

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NEM TUTMA PERFORMANSI YÜKSEK
POLİMERİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazlı SEZEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

MAYIS, 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NEM TUTMA PERFORMANSI YÜKSEK
POLİMERİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nazlı SEZEK
506131025**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. F. Seniha GÜNER

MAYIS, 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131025 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nazlı SEZEK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NEM TUTMA PERFORMANSI YÜKSEK POLİMERİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Dr.Gökçe UĞUR ERİNÇ**
Arçelik A.Ş. AR-GE

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Fatoş Yüksel GÜVENİLİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sermet KABASAKAL
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **28 Mayıs 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca destek veren, çalışma disiplini ve kişiliği ile her zaman kendime örnek alcağım, öğrencisi olduğum için gurur duyduğum çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince mühendis olarak aralarında bulunduğum çok değerli Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge'ye Sayın Cem KURAL şahsında teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca desteklerini ve laboratuvar imkanlarını esirgemeyen Arçelik A.Ş. Malzeme Teknolojileri Yöneticisi Sayın Dr. Mustafa SEZER'e teşekkür ederim.

Tez çalışma konumdaki değerli tecrübelerini benimle her zaman paylaşan, deneysel çalışmalarım boyunca destek olan, gülyüzü ve samimiyeti ile beni her zaman motive eden çok değerli eş danışmanım Sayın Dr. Gökçe UĞUR ERİNÇ'e ve tez çalışmalarımın başlangıcında desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Yusuf YUSUFOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca beraber çalışma ve tanıma fırsatı yakaladığım, deneyimlerini ve bilgisini paylaşarak mesleki gelişimime katkıda bulunan ve deneysel çalışmalarım sırasında gerekli desteği vermekten kaçınmayan Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Yöneticiliği ekibindeki herkese, Arçelik A.Ş. çatısı altında edindiğim tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca da yanımda olan, aldığım her kararda destek olarak cesaretlendiren ve üzerimde sonsuz emeği bulunan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Mayıs 2015

Nazlı Sezek
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Su Absorplayan Malzemeler	3
2. GENEL BİLGİ	7
2.1 Süper Absorban Polimerler	7
2.2 Su Tutma Performansını Etkileyen Faktörler.....	12
2.2.1 Polimer yapısından kaynaklanan faktörler.....	12
2.2.1.1 Monomer cinsi ve miktarı	12
2.2.1.2 Çapraz bağlayıcı cinsi ve miktarı.....	13
2.2.1.3 Nötralizasyon derecesi	13
2.2.1.4 Başlatıcı miktarı	14
2.2.1.5 Partikül büyüklüğü	14
2.2.1.6 Porozite	14
2.2.2 Şişme ortamından kaynaklanan faktörler.....	15
2.3 Süper Gözenekli Hidrojeller.....	15
2.4 Literatür Araştırması	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	31
3.1 Kullanılan Kimyasallar	31
3.2 Polimer Sentezi	32
3.3 Polimerlerin Nem Ve Su Tutma Performanslarının Belirlenmesi	35
3.4 Kullanılan Cihazlar	37
3.4.1 Manyetik karıştırıcı	37
3.4.2 Klimatize kabin	37
3.4.3 Isıl gravimetrik analiz (TGA) cihazı	38
3.4.4 Fourier transform (FTIR) spektroskopisi	38
3.4.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	39
4. SONUÇLAR	41
4.1 Sentez Yönteminin SAP'nin Nem Ve Su Tutma Performansına Etkisi	41
4.2 Sürenin SAP'ın Nem Tutma Performansına Etkisi.....	47
4.3 Partikül Büyüklüğünün SAP'ın Nem Tutma Performansına Etkisi.....	49
4.4 Çevrim Testleri.....	52
4.5 Rejenerasyon Testleri	53
4.6 Nem Tutma Performansına Sıcaklık Ve Nemlilik Etkisi	54
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	57

KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

kWh	: Kilowatt saat
°C	: Celsius derece
SAP	: Süper absorban polimer
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
nm	: nanometre
µm	: mikrometre
SPH	: Süper gözenekli hidrojel
FTIR	: Fourier transform spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
pKa	: Asitlik sabiti
Td	: Bozunma sıcaklığı
SEM	: Elektron Mikroskobu
K	: Kelvin
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
mbar	: milibar
kj	: kilojoule
mm	: milimetre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bazı adsorban malzemenin su tutma performansı	4
Çizelge 3.1 : SAP sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması	32
Çizelge 3.2 : Sentezlenen SAP'lerin kodları ve içerikleri	34
Çizelge 4.1 : Yöntem 1'e göre sentezlenen SAP'lerin performansı	40
Çizelge A.1 : EGDMA kullanılan SAP'lerin performansı	63
Çizelge A.2: BDDA kullanılan SAP'lerin performansı	63
Çizelge A.3 : BDDA kullanılan SAP'lerin nem tutma kinetiği (%).....	63
Çizelge A.4 : BDDA kullanılan SAP'lerin zamana karşı nem tutma performansı ...	63
Çizelge A.5 : Değişen partikül boyutuna göre nem tutma performansı	64
Çizelge A.6 : Rejenerasyon performansı (%).....	64
Çizelge A.7 : Değişen sıcaklığa göre nem tutma performansı	64
Çizelge A.8 : Değişen nemliliğe göre nem tutma performansı	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Türkiye’de elektrik enerjisi tüketimi [2].	2
Şekil 1.2 : Konutlarda enerji tüketimi dağılımı [2].	2
Şekil 2.1 : SAP’lerin şişme davranışının şematik gösterimi [3].	8
Şekil 2.2 : SAP sentezinde kullanılan temel yöntemler [37].	10
Şekil 2.3 : Negatif yüklü ağ yapının şematik gösterimi [37].	11
Şekil 2.4 : Patent 3’teki SAP gösterimi [54].	18
Şekil 2.5 : Por yapısı incelenen poliakrilamite ait SEM fotoğrafları.	26
Şekil 2.6 : Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri [58].	28
Şekil 2.7 : Sıcaklığa göre polimer yapısından suyun ayrılması [59].	29
Şekil 2.8 : Desorpsiyon oranının sıcaklığa göre değişimi [59].	29
Şekil 3.1 : Kullanılan monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı.	32
Şekil 3.2 : Yöntem 1’de kullanılan deney düzeneği.	33
Şekil 3.3 : Yöntem 2’deki reaksiyonun şematik gösterimi.	34
Şekil 3.4 : Manyetik karıştırıcı.	37
Şekil 3.5 : Klimatize kabin.	37
Şekil 3.6 : Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı.	38
Şekil 3.7 : Fourier transform spektroskopisi (FTIR) cihazı.	38
Şekil 3.8 : Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı.	39
Şekil 4.1 : Yöntem 1’e göre sentezlenen SAP’lerin FTIR spektrumu.	41
Şekil 4.2 : Yöntem 1’e göre sentezlenen SAP’lerin nem tutma performansı.	42
Şekil 4.3 : Yöntem 1’e göre sentezlenen SAP’lerin su tutma performansı.	42
Şekil 4.4 : Yöntem 2’ye göre hazırlanan SAP’lerin FTIR spektrumu.	43
Şekil 4.5 : Yöntem 2’ye göre hazırlanan SAP ve monomerlerin FTIR spektrumu.	43
Şekil 4.6 : (a) EGDMA ve (b) BDDA kullanılan SAP’lerin su tutma performansı.	44
Şekil 4.7 : EGDMA / BDDA SAP’lerin su tutma performansının karşılaştırılması.	45
Şekil 4.8 : Sentezlenen SAP’lerin 1. ve 2. koşullara göre nem tutma performansı.	46
Şekil 4.9 : Programlı testteki sıcaklık ve nemlilik koşulları.	46
Şekil 4.10 : Programlı testteki nem tutma performansı.	47
Şekil 4.11 : Çapraz bağlayıcı oranının kinetik çalışmalar üzerindeki etkisi.	48
Şekil 4.12 : B_3 kodlu numunenin nem tutma kinetiği.	48
Şekil 4.13 : 96 kuyucuklu kalıp ve bu kalıpta elde edilen SAP’ler.	49
Şekil 4.14 : 96’lı kalıpta üretilen B_3 kodlu numunenin nem tutma kinetiği.	50
Şekil 4.15 : Çapraz bağlayıcı oranının zamana göre performansına etkisi.	51
Şekil 4.16 : SAP şekillerinin şematik gösterimi.	51
Şekil 4.17 : 3 mm, 4 mm ve 8 mm çaplı SAP taneciklerinin nem tutma kinetiği.	52
Şekil 4.18 : B_3 kodlu 4mm çaplı numunelerin 1 saatlik çevrim testi.	53
Şekil 4.19 : B_3 kodlu 4mm çaplı numunelerin 3 saatlik çevrim testi.	53
Şekil 4.20 : B_3 kodlu numunenin rejenerasyonlarının testi.	54
Şekil 4.21 : Değişen sıcaklığa göre nem tutma performansı.	55
Şekil 4.22 : Değişen nemliliğe göre nem tutma performansı.	55

Şekil B.1 : TGA termogramı	67
Şekil B.2 : TGA termogramı2.....	67
Şekil B.3 : TGA termogramı3.....	68
Şekil B.4 : TGA termogramı4.....	68
Şekil C.1 : N_2 kodlu numunenin FTIR spektrumu.....	69
Şekil C.2 : Birinci yöntemle elde edilen SAP'lerin FTIR spketrumları	69
Şekil C.3 : B_3 kodlu numunenin FTIR spektrumu	70
Şekil C.4 : İkinci yöntemle elde edilen SAP'lerin FTIR spektrumu	70
Şekil C.5 : B_3 kodlu numune ve monomerlerinin FTIR spektrum karşılaştırması .	71

NEM TUTMA PERFORMANSI YÜKSEK POLİMERİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Sürdürülebilir kalkınma için kaynakların bilinçli kullanımı ve enerji verimliliği konusunda dikkatli davranılması, enerji verimliliği konusunda yapılabilecek iyileştirmelerin sürekli geliştirilmesi gerekmektedir. Enerjinin üretiminden tüketimine kadar tüm süreçlerde; ulusal önceliklerimiz göz önünde bulundurularak arz güvenliğinin sağlanması, dışa bağımlılığın azaltılması ve iklim değişikliği ile mücadele edilmesi ilgili olarak çalışmalar yürütmek Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın 2010-2014 Stratejik Planı'nda yer almaktadır. Bu amaçla Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından verimliliğin arttırılması yönünde çalışmaların yürütüleceği ve enerji tüketiminin azaltılmasının hedeflendiği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra enerji tüketimi müşterinin de önemsedığı bir konudur. Kullanılan ürünlerin enerji tüketimin düşük olması hem bireysel olarak hem de ülke ekonomisi için oldukça önemlidir.

Tüm sektörlerde enerji verimliliğinin iyileştirilerek enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Diğer sektörlerde olduğu gibi beyaz eşya sektöründe de bu çalışmalar oldukça ön plandadır. Bu sebeple evlerde yaygın olarak kullanılan bulaşık makinelerinin enerji tüketiminde yapılacak iyileştirmeler oldukça önemlidir. Bulaşık makinelerinde konveksiyonel kurutma işleminde, son durulama adımında su sıcaklığı 65°C'ye kadar çıkmaktadır ve bu sebeple enerji tüketimi oldukça yüksektir. Bu çalışmada, bulaşık makinesinin kurutma işleminin; bulaşık makinesi içerisindeki nemli havanın, nem tutma özelliği yüksek süper absorban polimerleri içeren bir hazneden geçirilerek yapılması hedeflenmektedir. Süper absorban polimerler bir sonraki çevirim sırasında ısı etkisiyle rejenere edilecektir. Böylece bulaşık makinelerinin tükettiği enerjinin azaltılması hedeflenmektedir.

Bu amaç doğrultusunda bu tez kapsamında, su absorpsiyonu yeteneğiyle bilinen akrilik esaslı polimerik malzemelerin nem tutma performansı üzerinde çalışılmıştır. İki farklı yöntem ile süper absorban polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler farklı sıcaklık ve farklı nemlilik koşullarında şartlandırılmıştır. Ürünlerin nem tutma performansları ise termal gravimetrik analiz yöntemi ve ağırlık artışının ölçülmesi yöntemiyle belirlenmiştir. Bu koşullardan birincisi 27 °C ve % 80 nemlilik ve ikincisi 40 °C ve % 100 nemlilik ve iklimlendirme kabinleri ile sağlanmıştır.

Birinci yöntemle göre, çapraz bağlayıcının ağırlık oranı değiştirilerek sentezlenen süper absorban polimerlerde su tutma performansı kütlece % 330 – 400, nem tutma performansı birinci koşullarda kütlece % 16 – 22, ikinci koşullarda % 28 – 50 olarak belirlenmiştir. İkinci yöntemle göre iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde, etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcının kullanıldıklarında su tutma performansı kütlece % 41 – 48, nem tutma performansı birinci koşullarda kütlece % 28 – 30 ve ikinci koşullarda % 72 – 77 aralığında; 1,4-bütandiol diakrilat çapraz bağlayıcısının kullanıldıklarında; su tutma performansı %

32 - 170 nem tutma performansı ise birinci koşullarda % 25 – 31 ve ikinci koşullarda % 71 – 82 aralığında belirlenmiştir.

İkinci yöntemle elde edilen süper absorban polimerlerin nem tutma performansının birinci yöntemle elde edilenlerinkinden yüksek olması ikinci yöntemi ön plana çıkarmıştır. Bununla beraber, ikinci yöntemin ısıtma prosesi gerektirmeme, azot atmosferine gerek duymama, daha kısa sürede ürün verme ve elde edilen ürünün reaksiyon ortamından kolaylıkla alınabilmesi gibi avantajları da vardır. Bu özellikler seri üretime geçilmesi halinde oldukça önemli olacaktır. Ayrıca ısıtma işlemine gerek duyulmaması sebebiyle tez çalışmasındaki temel amaç olan enerji verimliliği daha etkin sağlanacaktır. Bu sebepler göz önüne alındığında çalışmalara ikinci yöntem ile devam edilmiştir.

Sentez yöntemi belirlendikten sonra kullanılacak çapraz bağlayıcının cinsi ve miktarı belirlenmiştir. 1,4-bütandiol diakrilat çapraz bağlayıcısı kullanılan süper absorban polimerlerin performansı etilen glikol dimetakrilat kullanılanlardan daha yüksektir. Bununla beraber 1,4-bütandiol diakrilat etilen glikol dimetakrilata göre daha az miktarda kullanılmaktadır. Bu etmenler dikkate alınarak 1,4-bütandiol diakrilat çapraz bağlayıcısı seçilmiş ve çapraz bağlayıcı oranı - nem tutma performansı incelendiğinde B_3 kodlu formülasyon belirlenmiştir.

Formülasyonun belirlenmesinin ardından kinetik testler yapılmıştır. Testler sırasındaki gözlemler ve literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda nem tutma performansı üzerinde partikül büyüklüğünün etkisi çalışılmıştır. Farklı boyutlarda hazırlanan süper absorban taneciklerin performansı değerlendirilmiş ve bulaşık makinesi sisteminde kullanılmaya uygun olacak sınırlar çerçevesi de göz önünde bulundurularak partikül çapı olarak 4 milimetre belirlenmiştir. Çalışmanın devamında, seçilen formülasyon için çevrim testleri yapılarak performansta düşme olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan dört çevrimde performans düşüklüğü gözlemlenmemiştir.

Çalışmanın son aşaması ise rejenerasyon testleridir. Seçilen B_3 formülasyonu için rejenerasyon sıcaklığı ve süresi üzerinde çalışılmıştır. İkinci koşullar olan 40 °C ve % 100 nemlilikte 24 saat şartlandırılan numunelerin 70°C, 80°C, 90°C ve 100°C’de rejenerasyon yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça rejenerasyonun ndaha etkili bir biçimde gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında süper absorban polimerlerin nem tutma performansı üzerinde ortam sıcaklığının ve nemliliğin etkisini ayrı ayrı incelemek amacıyla sıcaklık sabitken nemliliğin değiştirildiği, nemlilik sabitken sıcaklığın değiştirildiği deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda aynı nemlilik koşullarında sıcaklık arttıkça nem tutma performansının arttığı, aynı sıcaklıkta ise ortam nemliliği artttıkça nem tutma performansının çok hızlı bir biçimde arttığı belirlenmiştir.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATERIALS WITH HIGH MOISTURE RETENTION PERFORMANCE

SUMMARY

In all processes from production to consumption of energy; ensuring the security of supply considering our national priorities, conduct studies relating to combating climate change and reducing dependence on foreign energy and the Ministry of Natural Resources is located in the Strategic Plan 2010-2014. For this purpose by the Ministry of Energy and Natural Resources stated that the work will be carried out towards the target of reducing energy consumption and increasing efficiency. As well as energy consumption is an issue that also takes care of the customer. The low energy consumption of the product used is very important for both the individual economy.

All sectors are being studied for the reduction of energy consumption by improving energy efficiency. In the white goods sector as in other sectors, these studies are quite prominent. These improvements will be made in the energy consumption of commonly used in dishwashers is why the house is very important. In the conventional drying process in the dishwasher, the water temperature in the final rinse step is up to about 65 °C and therefore energy consumption is relatively high.

In this study, developing a kind of polymeric material which has high moisture retention capacity was aimed to used at drying operation of dishwasher. For this purpose, humid air passed through the chamber containing the polymeric material by using a fan. Thus, the air will be dried while polymeric material holding moisture then material will be regenerated by heating at washing operation in the next cycle. Thus, we aim to reduce the energy consumed by the dishwasher.

The polymeric material is not present in a product market is used for this purpose. Drying in a dishwasher using zeolite in the present case can be made, although not very common. Moisture holding capacity of the zeolite is about 25 % by mass range. The biggest advantage of the zeolite according to the technology of polymeric materials developed in this study, the potential for moisture retention is much higher than that of zeolite. By weight of moisture-holding capacity of the developed material is intended to be at least 70 %. There are also significant differences in temperature between SAP's regeneration with zeolite. The regeneration temperature is dependent on the type of zeolite with the temperature of the regeneration is determined for a zeolite commercially 300-350 °C. The regeneration temperature of the superabsorbent polymer is about 50 to 90 °C. Thus, the main purpose of energy efficiency will be provided more efficiently.

In this work, moisture absorption performance of acrylic based super absorbent polymers which are known with their water absorption performance has been worked. Two different methods of superabsorbent polymer synthesis was carried out. The products obtained were conditioned at two different conditions which are provided by climate chambers. The first of these conditions is 27 °C and humidity of

80 % and the second at 40 °C and humidity of 100 %. Moisture retention performance of the product is determined by measuring the weight increase and the thermal gravimetric analysis method. On the other hand water retention of polymers were also tested by resting them in pure water throughout one day at room temperature by measuring their dry weight and swelled weight.

In the first method super absorbent polymers based on the monomers with a fixed concentration of acrylamide and sodium acrylate were prepared by polymerization using ammonium persulfate as an initiator and N,N-methylenebisacrylamide as a crosslinking agent. Reaction was carried out with stirring at 80°C under nitrogen atmosphere. In this method, super absorbent polymers were synthesised by varying the weight ratio of crosslinker. Water retention performance of products are varying from 330 to 400 wt %, moisture retention performance are varying from 16 to 22 wt %, at first conditions and from 28 to 50 wt % at the second conditions.

In the second method, super absorbent polymers based on acrylamide and sodium methacrylate were prepared by simultaneous free radical polymerization in aqueous solution using ammonium persulfate as an initiator and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine as an activator at room temperature. Polymers were prepared with a fixed concentration of monomers by varying crosslinkers ethyleneglycol dimethacrylate or 1,4-butanediol diacrylate as crosslinkers. When ethylene glycol dimethacrylate was used the water retention performance is varying from 41 to 48 % wt, moisture retention performance was varying from 28 – 30 wt % at first conditions and the from 72 to 77 wt % at the second conditions; When 1,4-butanediol diacrylate was used the water retention performance was varying from 32 to 170 % wt, moisture retention performance was varying from 25 – 28 wt % at first conditions and the from 71 to 82 wt % at the second conditions.

Moisture retention performance of super absorbent polymers which were obtained with second method is higher polymers obtained with the first method. This is the most important advantage and brings second method into the forefront. Additionally, second method does not require heating process, nitrogen atmosphere, yield shorter times than first method. It requires only stirring process. The other advantage of second method is removing the product easily from beaker in contrast to first method which is extremely important in terms of applicability. These are will be important in view of mass production for energy saving and time management. In this manner energy saving which is the main objective will be efficient. For these reasons, second method is selected.

Firstly, two series of polymers were synthesised with ethyleneglycol dimethacrylate and 1,4-butanediol diacrylate by varying amount of crosslinker. After determination of their water and moisture retention capacities, 1,4-butanediol diacrylate was choosen as crosslinker because super absorbent polymers included 1,4-butanediol diacrylate have higher performance than polymers included ethyleneglycol dimethacrylate. Moreover, 1,4-butanediol diacrylate chains in the structure is longer than ethyleneglycol dimethacrylate as a result of this polymers included 1,4-butanediol diacrylate have bigger gaps in their poymer network. Thus; water molecules have much more place for adsorption. In addition this, in reaction formulation amount of 1,4-butanediol diacrylate less than ethyleneglycol dimethacrylate. For these reasons 1,4-butanediol diacrylate has various advantages.

Secondly, crosslinker concetration was determined. In the series of polymers with 1,4-butanediol diacrylate were investigated in terms of moisture absorpition capacity

by weight increase method, thermal gravimetric analysis and a programmed test in climatic chamber which was simulated as a drying process of a dishwasher. At the end of these studies B_3 coded sample were selected as main formula. It is known that, crosslink density of polymer increases, water absorption capacity decreases significantly. On the other hand, crosslink density is not enough polymer becomes water soluble. Because of these reasons, determining the crosslinker concentration was the most important parameter in the super absorbent polymer synthesis.

After determination of formulation moisture retention performance was studied according to time. For this purpose weight of the samples which were conditioned at second conditions previously was measured at specific time intervals and moisture retention performance is determined by using the method of weight increase. When significant differences in time dependent moisture retention were noticed, It was decided to investigate particle size and shape effects. To begin with, particle shape effect was studied and polymerization was carried out in a mold was thereby obtained in the same sized polymer particles. Performance tests have shown that the moisture retention performance over time the particles of equal size are the same.

The effect of the particle size was investigated after obtaining this result. Moulds of different sizes were used to obtain polymer particles of different sizes and moisture retention effect of particle size on performance was studied. Test results showed that performance and rate of moisture retention were affected by particle size seriously and particle size decreases performance and rate increases.

On the other hand there is a lower limit for particle size to avoid fuzziness problems in dishwasher system. In these circumstances particle diameter of 4 mm was set at a suitable value. In the next phase of the study, the cycle tests were conducted for the selected formulation and particle size. The aim of cycle tests was determine whether the drop in performance when when absorption - desorption cycle is repeated. Four-cycle test was realized and it was determined there is no performance degradation for products.

The other stage of the study are testing regeneration. It was studied on the regeneration temperature and time for the selected B_3 formulation and determined particle size. Samples were conditioned for 24 hours in the second conditions, their moisture absorption capacities were determined as 250 – 260 wt %, then regeneration tests were performed for 3 hours at 70°C 80°C, 90°C and 100°C. According to these tests when regeneration temperatures were 70°C 80°C, 90°C and 100°C, moisture retention ratios were determined as 18,42, 13,60, 11,19 and 6,99 % wt, respectively.

The final stage of this study was to examine ambient humidity and temperature on moisture retention, separately. In order to this, two different sets of experiments were performed. In the first set, moisture retention performance was investigated by changing temperature at fixed humidity as 95 %. In the second test, humidity was varied when temperature was fixed as 40°C. Results of these tests show that moisture retention performance increases when temperature and humidity were increase. Additionally, it was observed that increased humidity was accelerated increasing of moisture retention performance strongly.

At the end of the study, it was said that, a polymeric material could developed with desired performance. Moreover, it was predicted that make the pore structure of the material will increase the speed to keep moisture which is vital dishwasher application.

1. GİRİŞ

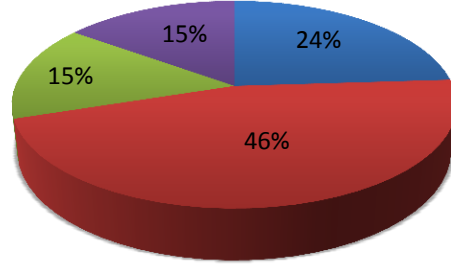
Enerji sektörü ve enerjinin verimli kullanımı her geçen gün daha da önemli hale gelmekte ve her ülkenin ekonomik faaliyetlerini ciddi bir şekilde etkilemektedir. Bu açıdan, enerji güvenliğinin artırılması, dışa bağımlılığın azaltılması, enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi, yerel kaynakların etkin bir biçimde kullanılması ve enerji kaynaklarının kullanımının olabildiğince verimli bir hale getirilmesi gerekmektedir [1]. Diğer tüm ülkeler gibi Türkiye de enerji sektörü ile ilgili faaliyetlerini önemsemekte, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın 5627 sayılı Enerji Verimliliği Kanunu ile enerji verimliliğinin artırılmasının gerekliliğini vurgulamaktadır. Enerji verimliliğinin artırılması doğrultusunda çalışmalar yürütülmesi ve enerji tüketiminin azaltılması Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının 2010 – 2014 Stratejik Planı'nda yer almaktadır [2].

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre, Türkiye'nin elektrik enerjisi tüketimi, 2012 yılında 242,4 kWh, 2013 yılında ise 245,5 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir ve bu tüketimin %24'ünü Şekil 1.1'de belirtildiği gibi konutlar oluşturmaktadır. Konutlardaki toplam elektrik enerjisi tüketiminin yaklaşık %55'i beyaz eşya kaynaklıdır ve Şekil 1.2'de verilmektedir [2]. Bu tüketimin %5'i bulaşık makinalarından kaynaklanmaktadır.

Bulaşık makinalarının enerji tüketimi incelendiğinde, toplam tüketimin %45'inin kurutma adımıyla olduğu belirlenmiştir. Bulaşık makinalarında uygulanan klasik kurutma işleminde, son durulama adımıyla su sıcaklığı 65°C'ye kadar yükselmektedir. Bu nedenle bulaşık makinalarının kurutma adımıyla kullanılan enerjiyi azaltmak dikkat çeken bir araştırma ve teknolojiyi geliştirme konusu haline gelmiştir. 2011-2012 yıllarında Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ile Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'nın teşvik ve destekleriyle enerji verimliliği sağlayan beyaz eşyaların üretimi de hız kazanmıştır.

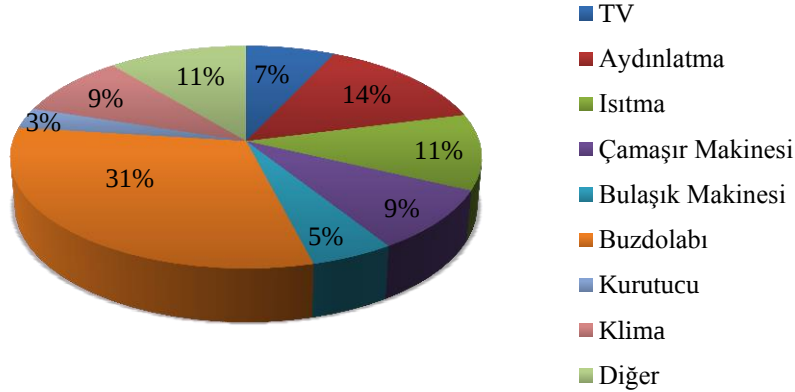
Türkiye'de Elektrik Enerjisi Tüketimi

■ Konutlar ■ Sanayi ■ Ulaştırma ■ Diğer



Şekil 1.1 : Türkiye’de elektrik enerjisi tüketimi [2].

Konutlarda Enerji Tüketimi Dağılımı



Şekil 1.2 : Konutlarda enerji tüketimi dağılımı [2].

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, bulaşık makinalarında kullanılmak üzere, alternatif bir kurutma teknolojisinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda; kurutma işleminin bulaşık makinası içerisindeki nemli havanın, nem tutma özelliği yüksek süper absorban polimerleri içeren bir hazneden geçirilmesi prensibine göre yapılması hedeflenmektedir. Süper absorban polimerler (SAP) bir sonraki çevrim sırasında ısı etkisiyle rejenere edilecektir.

Süper absorban polimerlerin (SAP) bu amaçla kullanıldığı bir ürün pazarda mevcut değildir. Çok yaygın olmamakla birlikte mevcut durumda bulaşık makinasında zeolit kullanılarak kurutma yapılabilmektedir. Zeolitin nem tutma kapasitesi kütlece yaklaşık %25 mertebesinde. Bu tez çalışmasında geliştirilen polimerik malzemenin zeolit teknolojisine göre en büyük avantajı, nem tutma potansiyelinin zeolite göre çok daha yüksek olmasıdır. Geliştirilen malzemelerin nem tutma kapasitesinin ağırlıkça en az % 70 olması hedeflenmiştir. Ayrıca zeolit ile SAP'nin rejenerasyon sıcaklıkları arasında da önemli farklılıklar vardır. Rejenerasyon sıcaklığı zeolitin cinsine bağlı olmakla birlikte, ticari olarak satılan bir zeolit için rejenerasyon sıcaklığı 300-350 °C olarak belirlenmiştir. Süper absorban polimerlerin rejenerasyon sıcaklığı ise yaklaşık 50-90°C'dir. Bu sayede, esas amaç olan enerji verimliliği daha etkin olarak sağlanacaktır.

Bu amaçla, öncelikle nem tutma performansı yüksek bir malzeme geliştirilen ve bu performans, elde edilen malzemenin belirlenen sıcaklık ve nemlilik koşullarında belirlenen bir süre boyunca şartlandırılmasının ardından termal gravimetrik analiz (TGA) ya da ağırlık artışı yöntemiyle belirlenmiştir. Geliştirilen malzemenin rejenerasyon sıcaklığının düşük olması amaçlanmıştır, bu şekilde temel amaç olan enerji verimliliği daha etkin bir biçimde sağlanacaktır. Bununla beraber, geliştirilen malzemenin uygulama koşullarında verimli olabilmesi için nem tutma kapasitesine ulaşma hızının artırılması hedeflenmiştir.

İstenilen performansta bir malzeme geliştirildikten sonra, sentezlenen süper absorban polimerler kullanılarak bulaşık makinası prototipi üzerinde deneme yapılacaktır. Bu şekilde bulaşık makinasında performans ve enerji tüketim testleri yapılacaktır. Bu aşamanın ardından son olarak, çalışma koşulları için ömür testleri yapılacaktır. Ömür testlerinde istenen sonuç en az 2500, hedef 3500 çevrim boyunca (yaklaşık 10 yıl) nem tutma özelliğinde önemli bir düşüşün olmamasıdır.

1.2 Su Absorplayan Malzemeler

Malzemelerin suyu absorplama özelliğinden yararlanmak oldukça eski bir uygulamadır. Temizlik, kurutma gibi işlemler için suyu absorplama özelliği gösteren; pamuk, kağıt mendil, poliüretan köpük gibi malzemeler kullanılmaktadır. Klasik olarak bilinen absorbanlar ile SAP'lerin su tutma performansının karşılaştırılması Çizelge 1.1'de gösterilmektedir [3].

Çizelge 1.1 : Bazı absorban malzemelerin su tutma performansı.

