

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
PICKERING EMÜLSİYON YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hatice Hande MERT

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

EKİM 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
PICKERING EMÜLSİYON YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Hatice Hande MERT
(155307001)**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN

EKİM 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155307001 numaralı Doktora Öğrencisi **Hatice Hande MERT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN PICKERING EMÜLSİYON YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

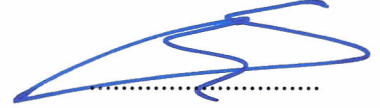
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



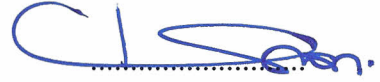
Eş Danışman : **Yrd. Doç. Dr. Hikmet OKKAY**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Nihan NUGAY
Boğaziçi Üniversitesi



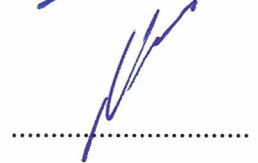
Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Teslim Tarihi : 05 Eylül 2016
Savunma Tarihi : 10 Ekim 2016





Canım Aileme,



ÖNSÖZ

Benim için oldukça zorlu geçen doktora eğitimi sürecinde, hiçbir zaman yardım ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, bilimsel yönden yetişmeme büyük katkı sağlayan ve en önemlisi en başından beri bana inanan, güvenen ve her zaman yanımda olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Sinan ŞEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Katkılarından ötürü eş danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Hikmet OKKAY'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca 2211-A Genel Yurtiçi Doktora Burs Programı kapsamında bana destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora tez çalışmasını destekleyen, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (BAP Proje No:2015/D061) teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının ortaya çıkmasında hem tecrübeleriyle hem de sunduğu laboratuvar imkanıyla büyük katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Nihan NUGAY'a,

Doktora eğitimim boyunca beni destekleyen ve yol gösteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Cahit ENSARİ'ye,

Her daim desteğinden ötürü değerli hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a,

Yardımlarından ötürü sayın Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU'na,

Tez çalışmam boyunca bana göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından ötürü Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi uzmanlarından sayın Dr. Bilge GEDİK ULUOCAK'a,

Yardımlarından ve desteklerinden ötürü sevgili arkadaşlarım Uzman Dr. Nurcan KARACA, Araş. Gör. Emre TEKAY, Serap APAYDIN, Araş. Gör. Fatma Nur PARIN ve Elif YÜCE'ye,

Çalışmalarım boyunca her zaman destek ve yardımlarını gördüğüm sevgili kardeşlerim Doç. Dr. E. Hilal MERT'e ve Doç. Dr. Hale OCAK'a,

Öğrenim hayatım boyunca bana verdikleri her türlü maddi-manevi destek, sabır ve anlayış için CANIM AİLEME,

Son olarak, her daim yanımda olan, varlığıyla huzur bulduğum sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT'e bu zorlu süreçte verdiği cesaret ve umut, göstermiş olduğu sabır ve anlayış için sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ekim 2016

Hatice Hande Mert
(Kimya Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Pickering Emülsiyonlar	5
2.1.1 Pickering emülsiyonların fiziksel kimyası	7
2.1.2 Stabilizasyon için kullanılan partiküller	7
2.1.3 Partiküllerle emülsiyonların stabilizasyonu	9
2.2 Emülsiyon Kalıplama Yöntemiyle Hazırlanan Gözenekli Polimerler	12
2.2.1 Yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE) stabilizasyonu	14
2.3 Nanokompozit ve Hibrit Gözenekli Polimerler	16
2.4 PoliHIPE'nin Uygulama Alanları	17
2.5 Literatürde Yapılan Çalışmalar	17
2.5.1 Sürfaktan ile kararlı hale getirilen emülsiyonları içeren çalışmalar.....	18
2.5.2 Partiküllerle kararlı hale getirilen emülsiyonları içeren çalışmalar	19
2.5.3 Sürfaktan içeren ve partiküllerle kararlı hale getirilen emülsiyonları içeren çalışmalar	31
2.5.4 Gözenekli polimerlerin adsorpsiyon amaçlı kullanımı ile ilgili çalışmalar	33
2.5.5 MMT ve HL dolguları ve dolguların modifikasyonunu içeren çalışmalar	36
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	39
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
3.2 Farklı Geometrideki Dolguların Modifikasyonu.....	39
3.2.1 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin modifikasyonu	40
3.2.1.1 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin spirulina (Sp) ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu.....	40
3.2.1.2 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin spirulina (Sp) ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu	40
3.2.1.3 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin CTAB ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu.....	41
3.2.1.4 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin CTAB ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu	41
3.2.2 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun modifikasyonu	41

3.2.2.1 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun spirulina (Sp) ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu.....	41
3.2.2.2 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun spirulina (Sp) ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu	41
3.2.2.3 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun CTAB ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu.....	42
3.2.2.4 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun CTAB ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu.....	42
3.3 Modifiye Edilmiş Dolguların Karakterizasyonu	42
3.4 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerin Hazırlanması.....	43
3.5 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerin Karakterizasyonu	43
3.5.1 Morfolojik özellikler	43
3.5.2 Isıl özellikler.....	44
3.6 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerin Boyar Madde Adsorplama Kapasitelerinin Belirlenmesi	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
4.1 Montmorillonit Dolgusunun Spirulina ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler.....	47
4.1.1 Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgularının karakterizasyonu	47
4.1.1.1 SP-SOL-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri.....	48
4.1.1.2 SP-XP-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri	49
4.1.2 Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler	53
4.1.3 Sp ile modifiye edilmiş MMT dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu.....	55
4.1.3.1 Sp-SOL-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu.....	56
4.1.3.2 Sp-XP-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu.....	61
4.1.3.3 Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısıl özelliklerinin incelenmesi.....	65
4.1.3.4 Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi	73
4.2 Montmorillonit Dolgusunun CTAB ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler.....	79
4.2.1 CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgularının karakterizasyonu.....	79
4.2.1.1 CTAB-SOL-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri.....	79
4.2.1.2 CTAB-XP-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri	81
4.2.2 CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler	84
4.2.3 CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu.....	85
4.2.3.1 CTAB-SOL-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	85
4.2.3.2 CTAB-XP-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	91
4.2.3.3 CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısıl özelliklerinin incelenmesi	97

4.2.3.4 CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi.....	101
4.3 Halloysit Dolgusunun Spirulina ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler	104
4.3.1 Sp ile modifiye edilmiş HL dolgularının karakterizasyonu	104
4.3.1.1 Sp-SOL-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri	105
4.3.1.2 Sp-XP-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri	107
4.3.2 Sp ile modifiye edilmiş HL dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler	110
4.3.3 Sp ile modifiye edilmiş HL dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	112
4.3.3.1 Sp-SOL-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	112
4.3.3.2 Sp-XP-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	117
4.3.3.3 Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısı özelliklerinin incelenmesi.....	121
4.3.3.4 Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi.....	125
4.4 Halloysit Dolgusunun CTAB ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler	128
4.4.1 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgularının karakterizasyonu.....	128
4.4.1.1 CTAB-SOL-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri.....	128
4.4.1.2 CTAB-XP-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri	130
4.4.2 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler	134
4.4.3 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	135
4.4.3.1 CTAB-SOL-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu.....	136
4.4.3.2 CTAB-XP-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu	141
4.4.3.3 CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısı özelliklerinin incelenmesi.....	147
4.4.3.4 CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi.....	151
5. SONUÇLAR	155
KAYNAKLAR	161
EKLER.....	169
ÖZGEÇMİŞ.....	173



KISALTMALAR

AIBN	: 2,2'-Azobisisobütironitril
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür (Cetyl trimethyl ammonium bromide)
C-XP	: Kriyoskopik Genişleme (Cryoscopic-Expansion)
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DVB	: Divinilbenzen
HIPE	: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)
HL	: Halloisit
MMT	: Montmorillonit
NB	: Nil Mavisi (Nile Blue)
O/W	: Su-içinde-yağ (Oil-in-water)
PoliHIPE	: Poli(Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) (Poly(High Internal Phase Emulsion))
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sp	: Spirulina
St	: Stiren
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyon
W/O	: Yağ-içinde-su (Water-in-Oil)



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Modifikasyon işlemi gerçekleştirilen dolgular.	40
Çizelge 4.1 : Saf NaMMT ve solüsyon yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş killerin XRD analizi.	49
Çizelge 4.2 : Saf NaMMT ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş killerin XRD analizi.	51
Çizelge 4.3 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.	54
Çizelge 4.4 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.	54
Çizelge 4.5 : Saf poliHIPE ve SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.	61
Çizelge 4.6 : SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.	65
Çizelge 4.7 : Saf haldeki poliHIPE matriks ve Sp-MMT içeren gözenekli kompozitlerinin DSC ve TGA sonuçları.	66
Çizelge 4.8 : Saf NaMMT ve solüsyon yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş killerin XRD analizi.	80
Çizelge 4.9 : Saf NaMMT ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş killerin XRD analizi.	82
Çizelge 4.10 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.	84
Çizelge 4.11 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.	85
Çizelge 4.12 : CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.	90
Çizelge 4.13 : CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.	96
Çizelge 4.14 : Saf haldeki poliHIPE matriks ve CTAB-MMT dolgusunu içeren gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.	101
Çizelge 4.15 : Saf HL ve solüsyon yöntemiyle spirulina immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.	107
Çizelge 4.16 : Saf HL ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.	109
Çizelge 4.17 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.	111

Çizelge 4.18 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.....	111
Çizelge 4.19 : Sp-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.....	117
Çizelge 4.20 : Sp-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.....	121
Çizelge 4.21 : Saf poliHIPE ve Sp-HL dolgulu gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.....	125
Çizelge 4.22 : Saf HL ve solüsyon yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.....	130
Çizelge 4.23 : Saf HL ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.....	132
Çizelge 4.24 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.....	134
Çizelge 4.25 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.....	134
Çizelge 4.26 : CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.....	140
Çizelge 4.27 : CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.....	147
Çizelge 4.28 : Saf haldeki poliHIPE matriks ve CTAB-HL dolgusunu içeren gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.....	150

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Temas açısı ve emülsiyon tipleri [15].	8
Şekil 2.2 : Yüksek iç fazlı emülsiyonlardan gözenekli polimer hazırlanması.....	12
Şekil 2.3 : Organik-inorganik poliHIPE nanokompozit yapılar [9].	17
Şekil 2.4 : MMT dolgusunun yapısı [62].	36
Şekil 2.5 : HL nanotüp dolgusunun yapısı [67]......	37
Şekil 3.1 : Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) modifikasyon ajanının kimyasal yapısı.....	40
Şekil 4.1 : Saf NaMMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.2 : Spirulinanın farklı magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.3 : Sp-SOL-MMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	48
Şekil 4.4 : NaMMT ve Sp-SOL-MMT killerinin XRD grafikleri.	49
Şekil 4.5 : Sp-XP-MMT kilinin (a) düşük ve (b ve c) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.6 : NaMMT ve Sp-XP-MMT killerinin XRD grafikleri.	51
Şekil 4.7 : NaMMT, Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT'e ait TGA termogramları.	52
Şekil 4.8 : NaMMT, Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT'e ait türevsel TGA eğrileri..	52
Şekil 4.9 : (a) dolgu içermeyen, %5 surfaktan katkı emülsiyondan hazırlanan gözenekli polimer, (b) dolgu içermeyen %3 surfaktan katkı yüksek iç fazlı emülsiyon ve (c) dolgu içermeyen %2 surfaktan katkı yüksek iç fazlı emülsiyon.	55
Şekil 4.10 : %5 surfaktan konsantrasyonu kullanılarak elde edilen ve dolgu içermeyen saf poliHIPE'nin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	56
Şekil 4.11 : Farklı yüzdelerde Sp-SOL-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	58
Şekil 4.12 : %5 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	59
Şekil 4.13 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,75 (b) %1,00 SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	60
Şekil 4.14 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	60
Şekil 4.15 : Farklı yüzdelerde Sp-XP-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	63
Şekil 4.16 : %5 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	63
Şekil 4.17 : %3 sabit surfaktan oranında %0,75 SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerin SEM görüntüsü.	64

Şekil 4.18 : %2 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	64
Şekil 4.19 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	68
Şekil 4.20 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	70
Şekil 4.21 : %2 sabit surfaktan oranında (a) %0,50 Sp-SOL-MMT, (b) %0,75 Sp-SOL-MMT, (c) %0,50 Sp-XP-MMT ve (d) %0,75 Sp-XP-MMT dolgularını içeren gözenekli kompozit malzemelerin SEM görüntüleri. .	71
Şekil 4.22 : (a) % 5 surfaktan oranına sahip saf poliHIPE, %2 surfaktan oranında (b) %0,25 Sp-SOL-MMT ve (c) %0,25 Sp-XP-MMT dolgularını içeren gözenekli kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.	72
Şekil 4.23 : Nile Blue (NB) boyar maddesinin kimyasal yapısı.	73
Şekil 4.24 : Sp-SOL-MMT dolgusunu farklı yüzdelerde içeren kompozit malzemelerin (a) NB boyar madde adsorpsiyonu öncesi görüntüleri, (b) NB boyar madde adsorpsiyonu sonrası görüntüleri, (c) NB boyar madde çözeltisinin ($1.10^{-5}M$) adsorpsiyon öncesi ve farklı yüzdelerde dolgu içeren kompozit malzemelerle adsorpsiyonu sonrası görüntüsü.	74
Şekil 4.25 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.	78
Şekil 4.26 : CTAB-SOL-MMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	79
Şekil 4.27 : NaMMT ve CTAB-SOL-MMT killerinin XRD grafikleri.	80
Şekil 4.28 : CTAB-XP-MMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	81
Şekil 4.29 : NaMMT ve CTAB-XP-MMT killerinin XRD grafikleri.	82
Şekil 4.30 : NaMMT, CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT'e ait TGA termogramları.	83
Şekil 4.31 : NaMMT, CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT'e ait türevsel TGA eğrileri.	83
Şekil 4.32 : Farklı yüzdelerde CTAB-SOL-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	87
Şekil 4.33 : %3 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	88
Şekil 4.34 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	89
Şekil 4.35 : %1 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	90
Şekil 4.36 : Farklı yüzdelerde CTAB-XP-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	93
Şekil 4.37 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	94

