

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇAPRAZ BAĞLI
POLİORTOKARBONATLARIN ORGANİK
SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK KULLANIMI**

Gülşah KAPUSUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

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

**ÇAPRAZ BAĞLI
POLİORTOKARBONATLARIN ORGANİK
SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK
KULLANIMI**

**Gülşah KAPUSUZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ**

**GEBZE
2009**



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JÜRİ ONAY FORMU

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Doç Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE : Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE : Doç. Dr. Sait Eren SAN

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen/...../..... tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve .../..../..... sayılı kararıylaAnabilim Dalında Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ÇAPRAZ BAĞLI POLİORTOKARBONATLARIN ORGANİK SOLVENT ABSORBENTİ OLARAK KULLANIMI

YAZAR ADI: Gülşah KAPUSUZ

Polimerik jeller; normal katıların sahip olduğu pek çok özelliğe sahip olmalarına rağmen, solvent absorblama ve şişme sonucunda kuru haldeki boyutlarının çok üzerine çıkmaları nedeniyle katılardan farklıdır. Bu özelliklerinden dolayı polimerik jeller hem endüstride hem de analitik uygulamalarda pek çok uygulama olanağı bulmaktadırlar. Hem günlük hayatımızda, hem endüstriyel boyutta uygulama alanlarına örnek olarak, analitik uygulamalarda (örneğin likid kromatografisinde kolonlarda), iyon değiştiricilerde, çocuk bezi gibi pek çok alanı örnek verebiliriz. Son yıllarda ise “drug delivery” sistemlerdeki biyolojik uygulamaları büyük oranda artmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı; yüksek organik solvent absorblama özelliğine sahip polimerlerin sentezlenmesi ve bunların organik solventlerin çevreden temizlenmesi ve geri kazanımında kullanılmasıdır. Bu amaçla çapraz bağlı polimerler, farklı hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonat (TEOC) monomerinin uygun stokiometrik oranlarda kısmen yüksek sıcaklıkta kondenzasyonu ile sentezlendi. Polimerler; FTIR, katı hal ¹³C NMR, TGA ve DSC yöntemleri ile karakterize edildi. Sentezlenen polimerler THF, diklorometan, benzen ve aseton gibi organik solventleri oldukça yüksek ve hızlı absorblayabilmektedirler.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: USAGE OF CROSS-LINKED POLY(ORTHO-CARBONATE)S AS ORGANIC SOLVENT SORBENT

NAME OF THE WRITER: Gülşah KAPUSUZ

Polymer gels have all the normal characteristics of solids but they differ from ordinary solids that they can absorb solvent and swell to dimensions much larger than their dry size. Because of these properties they have important analytical and industrial applications as absorbent material and separation agents. They are found in industrial and domestic applications such as ion exchangers, diapers and in analytical equipment (i.e., high performance liquid chromatography). They are also being tested for novel medical applications such as drug delivery devices.

The main goal of this thesis is production of solvent absorbent polymer with high absorption capacity and using these polymers for removal of organic solvents from environment and recovery of these solvents. For this purpose, cross-linked polymers have been synthesized from the condensation of different hydroxyl functional monomers with tetraethylorthocarbonate (TEOC) in the proper stoichiometric ratio at moderately high temperature. Synthesized polymers have been characterized by FTIR, solid-state¹³C NMR , TGA and DSC methods. All polymers have high and fast uptake ability of organic solvents such as THF, dichloromethane, benzene and acetone.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e,

Laboratuarda geçirdiğim yoğun çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Köksal KARADAĞ, F.Gönül KULOĞLU ve diğer arkadaşlarıma,

Değerli eşim İbrahim KAPUSUZ'a, Onaran ve Kapusuz ailelerine her konuda maddi ve manevi destekleri için çok teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması, TÜBİTAK TBAG/106T616 nolu araştırma projesi tarafından maddi olarak desteklenmiştir.

Ocak 2009

Gülşah KAPUSUZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ŞEMALAR DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Tanımlar	2
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	2
2.2.1 Kaynağına Göre Polimerler	2
2.2.2 İşlenme Proseslerine Göre Polimerler	3
2.2.3 Yapılarına Göre Polimerler	4
2.3 Çapraz Bağlı Polimerler	4
2.4 Polimer Jeller	5
2.4.1 Jellerin Sınıflandırılması	5
2.5 Çapraz Bağlı Poliortokarbonatlar	14
3. DENEYSEL KISIM	19
3.1. Kullanılan Maddeler	19
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	19
3.3 Monomerlerin Sentezi	19

3.3.1 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL)	19
Monomerinin Sentezi	
3.3.2. 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil)siklopentanon (TMCP)	20
Monomerinin Sentezi	
3.4 Polimerlerin Sentezi	21
3.4.1 TMCOL - TEOC Polimerinin (Pol 1) Sentezi	21
3.4.2 TMCP - TEOC Polimerinin (Pol 2) Sentezi	22
3.4.3 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC Polimerinin (Pol 3) Sentezi	22
3.4.4 1,3 - 1,4 CHDM - TEOC Polimerinin (Pol 4) Sentezi	23
3.4.5 1,6 Hekzandiol - TEOC Polimerinin (Pol 5) Sentezi	23
3.4.6 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC Polimerinin (Pol 6)	24
Sentezi	
3.5 Polimerlerin Şişme Ölçümleri	24
3.6 Polimerlerin Şişme Kinetikleri	25
3.7 Polimerlerin Desorpsiyon Kinetikleri	26
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Monomerlerin Karakterizasyonu	27
4.1.1 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL)	27
Monomerinin Karakterizasyonu	
4.1.2 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP)	30
Monomerinin Karakterizasyonu	
4.2 Polimerlerin Karakterizasyonu	32
4.2.1 TMCOL - TEOC Polimerinin (Pol 1) Karakterizasyonu	32
4.2.2 TMCP-TEOC Polimerinin (Pol 2) Karakterizasyonu	35
4.2.3 1,3 BDM - 1,4 BDM-TEOC Polimerinin (Pol 3)	37
Karakterizasyonu	
4.2.4 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC Polimerinin (Pol 4)	39
Karakterizasyonu	

4.2.5 1,6 Hekzandiol - TEOC Polimerinin (Pol 5) Karakterizasyonu	41
4.2.6 2-Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC Polimerinin (Pol 6) Karakterizasyonu	43
4.3 Polimerlerin Şişme Özellikleri	45
4.3.1 TMCP-TEOC Polimerinin (Pol 2) Şişme Özellikleri	45
4.3.2 1,3 BDM - 1,4 BDM-TEOC Polimerinin (Pol 3) Şişme Özellikleri	47
4.3.3 1,3 CHDM - 1,4 CHDM-TEOC Polimerinin (Pol 4) Şişme Özellikleri	49
4.3.4 1,6 Hekzandiol - TEOC Polimerinin (Pol 5) Şişme Özellikleri	51
4.3.5 2-Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC Polimerinin (Pol 6) Şişme Özellikleri	53
5.SONUÇ	56
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR DİZİNİ

DVB	: Divinilbenzen
BPO	: Benzoilperoksit
PP	: Polipropilen
S	: Stiren
SA	: Stiren akrilat
LA	: Lauril akrilat
EHA	: 2-etilhekzilakrilat
LMA	: Lauril metakrilat
PDMS	: Polidimetilsiloksandiol
PEGA	: Polietilenglikoladipat
DGMA	: Digliserinmaleat
NMP	: N-metil - 2- pirolidon
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Et.Ac.	: Etil asetat
EPDM	: Etilen propilen dien polimer
THF	: Tetrahidrofuran
MTBE	: Metil tert-butil eter
TEOC	: Tetraetilortokarbonat
BDM	: Benzendimetanol
CHDM	: Sikloheksandimetanol
TMCOL	: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol
TMCP	: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çapraz bağlayıcı divinilbenzen (DVB) , 0.5 g benzoilperoksit (BPO) içeren (●): S/LA (■) S/LA = 60/40 kopolimerinin 90 ⁰ C' de petrol absorpsiyonu değişimleri	8
2.2. Başlatıcı BPO içeren, (●):S/LA = 60/40 kopolimerlerinin petrol absorpsiyonu değişimleri; (■): çözünmeyen maddenin ağırlık fraksiyonu	9
2.3. S/LA 60/40 kopolimerinde petrol absorpsiyonunun polimerizasyon sıcaklığı ile değişimi: 0.5 % DVB ağırlığı; 0.5 g BPO; (●) S-LA kopolimerinin petrol absorpsiyonu; (■) çözünmeyen maddelerin ağırlık fraksiyonu	10
2.4. Farklı tip akrilatlar ile petrol absorpsiyonunun değişimi: 0.5g BPO; 90 ⁰ C	11
2.5. Poliüretanların solventlerdeki şişme eğrileri	12
2.6. Bazı kompozitlerin petrol absorpsiyon eğrileri; (1) jel PBED1, (2) Jel PBED 2, (3) PP fiber kompozit-1, (4) PP fiber kompozit -2, (5) PP işlenmemiş kumaş (NWF) kompozit	14
2.7. Polimerlerin oda sıcaklığında THF absorblama kinetiği	17
2.8. Çapraz bağlı poliortokarbonatların THF desorpsiyon kinetiği	18
4.1. 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin FTIR spektrumu	27
4.2. 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	28
4.3. 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin ¹³ C NMR spektrumu	29
4.4. 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin kütle spektrumu	29
4.5. 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin FTIR spektrumu	30
4.6. 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	31

4.7.	2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin ^{13}C NMR spektrumu	31
4.8.	2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin kütle spektrumu	32
4.9.	TMCOL - TEOC polimerinin FTIR spektrumu	33
4.10.	TMCOL - TEOC polimerinin ^1H -NMR spektrumu	33
4.11.	TMCOL - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	34
4.12.	TMCOL - TEOC polimerinin TGA eğrisi	34
4.13.	TMCP - TEOC polimerinin FTIR spektrumu	35
4.14.	TMCP - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	36
4.15.	TMCP - TEOC polimerinin TGA eğrisi	36
4.16.	1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin FTIR spektrumu	37
4.17.	1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C NMR CPMAS spektrumu	38
4.18.	1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin TGA eğrisi	38
4.19.	1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin FTIR spektrumu	39
4.20.	1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	40
4.21.	1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin TGA eğrisi	40
4.22.	1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin FTIR spektrumu	41
4.23.	1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	42
4.24.	1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin TGA eğrisi	42
4.25.	2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin FTIR spektrumu	42
4.26.	2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu	43
4.27.	2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin TGA eğrisi	44
4.28.	TMCP - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 absorblama kinetiği	45
4.29.	TMCP - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetiği	46
4.30.	1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin şişme grafiği	47

4.31.	1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ absorblama kinetiği	47
4.32.	1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ desorbsiyon kinetiği	48
4.33.	1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin Şişme grafiği	49
4.34.	1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ absorblama kinetiği	49
4.35.	1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ desorbsiyon kinetiği	50
4.36.	1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin Şişme grafiği	51
4.37.	1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ absorblama kinetiği	51
4.38.	1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ desorbsiyon kinetiği	52
4.39.	2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin Şişme grafiği	53
4.40.	2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ absorblama kinetiği	53
4.41.	2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin CH ₂ Cl ₂ desorbsiyon kinetiği	54
5.1.	Polimerlerin CH ₂ Cl ₂ absorblama kinetikleri	57
5.2.	Polimerlerin CH ₂ Cl ₂ desorbsiyon kinetikleri	57
5.3.	Polimerlerin TGA eğrileri	58

ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Sema</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler	4
2.2. Jellerin sınıflandırılması	6
2.3. Alkil akrilat monomerlerinin yapısal formülleri	8
2.4. Poli(ester-siloksan) ürethanların yapısı; R ₁ : PDMS Poli(dimetilsiloksandiol), R ₂ : PEGA(Polietilenglikoladipat) R ₃ : DGMA (Digliserinmaleat) Ar: MDI (Difenilmetandiizosiyanat)	12
2.5. Çapraz bağlı poliortokarbonatlar	15
3.1. 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin sentez şeması	19
3.2. 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin sentez şeması	20
3.3. TMCOL - TEOC polimerinin reaksiyon şeması	21
3.4. TMCP - TEOC polimerinin reaksiyon şeması	22
3.5. 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin reaksiyon şeması	22
3.6. 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin reaksiyon şeması	23
3.7. 1,6 heksandiol - TEOC polimerinin reaksiyon şeması	23
3.8. 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin reaksiyon şeması	24
5.1. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler	55

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Çapraz bağı polioortokarbonatların şişme yüzdeleri	15
5.1.	Polimerlerin şişme yüzdeleri	56

1.GİRİŞ

Günümüzde fonksiyonel polimerler; çevre konusunda hem teorik hem de uygulama bakımından büyük önem taşımaktadırlar [Bertrand, P.A.]. Bunların arasında bazı polimerler sudaki aromatik solventleri absorblayabilme özellikleri ile daha da önem kazanmaktadır [Kim, S.H., et. al.].

Bilim dallarının karmaşıklaşması ve birbirlerinden ayrıldığı keskin hatların ortadan kalması ile birlikte, polimerler birçok kompleks problemin çözümünde kilit rol oynamıştır. Bilimsel üretim artışı ile birlikte polimerlerin de işlevleri ve kullanım alanları artış göstermiştir. Son zamanlarda, çevreye duyarlı teknolojilerin kullanımı polimerlerin önemini daha da artırmıştır.

Çapraz bağlı polimerler; kromatografik teknikler, biyomedikal ve biyokimyasal uygulamalar, organik sentezler, çözücü ve iyon ayırıştırıcıları ve çeşitli diğer alanlarda kullanılmakta, hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel faaliyetlerde önemli bir yer tutmaktadır.

Literatürdeki bir çalışmada, farklı hidroksil fonksiyonlu monomerler ile tetraetilortokarbonat monomerinin kondenzasyonundan, çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezlenmiş ve bu polimerlerin organik solvent absorblama özellikleri incelenmiştir [Sönmez and Wudl, 2005].

Bu tez çalışmasında, literatürdeki bu yöntem kullanılarak yeni bir seri çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezlendi. Elde edilen polimerlerin organik solvent absorblama özellikleri incelendi ve ayrıca polimerlerin rejenerasyonu ve işlemlerin tekrarlanabilirliği test edildi. Böylelikle tek basamaklı ve oldukça temiz bir yöntem ile yüksek dönüşüm ile elde edilen polimerlerin; çevre temizliğinde, sudan organik atıkların arındırılmasında kullanılması amaçlanmaktadır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Tanımlar

Polimer, yunanca ‘poly’ ve ‘meros’ kelimelerinden türetilmiş olup, sırasıyla ‘çok’ ve ‘parçalar’ anlamına gelmektedir. Bazı bilim adamları polimer yerine makromolekül veya büyük molekül kelimelerini kullanmayı tercih etmişlerdir [Seymour and Carraher, 1981].

Polimer; monomer adı verilen küçük moleküllerin birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük moleküldür. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesiyle sonuçlanan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [Baysal, 1994].

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, birçok farklı açıdan sınıflandırılabilirler. En açık sınıflandırma şekli; polimerin kaynağı, örneğin doğal veya sentetik oluşuna göre. Diğer sınıflandırmalar; polimer yapısına göre, polimerizasyon mekanizmasına göre, hazırlanma tekniklerine ve sıcaklığa karşı davranışına göre [Ebewele, 2000].

2.2.1 Kaynağına Göre Polimerler

Polimerler doğal olarak var olabildikleri gibi tamamen sentetik de olabilirler. Vücudumuzda olan tüm değişimler, örneğin yediğimiz yiyeceklerden enerjinin oluşumu, enzimlerin varlığı sebebiyledir. Bu enzimlerin yokluğunda hayat sona erebilir. Enzimler, nükleik asitler ve proteinler biyolojik kaynaklı polimerlerdir. Normalde çok karışık olan yapıları çok yakın zamana kadar anlaşılamamıştır. Diğer taraftan, selüloz, doğal kauçuk ve birçok kültürde temel yiyecek maddesi olan nişasta bitkisel kaynaklı polimerlerdir ve enzimler ve proteinlere nispeten daha basit yapılara sahiptirler.

Çeşitli türlerden gelen çok sayıda sentetik polimerler bulunmaktadır; fiberler, elastomerler, plastikler, yapıştırıcılar, vb. Her bir türün bir alt türü bulunmaktadır [Ebewele, 2000].

Sentetik ve doğal polimerler dışında yarı-sentetik polimerler de bulunmaktadır. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selülozun hidroksil gruplarının değiştirilmesiyle elde edilen selüloz asetat ve selüloz nitrat gibi selüloz türevleri bu polimerlerin iki önemli örneğidir [Saçak, 2005].

2.2.2 İşlenme Proseslerine Göre Polimerler

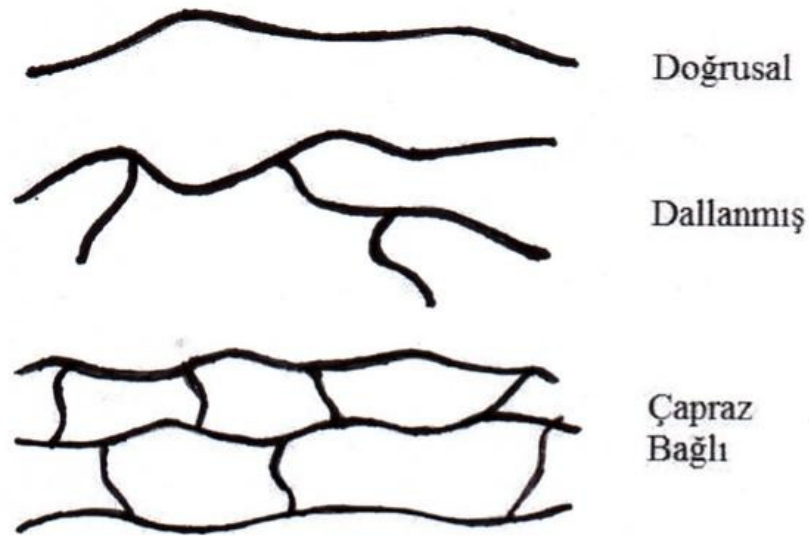
Sıcaklıkla yumuşayabilen ve istenilen şekle getirilebilen polimerlere termoplastikler adı verilir. Kullanılmış bu tür polimerlerin sıcaklık ve basınçla yeniden dönüşümü ve üretimi sağlanabilir. Polistiren ticari olarak var olan termoplastiklerin önemli bir örneğidir. Diğer büyük örnekleri poliolefinler (örneğin polietilen ve polipropilen) ve poli(vinil klorür)'dür. Buna karşın, termosetler; zincirleri polimerizasyon boyunca veya sonradan üretim aşaması boyunca sıcaklıkla veya kimyasal işlemlerle kovalent bağlar ile çapraz bağlanan polimerlerdir. Oluşturulduktan sonra, bu çapraz bağlı ağlar yumuşamaya, deformasyona, solventlere karşı dirençlidirler, fakat sıcaklıkla işlenemezler. Bu özellikler termosetleri, kompozitler, kaplamalar ve yapıştırıcı uygulamaları için uygun kılar. Termosetlerin başlıca örnekleri, epoksi, fenol-formaldehit reçineleri ve doymamış poliesterlerdir ve cam elyafı gibi cam takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılırlar [Fried, 2003].

Elastomerler, küçük gerilmelerle esnek bir uzama gösterirler. Bu uzama, elastomer örneğinin başlangıç boyunun 5-10 katına kadar tersinir olarak sağlanabilir.

Belirli elastomer özellikleri gösterebilmesi için polimerin camsı geçiş sıcaklığının düşük ve tümü ile amorf olması gerekir. Ayrıca, polimer zincirlerinin çeşitli evinimleri kolayca yapabilmesi ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin küçük olması zorunludur. Az miktarlardaki çapraz bağlar, esnekliğin tersinir olmasını sağlar [Baysal, 1994].

2.2.3 Yapılarına Göre Polimerler

Tek tür monomerden oluşan polimerler homopolimer, iki veya daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Homopolimerler, doğrusal olabileceği gibi dallanabilir, ya da üç boyutlu bir ağ yapısında bulunabilirler. Ağ yapısının oluşması için monomerin ikiden fazla fonksiyonlu grubunun bulunması gerekir.



Şema 2.1. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler

Doğrusal polimerler ana zincirlerden oluşurken, dallanmış polimerlerde ana zincirlere bağlı yan zincirler bulunmaktadır. Çapraz bağlı polimerlerde ise ana zincirler yan zincirlerle diğer ana zincirlere bağlı olup polimer üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptir ve bu ağ yapısı polimere çözünmeyen özellik kazandırır. Çapraz bağ derecelerine göre şişme gösterebilirler.

2.3 Çapraz Bağlı Polimerler

Çapraz bağlı polimerler; polimer zincirlerinin ya kendi aralarında ya da kendi içinde (nadiren), kovalent bağlarla bağlanması sonucunda oluşan yapılardır.

Çapraz bağı polimerler,

- Üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptirler.
- Yapılarındaki çapraz bağlar sebebiyle çözücülerde çözünmezler.
- Çapraz bağlanma derecelerine bağlı olarak şişme özelliği gösteren polimerlerdir.

Çapraz bağı polimerler geniş bir uygulama alanı bulmaları nedeniyle kimyasal araştırma ve uygulamalarda önemli bir yer tutmaktadırlar. Kromatografik teknikler, biyomedikal ve biyokimyasal uygulamalar, organik sentezler, çözücü ve iyon ayrıştırılmaları ve çeşitli diğer alanlarda çapraz bağı polimerler asıl madde olarak kullanılırlar [Atta and Arndt, 2005].