Adsorban	Su tutma (% ağırlık)
Filtre kağıdı	180
Kağıt mendil	400
Poliüretan köpük	1050
Kağıt hamuru	1200
Pamuk	1890
SAP (Rahab Resin Co. Ltd, İran)	20200

Kentleşmenin ve sanayileşmenin bir sonucu olarak gündeme gelen atık suların kimyasallarla kirlenmesi sonucu bu kimyasalların giderilerek suların temizlenmesi gereksinimi nedeniyle su absorpsiyonu yeteneğine sahip malzemeleri ön plana çıkmaktadır. Aktif karbon, silika bazlı malzemeler, bazı killer ve zeolitler su tutma kapasiteleri sebebiyle konusunda oldukça sık tercih edilmektedirler [4].

Aktif karbon; fındık kabuğu, nohut kabuğu, zeytin çekirdeği ya da bambu gibi doğal malzemelerin kimyasal veya fiziksel işlemler görmesi ile elde edilmektedir. Yüzey alanının büyük ve por hacminin geniş olması sebebiyle adsorbent olarak iyi bir seçenektir. Ayırma ve saflaştırma gibi pek çok uygulamada etkili bir biçimde kullanılmasına karşın, bazı zayıflıkları vardır. Geri dönüşümü ve tekrar tekrar zayıftır, göstermesi, su tutma kapasitesi kesin olarak belirlenememektedir ve hazırlandığı doğal kaynağın kökenine göre hatta doğal kaynağın yetiştiği bölgeye göre bile farklılıklar göstermektedir [4, 5].

Silika bazlı malzemeler; kimyasal yapıları ve porlu yapıları sebebiyle adsorbent olarak oldukça avantajlıdır [4]. Atık suların arıtılmasında kullanılan membranlarda, SiO_2 katkısının kullanılmasının silanol ve hidroksil grupları sayesinde hidrofiliklik karakteri arttırarak performansı iyileştirdiğine dair pek çok çalışma vardır [6, 7]

Bir kil çeşidi olan bentonit, büyük ölçüde (en az % 85) montmorillonitten türemekte, ayrıca hektorit, nontronit ve saponit gibi mineraller içermektedir. Montmorillonit, 2 Silisyum tetrahedral yapı arasında Alüminyum oktahedral yapı girmesi ve bu yapıların birbirini van der Waals bağlarıyla tutmasıyla meydana gelmektedir. Diğer kil tipleriyle karşılaştırıldığında montmorillonit suyla temas geçtiğinde şişerek kendi ağırlığının 1-15 katı kadar su tutabilme özelliği ile avantajlı olmaktadır. Bu özellik; katmanları arasındaki boşlukta, dış yüzeyinde ve uçlarındaki yapının absorpsiyona uygun olmasından ileri gelmektedir. [8, 9, 10, 11].

Su absorpsiyonu konusunda alternatif olan malzemeler arasında öne çıkanlardan biri zeolitlerdir [12, 13]. Zeolitler; kurutma amacıyla, adsorpsiyon proseslerinde ve iyon değiştirici olarak kullanılan alüminasilikatlardır; doğal ve sentetik olarak iki gruba ayrılmaktadırlar [14]. Doğal zeolitler genellikle atık suların arıtımında ve toprak katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır ve su adsorpsiyon kapasiteleri % 12 civarında olarak raporlanmıştır [15, 16]. Doğal zeolitlere göre özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla sentetik zeolitler geliştirilmiştir. Literatürde, X ve Y tipi zeolitlerin su tutma davranışları ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda; su adsorpsiyonunun su molekülleri ile değişebilen iyonlardaki hidrofilik bölgeler arasındaki etkileşimden ileri geldiği vurgulanmaktadır. Zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi kütlece % 25 – 28 aralığındadır ve rejenerasyonları 250 °C civarında başlayıp 500 °C'ye kadar devam etmektedir. [17, 18, 19, 20]

2. GENEL BİLGİ

2.1 Süper Absorban Polimerler

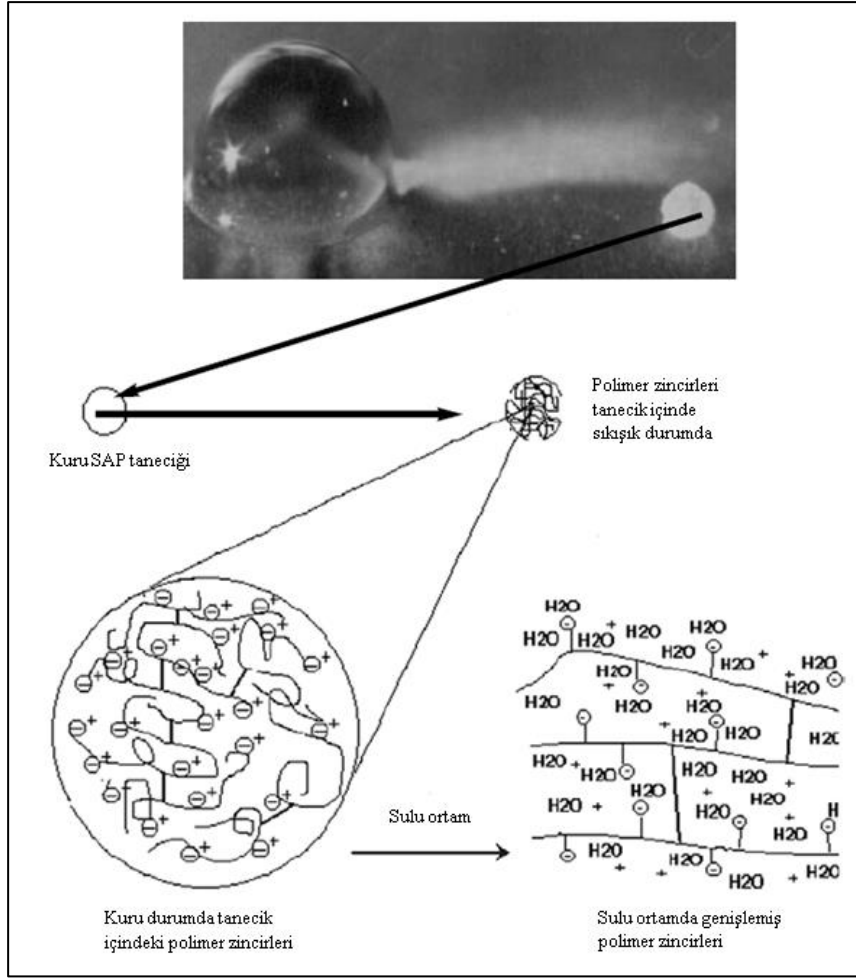
Süper absorban polimerik malzemeler (SAP), yüksek miktarda suyu veya sulu çözeltiyi absorplayabilen, absorpladığı suyu yapısında tutabilen ve üzerine yük uygulansa bile yapısındaki suyu bırakmama özelliğine sahip çapraz bağlı polimerlerdir [21]. Bir başka tanıma göre de, süper absorban polimerler, yapısında yüksek miktarda suyu tutma yeteneğine sahip ve suda çözünmeyen polimerik yapıda malzemelerdir [22]. Süper absorban polimerlerin şişme davranışı Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmektedir [3].

SAP’ler; organik kökenli veya sentetik olabilir. Organik SAP’ler polisakkarit ve polipeptit bazlı SAP’ler olarak ikiye ayrılmaktadır [3]. Sentetik bazlı SAP’lerin servis ömrünün uzun olması, su absorpsiyon kapasitelerinin ve jel dayanıklılığının daha yüksek olması, sıcaklık değişimlerine toleranslı olmaları gibi avantajları vardır [22].

SAP’ler çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. Bunlar, bileşimlerine göre homopolimer, kopolimer, yapılarına göre amorf, kristal, yarı kristal, çapraz bağlanmaya göre kimyasal olarak çapraz bağlanmış, fiziksel olarak çapraz bağlanmış, elektriksel yüke göre ise anyonik, katyonik, amfoterik, zwitteriyonik sınıflardır [3, 22].

Süper absorban polimerlerin en geniş kullanım alanlarından biri tarımla ilgili uygulamalardır. Kurak topraklarda kontrollü sulama işleminin kontrollü bir biçimde yapılmasında ve tarım ilaçlarının kontrollü salınımında kullanılmaktadır. Kontrollü salınım mekanizması, malzemenin tarım ilacının çözünmüş olduğu suyu absorplaması ve daha sonra absorpladığı bu çözeltiyi bulunduğu ortama yavaşça bırakması ilkesine dayanmaktadır [23, 24, 25].

Biyolojik olarak uyumlu olan SAP’ler tarım ilaçlarının salınımına benzer olarak vücut içi uygulamalarda kontrollü ilaç salınımında kullanılmaktadır. Kontakt lenslerde ve biyomedikal malzemelerde kullanımları oldukça yaygındır. çözeltilerin suyunun uzaklaştırılmasında, enzimlerin bağlanması da kullanılırlar [26, 27, 28].



Şekil 2.1 : SAP'lerin şişme davranışının şematik gösterimi [3].

Atık suların artımında, kağıt endüstrisinde ve madencilikte sulu çözeltilerde suyu absorplamaları ile katı taneciklerin bir araya gelerek topaklanmasını sağladıkları için etkin bir biçimde kullanılırlar. Bu şekilde, su ile karışmış yağların ayrılması ve yağların geri dönüşümünü arttırmak için de avantaj sağlamaktadırlar [30, 31]. Bu uygulamalara benzer şekilde; iyon değiştirici reçinelerde, membranlarda ve ultrafiltrasyonda kullanılmaktadırlar [26, 32].

Süper absorban polimerlerin kullanıldığı alanlardan biri de yapı malzemeleridir. Hidratlanma prosesi sırasında iç nem düşüşünü azaltarak, malzemenin büzülmesini engeller ve çimento bazlı malzemelerin performansının yükselmesini sağlar [28, 33].

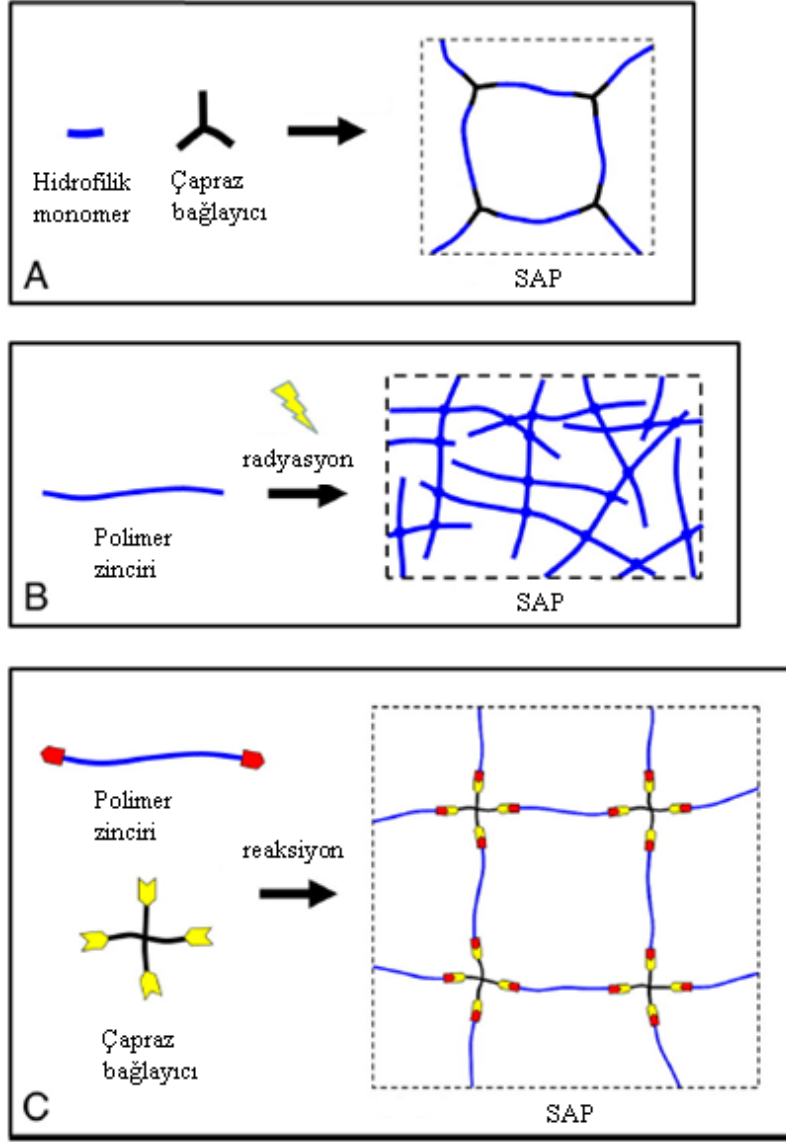
Hidrojel teknolojileri bu alanlara ek olarak; görsel eşyalarda, medikal cihazlarda, denizcilik ile ilgili konularda, kömürün kurutulmasında, yara örtüsü malzemelerinde, ekolojik ve biyolojik sorunlarda ve eczacılık konularında potansiyel uygulama alanları için oldukça ilgi çekmektedirler [34, 35].

Tüm bu kullanım alanlarına karşılık; 1999 yılında 8000 tonu bulan süper absorban polimer talebinin, %80'i kişisel temizlik ürünleri ve bebek bezi uygulamalarıdır [33, 36]. Küresel endüstri analizi raporuna göre SAP talebinin 2015 yılında 1.9 milyon metrik tona ulaşması beklenmektedir [23].

Genel özelliklerine bakıldığında SAP'ler hidrofilik özellik gösteren çapraz bağlı yapılardır. Bu yüzden çapraz bağlanmış polimer elde edebilecek her yöntem ile elde edilebilirler. Ancak genel olarak, tek aşamalı veya iki aşamalı olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmektedir. Tek aşamalı yöntem, çapraz bağlanmanın ve polimerizasyonun paralel yürütmesine dayanmaktadır. İkinci yöntemde önce polimer zincirleri elde edilmekte, ardından kimyasal olarak veya radyasyonla çapraz bağlanma gerçekleştirilmektedir. Şekil 1.2 A'da birinci yöntem, B'de radyasyonla polimer zincirlerinin radyasyonla çapraz bağlanması, C'de ise polimer zincirlerinin kimyasal reaksiyonla çapraz bağlanması olmak üzere şematik olarak göstermektedir [22, 37].

Suda çözünebilen monomerlerden, zincir büyümeli reaksiyon ile SAP sentezlenmesine dayanan birinci yöntemde vinil monomerleri kullanılmaktadır. Polimerizasyon mekanizması serbest radikal oluşturan başlatıcı molekülünün vinil monomerlerinin bulunduğu ortama eklenmesi ve bu serbest radikalın vinil molekülünün π bağını açarak monomeri aktifleştirmesi ve polimerizasyon tamamlanana dek yapısına yeni bir monomer eklemesi ile gerçekleşir. Tamamlanma adımı ise, iki aktif merkezin bir araya gelerek birleşmesi veya orantısız sonlanma ile birinin diğerinden elektron koparmasıyla gerçekleşir. Bu yöntem basitliği ve ekonomik oluşu sebebiyle çokça tercih edilmektedir. Poli(akrilamit), poli(hidroksialkil metakrilat) gibi polimerler bu yöntemle elde edilirler. Yöntemin dezavantajı elde edilen ürünün tek parça olması ve öğütme işlemi gerektirmesidir. [38, 39, 40].

İkinci yöntem iki aşama içermektedir. İlk aşamada çapraz bağlayıcı olmaksızın hidrofilik lineer polimer zincirlerinin sentezlenir ikinci aşamada sentezlenen polimer zincirleri çapraz bağlanır. Çapraz bağlanma reaktif gruplar içeren hidrofilik polimer zincirlerinin radyasyon etkisiyle ya da fonksiyonel gruplar arasında kimyasal reaksiyonla sağlanır. Poli(vinilalkol) (PVA) ve poli(etilenglikol) (PEG) bu yöntemle elde edilebilmektedir [41, 42].



Şekil 2.2 : SAP sentezinde kullanılan temel yöntemler [37].

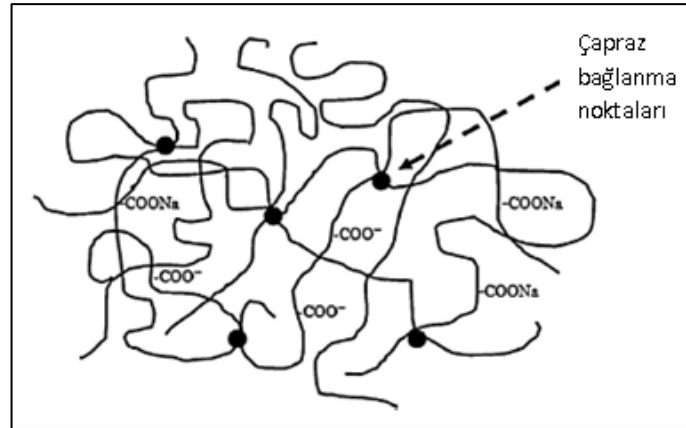
Poli(vinilalkol), vinil asetat monomerinden serbest radikal polimerizasyonu ile poli(vinil asetat) elde edilmesinin ardından asetat gruplarının hidrolize uğrayarak alkol gruplarına oluşturmasıyla elde edilen lineer ve sentetik bir polimerdir. PVA hidrojelleri genel olarak; aldehit, anhidrit ve izosiyanat gibi PVA'nın hidroksil gurubu ile reaksiyon verebilecek gruplar içeren çapraz bağlayıcılar ile reaksiyon sonucu elde edilmektedirler. Ancak özellikle biyomedikal uygulamalarda reaksiyona girmeden kalabilecek çapraz bağlayıcı endişesi sebebiyle PVA'nın radyasyon etkisi ile polimerleştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemin çapraz bağlayıcı kullanılmasına göre güvenli olmasının yanı sıra ekstra bir sterilizasyon işlemi görevi de görmesi gibi bir avantajı olmasına karşın mekanik özellikleri zayıflatması gibi bir dezavantajı vardır [37].

Bu yöntemin kullanıldığı diğer bir polimer olan PEG, yüksek biyouyumluluk özellikleri ile öne çıkmaktadır. Yapılan ilk çalışmalar PEG zincirlerinin kovalent olarak çapraz bağlanması üzerine yoğunlaşmış olsa da, PEG çözeltisinin radyasyon etkisi ile de çapraz bağlanması ile de hidrojeller elde edilmiştir [37].

SAP'lerin böyle çeşitli yapılarda olmalarına karşın, 'süper absorban polimer' terimi özel olarak belirtilmediği durumlarda anyonik yapıda ve akrilik bazlı ağ yapılı polimerleri ifade etmektedir. Bunun sebebi, SAP'lerin genellikle, akrilik asit, akrilik asitin tuzları ve akrilamit gibi akrilik bazlı monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlayıcı varlığında polimerleştirilmesiyle elde edilmesidir. [36]. Bununla birlikte akrilik bazlı monomerlerin ucuz olma ve çapraz bağlayıcı varlığında kolayca üç boyutlu ağ yapısı oluşturabilme gibi avantajları vardır [38, 43].

Polimerlerin suyu absorpsiyonu yeteneği yapılarında; su ile hidrojen bağı kurma yeteneğine sahip olan $-OH$, $-NH_2$, $-CONH$, $-CONH_2$, $-COOH$, ve $-SO_3H$ gibi hidrofilik gruplar bulundurmalarından, suda çözünmemeleri ise çapraz bağlı yapıda olmalarından ileri gelmektedir. [22, 38, 44]. Çapraz bağlanma; kimyasal çapraz bağlanma, fiziksel çapraz bağlanma veya bu ikisinin bir arada etki etmesiyle sağlanabilir.

Buna ek olarak, yapıda hidroksil ve karboksil gibi negatif yüklü iyonların bulunması durumunda polimer ağı negatif olarak yüklenir, polimer içerisindeki iyonik konsantrasyon artar ve su absorpsiyonu için sürücü güç olan osmotik basınç oluşur. Negatif yüklenmiş bir polimerik ağ yapısı Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmektedir [33, 37].



Şekil 2.3 : Negatif yüklü ağ yapının şematik gösterimi [37].

Polimer yapısında negatif yüklü iyonların bulunması sebebiyle zincirler arasında elektrostatik itme etkileşimi de meydana gelir. Bu sayede zincirlerin esnekliği artar ve polimer ağı içerisinde fazla miktarda su veya sulu çözeltiyi absoplayabilecek ve tutabilecek boşluklar oluşur [45, 46].

Süper absorban polimer, su ile temas ettiğinde içerisindeki hidrofilik gruplar dağılır ve karşı iyonlar nötralizasyon prensibine göre serbestçe hareket etmeye başlar. Polimer ve temas ettiği dış çözelti arasında oluşan osmotik basınç farkı sebebiyle su molekülleri polimerin içine difüze olur. Polimerik yapıda bulunan elektrostatik itme güçleri, polimer denge şişme derecesine gelene kadar polimer zincirlerinin yayılmasını hızlandırır [21].

2.2 Su Tutma Performansını Etkileyen Faktörler

Süper absorban polimerlerin su tutma performansının etkilendiği faktörler iki gruba ayrılarak incelenebilir. Bunlardan birincisi, monomer ve çapraz bağlayıcı gibi polimerin kendi yapısı ile ilgili olan faktörler; ikincisi ise şişme ortamının sıcaklığı ve pH'ı, elektrik alan, çözücü cinsi, çözücünün iyonik gücü gibi şişme ortamına bağlı faktörlerdir [46, 47].

2.2.1 Polimer yapısından kaynaklanan faktörler

SAP'lerin su tutma davranışı, büyük ölçüde polimer yapısından kaynaklanan faktörlerin etkisiyle belirlenmektedir. Bu faktörlerden, etkisi en yüksek olanlar ayrıntılı olarak incelenerek etkileri açıklanmıştır.

2.2.1.1 Monomer cinsi ve miktarı

Süper absorban polimerlerin su tutma performansı kullanılan monomerlerin hem cinsine hem oranına bağlı olarak değişmektedir. Polimerlerin su tutma karakterleri içerdikleri hidroksil, karboksil, karbonil, amit ve amin gibi kimyasal gruplara ve bu grupların çözücü ile etkileşimlerine göre değişmektedir. Kullanılan monomerlerin anyonik olması negatif yüklü $-COO^-$ iyonlarla yüklenmiş bir ağ yapının oluşmasına sebep olur. İyonik yapıların varlığında polimer zinciri daha esnek bir hale gelir ve bu iyonlar sebebiyle zincirler arasında elektrostatik itme etkileşimleri ile polimer ağı içerisinde fazla miktarda su veya sulu çözeltiyi absoplayabilecek ve tutabilecek

boşluklar oluşur. Bununla beraber hidroksil grubu ve akrilik asitten gelen karboksil grubu hidrofilik yapıdadır ve suya akrşı yüksek ilgileri vardır [45, 48, 49].

2.2.1.2 Çapraz bağlayıcı cinsi ve miktarı

SAP'lerin su tutma performansını, mekanik özelliklerini ciddi biçimde etkileyen faktörlerden birisi çapraz bağlayıcı derişimidir [45, 49]. Çapraz bağlanma oranının artışının polimerlerin su tutma performansını azalttığı bilinenmektir. Bu durum, polimer yapısına çapraz bağlayıcı molekülleri katıldıkça hidrofobik grup içeriğinin artması ve polimerin hacminin azalmasından ileri gelmektedir. Ancak polimerin suda çözünmemesi ve su moleküllerinin içine difüze olacağı ağ yapının oluşması için çapraz bağlanmış bir yapı gerekmektedir. Bu yüzden; çapraz bağlayıcı derişiminin artmasıyla konsantrasyonunun belli bir değere kadar su tutma performansı artar ve daha sonra hızlıca azalır [49].

Bunun sebeplerinden biri çapraz bağlanma arttıkça daha sıkı bir ağ yapını oluşması ve su moleküllerinin bu sıkı yapının arasına girmesinin zorlaşmasıdır. Bir diğer sebep ise hidrojel sistemine çapraz bağlayıcı eklendiğinde, çapraz bağlayıcı moleküllerinin zincirdeki monomer molekülleri ile yer değıştirmesi ve hidrofilik grup miktarının azalmasıdır [42, 49].

Hidrojellerin şişme kapasitesi, kullanılan çapraz bağlayıcının fonksiyonalitesinden de etkilenmektedir. Foksiyonalitesi daha yüksek olan çapraz bağlayıcı kullanımı, şişme performansını düşürür. Bu durum, fonksiyonalitesi yüksek olan çapraz bağlayıcı kullanıldığında daha sıkı bir polimer ağının elde edilmesi ve su moleküllerinin polimer ağı içine daha zor yerleşmesiyle ilişkilendirilmektedir [28].

2.2.1.3 Nötralizasyon derecesi

Polimerizasyonda akrilik asit monomerlerinin kullanılması halinde elde edilen jelin özellikleri nötralizasyon derecesine göre de farklılık göstermektedir. Nötralizasyon derecesi, akrilik asitten gelen karboksil grubunun NaOH ile nötralize edilmiş mol yüzdesi olarak tanımlanır. Su tutma performansının, akrilik asitin nötralizasyon derecesi belli bir değere ulaşınca kadar arttığı ancak nötralizasyon derecesi daha da arttığında azaldığı raporlanmıştır [43].

Akrilik asitin nötralizasyon derecesi artarken, polimer yapısındaki anyonların elektrostatik itme gücü ve hidrojel ile çözelti arasındaki osmotik basınç artar. Bunun

sonucu olarak da polimer yapısı daha çok suyu absorplayabilir. Nötralizasyon derecesindeki daha fazla artış, polimerik ağ yapıda Na^+ iyonunun artmasına sebep olur ve durum negatif yüklü COO^- grupları arasında itme gücünü azaltır ve su tutma performansı düşer [43, 49].

2.2.1.4 Başlatıcı miktarı

Polimerizasyon reaksiyonlarında, başlatıcı düşük konsantrasyonda kullanılırsa, çapraz bağlanma oranının azaldığı, iki çapraz bağlanma arasındaki molekül ağırlığının arttığı bilinmektedir. Buna karşın düşük başlatıcı konsantrasyonu düşüklüğü polimerizasyonu yavaşlatır ve SAP sentezinde en çok kullanılan başlatıcı olan amonyum persülfat (APS)'ın oksijenle daha fazla temas etmesine ve bozunmasına sebep olur. Bu sebeple başlatıcı miktarının optimum oranının belirlenmesi gerekmedir.

Bununla birlikte APS ile beraber kullanılan aktifleştici ajan N,N,N',N' -tetrametilendiamin (TEMED), APS'in reaksiyonu başlatmasını kolaylaştırır ve bozunma riskini azaltmış olur. TEMED miktarı ile ilgili yapılan çalışmalarda, TEMED miktarının artmasının su tutma özelliği üzerinde olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir [50, 51].

2.2.1.5 Partikül büyüklüğü

SAP'lerin su tutma performansının tanecik boyutundan etkilendiği bilinmektedir. [40, 41]. Partikül küçüldükçe, absorpsiyon prosesi daha hızlı hale gelir. Bunun durum, partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanının artması ile ilişkilendirilmektedir. Ancak absorpsiyon kapasitesi için bu durumun tersi söz konusudur. Daha büyük partikül boyutu daha fazla süper absorban polimer kütesidir ve doğal olarak daha fazla su tutma anlamına gelmektedir. SAP'lerin şişme karakteristiğinin, jelin lineer boyutunun karesi ve difüzyon katsayısı ile orantılı olarak değiştiği bilinmektedir [43, 48].

2.2.1.6 Porozite

Beklendiği üzere polimerik malzemenin por hacmi artarken, yüzey alanı artar ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızı da artar [5, 40]. Süper absorban polimerleri porlu bir yapıda elde etmek için, reaksiyon karışımına bir çözücü eklemek önerilmiştir. Bu çözücü reaksiyona girmeyecek dolayısıyla reaksiyon ve ürün üzerinde bir değişiklik

yaratmayacak ve jelleşme sıcaklığında buharlaşarak reaksiyon ortamından ayrılacaktır. Buharlaşma sırasında jelden ayrıldığı noktalarda bıraktığı boşluklar porlu yapının elde edilmesini sağlamaktadır [23]. Önerilen yöntemlerden bir diğeri de reaksiyon karışımına kalsiyum karbonat (CaCO_3) tanecikleri eklemek ve jelleşme tamamlandıktan sonra elde edilen jeli asit çözeltisiyle ekstrakte etmektir. Bu şekilde CaCO_3 tanecikleri jelden uzaklaştırılır ve jel yapısında porlar oluşturulmuş olur [25]. Bu yöntemlerden başka, jel yapısına köpükleştirici ajan ve köpük stabilizatörünün eklenmesinin de, SAP'lerin porlu bir yapıda elde edilmesinde etkili olduğu vurgulanmaktadır [40].

2.2.2 Şişme ortamından kaynaklanan faktörler

SAP'lerin şişme performansını etkileyen ve şişme ortamına bağlı parametreler başlıca; tuzluluk oranı, sıcaklık ve pH olarak sıralanabilir. SAP'lerin tuzlu suda şişme davranışlarını standart olarak belirlenen % 0,9 NaCl çözeltisinde incelenmektedir. Buna göre, SAP'lerin bu çözeltideki şişme davranışları saf sudaki şişme davranışlarına göre azalmaktadır. Buna paralel olarak, şişme ortamının iyonik konsantrasyonu arttıkça şişme davranışı azalma eğilimi göstermektedir.

Bu durumun sebebi; çözeltideki iyonik konsantrasyon arttığında çözeltinin iyonik gücünün artması ve buna bağlı olarak şişme olayının sürücü gücü olan çözelti ile polimer ağı arasındaki osmotik şişme basıncının azalmasıdır. Şişme ortamın pH değerinin, SAP'lerin su tutma performansı üzerimnde etkisinin olduğu ve maksimum şişme değerinin pH=7'de elde edildiği bilinmektedir. Şişme ortamının sıcaklığının artmasının ise, difüzyon prosesi üzerinde hızlandırıcı etki yaratarak, SAP'lerin daha kısa sürede maksimum şişme değerine ulaşmasının sağlamaktadır [43, 45].

2.3 Süper Gözenekli Hidrojeller

Por büyüklüğüne göre, hidrojeller mikro gözenekli, mezo gözenekli, makro gözenekli ve süper gözenekli olarak ayrılmaktadır. Her bir model için gözenek boyutları sırasıyla 10-100 nm, 100-1000 nm, 1-100 μm , 10-1000 μm 'dir. Genellikle; mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli yapılar dondurarak kurutma, porojen ekleme, mikro emülsiyon oluşturma ve faz ayrılması gibi yöntemlerle, süper gözenekli hidrojeller (SPH) ise jelleşme sırasında jel içinden gaz geçirerek veya köpürtücü ajanların eklenmesiyle elde edilir [23, 27].

Süper absorban polimerlerin kullanımının oldukça geniş ve yaygın olmasına karşın su tutma hızının önemli olduğu uygulamalara daha iyi bir çözüm önerisi arayışında yapılan çalışmalar neticesinde 1998 yılında süper porlu hidrojel (SPH) bilim dünyasına tanıtılmıştır. SAP'lerin maksimum su tutma kapasitesine ulaşması içerdiği monomerlere, prosesine ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak birkaç dakikadan saatlere doğru değişebilirken SPH'lerin şişme kinetikleri ürünün boyutunun etkilenmeksizin SAP'lere göre çok daha hızlıdır. Bunun sebebi SPH'lerin birbirine bağlı açık hücreli yapısıdır. Bu yapı köpükleştirici ajan ve köpük stabilizatörü kullanılmasıyla sağlanmaktadır [23, 27].

SPH'lerin zayıf olan mekanik özelliklerini geliştirme çalışmaları ile ikinci nesil süper gözenekli hidrojel teknolojisine geçilmiştir. Polimerizasyon sırasında eklenen kompozit ajan aracılığıyla fiziksel çapraz bağlanma yaratarak bu şekilde mekanik özelliklerde iyileşme sağlanmıştır. Buna rağmen bu hidrojel gerilmeye maruz kaldığında parçalanabilecek yapıdadır. Bu zayıflığı iyileştirmek için, üçüncü nesil süper gözenekli hidrojellerde de elastik özelliklerde iyileştirmeler amaçlanmıştır. Bu etki ise, çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştikten sonra bir hibrit ajanın daha eklenmesiyle elde edilmektedir. Bu hibrit ajan; pektin, kitosan veya poli(vinil alkol) gibi suda çözünen hidrofilik bir polimer olabilir [40, 47].