Şekil 4.38 : %2 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerin SEM görüntüsü. .	95
Şekil 4.39 : %1 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75(d) %1,00 CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	96
Şekil 4.40 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	98
Şekil 4.41 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	100
Şekil 4.42 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.	103
Şekil 4.43 : Saf HL nanodolgunun (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	105
Şekil 4.44 : Sp-SOL-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b ve c) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	105
Şekil 4.45 : HL ve Sp-SOL-HL nanotüplerin XRD grafikleri.	106
Şekil 4.46 : Sp-XP-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	108
Şekil 4.47 : HL ve Sp-XP-HL nanotüplerin XRD grafikleri.	108
Şekil 4.48 : HL, Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL'e ait TGA termogramları.	109
Şekil 4.49 : HL, Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL'e ait türevsel TGA eğriler.	110
Şekil 4.50 : Farklı yüzdelerde Sp-SOL-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	114
Şekil 4.51 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 (d) %1,00 Sp-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü. ...	115
Şekil 4.52 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 Sp-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	116
Şekil 4.53 : Farklı yüzdelerde Sp-XP-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	119
Şekil 4.54 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 (d) %1,00 Sp-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	119
Şekil 4.55 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,50 (b)%0,75 (c)%1,00 Sp-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	120
Şekil 4.56 : Sp-SOL-HL (a) ve Sp-XP-HL (b) nanotüplerinin SEM görüntülerinin karşılaştırılması.	120
Şekil 4.57 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	123
Şekil 4.58 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	124
Şekil 4.59 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.	127

Şekil 4.60 : CTAB-SOL-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	129
Şekil 4.61 : HL ve CTAB-SOL-HL nanotüplerin XRD grafikleri.	130
Şekil 4.62 : CTAB-XP-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	131
Şekil 4.63 : HL ve CTAB-XP-HL nanotüplerin XRD grafikleri.	132
Şekil 4.64 : HL, CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL'e ait TGA termogramları.....	133
Şekil 4.65 : HL, CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL'e ait türevsel TGA eğriler....	133
Şekil 4.66 : Farklı yüzdelerde CTAB-SOL-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	137
Şekil 4.67 : %3 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	138
Şekil 4.68 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	139
Şekil 4.69 : %1 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	140
Şekil 4.70 : Farklı yüzdelerde CTAB-XP-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.	143
Şekil 4.71 : %3 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	144
Şekil 4.72 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	145
Şekil 4.73 : %1 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.	146
Şekil 4.74 : %2 sabit surfaktan ve %0.75 (a)CTAB-SOL-HL , (b) CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerler kompozitlerin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüsü.	146
Şekil 4.75 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	148
Şekil 4.76 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.	149
Şekil 4.77 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.	152
Şekil A.1 : Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolgularını içeren poliHIPE'lerin DSC eğrileri.	170
Şekil A.2 : Sp-SOL-HL dolgusunu içeren poliHIPE'lerin DSC eğrileri.	171

POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN PICKERING EMÜLSİYON YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, gözenekli kompozitlerin hazırlanması amacıyla farklı geometrilere sahip nano boyuttaki montmorillonit (MMT) ve halloysit (HL) dolguları, yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE) stabilizasyonuna katkı sağlayan katı nanopartiküller olarak kullanılmışlardır. Bu yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE'ler) sürekli fazının polimerizasyonu ile ise poliHIPE'ler elde edilmiştir. Bu amaçla, seçilen nanopartiküllerin yüzeyine, sahip oldukları hidrofilik-hidrofobik özelliklerini değiştirmek ve bu sayede emülsiyon damlacıklarına ait yağ-su arayüzeyinde tutulmalarını sağlamak amacıyla kriyoskopik genişleme ve çözeltide fiziksel adsorpsiyon teknikleriyle, uygun fonksiyonel gruplar içeren ajanların (spirulina mikroyosunu ve setiltrimetilamonyumbromür) immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye edilmiş dolgular, hazırlanan su/yağ türündeki HIPE'lerin kararlılığının sağlanmasında yardımcı olarak kullanılmıştır. Bu emülsiyonların polimerizasyonu ile poliHIPE kompozit malzemelerin eldesinde etkin olan farklı parametreler değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen farklı dolgulara sahip gözenekli organik-inorganik hibrit malzemelerin morfolojik özellikleri, ısıl özellikleri ve katyonik bir boyar madde olan Nil Mavisi'nin (NB) sudan uzaklaştırılmasındaki etkinliği incelenmiştir. Modifiye edilmiş dolgularla hazırlanan gözenekli nanokompozitlerin hem ısıl hem de adsorpsiyon özelliği açısından saf poliHIPE malzemeye göre sağladığı kazanımlar kıyaslanarak ortaya konulmuştur.

Gözenekli polimerlerin eldesi için yapılan seri halde deneylerde modifiye dolgu yüzdesi ve surfaktan konsantrasyonunun HIPE kararlılığına olan etkisi araştırılmıştır. Herhangi bir modifiye dolgu içermeyen saf HIPE'nin kararlılığı için gerekli minimum surfaktan konsantrasyonu %5 (hac.) olarak bulunmuştur. Buna karşın, modifiye edilmiş MMT ve HL dolguların %0,25-1,00 (ağır.) gibi oldukça düşük miktarlarda kullanıldığı HIPE'lerde kararlılığın sağlanması için gerekli yüzey aktif madde ihtiyacı, %5'in altına düşmüştür. Sp ile modifiye edilmiş MMT dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %2 olurken, CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgularında bu değer %1 olmuştur. Diğer yandan, HL dolgusunun Sp ile modifikasyonu ile elde edilen modifiye nanotüplerin stabilize edici katı partiküller olarak kullanılmasıyla gerekli surfaktan ihtiyacı %2'ye düşürülmüştür. HL dolgusuna CTAB immobilizasyonu sonucu elde edilen modifiye nanotüplerin kullanımıyla ise surfaktan ihtiyacı yalnızca %1 olmuştur.

Modifiye edilen MMT ve HL dolgularını içeren malzemelerin boyar madde adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, tüm gözenekli kompozitlerin, saf poliHIPE malzemenin sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi üzerinde performans sergiledikleri görülmüştür. Elde edilen kompozitler içinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesini saf poliHIPE'ye kıyasla %578 ve %589 daha fazla boyar madde

adsorplayan sırasıyla 0,50Sp-XP-MMT kompoziti ve 0,75CTAB-XP-MMT kompoziti sergilemiştir.

Modifiye edilmiş MMT ve HL dolguları içeren gözenekli kompozitlerin ısı performanslarında da saf poliHIPE'ye kıyasla, yüksek camsı geçiş sıcaklığının eşlik ettiği belirgin iyileşmeler gözlenmiştir.

Ayrıca, gözenekli kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan farklı geometrilerdeki dolguların emülsiyon kararlılığını sağlamaya yardımcı olma dışında, elde edilen malzemelerin hem ısı performansında bir iyileşme sağlaması, hem de seçilen boyar maddenin sudan adsorplanmasında etkin rol üstlenmesi, günümüzde boyar madde içerikli atık suların yarattığı çevresel sorunlar ve canlı hayatına verdiği geri döndürülemez zararlar düşünüldüğünde, mühendislik ve çevre açısından getireceği olası kazanımlar bakımından büyük önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: poliHIPE kompozit, spirulina biyosorbent, halloysit nanotüp, montmorillonit, boyar madde adsorpsiyonu, ısı özellikler.



PREPARATION OF POLYSTYRENE BASED POROUS NANOCOMPOSITE MATERIALS VIA PICKERING EMULSION METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR ADSORPTION PROPERTIES

SUMMARY

In this study, nano-sized montmorillonite (MMT) and halloysite (HL) fillers, which have different geometries, were used as solid particles to contribute to stabilization of high internal phase emulsions (HIPEs) for preparation of porous composites. PolyHIPEs were obtained by polymerization of continuous phase of HIPEs. For this purpose, immobilization of suitable agents, which have functional groups (Spirulina microalgae and cetyl trimethyl ammonium bromide) onto the selected nanoparticles' surfaces, was performed by using physical adsorption and cryoscopic expansion methods. This provides changes in hydrophobic-hydrophilic properties of nanoparticles and adsorption onto interface of water/oil emulsion droplets. The resulted modified fillers were used as a quasi-costabilizer for providing stabilization of prepared water/oil type HIPEs. Different parameters which are effective in preparation and properties of polyHIPE composite materials were evaluated. Moreover; morphological, thermal and dye (Nile blue) adsorption properties of porous organic-inorganic hybrid materials were investigated. The advantages of porous nanocomposites prepared with modified fillers over neat polyHIPE were discussed in terms of their thermal and adsorption performances.

The effects of the modified filler percentage and surfactant concentration on the HIPE stability were also investigated. The minimum amount of surfactant needed for stability of neat HIPE in the absence of modified fillers was found to be 5 vol%. On the other hand, by usage of the modified MMT and HL fillers in the range of 0.25-1.00 wt%, the necessary amount of surfactant for stabilization of HIPEs was reduced to below 5 vol%. The minimum surfactant amount for the stability was found to be 2% for the emulsions consisting Sp modified MMT filler, whereas this value was further decreased to 1% for the emulsions having CTAB modified MMT filler. However, the required surfactant amount was reduced to 2% by usage of Sp-modified nanotubes acting as stabilizer like particles. On the other hand, for the CTAB modified nanotube containing HIPEs, only 1 % of surfactant was found to be enough for their stabilization.

When the adsorption performances of neat polyHIPE and its composites including MMT and HL fillers were compared, it was observed that all porous composites exhibited higher adsorption performances than neat polyHIPE material. Among the composites, 0.50Sp-XP-MMT and 0.75CTAB-XP-MMT exhibited about 578% and 589% higher adsorption capacities, respectively than neat polyHIPE.

Moreover, the improvements in glass transition temperatures were achieved for porous composites including modified MMT and HL fillers.

Finally, the fillers used in the preparation of the porous composites were found to not only behave as a quasi-stabilizer, but also provide improvement in thermal and adsorption properties. If the toxic effect of dye-containing waste-waters for organisms are taken into consideration in nowadays, the improvement obtained in dye adsorption can be accepted as an advantage of the porous composites for the environment.

Keywords: polyHIPE composite, spirulina biosorbent, halloysite nanotube, montmorillonite, dye adsorption, thermal properties.



1. GİRİŞ

Hızla artan nüfusun ve endüstriyel faaliyetlerin yarattığı çevresel sorunların küresel boyutlara ulaşması, son yıllarda kağıt, deri, tekstil ve plastik endüstrilerindeki faaliyetler sonucunda ortaya çıkan ve sudaki canlılar için toksik etki potansiyeline sahip olan atık sulardaki boyar maddelerin giderilmesine yönelik çalışmaların önemini daha da arttırmıştır. Endüstriyel atık sulardaki boyar madde miktarının kabul edilebilir limitlerin üzerinde olması ve kontrolsüz olarak bu suların doğaya bırakılması, toprak ve su için büyük tehdit oluşturmaktadır. Bu kimyasallar bitki ve hayvanlar yoluyla alınarak besin zincirine dahil olmakta, yarattığı toksik etkiyle canlılarda farklı olumsuz etkilere yol açmaktadır. Dolayısıyla atık sulardaki bu maddelerin miktarının makul seviyeye çekilmesi özellikle endüstride kimya mühendisleri için oldukça önemli bir konudur.

Boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında çok farklı teknikler (adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, oksidasyon vb.) uygulanmaktadır. Adsorpsiyon bu yöntemler arasında büyük öneme sahiptir. Adsorpsiyon yönteminde çeşitli doğal ve yapay adsorban maddeler kullanılarak boyar maddenin sudan çekilmesi söz konusudur. Atık suların arıtılmasında çok çeşitli adsorban malzemeler kullanılmaktadır. En çok bilinen adsorbanlar aktif silika, aktif karbon ve makrogözenekli reçinelerdir. Bunların dışında bazı doğal kabuklar (kayısı çekirdeği kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu vb.), tarımsal atıklar, zeolitler, metal oksitler, çeşitli killer, mavi-yeşil su yosunları, bataklık kömürü, çeşitli bitkiler, uçucu kül de adsorpsiyon amaçlı kullanılmaktadır [1,3]. Adsorban olarak kullanılan katının yüzey alanı, gözenek büyüklüğü ve gözeneklerin dağılımı adsorpsiyon özelliğinde büyük rol oynamaktadır.

Yüksek derecede gözenekli, açık hücreli polimer köpükler, düşük yoğunluklu ve iç bağlantılı yapısı nedeniyle geniş uygulama alanı bulan malzemelerdir. Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE), poliHIPE denilen polimer köpüklerin hazırlanmasında etkin bir yol sunmaktadır. HIPE'ler, iç faz oranı emülsiyon hacminin en az %74'ünü oluşturan konsantre emülsiyonlar olarak

tanımlanırlar. Geleneksel poliHIPE'ler, monomerler ve çapraz bağlayıcılardan meydana gelen organik sürekli yağ fazı içinde su fazından (water-in-oil, w/o) oluşan HIPE'lerin polimerizasyonu ile oluşturulurlar. Sürekli faz, emülsiyondaki az miktarda olan fazdır ve iyonik olmayan surfaktanlar sayesinde birleşmeye karşı stabilize edilirler [4]. PoliHIPE'ler, yüksek gözeneklilik ve düşük köpük yoğunluğu gibi istenen özelliklere sahip olduklarından birçok mühendislik uygulamaları için cazip malzemelerdir. Açık hücreli polimer köpükler, doku mühendisliğinde destek olarak, katı hal kimyasında destek malzemesi olarak, ağır metal giderimi ve kromatografide monolit olarak kullanılabilirken, kapalı hücreli polimer köpükler çatı zemin kaplamasında ara malzeme olarak ya da ısı yalıtkan malzeme olarak kullanılmaktadır [4].

Ancak kısmen zayıf mekanik özellikleri endüstriyel uygulamalarını kısıtlamaktadır. En bilinen poliHIPE'ler, düşük kesme direnci ve kırılma özelliğine neden olan stiren/divinilbenzen formülasyonuna dayanmaktadır. Ancak daha esnek monomer ve çapraz bağlayıcıların kullanımı bu olumsuzluğu azaltmaktadır [4].

Sürekli bir organik faz ile sulu bir iç fazdan oluşturulan emülsiyonlardan hazırlanan poliHIPE'ler, yüksek miktardaki surfaktanlarla stabilize edilirler. Pickering emülsiyonlar olarak bilinen partikül stabilize emülsiyonlar [5-9] ise son zamanlarda oldukça ilgi çekicidir. Organik kalıpların eldesi için stabilizör olarak kullanılan katı partiküller, üstün mekanik dayanım, elektriksel/termal iletkenlik gibi ek özelliklerin kazandırıldığı kompozit malzemelerin üretimini sağlar. Surfaktanlarla stabilize edilen geleneksel emülsiyonlarla kıyaslandığında, Pickering emülsiyonlar pek çok avantaja sahiptir. Surfaktanla stabilize edilen emülsiyonların çoğunda kullanılan surfaktan konsantrasyonu %5-50 arasında değişir. Katı partiküllerle stabilize edilen Pickering emülsiyonlar ise, sıvı-sıvı arayüzeyinde tersinmez olarak katı partiküllerin yapışması nedeniyle son derece kararlıdır. Bu yüzden daha az miktarda katı partikül, emülsiyonların stabilizasyonu için yeterlidir. Ayrıca, Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler, katı partiküllerin surfaktanlara göre daha az toksik olmaları nedeniyle çok daha avantajlıdır. Bunun dışında makrogözenekli polimerlerin mekanik özellikleri, Pickering stabilizörü olarak kullanılan inorganik nanopartiküller sayesinde iyileşme göstermektedir. Ayrıca emülsiyon stabilize edici olarak kullanılan partiküller sahip oldukları bazı fonksiyonel özellikler sayesinde

elde edilen gözenekli polimerlere yeni özellikler (örneğin manyetik makrogözenekli polimerler vb.) kazandırabilmektedir [10].

