1991), "Polymer gels", Springer.
- [32] Mrozek R. A., Sliozberg Y. R., Andzelm J. W., Lenhart J. L., (2015), "Polymer gels for defense applications", Springer.
- [33] Kizil S., Sonmez H. B., (2018), "Star PEG-based amphiphilic polymers: synthesis, characterization and swelling behaviors", *Polymer Bulletin*, 1-16.
- [34] Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O., (1993), "Towards a phenomenological definition of the term 'gel'", *Polymer Gels and Networks*, 1 (1), 5-17.
- [35] Lozinsky V. I., Galaev I. Y., Plieva F. M., Savina I. N., Jungvid H., Mattiasson B., (2003), "Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest", *TRENDS in Biotechnology*, 21 (10), 445-451.
- [36] Osada Y., Gong J. P., (1998), "Soft and wet materials: polymer gels", *Advanced Materials*, 10 (11), 827-837.
- [37] Osada Y., Ping Gong J., Tanaka Y., (2004), "Polymer gels", *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44 (1), 87-112.
- [38] Laftah W. A., Hashim S., Ibrahim A. N., (2011), "Polymer hydrogels: A review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50 (14), 1475-1486.
- [39] Tu J., Chen L., Fang Y., Wang C., Chen S., (2010), "Facile synthesis of amphiphilic gels by frontal free-radical polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (4), 823-831.
- [40] Hamidi M., Azadi A., Rafiei P., (2008), "Hydrogel nanoparticles in drug delivery", *Advanced drug delivery reviews*, 60 (15), 1638-1649.
- [41] Ahmed E. M., (2015), "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review", *Journal of advanced research*, 6 (2), 105-121.
- [42] Zhu J., (2010), "Bioactive modification of poly (ethylene glycol) hydrogels for tissue engineering", *Biomaterials*, 31 (17), 4639-4656.
- [43] Wichterle O., Lim D., (1960), "Hydrophilic gels for biological use", *Nature*, 185 (4706), 117-118.
- [44] Li J., Mooney D. J., (2016), "Designing hydrogels for controlled drug delivery", *Nature Reviews Materials*, 1 (12), 16071-16108.
- [45] Caló E., Khutoryanskiy V. V., (2015), "Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products", *European Polymer Journal*, 65, 252-267.

- [46] Cimpean M.-A., Craciunescu I., Gligor D., (2017), "Amperometric sensor based on HEMA hydrogels modified with Toluidine Blue for nitrite detection in water samples", *Materials Chemistry and Physics*, 200, 233-240.
- [47] Thombare N., Jha U., Mishra S., Siddiqui M., (2017), "Borax cross-linked guar gum hydrogels as potential adsorbents for water purification", *Carbohydrate polymers*, 168, 274-281.
- [48] Xu Q., Sigen A., Gao Y., Guo L., Creagh-Flynn J., Zhou D., Greiser U., Dong Y., Wang F., Tai H., (2018), "A hybrid injectable hydrogel from hyperbranched PEG macromer as a stem cell delivery and retention platform for diabetic wound healing", *Acta biomaterialia*, 75, 63-74.
- [49] Wang X., Liu Z., Ye X., Hu K., Zhong H., Yu J., Jin M., Guo Z., (2014), "A facile one-step approach to functionalized graphene oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes", *Applied Surface Science*, 308, 82-90.
- [50] Su M., Liu Y., Li S., Fang Z., He B., Zhang Y., Li Y., He P., (2018), "A Rubber-Like, Underwater Superoleophobic Hydrogel for Efficient Oil/Water Separation", *Chemical Engineering Journal*, 361, 364-372.
- [51] Burkhardt M., Noirez L., Gradzielski M., (2016), "Organogels based on 12-hydroxy stearic acid as a leitmotif: Dependence of gelation properties on chemical modifications", *Journal of Colloid and Interface Science*, 466, 369-376.
- [52] Esposito C. L., Kirilov P., Roullin V. G., (2018), "Organogels, promising drug delivery systems: an update of state-of-the-art and recent applications", *Journal of Controlled Release*, 271, 1-20.
- [53] Kizil S., Bulbul Sonmez H., (2016), "Preparation of biphenyl-bridged, crosslinked polyalkoxysilanes: Determination of oil/organic solvent absorption features", *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (48), 44193-44200.
- [54] Aydin G. O., Sonmez H. B., (2015), "Hydrophobic poly (alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup", *Marine pollution bulletin*, 96 (1-2), 155-164.
- [55] Demirel Y. T., Yati I., Donmez R., Sonmez H. B., (2017), "Clean-up of oily liquids, fuels and organic solvents from the contaminated water fields using poly (propylene glycol) based organogels", *Chemical Engineering Journal*, 312, 126-135.
- [56] Kabiri S., Tran D. N. H., Altalhi T., Losic D., (2014), "Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal", *Carbon*, 80, 523-533.
- [57] Lee J. H., Kim D. H., Han S. W., Kim B. R., Park E. J., Jeong M.-G., Kim J. H., Kim Y. D., (2016), "Fabrication of superhydrophobic fibre and its