2.4 Literatür Araştırması

Süper absorban polimerler için yapılan geçmiş ve güncel çalışmaların sunulacağı bu bölümde tarihsel gelişiminden ve patentlerden bahsedilecektir.

Su absorplama yeteneğine sahip polimer ilk kez sentezlenmesi 1938 yılına, akrilik asit ve divinilbenzenin sulu ortamda polimerleştirilmesi ile sentezlenmiştir. 1950'lerin sonuna doğru hidroksi alkil metakrilat ve türevlerinden, su absorplama kapasitesi % 40 - 50 aralığında olan hidrojel sentezlenmiştir. Bu hidrojel kontakt lenslerde kullanılarak optik alanda bir devrim yaratılmıştır. Ancak elde edilen jelin mukavemetinin düşük olması ve maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları olmuştur. [3].

SAP'lerin ticari olarak üretilmesi ise 1970 yılında, Northern Regional Research Laboratory of the US Department of Agriculture tarafından akrilonitril nişasta graft polimeri ile hayata geçmiştir. Bu gelişmeden sonra, süper absorban polimerlerin

hazırlanmaları ve şişme kinetiklerinin araştırılması konusunda pek çok çalışma yapılmıştır [21, 43].

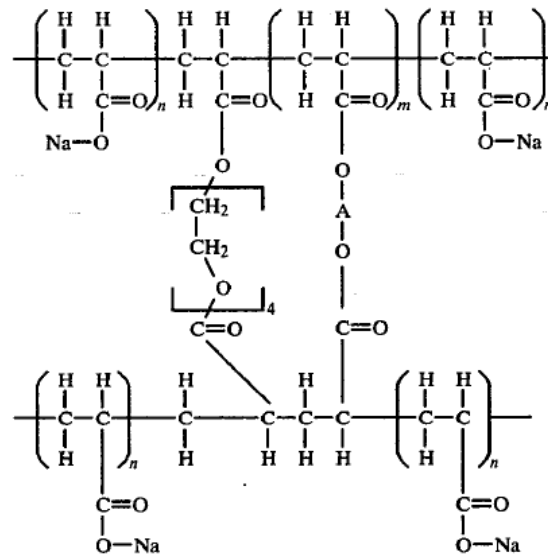
SAP'lerin yaygın olarak kullanımı 1978 yılında Japonya'da hijyenik pedler ile başlamış, 1980 yılında Almanya ve Fransa'da, bebek bezlerinde kullanılmaları ile devam etmiştir. Ardından; Asya ve Avrupa ülkelerinde yaygınlaşarak, kişisel temizlik ürünlerinde on yıl gibi bir süre içinde ciddi değişiklikler yaratmıştır [3].

Süper absorban polimer için alınan ilk patent, Dow Kimyasal Şirketi tarafından 1972 yılına aittir. Bu bakış açısıyla bu patentin SAP teknolojisinin temelinde bulunduğu söylenebilir. Bu patentte sıvıların absorplanmasından ve absorban olarak kullanılabilecek yapının suda şişebilen ve suda çözünmeyen çapraz bağlı yapıdaki polivinilprolidon, sülfonlanmış polistiren, sülfonlanmış poliviniltoluen, polisülfonetil akrilat, poli-2-hidroksietil akrilat, poliakrilat, poliakrilamit ve akrilamit ile akrilik asitin kopolimerleri olabileceği, bilinen polimer sentez yöntemlerine göre elde edileceği, bir monomerin homopolimeri ya da bir kopolimer olabileceği belirtilmiştir. Çapraz bağlanmanın radyasyon etkisiyle veya divinilbenzen, N,N'-metilen bisakrilamit (N-Bis) gibi kimyasal çapraz bağlayıcılarla sağlanabileceği ve hangi yöntemle sağlandığının kritik olmadığı vurgulanmıştır. Kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılması halinde; istenilen polimer özelliklerine ulaşabilmek için çapraz bağlayıcının toplam monomer karışımına ağırlık oranı olarak % 0.05 ile 1.5 aralığı önerilmiştir ve radyasyonla çapraz bağlanma sağlandığında da aynı çapraz bağlanma derecesine erişilebileceği belirtilmiştir [52].

Atıfta bulunulan ilk patentlerden bir diğeri ise The B.F. Goodrich firmasına ait olan ve 1977 yılında yayımlanmış olan patenttir. Bu patentte de, doymamış ve polimerizasyon reaksiyonuna girebilecek olan karboksilik asit grupları ile alkil grubu taşıyan akrilik ve metakrilik ester gruplarının düşük bir miktar çapraz bağlayıcı varlığında polimerleşmesinden ve bu polimerlerin yüksek miktarda su veya iyonik sıvıları absorplama ve yapısında tutma yeteneğinden bahsedilmektedir [53].

'Süper absorban polimer' ifadesinin kullanıldığı ilk patent Procter and Gamble firması tarafından alınarak 1981 yılında yayımlanan patenttir. Bu patent süper absorban polimer kavramı ile kendi ağırlığına oranla çok fazla miktarda suyu absorplama yeteneğine sahip polimerleri ifade etmekte ve bu polimerlerin bileşimlerini kapsamaktadır. Bahsedilen SAP kompozisyonunun, yapışkan bir hale

geçmediği ve partiküllerinde tuttuğu suyu bırakmadığı ifade edilmektedir. Patentte SAP kompozisyonu akrilik asitin, vinil grubu içeren bir monomer veya iyonik katyon içeren başka bir monomerle çapraz bağlanmasıyla elde edilen kopolimeri olarak tarif etmekte ve selüloz katkısı ile desteklenebileceğini belirtmektedir. Bahsedilen SAP kompozisyonunun ağırlıkça % 50'ye kadar metakrilik asit, 2-hidroksietil metakrilat, akrilamit, akrilik asit esterlerinden birini içerebileceği belirtilmiştir. Patentte polimerin tekrarlanan yapısı Şekil 2.4'teki gibi gösterilmektedir. Burada n ve m tekrarlanan birimlerin sayısı, A ise çinko veya kalsiyum gibi bir katyon olarak açıklanmaktadır.



Şekil 2.4 : Patent 3'teki SAP gösterimi [54].

Patentte SAP sentezinin nasıl gerçekleştirildiği de açıklanmıştır. Buna göre SAP sentezi azot atmosferinde, 40 °C - 80 °C sıcaklık aralığında monomerler, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıyla su ortamında gerçekleştirileceği söylenmiştir. Bir saat boyunca karıştırma işleminin yapıldığı ve bu sürenin sonunda bir jel oluşumunun gözlemlendiğini ve iki saat boyunca karıştırma işlemi olmasa da jelleşmenin devam ettiği belirtilmiştir. Bu sürenin sonunda jelin reaksiyon kabından alınak nötralizasyon işlemine maruz bırakıldığı ve son olarak metanol kullanılarak içindeki suyun uzaklaştırılmasının ardından 60 °C'deki vakum etüvünde kurutulduğu ifade edilmiştir [54].

Süper absorban polimer ifadesinin yer aldığı bir diğer patent Kao Firması tarafından 1987 yılında alınmıştır. Bu patent; süper absorban polimerlerin, sıvı

geçirgenliği olan ve ciltle temas edecek bir yüzey katmanı ile sızıntıya engel olacak bir diğer yüzey katmanı arasına yerleştirilerek kullanıldığı bir hijyenik ped ile ilgilidir. Kullanılan süper absorban polimer, yüksek molekül ağırlıklı bir polimer olarak tarif edilmiş ve sodyum poliakrilat veya nişasta-akrilik asit olarak örneklendirilmiştir [55].

Tekstil ürünleri ve tarımla ilgili uygulamalarda sıvıların emilimi ve tutulmasını sağlayan süper absorban polimerler ile ilgili bir başka patent de Henkel Firması tarafından alınarak 1986 yılında yayınlanmıştır. Bu patentte SAP, kovalent bağlar ile çapraz bağlanmış akrilik yapılar ve sülfon grubu içeren, sulu ortamda şişen ve çözünmeyen polimer olarak tariflenmektedir. Kişisel hijyenik ürünlerinde, hasta pedlerinde yaygın olan kullanımlardan başka; bitki tohumları için koruyucu kılıflarda erozyana maruz kalan alanlarda toprak kaybının engellenmesinde, toprakların işlenmesinde kullanılarak tahılların yetiştirilmesinin iyileştirilmesinde, sulu çözeltilerin taşınma ve depolanmasında ve sulu çözeltilerden çeşitli bileşenlerin ayrılmasında kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir. Kanalizasyon atıklarının ve atık çamurların işlenmesinde suyun ayrılmasını sağlamak örnek olarak verilmiştir. [56].

Literatüdeki çalışmalar incelendiğinde süper absorban polimerle ilgili olarak yapılan çalışmaların, su tutma performansını etkileyen sentez parametreleri üzerinde yoğunlaştığı görölmektedir. Kullanılan monomerlerin cinsinin ve birbirine göre oranının şişme performansı üzerindeki etkisi pek çok makalede incelenmiştir. Monomer çeşidi ile ilgili çalışılan bir diğer parametre de maliyeti daha yüksek monomerlerin, performanstan ödün vermeden maliyeti daha düşük olanlarla değiştirilip değiştirilemeyeceği olmuştur. En fazla çalışılan bir diğer parametre ise çapraz bağlanma yoğunluğudur. Maksimum şişme davranışı için çapraz bağlanma oranının optimum değerinin belirlenmesi gerektiği çok iyi bilinen bir gerçektir. Bu optimum değeri belirlemek amacıyla, diğer sentez parametrelerini değiştirmeden çapraz bağlanma oranının değiştirildiği deney setlerinin tasarlanması ve çapraz bağlanma oranına karşılık şişme yüzdesi grafiğinin olduğu çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Çapraz bağlanma ile ilgili olarak, çapraz bağlayıcının cinsi de etkisi incelenen parametrlerden birisi olmuştur. Akrilik asit gibi monomerler kullanıldığında optimum nötralizasyon derecesinin belirlenmesi, başlatıcı miktarı, reaksiyon koşulları gibi konularda yapılan çalışmalara da rastlamak mümkündür.

Omidian ve arkadaşları akrilik kökenli monomerlerin kompozisyonunu, çapraz bağlayıcının cinsini ve oranını değiştirerek süspansiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu yöntemleriyle süper absorban polimer sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen SAP'lerin partikül büyüklüğü dağılımı ve absorpsiyon performansının partikül büyüklüğüne göre olan değişimi incelemiştir. Çalışmada S1, S2 ve S3 olarak adlandırılan 3 seri polimer sentezi yapılmıştır. S1 serisinde etilenglikol dimetakrilat (EGDMA), S2 serisinde N, N'-metilen bisakrilamit (N-Bis) kullanılarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilmiştir. Bu iki seride akrilik asit ve sodyum akrilat monomerleri 1 : 3 oranındadır. S3 serisinde ise çapraz bağlayıcı olarak N, N'-metilen bisakrilamit, monomer olarak ise, 1 : 3 : 4 oranıyla sırasıyla akrilik asit (AA), sodyum akrilat (SA) ve akrilamit (AAM) kullanılmıştır. S1, S2 ve S3 serilerinde polimerizasyon süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada incelenen bir diğer polimer serisi olan B1 seri, içerik bakımından S3 serisiyle tamamen aynıdır, ancak bu seride çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. B1 serisinde, çözelti polimerizasyonunun doğası gereği kitle halinde tek parça bir ürün elde edilmiştir ve öğütme işlemine tabi tutulmuştur. S1, S2 ve S3 serilerinde ise süspansiyon polimerizasyonun sonucu olarak farklı boyutlarda granül halinde ürünler elde edilmiştir. S3 serisinde elde edilen partiküllerin ortalama boyutu, S2 serisinde elde edilenlere göre daha küçüktür, S3 serisinde polimer kompozisyonuna iyonik olmayan akrilamit monomerinin eklenmiş olması S2 serisine göre partikül büyüklüğünün düşürmüş ve bunun bir sonucu olarak absorpsiyon hızını arttırmıştır. Bununla beraber S2 ve S3 serileri incelendiğinde çapraz bağlanma oranının partikül büyüklüğü üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Yapılan şişme testleri doğrultusunda S1 serisi kendi içinde değerlendirildiğinde, küçük partiküllerin maksimum absorpsiyon kapasitesine büyük partiküllerden daha hızlı ulaştığı belirlenmiştir. Çözelti polimerizasyonu yönteminin uygulandığı B1 serisinde ise su absorpsiyonu, çapraz bağlayıcı oranından daha çok etkilenmektedir ve su absorpsiyon derecesi, aynı çapraz bağlanma yoğunluklarında incelendiğinde S3 serisinden daha düşüktür. İncelenen tüm serilerde absorpsiyon hızının partikül büyüklüğü azaldıkça arttığı belirlenmiştir [48].

Zhou ve arkadaşları; çözelti polimerizasyonu yöntemini izleyerek akrilamit ve akrilik asit ikilisine her sette farklı bir monomer ekleyerek üç seri süper absorban polimer sentezi gerçekleştirmiştir. Bu üç monomerden birisi 3-metakril amido propil trimetil

amonyum (MPDSA), birisi 3-akril amido propil trimetil amonyum klorür (APTAC) birisi ise 2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit (AGAM)'tir. Çalışmada; nötralizasyon derecesi, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeriği gibi parametrelerin şişme davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan testler doğrultusunda her üç polimer setinde de çapraz bağlayıcı ağırlıkça % 0.02 – 0.05 kullanılırken, çapraz bağlayıcı oranının artmasıyla su absorpsiyonunun arttığı, daha yüksek oranda kullanıldığında ise ani bir biçimde azaldığı belirlenmiştir. Bu durum çapraz bağlayıcının düşük konsantrasyonda kullanılmasının polimerinin çözünürlüğünü arttırarak su absorpsiyonunun azaltması, optimum değerden sonraki artışın ise polimerik yapının büzülmesine sebep olmasıyla açıklanmaktadır. Çalışmalar kapsamında nötralizasyon derecesi % 55'den % 70'e artarken her üç polimer setinde de şişme davranışının arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç akrilik asitin reaktifliğinin akrilattan yüksek olması ve nötralizasyon derecesi düşük olduğunda polimerizasyonun hızlı bir biçimde gerçekleşmesi, nötralizasyon derecesi arttıkça şişme davranışını etkileyen parametre olan polimer ağının yük yoğunluğunun artmasıyla açıklanmaktadır. Nötralizasyon derecesinin optimum nokta olan % 70'ten fazla olması halinde absorpsiyonun azalması ise akrilat monomerleri arasındaki itici gücün yükselmesiyle polimerizasyon hızının düşmesiyle ilişkilendirilmektedir. Eklenen monomerin etkisi incelendiğinde de hidrofilik karakteri yüksek olan APTAC ve MPDSA'nın ağırlıkça toplam monomerlere %1 oranında eklenmiş olduğunda su absorpsiyonu üzerindeki olumlu etkisinin maksimum olduğu, daha da fazla eklenmesi halinde ise birim hacimdeki yük yoğunluğunun azalması sebebiyle su absorpsiyonunun azaldığı şeklinde belirlenmiştir. Buna karşın AGAM eklenmesiyle su absorpsiyonu yeteneğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum, AGAM'ın kuvvetli bir asit olması sebebiyle serbest iyonlara ayrışması ve bu şekilde fiziksel çapraz bağlanma etkisi yaratabileceği ile ilişkilendirilmiştir. Çalışmada incelenen bir diğer konu SAP'lerin şişme davranışını karakterizasyonunda kullanılan ağırlıkça % 0.9'luk NaCl çözeltisindeki şişme performansıdır. Bu çözeltinin kullanılma sebebi SAP'lerin en büyük kullanım alanı olan çocuk bezi gibi ürünlerdeki koşulları canlandırmaktır. Şişme davranışı bilindiği gibi, şişme ortamını oluşturan çözeltinin iyonik gücünden olumsuz etkilenmektedir. Çalışmada da her bir polimer serisinin şişme davranışı saf sudakine benzer bir eğilim göstermiş ancak saf sudakine göre ciddi bir biçimde düşmüştür [43].

Liu ve arkadaşları yayınladıkları bir makalede akrilik asit temelli süper absorban polimerler sentezleyerek; monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı, başlatıcı içeriği ve akrilik asitin nötralizasyon derecesinin su absorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemiştir. Nötralizasyon derecesi, akrilik asitin bir molünde NaOH tarafından nötralize edilebilmiş karboksil gruplarını ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda, absorpsiyon yeteneğinin nötralizasyon derecesi % 70 olana kadar nötralizasyon derecesinin artmasıyla arttığı, daha sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Bu davranış nötralizasyon derecesi % 70'e kadar artarken, polimer yapısındaki hidrofililik grupların ve polimer yapısına bulunan anyonların itme gücünün artması ve buna bağlı olarak da şişme davranışını kontrol eden mekanizma olan polimer ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkının artmasıyla açıklanmıştır. Nötralizasyon derecesinin % 70'ten fazla olması halinde absorpsiyon performansının düşmesinin sebebi olarak Na^+ iyonunun artmasının, COO^- iyonları arasında itme gücünü azaltmasıyla, ve sodyum akrilatın reaktivitesinin düşük olması sebebiyle kısmi polimerizasyonun gerçekleşmesi bunun sonucu olarak da polimerin çözünabilir kısmının artmasıyla açıklanmıştır. Çapraz bağlanma içeriği ile ilgili yapılan incelemelerde çapraz bağlayıcının ağırlıkça % 0.15 kullanılmasının en iyi sonucu verdiği belirlenerek bunun sebebi daha düşük çapraz bağlanmanın polimerin çözünürlüğünü arttırması, daha yüksek çapraz bağlanmanın ise polimer zincirleri arasındaki serbest hacmi azaltarak şişme davranışını olumsuz yönde etkilemesi olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada da ağırlıkça % 0.9 NaCl içeren çözeltideki absorpsiyon kapasitesinin saf sudakinden düşük olduğu sonucuna varılmıştır. [49].

Nesrinne ve arkadaşları; çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bisakrilamid, başlatıcı olarak ise amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'- tetrametil etilen diamin kullanarak (TEMED) akril amit, % 60 akril amit - % 40 akrilik asit ve % 40 akril amit - % 60 akrilik asit olarak üç grup hidrojel sentezlemiş ve bu hidrojellerin karakterizasyonunu yapmıştır. Bunun için öncelikle akrilamid çözeltisi hazırlamış ardından gerekli miktardaki akrilik asit çözeltisi eklenmiş ve çapraz bağlayıcı ile başlatıcı miktarları sabit tutulmuştur. Karakterizasyon çalışmaları için, Fourier Transform infrared (FTIR) spektroskopisi analizi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ve şişme testleri yapılmıştır. FTIR analizleri doğrultusunda, C-H, O-H ve N-H gerilmeleri, karboksil grubundan gelen karbonil (C=O) gerilmesi, COO^- gerilmeleri ile akril amit ve akrilik asit gruplarının varlığının; -C-N grubu ile de

Çapraz bağlayıcı ve akril amitin varlığın ispatlandığı yorumu yapılmıştır. Ayrıca, akrilik asitin karboksil gruplarının COO⁻ iyonlarına ayrıştığı ve akril amitin katyonik gruplarıyla kompleks oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Termal analizler ile tek bir camsı geçiş sıcaklığının (T_g) belirlenmiş, bu iki polimerin iyi bir biçimde karıştığının kanıtı olarak belirtilmiştir. Bu karışabilme özelliği akril amit ve akrilik asitin moleküller arası hidrojen bağı kurabilme yeteneği ile ilişkilendirilmiştir. Sadece akril amit içeren hidrojinin T_g değeri 97 °C olarak belirlenmiş ve bu bilgi sadece saf poli(akrilik asit)in T_g değerinin 42°C olduğu bilgisi ile birlikte sunulmuştur. % 60 akril amit - % 40 akrilik asit içeren kopolimerin T_g değeri 100 °C ve % 40 akrilamit - % 60 akrilik asit kopolimerin T_g değeri 119 °C olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar akril amit homopolimerine akrilik asit eklendikçe hidrojen bağlarının kuvvetinin artması sebebiyle daha kararlı bir yapının elde edildiği şeklinde yorumlanmıştır. Çalışmada sentezlenen polimerlerin şişme davranışları incelendiğinde; şişme davranışı iyonlarına ayrışabilen grupların varlığı ile ilişkilendirilerek iyonik monomer içeriği arttıkça şişme yeteneğinin arttığı vurgulanmıştır. Bu durum iki nedene dayandırılmıştır. Bunlardan birincisi, akrilik asit miktarı arttıkça zincirlerdeki -COO⁻ grubu miktarının ve jel fazdaki karşı iyon olan H⁺ iyonu miktarının buna bağlı olarak -COO⁻ iyonlarının itme gücünün ve bu yüzden de zincir esnekliğinin artması, ikincisi ise jel fazdaki serbest ya da karşı iyon konsantrasyonunun artmasıyla osmotik basıncın artmasıdır. Akrilik polimerlerin suyla etkileşimi; öncelikle su moleküllerinin polimere difüze olması ve polimerin hidrotasyona uğraması, ardından da polimer zincirlerinin esnemesi olarak açıklanmıştır. Çalışmanın devamında, tuzlu sudaki şişme davranışları incelenerek saf sudaki şişme davranışları ile kıyaslanmıştır. Tuzlu sudaki şişme yeteneğinin saf sudaki ile paralellik gösterdiği ancak saf sudaki absorpsiyon seviyesinin tuzlu sudakinin yaklaşık beş katı olduğu belirlenmiştir. Bu durumun sebebinin tuzlu suda bulunan Na⁺ iyonlarının -COO⁻ iyonlarının etrafını sarak, -COO⁻ iyonlarının itme gücünü azaltması olduğu açıklanmıştır. Polimerlerin şişme yeteneğinin şişme ortamının pH değerinden etkilenip etkilenmediği araştırılmış ve akrilik asit içeriği arttıkça şişme davranışının pH'a daha fazla bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Akril amit homopolimerinin şişme davranışının ortam pH'ından etkilenmediği ancak akrilik asit içeren kopolimerlerin şişme davranışının pH=7 olduğunda maksimuma ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum karboksilik asitin pK_a değerinin 4.5 olması, pH değeri 4'ten büyük olduğunda karboksil gruplarının ayrışarak osmotik basıncı arttırmasıyla

açıklanmıştır. Şişme yeteneğinin pH değeri 7'nin üstüne çıktığında azalmasının sebebi olarak ise şişme ortamındaki bazik iyonların hızla artmasına bağlı olarak osmotik basıncın düşmesi şeklinde açıklanmıştır [46].

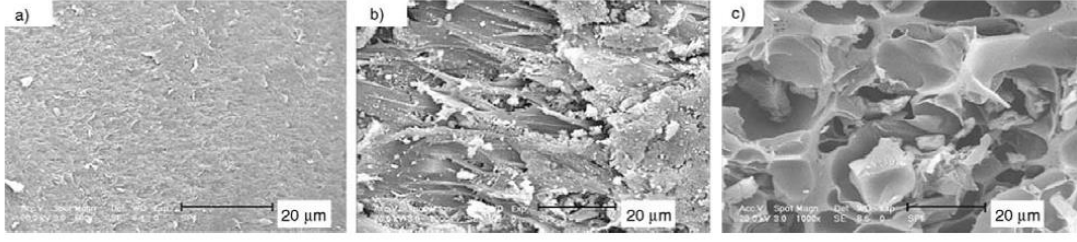
Silva ve arkadaşları, akril amit ve akril amitin alkil türevlerinden yola çıkarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile polimerler sentezlemişler ve ısı davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle poli(akrilamit) ve -H grupları yerine alkil grubu ekleyerek sırasıyla poly(izopropilakrilamit), poli(tert-bütillakrilamit), poli(poli-dimetilakrilamit), ve poli(dietilakrilamit) sentezlenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve bozunma sıcaklıkları (T_d) belirlenmiştir. Yapılan incelemeler ile polimer içerisindeki -H grubunun yerini alkil grubu aldıkça; T_g değerlerinin düştüğü ve T_d değerlerinin yükseldiği belirlenmiştir. Bu durum, T_g değerlerinin düşmesi -H grubu azaldıkça hidrojen bağlarının kuvvetinin azalması T_d değerlerinin yükselmesi ise yapıya alkil grupları katıldıkça sterik engelden dolayı polimer yapısındaki grupların etkileşiminin zorlaşmasıyla ilişkilendirilmiştir [31, 57].

Karadağ ve Saraydın, akrilamit ve sodyum akrilat kullanılarak; sodyum akrilatın miktarının değiştirildiği süper absorban polimerler sentezlemiştir. Çapraz bağlayıcı olarak; trimetilolpropan (TMPTA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), 1,4-butandiol dimetakrilat (BDMA), ve N,N'-metilen bisakrilamit (N-Bis) kullanılmıştır. Bu çalışmada hem çapraz bağlayıcı cinsi ve miktarı hem de monomer cinsinin su absorpsiyon yeteneği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan birisi, sodyum akrilat miktarı arttıkça şişme derecesinin artmasıdır. Bu durum, sodyum akrilatın içerdiği iyonik grupların şişme yeteneği üzerindeki olumlu etkisi ile açıklanmıştır. Çalışılan bir diğer parametre çapraz bağlayıcı miktarı ve cinsidir. Çapraz bağlayıcı oranı arttıkça şişme davranışının azalması, polimer zincirlerindeki hidrofilik gruplar ile çapraz bağlayıcı yapısındaki hidrofobik grupların yer değiştirmesi, çapraz bağlanma yoğunluğu artması buna bağlı olarak hidrojel hidrokinamik hacminin azalması ile açıklanmaktadır. Hidrojellerin şişme davranışı üzerinde çapraz bağlayıcı cinsinin etkisi incelendiğinde ise, denge şişme değerlerinin N-Bis > BDMA > EGDMA > TMPTA kullanılan hidrojeller şeklinde sıralandığı görülmüştür. Bu durumun çapraz bağlayıcıların moleküler yapısından ileri geldiği düşünülmektedir. N-Bis, BDMA ve EGDMA dört fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar, TMPTA altı fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcıdır. TMPTA'nın altı

fonksiyonlu olması, polimer hacmini daha fazla azaltarak şişme davranışının azalmasına sebep olmuştur. N-Bis içeren hidrojellerin denge şişme değerleri, BDMA ve EGDMA içeren hidrojellerinden fazla olması N-Bis'in içerdiği CO-OR grubu ile ilişkilendirilmiştir. N-Bis yapısında bulunan CO-NH-R grubunun yarattığı hidrofilik etkileşimlerin, diğer çapraz bağlayıcılar ile sentezlenmiş hidrojellere göre denge şişme değerinin yükselmesini sağladığı düşünülmektedir [28].

Saraydın ve arkadaşları başka bir çalışmalarında akril amit ve maleik asit monomerleri ve trimetilol propan ve 1,4-bütandiol dimetakrilat çapraz bağlayıcıları kullanarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle hidrojeller sentezlemişler ve şişme performanslarını incelemişlerdir. Çalışmada, maleik asit miktarı arttıkça şişme performansının arttığı belirlenmiştir. Bir diğer sonuç ise dört fonksiyonlu çapraz bağlayıcı olan 1,4-bütandiol dimetakrilat kullanıldığında şişme performansının, altı fonksiyonlu trimetilol propan kullanıldığında olduğundan yüksek olduğudur. Maksimum şişme performansının % 60'nın gerçekleştiği değer baz alınarak silindirik formda üretilen hidrojellerin difüzyon katsayısı deneysel yöntemlerle hesaplanmış ancak lineer bir değişim belirlenememiştir [42].

Süper absorbent polimerlerin su tutma hızını arttırabilmek için porlu bir yapı elde edilmesi bilinen bir yaklaşımdır. Mahdavi ve arkadaşları bu amaçla N-BisA (çapraz bağlayıcı) ve amonyum persülfat ve sodyum metabisülfat (redoks başlatıcıları) varlığında akrilamit monomerlerinden yola çıkarak poliakrilamit sentezlenmiştir. Porlu bir yapı yaratmak amacıyla sentez sırasında kalsiyum karbonat (CaCO_3) mikropartikülleri kullanmış sentezin tamamlanmasının ardından bu partikülleri polimer yapısından uzaklaştırmıştır. Bunun için elde edilen SAP hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde bekletilmiş, CaCO_3 'ün kalsiyum klorür (CaCl_2) formuna dönüşerek suya geçmesi ve karbondioksit gazı halinde polimerden uzaklaşarak porlu bir yapı bırakması sağlanmıştır. SAP'ler altı gün boyunca suyu değiştirilerek CaCl_2 partiküllerinden arındırılmıştır. Ardından piknometre yardımıyla SAP'lerin yoğunluğu incelemiş ve kullanılan CaCO_3 miktarı arttıkça yoğunluğun düştüğünü belirleyerek bunu CaCO_3 miktarı arttıkça porozitenin arttığı yönünde yorumlamışlardır. Çalışmada elektron mikroskobu (SEM) ile 1000 kez büyütülerek çekilmiş fotoğraflardan porlu yapıda olmayan poliakrilamite ait olan Şekil 2.5 a'da, CaCO_3 içeren poliakrilamite ait olan Şekil 2.5 b'de ve CaCO_3 partikülleri uzaklaştırılmış poliakrilamite ait olan Şekil 2.5 c'de verilmektedir.



Şekil 2.5 : Por yapısı incelenen poliakrilamite ait SEM fotoğrafları

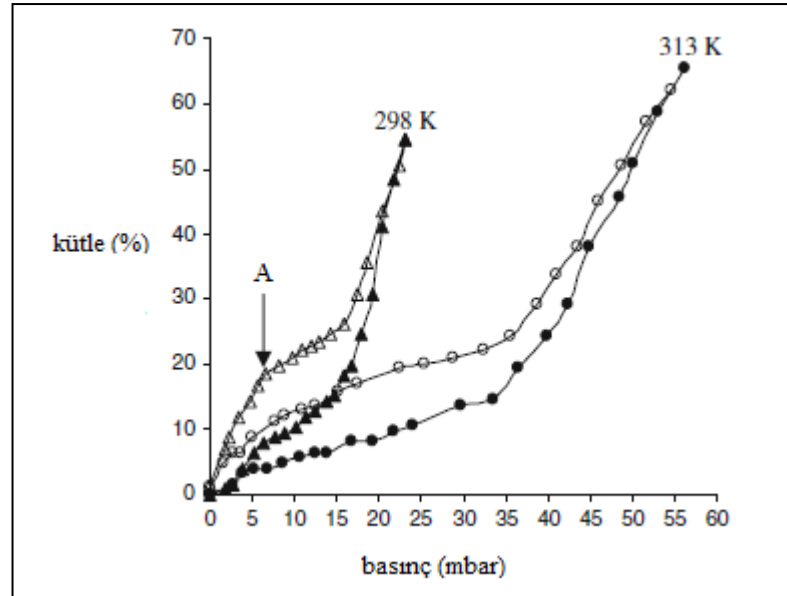
SAP'lerin şişme davranışları incelendiğinde de, kullanılan CaCO_3 miktarı arttıkça su absorpsiyonunun arttığı sonucuna varılmıştır [25].