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, farklı geometriye sahip dolgular (tabakasal silikat yapısındaki montmorillonit; MMT ve silika nanotüp yapısındaki halloysit; HL) içeren yeni polistiren esaslı gözenekli polimerlerin Pickering emülsiyon metoduyla eldesi ve elde edilecek organik-inorganik gözenekli hibrit malzemenin boyar madde giderilmesindeki potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sunulan tez çalışmasında, ilk olarak polistiren esaslı gözenekli polimerlerin eldesinde emülsiyon kararlılığını sağlamaya yardımcı olarak kullanılması amaçlanan nano boyuttaki MMT ve HL dolgular, farklı fonksiyonel gruplar içeren ajanlarla (spirulina mikroyosunu ve kuaterner amonyum tuzu) modifiye edilmiştir. Farklı modifiye edici ajanların, MMT ve HL dolgularına immobilizasyonunda konvansiyonel çözeltide fiziksel adsorpsiyon (çözeltide harmanlama yöntemi) tekniği ve ilk defa modifikasyon amaçlı önerilen, dolguların yüzeyinin boyutsal genişletilip yüzey alanının artmasını sağlayan “kriyoskopik genişleme (cryoscopic-expansion, C-XP)” tekniği [11] kullanılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Her iki teknikle hazırlanmış ve farklı ajanlarla modifiye edilmiş dolguların emülsiyon kararlılığını sağlamaya yardımcı olmanın dışında, elde edilen gözenekli kompozit malzemelerin ısıl özelliklerine ve boyar madde adsorplama davranışlarına olan etkileri de araştırılmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Pickering Emülsiyonlar

Emülsiyonların stabilitesi çoğunlukla organik ve sulu fazların karışabilme potansiyellerine ve damlacık içindeki fazın yüzey gerilimine bağlıdır. Bir emülsiyon damlacığının sıvı-sıvı arayüzeyine katı partiküllerin yapışması olayı ilk olarak 1900'lerde Ramsden ve Pickering tarafından gözlenmiş ve rapor edilmiştir [12,13]. Bu bilim adamları katı partiküllerin etkin olarak bir bariyer oluşturduğunu ve bu sayede emülsiyon damlacıklarının birleşmeye karşı stabil kaldığını bulmuşlardır. Pickering emülsiyonlarıyla ilgili ilk çalışma 1907 yılında S. U. Pickering tarafından yapılmış ve adını da bu bilim adamından almıştır. Bu çalışmada, yağ damlacıklarının yüzeyinde katı partiküllerin adsorplanmasıyla stabilize edilmiş su içinde yağ (o/w) emülsiyonları elde edilmiştir. Aslında bu çalışmadan dört sene önce Ramsden tarafından hava-su ara yüzeyinde katı partiküllerin adsorpsiyonu, bunun köpürmeye katkısı ve sıvıların yüzeyinde sert bir tabaka olarak adsorplanan katı partiküllerin geri kazanımı incelenmiştir. Ramsden, adsorpsiyonun yağ-su ara yüzeyinde yer aldığını öne sürmüştü ancak bunu deneysel olarak desteklememiştir. Ancak Pickering, yağ damlacık yüzeyinde katı partiküllerin adsorpsiyonuyla parafin yağının stabilize edildiği kararlı emülsiyonların oluşumunu çalışmasında göstermiştir ve bu açıdan katı partiküllerle emülsiyonların stabilize edildiği ilk örnektir.

Katı partiküllerin sıvı-sıvı arayüzeyine yerleşmesinin nedeni, iki karışmayan sıvı faz tarafından kısmi olarak ıslatılmalarıdır. Damlacık ara yüzeyine yapışan katı partiküller tarafından stabilize edilen bu emülsiyonlar "Pickering emülsiyonlar" olarak isimlendirilmiştir. Ramsden ve Pickering'in gözlemlerine göre, katı partiküllerle zırhlanmış emülsiyon damlacıkları birleşmeye karşı stabil durumdadırlar ve bu sayede katı partiküller arayüzeyden ayrılmayarak iki sıvı fazdan birinin diğerine girişine izin vermezler [7].

Pickering emülsiyonda, emülsiyon ortamında dağıtılmış sıvı damlacıkları geleneksel surfaktanlar yerine katı partiküllerle stabilize edilir. Stabilize edici katı partiküller iki birbiriyle karışmayan sıvının arayüzeyine yerleşmek suretiyle damlacıkların bir araya gelmesini ve destabilizasyonu önlerler. Katı partiküllerin iki karışmayan sıvı arasındaki dağılımı, damlacık stabilizasyonunun temel prensibini oluşturmaktadır. Pickering emülsiyonlar, katı partiküllerin yüzey gerilimine bağlı olarak su içinde-yağ (oil-in-water) ya da yağ içinde-su (water-in-oil) sistemleri olarak hazırlanabilir. Pickering emülsiyonlar ilk olarak tanımlandığı 1907'den günümüze kadar pek çok uygulamada kullanım alanı bulmuştur: yağ geri kazanımı, kozmetik malzemeler, atık su arıtımı vb. Son yıllarda ise kompleks mimariye sahip ileri malzemelerin üretimi açısından cazip hale gelmişlerdir. Pickering emülsiyonlar, surfaktanla stabilize edilen emülsiyonlardan pek çok açıdan daha kararlı olmasından dolayı kompleks mikro- ve nano- yapıların üretiminde kullanılması bakımından avantajlıdır [6]. Ayrıca bu emülsiyonlar, surfaktan ile stabilize edilen emülsiyonlara göre daha az köpük oluşumuna yol açarlar. Bu özelliklerinden dolayı mikrokapsüllerin hazırlanmasında da oldukça dikkat çekicidirler. Bunun dışında, Pickering emülsiyonlar, nanopartiküllerin polimer duvarı içine dahil edildiği organik/inorganik hibrit malzemelerin sentezinde de kullanılmaktadır [5].

Pickering emülsiyonlar, surfaktanlarla stabilize edilen klasik emülsiyonların temel özelliklerini içerirler ve bu nedenle pek çok emülsiyon uygulamalarında klasik emülsiyonların yerini alabilirler. Katı partiküllerle sağlanan stabilizasyon emülsiyonlara spesifik birtakım özelliklerde kazandırır. Katı partiküllerle sağlanan stabilitenin başlıca avantajı, damlacıkların birleşmesine karşı kazanılan yüksek dirençtir. Bu emülsiyonlar surfaktan içermeme özeliğinden dolayı, surfaktanın olumsuz etkisinin görüldüğü birçok alanda özellikle kozmetik ve ilaç uygulamalarında oldukça caziptir. Pickering emülsiyonlarda stabilize edici olarak kullanılan katı partiküller, zorunlu olarak emülsiyon damlacıklarından daha küçüktür. Nanometrik boyutlardaki katı partiküller (100 nm civarı) hem birkaç mikrometre çapındaki hem de büyük boyuttaki damlacıkların stabilizasyonuna imkan verirler. Mikron boyutundaki partiküller ise, birkaç milimetre çapındaki daha büyük damlacıkları stable etme özelliğine sahiptirler. Pickering emülsiyonların, birleşmeye karşı gösterdikleri yüksek stabilite sayesinde, milimetrik boyutlu damlacıkları içeren emülsiyonları stabilize etmeleri de klasik emülsiyonlara göre ek bir avantajdır [8].

Surfaktanlarla sağlanan stabilizasyonda olduğu gibi Pickering emülsiyonda damlacıkların stabilizasyonu katı partiküllerin emülsiyon damlacıkları yüzeyinde adsorpsiyonuyla gerçekleşir. Ancak adsorpsiyon mekanizması farklıdır ve katı partiküllerin amfifilik olmaları gerekli değildir. Katı partiküllerin yağ-su ara yüzeyinde kuvvetli olarak tutunmaları katı partiküllerin yüzeyinin su ve yağ ile kısmi ıslanmasına bağlıdır.

2.1.1 Pickering emülsiyonların fiziksel kimyası

Başarılı bir şekilde kararlı emülsiyonları hazırlanmak için başlıca iki kriterden söz etmek gerekir: emülsiyonlar herhangi bir destabilizasyon (koagülasyon, birleşme, Ostwald ripening) durumuna karşı uzun süre kararlı olmalıdır ve emülsifikasyon prosesi mümkün olmalıdır. Klasik emülsiyonlarda olduğu gibi, uygun formülasyon ve emülsifikasyon prosesinin seçimi büyük öneme sahiptir. Uzun süreli stabilitenin sağlanması formülasyona dayalı olsa da, damlacık boyutunun belirlenmesinde emülsifikasyon prosesinin kayma şiddeti de önemli bir parametredir [8].

2.1.2 Stabilizasyon için kullanılan partiküller

Stabilizasyonun sağlanmasında surfaktan yerine katı partiküllerin kullanıldığı emülsiyonlarda, yağ-su ara yüzeyinde adsorplanan koloidal partiküller stabilizör olarak görev yaparlar [14,15]. Yapılan çalışmalar katı partiküllerin suyla yaptığı temas açısının (θ), yağ-su ara yüzeyinde partikülün kararlı durumdaki pozisyonunu belirlediğini ortaya koymuştur. Buna göre, hidrofilik partiküller ($\theta < 90^\circ$) yağ/su (su-içinde-yağ) Pickering emülsiyonları oluşurken, hidrofobik partiküller ($\theta > 90^\circ$) su/yağ (yağ-içinde-su) Pickering emülsiyonlarını oluşturmaktadır (Şekil 2.1) [15]. Yüksek derecede hidrofilik partiküllerin sulu fazda ölçülen temas açısı daha küçüktür ve yağ/su emülsiyonlarını stabilize edebilirler. Buna karşın su /yağ emülsiyonlarını stabilize etmede daha yüksek temas açısına sahip olan yüksek derecede hidrofobik partiküller gereklidir [16].



Şekil 2.1 : Temas açısı ve emülsiyon tipleri [15].

Pickering emülsiyonlar için gerekli olan kısmi ıslanma şartını birçok organik veya inorganik partikül sağlamaktadır. Kalsiyum karbonat ve baryum sülfat, killer (montmorillonit ve laponit), karbon siyahı, lateks, manyetik partiküller, karbon nanotüpler, blok kopolimer miselleri, bakteriler gibi pek çok partikülün Pickering stabilizörü olarak etkin olduğu kanıtlanmıştır. Bunun dışında ek özellik kazandıran birtakım fonksiyonel partiküllerde bu amaçla kullanılmıştır. Örneğin, poli(n-isopropil akrilamid) partikülleri emülsiyonlara sıcaklık duyarlılığı kazandırırken, pH cevaplı partiküllerle de emülsiyonlara pH duyarlı özellik sağlanabilmektedir. Stabilize edici partikül olarak kullanılan silikada olduğu gibi bazı kullanılan inorganik partiküller oldukça hidrofilik yüzeye sahip olduklarından, su ve yağ ile gerekli kısmi ıslanmayı sağlamak için kısmi olarak hidrofobik kaplama gerektirirler [8].

Katı partiküller yüzeyleri modifiye edilerek daha hidrofobik hale getirilirler, böylelikle su ve yağ tarafından gerekli olan kısmi ıslanma sağlanmış olur. Bu modifikasyon organik moleküllerin kimyasal olarak graflanmasıyla ya da farklı tipte moleküllerin katı yüzeyinde adsorpsiyonuyla mümkündür. Ancak genelde kimyasal olarak graflama adsorpsiyona göre tercih edilir, çünkü kimyasal bağlarla katı yüzeyine bağlanma daha sıkı olmakta, buna karşın adsorpsiyonda ise, serbest moleküllerle ve yığın fazla dengede olan adsorplanan moleküller değişen denge şartlarında (seyreltme, yağ eklenmesi, pH'ın ya da iyonik gücün değişmesi vb.) desorpsiyona uğrayabilmektedir. Kimyasal graflama da ise bazı sınırlamalar vardır. Bu yöntemde katı yüzey üzerindeki yüzey gruplarıyla reaksiyon söz konusudur. Pek çok kimyasal reaksiyonun sulu ortamda gerçekleşmesinin uygun olmayışından dolayı, reaksiyon çoğunlukla toz halindeki kuru katı materyalin üzerinde ya da organik çözücü içeren süspansiyon ortamında gerçekleşir. Dolayısıyla, kimyasal bağın hidrolize karşı kararlı olması gerekmektedir [8].

Pickering emülsiyonda kullanılan en popüler partiküllerden biri silikadır (SiO_2). Silikanın yüzeyi organo-silanların aşılmasıyla modifiye edilerek, kolaylıkla hidrofobik hale getirilir. Diklorodimetilsilan ya da heksametildisilazan ile silikanın muamele edilmesi sonucu, hidrofobik dimetilsilil grupları silika yüzeyine bağlanır. Böylece silikanın hidrofobik karakteri ve su ve yağ ile ıslanma özelliği kontrol edilmiş olur. Çıplak yani hiçbir modifiye işlemi görmemiş silika partikülleri, silikanın tamamıyla su ile ıslanmasından dolayı genellikle bilinen yağların Pickering emülsiyonlarını stabilize etmede başarısızdır. Ancak polar yağların su içinde yağ (o/w) Pickering emülsiyonları çıplak silikayla hazırlanabilir. Polar yağ, polar kimyasal fonksiyonlar taşıyan, fakat uygulamada sudaki sınırlı çözünürlüğü nedeniyle iki faz oluşumu görülen organik sıvıyı ifade etmektedir [8].