- application to selective oil spill removal”, *Chemical Engineering Journal*, 289, 1-6.
- [58] Wahi R., Chuah L. A., Choong T. S. Y., Ngaini Z., Nourouzi M. M., (2013), “Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview”, *Separation and Purification technology*, 113, 51-63.
 - [59] Durgun M., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2017), “Aromatic alkoxysilane based hybrid organogels as sorbent for toxic organic compounds, fuels and crude oil”, *Reactive and Functional Polymers*, 115, 63-72.
 - [60] Aydin G. O., Sonmez H. B., (2016), “Organic–inorganic hybrid gels for the selective absorption of oils from water”, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (12), 11695-11707.
 - [61] Marques F. D., Souza F. G., Oliveira G. E., (2016), “Oil sorbers based on renewable sources and coffee grounds”, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (11), 43127-43133.
 - [62] Durgun M., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2017), “Aromatic alkoxysilane based hybrid organogels as sorbent for toxic organic compounds, fuels and crude oil”, *Reactive and Functional Polymers*, 115, 63-72.
 - [63] Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2016), “Cross-linked poly(tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill”, *Journal of hazardous materials*, 309, 210-218.
 - [64] Ifelebuegu A. O., Anh Nguyen T. V., Ukotije-Ikwut P., Momoh Z., (2015), “Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2), 938-943.
 - [65] Hubbe M. A., Rojas O. J., Fingas M., Gupta B. S., (2013), “Cellulosic Substrates for Removal of Pollutants from Aqueous Systems: A Review. 3. Spilled Oil and Emulsified Organic Liquids”, *Bioresources*, 8 (2), 3038-3112.
 - [66] Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B., (2016), “Cross-linked poly (tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill”, *Journal of Hazardous Materials*, 309, 210-218.
 - [67] Liu K., Zhang C., Cheng Y., Liu C., Zhang H., Zhang G., Sun X., Mu Y., (2015), “Serious BTEX pollution in rural area of the North China Plain during winter season”, *Journal of Environmental Sciences*, 30, 186-190.
 - [68] Jang J., Kim B. S., (2000), “Studies of crosslinked styrene-alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. I. Synthesis and characterization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (4), 903-913.
 - [69] Kulawardana E. U., Neckers D. C., (2010), “Photoresponsive oil sorbers”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (1), 55-62.