Kalaleh ve arkadaşları akrilik asit ve akrilamit monomerlerini kullanarak geliştirdikleri SAP'ye bentonit ekleyerek maliyeti düşürmüş ve mekanik özellikleri iyileştirmiştir. Bunun için nötrale edilmiş akrilik asit ve akrilamit içeren çözeltiye bentonit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcıyı ekleyerek karıştırmış ve bu mikrodalga fırın kullanarak jelleşmeyi sağlamıştır. Yapılan ısı gravimetrik analiz (TGA) ile bentonit eklenmesinin kopolimerin termal dayanımını iyileştirdiğini belirlemiştir. Su absorpsiyon yeteneğini incelendiklerinde ise bentonit içeren SAP'nin performansının akrilik asit - akrilamit kopolimerininkinden yüksek olduğunu belirlemiş ve bunu bentonitin yüksek yüzey alanına sahip olması ile ilişkilendirmiştir [11].

Süper absorban polimerlerle ilgili çalışmaların büyük çoğunluğu sentetik monomerler üzerine yoğunlaşmış olsa da, nişasta içeren süper absorban polimerler düşük maliyetleri, biyouyumluluk özellikleri ve çevre dostu olmalarıyla oldukça dikkat çekmektedirler. Li ve arkadaşları nişasta ve akrilik asit kullanarak atapulgit kilini içeren ortamda süper absorban polimerler sentezleyerek su absorpsiyon performansını incelemişlerdir. Çalışmaları doğrultusunda, akrilik asit / nişasta ağırlık oranının, akrilik asitin nötralizasyon derecesinin, çapraz bağlayıcı ve atapulgit miktarının su tutma performansı üzerinde etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Termal TGA ile yapılan incelemede, akrilik asit – nişasta kopolimerine atapulgit eklenmesinin bozunma sıcaklığını yükselterek ısı dayanımını arttırdığı belirlenmiştir. Akrilik asit ve nişasta 5:1 oranında, başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat ağırlıkça % 0.3 oranına, çapraz bağlayıcının % 0.08 oranında, atapulgitin % 19.94 oranında kullanıldığında ve nötralizasyon derecesi % 40 olduğunda su absorpsiyonunun maksimum olduğu belirlenmiştir [30].

Nişasta bazlı SAP'ler üzerine yapılan bir çalışma da Witono ve arkadaşlarına aittir. Sentetik polimerlerin atıklarının ortadan kaldırılma sorunu, petrol kaynaklı hammaddelelerin fiyatlarının yükselmesi ve yenilenebilir kaynakların kullanılmasının öneminin artmasından dolayı patates, mısır ve buğday nişastası kökenli SAP'lerin öneminin arttığı vurgulanmıştır. Çalışmada, nişastadaki monomerlerin; akrilik asit, akril amit, akrilonitril ve poli vinil alkol gibi vinil monomerlerine benzer bir biçimde yapılarında hidroksil ve karboksil grubu gibi hidrofilik gruplar bulundurduğu ve çapraz bağlanarak üç boyutlu bir polimer ağı yapısı meydana getirdiğı belirtilmiştir. Akrilik asitin nötralizasyon derecesi ve çapraz bağlayıcı miktarının su absorpsiyonu üzerindeki etkisi üzerinde çalışılmıştır, literatürde nişasta katkılı SAP'ler için pek çok yayın bulunmaktadır [38, 47].

Bahaj ve arkadaşları poliakrilik asit üzerine su buharının adsorpsiyonunu 298 K ve 313 K'de basına bağı olarak incelemişler, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin gecikme gösterdiğini bu yüzden IUPAC sınıflandırma sistemine göre tip 2'ye uyduğunu belirlemişlerdir. Hidrofilik polimer yüzeyler üzerine su buharı adsorpsiyonunun, öncelikle çok tabakalı adsorpsiyon ardından da polimer zincirleri arasındaki kondenzasyon mekanizması ile gerçekleştiğini savunmuşlardır. Elde edilen adsorpsiyon – desorpsiyon eğrileri Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

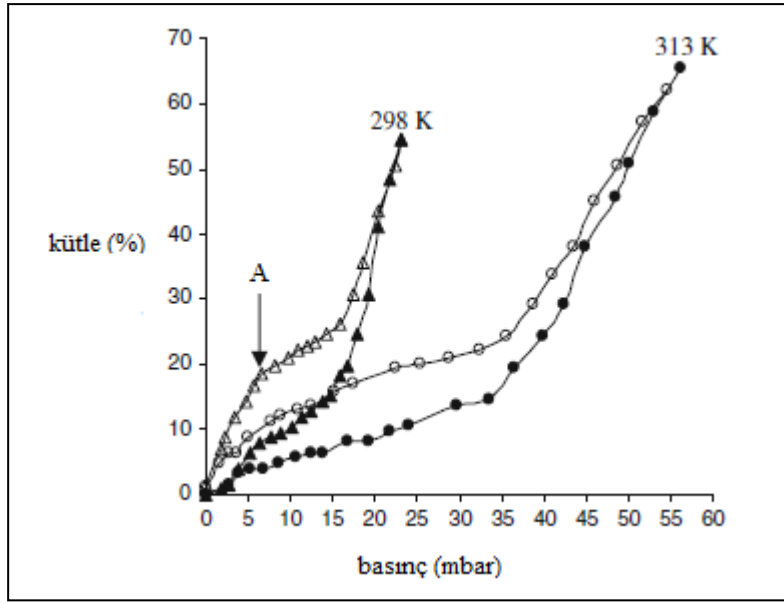


Şekil 2.6 : Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri [58].

Yapılan incelemelerle adsorpsiyon üç bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Buna göre basınç 5 mbar'dan düşükken adsorbe olan su buharı miktarının 298 K'de kütlece %

10'u 313 K'de % 8'i geçmediği, 298 K için 15 mbar'a kadar, 313 K'de 35 mbar'a kadar zayıf bir biçimde arttığını, daha yüksek basınçlarda ise kütlece % 25 – 60 aralığına yükseldiği belirlenmiştir.

Çalışmada vurgulandığına göre, su buharı molekülleri öncelikle polimerik malzemenin dış yüzeyine adsorbe olmakta ardından polimer zincirlerinin arasına difüze olmaktadır. Adsorplanmış bu moleküller boşluklar ile etkileşime geçerek, polimer zincirleri arasında birikmektedir. Bu aşamadaki, boşluklar arasına yerleşen su molekülleri adsorpsiyon eğrisinin ilk kısmını oluşturarak A noktasına kadar gösterilen 'bağlı su' olarak isimlendirilmiştir.

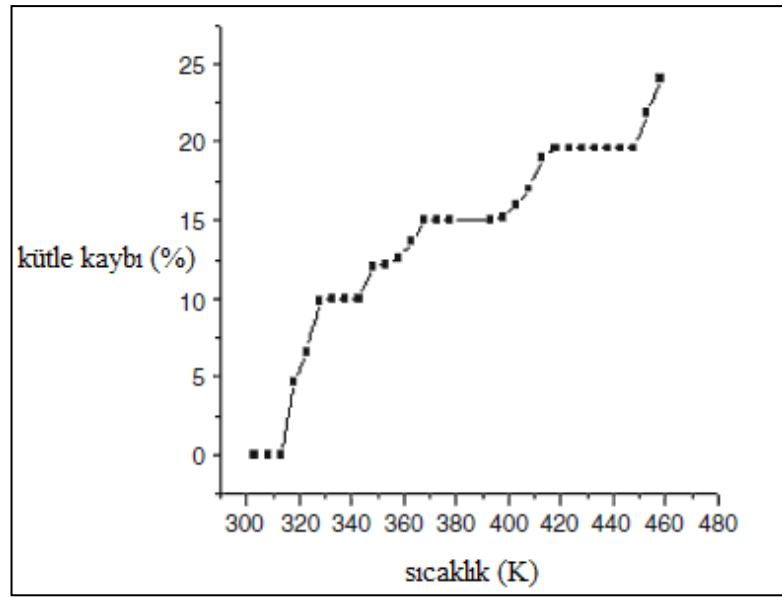


Şekil 2.7 : Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri [58].

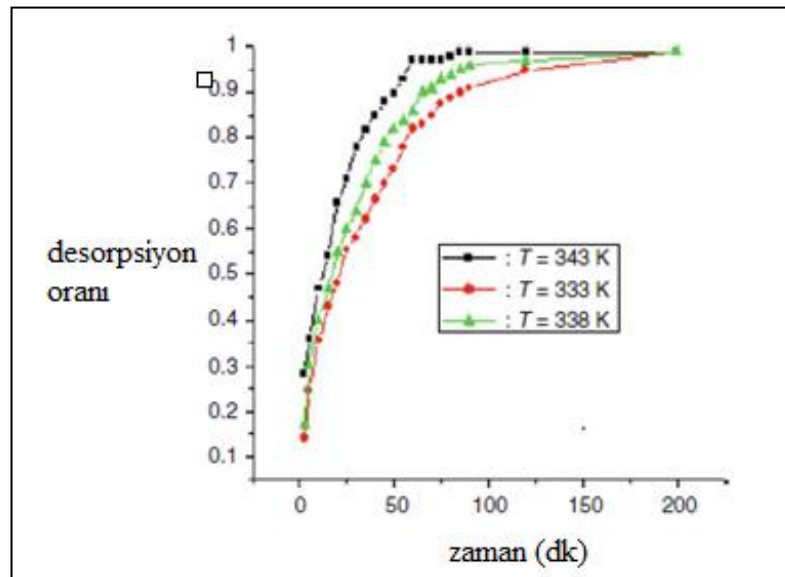
A noktasının üstünde kalan bölgede adsorpsiyon prosesini şişme mekanizması takip etmektedir ve adsorpsiyon prosesi absorpsiyon prosesine dönüşmektedir. Bu aşamada polimer yapısında tutulan su 'serbest su' olarak isimlendirilmektedir. Çalışmada, su moleküllerinin hidrojen bağı donörü olarak davrandığı ve hidrojen bağı alıcısı pozisyonundaki polimerik fonksiyonel gruplarla çoklu bağ kurduğu savunulmaktadır. Bu görüş, hidrojen bağı için bağ enerjisi 8 – 50 kJ / molken, çalışmada belirlenen adsorpsiyon enerjisinin 44 – 67 kJ / mol olarak belirlenmesiyle desteklenmektedir [58].

Bakass ve arkadaşları süper absorban polimer yüzey üzerine su buharının adsorpsiyon – desorpsiyon davranışını sıcaklığa bağlı olarak incelemişlerdir. Desorpsiyon mekanizması kinetik açıdan incelendiğinde, desorpsiyon oranının ve

hızının sıcaklıktan ciddi bir biçimde etkilendiği belirtilmektedir. Desorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak üç aşamaya ayrıldığı savunulmaktadır. Bu üç bölge Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Birinci bölge olan 315 – 330 K aralığında polimer yapısındaki serbest suyun, ikinci bölge olan 340 – 370 K aralığında polimer zincirlerine bağlı olan su moleküllerinin bir kısmının, 400 – 420 K aralığında polimer zincirlerine çok kuvvetli bir biçimde bağlanmış olan su moleküllerinin polimerden ayrıldığı belirtilmektedir. 450 K’den daha yüksek sıcaklıklarda ise polimer yapısı bozunmaktadır. Desorpsiyon oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 2.8’de verilmektedir.



Şekil 2.8 : Sıcaklığa göre polimer yapısından suyun ayrılması [59].



Şekil 2.9 : Desorpsiyon oranının sıcaklığa göre değişimi [59].

Çalışmanın sonuçlarından bir diğeri, desorpsiyon hızının kütleye göre değiştiğidir. Buna göre polimer kütlesi arttıkça desorpsiyon hızı düşmektedir. Polimer yapısına su buharının adsorpsiyon – desorpsiyon mekanizması düşük kütlelerde tek tabakalı difüzyon, yüksek kütlelerde ise çok tabakalı difüzyon olarak değerlendirildiği bunun sebebinin ise temel olarak polimer tabakasının kalınlığının artmasının olduğu belirtilmektedir [59].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez kapsamında SAP sentezi, sentezlenen SAP'lerin nem tutma performansının araştırılması ve geliştirilmesi için yapılan çalışmalar sırasıyla bu bölümde verilmiştir.

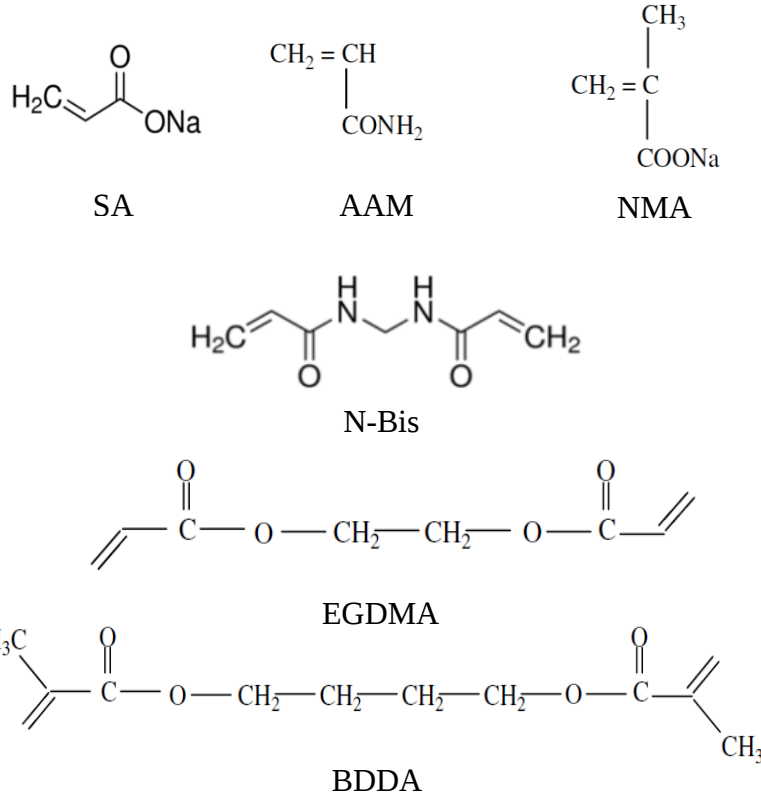
Bu tez kapsamında gerçekleştirilen SAP sentezi, sentezlenen SAP'lerin nem tutma performansının araştırılması ve geliştirilmesi için yapılan çalışmalar sırasıyla bu bölümde verilmiştir. Yapılan çalışmaları iki aşamalı olarak değerlendirmek daha uygun olacaktır. Birinci aşamada kullanılacak sentez yöntemi, monomerler ve çapraz bağlayıcı cinsi ve çapraz bağlayıcı oranı belirlendikten sonra partikül büyüklüğü üzerinde çalışılmıştır.

İkinci aşamada ise, ilk aşamada belirlenen parametreler doğrultusunda SAP'lerin nem tutma ve su tutma performansı araştırılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında, nem tutma performansı üzerinde partikül büyüklüğünün etkisi araştırılmış ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise nem tutmuş SAP'lerin rejenerasyon performansı ile ilgili olarak testler yapılarak uygun bir rejenerasyon sıcaklığı belirlenmiştir.

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmada; akrilamit (AAM), Sodyum akrilat (SA) ve sodyum metakrilat (NMA) monomerleri, N,N-metilen bisakrilamit (N-Bis), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) veya 1,4-bütandiol diakrilat (BDDA) çapraz bağlayıcıları kullanılmıştır. Amonyum persülfat (APS) başlatıcı, N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) aktifleştirici ajan olarak yer almıştır.

Kullanılan kimyasallardan; akrilamit, etilenglikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol diakrilat, amonyum persülfat ve tetrametilen diamin Merck firmasından, sodyum akrilat, sodyum metakrilat ve N,N-metilen bisakrilamit ise Aldrich firmasından temin edilmiştir. Monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı Şekil 3.1 gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Kullanılan monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı.

3.2 Polimer Sentezi

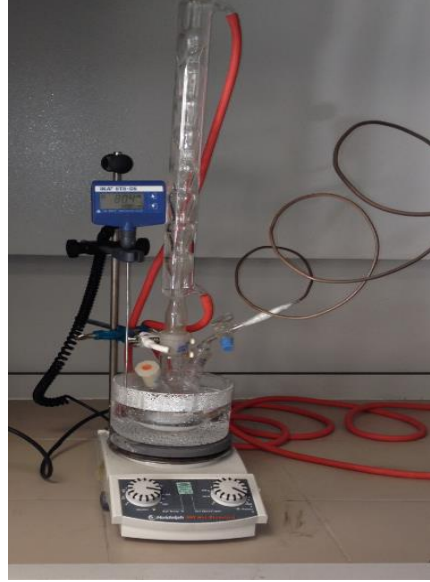
SAP sentezi iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin temel farklılıkları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Birinci yöntemde sentez, azot atmosferinde 80°C ’deki sıcak su banyosu içine yerleştirilen üç boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi, manyetik karıştırıcı yardımıyla 300 r.p.m. karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntemdeki deney düzeneği Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Monomerler, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı gereken miktardaki saf su içerisinde çözülmekte ve bu çözelti üç boyunlu balon alınmaktadır. 1 saat sonunda, çözelti jelleşmektedir. Elde edilen jel, reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez art arda yıkanıp kurutulduktan sonra gereksinimlere göre kesilmektedir.

Çizelge 3.1 : SAP sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması.

Parametreler	Yöntem 1	Yöntem 2
Sıcaklık	80°C	Oda sıcaklığı
Karıştırma	+	+
Azot atmosferi	+	-
Aktifleştirici ajan (TEMED)	-	+

İkinci yöntemde ise, polimerizasyon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen bir beher içerisinde gerçekleştirilmektedir. Karıştırma hızı 300 r.p.m. olarak ayarlanmıştır. Öncelikle monomerler ve çapraz bağlayıcı gereken miktardaki saf suda çözülmemektedir, ardından başlatıcı çifti eklenerek karıştırma işlemine devam edilmektedir. Elde edilen çözelti, bir süre sonra beher içerisinde ya da kalıplara alındığında jelleşmektedir. Jelleşmenin başlaması 20 dakika, tamamlanması ise 1 saat sürmektedir. Ancak, SAP sentezinde kullanılan bilindik yöntemler doğrultusunda, elde edilen jellerin kalıplardan çıkarılması için 24 saat beklenmektedir. Jeller çıkarıldıktan sonra reaksiyona girmemiş monomer kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla bir gün boyunca sık sık değiştirilen saf suda bekletilmekte, ardından kurutulmaktadır.

Birinci yöntemde sentezlenen jelin üç boyunlu balondan çıkarılmasının zorluğu, azot atmosferi sağlanmasının gerekliliği ve ısıtma uygulanarak enerji tüketilmesi gibi dezavantajlar vardır. Buna karşın ikinci yöntem, sadece karıştırma yapılan ve hiçbir özel şarta ihtiyaç duymayan oldukça basit bir yöntemdir. Bu çalışmada hazırlanan SAP örneklerinin sentez yöntemi, kodları ve içerikleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

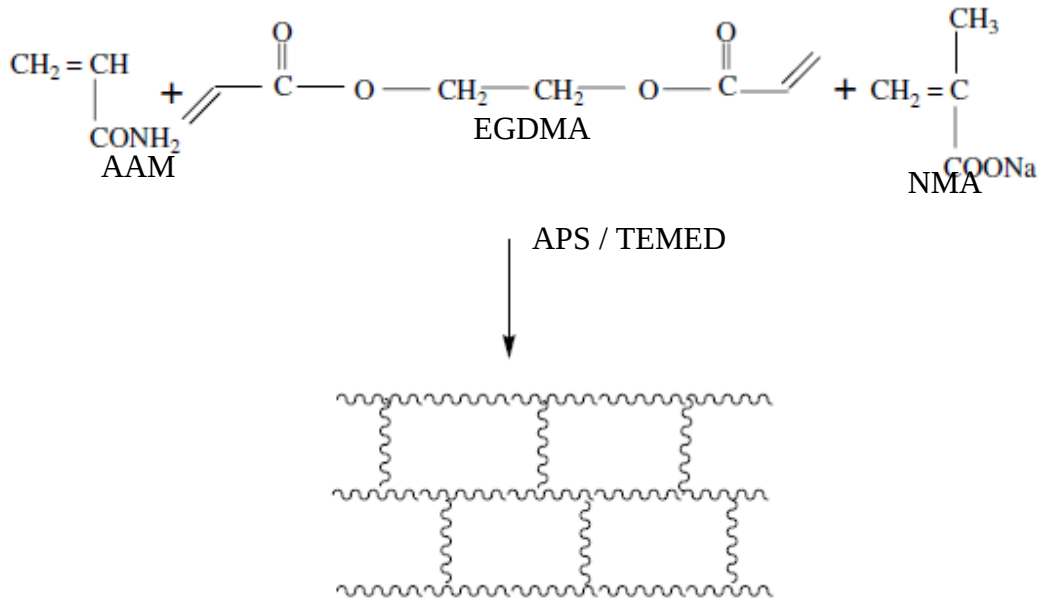


Şekil 3.2 : Yöntem 1’de kullanılan deney düzeneği.

Akrilik bazlı monomerlerin çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve aktifleştirici ajan varlığında polimerleştirilmesinde ilk adım monomerlerin suda çözülmesidir. Ardından sırasıyla çapraz bağlayıcı çözeltisi, başlatıcı ve aktifleştirici ajan çözeltisi eklenir. Hazırlanan

çözelti polimerizasyonun gerçekleşeceği kalıplara dökülür. Elde edilen jeller gerekiyorsa kesilirler ardından yıkanır ve kurutulurlar [42, 45].

Polimerizasyondaki ilk adım APS ve TEMED arasındaki reaksiyondur. Bu reaksiyondan TEMED molekülü paylaşılmamış bir elektronla aktifleşmiş olarak ayrılır ve monomerler ya da çapraz bağlayıcı ile birleşir. Bu işlemle paylaşılmamış elektron monomerik birimlere transfer olarak onları reaktif hale getirir. Bundan sonra, aynı şekilde diğer monomerler veya komonomerler eklenerek aktifleşir. Aktif merkezi zincirin ucuna aktarılmış olan komonomer süresiz bir biçimde büyümeye devam eder. Çapraz bağlayıcı molekülleri ise eşzamanlı olarak zincirleri birleştirerek kalıcı bağlantılar oluşturur. İkinci yöntemde gerçekleşen reaksiyon şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : Yöntem 2'deki reaksiyonun şematik gösterimi.

Jelleşme reaksiyonu bir saat alır ancak tüm hidrojel sistemlerinde iyi bir jellenme için 24 saat beklenir. Reaksiyon 20°C'ye sabitlenmiş oda sıcaklığında gerçekleştirilir ve jelleşme tamamlanana dek sıcaklık 90 °C'ye kadar yükselir. Elde edilen çapraz bağlı polimerler renksiz ve bazıları yarı-saydamdır. Yumuşak, elastik ve yüzeyleri kaydandır.. Çapraz bağlayıcının yapısının değişmesiyle görünüşlerinde bir farklılık meydana gelmez [42, 50].

3.3 Polimerlerin Nem Ve Su Tutma Performanslarının Belirlenmesi

Elde edilen SAP'lerin nem tutma performansını belirlemek için klimatize kabinler programlanarak 2 ayrı koşulda ve farklı sürelerde şartlandırılma yapılmıştır. Bu koşullar şu şekildedir:

- 1. Koşul: 27 °C ve % 80 nemlilik
- 2. Koşul: 40 °C ve % 100 nemlilik

Elde edilen jellerin 1. koşullarda 3 saat ve 2. Koşullarda 15 saat şartlandırılmasının ardından termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı yardımı ile (3°C/dk ile 150°C'ye çıkarak) nem tutma performansları belirlenmiştir. Bu jellerin su tutma performansı da; 24 saat boyunca oda sıcaklığındaki saf suda bekletilmelerinin ardından Eşitlik 3.1'e göre belirlenmiştir. Eşitlik 3.1 çalışmanın ilerleyen bölümlerinde nem tutma yüzdesini belirlemek amacıyla da kullanılacaktır.

$$\text{şişme derecesi (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte,

m_1 : SAP'nin kuru halinin ağırlığı

m_2 : SAP'nin suda şişmiş / nem tutmuş halinin ağırlığıdır.

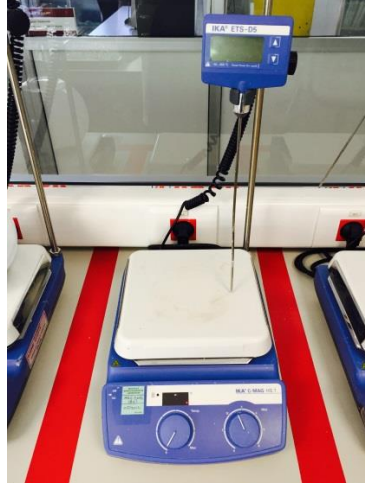
Çizelge 3.2 : Sentezlenen SAP'lerin kodları ve içerikleri.

Kod	Yöntem	Çapraz bağlayıcı	Monomerler			Başlatıcı	
			AAM	NMA	SA	APS	TEMED
N_1	1	N-Bis	+	-	+	+	-
N_2	1	N-Bis	+	-	+	+	-
N_3	1	N-Bis	+	-	+	+	-
N_4	1	N-Bis	+	-	+	+	-
E_1	2	EGDMA	+	+	-	+	+
E_2	2	EGDMA	+	+	-	+	+
E_3	2	EGDMA	+	+	-	+	+
E-4	2	EGDMA	+	+	-	+	+
B_1	2	BDDA	+	+	-	+	+
B_2	2	BDDA	+	+	-	+	+
B_3	2	BDDA	+	+	-	+	+
B_4	2	BDDA	+	+	-	+	+
B_5	2	BDDA	+	+	-	+	+

3.4 Kullanılan Cihazlar

3.4.1 Manyetik karıştırıcı

SAP sentezini gerçekleştirirken çözeltiyi hazırlamak amacıyla Şekil 3.3'te gösterilen IKA C-MAG HS 7 modelindeki manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.4 : Manyetik karıştırıcı.

3.4.2 Klimatize kabin

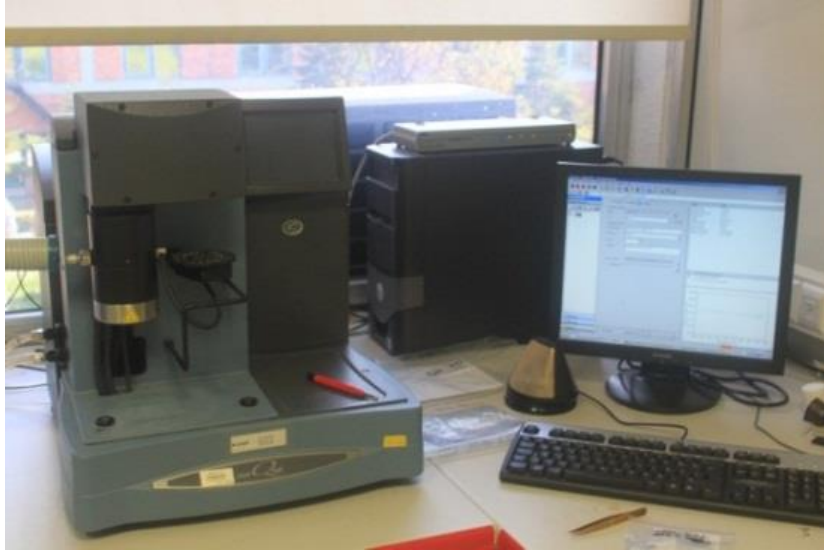
Deneyisel çalışmalarda SAP'lerin nem tutma performansını incelemek amacıyla Angelantoni CH250 E modelindeki program tekrarlama özelliği de bulunan sıcaklık ve nem dağılımı ve kararlılığı sağlayan Şekil 3.4'teki iklimlendirme kabini kullanılmıştır.



Şekil 3.5 : Klimatize kabin.

3.4.3 Isıl gravimetrik analiz (TGA) cihazı

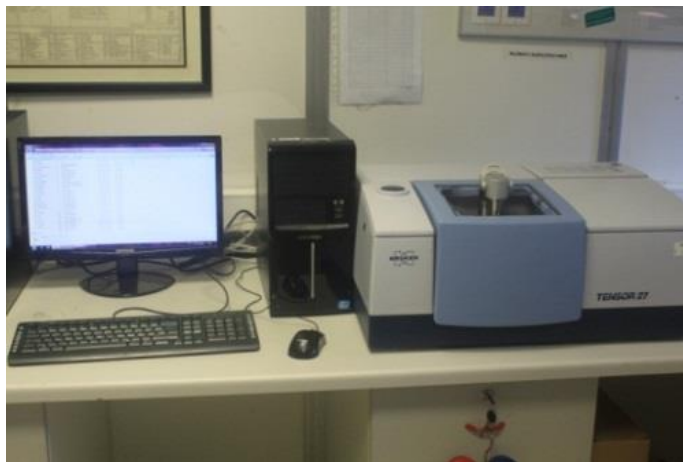
Isıl gravimetrik analiz ile numunenin sıcaklığa bağılı olarak kütle kayıpları incelenmektedir. TGA cihazı yardımıyla bir malzemenin saflığı, bozunma sıcaklığı ve içerdiği katkıları hakkında bilgi edinilmektedir. [60]. Çalışmalar boyunca Şekil 3.10'da görülen Q500 termal gravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6 : Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı.

3.4.4 Fourier transform (FTIR) spektroskopisi

FTIR cihazı ile numunelerin yapısal karakterizasyonu yapılmaktadır [61]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, Şekil 3.6'da gösterilen dalga boyu $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki The Excalibur FTS 3000 MX spektrometresi, oda şartlarında kullanılmıştır.



Şekil 3.7 : Fourier transform spektroskopisi (FTIR) cihazı.

3.4.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC cihazı ile örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da açığa çıkarılan enerji miktarını ölçülür. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Cihazın fırın bölgesinde örnek ve referans örneği bulunur. Ölçüm yapılırken örnek sıcaklığı ile referans örnek sıcaklığı aynı tutulur. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. Çalışmalar boyunca Şekil 3.7’de görülen Q200 termal gravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.8 : Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı.

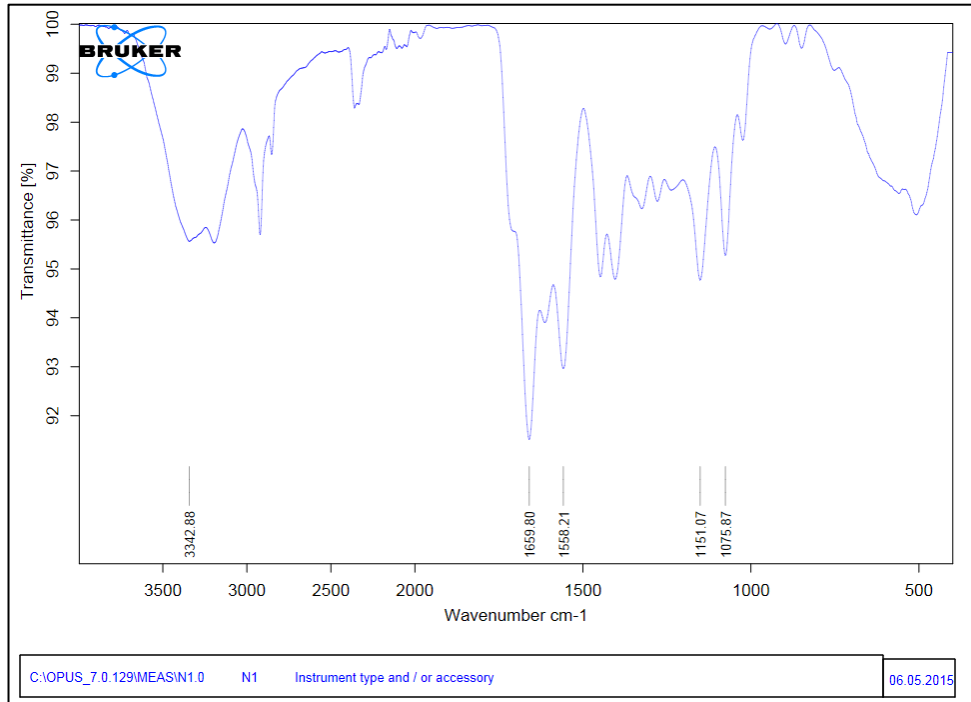
4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen sentezlenen SAP'lerin nem ve su tutma performansları bu bölümde verilmiştir.