2.1.3 Partiküllerle emülsiyonların stabilizasyonu

Emülsiyonların destabilizasyonu birbirini takip eden iki aşamadan oluşur: toplanma (coagulation) ve birleşme (coalescence). Katı partiküllerle damlacık yüzeyinin kaplanması, damlacıkların birleşmesini engeller. Katı partikülün adsorplanan kısmı, sıvı damlacık etrafında sert bir kaplama oluşturur. Oluşan bu mekaniksel bariyer sayesinde sıvı damlacıklarının birleşmesi önlenir. Partiküllerin oluşturduğu tabakanın mekaniksel dayanımı, damlacık yüzeyindeki katı partiküllerin toplanmalarından ileri gelir. Katı partiküllerin sert bir tabaka oluşturması için yağ-su ara yüzeyinde tutulmaları gerekir ki bu da çekim kuvvetleri etkisiyle olur. Sıvı-sıvı ara yüzeyinde adsorplanan katı partiküller için özellikle kılcal kuvvetler etkindir. Katı partiküller ayrıca damlacıkların toplanmasını da engellerler. İyonik emülgatörlerde olduğu gibi bir su-içinde-yağ (o/w) emülsiyon sistemindeki adsorplanan yüklü partiküller, yağ damlacıkları arasındaki elektrostatik itmeyi arttırmırlar. Böylelikle damlacıklar birbirinden uzak durur ve toplanma yani koagülasyon önlenmiş olur [8].

Pickering emülsiyonlarda az miktarda katı partikül kullanımı sadece küçük bir ara yüzeyin stabilize edilmesini sağlar ve dolayısıyla büyük damlacıkların oluşumuna neden olur. Damlacıkların birleşmesinin önlenmesi ara yüzey alanının tamamıyla katı partiküllerle kaplanmasıyla sağlanır. Pickering emülsiyonlarda yüksek miktarda katı kullanılması ise kararlı emülsiyonların oluşturulmasını sağlar. Ancak yine de iyi bir emulsifikasyon prosesi şarttır. Eğer emulsifikasyon prosesi katı partiküllerin

kaplayacağı kadar yeteri bir arayüzey alanı oluşturmazsa, katı partiküllerin sadece bir kısmı adsorplanır kalan kısmı ise dağıtılan fazda süspansiyon olarak asılı kalır [8].

Emülsiyonun tipi, katı partiküllerin ıslanabilirliği ile kontrol edilir. Suda çözünen hidrofilik emülgatörlerin (yüksek HLB değerine sahip), su-içinde-yağ (o/w) emülsiyon tipini oluşturması gibi hidrofilik katı partiküller de su-içinde-yağ (o/w) Pickering emülsiyonlarını oluştururlar. Su-içinde-yağ (o/w) emülsiyon tipi, sudaki temas açısı $\theta_w < 90^\circ$ olduğunda gerçekleşir. Bunun aksine yağ-içinde-su (w/o) emülsiyonları ise temas açısı $\theta_w > 90^\circ$ olduğunda sağlanır [8].

Su-içinde-yağ (o/w) emülsiyonlarının hazırlandığı sistemlerde kullanılan emülgatör genellikle %0,1-1 aralığında kullanılır. Bu miktar tüm yağ damlacıklarının tamamıyla kaplanması için gerekli emülgatör miktarından çok fazladır. Dolayısıyla sulu fazda her zaman emülgatör fazlalığı bulunur. Fazla gelen bu emülgatör konsantrasyonu damlacık yüzeyinde denge adsorpsiyonunun sağlanması için gereklidir. Buna karşın Pickering emülsiyonlarda kısmi ıslanma nedeniyle ara yüzeyin yüksek afinitesi katı partiküllerin tamamıyla adsorpsiyonuna imkan verir. Bu rejim esnasında sulu fazda fazla katı partikül yer almaz ve damlacık boyutu stabilize eden katı partiküllerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Ancak katı partiküllerin miktarının sulu fazda çok fazla olması durumunda toplanıp birikme eğilimi gösterirler ve emülsiyonun yoğunluğu arttırırlar [8].

Pickering emülsiyonların surfaktan temelli emülsiyonlara göre olan üstünlükleri birçok potansiyel uygulama alanı ortaya çıkarmaktadır. Bu emülsiyonlarda surfaktan olmaması surfaktanın birtakım olumsuz özelliklerinden (tahriş edici, toksik, hemolitik davranış) sakınmayı sağlamaktadır. Özellikle ilaç salınımı için uygulamalarda kullanılma imkanları vardır. Pickering emülsiyonda, emülsiyon damlacıklarının yoğun olarak katı partikülle kaplanması, ilaç moleküllerinin difüzyonu için bariyer görevi görmekte ve böylece Pickering emülsiyon damlacıkları enkapsülasyon sistemi gibi davranmaktadır. Surfaktan bazlı emülsiyonlardan farklı olarak Pickering emülsiyonlarda damlacık yüzeylerine kazandırılan spesifik özellikler hedeflenen dokuya ulaşmayı sağlamaktadır [8].

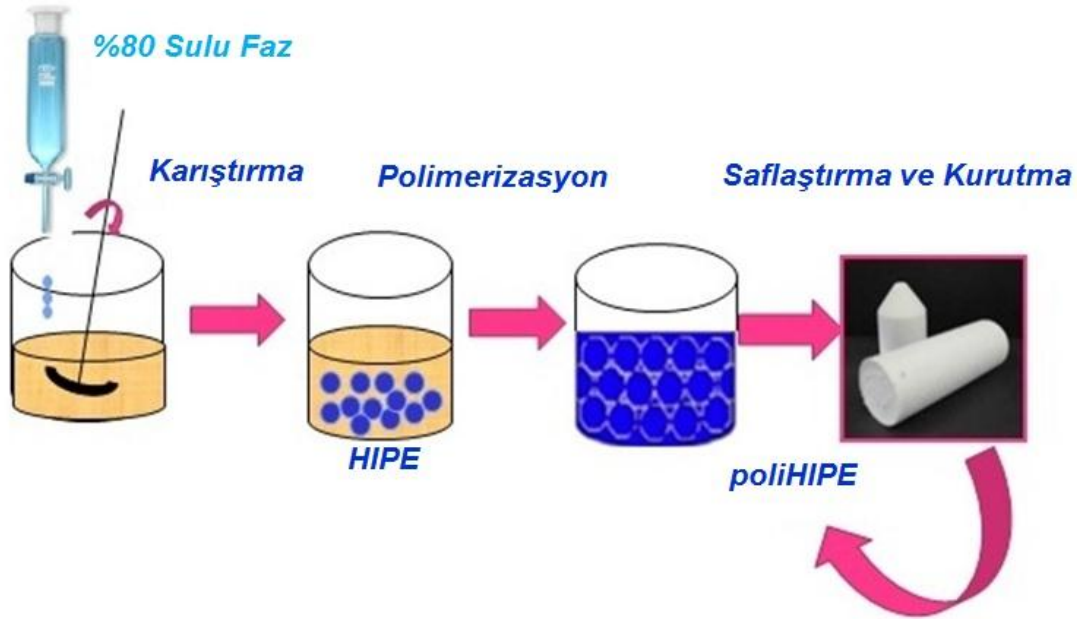
Adsorplanan katı partiküllerin oluşturduğu katı tabaka, emülsiyonun kuruma prosesi esnasında dirençlidir. Bu özellikten dolayı Pickering emülsiyon damlacıklarının iskeleti oluşturduğu gözenekli polimerler bu emülsiyon yöntemiyle elde edilebilir. Pickering emülsiyonların konsantre yağ ve su fazlarının kurutulmasıyla kuru köpükler elde edilebilir. Gözenekli organik-inorganik hibrit malzemeler, Pickering emülsiyonların polimerizasyonu ve ardından kurutulmasıyla hazırlanabilmektedir. Dağıtılan fazda damlacıkların birbirine oldukça yakın olduğu konsantre emülsiyonlarda, gözenekli malzemenin iskeleti, katı partikülün gömülü olduğu sürekli fazın polimerizasyonundan elde edilir. Bu tür malzemeler PoliHIPE (Polymerized High Internal Phase ratio Emulsion) yani polimerize edilmiş yüksek iç fazlı emülsiyonlar olarak adlandırılırlar. Bu mekanizmada, katı partiküllerin oluşturduğu sert tabaka sayesinde kuruma esnasında görülebilecek büzülme önlenmiş olur. Ayrıca, gözenekli materyalin mekanik dayanımı, iskelette yer alan katı partiküllerin aralarındaki çekim kuvvetiyle bir arada bulunmalarına bağlıdır. Emülsiyonun sürekli fazındaki monomerin polimerizasyonu ile iskeletin güçlenmesi, gözenekli malzemenin mekanik dayanımını da önemli ölçüde düzeltir [8].

Nanopartiküller Pickering emülsiyonların stabilizasyonunda emülgatör olarak kullanılabilirler. Geleneksel surfaktanlar yerine kullanılan bu katı partiküller aslında tamamiyle aynı görevi görürler. Emülgatörün fazların birinde dağıtıldığı gibi nanopartiküllerde yağ ya da su fazında dağıtılır ve surfaktan bazlı emülsiyonlarda olduğu gibi emülsifikasyon gerçekleştirilir. Yağ-su ara yüzeyinde adsorpsiyon için gerekli su ve yağ ile kısmi ıslanma göz önüne alınarak uygun katı partikül seçilir. Uygulanacak emülsiyon tipine göre, katı partikülün yüzeyinin modifiye edilmesi ıslanma özelliklerinin istenildiği gibi kontrol edilmesini sağlar ve böylece katı partikülün yüzey kimyasının değiştirilmesiyle istenilen stabilite sağlanır. Pickering emülsiyonlar, emülsiyon damlacığının yüzeyinin katı partiküllerle kaplanmasıyla deformasyonu ve malzemenin ara yüzeye transferini engelleyecek bariyer gibi davranan sert bir tabaka oluşturur ve böylece damlacıkların birleşmesiyle oluşacak destabilizasyonu önlemiş olur. Onun bu özelliği gerek ilaç salınımında gerekse gözenekli malzemelerin sentezinde önemli bir avantaj sağlar [8].

2.2 Emülsiyon Kalıplama Yöntemiyle Hazırlanan Gözenekli Polimerler

İyi tanımlanmış porozite ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip gözenekli polimerler, birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır (reaksiyon destek malzemesi, ayırma membranları, biyomedikal malzemeler, kataliz uygulamaları, doku mühendisliği uygulamaları, kontrollü salınım sağlayan uygulamalar, cevap veren ve akıllı malzemeler vb.). Emülsiyon kalıplama, makrogözenekli polimerlerin hazırlanması için ilgi çekici bir yöntemdir ve kontrol edilebilen gözenek morfolojisine ve fiziksel özelliklere sahip polimer köpüklerin sentezine imkan sağlamaktadır. PoliHIPE'ler emülsiyon kalıplı gözenekli polimerlerdir ve yüksek iç fazlı emülsiyonlardan (High Internal Phase Emulsions, HIPEs) sentezlenirler. Bu alanda ilk çalışmalar, 1962 ve 1963 yıllarında araştırmacılar Bartl ve Bonin tarafından ortaya konmuştur [17,18]. HIPE'ler yüksek derecede viskoz macun benzeri emülsiyonlardır. Hacmin %74'den fazlasını oluşturan faz olan iç faz ve bu sürekli fazda dağıtılan az miktarda dış fazdan oluşurlar [19]. Bu alanda ilk poliHIPE'ler Unilever adına çalışan araştırmacılar Barby ve Haq tarafından yapılmış ve 1982 yılında patenti alınmıştır [20].

Yağ-içinde-su fazının olduğu (w/o) HIPE'de sudan oluşan iç faz, dış fazdaki hidrofobik monomerler içinde dağıtılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Yüksek iç fazlı emülsiyonlardan gözenekli polimer hazırlanması.

Genellikle iç faz hacimleri %30-74 arasında olduğunda “orta iç fazlı emülsiyonlar (Medium Internal Phase Emulsion, MIPE)”, %30’dan az olduğunda ise “düşük iç fazlı emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsion, LIPE)” olarak adlandırılırlar [9].

Orijinal HIPE ve polimerizasyon sonucu oluşan polyHIPE’nin yapıları arasında belirgin farklar bulunmaktadır. Polimerizasyon boyunca damlacıkların birleşmesi ve/veya Ostwald ripening (Ostwaldt büyümesi) gerçekleşir, özellikle polimerizasyon için gerekli sıcaklık yükseldikçe difüzyon ve arayüzey destabilizasyonu artar. Boşluklar ve iç bağlantılar dış fazı saran iç fazın en ince noktalarında oluşur. Yaygın derecede olan boşlukların oluşumu, HIPE iç fazındaki ayırık damlacıkları, poliHIPE’de sürekli iç bağlantılı faza dönüştürür. Sürekli faz olan iç fazın uzaklaştırılması, iç faz damlacıklarının yerine boşlukları meydana getirir ve yüksek derecede iç bağlantılı, açık hücreli, emülsiyon kalıplı gözenekli yapı oluşur [9].

Genellikle surfaktanla stabilize edilmiş w/o HIPE’lerde, poliHIPE’ler geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile ısı olarak uyarılarak elde edilir. PoliHIPE’nin gözenek yapısı üzerinde başlatmanın gerçekleştiği yer çok önemlidir. Yağ içinde su (w/o) Pickering emülsiyonlarda, suda çözünen başlatıcı kullanılarak arayüzeyde termal başlatmayla gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonu ile polihedral boşluklar oluşturulurken, bunun aksine organik fazda yağda çözünen başlatıcı kullanılarak, küresel boşluklar oluşturulur.

Serbest radikal polimerizasyonu dışında, literatürde diğer polimerizasyon yöntemlerinin (adım-büyüme, ATRP, ROMP), diğer HIPE stabilizasyon yöntemlerinin (partikül temelli stabilizasyon) ve diğer HIPE çeşitlerinin (su-içinde-yağ (o/w)) uygulandığı çalışmalar mevcuttur. Kopolimerleri, biyobozunur polimerleri, organik-inorganik, hibritleri, gözenekli inorganikleri, nanokompozitleri içeren poliHIPE sistemler geliştirilmiştir. Unilever tarafından sıvılar için taşıyıcı ve absorplayıcı olarak, Protector&Gamble tarafından sıvı absorplayıcı ve ısı/ses yalıtım malzemesi olarak, Kimberley Clark, Dow Chemical, 3M ve Arkema tarafından yine sıvı absorptentler olarak çeşitli poliHIPE malzemeler geliştirilmiştir. Son yıllarda ise poliHIPE’nin gaz depolama amaçlı kullanımına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Bunların dışında, kimyasal sentez, kromatografi, iyon değişimi, ayırma, sensör, doku mühendisliği ve kontrollü ilaç salınımına yönelik uygulamaların geliştirilmesi de söz konusudur.

2.2.1 Yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE) stabilizasyonu

Yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE) Stabilizasyonu 3 yolla gerçekleştirilebilir:

Surfaktanla stabilize edilen yüksek iç fazlı emülsiyonlar (surfactant-stabilized HIPEs): HIPE'leri stabilize etmede çok sayıda kullanılan surfaktan sistemi vardır. Bancroft kuralına göre, surfaktanın baskın olarak çözünebildiği sıvı, emülsiyonun dış ya da sürekli fazını oluşturur. Genellikle w/o HIPE'ler, organik dış fazda noniyonik surfaktan kullanılarak stabilize edilirler. Son yıllarda katyonik bir surfaktan olan CTAB dış organik faza eklenerek w/o HIPE'lerin stabilizasyonunun sağlanmasında kullanılmaktadır.