- [70] Tanaka A., Kohri M., Takiguchi T., Kato M., Matsumura S., (2012), "Enzymatic synthesis of reversibly crosslinkable polyesters with pendant mercapto groups", *Polymer Degradation and Stability*, 97 (8), 1415-1422.
- [71] Zhu H., Qiu S., Jiang W., Wu D., Zhang C., (2011), "Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup", *Environmental Science & Technology*, 45 (10), 4527-4531.
- [72] Kizil S., Sonmez H. B., (2016), "Preparation of biphenyl-bridged, crosslinked polyalkoxysilanes: Determination of oil/organic solvent absorption features", *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (48), 44193.
- [73] Aydin G. O., Sonmez H. B., (2015), "Hydrophobic poly(alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup", *Marine pollution bulletin*, 96 (1), 155-164.
- [74] Karadag K., Yati I., Sonmez H. B., (2016), "Effective clean-up of organic liquid contaminants including BTEX, fuels, and organic solvents from the environment by poly(alkoxysilane) sorbents", *Journal of Environmental Management*, 174, 45-54.
- [75] Kizil S., Sonmez H. B., (2017), "Oil loving hydrophobic gels made from glycerol propoxylate: Efficient and reusable sorbents for oil spill clean-up", *Journal of Environmental Management*, 196, 330-339.
- [76] Erdodi G., Kennedy J. P., (2006), "Amphiphilic conetworks: Definition, synthesis, applications", *Progress in Polymer Science*, 31 (1), 1-18.
- [77] Fan X., Wang M., Yuan D., He C., (2013), "Amphiphilic conetworks and gels physically cross-linked via stereocomplexation of polylactide", *Langmuir*, 29 (46), 14307-14313.
- [78] Lee D. H., Kim J. W., Suh K. D., (1999), "Amphiphilic urethane acrylate hydrogels: pH sensitivity and drug-releasing behaviors", *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (10), 1305-1311.
- [79] Liu Y.-Y., Shao Y.-H., Lü J., (2006), "Preparation, properties and controlled release behaviors of pH-induced thermosensitive amphiphilic gels", *Biomaterials*, 27 (21), 4016-4024.
- [80] Mespouille L., Coulembier O., Paneva D., Degée P., Rashkov I., Dubois P., (2008), "Synthesis of adaptative and amphiphilic polymer model conetworks by versatile combination of ATRP, ROP, and "Click chemistry"", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (15), 4997-5013.
- [81] Bruns N., Bannwarth W., Tiller J. C., (2008), "Amphiphilic conetworks as activating carriers for the enhancement of enzymatic activity in supercritical CO₂", *Biotechnology and Bioengineering*, 101 (1), 19-26.
- [82] Dech S., Cramer T., Ladisch R., Bruns N., Tiller J. C., (2011), "Solid– solid interface adsorption of proteins and enzymes in nanophase-separated amphiphilic conetworks", *Biomacromolecules*, 12 (5), 1594-1601.