4.1 Sentez Yönteminin SAP'nin Nem Ve Su Tutma Performansına Etkisi

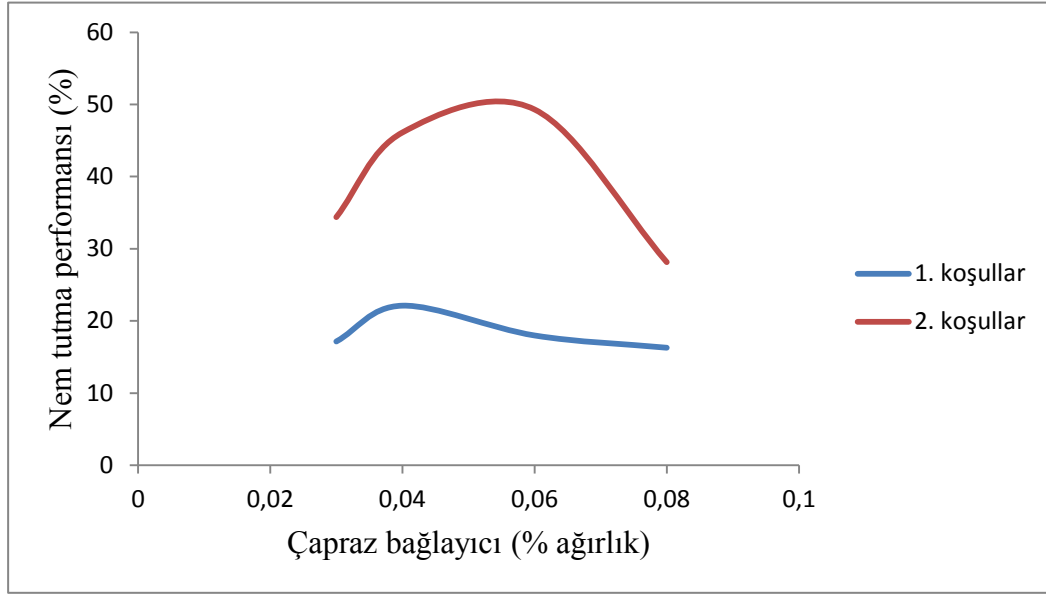
Yöntem 1'e göre çapraz bağlanma oranı ağırlıkça % 0,02 ile % 0,10 arasında değiştirilerek N_1, N_2, N_3 ve N_4 olarak kodlanan 4 farklı sentez yapılmıştır.

Yöntem 1'e göre elde edilen polimerlerin FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmektedir. 3700 – 3100 aralığında görülen pik absorbe olmuş su (H_2O) moleküllerinin, 3500 – 3300 amin grubundaki –N-H gerilmesinin, 1700 – 1500 aralığındaki pikler sodyum akrilat ve akril amite ait –C=O gerilmesinin, 1360 – 1080 cm^{-1} aralığında görülen pik amit grubuna ait –C-N gerilmesinin varlığını işaret etmektedir.

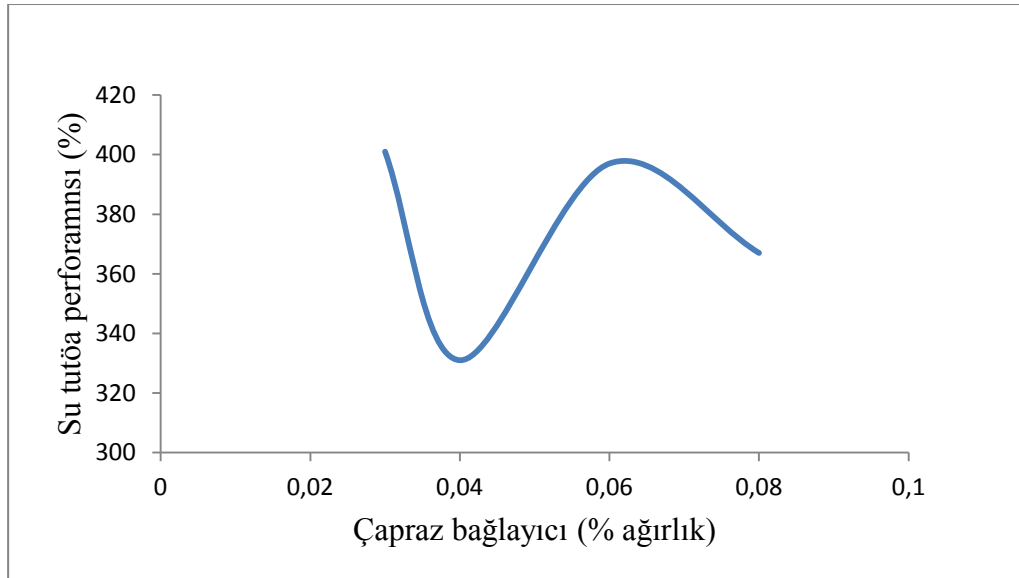


Şekil 4.1 : Yöntem 1'e göre sentezlenen SAP'lerin FTIR spektrumu.

Elde edilen SAP'lerin nem ve su tutma performansları Şekil 4.2 ve 4.3'te ve Ek A'da verilmiştir.



Şekil 4.2 : Yöntem 1'e göre sentezlenen SAP'lerin nem tutma performansı.

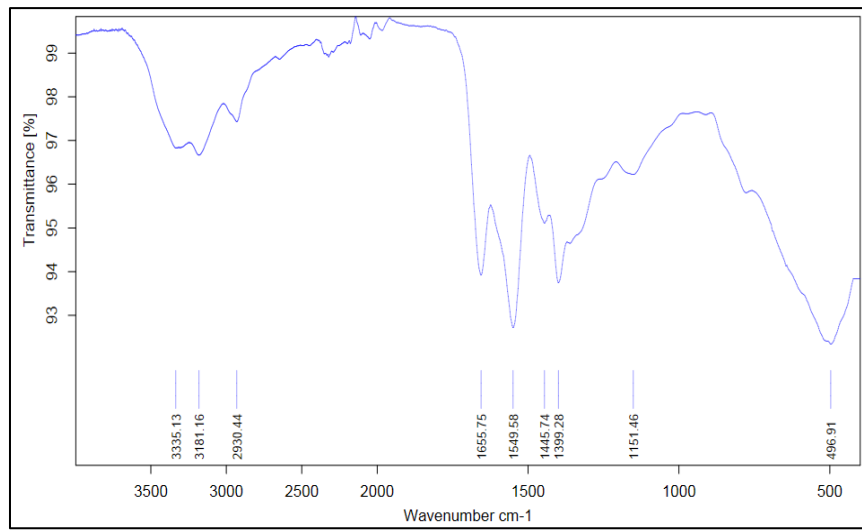


Şekil 4.3 : Yöntem 1'e göre sentezlenen SAP'lerin su tutma performansı.

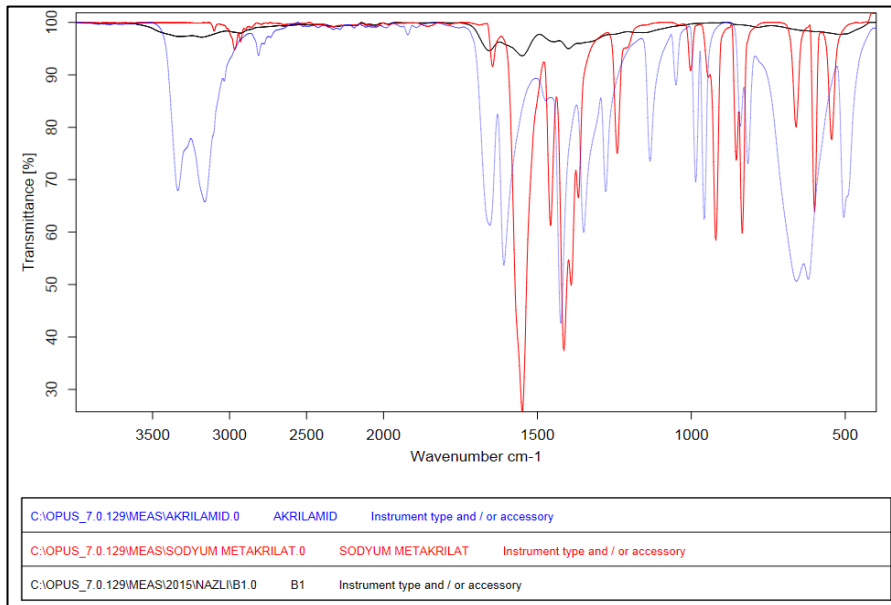
Sentez yönteminin zorluğu, elde edilen jelin reaksiyonun gerçekleştirildiği balondan çıkarılmasının zor olması bu yöntem ile seri üretim yapılmasının zor olacağını işaret etmektedir. Bu olumsuzluklara ek olarak elde edilen jelin nem tutma performansının yeterince yüksek olmaması başka bir yöntem arayışını gündeme getirmiştir.

İkinci yönteme göre hazırlanan SAP'lerin FTIR spektrumu Şekil 4.4'te verilmektedir. 3700 – 3100 cm^{-1} aralığında görülen geniş pik absorbe olmuş H_2O

moleküllerinin, 3000 – 2850 cm^{-1} aralığında görülen pik –C-H bağının, 3500 – 3100 cm^{-1} aralığında görülen pik amit grubundaki –N-H gerilmesinin, 1690 – 1640 cm^{-1} aralığında görülen pik amit grubundaki –C=O gerilmesinin, 1680 – 1640 aralığındaki pik, –C=C- gerilmesinin, 1640 – 1550 cm^{-1} aralığında görülen pik amit grubuna ait –N-H bükülmesinin, 1560 – 1410 cm^{-1} aralığındaki pik sodyum metakrilata ait sodyum asetat iyonunun, 1480 – 1350 cm^{-1} aralığında görülen pikler –C-H gerilmesinin, 1360 – 1080 cm^{-1} aralığında görülen pik amit grubuna ait –C-N gerilmesinin varlığını işaret etmektedir. Şekil 4.5 ise akrilamid ve sodyum metakrilat monomerleri ile sentez sonrasındaki ürünün FTIR spektrumunu karşılaştırılmıştır.

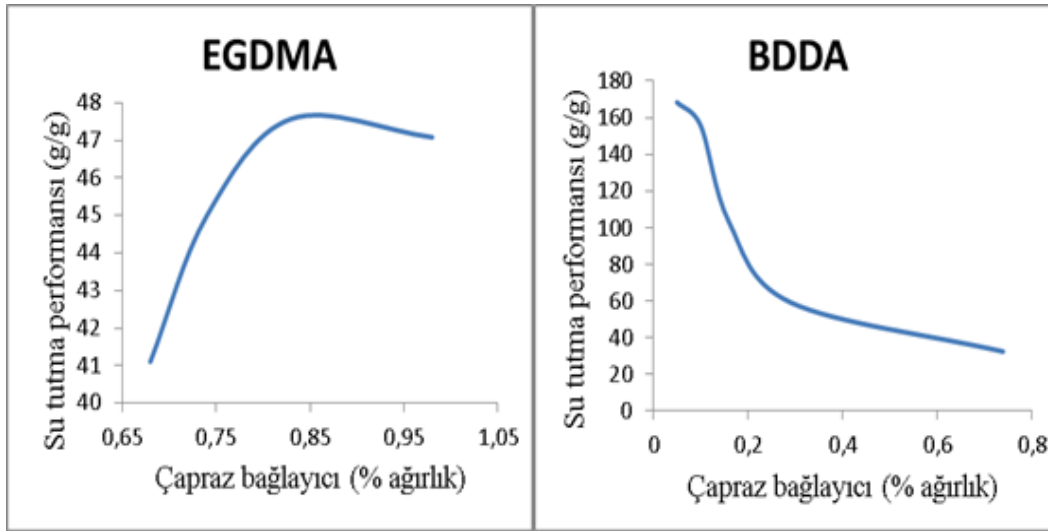


Şekil 4.4 : Yöntem 2'ye göre hazırlanan SAP'lerin FTIR spektrumu.



Şekil 4.5 : Yöntem 2'ye göre hazırlanan SAP ve monomerlerin FTIR spektrumu.

EGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak ağırlıkça farklı % 0,65 - 1 aralığında olacak şekilde sentezler yapılmıştır. Nem tutma performanslarını incelemekten önce su tutma performanslarının çapraz bağlayıcı miktarına göre değişimi incelenmiştir. Şekil 4.6 a'da da görüldüğü üzere EGDMA çapraz bağlayıcıyla sentezlenen SAP'lerin, su tutma performansı % 41 – 48 aralığındadır. Su tutma oranı, çapraz bağlayıcı miktarı belli bir orana (0.85) gelene kadar artmakta ancak bu oranın üzerine çıktığında azalmaktadır.



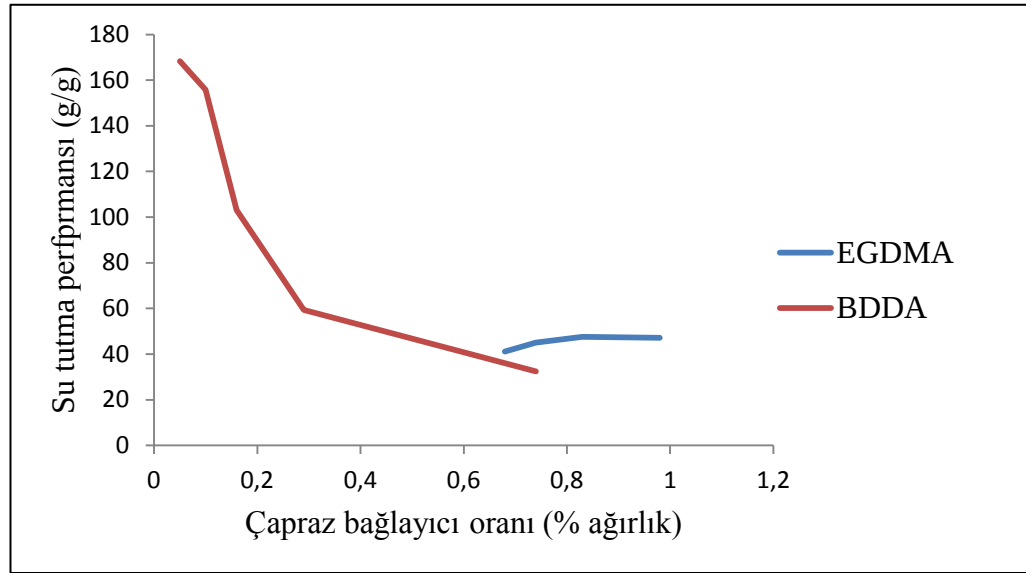
Şekil 4.6 : (a) EGDMA ve (b) BDDA kullanılan SAP'lerin su tutma performansı.

Bunun nedeni; çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça ağ yapının oluşması ve bu ağ yapının içerisine su girişinin mümkün olmasıdır. Güçlü bir ağ yapının oluştuğu noktaya kadar çapraz bağlayıcı oranının artmasıyla yapıya su girişi artmaktadır. O noktadan sonra çapraz bağlayıcının daha da artmasıyla su tutma oranında azalma görülmektedir. Bunun nedeni aynı monomer ve başlatıcı oranına sahip polimerlerde, çapraz bağlayıcı oranının artmasıyla yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunun artması, polimer zincirleri arasındaki uzaklığın azalması dolayısıyla daha sıkı ve yoğun yapıların oluşması ve buna bağlı olarak su moleküllerinin yapı içerisine girmelerinin zorlaşmasıdır.

BDDA çapraz bağlayıcısı kullanıldığında ise çapraz bağlayıcının toplam reaksiyon karışımındaki ağırlık miktarı % 0,05 - 0,75 aralığında değiştirilerek sentezler yapılmıştır. Şekil 3.2'deki kimyasal yapılardan da görüldüğü üzere BDDA, EGDMA çapraz bağlayıcısına göre daha uzun zincirli yapıdadır. Bu yüzden sentezde

EGDMA'ya göre çok daha az miktarda kullanılsa da, daha uzun zincir yapılı güçlü bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Bu sebeple de Şekil 4.6 b'de de görüldüğü üzere çok daha düşük konsantrasyonda (% 0.1) maximum su tutma oranına erişilmektedir. Bu çapraz bağlayıcısıyla sentezlenen SAP'lerin, su tutma performansları % 32 - 170 aralığında belirlenmiştir. Su tutma performansları kıyaslandığında, Şekil 4.7'de görüldüğü gibi BDDA ile yapılan sentezler daha yüksek performansı daha yüksektir. EGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edilen SAP'lerin su tutma ve nem tutma performansları Ek A'da verilmektedir.

Nem tutma performansları kıyaslandığında hem EGDMA hem de BDDA çapraz bağlayıcısıyla yapılan jeller benzer sonuçlar göstermiştir. Nem tutma performansı, Şekil 4.8'de gösterildiği gibi; birinci koşullarda % 30, ikinci koşullarda ise % 75 – 80 mertebelerinde belirlenmiştir.

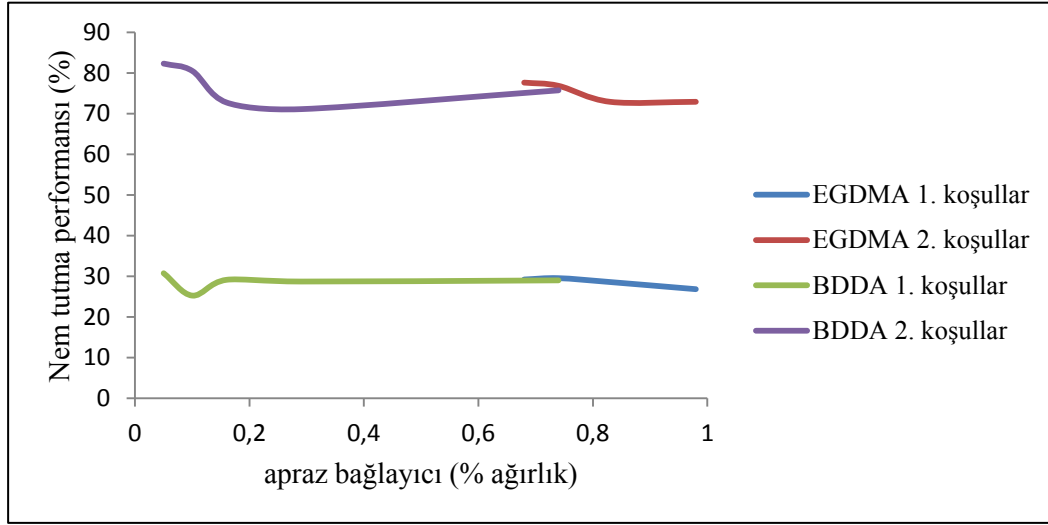


Şekil 4.7 : EGDMA / BDDA SAP'lerin su tutma performansının karşılaştırılması.

Kimyasal yapılarına bakıldığında BDDA'nın EGDMA'dan daha uzun zincirlere sahip olduğu görülmektedir ve bu yüzden BDDA kullanılarak oluşturulan ağ yapının, EGDMA kullanıldığında oluşan ağ yapıdan daha büyük boşluklar içereceği öngörülmektedir. Su moleküllerin daha büyük boşluklar içeren yapıya daha kolay difüze olacağı ve daha fazla su molekülünün tutunabileceği düşünülmektedir.

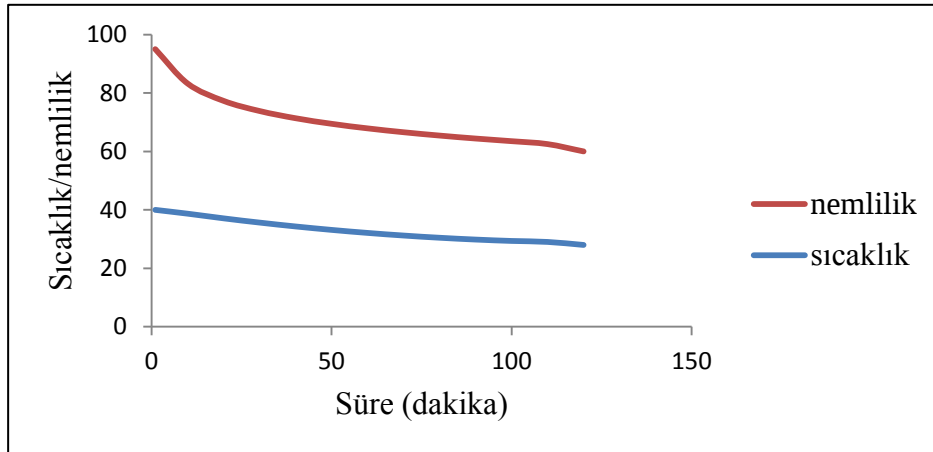
Bunlardan daha da önemli olarak çapraz bağlanma oranının ağ yapıyı oluşturmaya yetecek kadar çok ancak yapıya su girişine engel olmaması için mümkün oldukça düşük olmasının hidrojellerin performansı için olumlu olduğu açıkça bilindiği için

BDDA'nın EGDMA'dan daha düşük oranda kullanılıyor olması, BDDA'yı ön plana çıkarmaktadır. BDDA'nın miktarca daha az kullanılıyor olması performans açısından olduğu gibi ekonomik açıdan da avantajlıdır. Projenin geleceği düşünüldüğünde, seri üretime geçilmesi halinde, BDDA'nın EGDMA'ya göre daha düşük miktarda kullanılması ekonomik açıdan da BDDA'yı öne çıkarmaktadır. Bu sebeplerle yapılan bu çalışmaların sonunda çapraz bağlayıcı olarak BDDA kullanımına karar verilmiştir.



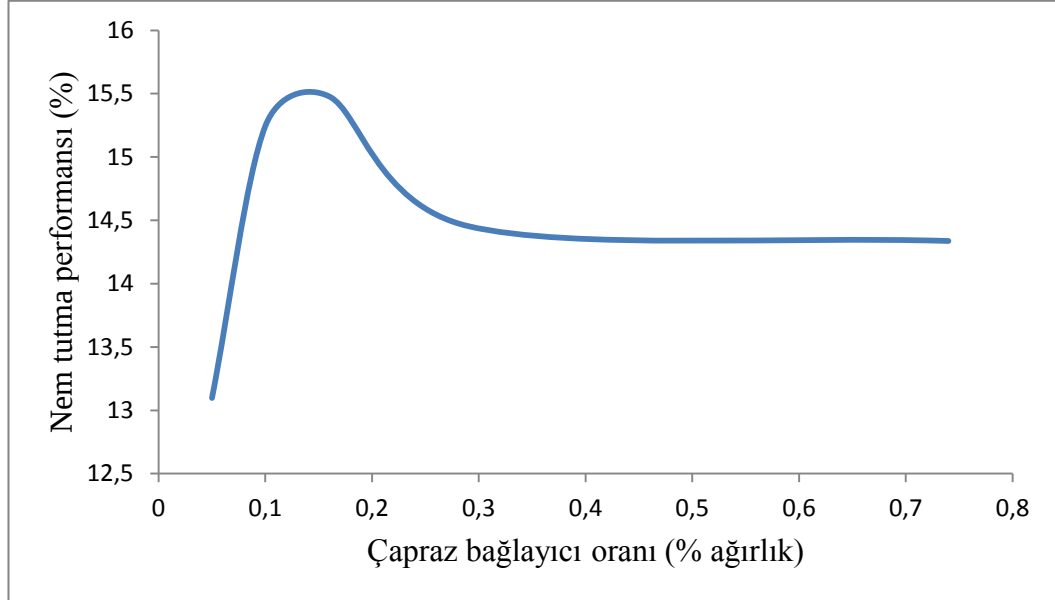
Şekil 4.8 : Sentezlenen SAP'lerin 1. ve 2. koşullara göre nem tutma performansı.

Bulaşık makinası koşullarını canlandırmak amacıyla klimatize kabinlerde 2 saat boyunca nemliliğin % 100' den % 60' a ve sıcaklığın 40 °C' den 28 °C' ye azaltıldığı bir test programlanarak, BDDA içeren SAP'lerin nem tutma performansı incelenmiştir. Bu koşullar Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9 : Programlı testteki sıcaklık ve nemlilik koşulları.

Programlı testte belirlenen koşullarda şartlandırılan SAP örneklerinin nem tutma performansının çapraz bağlayıcı oranına göre değişimi Eşitlik 3.1 yardımıyla belirlenerek Şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10 : Programlı testteki nem tutma performansı.

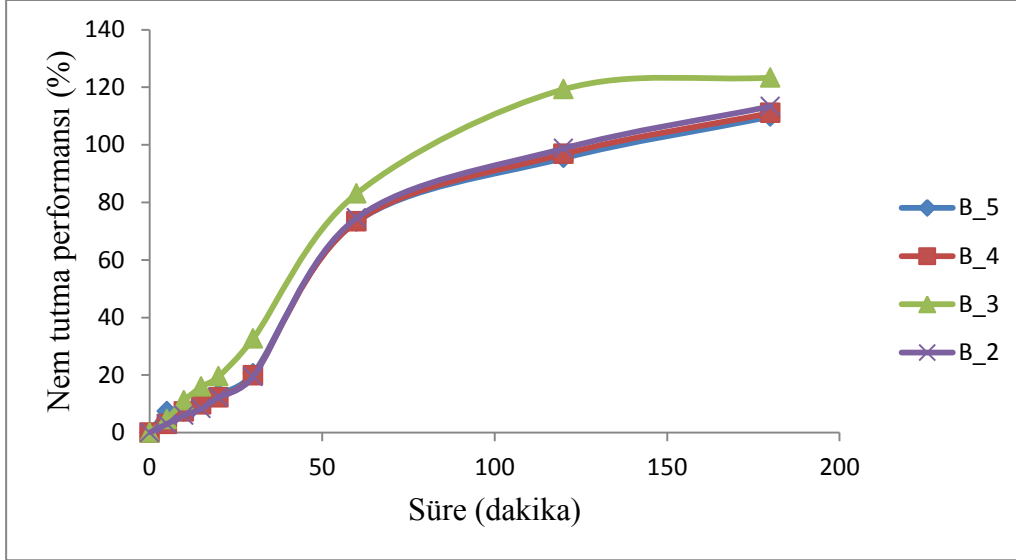
BDDA kullanılarak elde edilen SAP'lerin DSC termogramlarına bakılarak bir tek Tg değeri gösterdiği belirlenmiştir ve DSC termogramları Ek E'de verilmiştir.

4.2 Sürenin SAP'ın Nem Tutma Performansına Etkisi

Çalışma kapsamında sentezlenen SAP'lerin nem tutma kapasitesi kadar nem tutma hızı önemli olduğu için, numunelerin nem tutma performansı zamana karşı incelenmiştir. BDDA çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan ve % 0,05 – 0,75 aralığında çapraz bağlayıcı içeren sırasıyla B_2, B_3, B_4 ve B_5 kodlu numuneler, ikinci koşul olan 40°C ve %100 nemlilikte şartlandırılarak, nem tutma performansı 0 – 200 dakika aralığında incelenmiştir.

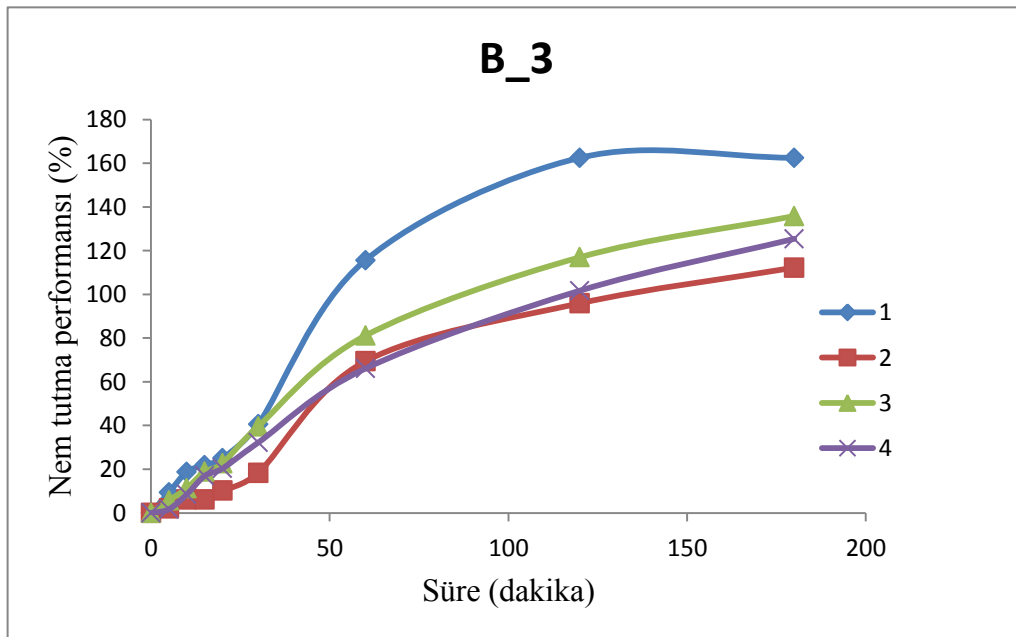
Ağ yapıyı oluşturmaya yeterli olacak miktardan daha fazla çapraz bağlayıcının kullanılmasının SAP'lerin nem ve su tutma performansı üzerindeki etkisinin olumsuz olduğu bilindiğinden dolayı; çalışmada düşük oranda çapraz bağlayıcı kullanılmış sentezler üzerinde yoğunlaşmıştır. B_1 ve B_2 kodlu numunelerin nem tutma performansları Şekil 4.6'da görüldüğü gibi birbirine çok yakın olduğu için bu iki numuneden daha yüksek oranda çapraz bağlayıcı içeren B_1 kodlu numune elenerek bu teste alınmamıştır. Geriye kalan 4 numune için kinetik açıdan yapılan test

sonuçları çapraz bağlayıcı oranına göre kıyaslanarak Şekil 4.11’de ve Ek – A’da verilmektedir. Her bir çapraz bağlayıcı oranındaki 4 farklı örnek teste alınarak ortalaması alınmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda B_3 kodlu numune kinetik açıdan daha avantajlı olarak görülmektedir.



Şekil 4.11 : Çapraz bağlayıcı oranının kinetik çalışmalar üzerindeki etkisi.

Çalışmada, her bir çapraz bağlayıcı oranında en az dört farklı örnek kullanılmıştır. Zamanla nem tutma performansının değişimi B_3 kodlu numune için Şekil 4.12’de örnek olarak gösterilmektedir diğer numunelerin zamana karşı nem tutma performansı Ek A’da verilmiştir.



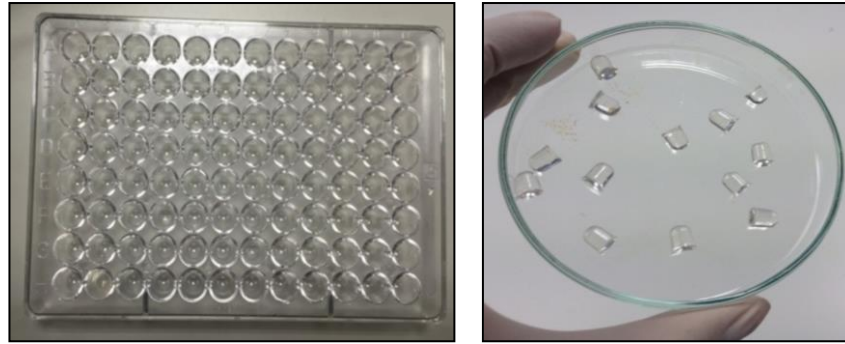
Şekil 4.12 : B_3 kodlu numunenin nem tutma kinetiği.