Partiküllerle stabilize edilen Pickering yüksek iç fazlı emülsiyonlar (particle-stabilized Pickering HIPEs): HIPE'nin stabilizasyonu için gerekli surfaktan miktarı dış fazın %30 una kadar çıkabilmektedir. Yapılan çalışmalar poliHIPE içinde kalan surfaktanın, poliHIPE'lerin özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Dolayısıyla uygulamalarda yaratacağı olumsuzluklardan ötürü uzaklaştırılmaları gerekir. Ayrıca kullanılan surfaktanlar nispeten pahalıdır ve sentez sonucunda uzaklaştırılmaları da oldukça zor ve maliyetlidir. Pickering emülsiyonlar, stabilizasyonun sağlanması için katı amfifilik partiküllerin kullanıldığı ve bunların yağ-su arayüzeyinde konumlanmasıyla damlacıkların birleşmesinin önlediği, surfaktan içermeyen emülsiyonlardır [4,21,22]. Genellikle %80'in üzerinde iç fazdan oluşurlar ve kullanılan katı partiküller monomer içeriğine göre değişken miktarlarda olabilmektedir (TiO₂ nanopartiküller %1 oranında, SiO₂ nanopartiküller %1-5 oranında, karbon nanotüpler %0,4 - 1,7 oranlarında) [9]. Surfaktanların aksine, partiküller yüksek enerjili bağlanmaları nedeniyle tersinmez olarak emülsiyonların arayüzeyinde adsorplanırlar ve bu özellikleri nedeniyle iyi surfaktan özelliği gösterirler [21,23]. Partiküllerin iki karışmayan fazın ara yüzeyinde adsorplanma özelliği partiküllerin ıslanabilirlikleriyle yakın ilişkilidir. Metal oksitler gibi hidrofilik partiküller yağ/su emülsiyonlarını (sürekli su fazı ve iç organik fazdan oluşan) stabilize etmede kullanılırken, karbon gibi hidrofobik partiküller su/yağ emülsiyonlarını stabilize etmede kullanılırlar. w/o Pickering HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılacak nanopartikül genellikle organik faz içerisinde dağıtılır. Kullanılan katı nanopartiküller fonksiyonel özellik taşıyabilir (çapraz bağlayıcı, ATRP başlatıcısı gibi) veya poliHIPE'nin mekanik, elektriksel ya da manyetik özellikleri değiştirecek özellikler gösterebilir [24].

Son yıllarda Pickering HIPE'lerden poliHIPE hazırlanmasıyla ilgili çalışmalar, nanopartikül yüzeylerini modifiye ederek hidrofilik-hidrofobik özelliklerini değiştirmek ve bu sayede yağ-su arayüzeyinde tutulmalarını sağlamak üzerine yoğunlaşmıştır (partikül yüzeyinde surfaktanların adsorpsiyonu veya silanizasyon gibi). Nanopartikül yüzeyine fonksiyonel grupların katılmasıyla stabilizasyondan öte farklı özelliklerin de kazandırılması mümkün olmaktadır [21].

Özellikle nanopartiküllerle stabilize edilen Pickering HIPE'lerde, başlatma adımının gerçekleştiği yer, poliHIPE morfolojisi üzerinde belirgin bir etki göstermektedir.

Surfaktan içeren ve partiküllerle stabilize edilen Pickering yüksek iç fazlı emülsiyonlar (particle-stabilized Pickering HIPEs containing surfactant): Pickering HIPE'lerden hazırlanan poliHIPE'ler genellikle kapalı hücre benzeri yapı oluşturma eğilimindedirler. Az miktarda surfaktan kullanımı daha açık hücreli yapıda poliHIPE'lerin hazırlanmasını mümkün kılmaktadır. Surfaktanla stabilize edilen HIPE'lerde, nispeten düşük surfaktan içeriği (monomerin %5'i oranında) genellikle yüksek iç bağlantılı açık hücre yapılı poliHIPElerin eldesi için yeterli olmamaktadır. Buna karşın literatürde, silika nanopartikülleriyle (monomerin %3'ü oranında) stabilize edilen Pickering HIPE'lere tüm iç faz eklendikten sonra çok az miktarda (monomerin %5'i oranında) surfaktan eklenmesiyle açık hücre yapısına sahip poliHIPE'lerin elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır [9]. Surfaktanın eklenmesi ara yüzey gerilimini azaltmakta, damlacık boyutunu küçültmekte, damlacık sayısını arttırmakta ve duvar kalınlığını azaltmaktadır. Duvar kalınlığındaki bu azalma, iç bağlantılı boşlukların polimerizasyon boyunca oluşturulmasına imkan verir [9].

Surfaktanla stabilize edilen HIPElerden elde edilen poliHIPE'lerle, nanopartiküllerle stabilize edilen Pickering HIPE'lerden elde edilen poliHIPElerin iç bağlantıları arasındaki farklılıklar onların geçirgenliklerini (permeability) de etkilemektedir. Surfaktanla stabilize HIPE'den elde edilen bir poliHIPEnin azot gazı geçirgenliği 0,46 D ($1 \text{ D} \sim 0.99 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) iken, nanopartiküllerle stabilize edilen Pickering HIPE'den elde edilen benzer bileşimdeki bir poliHIPE nispeten geçirgen değildir. Ancak nanopartikülle stabilize HIPE'den elde edilen poliHIPEye % 5 oranında surfaktan katkısı belirgin derecede daha büyük iç bağlantılı boşluklara yol açmakta ve azot geçirgenliği sadece surfaktanla stabilize edilen HIPE'den elde edilen poliHIPE'nin azot geçirgenliğinin neredeyse 5 katına çıkmaktadır. Eklenen surfaktan

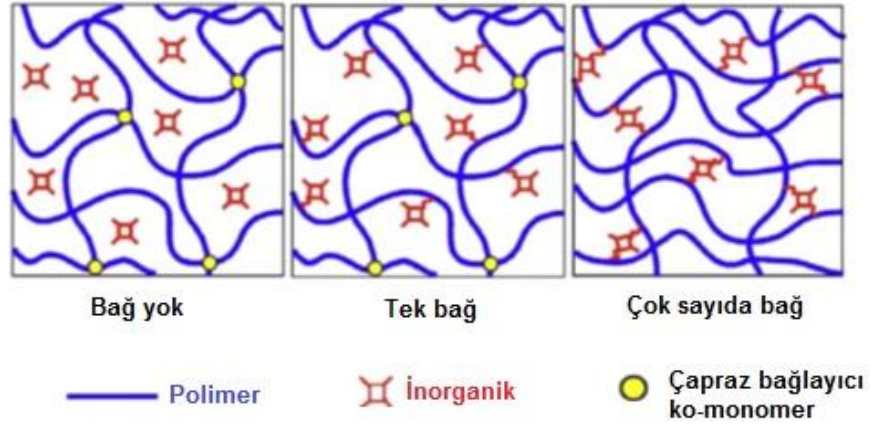
miktarının iki katına çıkarılması (%10 oranında katılması) durumunda ise, maksimum boşluk boyutu 250 µm'den 130µm'e düşmektedir.

PoliHIPEler genellikle zayıf mekanik özelliklere sahiptir ve bu durum pratikte uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Mekanik özellikleri iyileştirmek için, çapraz bağlayıcı komonomer olarak kullanılan rijit yapıdaki DVB (divinil benzen)'in yerine daha esnek olan PEGDMA (polietilen glikol dimetakrilat) kullanılabilir; iç faz oranı düşürülebilir, ya da Pickering HIPE oluşumunun ardından eklenen surfaktan miktarı arttırılabilir [9].

2.3 Nanokompozit ve Hibrit Gözenekli Polimerler

PoliHIPEler içinde inorganik materyallerin ve polimerlerin kombinasyonu çoğunlukla “nanokompozit” ya da “hibrid” olarak ifade edilir. Nanokompozit terimi genellikle nanoboyutlu inorganik partiküllerin katılması anlamında kullanılırken, hibrit terimi, polimer ile inorganik arasındaki moleküler ya da makromoleküler birleşmeyi ifade etmektedir. PoliHIPE içerisinde polimerlerin ve inorganik materyallerin kombinasyonu, nano boyutlu inorganik partiküllerin HIPE'lere polimerizasyondan önce katılması ya da nanoboyutlu inorganiklerin HIPE'lerin içinde sentezi ile yapılabilmektedir. Nanokompozit oluşumuyla poliHIPE malzemenin yoğunluğunda belirgin bir artış olmadan mekanik ve termal özelliklerinde iyileşme sağlanmaktadır. Nanokompozit poliHIPE'lerde nanopartiküllerin varlığı, hem HIPE'lerin stabilizasyonunun sağlanması, hem de malzeme özelliklerinin geliştirilmesi gibi iki önemli avantajı aynı anda sunmaktadır. Kullanılan nanopartiküllerin HIPE'deki yeri, (dış fazda dağıtılması veya iç fazda dağıtılması ya da su-yağ arayüzeyinde birikmesi gibi) elde edilecek poliHIPE'lerin özelliklerinde önemli etkiye sahiptir [9].

Organik-inorganik poliHIPE nanokompozitlerde; eğer inorganik kısımlar ile polimer arasında kimyasal bağlar yok ise, inorganik partiküller dolgu olarak görev yaparlar. Eğer her bir inorganik kısım ile polimer arasında tek bir kimyasal bağ varsa, inorganik kısımlar polimer zincirine aslında graft olmuştur. Eğer inorganik kısımlarla polimer arasında çok sayıda kimyasal bağ varsa bu durumda inorganik kısımlar çapraz bağlayıcı merkezler olarak görev yaparlar (Şekil 2.3) [9].



Şekil 2.3 : Organik-inorganik poliHIPE nanokompozit yapılar [9].

2.4 PoliHIPE'nin Uygulama Alanları

PoliHIPE'lerin sayısız kullanım alanı bulunmaktadır. Kimyasal reaksiyonlarda destek malzemesi olarak, ayırma işlemlerinde membran olarak, saflaştırma işlemlerinde ve depolama amaçlı absorbant olarak uygulama alanı bulmaktadır. Son yıllarda biyomedikal ve zirai uygulamalarda kullanım için biyobozunurluk, ısı duyarlılık, ya da pH'a duyarlılık gibi ek özelliklerin eklendiği yeni PoliHIPE'ler geliştirilmiştir [9]. PoliPickering HIPE'ler, katı partiküllerin surfaktanlara göre daha az toksik olmaları nedeniyle biyomalzemelerde kullanım açısından çok daha avantajlıdır [10].

2.5 Literatürde Yapılan Çalışmalar

Literatürde yapılmış çalışmalar emülsiyon kararlılığının sağlanma çeşidine göre (surfaktanla, katı partiküllerle, hem surfaktan hem katı partiküllerle olmak üzere) kendi içinde sınıflandırılmıştır. İncelenen literatürde yer alan gözenekli polimerlerin adsorpsiyon özellikleriyle ilgili yapılan çalışmalar ise ayrı bir başlık altında detaylı olarak ayrıca değerlendirilmiştir. Bunların dışında tez çalışmasında kullanılmak üzere seçilmiş MMT ve HL nanodolguları hakkında genel bilgi ve bunların modifikasyonunu içeren çalışmalar ayrı bir başlıkta verilmiştir.

2.5.1 Surfaktan ile kararlı hale getirilen emülsiyonları içeren çalışmalar

Surfaktan ile kararlı hale getirilen yüksek iç fazlı emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler:

Mert ve diğ., (2013) humik asitle modifiye ettikleri Fe₃O₄ nanopartikülleri içeren, manyetik özellik taşıyan su/yağ (w/o) poliHIPE'ler hazırlamışlar ve hazırlanan poliHIPE'lerde nanopartiküllerin konsantrasyonunun etkisini incelemiştir. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanmışlardır. Su/yağ emülsiyonların kararlılığı noniyonik surfaktan Span 80 ile sağlanmıştır. Fe₃O₄ nanopartikülleri, ağır metallere karşı yüksek kompleksleşme afinitesi gösteren humik asitle modifiye edilmiştir. Humik asitle modifiye edilen Fe₃O₄ nanopartiküllerin karakterizasyonu XRD ve FT-IR ile yapılmış, elde edilen makrogözenekli polimerlerin gözeneklilik, gözenek morfolojisi ve manyetik özellikleri SEM, BET ve VSM ile değerlendirilmiştir. Elde edilen manyetik özellik gösteren monolitlerin Hg (II) adsorplama özelliği araştırılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri atomik adsorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Manyetik monolitlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH=4 de 20,44 mmol.g⁻¹ bulunmuştur. Humik asitle modifiye edilmiş Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerin ağır metal iyonlarına karşı afinitesi, poliHIPElerin metal iyon seçiciliğini ve yüksek yüzey alanından dolayı adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır [25].

Çıra ve diğ. (2014), stiren/DVB sürekli fazının polimerizasyonu ile kuaternize metil oleat ile modifiye edilmiş organofilik montmorillonit (MMT) içeren gözenekli polimer kompozitler elde etmişler ve içerdiği nanokil miktarına bağlı olarak morfolojik özellikler, termal dayanım ve mekanik özelliklerdeki değişimleri incelemiştir. Su/yağ (w/o) emülsiyonların kararlılığı Span 80 emülgatör ile sağlanmıştır. Elde edilen polimer kompozitler XRD, SEM, TGA ile karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş MMT'ler içerdikleri reaktif çift bağlarla polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarına katılarak termomekanik özelliklere katkı sağlamış, MMT içermeyen poliHIPE'lere göre, MMT dolgulanmış poliHIPE'lerin ısıl ve mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir [26].

Alikhani ve Moghbeli (2014), yüksek iç fazlı su/yağ (w/o) emülsiyonlardan gözenekli vinilbenzil klorid/DVB polimerler hazırlamışlardır. Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite Cloisite 30B emülsiyon köpüklerin yapısını

güçlendirmek amacıyla organik faza eklenmiştir. Stabilizasyon Span 80 (%28 oranında kullanılan) surfaktan ile sağlanmıştır. Hazırlanan poliHIPE köpükler sulu trimetilamin (TMA) ve trietilamin (TEA) çözeltileriyle muamele edilerek amino fonksiyonlandırılmış poliHIPE'ler elde edilmiş ve bunların nitrat adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen malzemelerin morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. TEA ajanı, TMA ajanına göre elde edilen membranın nitrat adsorpsiyonunu arttırmıştır [27].