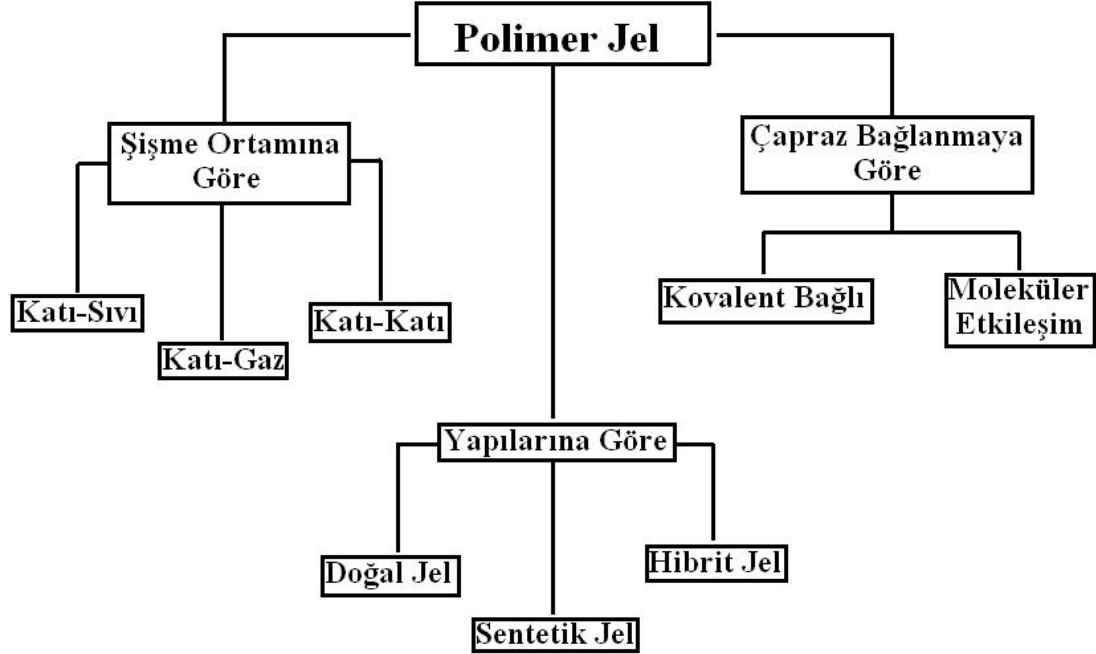
2.4 Polimer Jeller

Polimer jel, esnek çapraz bağı zincirlerden oluşan bir ağ ile bu ağın alanını dolduran bir akışkandan oluşmaktadır. Polimer moleküllerinin ağı sıvıyı alanda tutar ve bu sayede jelle sahip olduğu sertliği verir. Jeller ıslak ve yumuşaktır ve katı madde görünümündedirler [Osada, et. all.,2004]. Katıların şeklini muhafaza etme ve kırılmaya karşı direnç gibi bütün normal özelliklerine sahip olmalarına rağmen çözücü absorblayabilir ve kuru haldeki boyutlarından daha büyük boyutlara şişebilirler [Anseth, et.all, 1996]. Büyük deformasyonlara (bozulmalara) dayanma kabiliyetine sahiptirler. Bu, metaller, seramikler ve plastikler gibi kuru ve sıkı olan çoğu endüstriyel maddeye karşıt bir durumdur [Osada, et.all.,2004].

2.4.1 Jellerin Sınıflandırılması

Jellerin, örneğin kaynağına göre doğal jeller veya sentetik jeller, polimer ağındaki sıvılık durumlarına göre hidrojel veya organojel ve çapraz bağlanma

özellikleri dikkate alınarak kimyasal veya fiziksel gibi çeşitli sınıflandırma yolları bulunmaktadır [Osada, et.all., 2004].



Şema 2.2 Jellerin sınıflandırılması

Hidrojeller suda şişme özelliği gösteren ve yapısında önemli oranda (yaklaşık 300 katı kadar) su absorblayabilen, fakat suda çözünmeyen polimerik maddelerdir. Hem bitkisel hem de hayvansal kaynaklı doğal maddelerin, doğal olarak oluşan yapıların değiştirilmesiyle elde edilen maddelerin ve çapraz bağlı sentetik polimerik maddelerin büyük bir kısmı hidrojeldir.

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

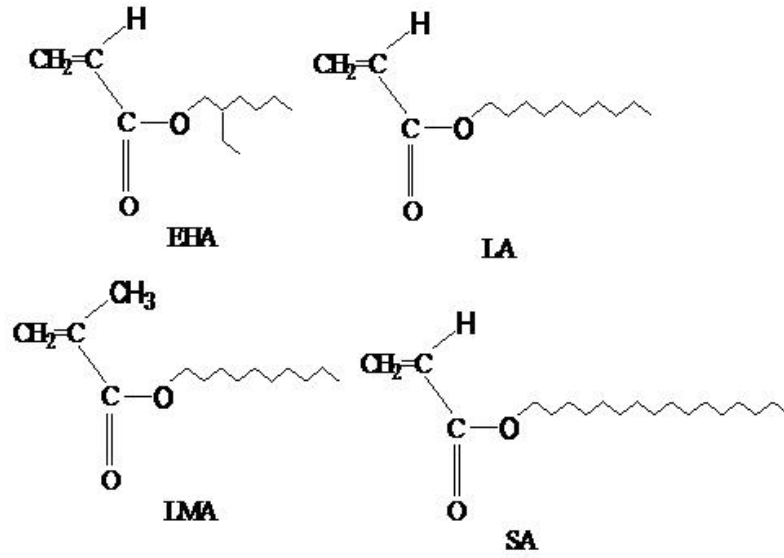
Xerojel ve aero jeller katı-gaz jellerin, polimer jel-polimer katı-katı jellerin, protein ve polisakkarid jeller doğal jellerin, organik polimer jeller de sentetik jellerin tipik örnekleridir. Hibrid jeller ise doğal ve sentetik jellerin birleşimi ile oluşturulan jellerdir.

Polimer jeller çapraz bağlanmalarına göre ise kovalent bağlı ve moleküler etkileşimli olabilirler. Kovalent bağlarla kimyasal olarak çapraz bağlı olanlar kimyasal jeller, hidrojen bağları, Van Der Walls kuvvetleri veya hidrofobik ve iyonik etkileşimler gibi zayıf kuvvetlerle fiziksel olarak çapraz bağlı jeller ise fiziksel jeller olarak adlandırılırlar.

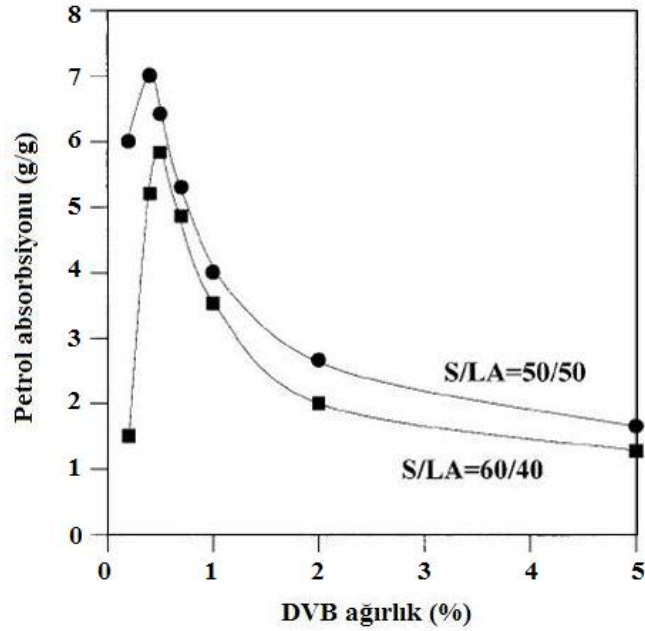
Polimer jellerin absorbent madde ve ayırma ajanı olarak hem endüstride hem de analitik uygulamalarda kullanım alanı bulunmaktadır [Zhang, and et. all., 1992].

Absorbent polimerler çevre kirliliğinin artması ile birlikte daha da önem kazanmışlardır. Özellikle petrol dökülmesiyle oluşan kirliliğin temizlenmesinde son çalışmalar petrol absorbentleri üzerine olmuştur. Bu amaç için, polipropilen (PP) , fiber, işlenmemiş (non-woven) kumaşlar, eriyik halde (melt-blown) poliesterler ve poliüretan köpük levhalar kullanılmıştır, fakat bunlar taşıma ve saklama açısından dezavantaja sahip olduklarından bu dezavantajları çözmek için yeni bir absorbent - akrilat monomerlerinden oluşan çapraz bağlı stiren-akrilat kopolimerleri-sentezlenmiştir [Jang and Kim, 2000]. Bu çalışmada, kopolimerler; 2-etilhekzilakrilat (EHA), lauril akrilat(LA), lauril metakrilat (LMA), stearil akrilat (SA) ile stirenin kopolimerizasyonu ile sentezlenmişlerdir. Uzun zincirli alkil gruplarına sahip akrilat monomerleri hidrofobik maddeler olarak bilinmektedirler. Buna bağlı olarak, bu monomerlerin polimerlerinin petrolde iyi bir şişme özelliği gösterdiği düşünülebilir. Fakat uzun zincir alkil gruplu alkil akrilat polimerlerinin kristalize durumda olma eğilimi vardır. Bu durumda petrolde şişme özellikleri azalır. Bu istenmeyen etkiyi kontrol etmek için bu kopolimerizasyonda stiren ikinci bir monomer olarak kullanılmış ve amorf kopolimerler elde edilmiştir [Jang and Kim, 2000]

Çapraz bağlayıcı reaktif konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu ve polimerizasyon sıcaklığı gibi polimerizasyon şartlarının petrol absorpsiyonuna etkisi de araştırılmıştır [Jang and Kim, 2000].

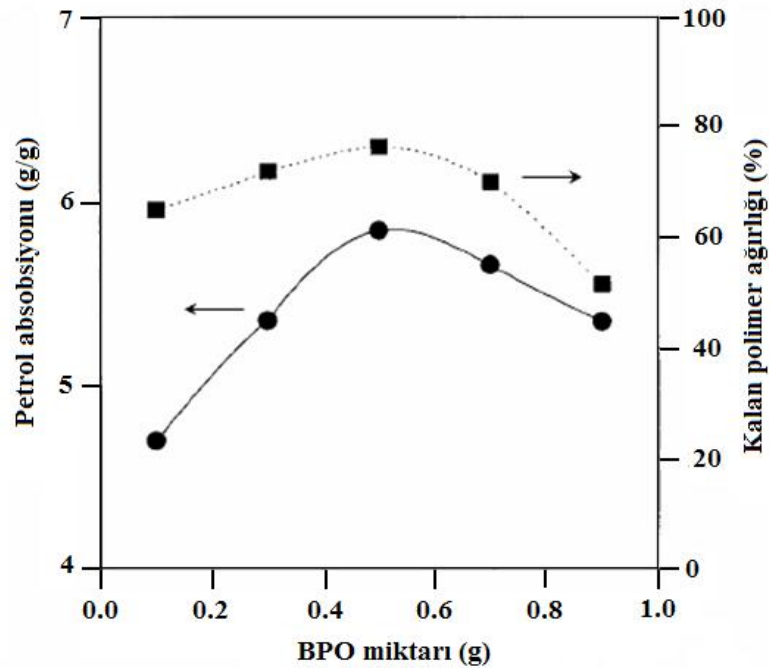


Şema 2.3 Alkil akrilat monomerlerinin yapısal formülleri [Jang and Kim, 2000]



Şekil 2.1 Çapraz bağlayıcı divinilbenzen (DVB) , 0.5 g benzoilperoksit (BPO) içeren (●): S/LA (■) S/LA = 60/40 kopolimerinin 90 °C' de petrol absorpsiyonu değişimleri [Jang and Kim, 2000]

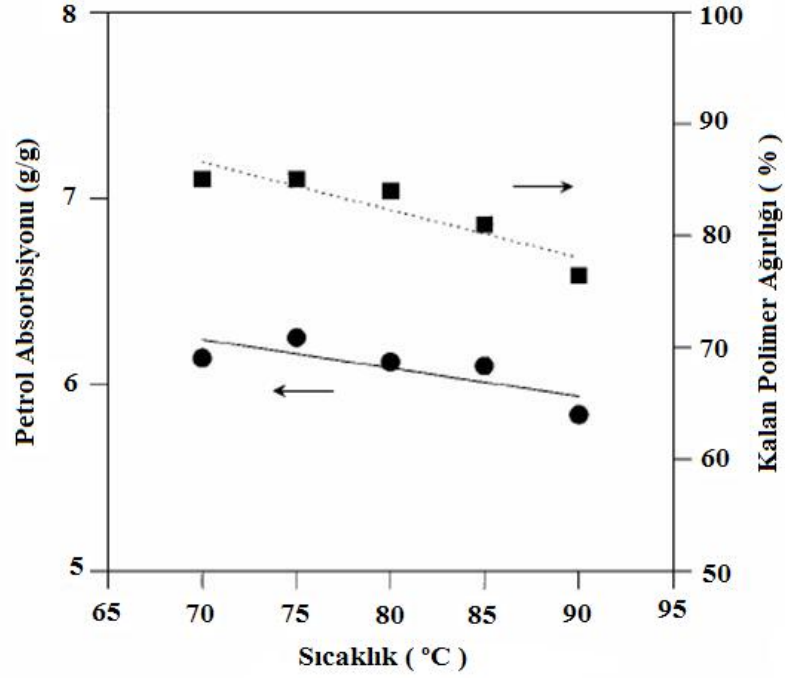
Şekil 2.1'de çapraz bağlayıcı DVB miktarı ile petrol absorpsiyonunun değişimi görülmektedir. Farklı DVB içeriklerine sahip çeşitli kopolimerler hazırlanmış ve çapraz bağlayıcı reaktifin farklı miktarları ile jellerin şişme özellikleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. DVB belli bir miktarın üzerinde olması durumunda polimerlerin petrol absorblaması azalmaktadır. Çapraz bağlayıcı reaktifin miktarındaki artış kopolimerde daha yoğun bir ağ oluşumuna sebep olmakta bu yoğun ağ yapısı da absorblamayı azaltmaktadır. **Şekil 2.1**'de ayrıca farklı oranlarda S/LA kopolimerlerinin kullanıldığı ve LA miktarının fazla olduğu kopolimerin, zincir uzunluğunun artmasının absorpsiyona olumlu etkisinden dolayı, daha yüksek absorblama değerlerine sahip olduğu görülmektedir [Jang and Kim, 2000].



Şekil 2.2 Başlatıcı BPO içeren, (●):S/LA = 60/40 kopolimerlerinin petrol absorpsiyonu değişimleri; (■): çözünmeyen maddenin ağırlık fraksiyonu [Jang and Kim, 2000].

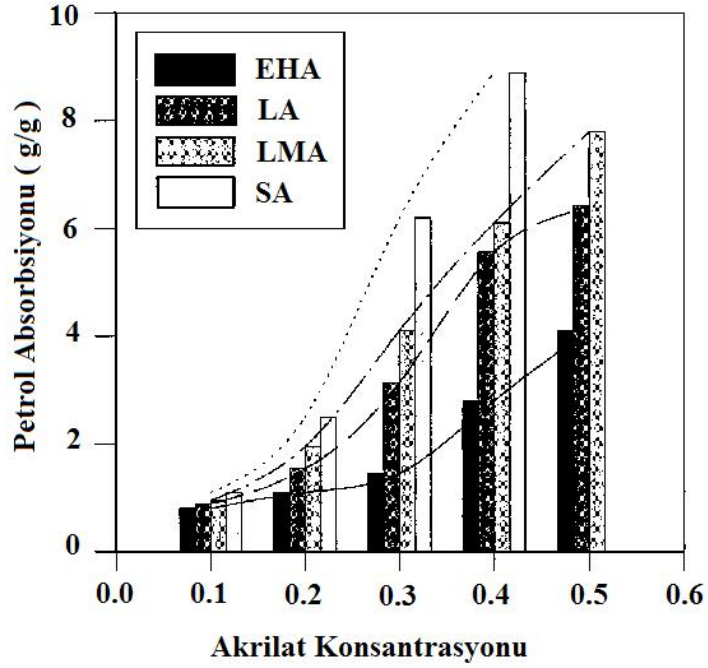
Petrol absorpsiyonu üzerine başlatıcı konsantrasyonunun etkisini araştırmak için, diğer değişkenler sabit tutularak farklı BPO miktarları ile S/LA kopolimerleri sentezlenmiştir. Serbest radikal zincir polimerizasyonunda başlatıcı yoğunluğu arttıkça, başlatma etkinliği ve dönüşümün yüksek olduğu bilinmektedir. Fakat

başlatıcı yoğunluğunun biraz daha artması; radikal konsantrasyonunun artmasına ve bu da sonlanma reaksiyonları oranının artmasına, dönüşümün düşmesine ve her bir çapraz bağ arasındaki zincir uzunluğunun azalmasına neden olmakta ve absorblama azalmaktadır [Jang and Kim, 2000].



Şekil 2.3 S/LA 60/40 kopolimerinde petrol absorpsiyonunun polimerizasyon sıcaklığı ile değişimi: 0.5 % DVB ağırlığı; 0.5 g BPO; (●) S-LA kopolimerinin petrol absorpsiyonu; (■) çözünmeyen maddelerin ağırlık fraksiyonu [Jang and Kim, 2000]

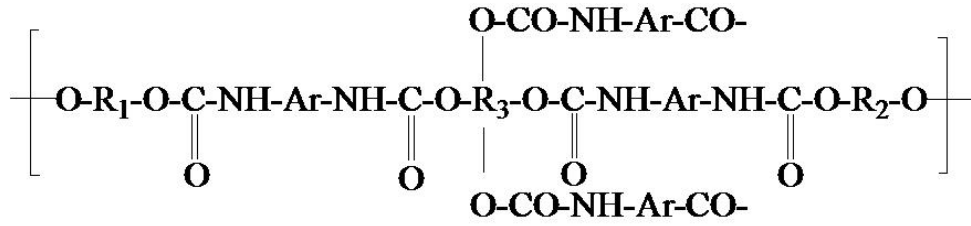
Petrol absorpsiyonu üzerine polimerizasyon sıcaklığının etkisini araştırmak için, diğer tüm deyişkenler sabit tutularak S-LA (60/40) kopolimerlerinin polimerizasyonu farklı sıcaklıklarda yapılmış ve polimerizasyon sıcaklığı arttırıldığında polimerin moleköl ağırlığının azalması nedeniyle kopolimerin petrol absorblamasının düştüğü gözlenmiştir [Jang and Kim, 2000].



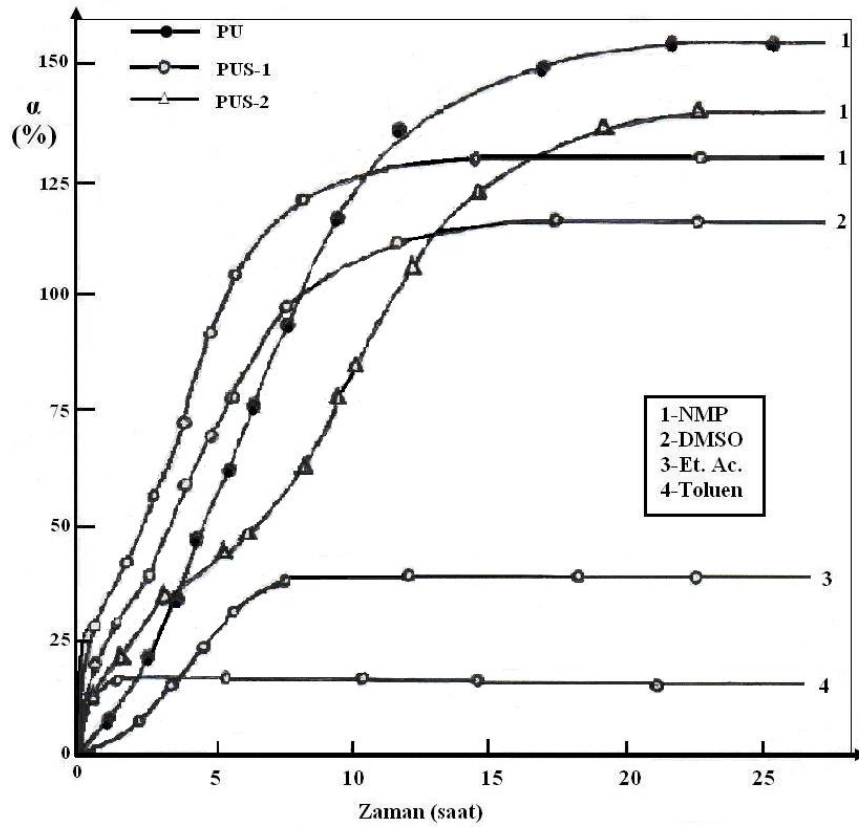
Şekil 2.4 Farklı tip akrilatlar ile petrol absorpsiyonunun değişimi: 0.5g BPO; 90⁰ C [Jang and Kim, 2000]

Şekil 2.4, akrilat veya metakrilat ve uzun alkil grupları içeren akrilat türlerinin petrol absorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Petrol absorpsiyonu EHA < LA < LMA < SA şeklindedir. Bu alkil gruplarındaki karbon sayısı EHA (C8), LA (C12), SA (C18) şeklinde olup alkil gruplarının uzunluğu arttıkça hidrofobik özellik artmakta, camsı geçiş sıcaklığı düşmekte ve böylelikle esnekliğin artması ile şişme kolaylaşmaktadır S-LA kopolimeri ile S-LMA kopolimerinin petrol absorpsiyonu karşılaştırıldığında S-LMA'nın daha fazla olduğu görülür çünkü LMA'daki bir metil grubu kopolimerin hidrofobiklik özelliğini arttırmaktadır [Jang and Kim, 2000].

Bir başka çalışmada, solvent absorbentleri olarak kullanılmak üzere mekanik özellikleri farklı polimerler birleştirilerek çapraz bağlı polimerler de sentezlenmiştir. Mekanik özellikleri çok iyi olan poliüretanlar ile termal stabiliteleri yüksek olan poli(dimetilsiloksan)elastomerleri ile çapraz bağlı poli(ester-siloksan)üretanların sentezi buna bir örnek oluşturmaktadır [Bulacovschi and et. al., 1997].