Yapılan çalışmalar, Şekil 4.10'dan açıkça görüldüğü gibi aynı senteze ait farklı örneklerin aynı süre için nem tutma kapasitelerinin birbirinden önemli ölçüde farklı olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, teste alınan örneklerle birlikte incelendiğinde daha küçük partikül boyutlarına sahip numunelerin nem tutma performansının daha yüksek olduğu ve aynı süre zarfında aynı koşullarda şartlandırıldıklarında, daha hızlı nem tutarak daha başarılı sonuçlar verdiklerini göstermiştir.

4.3 Partikül Büyüklüğünün SAP'ın Nem Tutma Performansına Etkisi

Tanaka ve arkadaşlarının da makalelerinde de gösterdiği gibi süper absorban malzemelerin nem tutma hızları partikül boyutunun karesi ile ters orantılıdır [41]. Bu sonuç elde edilen süper absorban polimerlerin aynı boyutta üretilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Bu sebeple polimerizasyonu gerçekleştirmek ve standart boyutta jel elde etmek için ticari olarak satılan 96'lı kuyucuk isimli Şekil 4.13'te gösterilen kalıp kullanılmıştır. Süper absorban polimerlerin sentezlenmesi sırasında hazırlanan çözelti jelleşmeden önce bu kuyucuklara damlatılmış ve jelleşmenin kuyucukların içinde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, elde edilen jeller kuyucuklardan çıkarılmış ve nem tutma performansı incelenmiştir. Elde edilen jeller Şekil 4.13'te gösterilmektedir.

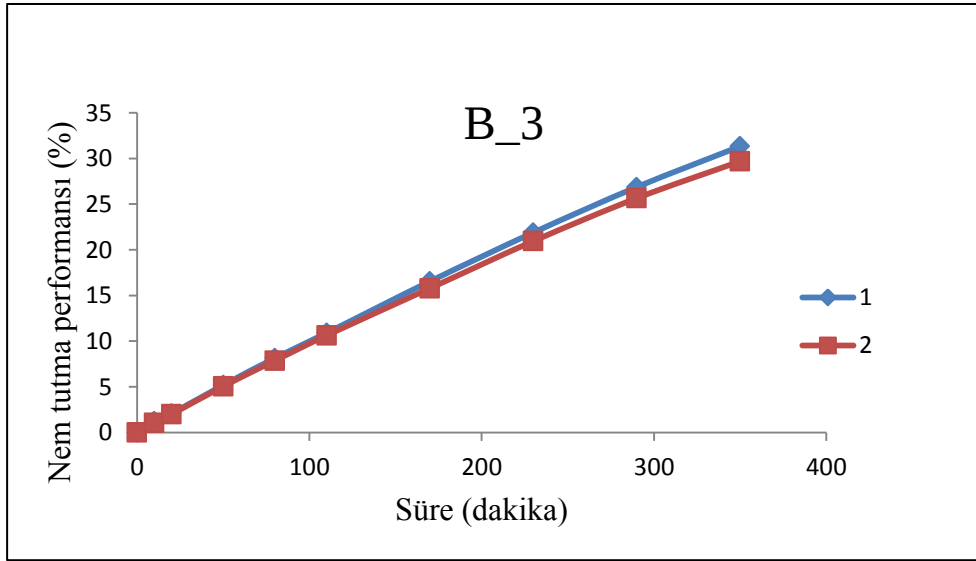


Şekil 4.13 : 96 kuyucuklu kalıp ve bu kalıpta elde edilen SAP'ler.

Çapraz bağlayıcının yüksek oranda kullanılmasının polimerin su tutma performansı üzerindeki olumsuz etkileri belirtilmişti. Bu nedenle numune sayısını azaltmak için B_2 kodlu numune çalışmanın bu aşamasında elenmiştir. Geriye kalan B_3, B_4 ve B_5 kodlu numunelerin, 96'lı kalıp kullanılarak her birinden 2'ser örnek hazırlanmış 40°C ve %100 nemlilik koşullarında şartlandırılarak performansları belirlenmiştir.

Şekil 4.14 B_3 kodlu numune için 2 farklı örneğin sonuçlarının göstermektedir. Şekil 4.15'te ise B_3, B_4 ve B_5 kodlu üç örneğin performansını verilmiştir. Bu verilerden, Şekil 4.11'deki birbirinden farklı sonuçların partikül büyüklüğü etkisinden kaynaklandığını, jel boyutu aynı olan örneklerin aynı sürede eşit performans gösterdikleri ve görüldüğü gibi standart boyutta ürün elde edildiğinde aynı formülasyona ait örneklerin nem tutma performansının aynı olduğu sonucuna varılmıştır.

Üzerinde çalışılan B_3, B_4 ve B_5 kodlu numunlerden, B_3'ün zamana göre nem tutma performansı diğer ikisinden daha iyidir. Bununla beraber daha düşük oranda çapraz bağlayıcı içeren B_4 ve B_5 sentezden sonraki yıkama aşamasında parçalanıp dağılmak gibi bir dezavantaj göstermiştir. Bu sebeplerden B_4 ve B_5 kodlu numunelerden daha yüksek oranda çapraz bağlayıcı içeren B_3 kodlu numune ön plana çıkmaktadır.

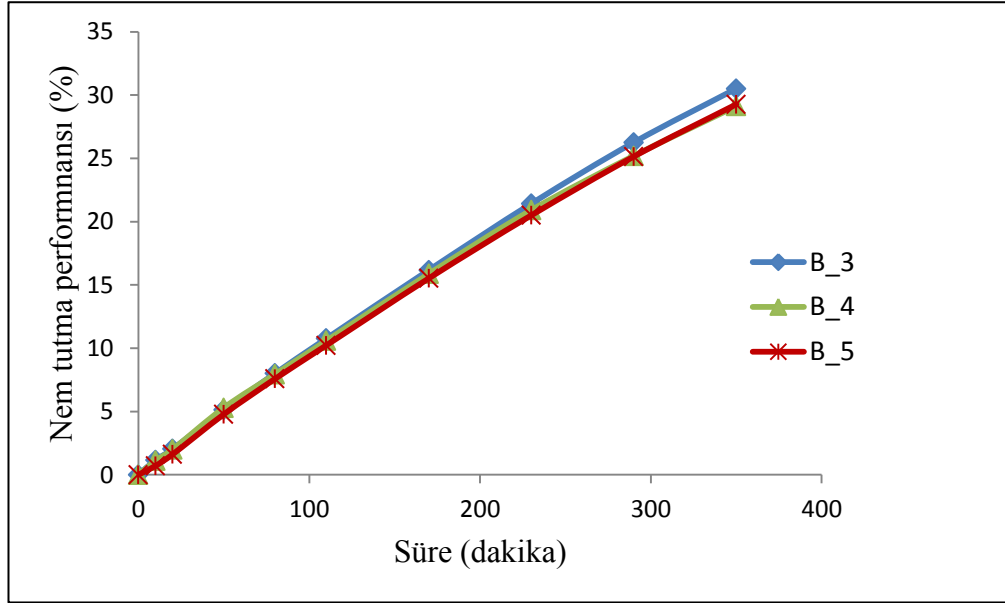


Şekil 4.14 : 96'lı kalıpta üretilen B_3 kodlu numunenin nem tutma kinetiği.

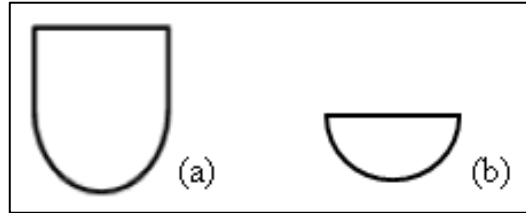
Literatürden edinilen bilgiler ve yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda partikül büyüklüğünün, nem tutma performansı ve hızı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bu etkiyi incelemek amacıyla B_3 formülasyonu ile farklı büyüklükte tanecikler elde edilmiş ve nem tutma performansı incelenmiştir. Bu incelemeyi yapmak için önce 3, 4 ve 8 mm çaplı yarım küre şeklinde kalıplar kullanılmıştır. 96 kuyucuklu kalıptan elde edilen ürünler kalıbın şekli gereği altı yarım küre üstü silindirik şeklindeyken, bu kalıpta elde edilen ürünler sadece yarım küre şeklindedir. 96'lı kuyucuklu kalıptan elde edilen SAP örneğinin şematik gösterimi

Şekil 4.16 (a)'da ve yarım küre şeklindeki kalıptan elde edilen SAP örneğinin şematik gösterimi Şekil 4.16 (b)'de gösterilmektedir.

Bu kalıplardan elde edilen 3, 4 ve 8 mm çaplı ürünlerin ikinci koşullar olarak belirlenmiş olan 40°C ve %100 nemlilik koşullarında şartlandırılmasının ardından zamanla nem tutma performansları incelenmiştir ve Şekil 4.17'de verilmiştir.



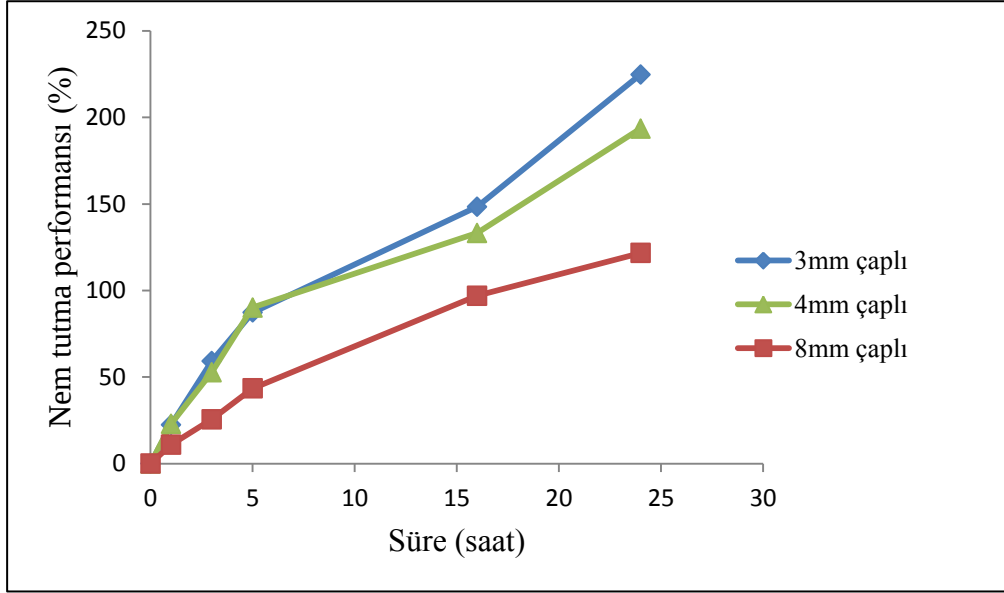
Şekil 4.15 : Çapraz bağlayıcı oranının zamana göre performansına etkisi.



Şekil 4.16 : SAP şekillerinin şematik gösterimi.

Bu çalışmalar doğrultusunda 3 mm ve 4 mm çaplı kalıptan çıkan ürünler nem tutma performansı ve kinetiği açısından 8 mm çaplı kalıptan çıkan ürünlere göre daha avantajlıdır. 3 mm'lik kalıptan çıkan ürünlerin performansının şartlandırma süresi uzadıkça artmasına ve 4 mm'lik kalıptan çıkanlara göre daha yüksek hale gelmesine karşın, çalışmalara 4 mm'lik kalıpla devam edilmiştir. Bunun sebebi; jelleşme tamamlandığında, partiküllerin bir miktar küçülmesi ve belli bir boyuttan daha küçük taneciklerin bulaşık makinası içinde kullanıma uygun olmamasıdır. Çok küçük partiküller, sistemde uçuşarak tıkanma problemi yaratmasından endişe edilmektedir. Bu sebeple partikül boyutu için bir alt sınır söz konusudur. 3 mm yarıçaptan daha

küçük partiküllerin uçuşma problemi söz konusudur. Jelleşme süreci tamamlandığında elde edilen ürünlerin boyutu değerlendirildiğinde, 4mm'lik kalıptan elde edilen ürünlerin güvenli sınırlar içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Böylelikle partikül büyüklüğü çalışmaları alt limitin üzerinde kalan ancak olabildiğince küçük partiküller elde ederek tamamlanmıştır.



Şekil 4.17 : 3 mm, 4 mm ve 8 mm çaplı SAP taneciklerinin nem tutma kinetiği.

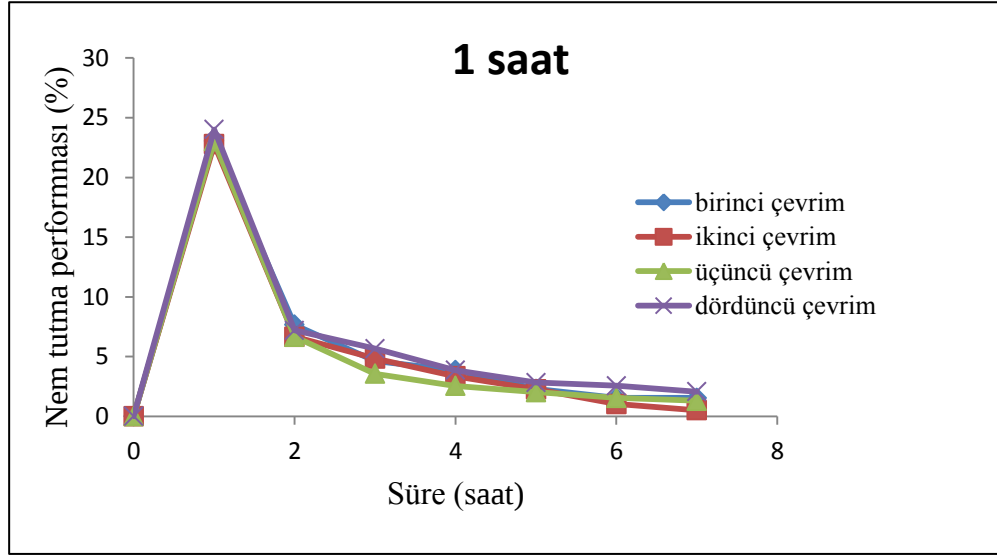
4.4 Çevrim Testleri

Elde edilen ürünlerin nem tutma performansının tekrarlanabilirliğini incelemek amacıyla; B_3 kodlu numune seçilerek 4mm çaplı olan örnekler için nem tutma ve rejenerasyon performansı tekrar edilmiştir. Bunun için; kuru ağırlığı bilinen 2'şer numune 1 saat boyunca 40 °C ve % 100 nemlilikte şartlandırılmış, ağırlığı ölçülmüş ve Eşitlik 3.1'e göre kütlece nem tutma yüzdeleri ortalama % 23 olarak belirlenmiştir. Nem tutma işleminin ardından numuneler 80°C'de 5 saat boyunca rejenere edilmiştir ve birer saat aralıklarla tartılarak tuttıkları nemin ne kadarını bıraktıkları Eşitlik 3.1 kullanılarak araştırılmıştır. 5 saat sonunda numunelerin ortalama olarak % 1,35 oranında nem içerdikleri belirlenmiştir. Bu test 4 kez tekrar edilmiştir ve çalışmanın sonuçları Şekil 4.18'de verilmektedir.

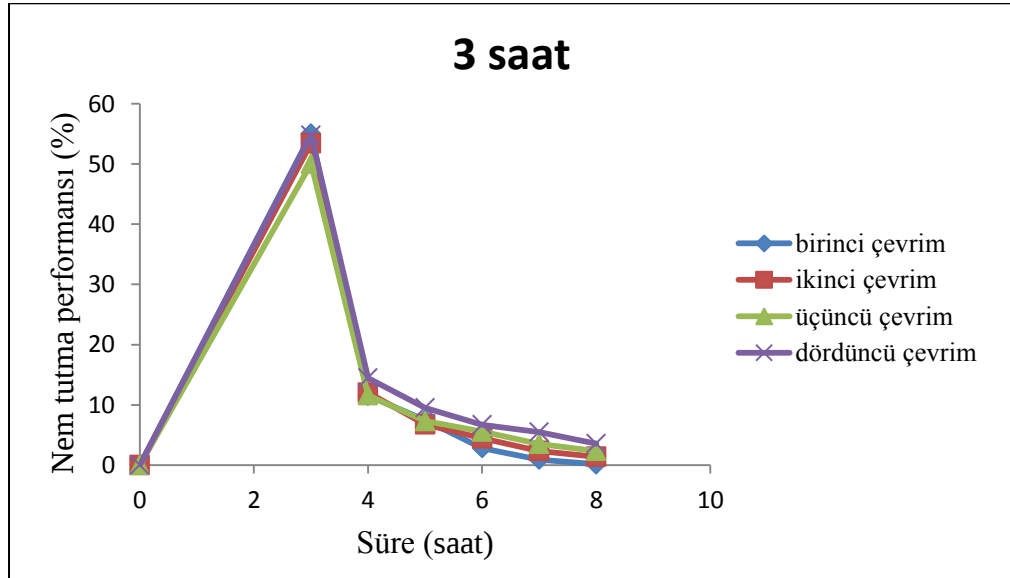
Aynı çalışma şartlandırma süresinin 3 saate çıkararak tekrar edilmiştir. Numunelerin nem tutma performansı ortalama olarak % 53 olarak 5 saatlik rejenerasyon sonunda

tutmakta oldukları nem ise ortalama % 1,86 olarak belirlenmiştir. 3 saatlik çevrim testinin sonuçları Şekil 4.19’da verilmektedir.

Yapılan dört çevrimde, numunelerin nem tutma ve rejenerasyon performanslarında bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ancak, örnek sayısının ve çevrim sayısının tekrarlanması güvenilirliği arttıracaktır.



Şekil 4.18 : B_3 kodlu 4mm çaplı numunelerin 1 saatlik çevrim testi.



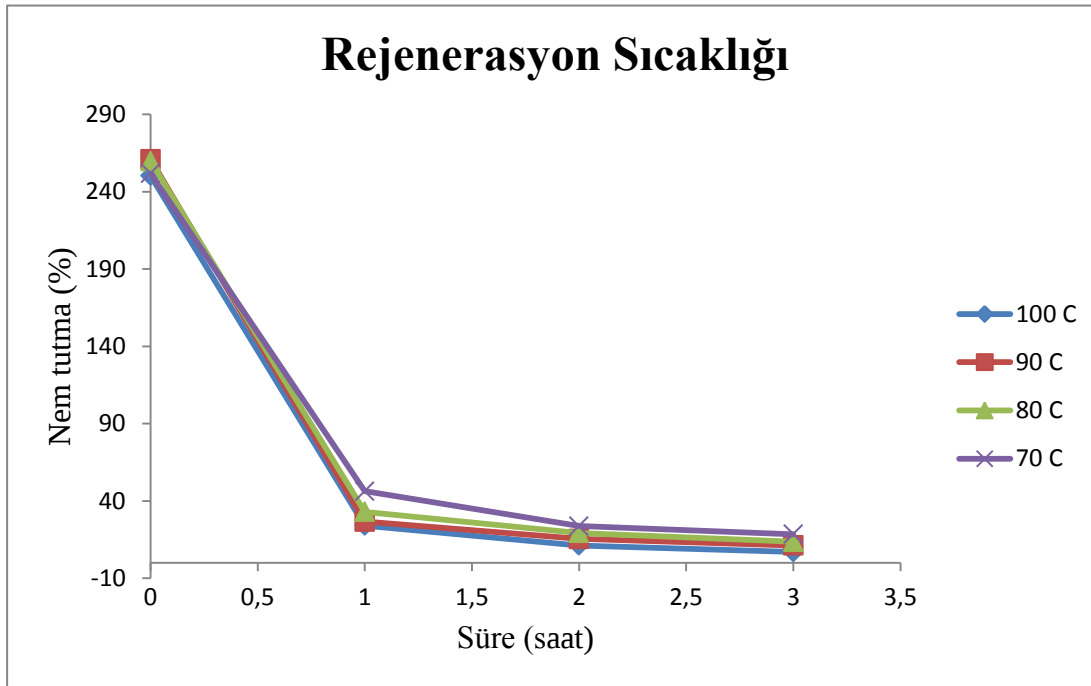
Şekil 4.19 : B_3 kodlu 4mm çaplı numunelerin 3 saatlik çevrim testi.

4.5 Rejenerasyon Testleri

Elde edilen süper absorban polimerlerin bir sonraki çevrimde kullanılabilmeleri için rejener olmaları gerekmektedir. Bu rejenerasyon işlemi ısı etkisiyle gerçekleşir.

Rejenerasyon sıcaklığı ne kadar düşükse, bu işlem enerji verimliliği açısından o kadar verimli olacaktır ve projenin esas amacı olan enerji tüketiminin azaltılması o kadar etkin biçimde sağlanacaktır.

Minimum rejenerasyon sıcaklığını belirlemek için B_3 kodlu numuneden 5'er tane örnek alınarak 24 saat boyunca 2. koşullarda şartlandırılmıştır ve bu numunelerin bu süre boyunca % 250 – 260 aralığında nem tuttuğu belirlenmiştir. Ardından 3 saat boyunca 70°C, 80°C, 90°C ve 100°C'de rejenerasyon yapılmıştır. Numunelerin 100°C'de rejenere edildiğinde üzerinde % 6,98, 90°C'de rejenere edildiğinde % 11,19, 80°C'de rejenere edildiğinde % 13,60, 70°C'de rejenere edildiğinde % 18,43 oranında nem tutuyor olduğu belirlenmiştir. Rejenerasyon performansı Şekil 4.20'de verilmektedir.



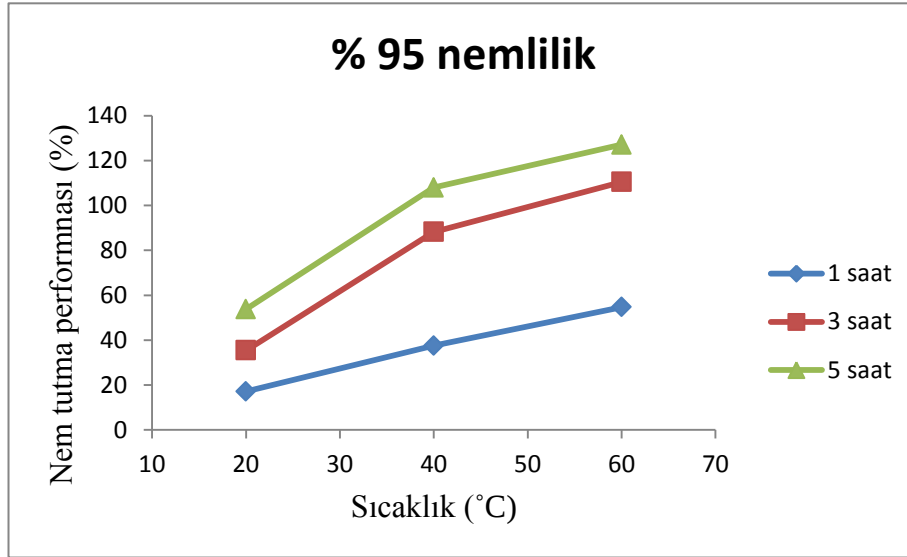
Şekil 4.20 : B_3 kodlu numunenin rejenerasyonlarının testi.

4.6 Nem Tutma Performansına Sıcaklık Ve Nemlilik Etkisi

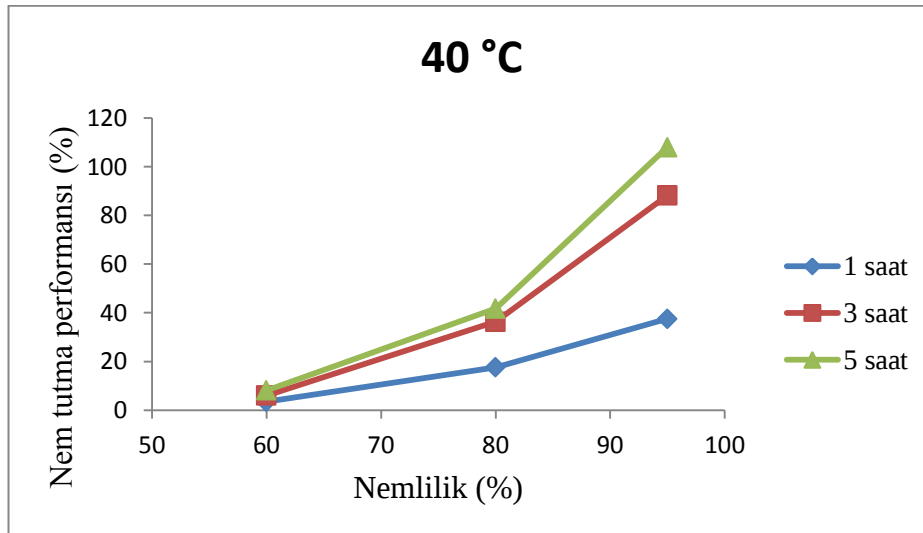
Çalışma kapsamında elde edilen süper absorban polimerlerin nem tutma performansı üzerinde sıcaklık ve nemlilik koşullarının etkisinin ayrı ayrı incelenmesi amacıyla iki set performans testi yapılmıştır. Bunlardan birincisi % 95 nemlilikte farklı sıcaklıklardaki, ikincisi ise 40 °C'de farklı nemlilik koşullarındaki nem tutma performansının incelenmesidir. Çalışma sonuçları kanıtlamıştır ki, aynı nemlilik koşullarında sıcaklık arttıkça nem tutma performansı artmaktadır, numunelerin ilk bir

saatte 20°C’de % 17 nem tutarken, 40°C’de % 38, 60°C’de % 55 oranında nem tuttuğu belirlenmiştir. Birinci deney seti olan % 95 nemlilikte değişen sıcaklığa göre nem tutma performansları Şekil 4.21’de

Bunun yanısıra, nem tutma performansı üzerinde ortam nemliliğinin etkisi daha büyüktür. Aynı sıcaklıkta, ortam nemliliği arttıkça süper absorban polimerlerin nem tutma performansıda hızlanarak artmaktadır. İkinci deney setinde elde edilen sonuçlara göre süper absorban polimerler bir saat sonunda, % 60 nemlilikte % 3, % 60 nemlilikte %18, % 95 nemlilikte % 38 oranında nem tutmuştur. ikinci deney seti olan 40 °C sıcaklıkta değişen nemlilikteki nem tutma performansları Şekil 4.22’de verilmekte ve sonuçlar Ek A’da listelenmektedir.



Şekil 4.21 : Değişen sıcaklığa göre nem tutma performansı.



Şekil 4.22 : Değişen nemliliğe göre nem tutma performansı.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar üzerinden yapılan yorumlar ve öneriler bu bölümde verilecektir. Çalışma kapsamında bulaşık makinelerinin kurutma işeminde kullanmak amacıyla nem tutma performansı yüksek bir polimerik malzeme geliştirilmiş ve nem tutma performansı test edilmiştir.

Bu amaç doğrultusunda iki farklı yöntem ile, çapraz bağlayıcı miktarını değiştirerek polimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemle elde edilen ürünlerin performansının daha yüksek olması, daha kısa sürede ürün elde edilmesi, elde edilen ürünlerin reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılması ve ısıtma işlemi gerektirmemesi gibi etmenler göz önüne alınarak ikinci yöntem seçilmiştir. Yöntem seçiminin ardından ikinci yöntemde kullanılmış olan iki çapraz bağlayıcıdan biri, performansının yüksek olması ve daha az miktarda kullanılıyor olması sebepleriyle tercih edilmiştir ve çalışmanın bundan sonraki aşamalarına o çapraz bağlayıcı ile devam edilmiştir. Elde edilen polimerlerin nem tutma performansları iki farklı koşulda ve bulaşık makiansı koşullarının canlandırmak amacıyla yapılan bir programlı testte değerlendirildikten sonra çapraz bağlayıcı miktarı belirlenmiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamsı polimerizasyonu kalıplar içerisinde gerçekleştirerek standart boyutta ürün elde etmek ve partikül büyüklüğü ve şeklinden gelen etkiyi devre dışı bırakmaktır. Daha sonrasında ise uygun partikül büyüklüğü belirlenmiştir. Bu çalışmalardan sonra, çevrim testleri ile ürünlerin nem tutma ve rejenerasyon işlemlerinin tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Diğer aşama ise nem tutmuş numunelerin farklı sıcaklıklarda rejenere edilmesiyle rejenerasyon sıcaklığı ve buna bağlı olarak rejenerasyon süresinin çalışılmasıdır.

Son olarak numunelerin nem tutma performansı üzerinde nemlilik ve sıcaklık şartlarının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Bunun için nem tutma performansı öncelikle %95 nemlilikte ve farklı sıcaklıklarda ardından 40°C ve farklı nemliliklerde incelenmiştir.

Çalışma sonunda, elde edilen ürünlerin nem tutma performansının oldukça başarılı olduğu belirlenmiştir. Kurutma işleminde kullanılmasının mümkün olabileceği

yorumu yapılmaktadır. Bununla beraber uygulamaya yönelik olarak, nem tutma hızını arttırmak amacıyla porlu bir polimerik yapı yaratmanın performansı arttıracığı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Türkay, M. ve Yılmaz, Ş.** (2012). Türkiye'nin Enerji Verimliliği Haritası ve Hedefler Raporu, Enerji Verimliliği Derneği ve KOÇ Üniversitesi, İstanbul, Türkiye. Alındığı tarih: 02.01.2014, adres: <http://www.enver.org.tr/UserFiles/Article/eff9ce19-a1ec-4cef-862d-7b8a5958149.pdf>
- [2] **T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Türkiye Enerji İstatistikleri Raporu** (2012), Ankara, Türkiye. Alındığı tarih: 23.10.2014, adres: http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=yayinlar_raporlar&bn=550&hn=&id=3273
- [3] **Mehr-Zohuriaan-Mehr M.J., Shi W.X., Yi X.S., Sun N., Ge Y.L., Ma C.** (2012). Superabsorbent polymer materials: A review, *Iranian Polymer Journal*, 17, 451-477.
- [4] **Shen, J., Ruan H., Wu L., Gao C.** (2011). Preparation and characterization of PES-SiO₂ organic composite ultrafiltration membrane for raw water pretreatment, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1272-1278.
- [5] **Horikawa, T., Kitakaze, Y., Sekida, T., Hayashi, J., Katoh M.** (2010). Characteristic and humidity control capacity of activated carbon from bamboo, *Bioresource Technology*, 101, 3964-3969.
- [6] **Zhang, Z.H., An, Q.F., Liu, T., Zhou, Y., Qian, J.W., Gao, C.J.** (2012). Fabrication and characterization of novel SiO₂-PAMPS/PSF hybrid ultrafiltration membrane with high water flux, *Desalination*, 297, 59-71.
- [7] **Jin, L., Shi, W., Yu, S., Yi, X., Sun, N., Ma, C., Liu, Y.** (2012). Preparation and characterization of a novel PA-SiO₂ hybrid nanofiltration membrane for raw water treatment, *Desalination*, 287, 34-41.
- [8] **İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A.** (1997). Türkiye Bentonit Potansiyeline genel bir bakış, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 16-17 Ekim.
- [9] **Yıldız, N.** (2002). T.C. Ankara Üniversitesi bilimsel araştırma projesi kesin raporu, Ankara, Turkey
- [10] **Zhirong, L., Uddir M.A., Zhanxue, S.** (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and. Cu(II)-loaded Na-bentonite, *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 1013-1016.
- [11] **Kalaleh, H.A., Tally, M., Atassi Y.** (2013). Preparation of a clay based superabsorbent polymer composite of copolymer poly(acrylate-co-acrylamide) with bentonite via microwave radiation, *Research & Reviews in polymers*, 4, 145-150.