2.5.2 Partiküllerle kararlı hale getirilen emülsiyonları içeren çalışmalar

Partiküllerle kararlı hale getirilen Pickering emülsiyonlar:

Binks ve Lumsdon (2000), su/yağ (w/o) emülsiyonlarının nanoboyutlu hidrofobik silikayla (SiO_2) stabilizasyonunu çalışmışlardır. Yağ fazı olarak seçilen perflorohekzan, tetradekan, polidimetilsiloksan (PDMS) ve diiyodometandan ayrı ayrı oluşturulan su/yağ emülsiyonlarının, diklorodimetilsilanla modifiye edilerek hidrofobik yapılan silika partiküller varlığındaki kararlılıkları incelenmiştir. 0,6 μm çapındaki emülsiyonların, yağ-su arayüzeyinde adsorplanan partiküller sayesinde birleşmeye karşı stabilizasyonu sağlanmıştır. Partiküllerin konsantrasyonunun arttırılmasıyla, yağ fazında oluşturdukları network sayesinde stabilite artmıştır. Yapılan çalışmada, hidrofil-lipofil dengesinin partiküllerin ıslanabilirliğine bağlı olduğu ifade edilmiştir [28].

Cauvin ve diğ. (2005), yağ/su (o/w) emülsiyonların kararlılığını sadece kil (laponit) partikülleri kullanarak sağlamışlar ve bu emülsiyonların polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yağ fazında monomer olarak stiren kullanmışlardır. İncelenen SEM görüntüleri sonucunda, ~145 nm çapındaki Laponit kili partiküllerinin, polistiren lateks damlacıklarını kaplayarak destabilizasyona karşı zırh görevi üstlendiği görülmüştür. Suda çözünen başlatıcıların ve yüksek derecede polar monomerlerin kullanımının, kısmi dönüşüme ve koagülasyona neden olması nedeniyle sulu fazdaki polimerizasyonun minimum düzeyde tutulması gerektiği, buna karşın yağda çözünen başlatıcı ve suda çözünürlüğü minimum olan monomerlerle kararlı polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanabileceği sonucuna varılmıştır [14].

Kralchevsky ve diğ. (2005), katı partiküllerle stabilize edilen emülsiyonları termodinamik açıdan incelemişlerdir. Partikül adsorpsiyonunu teorik olarak

araştırmışlar, Pickering emülsiyonların üretimi ve stabilitesine ait deneysel verilerin önceden tahmin edilmesinde uygulanabilecek teorik ifadeler türetmişlerdir [15].

Voorn ve diğ. (2006) modifiye hidrofobik organomontmorillonit kil partiküllerini stabilizör olarak kullanarak surfaktan içermeyen (su/yağ) (w/o) emülsiyonların polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Akrilamit ve 2-hidroksietil metakrilatın (hidrofilik monomerler), sikloheksan (yağ fazı) içindeki kararlı inverse Pickering emülsiyonları hidrofobik Cloisite 20A kili (modifiye montmorillonit) kullanılarak hazırlanmış ve yağda çözünen AIBN ve suda çözünen VA-086 başlatıcıları kullanılarak ters (inverse) lateksler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit lateks partiküller DLS, SEM, cryo-TEM, X-Ray ve TGA ile analiz edilmiştir. SEM ve cryo-TEM görüntüleri hidrofobik kil partiküllerinin latekslerin kararlılığını sağladığını göstermiş, TGA analiziyle nanokompozit lateks partiküllerdeki toplam inorganik içerik belirlenmiş ve X-Ray analiziyle de polimer matriks içinde kil plakalarının dağılımı incelenmiştir [29].

Chen ve diğ. (2007) TiO_2 ile stabilizasyonun sağlandığı yağ/su (o/w) Pickering emülsiyonlardan organik-inorganik hibrit delikli küreler hazırlamışlardır. Araştırmacılar, Pickering stabilizörü olarak kil yerine TiO_2 'in stabilize edici olarak kullanımını araştırmışlar ve TiO_2 -polistiren hibrit küreler yapmışlardır. Monomer olarak stiren kullanmışlardır. Elde edilecekleri kürelerde boşluklar oluşturmak için monomer ve başlatıcıyı çözücü olarak kullandıkları heksadekanda dağıtarak yağ fazını oluşturmuşlar, diğer tarafta da su içinde dağıttıkları TiO_2 partiküllerden su fazını oluşturmuşlardır. Bu iki fazın karıştırılmasıyla yağ/su (o/w) Pickering emülsiyonu oluşturulmuş ve polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonucu çözücünün uzaklaştırılmasıyla organik-inorganik delikli küreler elde edilmiş ve SEM analiziyle kürelerin morfolojisi görüntülenmiştir. Hazırlanan TiO_2 ile stabilize edilmiş delikli kürelerin ilaç salınım sistemlerinde taşıyıcı olarak ve kimyasal reaksiyonlarda fotokatalitik malzeme olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [30].

Song ve diğ. (2009), titanya (TiO_2) nanopartikülleri stabilizör ve fotokatalist olarak kullanarak, hazırladıkları yağ/su (o/w) emülsiyonlardan fotokatalitik emülsiyon polimerizasyonu ile polistiren mikroküreler elde etmişlerdir. Monomer olarak stiren kullanmışlardır. Polimerizasyon sonucu üretilen polistiren mikrokürelerin kimyasal yapısı FT-IR analiziyle, termal karakterizasyonu TGA analiziyle, yapı ve

morfolojileri ise TEM ve SEM görüntüleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen polistiren mikrokürelerin boyutu 100-830 nm arasında boyut dağılımı göstermiştir. Elde edilen polistiren mikrokürelerin boyutu ve boyut dağılımı üzerine çapraz bağlayıcı ajan etilen glikol dimetakrilatın (EGDMA) ve bağlama ajanı akrilik asisin (AA) etkisini araştırmışlar ve mikrokürelerin morfolojisi üzerinde çok etkin olduklarını bulmuşlardır. Akrilik asit içerdiği karboksilik asit sayesinde, büyük miktarda titanya nanopartiküllerin polistiren mikroküreleri üzerinde bağlanmasına imkan vererek inorganik zırlı mikroküreler elde edilmesini sağlamıştır. Titanyum nanopartikülleriyle polistiren zincirleri arasındaki arayüzey etkileşimi, mikrokürelerin camsı geçiş sıcaklığının artmasına neden olmuştur [22].

Li ve diğ.(2009), mikrojel partiküllerle stabilize edilmiş yüksek iç fazlı emülsiyonlar hazırlamışlardır. Stabilizasyon için poli(N-izopropil akrilamid)-co-metakrilik asid mikrojel partikülleri kullanılmış ve yağ/su emülsiyonları suda yağ fazı olan hekzanın dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. Mikrojel partiküller yağ-su arayüzeyinde adsorplanarak damlacıkların birleşmesini engellemiştir. Hazırlanan emülsiyonların mikroskopla incelenen görüntüleri sonucunda partikül konsantrasyonunun değiştirilmesiyle elde edilen emülsiyonun yapısına ait gözenekliliğin de değiştiği görülmüştür [23].

Akartuna ve diğ. (2009), kolloidal polimerik partiküllerle stabilize ettikleri su/yağ (w/o) emülsiyonlardan makrogözenekli polimerler hazırlamışlardır. Yağ fazı olarak oktan, hekzan ve dekan kullanılmıştır. Kararlı yağ içinde su emülsiyonları, polivinilidin diflorid (PVDF), politerafloroetilen (PTFE), polietereterketon (PEEK) polimerik partiküllerle stabilize edilmiştir. Polimerik partiküllerin iki karışmayan sıvı tarafından kısmi ıslanması, partiküllerin su-yağ ara yüzeyine çekilmesini ve kararlı emülsiyonların oluşturulmasını sağlamıştır ve bu sonuç SEM görüntüleriyle desteklenmiştir [31].

Guillot ve diğ. (2009), montmorillonit (MMT) ve laponite kil partiküllerini monolinolein/yağ karışımlarından oluşturulan yağ/su (o/w) emülsiyonlarını stabilize etmede kullanmışlardır. Emülsiyonların kararlılığı, TEM ve freze-fracture elektron mikroskobuyla değerlendirilmiştir [32].

Ma ve diğ. (2010), Pickering emülsiyon polimerizasyonu ile yağ/su emülsiyonlardan polistiren-silika ve polistiren/poli(N-isopropil akrilamid)-silika nanokompozitlerini merkez-kabuk (core-shell) yapısında başarıyla hazırlamışlar ve kontrollü ilaç

salınımı için hücresel alımlarını araştırmışlardır. Pickering emülsiyonların polimerizasyonları VA-086 ve KPS başlatıcıları ve monomer olarak stiren veya stiren-N-isopropil akrilamid karışımının kullanılmasıyla gerçekleştirilmiş, emülsiyonların kararlılığı silika nanopartiküllerle sağlanmıştır. Elde edilen core-shell yapıdaki nanopartiküller SEM ve TEM görüntüleriyle karakterize edilmiş, nanokompozitdeki silika içeriğine TGA ile karar verilmiştir. Polistiren-PNIPAAm-silika kompozit nanopartiküllerinin model ilaç maddesi olarak BODIPY 493/503 boyasıyla yüklendikten sonra PC3-PSMA prostat kanser hücreleri tarafından hücresel alımı gerçekleştirilmiş ve bu nanokompozitlerin kontrollü ilaç salınım sistemleri için bir potansiyel oluşturdukları çalışma sonucunda belirtilmiştir [33].

Teixeira ve diğ. (2011), laponit kilini stabilizör olarak kullanarak Pickering emülsiyon polimerizasyonu ile polimer lateksler hazırlamışlardır. Pickering emülsiyon polimerizasyonunda metil metakrilat ve n-butil akrilat, stiren ve n-butil akrilat, stiren ve 2-etilhekzil akrilattan oluşan farklı monomer karışımları kullanılmış, yağ/su (o/w) emülsiyonları polimerleştirilmiştir. Hibrid lateksler herhangi bir koagülasyon gözlenmeden, maksimum %24 oranında katı partikül içermişlerdir. Çalışmada değişen Pickering polimerizasyon parametreleri incelenmiştir. Katı laponit kil partikülleriyle kararlı hale getirilen emülsiyonlar cryo-TEM ile değerlendirilmiştir. Kullanılan farklı monomerlerden yüksek derecede suda çözünürlüğe sahip olanların ve bazik koşullarda kolaylıkla hidrolize olanların kullanımının emülsiyon kararlılığının sağlanması açısından sınırlı olması gerektiği, buna karşın hidrofobik monomerlerin (stiren-2-etilhekzil akrilat kopolimer gibi) kullanıldığı durumda ise az miktarda metakrilat asidi kullanımının killerin yapışmasında yardımcı olduğu sonucuna varılmıştır [34].

Wei ve diğ. (2012), halloysite nanotüpleri (HNT) stabilize edici olarak kullanarak Pickering emülsiyon metoduyla biyouyumlu ilaç taşıyıcı PLGA (poli(laktik-ko-glikolik asit)) mikroküreler hazırlamışlardır. Kararlı yağ/su (o/w) emülsiyonları HNT'lerin emulsifiye edici olarak kullanılması ve PLGA'nin diklorometandaki çözeltisinin yağ fazı olarak oluşturulmasıyla hazırlanmıştır. HNT kaplı PLGA mikropartikülleri emülsiyondan diklorometanın uçurulmasıyla, yalnız PLGA mikropartikülleri ise HNTlerin uzaklaştırılmasıyla elde edilmiştir. HNT'ler PLGA mikrokürelerin sadece yüzeyinde adsorbe olmuş, asitli çözelti ile yıkama sonucu az miktarda HNT'ler yüzeyde kalmıştır. Emülsiyonlar optik mikroskopla incelenmiş,

elde edilen mikroküreler ise SEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir. Mikrokürelerin PLGA ve HNT içerikleri TGA analiziyle, mikropartiküllerdeki HNT varlığı ise FT-IR analiziyle saptanmıştır. Elde edilen mikrokürelere ibuprofen (IBU) ilaç maddesi yüklenerek salınım özelliği araştırılmıştır [35].

Zhou ve diğ. (2012), ticari olarak satın alınan hidroksiapatit (HAP) nanopartiküllerini stabilize edici olarak suda kararlı metil miristat ve suda soya yağı yüksek iç fazlı yağ/su (o/w) emülsiyonlarının hazırlanmasında kullanmışlardır. Pickering HIPE'lerde damlacık boyutu emülsifikasyonla ve emülsiyon konsantrasyonuyla ayarlanmıştır. HAP nanopartikülleriyle, iç faz oranı hacimce %80 olan kararlı HIPE'ler elde edilmiştir. HAP ile stabilize edilmiş HIPE'lerden, çapraz bağlayıcı olarak glisidilmetakrilatla fonksiyonlandırılmış dekstran kullanılarak yüksek gözenekli hidrojeller sentezlenmiştir. Hidrojellerin gözenek yapısı SEM ile değerlendirilmiştir [36].

Liu ve diğ. (2012), yağ/su (o/w) Pickering emülsiyon metoduyla merkezi (core) stiren, kabuk kısmı (shell) halloysite (HNT) nanotüpten oluşan nanokompozit mikroküreler hazırlamışlardır. Halloysit nanotüplere herhangi bir modifikasyon işlemi uygulanmamıştır. Pickering emülsiyonların stabilitesinde ve nanokompozit mikrokürelerin morfolojisinde su fazının hacminin etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan yağ/su emülsiyonları optik mikroskopla değerlendirilmiştir. Elde edilen mikrokürelerin morfolojisi SEM ile görüntülenmiş, PS/HNT kompozitlerin yapısı FT-IR ile doğrulanmış, TGA ile mikrokürelerdeki inorganik içerik saptanmıştır. Araştırmacılar, emülsiyonun su fazı hacminin artırılmasıyla, emülsiyon damlacıklarının ve mikrokürelerin ortalama boyutunun (sürekli su fazındaki HNTlerin serbest kaldığı sınırlı bir boyuta ulaşına dek) azaldığını tespit etmişlerdir [37].