Şema 2.4 Poli(ester-siloksan) üretanların yapısı; R₁: PDMS Poli(dimetilsiloksandiöl), R₂: PEGA Poli(etilenglikoladipat) R₃: DGMA (Digliserinmaleat) Ar: MDI (Difenilmetandiizosiyanat) [Bulacovschi and et. all., 1997].



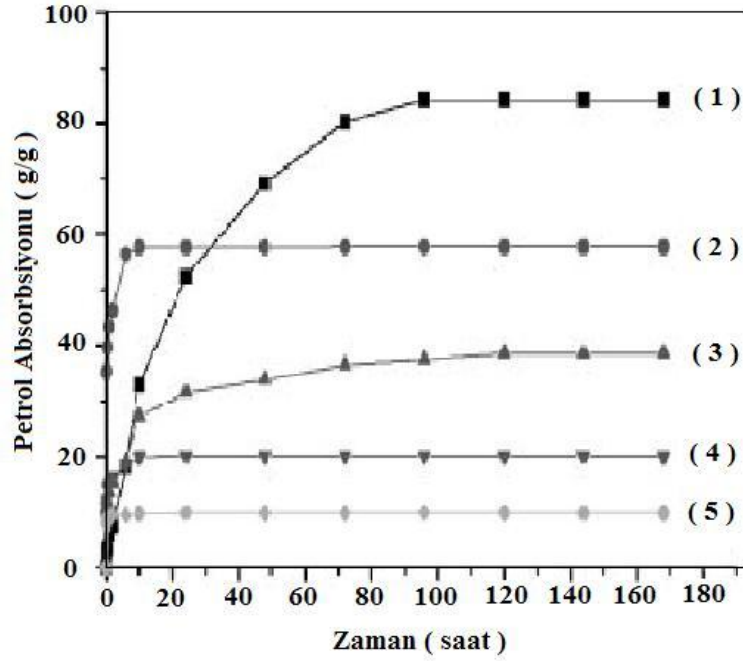
Şekil 2.5 Poliüretanların solventlerdeki şişme eğrileri [Bulacovschi and et. al., 1997].

Şekil 2.5'de; Poliüretan PU, Poli(estersiloksanüretan) [R₂ grubu: poli(dietilenglikol) adipat diol] PUS-1, Poli(estersiloksanüretan) [R₂ grubu: poli(etilen) glikol adipat PUS-2, α: şişme derecesi şeklinde belirtilmiştir. N-metil-2-

pirolidon (NMP) solventinin üç polimer için de en etkili solvent olduğunu görmekteyiz. Etil asetat ve toluen de ise şişme derecesi düşüktür. Bunun nedeni, toluenin R_1 grubuna spesifik bir solvent olmasıdır. PUS-2'nin PUS-1'e oranla daha yüksek şişme derecesine sahip olmasının nedeni çapraz bağ derecesinin düşük olmasıdır. Çapraz bağ oranının yüksek olması halinde polimer daha sert bir yapıda olduğundan şişme oranı azalmaktadır.

Petrol absorpsiyonunda kullanılan çapraz bağlı polimerler kuru hallerinde güçlü mekanik özelliklere sahip iken petrolde şiştikten sonra zayıf mekanik özellikler gösterebilmektedirler. Bu durumda madde güçlendirme metodlarından biri olan kompozit tekniği kullanılabilir. Bu teknikte; fiberler, süngerler, işlenmemiş kumaşlar vb. gibi maddeler destekleyici ve güçlendirici olarak kullanılabilir. Bu teknik kullanılarak BPO'nun başlatıcı olarak kullanıldığı toluende tersiyer butil stiren ve DVB'nin etilen propilen dien polimeri (EPDM) üzerine graft çapraz bağlanma polimerizasyonu ile 4-ter-butilstiren-EPDM-DVB (PBED) graft polimeri sentezlenmiştir [Zhou and Cho, 2001]. Graft polimerde kullanılan EPDM, suya karşı çok dirençli ve solvent geçirgenliği iyi olduğundan petrol absorpsiyonunu arttırmaktadır. PBED'nin jel kısmı ve çözünen kısmı THF ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır. Çözünen kısım, UV ışınlanmasıyla çapraz bağlanarak petrol absorblayabilir hale getirilmiştir. Polimerizasyonda elde edilen çapraz bağlı polimer jel, PBED 1; foto-çapraz bağlı polimer ise PBED 2 olarak adlandırılmıştır. Çalışmada; jel PBED 1 ve 2 petrolde şişme sonrasında zayıf jel gücü gösterdiklerinden, fiber, sünger ve işlenmemiş kumaşlarla takviye edici malzemeler ile kompozit haline getirilmiş ve bu kompozitlerin petrol absorpsiyonu incelenmiştir [Zhou and Cho, 2001].

Şekil 2.6'da PP fiber kompozit 1 ve 2 sırasıyla jel PBED-1 ve UV ışınlanması ile çapraz bağlı hale getirilen jel PBED-2'nin fiber takviyeli kompozitleri, (5). Eğri ise ikinci bir takviye edicinin kullanıldığı polimer kompozittir. Polimer kompozitlerinin kendilerini oluşturan polimerlerden daha düşük absorblama yaptıklarını görmekteyiz. Bunun nedeni, oluşturulan kompozitte polimer miktarının azalması ve takviye edicinin polimerin absorblamasını kısıtlamasıdır [Zhou and Cho, 2001].

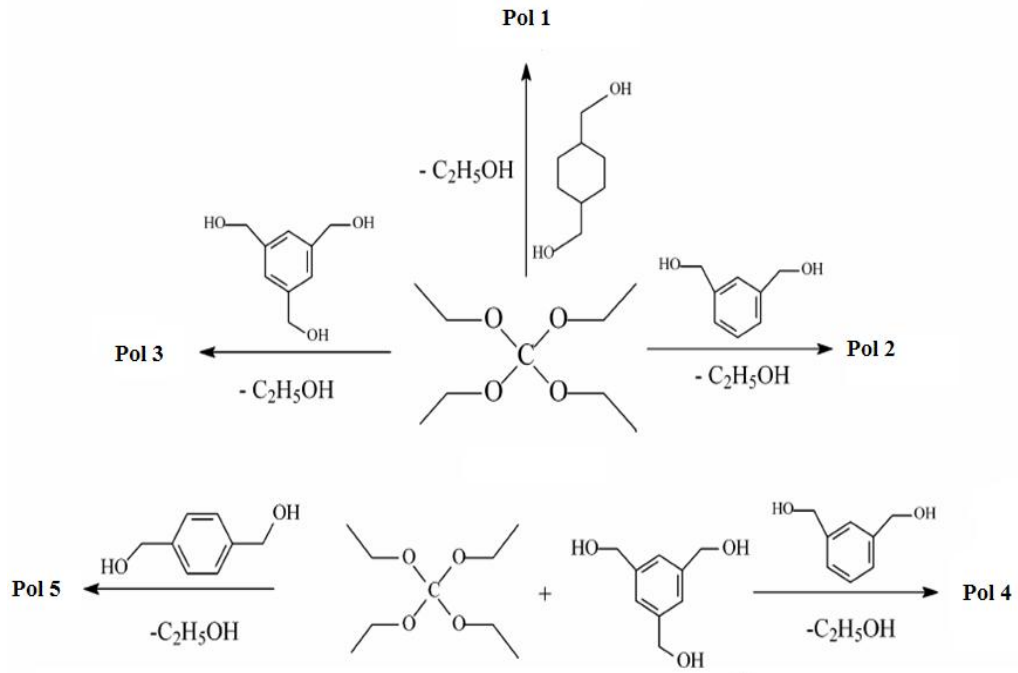


Şekil 2.6 Bazı kompozitlerin petrol absorpsiyon eğrileri; (1) jel PBED1, (2) jel PBED 2, (3) PP fiber kompozit-1, (4) PP fiber kompozit-2, (5) PP işlenmemiş kumaş (NWF) kompozit [Zhou and Cho, 2001].

2.5 Çapraz Bağlı Poliortokarbonatlar

Ortokarbonatlar, ısısal olarak çok dayanıklı ve alkalilere karşı inert polimerlerdir [Takekoshi, 1969].

Daha önce yapılan bir çalışmada, tetraetilortokarbonat (TEOC) ile farklı hidroksil fonksiyonlu monomerlerin reaksiyonları sonucunda çapraz bağlı poliortokarbonatlar sentezlenmiştir. Polimerizasyonda; 1,4 sikloheksandimetanol, 1,3 Benzendimetanol, 1,3,5 tris(hidroksimetil) benzen, 1,4 Benzendimetanol ve Tetraetilortokarbonat (TEOC) monomerleri kullanılmıştır [Sönmez and Wudl, 2005]. Poliortokarbonatlar, çapraz bağlı olarak sentezlendiklerinde içine kondukları solventte çözünmeyen, solventi absorblayarak ortamdan ayıran özellik kazanmaktadırlar.



Şema 2.5 Çapraz bağlı poliortokarbonatlar

Sentezlenen polimerlerin tetrahidrofuran, diklorometan, dikloroetan, aseton, benzen gibi yaygın organik solventlerde çözünmez özelliğe sahip, fakat bu solventlerde şişmekte olduğu gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Çapraz bağlı poliortokarbonatların şişme yüzdeleri

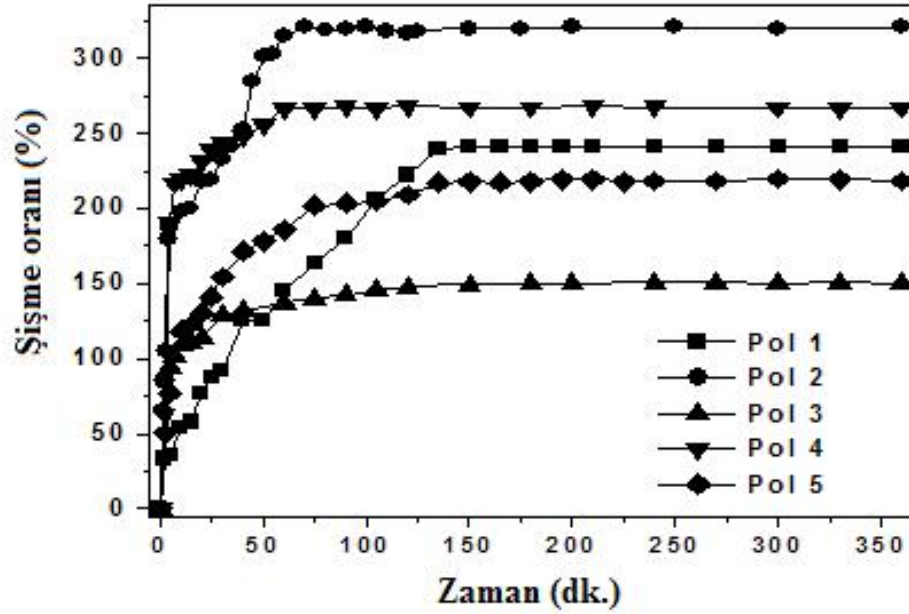
Solventler	Şişme Özellikleri (%)				
	Pol 1	Pol 2	Pol 3	Pol 4	Pol 5
Dikloroetan	217.3	216.0	146.0	191.0	158.3
Diklorometan	227.0	274.0	148.0	252.7	220.0
THF	240.0	320.0	149.0	268.0	219.4
Triklor	41.5	80.0	30.3	74.0	78.2
Gazolin	26.0	32.0	20.0	31.0	30.4
Kerosen	16.0	38.3	18.7	26.0	25.0
Aseton	70.6	108.3	72.0	84.0	78.23

Sentezlenen polimerler için solvent kavrama yüzdeleri **Tablo 2.1**'de özetlenmiştir. Tablodan görüldüğü üzere; Pol 3 dışındaki tüm polimerler solventlerin

yaklaşık % 200'ünü absorblamaktadır. Pol 3 solventi daha az absorbe etme kabiliyetine sahiptir, bunun nedeni daha sık ve yoğun çapraz bağlı olmasıdır. Bu polimer, ilave bir çapraz bağlayıcı olarak davranan 1,3,5-tris(hidroksimetil) benzenle sentezlenmiştir. Terpolimerler (Pol 4 ve Pol 5) bu çapraz bağlayıcı olarak davranan 1,3,5 tris(hidroksimetil)benzenden %8 oranında içermektedir ve beklenmedik bir şekilde, bu polimerlerin neredeyse, Pol 1 ve Pol 2'nin yapabildiği kadar solvent absorbladığı görülmektedir.

Pol 1 ve Pol 2'nin şişme özellikleri metil tert-butil eter (MTBE) içinde de araştırılmış ve sonuçlara göre, şişme denge noktası 48 saat sonra gerçekleşmiş olup Pol 1 ve Pol 2 için bu solventte şişme derecesi sırasıyla % 83.4 ve % 81.8 olarak gerçekleşmiştir.

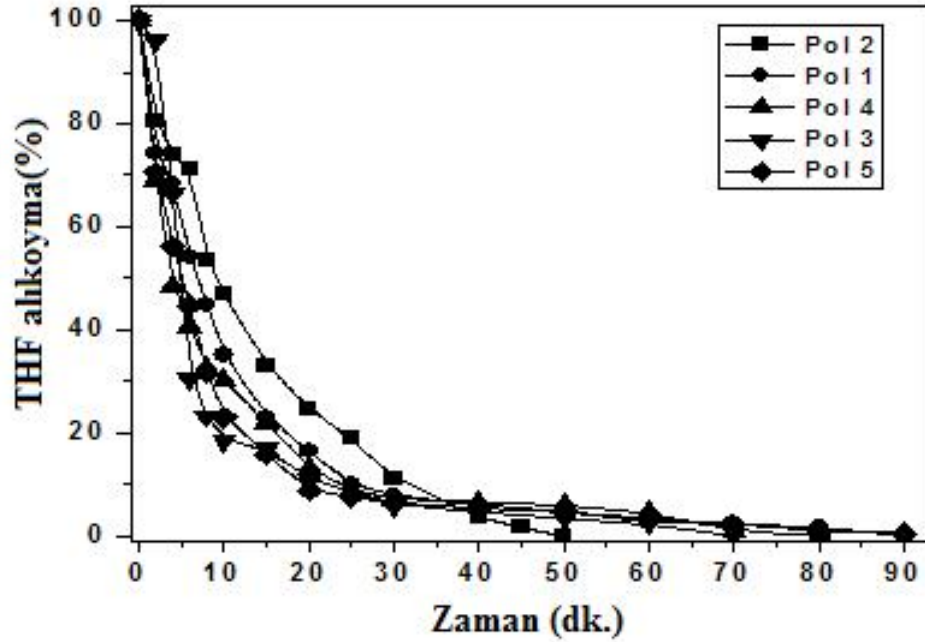
Polimerlerin maksimum doygunluğa ulaşma zamanını anlayabilmek için polimerlerin zamanla şişme yüzdeleri THF' de araştırılmış ve **Şekil 2.7'**de görülen sonuçlar bulunmuştur. Tüm polimerlerin çok hızlı solvent kavrama yeteneğine sahip oldukları gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Polimerlerin oda sıcaklığında THF absorblama kinetiği [Sönmez and Wudl, 2005].

Pol 2, % 190 oranında şişmeye 4 dakikada ulaşmakta ve 60 dakika sonra doymaktadır. Pol 1 dışındaki tüm diğer polimerler maksimum kapasitelerine 1 saat içinde ulaşmaktadır.

Polimerlerin absorbladıkları solventi geri bırakma ve polimerlerin geri kazanımını anlamak amacıyla da desorbsiyon kinetiği incelenmiştir. Bunun için polimerler solvent içerisinde bırakılarak solventi absorblayarak şişmesi sağlanmıştır. Daha sonra açık havada THF’i geri bırakma hızını ölçmek için, belli aralıklarla ölçüm yapılmış ve **Şekil 2.8**’deki sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 2.8 Çapraz bağlı poliortokarbonatların THF desorbsiyon kinetiği [Sönmez and Wudl, 2005].

Polimerler THF’i çok hızlı desorbe etmişlerdir. 20 dakika içinde neredeyse tüm polimerler THF’i yaklaşık % 80 oranında bırakmıştır. Bu sonuçlar çapraz bağlı poliortokarbonatların kolayca yenilenebildiğini açıkça göstermektedir. Polimerin absorbladığı solventi bırakıp yeniden kullanılabilmesi test edildikten sonra, absorblanan solventin geri kazanımı ile de ilgili bir deney yapılmış ve polimerin rejenerasyonu bir başka yöntemle yeniden gösterilmiştir. Bu amaçla THF ile

şişirilmiş olan Pol 2'nin THF'i bırakması açık hava yerine distilasyon ile incelenmiş ve tamamen kapalı bir sistemde absorbe olan THF polimerden çıkarılmıştır. Bu yöntemle THF'in % 90'ı polimerden geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar, çapraz bağlı poliortokarbonatların organik solventlerde yeniden kullanımı açısından uygun olduğunu göstermektedir [Sönmez and Wudl, 2005].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.[Tetraetilortokarbonat (Aldrich), 1,3 Benzendimetanol (Aldrich), 1,4 Benzendimetanol(Aldrich), 1,3-1,4 Sikloheksandimetanol (Dow Chemicals) 1,6 Hekzandiol(Aldrich), 2 Hidroksimetil 1,3 propandiol (Aldrich)] Kullanılan diğer maddeler de ticari maddeler olup, saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır.

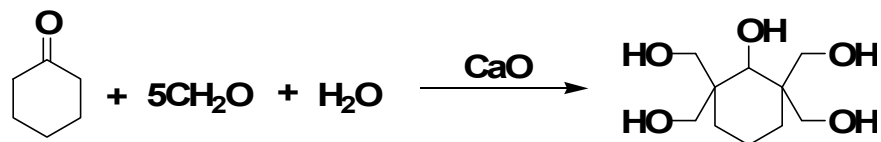
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları, Bio-Rad FTS 175 C spektrofotometresi ile KBr pelet kullanılarak alınmıştır. Katı hal ¹³ C NMR spektrumları ise 500 MHz Varian Inova spektrometresinde ölçülmüştür. Termal analizler Mettler Toledo cihazları ile yapılmıştır (DSC 822, TGA/SDTA 851). Şişme testlerinde polimer-çözücü etkileşimini arttırmak için çalkalayıcı (Inova 2000/platform shaker) kullanılmıştır.

3.3 Monomerlerin Sentezi

3.3.1 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL)

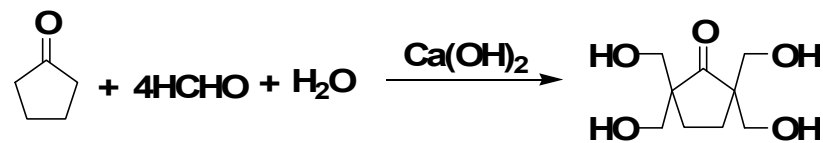
Monomerinin Sentezi



Şema 3.1 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin sentez şeması.

Bu monomer literatüre göre sentezlenmiştir [Wittcoff, H., 1951] 39 g sikloheksanol (0.5 mol), 66.4 g (2.2 mol) paraformaldehit ve 360 ml su karışımı 1 Lt'lik bir balona alınarak termometreli etkili bir karıştırıcıya konuldu. 10-15 °C su-buz banyosunda soğutuldu ve 14 g CaO (0.25 mol) 10-15 dakikada eklendi. Sıcaklık yavaşça 40°C'ye yükseltildi ve böylece ekleme tamamlanıncaya kadar, soğutulmuş banyo 40°C'de muhafaza edildi. Karıştırmaya devam edildi ve reaksiyon karışımı ilaveten bir 30 dakika daha karıştırıldı (Sıcaklık 35°C'ye düşürülünceye kadar). Bu noktada soğutulmuş banyo alındı. Reaksiyon karışımı 2.6 ml formik asitin (87 %) eklenmesi ile asidik oldu (pH=6-6.5). Nötralizasyondan sonra 30 dakika daha karıştırılarak, karışımdaki asılı tüm partiküllerin nötralize olması sağlandı. Daha sonra reaksiyon karışımı vakum altında buharlaştırıldı. Ürünün ve kalsiyum formatın bir karışımını içeren tortu 200 ml metanol ile karıştırıldı. Isıtma ile organik madde metanolde çözünürken kalsiyum format balonun dibinde çöktü. Filtrasyon ile ürünün renksiz çözeltisi elde edildi. Kalsiyum format yaklaşık 100 mL metanol ile yıkandı ve süzüntüler birleştirildi. Metanolün yaklaşık yarısı vakum altında uzaklaştırıldı ve kalan şurupsu çözelti bir buz banyosu içinde 24 saat kristallenmeye bırakıldı. Sonrasında ürün süzüldü ve 10 mL metanol ile yıkandı. Kristaller 40-60 mL aseton ile muamele edildi, vakumda süzüldü ve kurutuldu (m= 51.6 g).

3.3.2 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) Monomerinin Sentezi



Şema 3.2 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin sentez şeması.

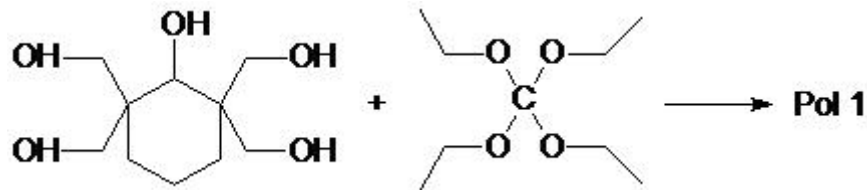
Bu monomer literatüre göre sentezlenmiştir [Ray, G. C., 1950]; 57 mL hekzan, 9.5 mL siklopentanon, 39 mL formaldehit, 0.2 gr Ca(OH)₂, 25 mL su ve az miktarda fenolftalein bir balona konuldu, soğutucu takılarak reaksiyon başlatıldı. Isıtılıp karıştırıldığında çözeltinin rengi eflatun oldu. 2 saat sonra çözeltinin pH=7 olarak

ölçüldü (Eğer $\text{pH} > 7$ olsaydı, HCl ile nötrleştirilecekti). Karışıma su eklendi ve ayırma hunisinde fazlar ayrıldı. Hekzan içeren faz bir balona alındı. Su fazı ise döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Çöken beyaz madde alındı ve metanolde kristallendirildi. Daha sonra madde kurutularak tartıldı (15 gr).