- [12] Ahn, H., Lee, C.H. (2003). Adsorption dynamics of water in layered bed for air-drying TSA process, *AIChE Journal*, 49, 1601-1609.
- [13] Valdes, M.G., Perez-Cordoves A.I., Diaz_Garcia, M.E. (2006). Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 24-30.
- [14] IARC Çalışma Grubu (2006). Zeolites other than erionite, *Iarc Monographs*, 68, 307-333.
- [15] Solmuş, İ., Yamalı, C., Kaftanoğlu, B., Baker, D., Çağlar, A. (2010). Adsorption properties of a natural zeolite-water pair use in adsorption cooling cycles, *Applied Energy*, 87, 2061-2067.
- [16] Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- [17] Moise, J.C., Bellat, J.P., Methivier, A. (2001). Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium, *Microporous and Mesoporous Materials*, 43, 91-101.
- [18] Zhu, W., Gora, L., van der Berg, A.W.C., Kaptein, F., Jansen, J.C., Moulijn, J.A. (2005). Water vapour separation from permanent gases by a zeolite-4A membrane, *Journal of Membrane Science*, 253, 57-66.
- [19] Pehlivan, H., Özmihçi F., Tihminlioğlu, F., Balköse, D., Ülkü, S. (2003). Water and water vapor sorption studies in poly(propylene)-zeolite composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 352-359.
- [20] Gabrus, E., Nostaj, J., Tabero, P., Aleksandrak T. (2015). Experimental studies on A and +A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering - water desorption, *Chemical Engineering Journal*, 259, 232-242.
- [21] Qi, X., Liu, M., Chen, Z., Zhang, F. (2008). Study on the swelling kinetics of superabsorbent using open circuit potential measurement, *European Polymer Journal*, 44, 743-754.
- [22] Ahmed, E.M. (2013). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications, *Journal of Advanced Research*, 6, 105-121.
- [23] Kabiri, K., Omidian, H., Hashemi, S.A., Zohuriaan-Mehr, M.J. (2003). Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate, *European Polymer Journal*, 39, 1341-1348.
- [24] Raju, M.P., Raju, M.K. (2000). Design and synthesis of superabsorbent polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 2635-2639.
- [25] Mahdavinia, G.R., Mousavi, S.B., Karimi, F., Marandi, G.B., Garabaghi, H., Shahabvand, S. (2009). Synthesis of porous poly(acrylamide) hydrogels using calcium carbonate and its application for slow release of potassium nitrate, *EXPRESS Polymer Letters*, 3, 279-285.
- [26] Liu, Z.S., Rempel, G.L. (1997). Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1345-1353.

- [27] **Kim, D., Park, K.** (2004). Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks, *Polymer*, 45, 189-196.
- [28] **Karadağ, E., Saraydın, D.** (2002). Swelling of superabsorbent acrylamide / sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers, *Turk J Chem*, 26, 863-875.
- [29] **Rosa, F., Casquilho, M.** (2012). Effect of synthesis parameters and of temperature of swelling on water absorption by a superabsorbent polymer, *Fuel Processing Technology*, 103, 174-177.
- [30] **Li, A., Zhang, J., Wang, A.** (2007). Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite, *Bioresource Technology*, 98, 327-332.
- [31] **Silva M.E.S.R., Dutra, E.R., Mano, V., Machado, J.C.** (2000). Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide, *Polymer Degradation and Stability*, 67, 491-495.
- [32] **Elliott, J.E., Macdonald, M., Nie, J., Bowman, C.N.** (2004). Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure, *Polymer*, 45, 1503-1510.
- [33] **Esteves, L.P.** (2011). Superabsorbent polymers: on their interaction with water and pore fluid, *Cement & Concrete Composites*, 33, 717-724.
- [34] **Fahmy, H.M., Fouda, M.M.G.** (2008). Crosslinking of alginic acid / chitosan matrices using polycarboxylic acids and their utilization for sodium diclofenac, *Carbohydrate Polymers*, 73, 606-611.
- [35] **Sirisinha, K., Chindist, S.** (2006). Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polymer Testing*, 25, 518-526.
- [36] **Lenzi, F., Sannino, A., Borriello, A., Porro, F., Capitani, D., Mensitieri, G.** (2003). Probing the degree of crosslinking of a cellulose based superabsorbing hydrogel through traditional and NMR techniques, *Polymer*, 44, 1577-1588.
- [37] **Buwalda, S.J., Boere, K.W.M., Dijkstra, P.J., Feijen, J., Vermonden, T., Hennik, W.E.** (2014). Hydrogels in a historical perspective: from simple networks to smart materials, *Journal of Controlled Release*, 190, 254-273.
- [38] **Witono, J.R., Noordergraaf, I.W., Heeres, H.J., Janssen, L.P.B.M.** (2014). Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid, *Carbohydrate Polymers*, 103, 325-332.
- [39] **Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M.J.** (2002). DSC studies on synthesis of superabsorbent polymers, *Polymer*, 43, 269-277.
- [40] **Omidian, H., Rocca, J.G., Park, K.** (2005). Advances in superporous hydrogels, *Journal of Controlled Release*, 102, 3-12.

- [41] Tanaka, T., Fillmore, D.J. (1978). Kinetics of swelling of gels *J. Chem. Phys.*, 70, 1214-1218.
- [42] Karadağ, E., Üzümlü, Ö.B., Saraydın, D. (2002). Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide / maleic acid hydrogels, *European Polymer Journal*, 38, 2133-2141.
- [43] Zhou, W., Zhang, Y., Jin, K., Qiu, X., Ren, X., Hu, S., Zhang, F. (2009). Synthesis and characterization of functionalized acrylic-acrylamide-based superabsorbent gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2828-2836.
- [44] Thijs, H.M.L., Becer, C.R., Guerrero-Sanchez, C., Fournier, D., Hoogenboom, R., Schubert, U.S. (2007). Synthesis and characterization of functionalized acrylic-acrylamide-based superabsorbent gels, *The Royal Society of Chemistry*, 17, 4864-4871.
- [45] Mohan, Y.M., Murthy, P.S.K., Raju, K.M. (2005). Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide-sodium metacrylate superabsorbent copolymers, *Reactive & Functional Polymers*, 63, 11-26.
- [46] Nesrinne, S., Djamel, A. (baskıda). Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Arabian Journal of Chemistry*.
- [47] Körpe, S., Erdoğan, B., Bayram, G., Özgen, S., Uludağ, Y., Bıçak, N. (2009). Crosslinked DADMAC polymers as cationic super absorbents, *Reactive & Functional Polymers*, 93, 660-665.
- [48] Omidian, H., Hashemi, S.A., Sammes, P.G., Meldrum, I. (1999). Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity), *Polymer*, 40, 1753-1761.
- [49] Liu, X., Li, X., Lu, Z., Miao, X., Feng, Y. (2011). Modified acrylic-based superabsorbent with hydrophobic monomers: synthesis, characterization and swelling behaviours, *J Polym Res*, 18, 897-905.
- [50] Menter, P. (t.y). Acrylamide polymerization – a practical approach, *Bio-Rad Laboratories tech note*, 1156, Herkules, USA
- [51] Omidian, H., Hashemi, S.A., Sammes, P.G., Meldrum, I.G. (1998). Modified acrylic-based superabsorbent polymers. Effect of temperature and initiator, *Polymer*, 39, 3459-3466.
- [52] Harper, B.G., Bashaw, R.N., Atkins, B.L. (1972). Absorbent product containing a hydrovelloidal composition, *United States Patent*, No: 3669103 tarih: 13.06.1972.
- [53] Westermann, I.J.. (1977). Waterabsorbent polymers comprising unsaturated carboxylic acid, acrylic ester, containing alkyl group 10-30 carbon atoms, and another acrylic ester containing alkyl group 2-8 carbon atoms, *United States Patents*, No: 4062817 tarih: 13.12.1977.
- [54] Parks, L.R.. (1981). Cross-linked sodium polyacrylate absorbent, *United States Patent*, No: 4295987 tarih: 20.10.1981.

- [55] **Sakurai, A..** (1987). Sanitary napkin, *United States Patent*, No: 4654038 tarih: 31.03.1987.
- [56] **Warren, H..** (1987). Covalently crosslinked copolymer absorbent, *European Patent Application*, No: 0216147 tarih: 20.08.1986.
- [57] **Okay, O., Saruşık, S.B., Zor, S.D.** (1998). Swelling behavior of anionic acrylamide-based hydrogels in aqueous salt solutions: comparison of experiment with theory, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 567-575.
- [58] **Bahaj, H., Bakass, M., Bayane, C., Bellat, J.P., Benchanaa, M., Bertrand, G.** (2011). Modeling of water vapor adsorption isotherms onto polyacrylic polymer, *J Therm Anal Calrim*, 103, 117-123.
- [59] **Bakass, M., Bahaj, H., Benaddi, R., Bayane, C.** (2011). Adsorption-desorption phenomena of water vapor on a super absorbent polymer partially crosslinked with potassium, *J Therm Anal Calorim*, 106, 945-952.
- [60] **Url-1** <<http://merlab.metu.edu.tr/termogravimetrik-analiz-cihazı>>, alındığı tarih: 24.04.2015.
- [61] **Url-2** < <http://gidaarge.akdeniz.edu.tr/cihazlar.i35.fourier-donusumlu-infrared-spektrofotometre-ftir->>, alındığı tarih: 24.04.2015.

EKLER

EK A: Nem ve su tutma performansları

Şekil E.1 : Yöntem 1'e göre sentezlenen SAP'lerin performansı..

Kod	Su tutma (%)	Nem tutma (%) (1. koşullar)	Nem tutma (%) (2. koşullar)
N_1	401	17	34
N_2	331	22	46
N_3	397	18	49
N_4	367	16	28

Şekil E.2 : EGDMA kullanılan SAP'lerin performansı..

Kod	Su tutma (g/g)	Nem tutma (%) (1. koşullar)	Nem tutma (%) (2. koşullar)
E_1	41.10 ± 12.46	29.19 ± 1.14	77.61 ± 8.84
E_2	44.99 ± 13.86	29.45 ± 3.41	76.81 ± 2.71
E_3	47.57 ± 20.63	28.57 ± 2.18	75.53 ± 1.58
E_4	47.08 ± 6.82	28.81 ± 1.45	72.89 ± 1.52

Şekil E.3 : BDDA kullanılan SAP'lerin performansı.

Kod	Su tutma (g/g)	Nem tutma (%) (1. koşullar)	Nem tutma (%) (2. koşullar)
B_1	168.30 ± 3.78	30.73 ± 5.47	82.28 ± 7.65
B_2	155.77 ± 13.62	25.24 ± 0.58	80.48 ± 3.28
B_3	103.09 ± 16.40	29.12 ± 0.51	72.71 ± 5.19
B_4	59.31 ± 20.53	28.69 ± 0.77	71.09 ± 2.18
B_5	32.44 ± 4.28	28.98 ± 1.04	75.71 ± 5.20

Şekil E.4 : BDDA kullanılan SAP'lerin zamana karşı nem tutma performansı.

Süre (dakika)	B_2	B_3	B_4	B_5
0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
5	3,02 ± 3.02	4,69 ± 3.60	2,96 ± 2.24	7,41 ± 4.85
10	6,02 ± 3.26	11,17 ± 5.48	7,34 ± 2.43	7,15 ± 5.71
15	8,29 ± 2.89	15,95 ± 6.86	9,81 ± 1.31	13,36 ± 4.26
20	12,32 ± 3.13	19,55 ± 6.51	12,25 ± 2.68	13,54 ± 5.67
30	19,46 ± 4.01	32,70 ± 10.27	19,92 ± 2.54	20,54 ± 5.10
60	74,58 ± 7.96	83,06 ± 22.65	73,36 ± 4.82	73,30 ± 9.63
120	98,73 ± 13.19	119,27 ± 30.16	96,80 ± 9.09	95,37 ± 7.89
180	113,36 ± 14.25	42,36 ± 21.31	111,06 ± 10.80	109,74 ± 8.74

Şekil E.5 : Değişen partikül boyutuna göre nem tutma performansı (%)

Saat	3 mm	4 mm	8 mm
1	22.44 ± 2.37	22.91 ± 0.59	13.55 ± 1.12
3	59.27 ± 2.27	54.23 ± 1.55	27.64 ± 1.86
5	87.26 ± 4.31	88,75 ± 5.25	39.91 ± 3.58
16	146.83 ± 9.24	141.35 ± 2.96	87.00 ± 5.89
24	224.73 ± 1.77	175.06 ± 11.44	121.67 ± 1.62

Şekil E.6 : Rejenerasyon performansı (%)

Saat	100 °C	90 °C	80 °C	70 °C
0	250,29	260,99	259,70	251,74
1	24,03	26,67	32,95	46,27
2	11,22	15,45	19,32	23,74
3	6,99	11,19	13,60	18,43

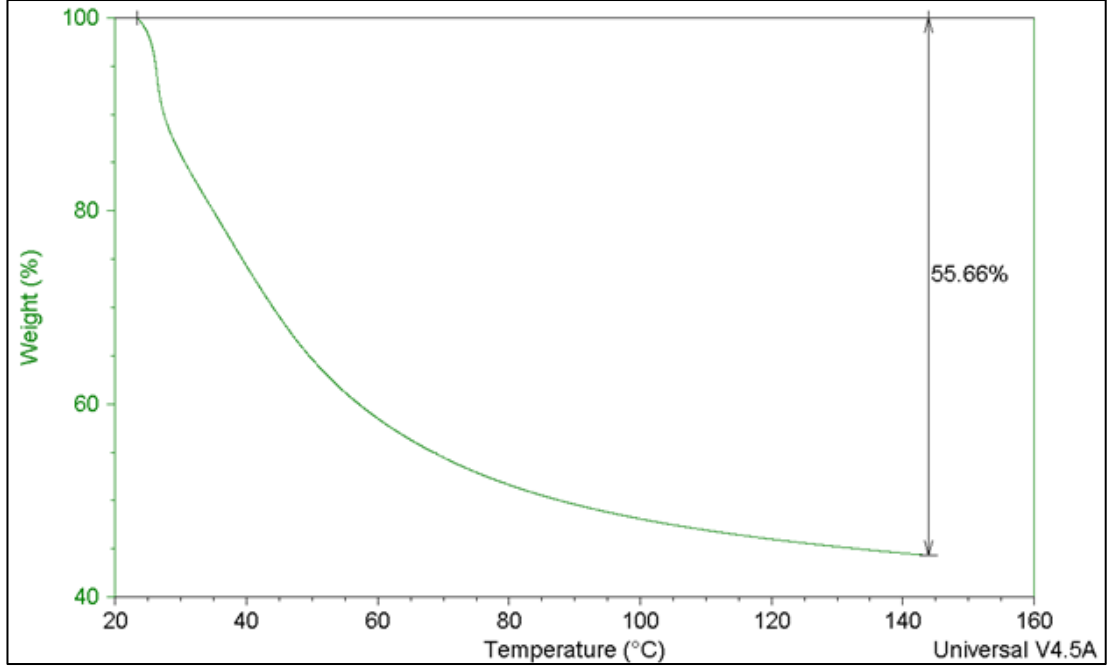
Şekil E.7 : Değişen sıcaklığa göre nem tutma performansı (%)

Saat	20 °C	40 °C	60 °C
0	0	0	0
1	17,13	37,52	54,73
3	35,49	88,20	110,46
5	53,76	107,97	127,12

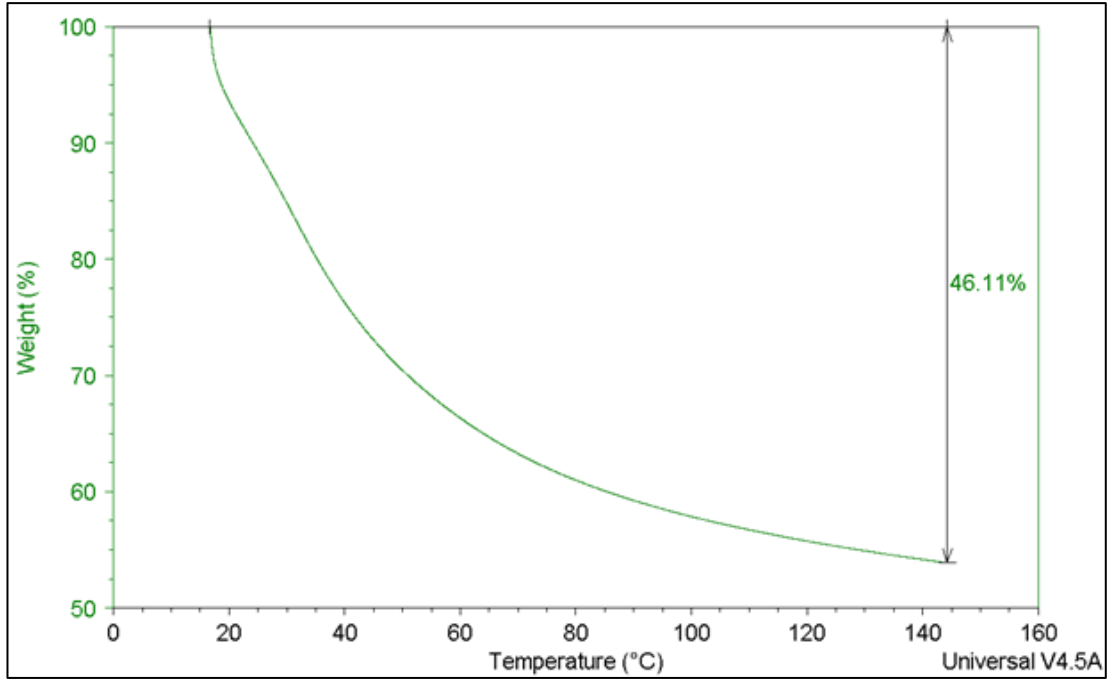
Şekil E.8 : Değişen nemliliğe göre nem tutma performansı (%)

Saat	% 60 Nemlilik	% 80 nemlilik	% 95 Nemlilik
0	0	0	0
1	3,47588	17,60795	37,52336
3	6,049409	36,30633	88,19974
5	8,118563	41,74764	107,9676

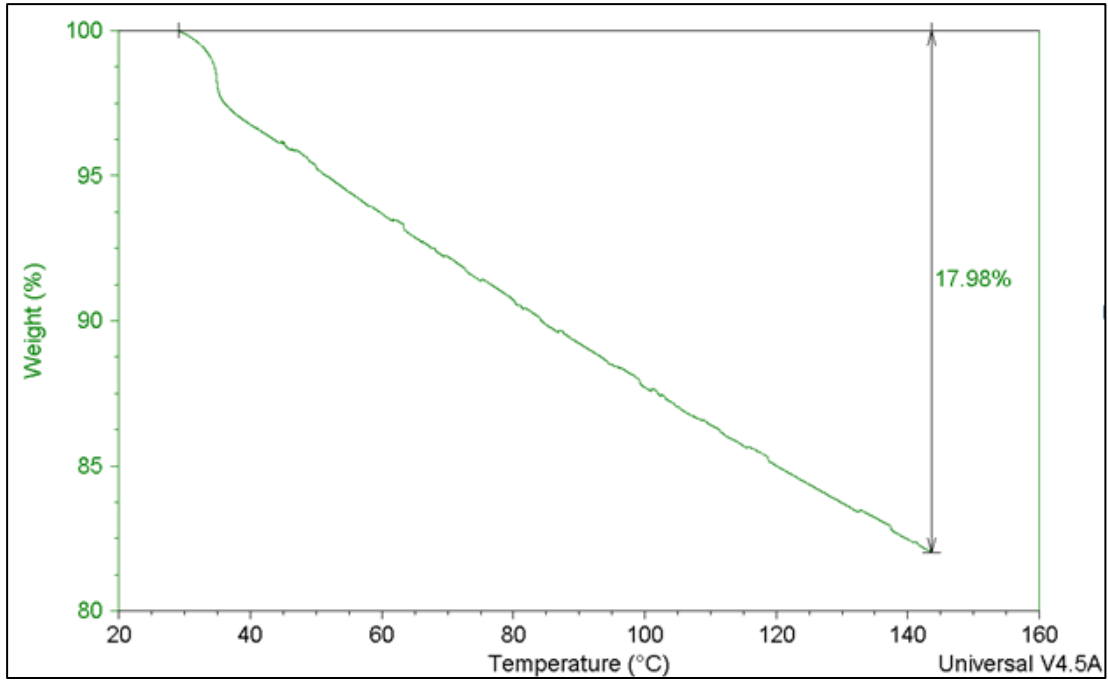
EK B : TGA termogramları



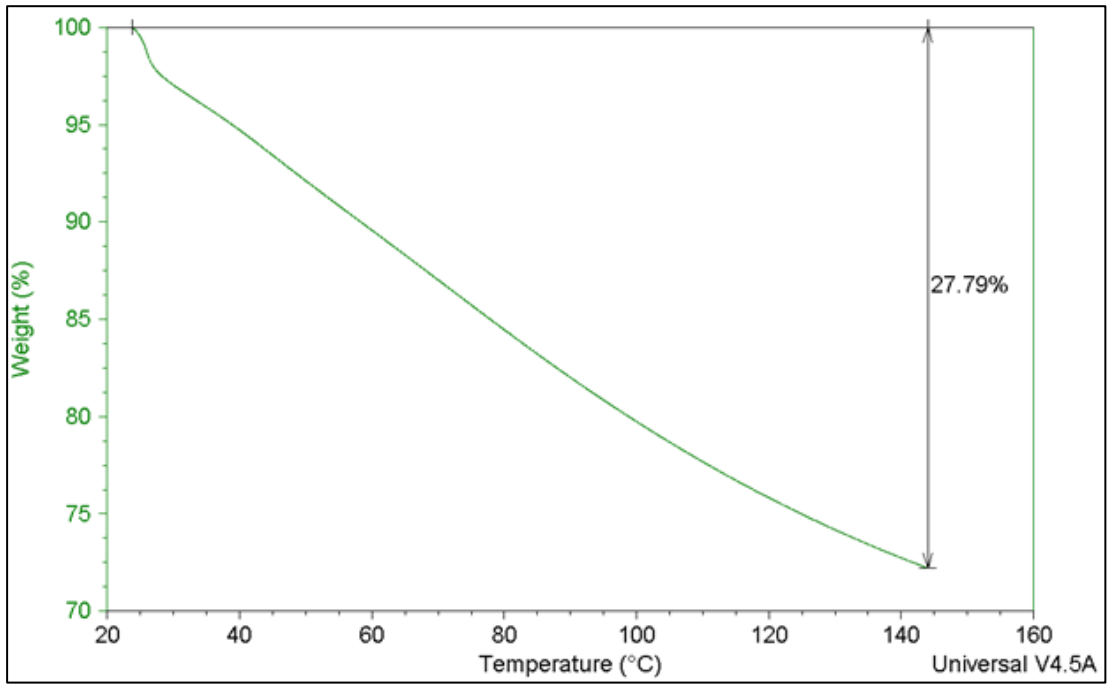
Şekil B.1 : TGA termogramı



Şekil B.2 : TGA termogramı2

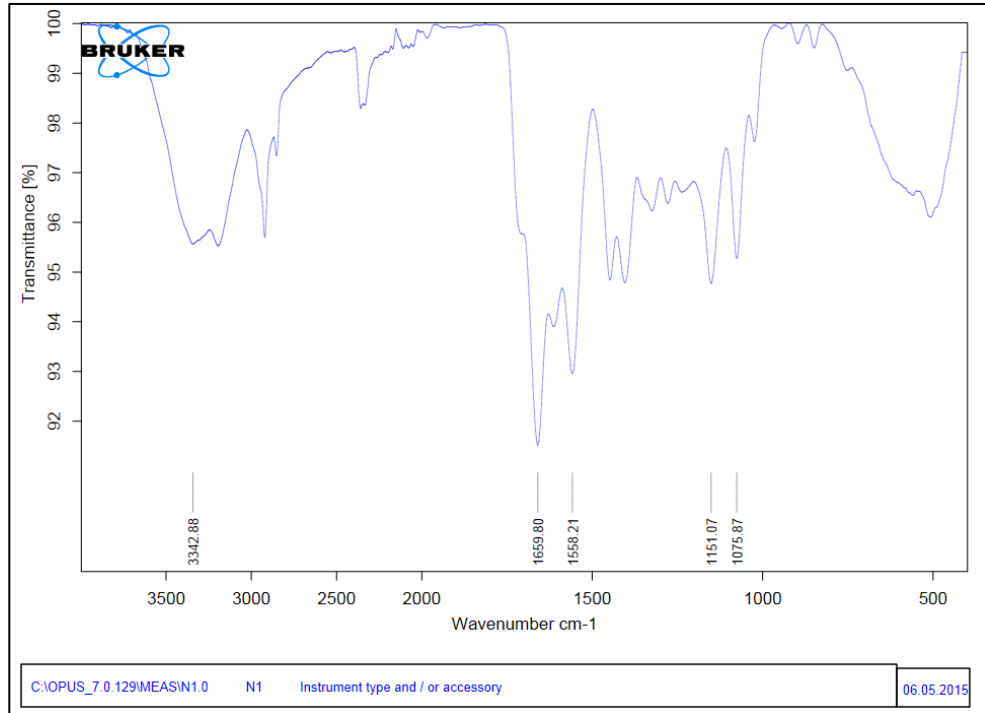


Şekil B.3 : TGA termogramı3

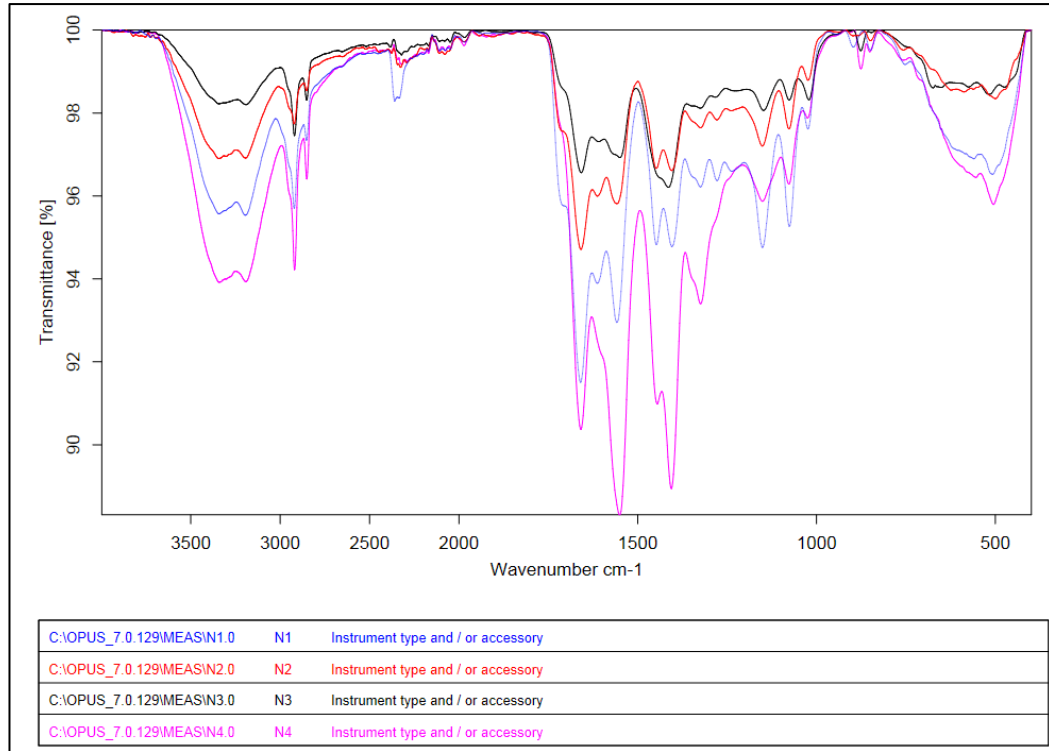


Şekil B.4 : TGA termogramı4

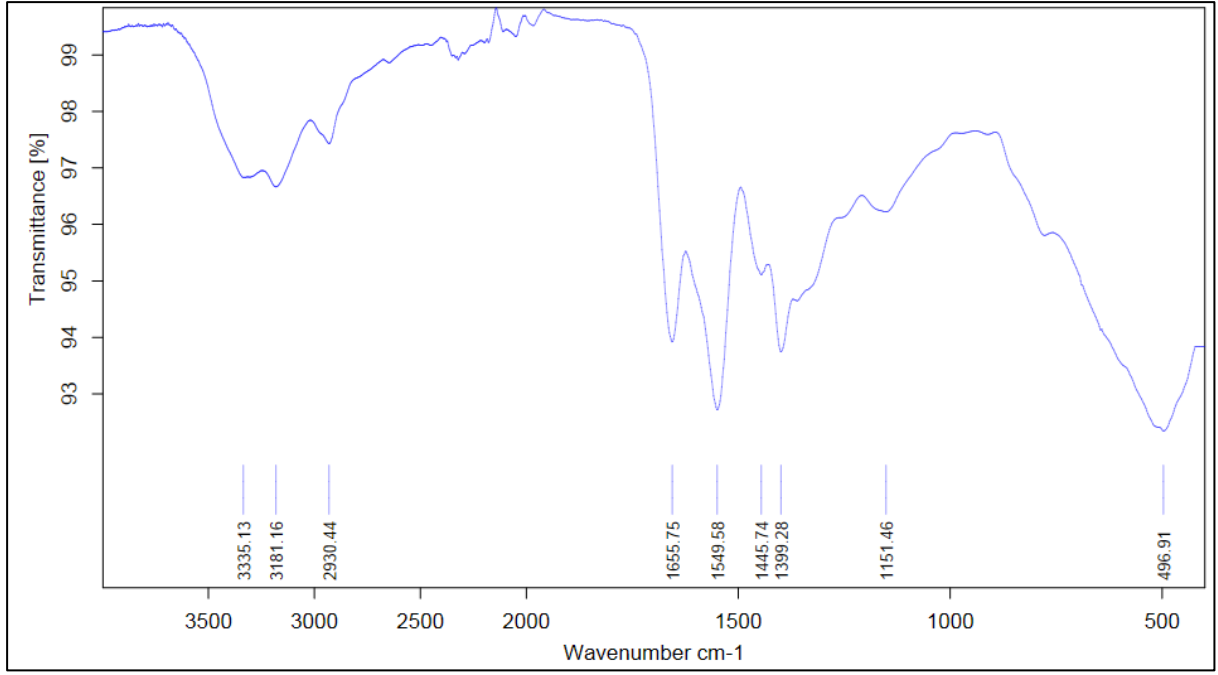
EK C : FTIR spektrumları



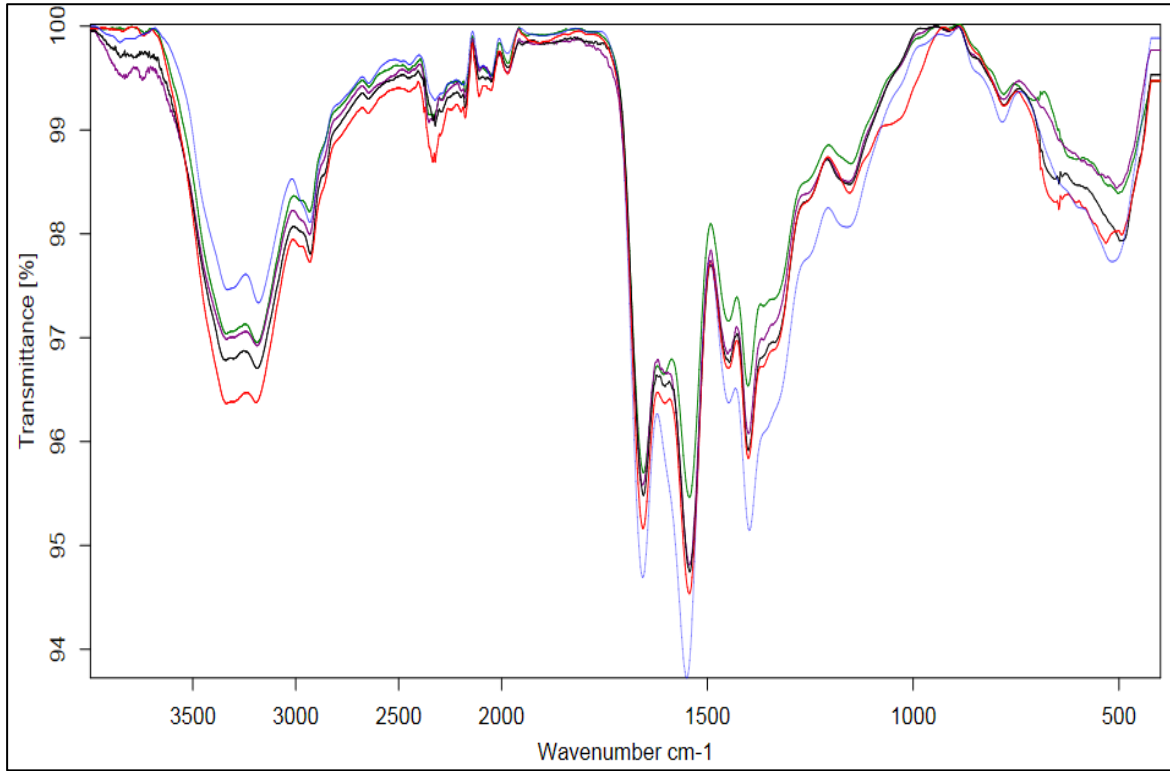
Şekil C.1 : N_2 kodlu numunenin FTIR spektrumu