- [83] Dech S., Wruk V., Fik C. P., Tiller J. C., (2012), "Amphiphilic polymer conetworks derived from aqueous solutions for biocatalysis in organic solvents", *Polymer*, 53 (3), 701-707.
- [84] Jewrajka S. K., Erdodi G., Kennedy J. P., Ely D., Dunphy G., Boehme S., Popescu F., (2008), "Novel biostable and biocompatible amphiphilic membranes", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 87 (1), 69-77.
- [85] Kang J., Erdodi G., Kennedy J. P., Chou H., Lu L., Grundfest-Broniatowski S., (2010), "Toward a bioartificial pancreas: diffusion of insulin and IgG across immunoprotective membranes with controlled hydrophilic channel diameters", *Macromolecular Bioscience*, 10 (4), 369-377.
- [86] Papaphilippou P., Christodoulou M., Marinica O.-M., Taculescu A., Vekas L., Chrissafis K., Krasia-Christoforou T., (2012), "Multiresponsive Polymer Conetworks Capable of Responding to Changes in pH, Temperature, and Magnetic Field: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Their Ability for Controlled Uptake and Release of Solutes", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (4), 2139-2147.
- [87] Tobis J., Boch L., Thomann Y., Tiller J. C., (2011), "Amphiphilic polymer conetworks as chiral separation membranes", *Journal of Membrane Science*, 372 (1), 219-227.
- [88] Polo Fonseca L., Trinca R. B., Felisberti M. I., (2018), "Amphiphilic polyurethane hydrogels as smart carriers for acidic hydrophobic drugs", *International Journal of Pharmaceutics*, 546 (1), 106-114.
- [89] Lin C., Gitsov I., (2010), "Synthesis and Physical Properties of Reactive Amphiphilic Hydrogels Based on Poly(p-chloromethylstyrene) and Poly(ethylene glycol): Effects of Composition and Molecular Architecture", *Macromolecules*, 43 (7), 3256-3267.
- [90] Chandel A. K. S., Bera A., Nutan B., Jewrajka S. K., (2016), "Reactive compatibilizer mediated precise synthesis and application of stimuli responsive polysaccharides-polycaprolactone amphiphilic co-network gels", *Polymer*, 99, 470-479.
- [91] Doura M., Aota H., Matsumoto A., (2004), "Novel amphiphilic network polymers consisting of nonpolar, short primary polymer chains and polar, long crosslink units: Influence of characteristic dangling chains on swelling behavior of resulting amphiphilic gels", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (9), 2192-2201.
- [92] Cheng Q., Li C., Xu L., Li J., Zhai M., (2011), "Adsorption of Cr(VI) ions using the amphiphilic gels based on 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate modified with 1-bromoalkanes", *Chemical Engineering Journal*, 173 (1), 42-48.
- [93] Nutan B., Chandel A. K. S., Bhalani D. V., Jewrajka S. K., (2017), "Synthesis and tailoring the degradation of multi-responsive amphiphilic conetwork gels

and hydrogels of poly(β -amino ester) and poly(amido amine)", *Polymer*, 111, 265-274.

- [94] Zhu M. L., Lu Q. L., Ma K. Z., Meng Y. F., Jiang Y., (2015), "Preparation and properties of controllable amphiphilic P(NIPAM-co-LMA) gel for drug delivery", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 29, 245-250.
- [95] Fitzpatrick B., Creran B., Cooke G., Rotello V. M., (2012), "Flavin-Functionalized Amphiphilic Block Copolymer Gels", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213 (17), 1758-1767.
- [96] Tan H., DeFail A. J., Rubin J. P., Chu C. R., Marra K. G., (2010), "Novel multiarm PEG-based hydrogels for tissue engineering", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 92A (3), 979-987.
- [97] Fodor C., Kali G., Iván B. I., (2011), "Poly(N-vinylimidazole)-l-Poly(tetrahydrofuran) Amphiphilic Conetworks and Gels: Synthesis, Characterization, Thermal and Swelling Behavior", *Macromolecules*, 44 (11), 4496-4502.
- [98] Moeinzadeh S., Khorasani S. N., Ma J., He X., Jabbari E., (2011), "Synthesis and gelation characteristics of photo-crosslinkable star Poly(ethylene oxide-co-lactide-glycolide acrylate) macromonomers", *Polymer*, 52 (18), 3887-3896.
- [99] Sato R., Sato A., Tokuyama H., (2015), "Fabrication of amphiphilic copolymeric gels with enhanced activity of immobilized enzymes in organic media", *Journal of applied polymer science*, 132 (17), 41905-41909.
- [100] Luo D., Li P., Li Y., Yang M., (2010), "Novel amphiphilic polymer gel electrolytes based on (PEG-b-GMA)-co-MMA", *Journal of applied polymer science*, 118 (3), 1527-1533.
- [101] Coudane J., Laurent E., Vert M., (2004), "Poly(ϵ -caprolactone)-Based Organogels and Hydrogels with Poly(ethylene glycol) Cross-Linkings", *Macromolecular Rapid Communications*, 25 (21), 1865-1869.
- [102] Enomoto-Rogers Y., Kimura S., Iwata T., (2016), "Soft, tough, and flexible curdlan hydrogels and organogels fabricated by covalent cross-linking", *Polymer*, 100, 143-148.
- [103] Gitsov I., Zhu C., (2002), "Amphiphilic Hydrogels Constructed by Poly(ethylene glycol) and Shape-Persistent Dendritic Fragments¹", *Macromolecules*, 35 (22), 8418-8427.
- [104] Yati I., Sonmez, H. B., (2012), "Poli(Etilen Glikol) Jellerin Sentezi Uygulamaları", TUBITAK, KBAG 1002 112T023 no'lu Proje.
- [105] Yati I., Karadag K., Sonmez H. B., (2015), "Amphiphilic poly(ethylene glycol) gels and their swelling features", *Polymers for Advanced Technologies*, 26 (6), 635-644.