3.4 Polimerlerin Sentezi

Bu tez çalışmasında, TEOC ile farklı hidroksil fonksiyonlu monomerlerin reaksiyonları sonucunda 6 farklı polimer sentezlenmiştir. Polimerler; **Pol 1**, **Pol 2**, **Pol 3**, **Pol 4**, **Pol 5** ve **Pol 6** olarak adlandırılmıştır. **Pol 1** ve **Pol 2** sırasıyla sentezlenen TMCOL ve TMCP monomerleri ile diğer polimerler ise ticari monomerler [1,3 Benzendimetanol (BDM), 1,4 Benzendimetanol, 1,3 ve 1,4 Sikloheksandimetanol (CHDM) (UnoxolTM), 1,6 Hekzandiol ve 2 Hidroksimetil 1,3 propandiol] ile sentezlenmişlerdir.

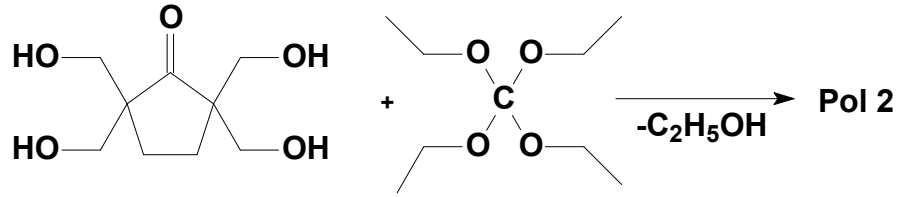
3.4.1 TMCOL - TEOC Polimerinin (Pol 1) Sentezi



Şema 3.3 TMCOL - TEOC polimerinin reaksiyon şeması.

1 gr (4.5 mmol) 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) ile 0.95 mL (4.5 mmol) tetraetilortokarbonat (TEOC), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alındı ve reaksiyon $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 gün devam ettirildi. Sarı yapışkan, viskoz bir madde elde edildi. Madde su ve eter ile yıkandı. Vakum etüvünde madde kurutulunca camsılaştı ($m_{\text{camsı}} = 0.86\text{ gr}$).

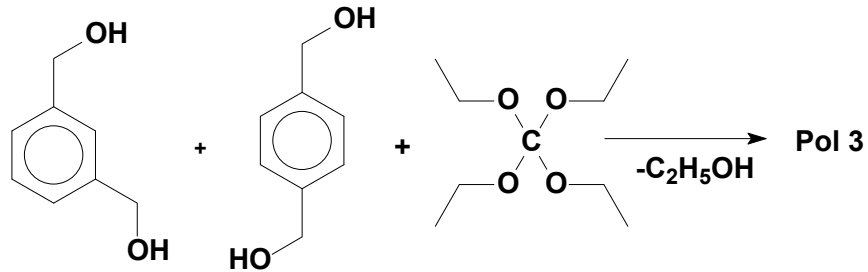
3.4.2 TMCP - TEOC Polimerinin (Pol 2) Sentezi



Şema 3.4 TMCP - TEOC polimerinin reaksiyon şeması.

1 gr (4.9 mmol) TMCP ile 1.03 mL (4.9 mmol) TEOC (tetraetilortokarbonat), argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alınarak 180 °C'de 3 gün reaksiyon vermesi için bekletildi. 0.67 g kırmızı-kahverenkli, camsı polimer; etanol, su ve eter ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu.

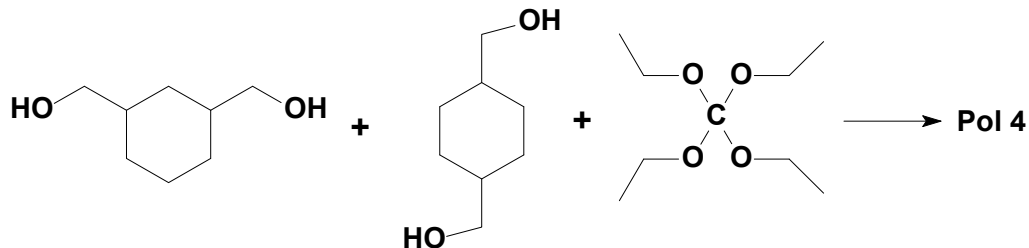
3.4.3 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC Polimerinin (Pol 3) Sentezi



Şema 3.5 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin reaksiyon şeması.

0.5 g (3.62 mmol) 1,3 benzendimetanol, 0.5 g (3.62 mmol) 1,4 benzendimetanol ve 0.76 mL (3.62 mmol) TEOC, argon gazı altında, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alındı. Reaksiyon, 160 °C'de 4 gün devam ettirildi. Su ve eter ile yıkanan polimer vakum etüvünde 45°C'de 2 gün kurutuldu. 1g sarı renkli, camsı bir polimer elde edildi.

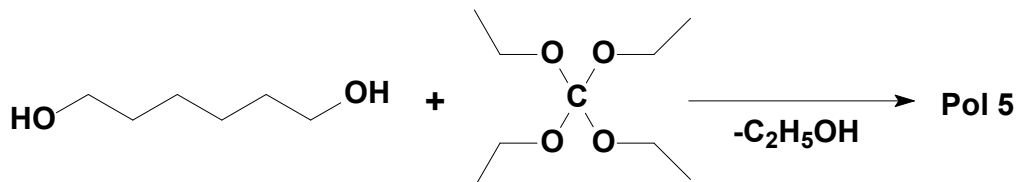
3.4.4 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC Polimerinin (Pol 4) Sentezi



Şema 3.6 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin reaksiyon şeması.

2 g (13.8 mmol) 1,3-1,4 sikloheksandimetanol (UnoxolTM), 2.91 mL (13.8 mmol) TEOC, argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı ve reaksiyon 160 °C'de 3 gün devam ettirildi. 2.1 g renksiz, camsı bir polimer elde edildi. Su ve eter ile yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu.

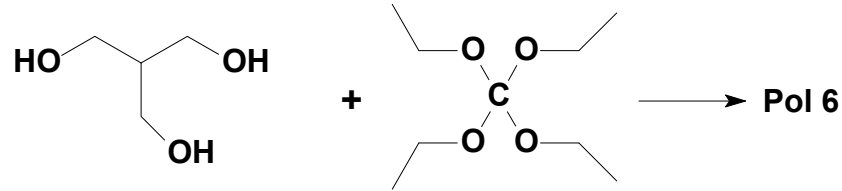
3.4.5 1,6 Hekzandiol - TEOC Polimerinin (Pol 5) Sentezi



Şema 3.7 1,6 heksandiol - TEOC polimerinin reaksiyon şeması.

4 g (33 mmol) 1,6 heksandiol, 3.5 mL (16.5 mmol) TEOC, argon gazı altında, basınca dayanıklı reaksiyon kabına alındı. Reaksiyon 160°C'de 5 gün devam ettirildi. 2.5 g renksiz, camsı bir polimer elde edildi. Su ve eter ile yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu.

3.4.6 2 - Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC Polimerinin (Pol 6) Sentezi



Şema 3.8 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin reaksiyon şeması.

2 g (18 mmol) 2-hidroksimetil 1,3 propandiol, 2.97 mL (14 mmol) TEOC argon gazı atmosferinde, basınca dayanıklı kaba alındı. Reaksiyon 180 °C'de 4 gün devam ettirildi. 0.9 g sarı renkli bir polimer elde edildi. Su ve eter ile yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu.

3.5 Polimerlerin Şişme Ölçümleri

Sentezlenen polimerler; tetrahidrofur, diklorometan, aseton, benzen gibi organik solventlerde çözünmez özelliğe sahip, fakat bu solventlerde şişmektedir. Fakat, kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen bu polimerler içerisinde hiç çözünmeyen fraksiyonların yanı sıra bir miktar çözünür fraksiyon da bulunmaktadır. Şişme denemelerinden önce bu çözünür fraksiyonların çapraz bağlı polimerden uzaklaştırılması gerekmektedir. Sentezlenen polimerlerdeki çözünür fraksiyonları uzaklaştırmak amacıyla polimerler sürekli çalkalayıcıda 24 saat, 48 saat gibi sürelerle çözücü ile etkileşime bırakılarak, ekstraksiyon ile çözünür bölümler uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Polimer içindeki çözünür fraksiyonun yüzdesini hesaplamak için aşağıda verilen formül kullanılmıştır. Buna göre başlangıçtaki miktarı belli olan polimer solvent içerisine bırakılarak ekstraksiyon başlatılmış ve belli süre sonunda çözünmeden kalan polimer üzerinden ağırlık hesaplaması yapıp polimer kurutulup yeniden tartılmış ve çapraz bağlı polimere tutunmuş olan çözünür fraksiyon polimerden uzaklaştırılmaya çalışılmıştır [Atta, 2002].

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

$W_0 =$ *ekstraksiyondan önceki ağırlık*

$W =$ *ekstraksiyondan sonraki ağırlık*

Çözünür fraksiyonun uzaklaştırılmasından sonra şişme denemeleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Tartılmış olan kuru polimerler, süzgeç kağıdından yapılmış torbaların içine konulmuştur. Daha sonra tüm tartımları kuru halde alınmış bu polimerleri içeren poşetler şişme denemelerin yapıldığı solventler içerisine daldırılmıştır. Polimer-çözücü etkileşimini artırmak amacıyla solvent içindeki polimerler sürekli çalkalayıcıya alınmıştır. Belirli sürelerde solvent içinden çıkarılan polimer içeren torbalar, yüzeye yapışmış solvent fazlasının kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır.

Polimerlerde meydana gelen ağırlık artışından yararlanarak aşağıdaki formül kullanılarak polimerlerin şişme yüzdeleri hesaplanmıştır [Zhou, et. al., 2000].

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

$W_s =$ *Şişmiş polimerin ağırlığı*

$W_d =$ *Kuru polimerin ağırlığı*

3.6 Polimerlerin Şişme Kinetikleri

Polimerlerin şişme kinetik denemeleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Tartılmış olan kuru polimer, süzgeç kağıdından yapılmış torbanın içine konulmuştur. Daha sonra polimer içeren poşet şişme kinetik denemesinin yapılacağı solvent içine daldırılmış ve polimer-çözücü etkileşimini arttırmak için çalkalayıcı cihaza konulmuştur. Kısa sürelerde (5dk.) solvent içinden çıkarılan polimer içeren torba,

yüzeğe yapışmış solvent fazlasının kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır.

Polimerlerde meydana gelen ağırlık artışından yararlanarak şişme testlerinde yararlanılan formül kullanılmış ve polimerlerin şişme yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.7 Polimerlerin Desorpsiyon Kinetikleri

Polimerlerin desorpsiyon kinetik denemeleri ise şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Şişme kinetiği yapılan; polimer içeren torba, 24 saat sonra solvent içinden alınarak solvent fazlasının kağıt havlu ile uzaklaştırılmasından sonra kapalı sistemde tartılmıştır. Bu ilk tartımdan sonra; polimer içeren torba, açık havada bırakılmış ve kısa sürelerde (5dk.) tartılmış, polimerlerde meydana gelen ağırlık kaybından yararlanarak polimerin solvent desorpsiyonu ölçülmüştür.

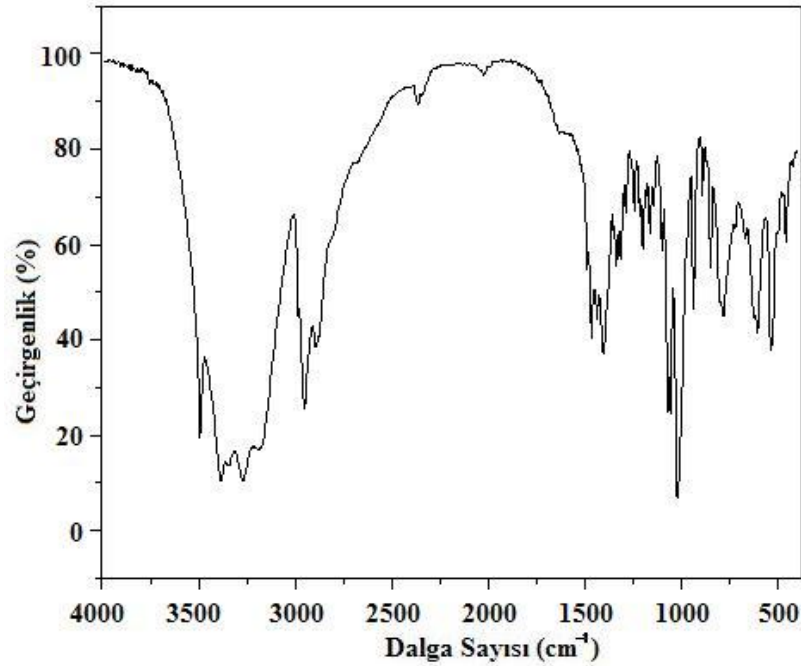
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Monomerlerin Karakterizasyonu

Monomerlerin karakterizasyonu; erime noktaları ölçülerek ve IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelenerek yapılmıştır.

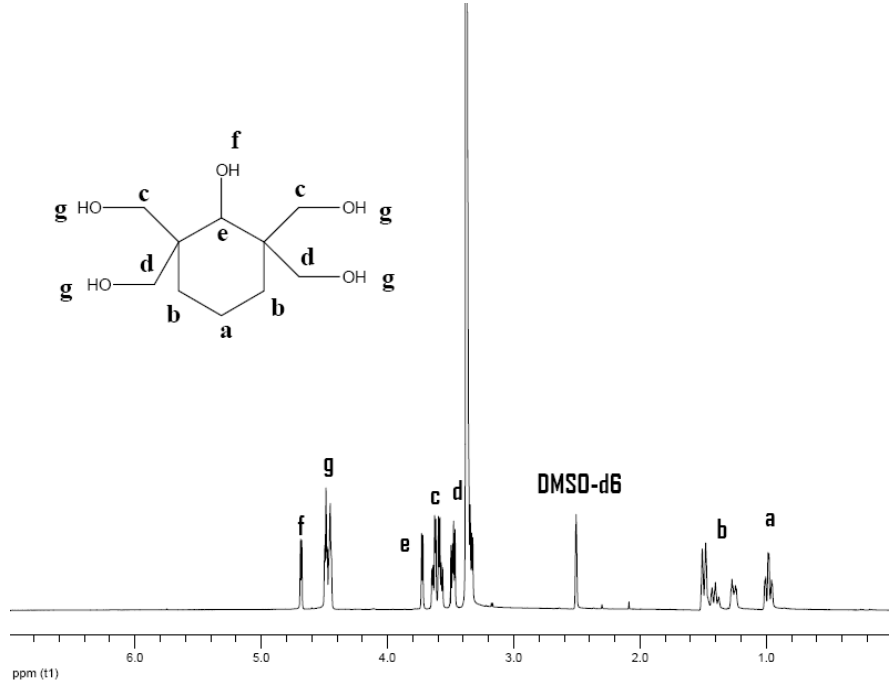
4.1.1 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) Monomerinin Karakterizasyonu

Monomerin erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 127 - 132 $^{\circ}\text{C}$ aralığında bulunmuştur.



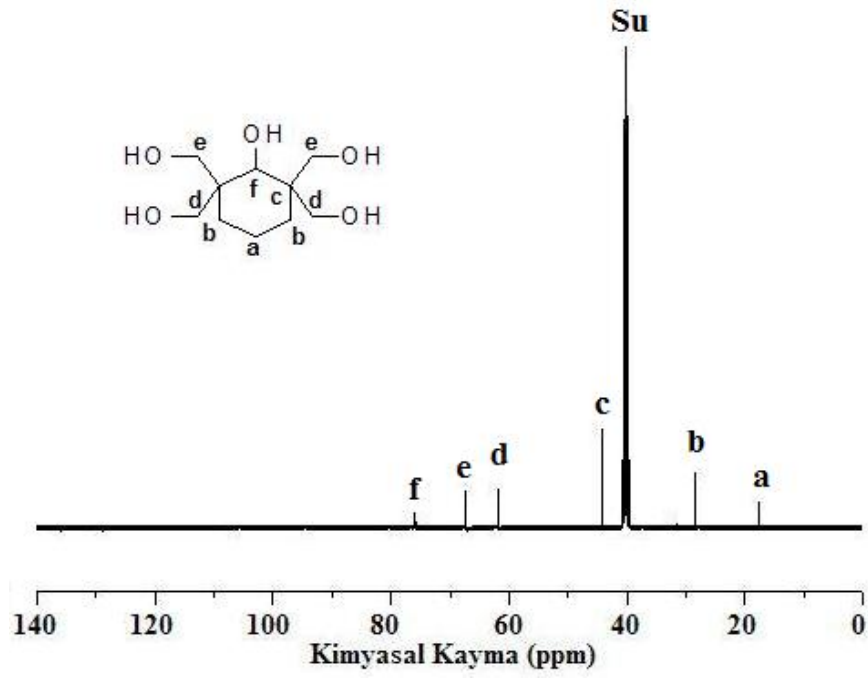
Şekil 4.1 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin FTIR spektrumu.

2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1); 3500-3300 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi, 2948-2890 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1069-1057 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi, 934 cm^{-1} 'de alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi pikleri gözlenmektedir.



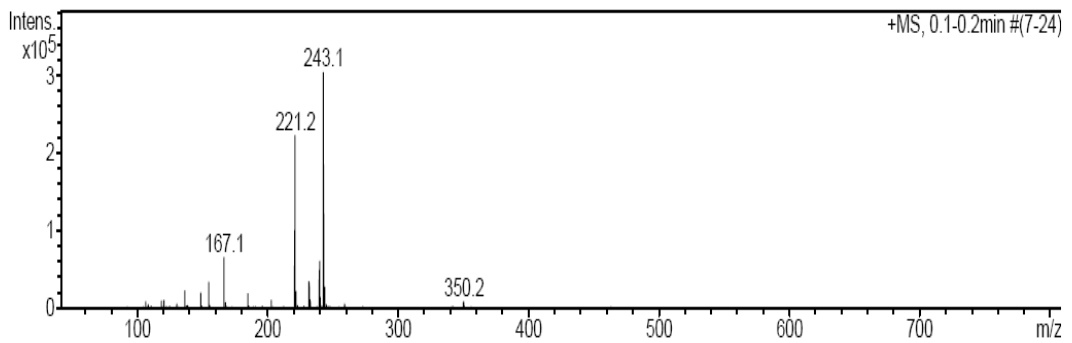
Şekil 4.2 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin ^1H -NMR spektrumu.

Monomerin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.2); 4,66 ppm'de **f** protonun (-OH), 4,48-4,4 ppm'de **g** protonun (-OH), 3,71 ppm'de **e** protonun (-CH-OH), 3,63-3,55 ppm'de **c** protonun (-CH₂-OH), 3,48-3,45 ppm'de **d** protonun (-CH₂-OH), 1,5-1,2 ppm'de **b** protonun (-CH₂-) ve 1-0,93 ppm'de **a** protonun (-CH₂-) pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.3 TMCOL monomerinin ^{13}C NMR spektrumu

Monomerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3); **f** karbonu 76 ppm'de (-CH-OH), **e** karbonu 67 ppm (-CH₂-OH), **d** karbonu 62 ppm (-CH₂-OH), **c** karbonu 43 ppm, **b** karbonu 27 ppm (-CH₂-), **a** karbonu 16 ppm'de (-CH₂-) belirlemektedir.

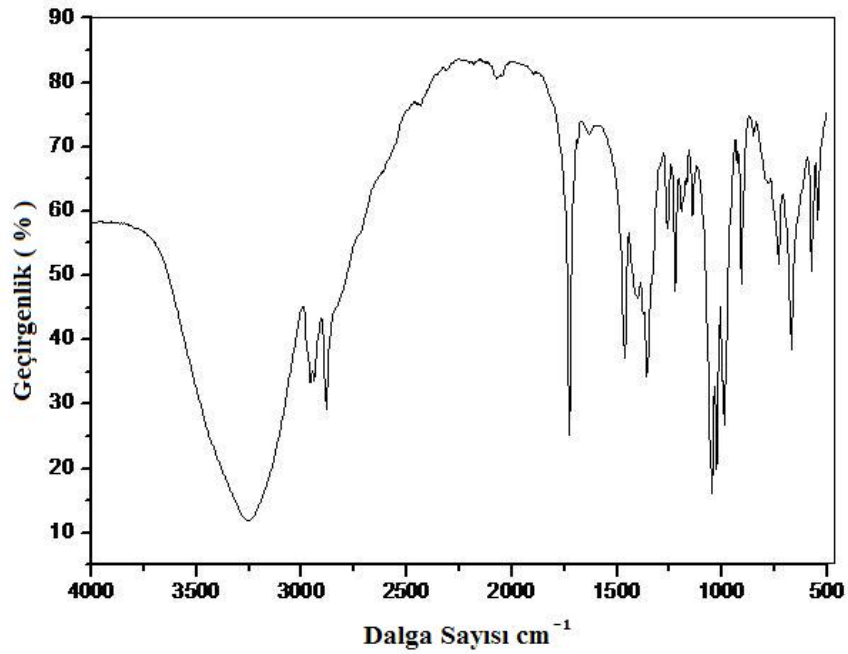


Şekil 4.4 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin kütle spektrumu.

Kütle spektrumunda (Şekil 4.4) 243 m/z'de monomere ait M+Na piki (MA: 220 g/mol-1) gözlenmektedir.