Lee ve diğ. (2013), hidrofobize edilmiş bakteriyel selüloz nanoliflerle (BCN) stabilize edilmiş Pickering su/yağ (w/o) emülsiyonların faz davranışını incelemişlerdir. Yağ fazı olarak toluen kullanılmıştır. Bakteriyel selülozik nanolifler, değişik zincir uzunluğundaki organik asitlerle (asetik asid, C₂-; hekzanoik asid, C₆-; dodekanoik asid, C₁₂-) esterifikasyonla hidrofobize edilmişlerdir. Dondurularak kurutulmuş (freze-dried) C₆-BCN, ve C₁₂-BCN ile en fazla %60 su içeren emülsiyonlar stabilize edilebilmiştir, buna karşın C₂-BCN ile emülsiyon elde edilememiştir. Ancak C₂-BCN, C₆-BCN, ve C₁₂-BCN, için başlangıç emülsifikasyon

işlemeden 150 saate kadar kalabilen sırasıyla %71, %81% ve %77 su fazı hacim kesrine sahip su/yağ emülsiyonları başarıyla oluşturulmuştur. Yalnız BCN ve modifiye edilmiş BCN'lerin su ve toluen alımı dinamik buhar sorpsiyonuyla (Dynamic Vapor Sorption) belirlenmiştir. Yalnız BCN, modifiye edilenen göre en yüksek su, en düşük toluen alımı göstermiştir. Araştırmacılar bu durumun BCN'nin hidrofilik yapısından olduğunu buna karşın modifiye edilmiş BCN'in hidrofobik olmasından dolayı da su alımının daha az, toluen alımının daha fazla olduğunu belirtmişlerdir [38].

Hua ve diğ. (2013), ağırlıkça %12 oranında suda dağıtılan kopolimer partiküllerle stabilize edilmiş yüksek iç fazlı su/yağ (w/o) emülsiyonlarından hazırlanmış makrogözenekli malzemeler üretmişlerdir. Organik faz olarak toluen kullanılmıştır. Kopolimer partiküllerle kararlılığı sağlanan emülsiyonlar sıvı azotta dondurulmuş ve daha sonra liyofilizasyon (freeze drying) işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen makrogözenekli malzemelerin morfoloji, yoğunluk ve mekanik özelliklerine, emülsifikasyondan sonra bekleme süresinin, sulu fazdaki partikül konsantrasyonunun ve iç faz hacim oranının etkisi incelenmiştir [39].

Li ve diğ. (2013), BSA (bovine serum albumin) protein nanopartikülleriyle stabilize edilmiş yağ/su (o/w) Pickering HIPE'ler hazırlamışlardır. Yağ fazı olarak hekzan kullanılmıştır. Sürekli fazda dağıtılan proteinlerin çapraz bağlanması jel oluşturmuş ve bunları donmasıyla sıvı hidrofobik boşluklar içeren yumuşak hidrojel meydana gelmiştir. Jelleşmiş HIPE katı benzeri davranış sergilemiştir. Yağ bileşenleri ve suyun uzaklaştırılmasıyla üç boyutlu, gözenekli protein iskelet oluşmuştur. Malzemenin yapısı SEM ile karakterize edilmiştir. Protein yapı HIPE'nin dayanımını arttırmıştır. Elde edilen saf protein içerikli gözenekli malzemelerin biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür [40].

Yu ve diğ. (2013), kararlı Oktadesenilsuksinid anhidrit (ODSA) Pickering yağ/su (o/w) emülsiyonları hazırlamak için γ -metakriloksi propil trimetoksi silan (γ -MPTMS) ile modifiye edilmiş montmorillonite (MMT) kil partikülleri kullanmışlardır. Pickering emülsiyonun kararlılığının sağlanmasında pH'ın, yağ/su oranının ve partikül konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan emülsiyonların stabilitesi modifiye MMT varlığında artmış, pH'ın azalmasıyla azalmıştır. ODSA emülsiyonlar için faz ayırımının gerçekleştiği kritik pH~7 olarak bulunmuştur [41].

Dyab ve diğ. (2014), laponit nanopartiküllerini inorganik stabilizör olarak kullanmış ve Pickering yağ /su (o/w) emülsiyon polimerizasyonu ile hibrid organik-inorganik polimer mikroküreler hazırlamışlardır. Su fazında monomer olarak stiren, stabilize edici nanopartikül olarak da laponit kili kullanılmıştır. Elde edilen mikroküreler SEM, FT-IR, TGA ile karakterize edilmiştir. Yağ/su emülsiyonlarını stabilize etmek için kullanılan katı nanopartiküllerin içeriğiyle, kompozit polistiren mikropartiküllerin sayısı artmış, boyutları azalmıştır [42].

Kpogbemabou ve diğ. (2014), yağ/su (o/w) Pickering emülsiyonlarını stabilize etmek için üç farklı silikat minerali: kaolin, halloysite ve palygorskite kullanmışlardır. Yağ fazı için dodekan kullanılmış, kil partikülleri su fazında yüksek kayma hızında dağıtıldıktan sonra yağ fazı dodekan süspansiyonuna eklenmiştir. Kararlı yağ/su emülsiyonları için ek bir surfaktan ya da yüzey modifikasyonu gerekmemiştir. Hazırlanan emülsiyonların reolojik özellikleri incelenmiş, halloysite en rijit yapıyı sağlamıştır [43].

Zhou ve diğ. (2015), halloysite nanotüpleri (HNTs), stabilize edici katı partiküller olarak kullanarak yağ/su (o/w) emülsiyonların Pickering metoduyla suyla uyumlu moleküler olarak baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Monomer olarak 4-vinil pridin, çapraz bağlayıcı olarak DVB, porojen (gözenek yapıcı) olarak toluen, başlatıcı olarak AIBN, yağ fazını oluşturmak için 2,4-diklorofenoksiasetik asid ve su fazını oluşturmak üzere Triton X-100 sulu çözeltisini kullanmışlardır. İlk olarak HNTs yüzeyi 3-(trimetoksisilyl)propil metakrilat ile modifiye edilmiş, yüzeyde polimerizasyon için vinil gruplarının olması sağlanmış ve bu stabilize edici partiküller olarak emülsiyon polimerizasyonunda görev yapmışlardır. Polimerizasyon 60°C'de yağ fazında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, elde ettikleri polimerleri FT-IR ve SEM ile karakterize etmişler ve malzemeyi sudan 2,4-diklorofenoksiasetik asidi kazanmada sorbent olarak kullanmışlardır [44].

Moustafa ve diğ. (2015), surfaktan yerine montmorillonite (MMT) nanotabakalarını yağ/su (o/w) emülsiyonlarını stabilize etmek için kullanmış ve stirenin emülsiyon polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Pickering emülsiyonla polistiren /MMT merkez-kabuk (core-shell) hibrit lateksler elde edilmiştir. Elde edilen hibrit malzemeler, farklı miktarlarda (%2, 4, 8, 12 ve 14) polipropilen (PP) and etilen vinil asetat kopolimerlerine eklenerek değişen mekanik özellikler incelenmiş, FT-IR, TEM, SEM, XRD, TGA ile karakterize edilmişlerdir [45].

Wongkongkatep ve diğ. (2012), yağ/su (o/w) Pickering emülsiyonların bakteri-kitosan ağ örgüsü (Bacteria-Chitosan Network, BCN) ile kararlılığını sağlamışlardır. BCN, negatif yüklü bakteri hücreleriyle polikatanik kitosan arasında elektrostatik etkileşimle gerçekleşmiştir. BCN tetradekan/su emülsiyonlarının kararlılığını başarılı bir şekilde sağlamıştır. BCN ile kararlı hale getirilen yağ/su emülsiyonları SEM ve lazer taramalı odaklı mikroskop ile karakterize edilmiştir [46].

Dorobantu ve diğ. (2004), hidrofobik bakterileri yağ/su (o/w) ve su/yağ (w/o) emülsiyonları stabilize etmede kullanmışlardır. *Pseudomonas fluorescens* LP6a, *Acinetobacter venetianus* RAG-1, *Rhodococcus erythropolis* 20S-E1-c, ve *Rhizomonas suberifaciens* EB2-1a bakterileri hücre yüzeyinin hidrofobikliğine bağlı olarak yağ fazının n-hekzadekan olduğu yağ-su emülsiyonlarını stabilize etmiştir ve kararlılık optik mikroskopla gözlenmiştir. Farklı bakteri türlerinin emülsiyon kararlılığını sağlama yeteneklerinin temas açısına bağlı olduğu ve silika partikülleriyle benzer davranış gösterdikleri görülmüştür. Pickering stabilizörü olarak bakterilerin kullanıldığı yağ/su (o/w) emülsiyonların kararlılığı için ara yüzey temas açısının ortalama bir değere, su/yağ (w/o) emülsiyonlar için ise yüksek değere sahip olması gerektiği sonucuna varılmıştır [47].

Partiküllerle kararlı hale getirilen Pickering yüksek iç fazlı emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler:

Menner ve diğ. (2007), gözenekli polimer sentezi için karbon nanotüp (CNT) partiküllerle stabilize edilmiş orta derecede iç fazlı emülsiyon kalıplama yöntemini (MIPes) başarıyla uygulamışlardır. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak polietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) kullanılmış, karbon nanotüp partikülleriyle su/yağ (w/o) emülsiyonların kararlılığı sağlanmıştır. Doğası gereği hidrofobik olan karbon nanotüp partiküllerin, yağ-su ara yüzeyinde adsorplanması yoluyla sürekli fazın stabilizasyonu sağlanmıştır. Bu yöntemle %66 gözenekliliğe sahip açık ve kapalı hücreli polimer köpükler üretilmiştir. Elde edilen malzemelerin morfolojisi SEM ile karakterize edilmiş, termal davranışları DSC ile belirlenmiş ve termal kararlılıklarına TGA ile karar verilmiştir. Karbon nanotüplerin kullanımı stabilizasyon için surfaktan kullanımını gerektirmemesinin yanısıra, hazırlanan poliköpüklerin mekanik ve elektriksel özelliklerini arttırmıştır. Hazırlanan bu malzemelerin ayırma işlemleriyle ilgili uygulamalarda ve elektrod yapılarında kullanım potansiyelinin olduğu belirtilmiştir [16].

Colver ve Bon (2007), metakrilat temelli mikroenjelleri stabilize edici partikül olarak kullanarak Pickering yüksek iç fazlı emülsiyonlar hazırlamışlardır. Monomer olarak divinilbenzen (DVB), stiren/DVB, n-butil metakrilat ve n-lauril metakrilat karışımı/etilen glikol dimetakrilat kullanılmıştır. Sentezledikleri mikroenjeller, katı partikül görevi görmüş ve Pickering su/yağ (w/o) emülsiyonlarını stabilize etmede kullanılmıştır. Elde edilen gözenekli polimerlerin hücre yapısı SEM analizi ile aydınlatılmıştır [48].

Menner ve diğ. (2007), bir başka çalışmalarında oleik asitle fonksiyonlandırılmış TiO₂ nanopartiküllerle stabilize edilen yüksek iç fazlı emülsiyon kalıplar (poly-Pickering-HIPEs) hazırlamışlardır. Sürekli fazı oluşturan yağ fazının hazırlanmasında monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak ise DVB kullanmışlardır. Ticari olarak alınan titanya nanopartikülleri yüksek derecede hidrofilik olduğundan, hidrofiliği azaltmak amacıyla oleik asitle fonksiyonlandırılmış ve Pickering su/yağ (w/o) orta iç fazlı emülsiyonlar (Pickering HIPEs) ile Pickering su/yağ (w/o) yüksek iç fazlı emülsiyonların (Pickering HIPEs) hazırlanmasında kullanılmışlardır. Oleik asitle modifiye edilmiş TiO₂'in ağırlıkça %1 gibi çok düşük bir oranda olan katkısının, emülsiyonların kararlılığını sağlamada etkin olduğu ve yüksek derecede gözenekli ve kısmen açık gözenekli malzemelerin eldesini sağladığı SEM görüntüleriyle de kanıtlanmıştır. Araştırmacılar, değişen boyut, şekil ve hidrofobik özellikteki nanopartiküllerin, üretilen emülsiyon kalıbındaki damlacıkların boyutunun kontrolünde ve malzemenin yapısında rol oynadığını ve farklı kristal yapıdaki partiküllerin hazırlanan polimer köpüklerin iç yüzeyinde yer almasının çeşitli katalitik ve diğer uygulamalar için potansiyel oluşturacağını belirtmişlerdir [4].

Ikem ve diğ. (2008), fonksiyonlandıkları SiO₂ nanopartikülleri stabilizasyon amaçlı kullanarak yüksek iç fazlı emülsiyonlar hazırlamışlardır. Araştırmacılar, oleik asidin adsorpsiyonuyla hidrofobik özellik kazandırdıkları silika nanopartiküllerini, Pickering su/yağ (w/o) HIPE'lerin (iç faz oranı hacimce %92'e ulaşan oranda) stabilizasyonunda kullanmışlardır. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak ise PEGDMA kullanmışlardır. Kullandıkları silika nanopartiküllerin konsantrasyonunun, emülsiyon stabilitesi, damlacık boyutu, emülsiyon iç faz oranına etkisini çalışmışlardır ve hazırladıkları Pickering emülsiyonları gözenekli polimerler elde etmek üzere polimerleştirmişlerdir. Hazırladıkları Pickering HIPE'lerin

(Pickering emülsiyonların) kararlılığını ve damlacık boyutunu emülsiyonlar hazırlandıktan 10 dakika sonra optik mikroskopla belirlemişler, bu emülsiyonlardan polimerizasyon sonucu elde ettikleri Pickering poliHIPE'lerin gözenek yapısına ve büyüklüklerine ise SEM görüntüleriyle karar vermişlerdir. Artan silika partikül konsantrasyonunun damlacık boyutunu azalttığını çalışmalarında belirtmişlerdir [21].

Ikem ve diğ. (2010), bir başka çalışmalarında %3,5±0,5 oleik asit adsorpsiyonuyla modifiye edilen TiO₂ nanopartiküllerini yalnızca %1 oranında kullanarak %85 iç faz oranına sahip Pickering yağ içinde su (w/o) emülsiyonları hazırlamışlardır. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak PEGDMA kullanmışlardır. Fonksiyonlandırılmış titanyum nanopartiküllerin oleik asit içeriği TGA ile, polimerlerin gözenek yapısı ise SEM ile değerlendirilmiştir. Elde edilen makrogözenekli polimerin gözenek yapısı ve mekanik özellikleri, iç faz hacim oranı ve emülsiyonun stabilizasyonu için kullanılan titanya nanopartiküllerin konsantrasyonu değiştirilerek düzenlenmiştir. Gözenek büyüklüğü ve gözenek boyut dağılımı, emülsiyonun iç faz hacminin artırılmasının yanısıra emülsiyonun stabilizasyonunda kullanılan titanya nanopartiküllerin konsantrasyonunun azaltılmasıyla da artmıştır. Mekanik özellikleri, azalan gözeneklilik ve artan köpük yoğunluğuyla artış göstermiştir. En dayanıklı gözenekli polimerin, en düşük gözenekliliğe, en küçük gözenek büyüklüğüne ve en dar gözenek boyut dağılımına sahip olan polimer olduğu görülmüştür [49].