- [106] Arshad M., Saied S., Ullah A., (2014), "PEG-lipid telechelics incorporating fatty acids from canola oil: synthesis, characterization and solution self-assembly", *RSC Advances*, 4 (50), 26439-26446.
- [107] Dispinar T., Van Camp W., De Cock L. J., De Geest B. G., Du Prez F. E., (2012), "Redox-Responsive Degradable PEG Cryogels as Potential Cell Scaffolds in Tissue Engineering", *Macromolecular Bioscience*, 12 (3), 383-394.
- [108] Phadatare M., Khot V., Salunkhe A., Thorat N., Pawar S., (2012), "Studies on polyethylene glycol coating on NiFe₂O₄ nanoparticles for biomedical applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (5), 770-772.
- [109] Knop K., Hoogenboom R., Fischer D., Schubert U. S., (2010), "Poly (ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives", *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (36), 6288-6308.
- [110] Bailey F. E., Koleske J. V., (1976), "Poly (ethylene Oxide)", Academic Press.
- [111] Badi N., (2017), "Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems", *Progress in Polymer Science*, 66, 54-79.
- [112] Harris J. M., Zalipsky S., (1997), "Poly (ethylene glycol)", American Chemical Society.
- [113] Hong Y., Krsko P., Libera M., (2004), "Protein Surface Patterning Using Nanoscale PEG Hydrogels", *Langmuir*, 20 (25), 11123-11126.
- [114] Kang J., Beers K. J., (2006), "Synthesis and Characterization of PCL-b-PEO-b-PCL-Based Nanostructured and Porous Hydrogels", *Biomacromolecules*, 7 (2), 453-458.
- [115] Kurian P., Kennedy J. P., (2002), "Novel tricontinuous hydrophilic-lipophilic-oxyphilic membranes: Synthesis and characterization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40 (9), 1209-1217.
- [116] Erdodi G., Kennedy J. P., (2005), "Ideal tetrafunctional amphiphilic PEG/PDMS conetworks by a dual-purpose extender/crosslinker. I. Synthesis", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (20), 4953-4964.
- [117] Cima L. G., Lopina S. T., (1995), "Network structures of radiation-crosslinked star polymer gels", *Macromolecules*, 28 (20), 6787-6794.
- [118] Gitsov I., Zhu C., (2002), "Amphiphilic hydrogels constructed by poly(ethylene glycol) and shape-persistent dendritic fragments", *Macromolecules*, 35 (22), 8418-8427.
- [119] Ross-Murphy S., (1991), "Polymer Gels", Springer.
- [120] Tsvetanov C. B., Stamenova R., Dotcheva D., Doytcheva M., Belcheva N., Smid J., (1998), "Intelligent networks based on poly(oxyethylene)", *Macromolecular Symposia*, 128 (1), 165-182.