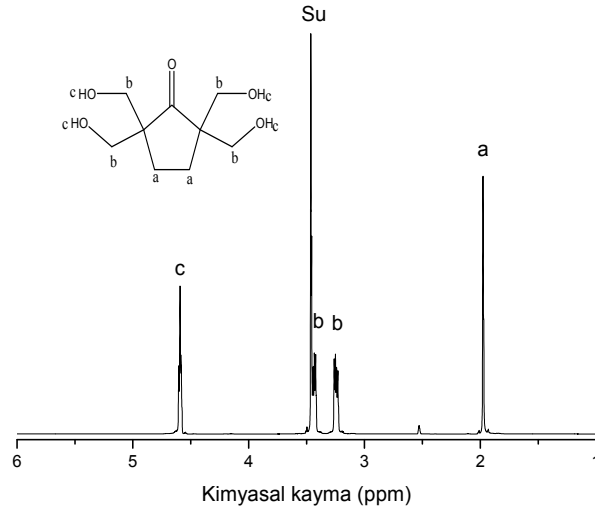
4.1.2 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) Monomerinin Karakterizasyonu

Monomerin erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 146-147.5 °C aralığında bulunmuştur.



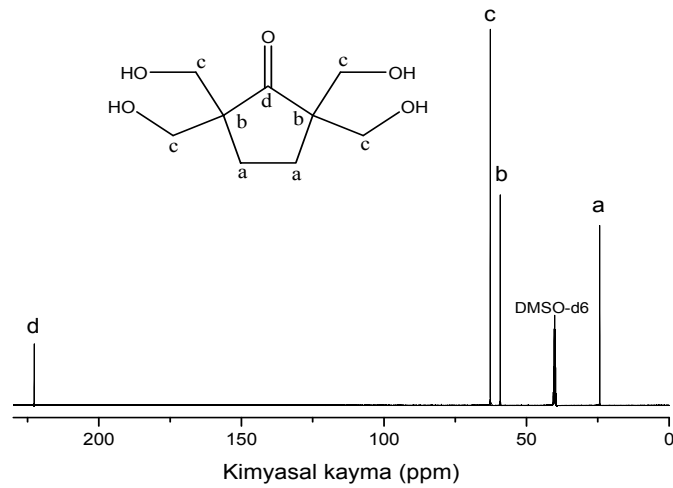
Şekil 4.5 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin FTIR spektrumu.

Monomerin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.5); 3200-3450 cm⁻¹'de geniş -OH geçiş pikleri, 2960-2880cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmesi, 1725 cm⁻¹'de C=O gerilmesi, 1045 cm⁻¹'de C-O gerilmesi gözlenmektedir.



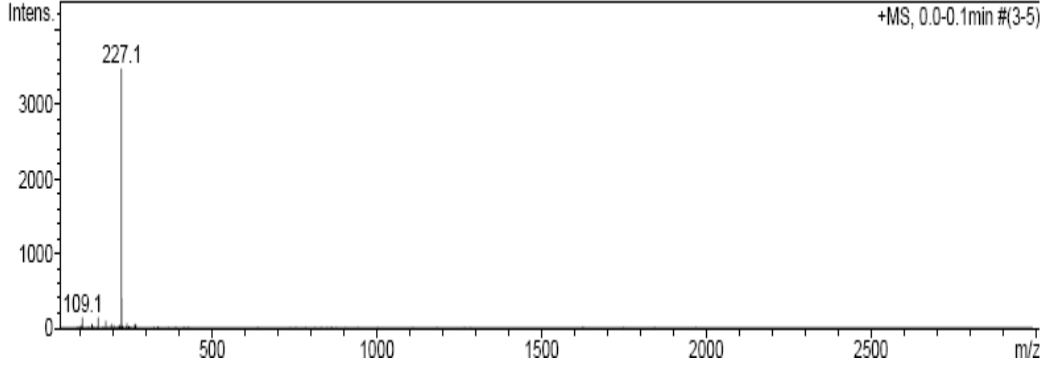
Şekil 4.6 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin ^1H -NMR spektrumu.

Monomerin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 4.6**); $-\text{OH}$ proton piki 4.59 ppm'de, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ protonlarına ait pikler ise 3.43-3.24 ppm'de, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ protonlarına ait pik ise 1.97 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 4.7 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin ^{13}C NMR spektrumu.

Monomerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde ise (Şekil 4.7); karbonil piki 222 ppm'de, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ karbonlarına ait pik 62 ppm'de, tersiyer karbon atomuna ait pik 59 ppm'de, $-\text{CH}_2-$ karbonlarına ait pik 24 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 4.8 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin kütle spektrumu.

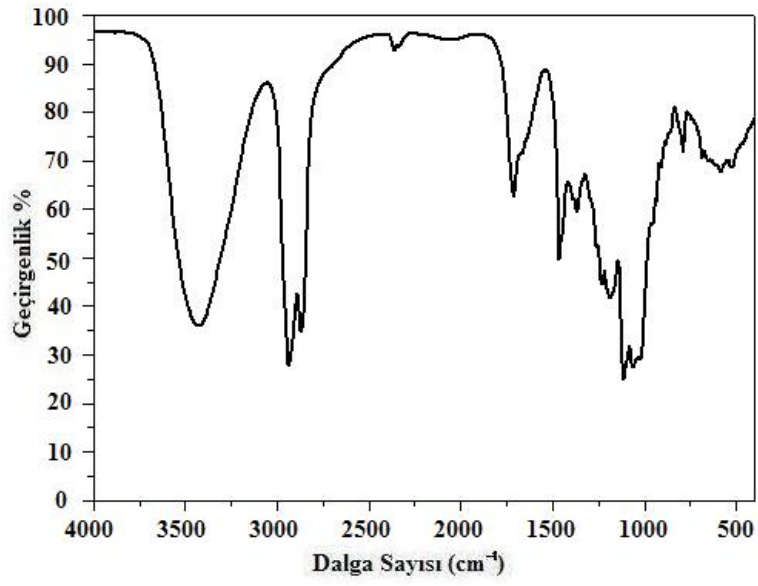
Kütle spektrumunda, (Şekil 4.8) monomere ait 227 m/z'de M+Na piki gözlenmektedir (M:204 gr/mol).

4.2 Polimerlerin Karakterizasyonu

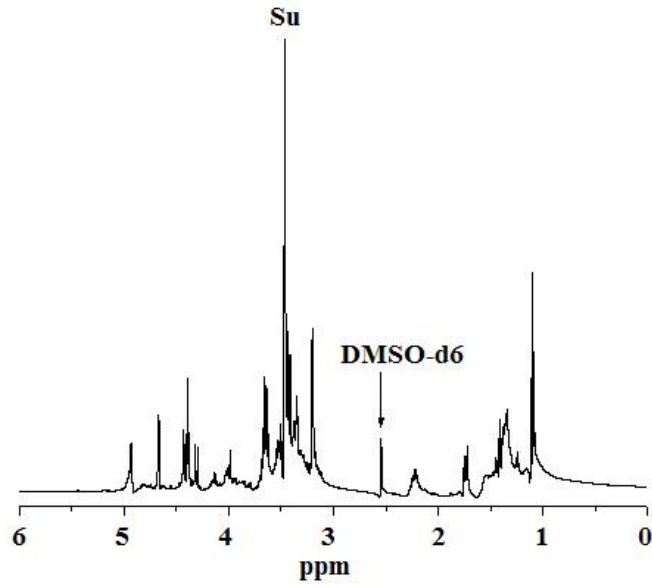
Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, katı hal ^{13}C NMR ile, termal özellikleri TGA ve DSC ile analizleri yapıldı

4.2.1 TMCOL - TEOC Polimerinin (Pol 1) Karakterizasyonu

TMCOL - TEOC polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9); 1280 ve 1054 cm^{-1} 'de CO ve $\text{CH}_2\text{-O}$ titreşim pikleri, 2900 cm^{-1} 'lerde alifatik CH gerilmeleri görülmektedir. Ayrıca 3400 cm^{-1} 'de geniş OH pikleri uç grup olarak hidroksil fonksiyonel grubunun olduğunu ve 1740 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil gruplarının varlığı da uç gruplardan en az bir tanesinde ester fonksiyonunun bulunduğunu göstermektedir.



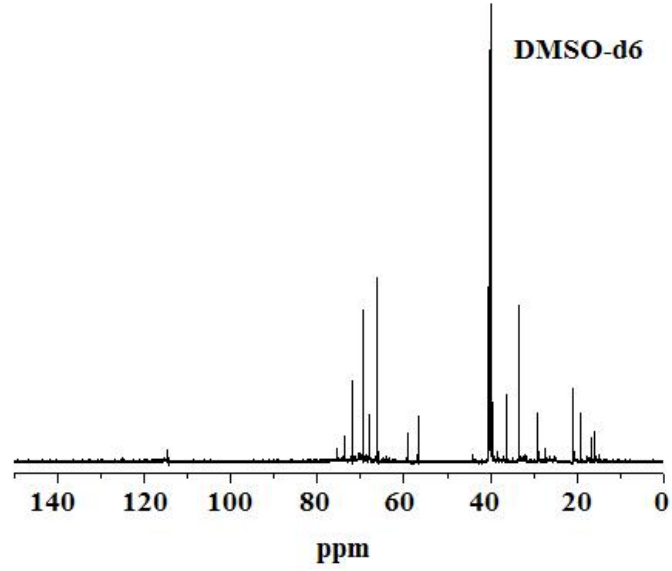
Şekil 4.9 TMCOL - TEOC polimerinin FTIR spektrumu.



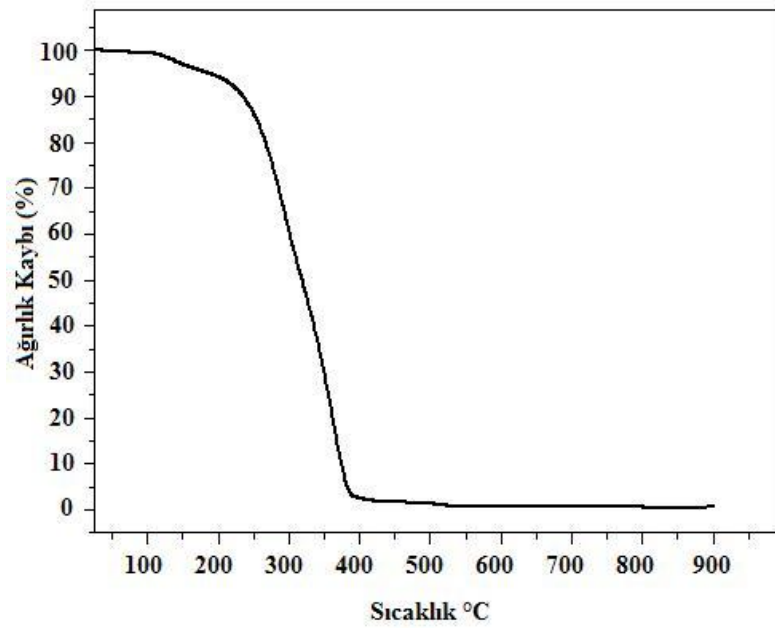
Şekil 4.10 TMCOL - TEOC polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10); 1-2 ppm arasında sikloheksan halkasının protonlarını, 3.6 ppm civarında OH ve halka tersiyer protonlarını, 4.3- 4.6 ppm aralığında ise CO-CH_2 protonlarına ait pikleri görmekteyiz.

Polimerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.11); 115 ppm'de $\underline{\text{C}}\text{-O}_4$, 60-80 ppm civarı $\underline{\text{C}}\text{H-OH}$ piklerini, 60 ppm'de $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ pikini, 20 ppm civarında ise sikloheksan halkasının karbonlarını görmekteyiz.



Şekil 4.11 TMCOL - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

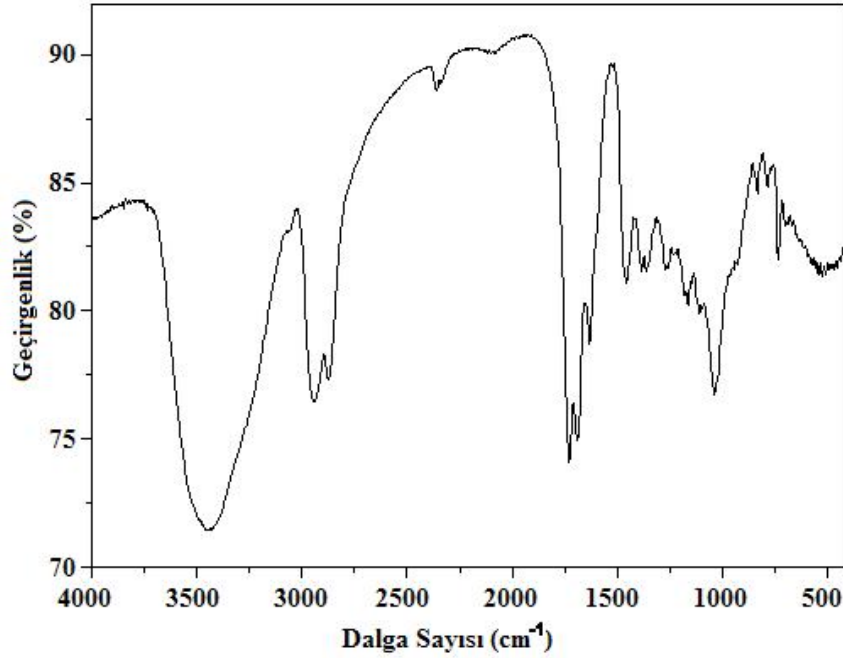


Şekil 4.12 TMCOL - TEOC polimerinin TGA eğrisi

TMCOL - TEOC polimerinin TGA eğrisinden görüleceği gibi (Şekil 4.12) polimerin ısıl stabilitesinin çok yüksek olmadığı belirlenmiştir. 140 °C'de % 3'lük bir madde kaybı gözlenmekte ve polimer bozunmaya başlamaktadır.

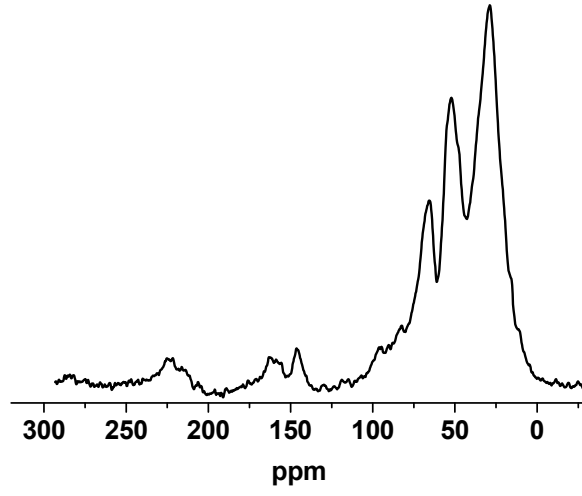
Polimerin DSC ile yapılan ölçümlerinde camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası gözlenmemiştir.

4.2.2 TMCP - TEOC Polimerinin (Pol 2) Karakterizasyonu



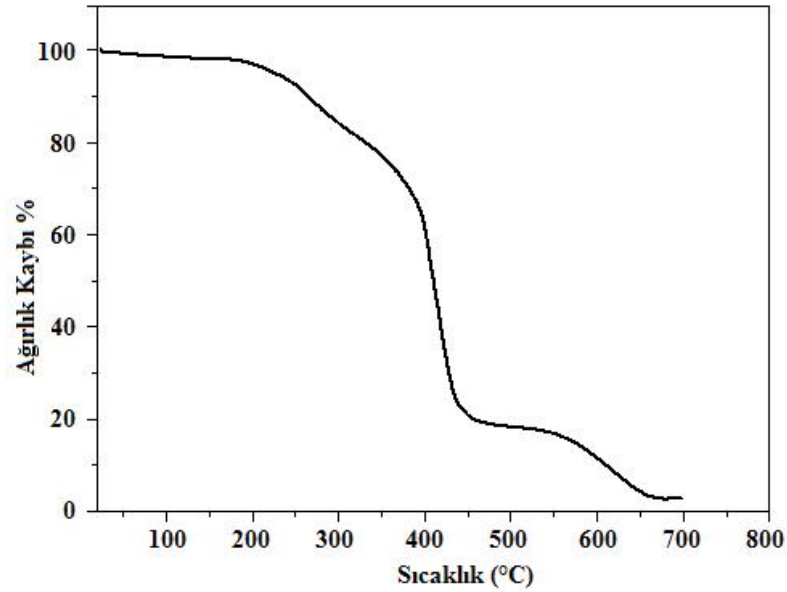
Şekil 4.13 TMCP - TEOC polimerinin FTIR spektrumu

TMCP - TEOC polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13); 1125 ve 1030 cm⁻¹'de CO ve CH₂-O titreşim piklerini, 2940 ve 2860 cm⁻¹'lerde alifatik CH gerilmelerini görmekteyiz. Ayrıca 3400 cm⁻¹'de OH ve 1725 cm⁻¹'de karbonil pikleri uç gruplardaki hidroksil ve ester fonksiyonel gruplarının olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14 TMCP - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Polimerin katı hal ^{13}C spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.14); 28.73 ppm'de $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$ halka karbonları, 52.19 ppm'de $\text{CH}_2\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{-}$ halkanın tersiyer karbonu, 66.05 ppm'de $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$, 155-145- ppm'de $\underline{\text{C}}\text{-O}_4\text{-}$ (TEOC'un tersiyer karbonu) ve 220-213 ppm'de $\underline{\text{C}}\text{=O}$ (pentanon halkasının karbonili) görülmektedir.

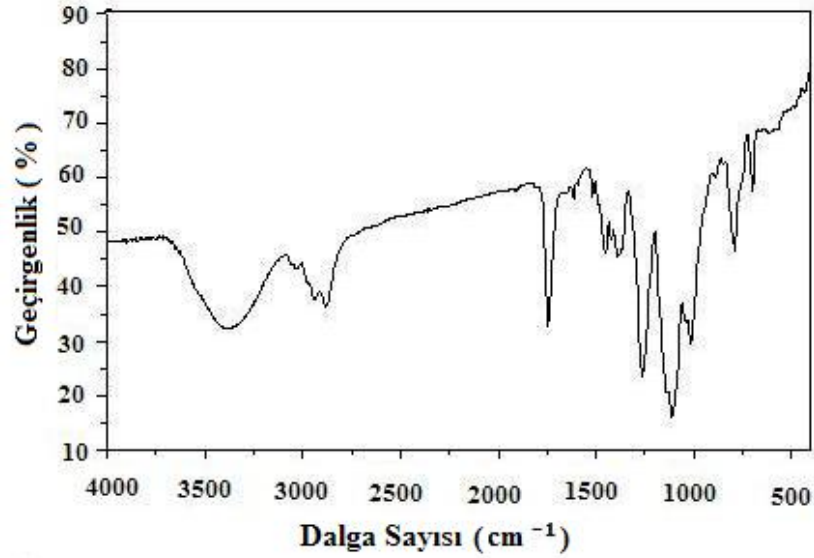


Şekil 4.15 TMCP - TEOC polimerinin TGA eğrisi

Polimerin TGA eğrisinden görüleceği gibi (Şekil 4.15); Polimerin ısısal stabilitesi oldukça iyidir. 200⁰C’de % 3’lük bir madde kaybı ile bozunmaya başlamıştır.

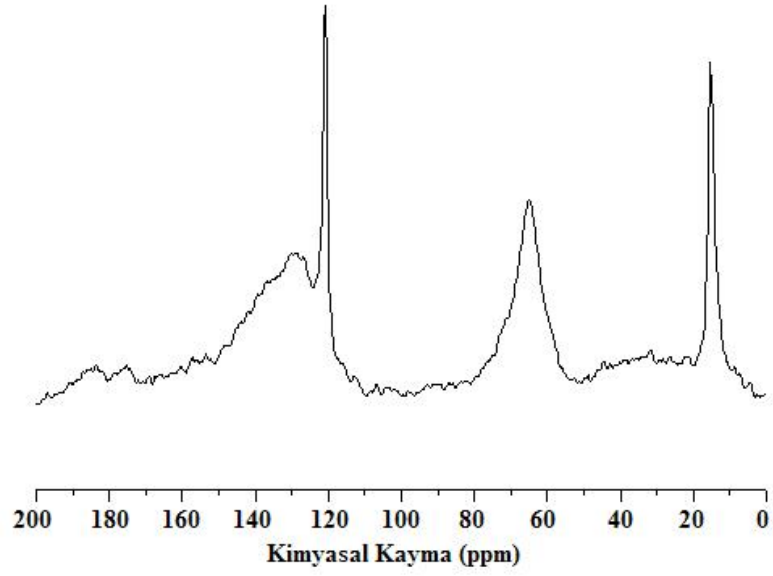
Polimerin DSC ile yapılan ölçümlerinde camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası gözlenmemiştir.

4.2.3 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC Polimerinin (Pol 3) Karakterizasyonu



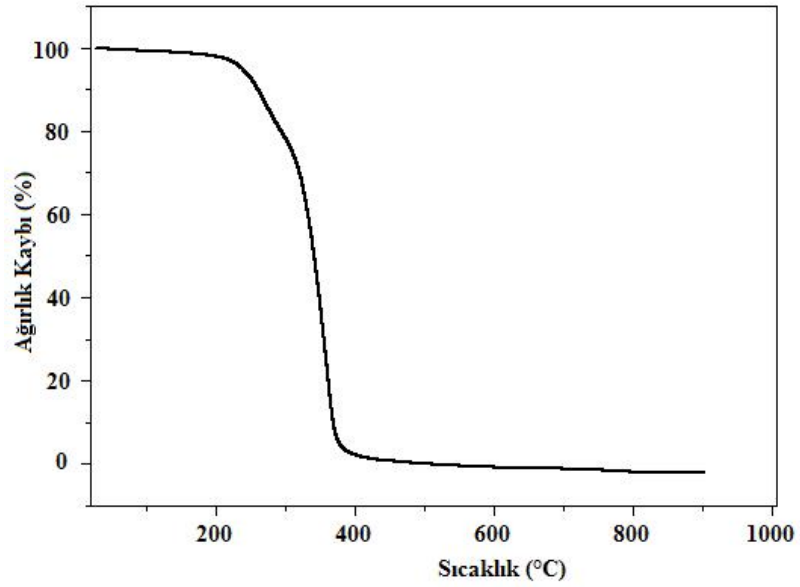
Şekil 4.16 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin FTIR spektrumu

1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 4.16); 2930-2876 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilmelerini, 3044 cm⁻¹’de aromatik C-H piklerini, 1100-1016 cm⁻¹’de C-O gerilme piklerini görmekteyiz. Ayrıca 3400 cm⁻¹’lerde ki geniş OH bandı ve 1740 cm⁻¹’deki karbonil piki de uç gruplardaki hidroksil ve ester fonksiyonlitesine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.17 1,3 BDM -1,4 BDM-TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 4.17**); 15 ppm'de uç grup metilen karbonları, 65 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-O}$, 120 ppm'de aromatik halka karbonları , görülmektedir.