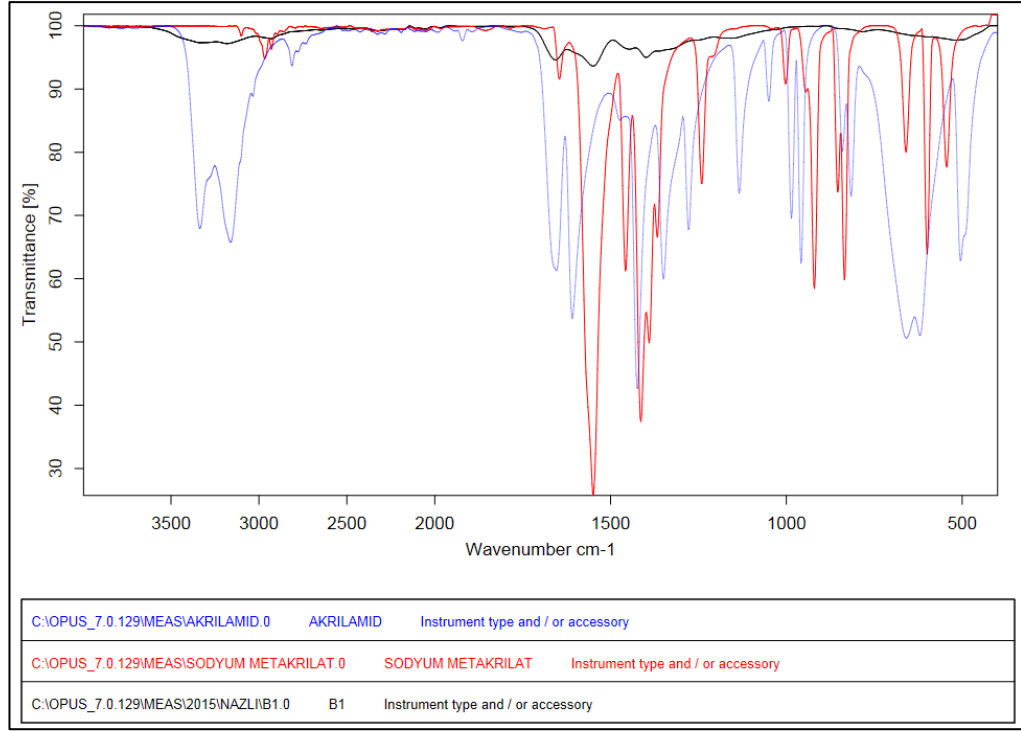
Şekil C.2 : Birinci yöntemle elde edilen SAP'lerin FTIR spktrumları



Şekil C.3 : B_3 kodlu numunenin FTIR spektrumu

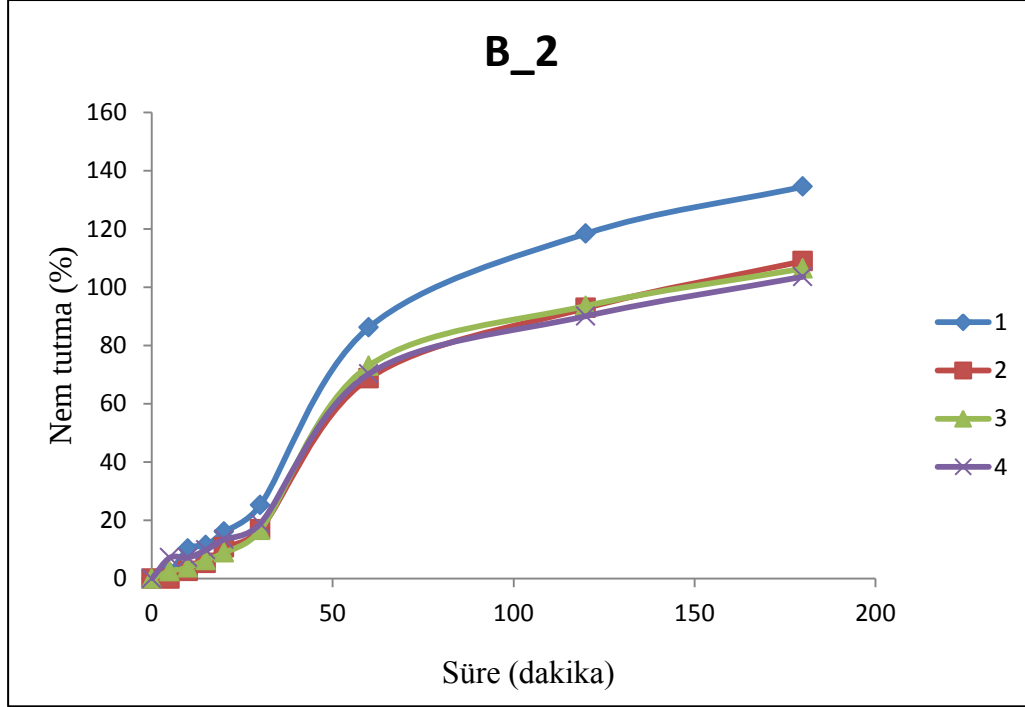


Şekil C.4 : İkinci yöntemle elde edilen SAP'lerin FTIR spektrumu

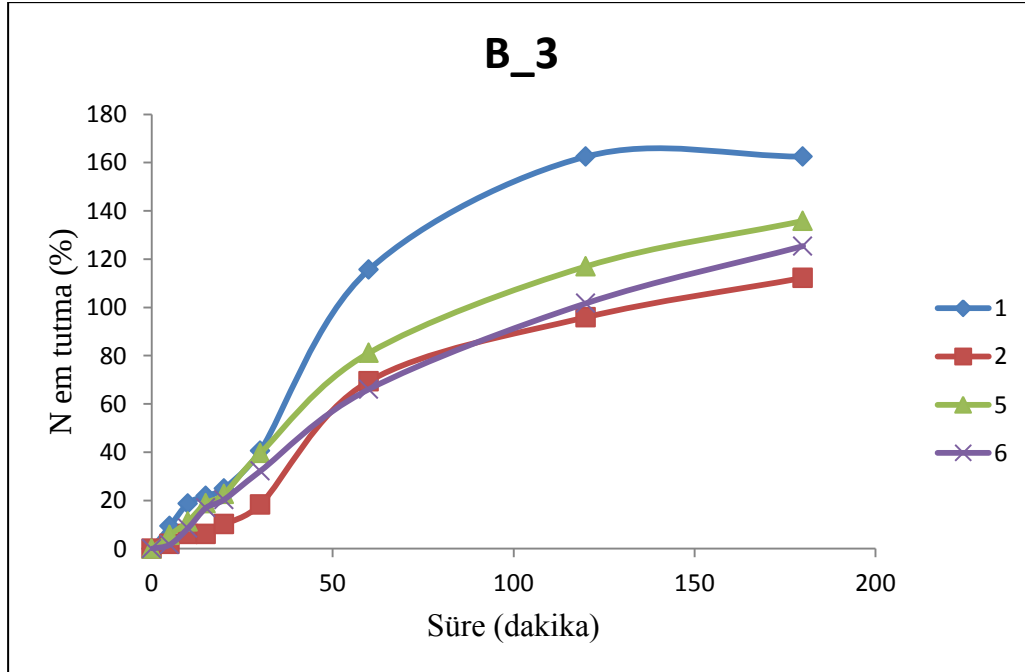


Şekil C.5 : B_3 kodlu numune ve monomerlerinin FTIR spektrum karşılaştırması

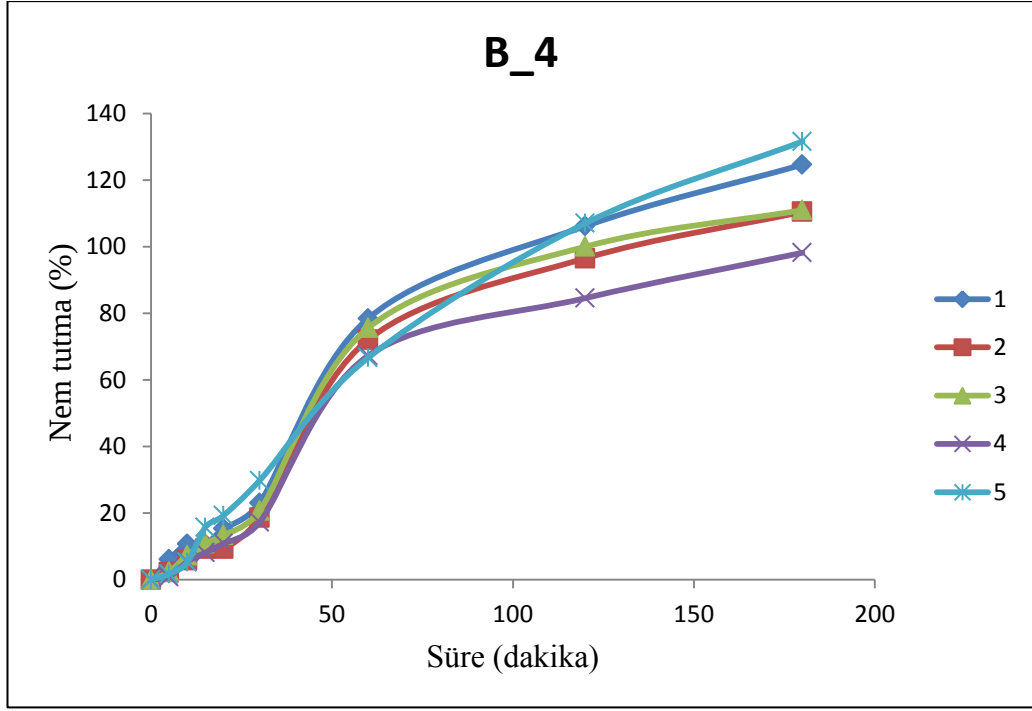
EK D: Zamana karşı nem tutma performansları



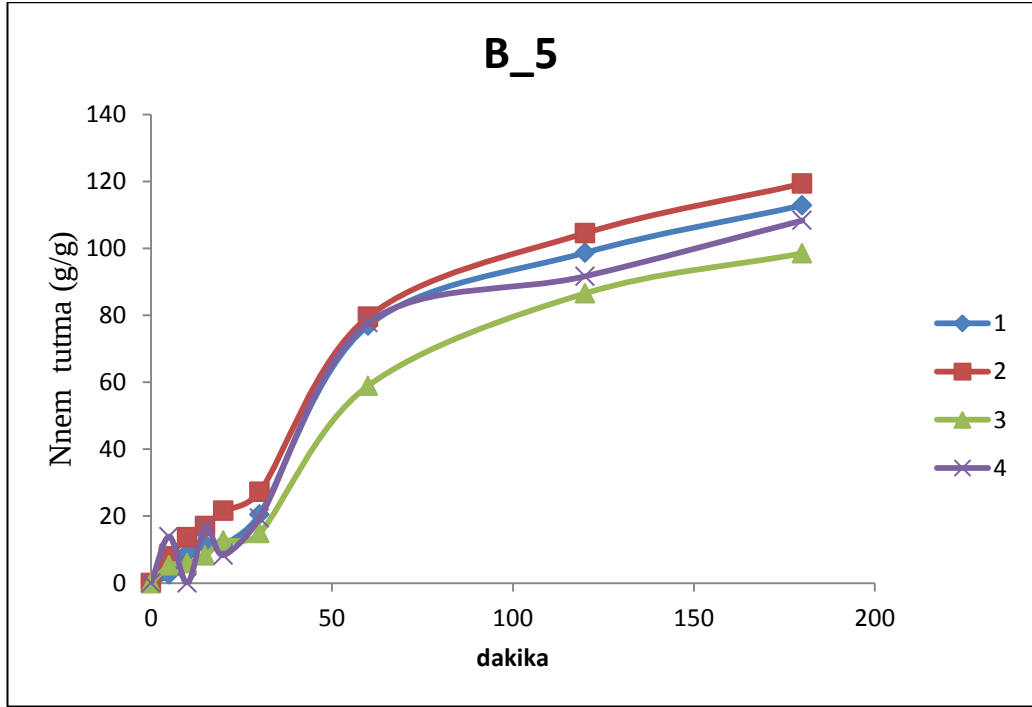
Şekil D.1 : B_2 kodlu numunenin zamana göre nem tutma performansı



Şekil D.2 : B_3 kodlu numunenin zamana göre nem tutma performansı

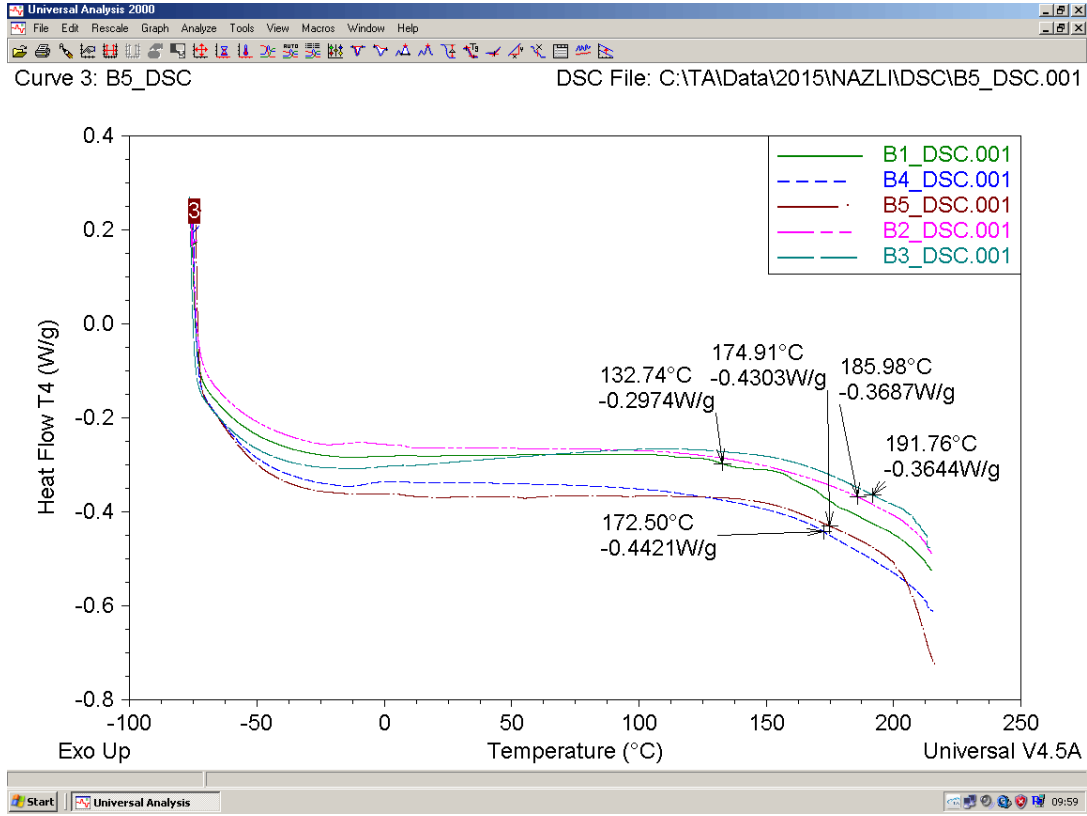


Şekil D.3 : B_4 kodlu numunenin zamana göre nem tutma performansı

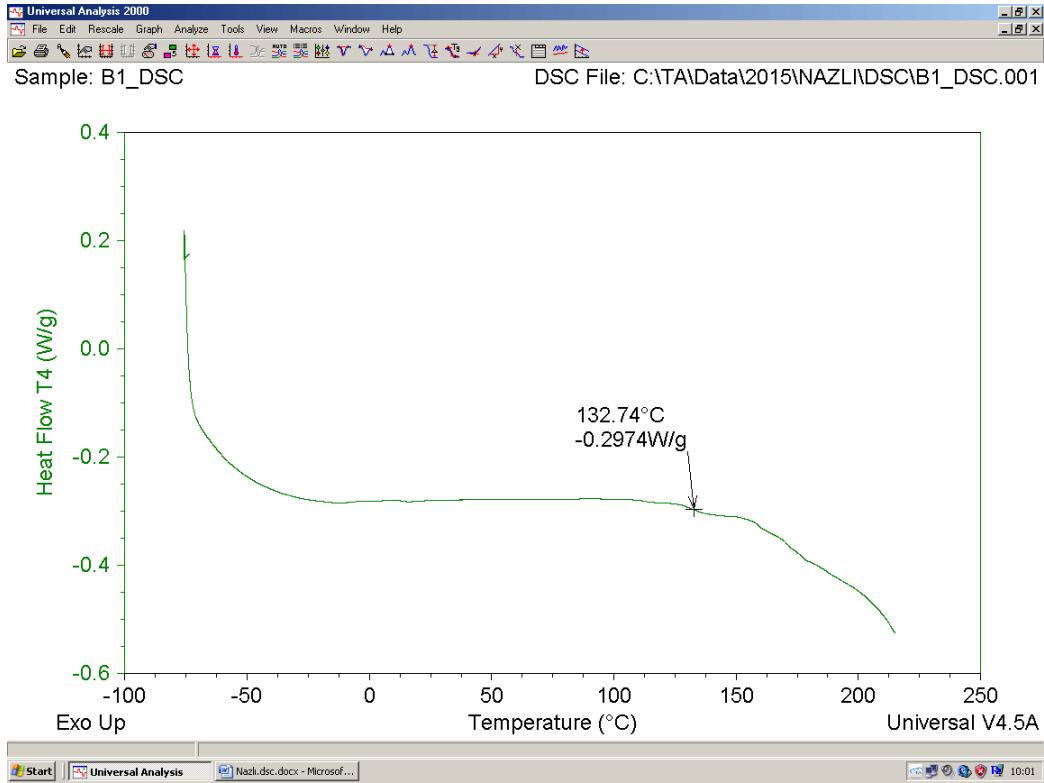


Şekil E.9 : B_5 kodlu numunenin zamana göre nem tutma performansı

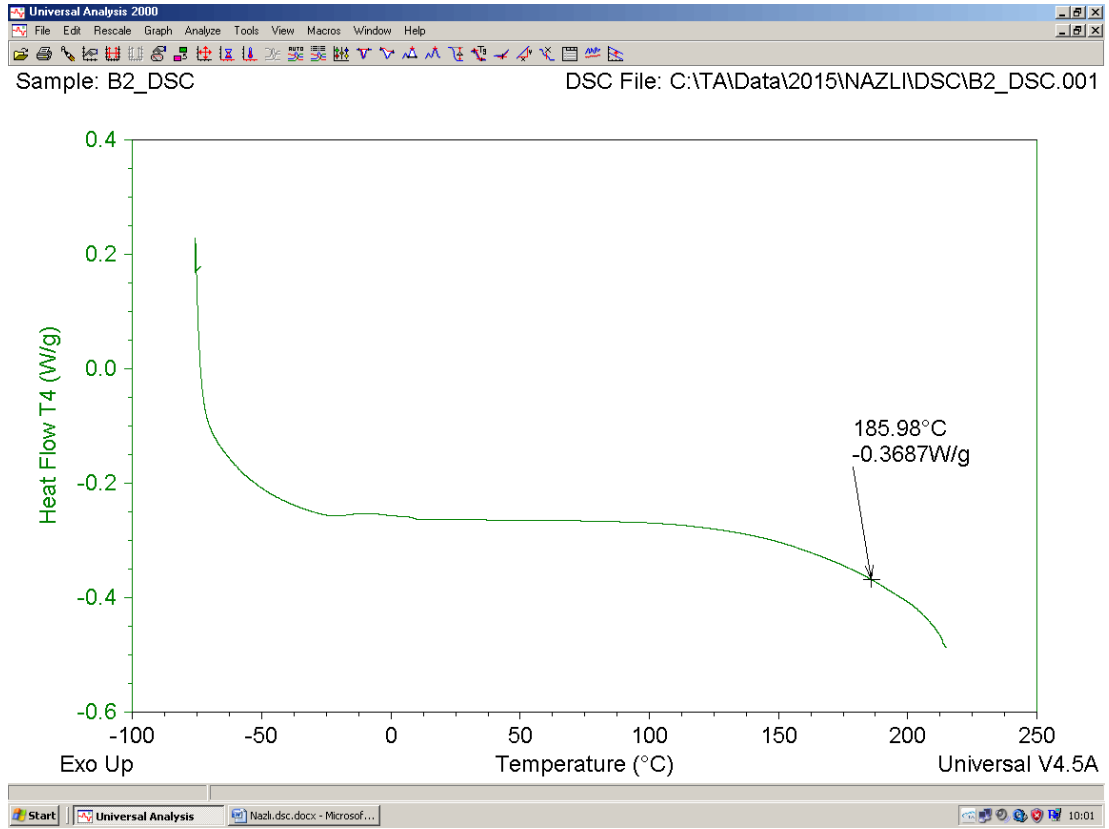
EK E: DSC Termogramları



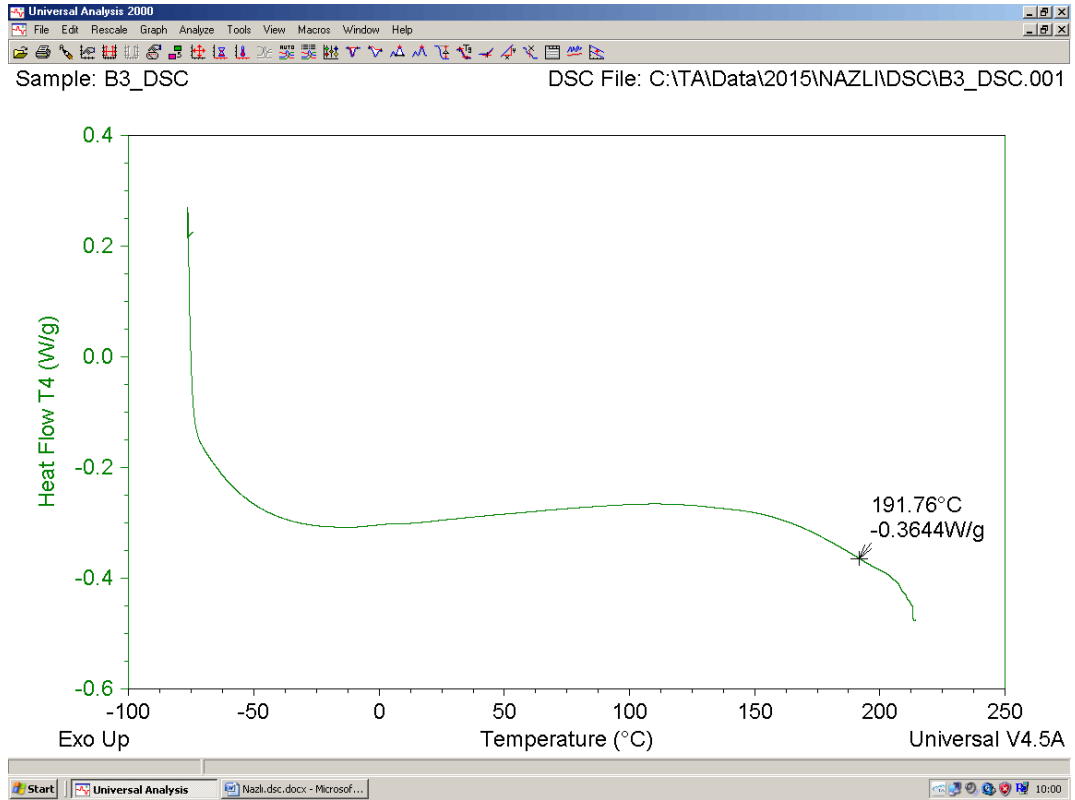
Şekil E.1 : BDDA ile elde edilen SAP'lerin DSC termogramları



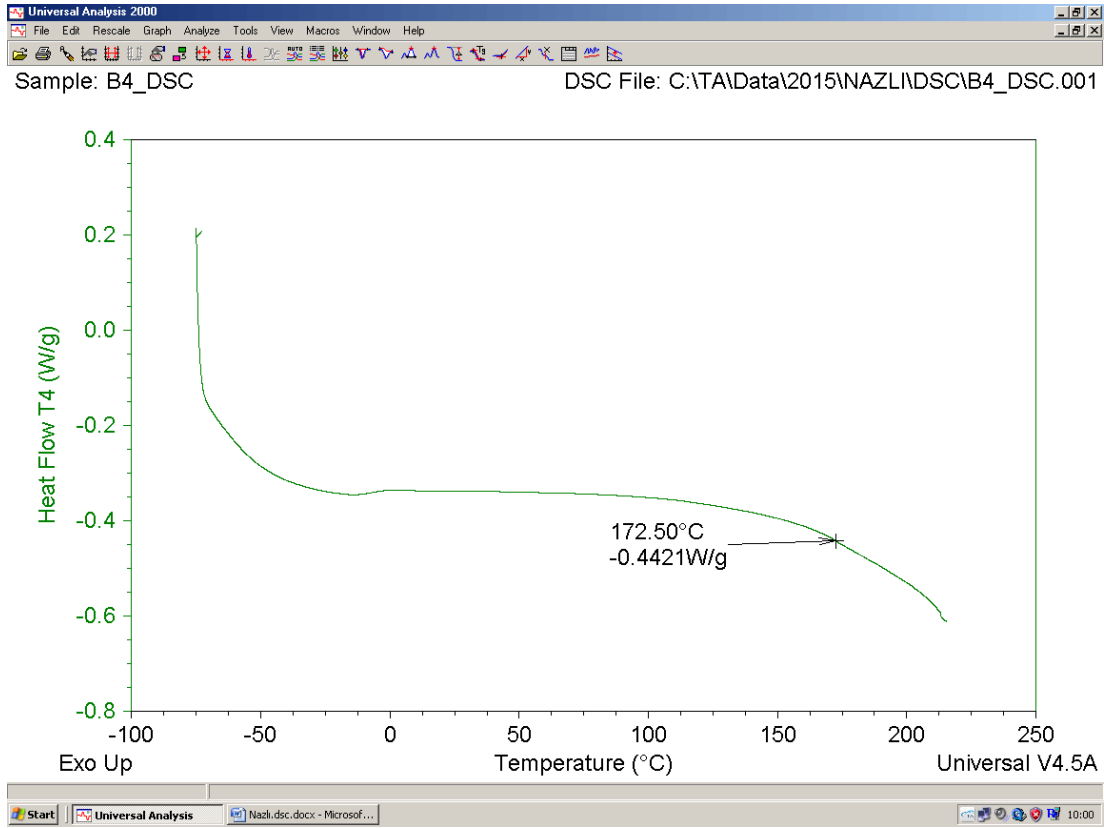
Şekil E.2 : B_1 kodlu numunenin DSC termogramı



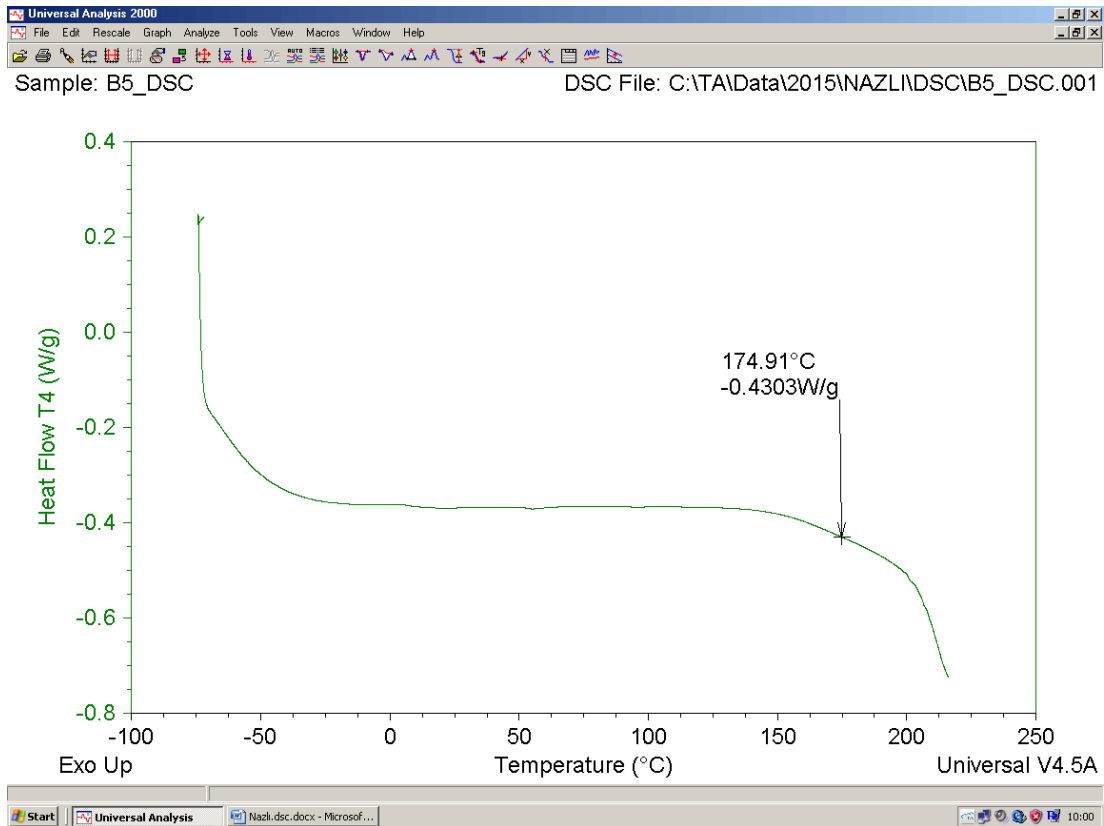
Şekil E.3 : B_2 kodlu numunenin DSC termogramı



Şekil E.4 : B_3 kodlu numunenin DSC termogramı



Şekil E.5 : B_4 kodlu numunenin DSC termogramı



Şekil E.6 : B_5 kodlu numunenin DSC termogramı

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Nazlı SEZEK

Doğum Yeri ve Tarihi : Balıkesir / 28 Kasım 1989

E-Posta : nazlisezek@gmail.com

- **Lisans:** 2013, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans:** 2015, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Mesleki Deneyim:** ARÇELİK A.Ş. Merkez Ar-Ge , Ar-Ge Mühendisi
(2013- halen)