- [121] Belcheva N., Zlatkov T., Panayotov I. M., Tsvetanov C., (1993), "Poly(ether-ester) networks prepared by polycondensation of R,S-malic acid with diols and polyether alcohols in the presence of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide", *Polymer*, 34 (10), 2213-2217.
- [122] Mathur A. M., Moorjani S. K., Scranton A. B., (1996), "Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review", *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 36 (2), 405-430.
- [123] Hennink W. E., van Nostrum C. F., (2002), "Novel crosslinking methods to design hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (1), 13-36.
- [124] Keys K. B., Andreopoulos F. M., Peppas N. A., (1998), "Poly(ethylene glycol) Star Polymer Hydrogels", *Macromolecules*, 31 (23), 8149-8156.
- [125] Truong V., Blakey I., Whittaker A. K., (2012), "Hydrophilic and Amphiphilic Polyethylene Glycol-Based Hydrogels with Tunable Degradability Prepared by "Click" Chemistry", *Biomacromolecules*, 13 (12), 4012-4021.
- [126] Gavelin P., Jannasch P., Wesslen B., (2001), "Amphiphilic polymer gel electrolytes. I. Preparation of gels based on poly(ethylene oxide) graft copolymers containing different ionophobic groups", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 39 (13), 2223-2232.
- [127] Lin C., Gitsov I., (2010), "Preparation and Characterization of Novel Amphiphilic Hydrogels with Covalently Attached Drugs and Fluorescent Markers", *Macromolecules*, 43 (23), 10017-10030.
- [128] Kim I., Choi J. S., Lee S., Byeon H. J., Lee E. S., Shin B. S., Choi H.-G., Lee K. C., Youn Y. S., (2015), "In situ facile-forming PEG cross-linked albumin hydrogels loaded with an apoptotic TRAIL protein", *Journal of Controlled Release*, 214, 30-39.
- [129] Omar R., Bardoogo Y. L., Corem-Salkmon E., Mizrahi B., (2017), "Amphiphilic star PEG-Camptothecin conjugates for intracellular targeting", *Journal of Controlled Release*, 257, 76-83.
- [130] Yom-Tov O., Seliktar D., Bianco-Peled H., (2016), "PEG-Thiol based hydrogels with controllable properties", *European Polymer Journal*, 74, 1-12.
- [131] Kimura T., Suzuki M., Maeda M., Tomura S., (2006), "Water adsorption behavior of ordered mesoporous silicas modified with an organosilane composed of hydrophobic alkyl chain and hydrophilic polyethylene oxide groups", *Microporous and Mesoporous Materials*, 95 (1-3), 213-219.
- [132] Mangold C., Wurm F., Frey H., (2012), "Functional PEG-based polymers with reactive groups via anionic ROP of tailor-made epoxides", *Polymer Chemistry*, 3 (7), 1714-1721.
- [133] Daniel-da-Silva A. L., Bordado J. C. M., Martín-Martínez J. M., (2008), "Moisture curing kinetics of isocyanate ended urethane quasi-prepolymers

- monitored by IR spectroscopy and DSC”, *Journal of Applied Polymer Science*, 107 (2), 700-709.
- [134] Mehdipour-Ataei S., Keshavarz S., (2003), “Synthesis and characterization of novel diimide–dinaphthols and resulting poly (urethane–imide) s”, *Polymer International*, 52 (9), 1487-1492.
 - [135] Matinlinna J. P., Lung C. Y. K., Tsoi J. K. H., (2018), “Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review”, *Dental Materials*, 34 (1), 13-28.
 - [136] Graiver D., Farminer K. W., Narayan R., (2003), “A review of the fate and effects of silicones in the environment”, *Journal of Polymers and the Environment*, 11 (4), 129-136.
 - [137] Thames S. F., Panjnani K. G., (1996), “Organosilane polymer chemistry: a review”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 6 (2), 59-94.
 - [138] Shi X., Graiver D., Narayan R., (2012), “Hydrolysis and condensation of hydrophilic alkoxysilanes under acidic conditions”, *Silicon*, 4 (2), 109-119.
 - [139] Pohmer K., (2001), “Molded silicone rubber automotive parts”, *AutoTechnology*, 1 (5), 32-35.
 - [140] Sun L., Gong K., (2001), “Silicon-based materials from rice husks and their applications”, *Industrial & engineering chemistry research*, 40 (25), 5861-5877.
 - [141] Sauer R. O., (1944), “Nomenclature of organosilicon compounds”, *Journal of Chemical Education*, 21 (6), 303.
 - [142] Morse D. E., (1999), “Silicon biotechnology: harnessing biological silica production to construct new materials”, *TRENDS in Biotechnology*, 17 (6), 230-232.
 - [143] Huber M. P., Kelch S., Berke H., (2016), “FTIR investigations on hydrolysis and condensation reactions of alkoxysilane terminated polymers for use in adhesives and sealants”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 64, 153-162.
 - [144] Putzien S., Nuyken O., Kühn F. E., (2010), “Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and synthesis”, *Progress in Polymer Science*, 35 (6), 687-713.
 - [145] Norström A. E., Mikkola P. J., Matisons J. G., Rosenholm J. B., (2000), “Adsorption of an isocyanurate silane on E-glass fibers from ethanol and toluene”, *Journal of colloid and interface science*, 232 (1), 149-155.
 - [146] Atallah C., Mortazavi S., Tremblay A. Y., (2019), “Thermal stability of hydrophilic PEO-silane modified ceramic membranes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 254-266.