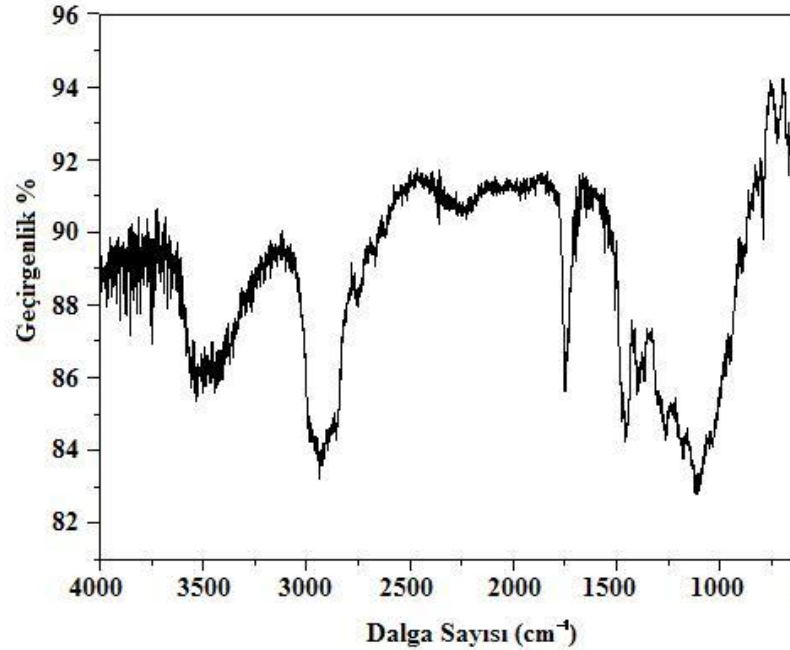
Şekil 4.18 1,3 BDM -1,4 BDM-TEOC polimerinin TGA eğrisi

Polimerin TGA eğrisinden görüleceği gibi (Şekil 4.18); Polimer, ısısal olarak oldukça stabildir. 210⁰C'de % 3'lük bir madde kaybı gözlenmekte ve polimer bozunmaya başlamaktadır.

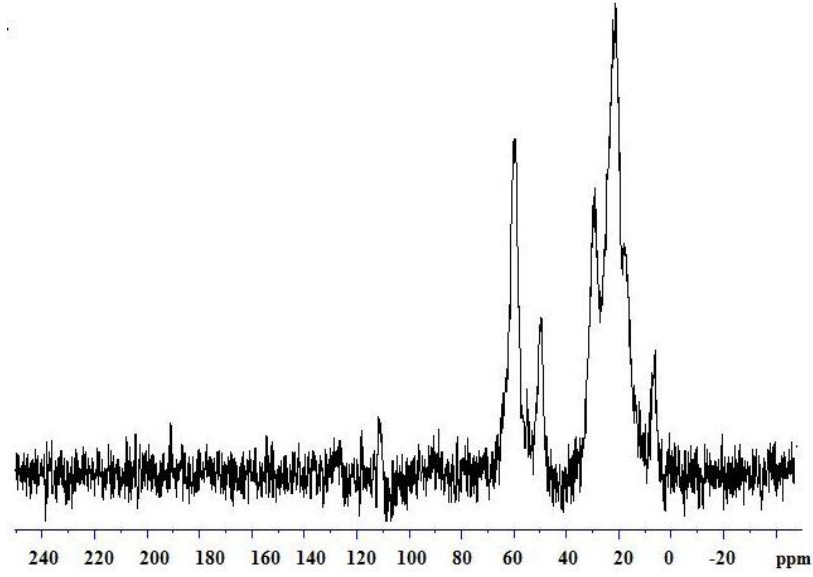
Polimerin DSC ile yapılan ölçümlerinde camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası gözlenmemiştir.

4.2.4 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC Polimerinin (Pol 4) Karakterizasyonu

1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.19); 2960-2870 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme pikleri, 1107-1037 cm⁻¹'de C-O gerilmesi pikleri görülmekte, 3400 cm⁻¹'de OH bandı ve 1746 cm⁻¹'deki karbonil piki de uç gruplardaki hidroksil ve ester fonksiyonitesini göstermektedir.

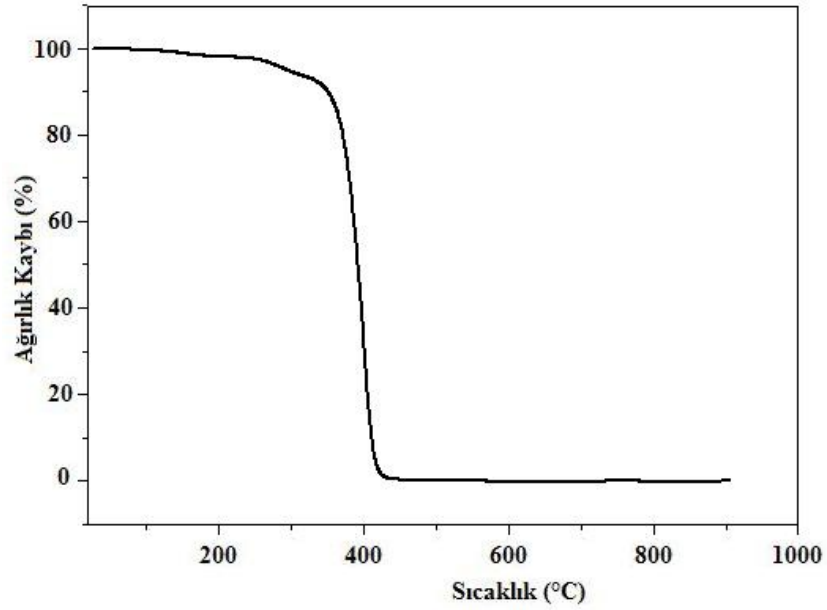


Şekil 4.19 1,3 CHDM -1,4 CHDM - TEOC polimerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.20 1,3 CHDM -1,4 CHDM - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu.

Polimerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 4.20**); 60 ppm'de $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ karbonu, 50 ppm'de $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}$ (halka karbonu), 25-30 ppm arasında $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ halka karbonları ve 15-20 ppm arasında $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (polimer zincir uçlarındaki metilen grupları) karbonları görülmektedir.



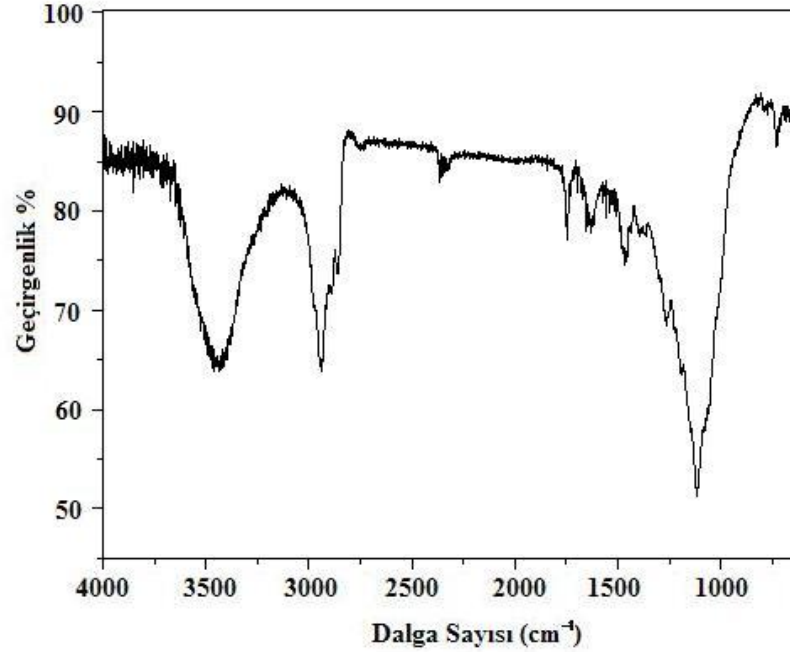
Şekil 4.21 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin TGA eğrisi

Polimerin TGA eğrisinden görüleceği gibi (Şekil 4.21) polimer ısısal olarak oldukça stabildir. 250⁰C'de % 3'lük bir madde kaybı ile polimer bozunmaya başlamaktadır.

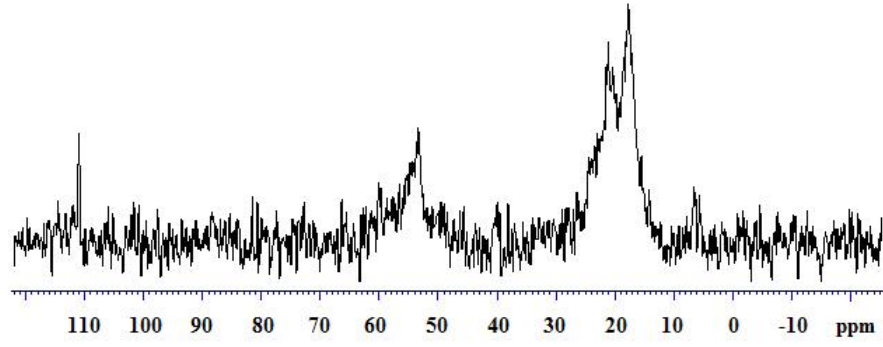
Polimerin DSC ile yapılan ölçümlerinde camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası gözlenmemiştir.

4.2.5 1,6 Hekzandiol - TEOC Polimerinin (Pol5) Karakterizasyonu

1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.22); 3400 cm⁻¹'de OH bandı, 2940- 2890 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1117 cm⁻¹'de C-O gerilme piki görülmektedir.

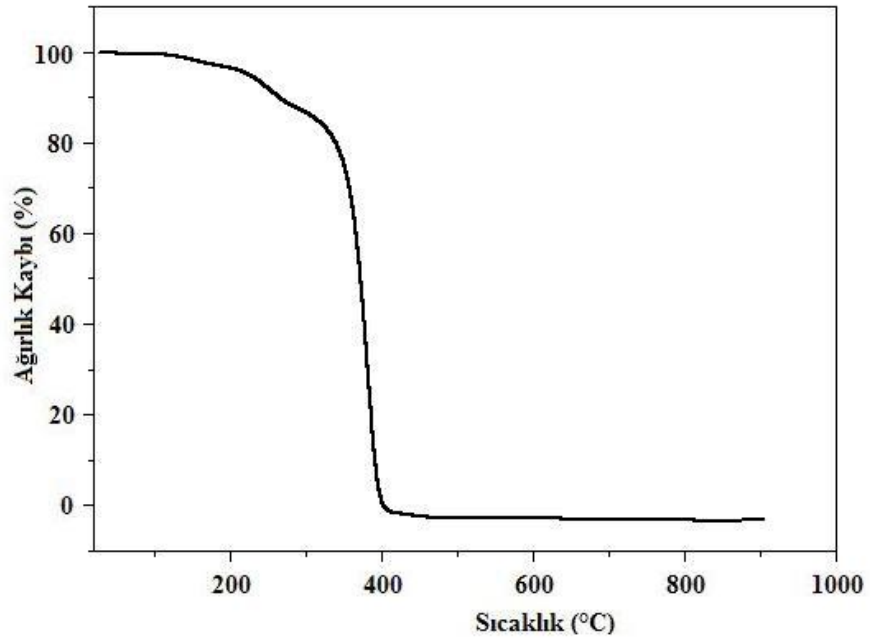


Şekil 4.22 1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.23 1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR spektrumu

Polimerin katı hal ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 4.23**); 10-20 ppm arasında $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ karbonları, 20 ppm civarı $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ karbonları, 50-60 ppm arasında da $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ karbonlarına ait pikler görülmektedir.



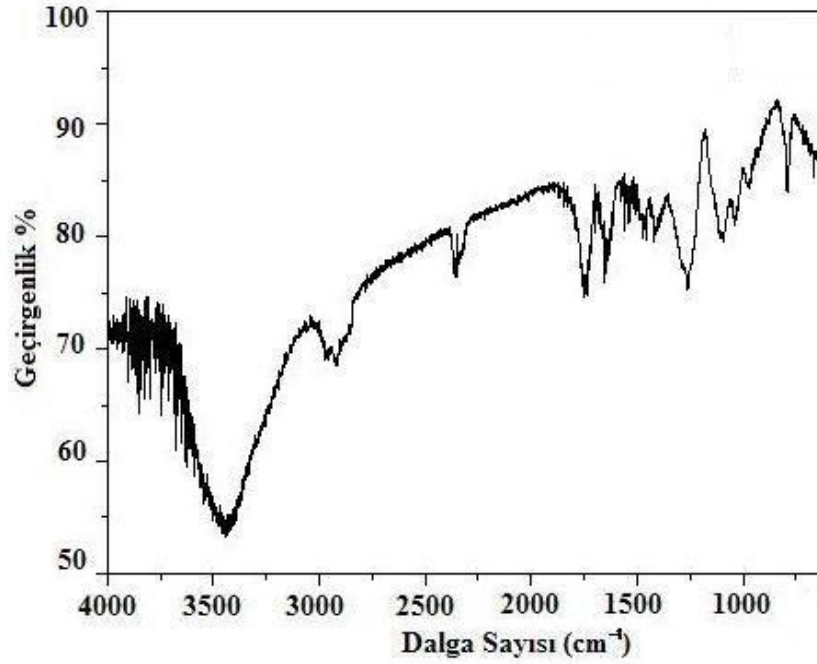
Şekil 4.24 1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin TGA eğrisi

Polimerin TGA eğrisinden görüleceği gibi (Şekil 4.24); polimerin ısıl stabilitesi iyidir. 150⁰C’de % 2’lik bir madde kaybı gözlenmekte ve polimerin bozunması başlamış olmaktadır.

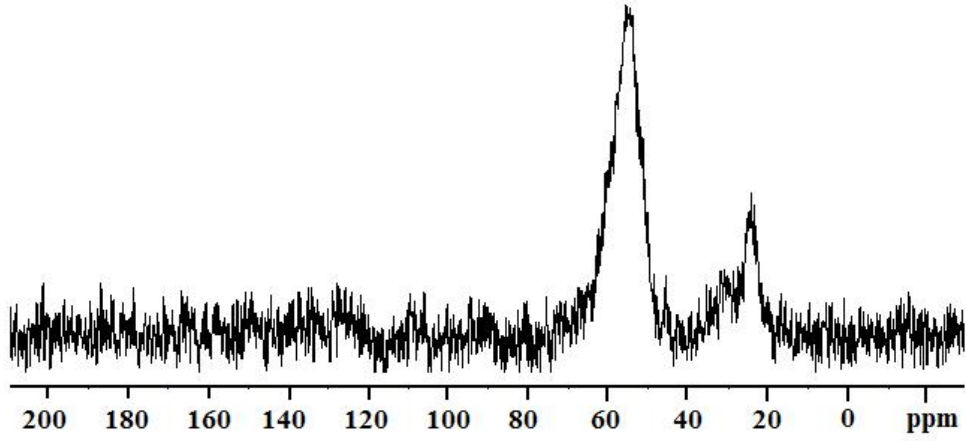
Polimerin DSC ile yapılan ölçümlerinde camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası gözlenmemiştir.

4.2.6 2 - Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC Polimerinin (Pol 6) Karakterizasyonu

2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.25); 3250-3600 cm⁻¹’de OH geçiş pikleri, 2970-2920 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilmelerini, 1100-1038 cm⁻¹’de C-O gerilme piklerini görmekteyiz.

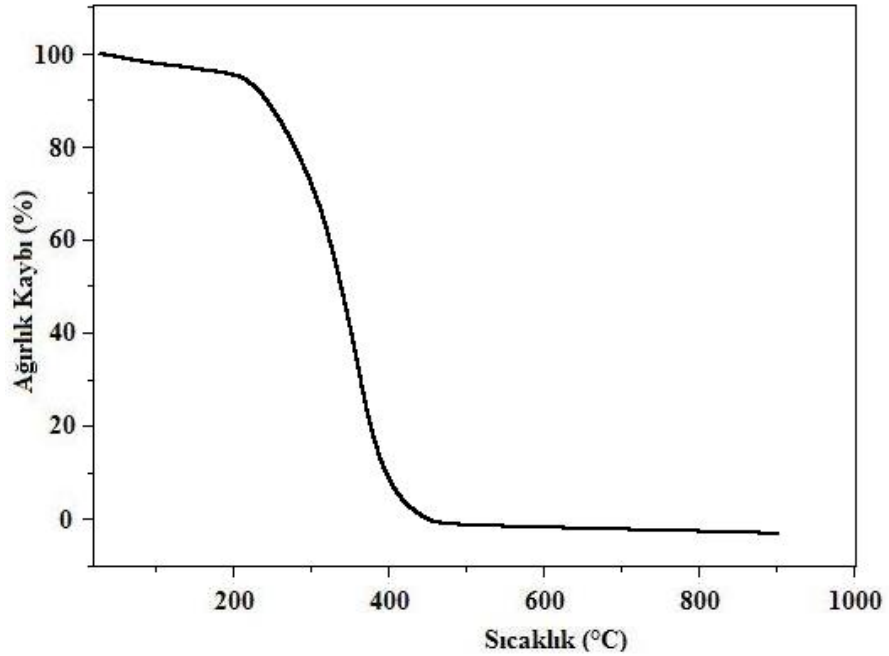


Şekil 4.25 2-Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.26 2-Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin katı hal ^{13}C CPMAS NMR

Polimerin katı hal ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.26); 20-30 ppm'de $\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_3$ ve $\underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_3$ karbonlarına, 50-65 ppm'de ise $\underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O}$ karbonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.27 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin TGA eğrisi

Polimerin TGA eğrisinden görüldüğü gibi (**Şekil 4.27**) polimerin termal stabilitesinin çok yüksek olmadığını görmekteyiz. 120 °C'de % 4'lük bir kayıp gözlenmekte ve polimer bozunmaya başlamaktadır.

Polimerin DSC ile yapılan ölçümlerinde camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası gözlenmemiştir.

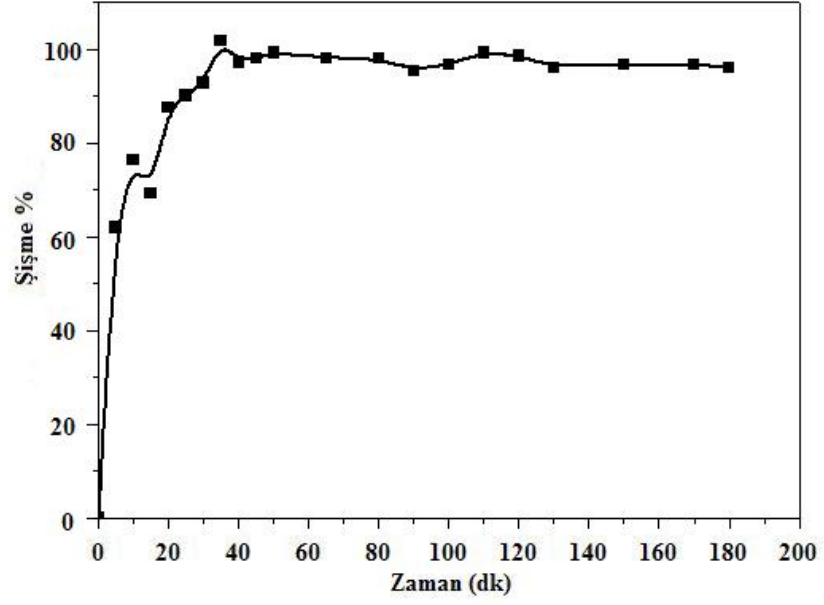
4.3 Polimerlerin Şişme Özellikleri

Sentezlenen tüm polimerlerin organik solventlerde çözünme özelliklerinin olduğu, ancak TMCOL monomeri ile TEOC monomerinden sentezlenen polimer; **Pol 1**'in THF, diklorometan gibi solventlerde çözünmediği ancak bu solventleri absorblama özelliğinin olmadığı da görülmüştür. Polimer DMSO ve DMF'te kısmi çözünme göstermektedir.

4.3.1 TMCP - TEOC Polimerinin (Pol 2) Şişme Özellikleri

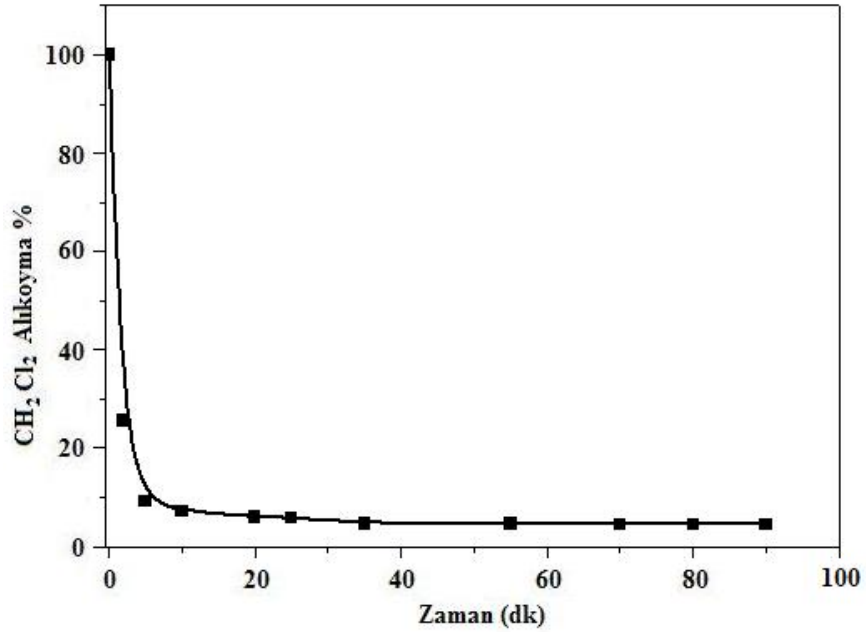
Elde edilen polimere çözünürlük testi yapıldığında polimerin pek çok solventte çözünmediği, THF ve DMSO'da uzun süre etkileşim ve ısıtma ile kısmi çözünme gösterdiği gözlenmiştir. Polimer; diklorometan ile % 97, THF ile % 94 şişme göstermiştir.

Polimere diklorometan ile şişme kinetik denemeleri yapılmış ve **Şekil 4.28**'deki sonuçlar bulunmuştur. Polimerin CH₂Cl₂ absorblama grafiği incelendiğinde; polimerin solvent absorblama hızının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Solvent ile etkileşimin 20. dakikasında polimer, absorblama kapasitesinin % 91'ine ulaşmakta ve 40. dakikadan sonra da dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 4.28 TMCP - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 absorblama kinetiği.

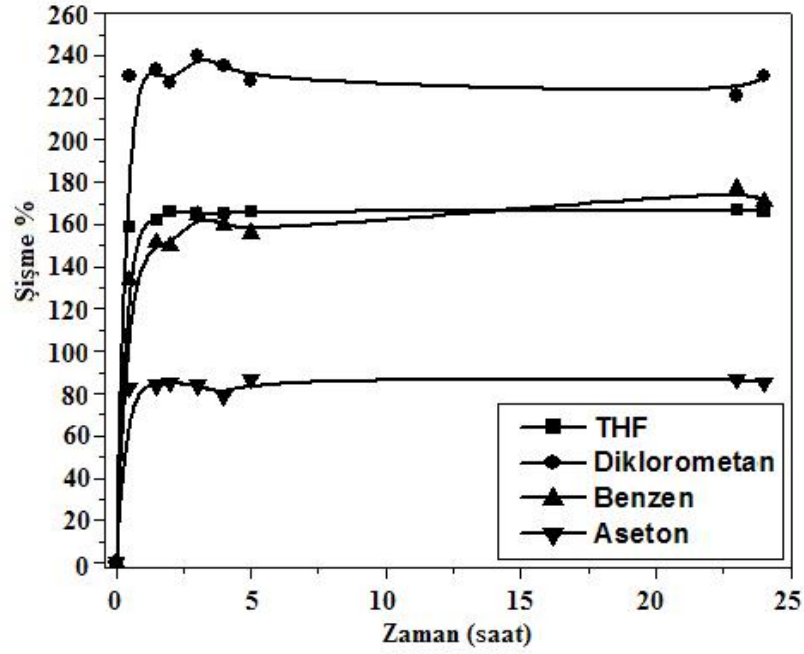
Polimerin diklorometan desorbsiyon grafiği incelendiğinde (Şekil 4.29); polimerin absorbladığı solventin neredeyse tamamını 20 dakikadan daha az bir sürede hızlı bir şekilde geri bırakmış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29 TMCP - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetiği.

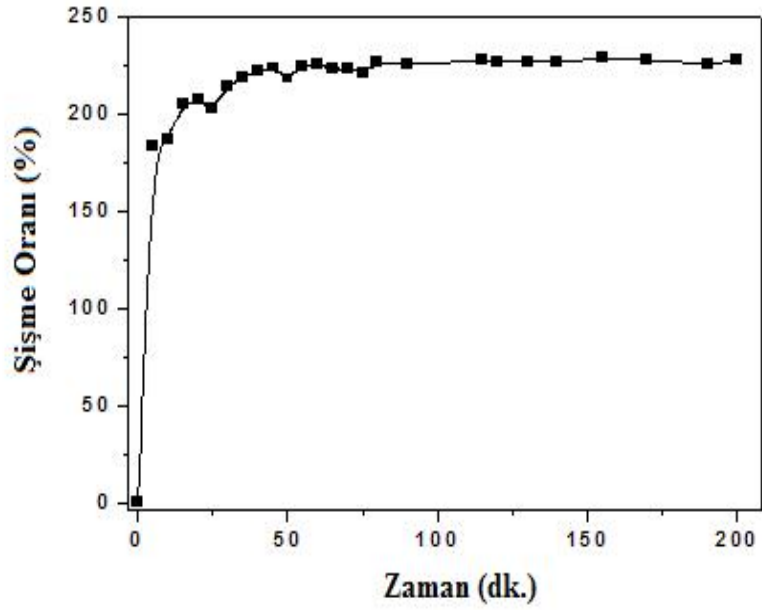
4.3.2 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC Polimerinin (Pol 3) Şişme Özellikleri

1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin şişme grafiği incelendiğinde (Şekil 4.30); solvent absorblama yüzdelerinin diklorometanda % 230 civarı, THF’de % 165, benzende % 160 civarı, asetonda ise % 80 civarında olduğu tespit edilmiştir.

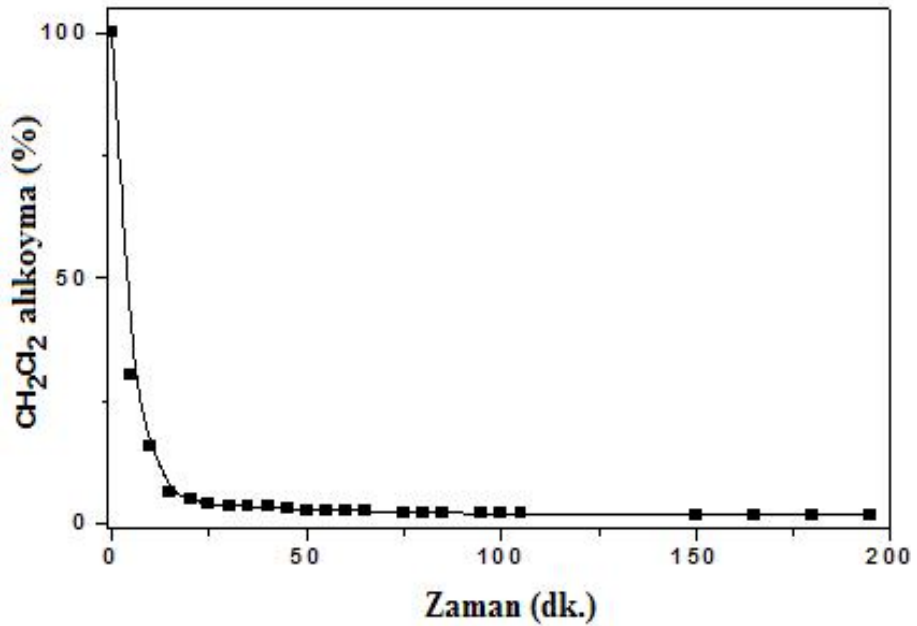


Şekil 4.30 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin şişme grafiği

Polimerin diklorometan absorblama grafiği incelendiğinde (Şekil 4.31); polimerin diklorometanı hızlı bir şekilde absorbladığı, 30. dakikada kapasitesinin % 94'lük kısmına ulaştığı ve 1 saatte de dengeye geldiği görülmektedir.



Şekil 4.31 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 absorblama kinetiği.

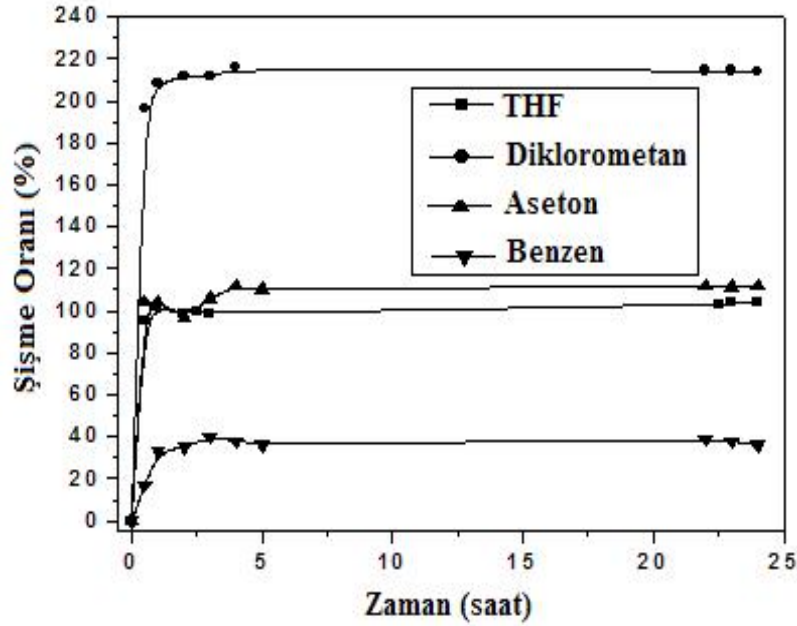


Şekil 4.32 1,3 BDM - 1,4 BDM - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetiği.

Polimerin CH_2Cl_2 desorbsiyon grafiği incelendiğinde (**Şekil 4.32**); polimerin, absorbladığı solventin neredeyse tamamını 20 dakika içinde hızlı bir şekilde geri bırakmış olduğu görölmektedir.

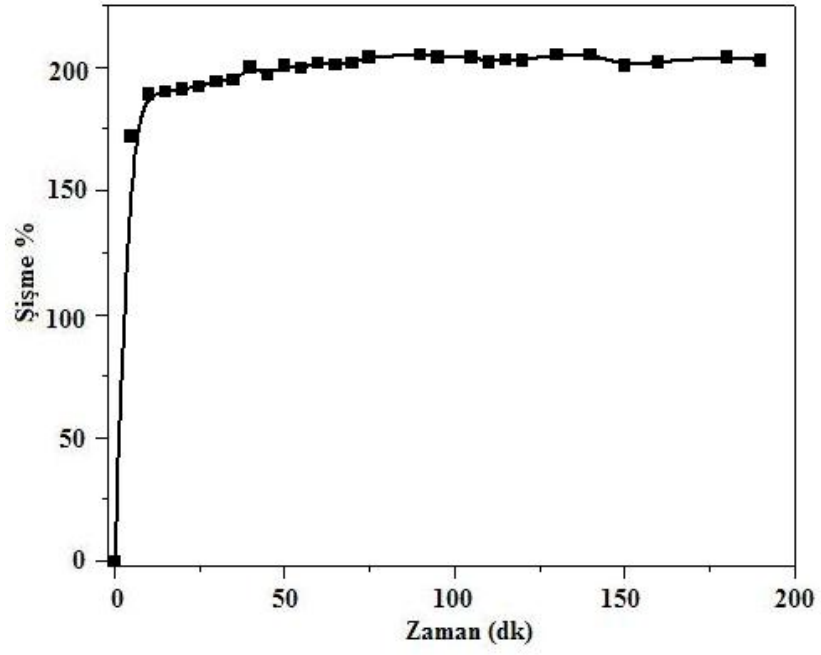
4.3.3 1,3 CHDM - 1,4 CHDM -TEOC Polimerinin (Pol 4) Şişme Özellikleri

1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin solventlerdeki şişme grafiği incelendiğinde (**Şekil 4.33**); solvent absorblama yüzdeleri, diklorometanda % 215 civarı, benzende % 110, THF’de % 100 ve asetonda % 35 civarında olduğu tespit edilmiştir.

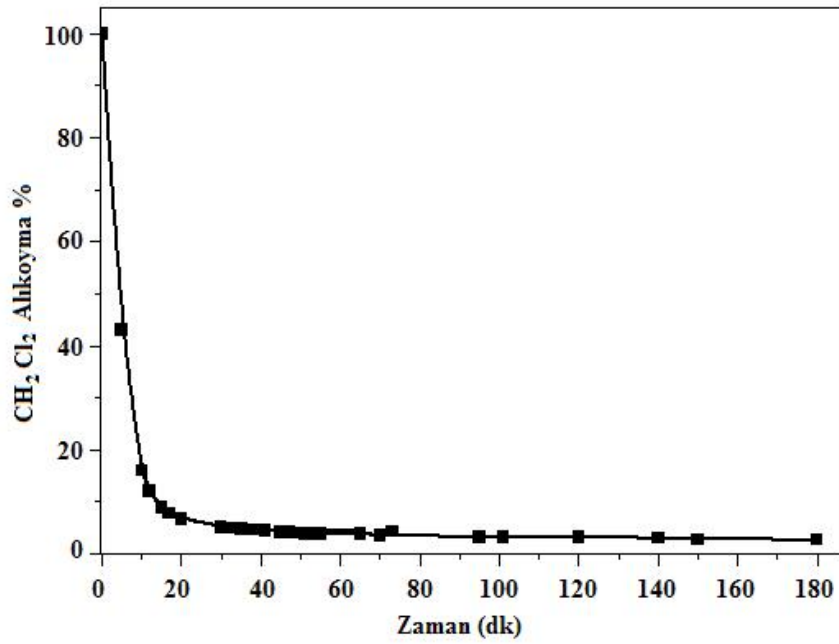


Şekil 4.33 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin şişme grafiği.

Polimerin diklorometanı absorblama grafiği incelendiğinde (**Şekil 4.34**); polimerin solventi çok hızlı bir şekilde absorbladığı görölmektedir. Polimer, 10 dakika gibi bir sürede absorblama kapasitesinin % 93’üne ulaşmakta, 40 dakika gibi bir sürede de dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 4.34 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 absorblama kinetiği.

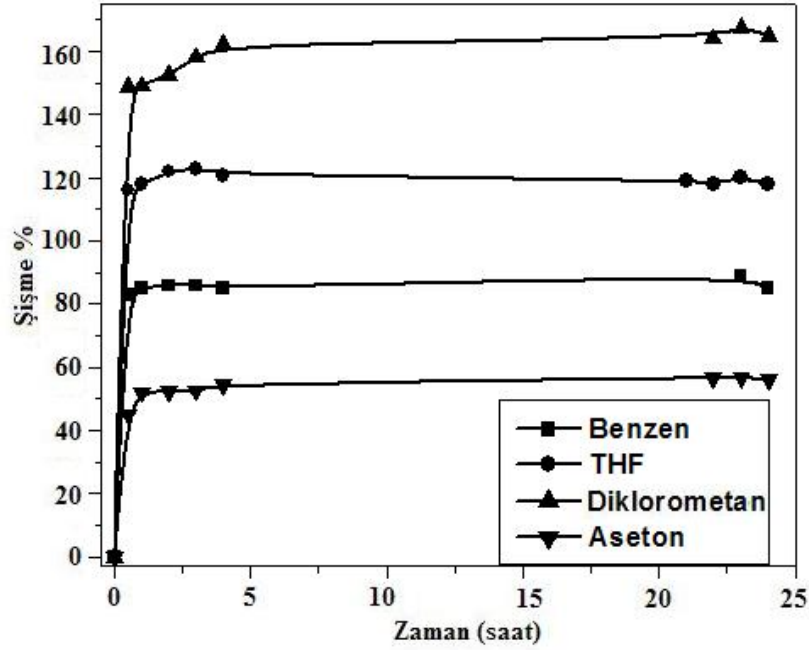


Şekil 4.35 1,3 CHDM - 1,4 CHDM - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetiği.

Şekil 4.35’de ki polimerin desorbsiyon grafiği incelendiğinde; absorblanan solventin polimer içinden hızlı bir şekilde bırakıldığı ve 30 dakika gibi bir sürede solventin hemen hemen tamamının geri bırakıldığı görülmektedir.

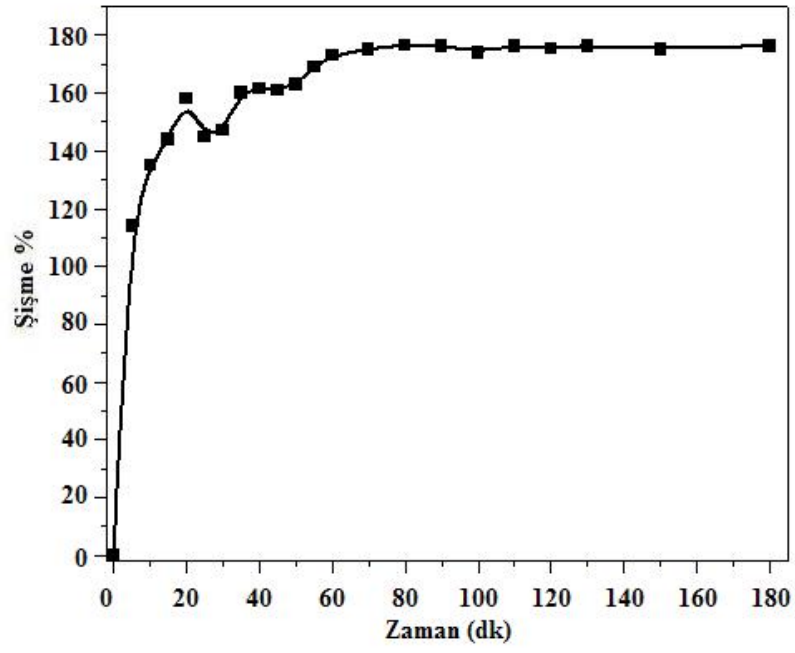
4.3.4 1,6 Hekzandiol - TEOC Polimerinin (Pol 5) Şişme Özellikleri

Polimerin solventlerde şişme grafiği incelendiğinde (Şekil 4.36); solvent absorblama yüzdeleri; diklorometanda % 165, THF’de % 120 civarı, benzende % 85, asetonda ise % 50 civarında olduğu tespit edilmiştir.

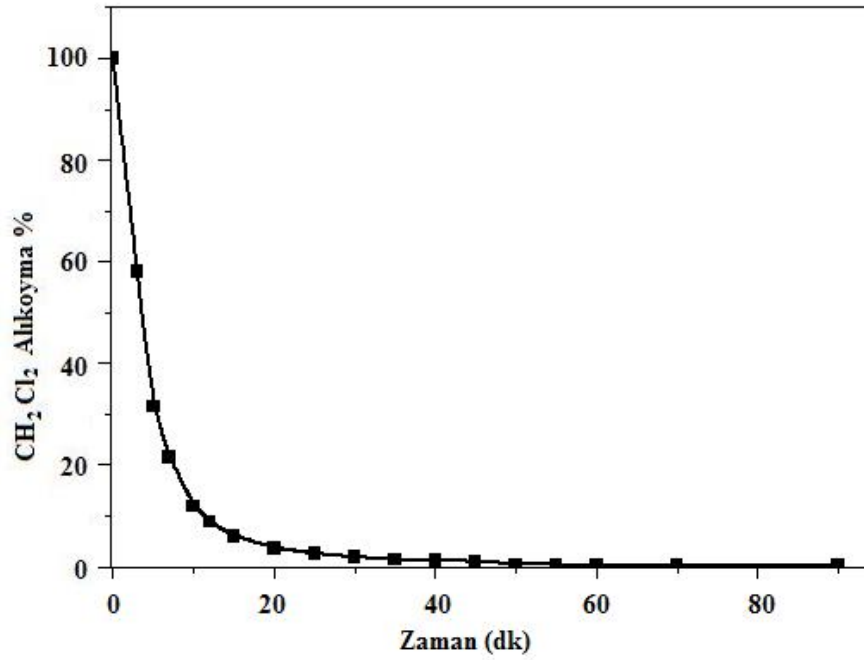


Şekil 4.36 1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin şişme grafiği.

Polimerin diklorometan absorblama grafiği incelendiğinde (Şekil 4.37); polimerin solvent absorblama hızının oldukça yüksek olduğu 20 dakikada kapasitesinin % 90’ına ulaştığı ve maksimum kapasitesine de 1 saat gibi bir sürede ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.37 1,6 Hekzandiol – TEOC polimerinin CH_2Cl_2 absorblama kinetiği.

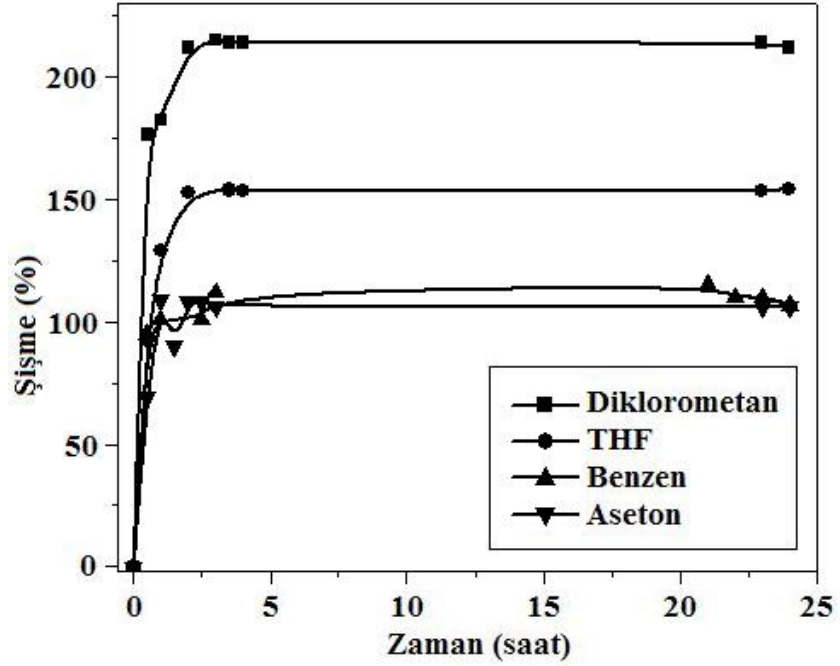


Şekil 4.38 1,6 Hekzandiol - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetiği.

Polimerin CH_2Cl_2 desorbsiyon grafiği incelendiğinde (Şekil 4.38); polimerin absorbladığı solventin neredeyse tamamını 20 dakika gibi bir sürede hızlı bir şekilde geri bırakmış olduğu görölmektedir.