- [147] Broda M., Majka J., Olek W., Mazela B., (2018), "Dimensional stability and hygroscopic properties of waterlogged archaeological wood treated with alkoxysilanes", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 133, 34-41.
- [148] Han X., Rong B., Huang X., Luo H., (2016), "Bridged siloxanes as novel potential hybrid consolidants for ancient Qin terracotta", *Progress in Organic Coatings*, 101, 416-422.
- [149] Durães L., Maleki H., Vareda J. P., Lamy-Mendes A., Portugal A., (2017), "Exploring the Versatile Surface Chemistry of Silica Aerogels for Multipurpose Application", *MRS Advances*, 2 (57), 3511-3519.
- [150] Gunathilake C., Dassanayake R., Kalpage C., Jaroniec M., (2018), "Development of Alumina-Mesoporous Organosilica Hybrid Materials for Carbon Dioxide Adsorption at 25° C", *Materials*, 11 (11), 2301-2318.
- [151] Cho E.-B., Kim D., Jaroniec M., (2009), "Bifunctional periodic mesoporous organosilicas with thiophene and isocyanurate bridging groups", *Langmuir*, 25 (22), 13258-13263.
- [152] Koohestani B., Darban A. K., Mokhtari P., (2018), "A comparison between the influence of superplasticizer and organosilanes on different properties of cemented paste backfill", *Construction and Building Materials*, 173, 180-188.
- [153] Shang S.-M., Li Z., Xing Y., Xin J. H., Tao X.-M., (2010), "Preparation of durable hydrophobic cellulose fabric from water glass and mixed organosilanes", *Applied Surface Science*, 257 (5), 1495-1499.
- [154] Lin D., Hu L., Li Z., Loy D. A., (2014), "Influence of alkylene-bridging group length on mesostructure and porosity in cubic (Pm3n) periodic mesoporous bridged polysilsesquioxanes", *Journal of Porous Materials*, 21 (1), 39-44.
- [155] Blanco I., Abate L., Bottino F. A., Bottino P., (2014), "Thermal behaviour of a series of novel aliphatic bridged polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs)/polystyrene (PS) nanocomposites: The influence of the bridge length on the resistance to thermal degradation", *Polymer Degradation and stability*, 102, 132-137.
- [156] Lin D., Zhao Q., Hu L., Xing B., (2014), "Synthesis and characterization of cubic mesoporous bridged polysilsesquioxane for removing organic pollutants from water", *Chemosphere*, 103, 188-196.
- [157] Grudzien R. M., Blitz J. P., Pikus S., Jaroniec M., (2009), "Cage-like mesoporous organosilicas with isocyanurate bridging groups synthesized by soft templating with poly (ethylene oxide)-poly (butylene oxide)-poly (ethylene oxide) block copolymer", *Journal of colloid and interface science*, 333 (1), 354-362.
- [158] Olkhovyk O., Pikus S., Jaroniec M., (2005), "Bifunctional periodic mesoporous organosilica with large heterocyclic bridging groups and mercaptopropyl ligands", *Journal of Materials Chemistry*, 15 (15), 1517-1519.