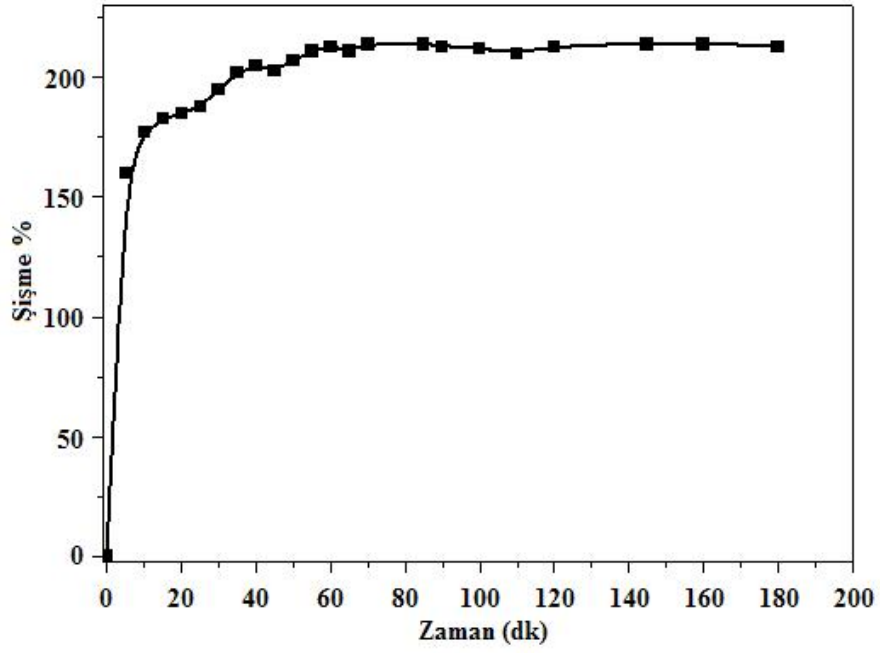
4.3.5 2-Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC Polimerinin (Pol 6) Şişme Özellikleri

Polimerin tetrahidrofuran ve diklorometanda şişme grafiği incelendiğinde (Şekil 4.39); solvent absorblama yüzdeleri diklorometanda % 210 civarı, THF’de % 150, benzende % 110 ve asetonda % 105 civarında olduğu tespit edilmiştir.

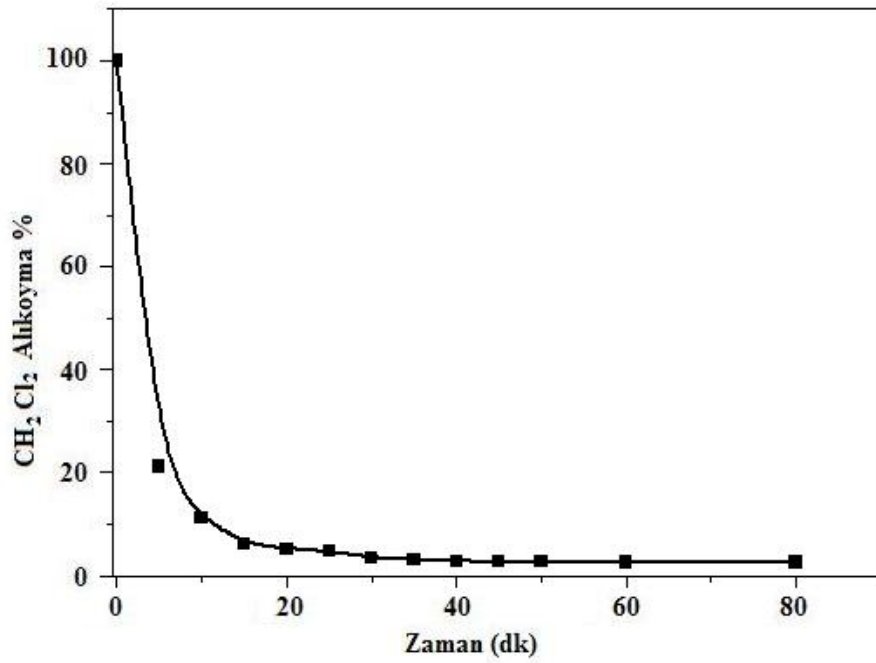


Şekil 4.39 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin şişme grafiği.

Şekil 4.40’den görüleceği gibi polimerin solvent absorblama hızı oldukça yüksek olup, solvent ile etkileşiminin 30. dakikasında maksimum kapasitesinin % 91’ine ulaşmakta ve 70. dakikadan itibaren de dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 4.40 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 absorblama kinetiği.

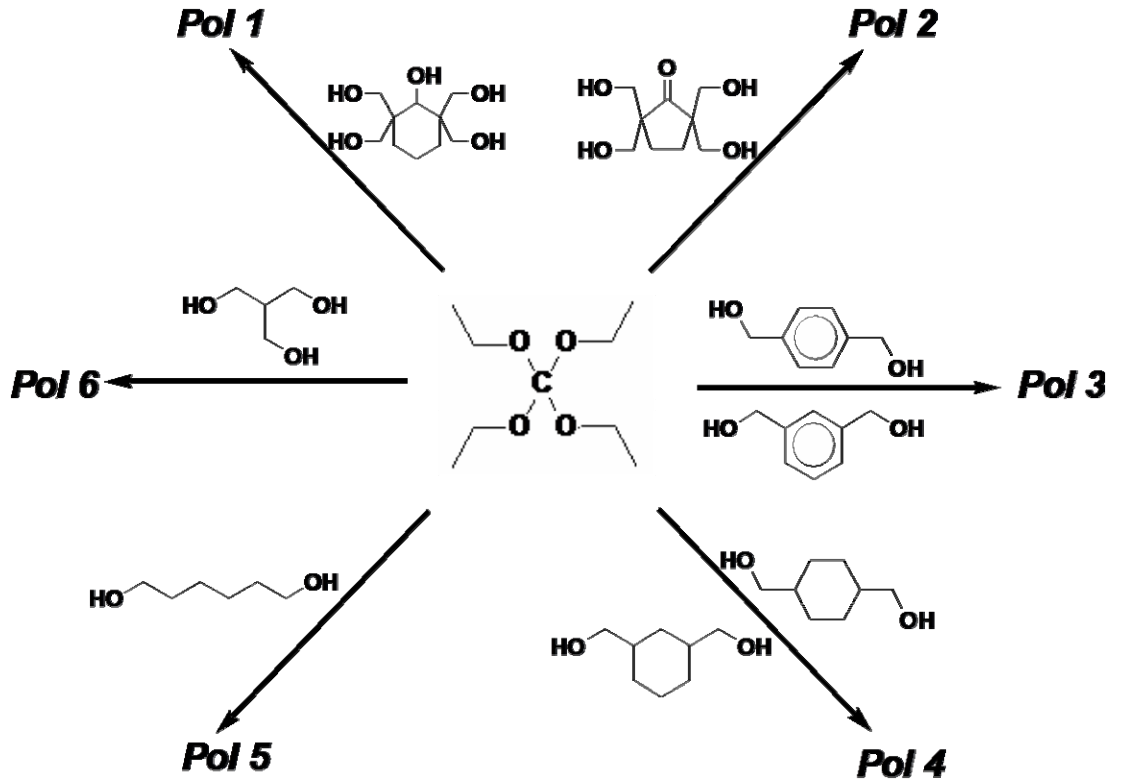


Şekil 4.41 2- Hidroksimetil 1,3 propandiol - TEOC polimerinin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetiği.

Polimerin absorbladığı diklorometanı zamanla bırakmasının grafiği incelendiğinde (**Şekil 4.41**); absorblanan solventin polimer içinden hızlı bir şekilde bırakıldığı ve 20 dakika gibi bir sürede solventin hemen hemen tamamının geri bırakıldığı görölmektedir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, tetrakis hidroksil fonksiyonlarına sahip monomerler ve bu monomerler ile tetraetilortokarbonatın (TEOC) reaksiyonları sonucunda 2 farklı çapraz bağlı polimer sentezlenmiş (**Pol 1** ve **Pol 2**) ve ticari monomerler (1,3 Benzendimetanol (BDM), 1,4 Benzendimetanol, 1,3 ve 1,4 Sikloheksandimetanol (CHDM) (UnoxolTM), 1,6 Hekzandiol ve 2 Hidroksimetil 1,3 propandiol ile TEOC'un kondenzasyonundan da 4 farklı polimer (**Pol 3**, **Pol 4**, **Pol 5** ve **Pol 6**) sentezlenmiştir.



Şema 5.1 Sentezlenen çapraz bağlı polimerler

Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin organik solvent absorbenti olarak kullanımını araştırmak için polimerlerin şişme özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Polimerlerin THF, diklorometan, aseton, benzen gibi yaygın organik solventlerde çözünmediği belirlenmiştir. **Pol 1** dışındaki tüm polimerlerin organik solventleri absorblama özellikleri olduğu belirlenmiştir.

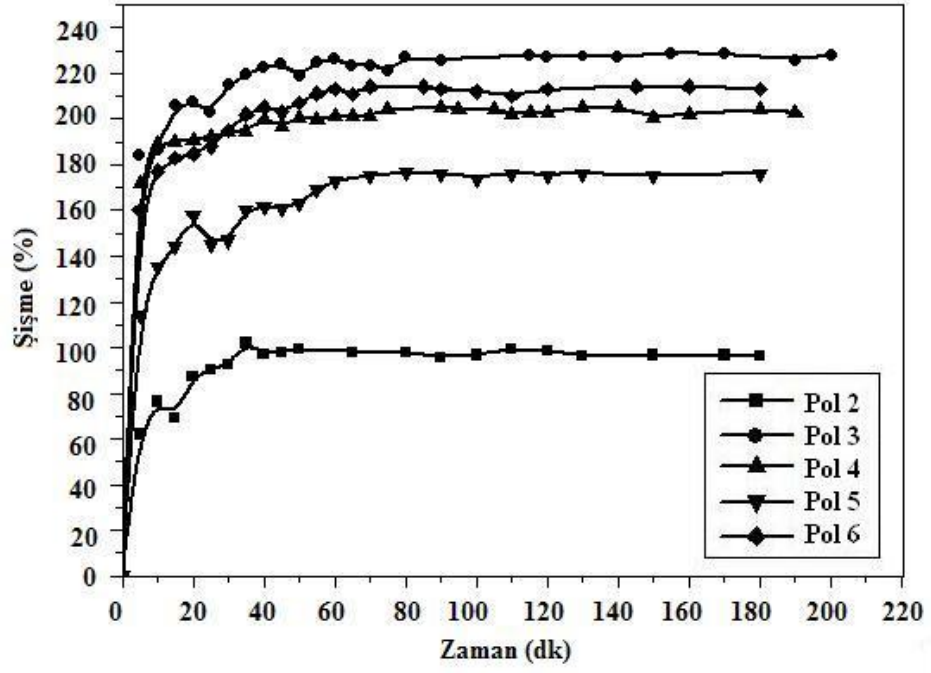
Sentezlenen polimerler için solvent kavrama yüzdeleri **Tablo 5.1**'de özetlenmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere; **Pol 2** dışındaki tüm polimerlerin şişme yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu ve diklorometanda % 200 civarında şişme gösterdikleri görülmektedir. **Pol 2**'nin absorblama kapasitesinin düşük olmasının nedeni; tetrakis fonksiyonlu monomerden sentezlenmesi neticesinde yapısının diğer polimerlere oranla esnekliğinin daha düşük olması olabilir.

Tablo 5.1 Çapraz bağlı poliortokarbonatların şişme özellikleri

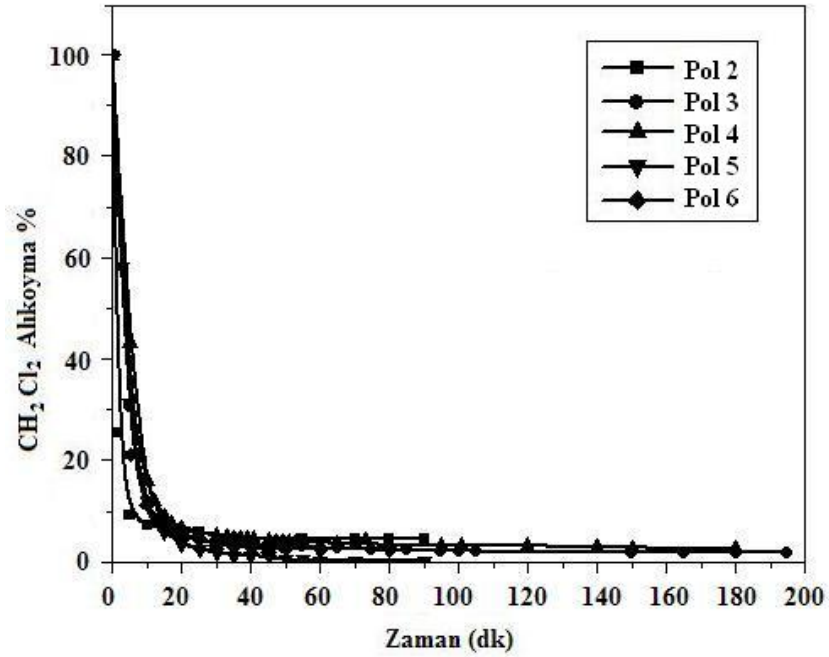
Solventler	Şişme Özellikleri (%)				
	Pol 2	Pol 3	Pol 4	Pol 5	Pol 6
Diklorometan	97	230	210	165	214
THF	94	165	100	120	153
Aseton		80	38	56	
Benzen		160	110	85	

Polimerlerin zamanla şişme yüzdeleri diklorometanda araştırılmış ve **Şekil 5.1**'de görülen sonuçlar bulunmuştur. Tüm polimerlerin hızlı ve yüksek kapasitede solvent kavrama yeteneğine sahip oldukları gösterilmiştir.

Polimerlerin CH_2Cl_2 absorblama kinetik grafiğinde (**Şekil 5.1**); **Pol 3** absorblama kapasitesinin % 80'ine 5 dakikada ulaşmakta ve 1 saatte de tüm polimerler dengeye gelmektedir.



Şekil 5.1 Polimerlerin CH_2Cl_2 absorblama kinetikleri.

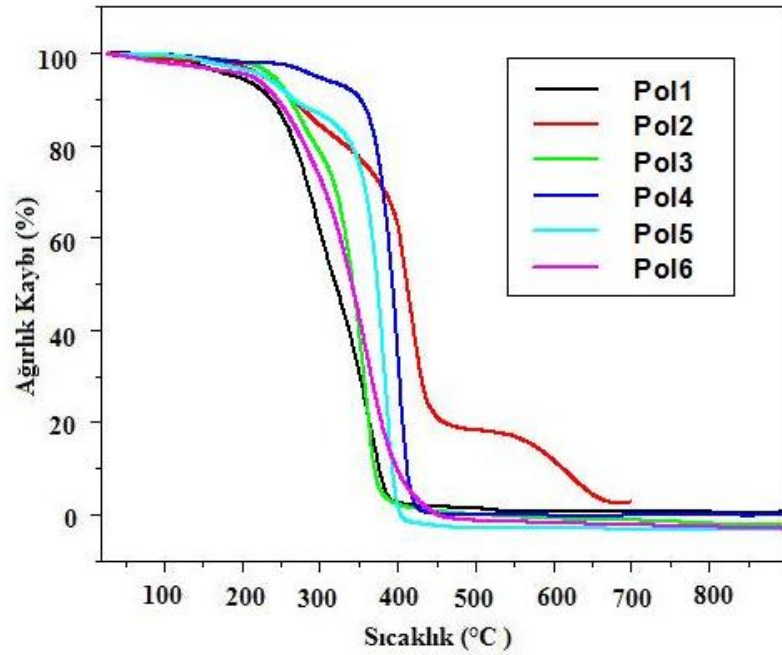


Şekil 5.2 Polimerlerin CH_2Cl_2 desorbsiyon kinetikleri.

Polimerlerin absorbladıkları solventi geri bırakma ve polimerlerin geri kazanımını anlamak amacıyla desorbsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. Bunun için

polimerler solvent içerisinde bırakılarak solventi absorblayarak şişmeleri sağlanmış, daha sonra açık havada diklorometanı geri bırakma hızını ölçmek için, 5 dakika gibi kısa aralıklarla ölçüm yapılmış, **Şekil 5.2**'deki sonuçlar bulunmuştur.

Polimerlerin CH_2Cl_2 desorblama kinetik grafiğinden de görüleceği gibi (**Şekil 5.2**) tüm polimerler diklorometanı çok hızlı bir şekilde desorbe etmişler, 20 dakika gibi bir süre içinde diklorometanın neredeyse tamamını geri bırakmışlardır. Bütün bu tez içeriğindeki şişme değerlerindeki sonuçlar en az 4 farklı ölçümün ortalamasıdır. Sonuçların birbirleriyle uyumlu olması ve tekrar edilebilirlik, elde edilen sorbentlerin kullanım fonksiyonunu arttırmaktadır. Bu sonuçlar sentezlenen polimerlerin yenilenebildiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 5.3 Polimerlerin TGA eğrileri

Polimerlerin TGA eğrilerini incelediğimizde (**Şekil 5.3**) **Pol 1** ve **Pol 6** dışında tüm polimerlerin ısısal olarak oldukça stabil olduğu 200°C 'nin üzerinde bozunmaya başladıkları görülmektedir.

Çapraz bağı polioortokarbonatların şişme özellikleri, literatürdeki diğer çapraz bağı polimerlerin (örneğin diklorometandaki polikarbonat %148 [Marks et. al, 1992], diklorometandaki dihidroksiaril florinin karbonat polimerleri % 284 [Bales et al, 1996] NMP'de poli (ester-siloksan)üretan % 131.3 [Bulacovschi et. al, 1998], diklorometandaki arilsiklobuten sonlu polikarbonat % 105 [Marks et. al,1992], benzende polieter bazlı poliüretan %181[Desai et. al, 1998]) şişme özellikleriyle kıyaslandığında, sonuçlar çapraz bağı polioortokarbonatların açık bir şekilde rekabetçi olduğu ve bu maddelerin uygulamalarında gelecek vaad ettiği yönündedir.

Sonuç olarak, **Pol 1** dışında sentezlenen tüm çapraz bağı polimerler; organik solvent absorbenti olarak, sudaki organik kirliliklerin temizlenmesi gibi uygulamalar için uygun polimerlerdir ve sentetik kimya, polimer kimyası, çevre bilimi ve malzeme bilimine destek verecek çalışmalar yakın gelecekte uygulamaya konulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bertrand, PA**, Journal of Mat. Res., 1993, 8: 1749.
- [2] **Anseth, K. S.; Bowman, C.N.; Brannon-Peppas, L.** Biomaterials 1996, 17, 1647.
- [3] **Martel,B.; Morcellet, M.;** J. Appl. Polym. Sc., 1994, 51, 443.
- [4] **Kim, S. H.; Chung, I. D.; Ha, C. S.; Kim, K. J.; Cho, W. J.;** J. Applied Polymer Science, 1999, 73, 2349.
- [5] **Sönmez H.B.; Wudl F.,** Macromolecules 2005, 38, 1623-1626.
- [6] **Seymour,R.B.; Carraher,C.E. Jr.,** Polymer Chemistry, Copyright 1981 by Marcel Dekker, Inc.
- [7] **Baysal,B.,** Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara, 1994
- [8] **Ebewele, R.,**Polymer Science and Technology, Copyright 2000 by CRC Press LLC.
- [9] **Saçak M.;** Polimer Teknolojisi, 2005
- [10] **Fried,J.R.,** Polymer Science and Technology, 2nd Edition, Copyright 2003 by Pearson Education Inc.
- [11]**Atta A.M.; Arndt K. F.;** Journal of Polymer Resaarch, 2005
- [12] **Osada, Y.; Gong J.P.; Tanaka Y,** Journal of Macromolecular Science , 2004, C44, 87-112
- [13] **Zhang, Y. Q., Tanaka, T.; Shibayama, M.** Nature (London) 1992, 360, 142
- [14] **Ray, G. C.,** US Patent 2.500.570, Chem. Abst, 1950, 34, 5385.
- [15] **Zhou M. H.; Cho W.-J.;** Polym. Int. 50: 1193-1200, 2001
- [16] **Jang J.; Kim BS.;** Journal of Applied Polymer Science, vol. 77, 903- 913, 2000
- [17] **Bulacovschi V.; Stanciu A.; Rusu I.; Cailean A.; Ungureanu F.;** Polymer Degradation and Stability 60 487-491, 1997
- [18] **Atta, M. A.;** Polym. Adv. Technol, 2002, 13, 567
- [19] **Zhou, M.H.; Kim. S. H.; Park, J. G.; Ha, C. S.; Cho, W. J.** Polym. Bull., 2001, 44, 17.
- [20] **Takekoshi, T.** Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.). 1969, 10, 103.
- [21] **Wittcoff, H.** *Org. Synth.* 31, 1951, 101-104

- [22] **Ray, G. C.**, US Patent 2.500.570, Chem. Abst. 1950, 34, 5385
- [23] **Marks, M. J.; Schrock, A. K.; Newman, H. N.** US 5, 1992,171,824
- [24] **Bales, S. E.; Godschalx. J. P.; Bishop, M. J.** US 5, 1996.516,877
- [25] **Marks, M. J.; Schrock, A. K, Newman, T. H.** WO 1992, 9211308
- [26] **Desai, S.; Thakore, I.M.; Surekha, D.** Polym. Int 47, 1998,172.

ÖZGEÇMİŞ

Gülşah KAPUSUZ 1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul'da yaptı. 1995 yılında girdiği İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1999 yılında mezun oldu.

Ocak 2007-Ocak 2009 yılları arasında Çapraz Bağlı Poliortokarbonat ve Poliortosilikatların Organik Solvent Absorbenti Olarak Kullanımı adlı Tübitak araştırma projesinde proje asistanı olarak görev yaptı.

2005 yılında GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığı yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.