- [159] Zhang W.-H., Zhang X., Zhang L., Schroeder F., Harish P., Hermes S., Shi J., Fischer R. A., (2007), “Synthesis of periodic mesoporous organosilicas with chemically active bridging groups and high loadings of thiol groups”, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (40), 4320-4326.
- [160] Gunathilake C., Gangoda M., Jaroniec M., (2013), “Mesoporous isocyanurate-containing organosilica–alumina composites and their thermal treatment in nitrogen for carbon dioxide sorption at elevated temperatures”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (28), 8244-8252.
- [161] Graham T., (1864), “On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances”, *Journal of the Chemical Society*, 17, 318-327.
- [162] Owens G. J., Singh R. K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J. C., (2016), “Sol–gel based materials for biomedical applications”, *Progress in Materials Science*, 77, 1-79.
- [163] Hench L. L., West J. K., (1990), “The sol-gel process”, *Chemical reviews*, 90 (1), 33-72.

ÖZGEÇMİŞ

Soner KIZIL 1988 yılının aralık ayında Kadıköy-İSTANBUL’da doğdu. İlk ve orta öğretimini İstanbul’da tamamladı. 2013 yılında Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.

EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Yapılan Çalışmalar

Kizil S., Sonmez H. B. 2018. Star PEG-Based Amphiphilic Polymers: Synthesis, Characterization And Swelling Behaviors, Polymer Bulletin, 1-16.

Kizil S., Sonmez H. B. 2018. Cross-linked Amphiphilic Polymer As Sorbent. 1st International Conference On Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM), Oral Presentation, June 19-21, 2018 Elazig, Turkey.

Kizil S., Sonmez H. B. 2018. Synthesis, Characterization And Swelling Performance of PEG Based Amphiphilic Polymer Sorbents. 10th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Oral Presentation, October 3-5, 2018 San Sebastian, Spain.

Kizil S., Sonmez H. B. 2018. Star PEG Esaslı Amfifilik Jellerin Organik Solvent Absorbent Olarak Kullanımı. 30. Ulusal Kimya Kongresi, Sözlü Sunum, Kasım 5-8, 2018 Gazimağusa, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti (KKTC).

Kizil S., Sonmez H. B. 2017. Glycerol Ethoxylate Based Amphiphilic Polymeric Networks and Their Use As Absorbents. The 3rd International Congress on Environmental Researches and Technology (ICERAT), Oral Presentation, November 8-12, 2017 Belgrade, Serbia.

Kizil S., Sonmez H. B. 2017. Use of Star Type PEG Based Amphiphilic Polymers as Absorbents. The 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE), Oral Presentation, May 8-10, 2017 Nevşehir, Turkey.

Kizil S., Sonmez H. B. 2016. Pentaeritritol Etoksilat Esaslı Amfifilik Jellerin Şişme Özelliklerinin İncelenmesi. VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Poster Sunumu, Eylül 4-7, 2016 Ankara, Türkiye.

Soner KIZIL, Pentaeritritol Etoksilat Esaslı Amfifilik Jeller: Sentezi, Karakterizasyonu Ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi, TÜBİTAK 1002 (215Z045 no.lu) Hızlı Destek Projesi, 29785 TL, 2016-2018, Proje Yürütücüsü.

Soner Kızıl ve Hayal Bülbül Sönmez, Gliserol Etoksilat Esaslı Sorbentlerin Tasarımı: Yapısal Ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi, GTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (G.T.Ü. BAP 2017-A-09), 7500 TL, 2017-2018, Araştırmacı.

Soner KIZIL, Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Etkinliklere Katılım Desteği (G.T.Ü. BAP 2017), 2000 TL, 2017.

Soner KIZIL, Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Etkinliklere Katılım Desteği (BAP 2018), 2000 TL, 2018.