Liv ve diğ. (2011), modifiye edilmiş magnetit (Fe₃O₄) nanopartiküllerle stabilize edilen yüksek iç fazlı su/yağ (w/o) emülsiyonlardan açık hücreli yapıda makrogözenekli manyetik polistiren-divinilbenzen nanokompozitleri hazırlamışlardır. Magnetit nanopartiküllerin yüzeyi 12-akriloksi-9-octadekanoik asid (AOA) ile modifiye edilmiş, hazırlanan bu nanopartiküller monomer fazında St-DVB içeren HIPElerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Sürekli fazın polimerizasyonu oda sıcaklığında γ ışınıyla herhangi bir başlatıcı ekmeden gerçekleştirilmiştir. AOA ile yüzeyi modifiye edilen magnetit nanopartiküllerin içerdiği AOA miktarı TGA analiziyle, kimyasal yapısı ise FT-IR analiziyle karakterize edilmiştir. Polimerizasyon sonucu elde edilen magnetit içeren polimer köpüklerin ve yalnız magnetit nanopartiküllerin XRD sonuçları kıyaslandığında magnetitin yapısının polimerizasyon boyunca korunduğu kanıtlanmıştır. Farklı yüzdelerde eklenen magnetit nanopartikülleri içeren polimer köpüklerin gözenek yapısı SEM

görüntülerinden değerlendirilmiştir. Çalışmada nanopartiküllerin konsantrasyonunun ve iç faz ağırlık oranının morfoloji ve fiziksel özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İç faz ağırlık oranının %80'den %90'a arttırılmasıyla, mekanik özellikler azalmıştır. Monomere göre partikül konsantrasyonunun %20'nin altında olduğu durumda artan partikül konsantrasyonu ile sıkışma mukavemeti artmış, ortalama gözenek boyutu azalmış ve gözenek boyut dağılımı daralmıştır. Sadece %6 oranında magnetik nanopartikülle %90'a kadar iç faz oranına sahip emülsiyonlar stabilize edilebilmiştir [50].

Vilchez ve diğ. (2011), oleik asitle modifiye ettikleri magnetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerle stabilize edilmiş makrogözenekli polimerler hazırlamışlardır. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanılmıştır. Kısmen hidrofobik nanopartiküller %90'nın üzerinde iç faz oranına sahip su/yağ (w/o) HIPE'lerin stabilizasyonunu sağlayabilmiştir. Oleik asit miktarına bağlı olarak nanopartiküller yağ-su arayüzeyinde düzenlenmiş veya yağ fazında kısmen dağılmıştır. Yüksek makrogözenekli kompozit polimerler emülsiyonu oluşturan dış fazın polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen gözenekli polimerlerin yapısı SEM ile karakterize edilmiş, köpük yoğunluğu ve porozite ise yoğunluk ölçüm cihazı (pycnometer) ile saptanmıştır. Yoğunluk, gözeneklilik, gözenek morfolojisi ve manyetik özellikler oleik asit içeriğinin, nanopartikül konsantrasyonunun ve emülsiyonlarının iç faz hacminin bir fonksiyonu olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen polimerler kapalı hücre yapısında elde edilmiş, kompozit malzemeler süperparamanyetik davranış göstermişlerdir [51].

Zheng ve diğ. (2013), Pickering HIPE'lerden makrogözenekli grafen oksit-polimer kompozitler hazırlamışlardır. Grafen oksit (GO) tanecikleri CTAB surfaktanı ile modifiye edilmiş ve su/yağ (w/o) Pickering emülsiyonlarını stabilizasyon amaçlı kullanılmışlardır. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanılmıştır. Emülsiyonların kararlılığı optik mikroskopla incelenmiş, makrogözenekli polimerlerin morfolojisi SEM ile değerlendirilmiştir. CTAB ile modifiye edilen GO tanecikleri emülsiyonların stabilizasyonunda etkili olmuş ve kullanılan en düşük partikül konsantrasyonu 0,2 mg/ml olmuştur. Elde edilen gözenekli polimerler kapalı hücre morfolojisi sergilemiş ve gözenek boyutu partikül konsantrasyonu ile değişiklik göstermiştir [10].

Yang ve diğ.(2013), lignin partikülleriyle stabilize edilmiş Pickering yüksek iç fazlı yağ/su (o/w) emülsiyonları hazırlamışlar ve sulu çözeltiden bakır (II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Sürekli su fazı %1 oranında lignin partikülleri ve melamin formaldehit monomerinden oluşmuştur. Hazırlanan Pickering emülsiyonlar optik mikroskopla, gözenekli köpükler ise SEM ile incelenmiş, Pickering HIPE damlacıkların büyüklüğünün lignin partikül konsantrasyonuna ve iç faz kesrine bağlı olduğu görülmüştür. Hazırlanan farklı gözenek yapısına sahip polimer köpüklerin farklı pH'larda bakır sülfat çözeltilerinden Cu^{+2} adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir [52].

Kovacic ve diğ. (2013), halka açılması polimerizasyonu ile $\gamma Fe_2O_3/Fe_3O_4$ katkılı yüksek iç fazlı yağ /su (o/w) emülsiyonlardan hazırlanan makrogözenekli poli(disiklopentadien) nanokompozit köpükler sentezlemişlerdir. Hazırlanan emülsiyonlar sadece partiküllerle veya partikül/surfaktanla stabilize edilmişler, monomer olarak ise disiklopentadien kullanılmıştır. Köpüklerin morfolojisi SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. Sadece partiküllerle stabilize edilen emülsiyonlar büyük gözeneklilik gösterirken surfaktanın da ilave edilerek stabilize edildiği emülsiyonlardan istenildiği gibi küçük boyutta açık hücreli nanokompozit köpükler elde edilmiştir [53].

Hang ve diğ. (2013), Pickering emülsiyon polimerizasyonu ile, gözenekli/manyetik moleküler olarak baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Reaksiyon yağ/su (o/w) emülsiyonunda, toksik surfaktan yerine, modifiye edilmiş manyetik halloysite nanotüplerin (HNT) stabilize edici olarak, metakrilik asidin ise monomer olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yağ fazında baskılama prosesi fonksiyonel ve çapraz bağlayıcı monomerlerin radikalik polimerizasyonu ile yürütülmüş, porojen olarak (gözenek yapıcı) kloroform kullanılmıştır. HNT'lerin yüzeyinin, metakriloksi propil trimetoksil silan ile modifiye edilmesiyle yüzeyde vinil grupların oluşturularak polimerizasyona katılmaları hedeflenmiştir. Hazırlanan gözenekli ve manyetik ($Fe(NO_3)_3$ katkısıyla) inorganik-polimer kompozit mikropartiküllerin manyetik duyarlılığı, termal kararlılığı ve manyetik kararlılığı incelenmiştir. Malzeme FT-IR, XRD, TGA, VSM, TEM ile karakterize edilmiştir Elde edilen malzeme kirletici olan lambdacyhalothrin (LC)'nin seçimli olarak bağlanması için sorbent olarak kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Freundlich adsorpsiyon modeli,

Langmuir modelinden daha iyi uyum göstermiştir. Elde edilen malzemeler sulu çözüldü LC'nin adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir [54].

Zheng ve diğ. (2014), n-oktadesiltrimetoksisilan ile modifiye ettikleri SiO₂ nanopartikülleriyle stabilize edilmiş iç faz hacim oranı %80 olan su/yağ (w/o) emülsiyonlardan iç bağlantılı makrogözenekli polimerler sentezlemişlerdir. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanmışlardır. Emülsiyonların kararlılığı optik mikroskopla değerlendirilmiş, elde edilen polimer malzemenin morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. Polimer köpüklerin gözenek büyüklüğü, morfolojisi ve iç bağlantısı, graft edilen ODS miktarıyla, modifiye edilmiş silika nanopartikül konsantrasyonuyla ve Pickering stabilizörün lokasyonuna bağlı olarak iyileştirilmiştir. Modifiye edilmiş hidrofobik silika nanopartiküllerin artmasıyla iç bağlantılı gözenekli polimerlerin gaz geçirgenliği belirgin şekilde artmıştır [55].

2.5.3 Sürfaktan içeren ve partiküllerle kararlı hale getirilen emülsiyonları içeren çalışmalar

Sürfaktan içeren ve partiküllerle kararlı hale getirilen Pickering emülsiyonlar:

Cui ve diğ. (2011), yağ/su (o/w) Pickering emülsiyonların kararlılığını sağlamak için montmorillonit (MMT) kil tabakalarını kuaterner amin surfaktanlarla (Berol R648 ve Ethoquad C/12), ön muamele etmişlerdir. Yağ fazı olarak polideken kullanılmıştır. Emülsiyonların yalnız MMT, yalnız surfaktan ve surfaktanla işlem görmüş MMT varlığındaki kararlılıkları incelenmiştir. Hazırlanan emülsiyonların kararlılığı mikroskop görüntüleriyle değerlendirilmiştir. Çok daha hidrofilik özellikteki Berol R648 ile işlem görmüş MMT varlığında emülsiyon stabilizasyonu daha iyi sağlanmıştır [56].

Sürfaktan içeren ve partiküllerle kararlı hale getirilen Pickering yüksek iç fazlı emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler:

Hermant ve diğ. (2009), karbon nanotüplerin kullanıldığı iletken Pickering poliHIPE kompozit köpükler hazırlamışlardır. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanarak hazırladıkları su/yağ (w/o) emülsiyonların kararlılığını polimerik surfaktan poli(stiren-b-dimetilaminoetil metakrilat) ilavesiyle birlikte katı karbon nanotüp partikülleriyle sağlamışlardır. Farklı yüzdelerde karbon nanotüplerin yapıdaki etkisi SEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir. Elde edilen polimer

köpüklerin morfolojisinin karbon nanotüp yüklemesine yüksek derece bağlı olduğu buna karşın köpüklerin iletkenliğinin iletken nanodolgulardan bağımsız olduğu bulunmuştur [24].

Ikem ve diğ. (2010), Pickering su/yağ (w/o) HIPE'lere çok az miktarda yağda çözünen noniyonik surfaktan (Hypermer 2296) ilavesinin elde edilen makrogözenekli polimerlerin gaz geçirgenliğini değiştirdiğini ve açık hücreli gözenekler elde edilmesini sağladığını gözlemlemişlerdir. Monomer olarak stiren, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanmışlardır. Gözenek yapısı SEM görüntülerinden karakterize edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen polimerlerin gözenek geçirgenliği, geleneksel surfaktanla stabilize edilen HIPE'lerden hazırlanan polimerlere göre belirgin şekilde artış (5 kattan fazla) göstermiştir [57].

Abbasian ve Moghbeli (2010), stiren/akrilonitril gözenekli polimerlerini hazırlamışlar ve daha sonrasında mekanik özellikleri iyileştirmek için organomontmorilonit eklemişlerdir. Monomer olarak stiren ve akrilonitril, çapraz bağlayıcı olarak DVB, surfaktan olarak Span 80, kararlılığı sağlayıcı katı partikül olarak organo kil Cloisite30B kullanmışlar ve su/yağ (w/o) emülsiyonlardan polimerizasyon sonucu poliHIPE köpükler hazırlamışlardır. Elde edilen poliHIPE köpüklerin morfolojisi SEM ile aydınlatılmış, organo kilin köpük kopolimer matrikste dağılımı TEM vasıtasıyla, organo kil varlığındaki termal davranışı ise TGA ile değerlendirilmiştir. Organo kil ilavesi nanokompozit köpüklerin Young modülünü, organo kil içermeyenlere göre azaltmıştır. Eklenen organokil aynı zamanda kosurfaktan gibi davranarak kullanılan noniyonik surfaktanın (Span 80) performansını iyileştirmiştir [58].

Ikem ve diğ. (2011), daha önce yaptıkları çalışmayı [57] geliştirerek Pickering stabilizasyonu ile elde ettikleri gözenekli polimerlerin hem mekanik özelliklerini hem de gaz geçirgenliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır. Mekanik özellikleri iyileştirmek için çapraz bağlayıcı olarak esnek polietilenglikol dimetakrilat (PEGDMA) kullanmışlardır. Ancak surfaktanın PEGDMA'da çözünmemesinden dolayı, organik fazda surfaktanın çözünürlüğünü arttırmak amacıyla monomer fazına az miktarda squalene ve DVB eklenmiştir. Elde edilen gözenekli polimerler gözenek yapısı, yoğunluk, gözeneklilik, gaz geçirgenliği ve mekanik özellikler açısından incelenmiştir. Gözenek yapısı SEM analiziyle değerlendirilmiştir. Organik faz içerisinde stiren/PEGDMA/DVB içeren emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli

polimerlerin, stiren/PEGDMA/squalene içeren emülsiyonlardan hazırlananlara göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu, buna karşın gaz geçirgenliğinin daha az olduğu sonucuna ulaşmışlardır [59].

Gurevitch ve Silverstein (2011), ilk defa AGET ATRP ile poliHIPE sentezi gerçekleştirmişlerdir. Monomer olarak 2-etil heksil akrilat, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanmışlar, su/yağ (w/o) emülsiyonlardan poliHIPE'ler elde etmişlerdir. Organik faz temelli ve nanopartikül temelli iki farklı başlatıcı kullanılarak hem surfaktanla hem de silanla modifiye edilen silika nanopartikülleriyle stabilize edilmiş emülsiyonlardan poliHIPE'ler sentezlenmiştir. Elde edilen gözenekli polimerin yapısı SEM ve TEM analiziyle değerlendirilmiştir. Başlatıcı tipi gözenek yapısını ve malzemenin duvar yapısını etkilemiştir [60].

Destribas ve diğ. (2012), hegzadesilsilanla kimyasal olarak graflanmış hidrofobik silika nanopartiküllerinin yüzeyini katyonik surfaktan CTAB'la modifiye ederek makrogözenekli köpüklerin sol-jel prosesiyle eldesinde stabiliteyi sağlayıcı olarak kullanmışlardır. Makrogözenekli köpükleri, monomer olarak tetraetilortosilikatın ve yağ fazında hegzadekanın kullanıldığı yağ/su (o/w) Pickering emülsiyonlardan elde etmişlerdir. Elde edilen emülsiyonlar optik mikroskopla, polimerik malzeme ise SEM ve TEM ile değerlendirilmiştir. Elde edilen malzeme mikro ve mezoporozite göstermiştir [61].

2.5.4 Gözenekli polimerlerin adsorpsiyon amaçlı kullanımı ile ilgili çalışmalar

Yüksek iç fazlı emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler (poliHIPE'ler), sahip oldukları geniş yüzey alanı ve makrogözeneklerle adsorpsiyon için son derece önemli olan özellikleri sağlamakta ve adsorpsiyon kapasitesinin artmasında büyük rol oynamaktadır. Bu gözenekli polimerlerin üretimi esnasında, sudan giderilmek istenen maddeye karşı yüksek afinite gösteren fonksiyonel gruplar polimerik iskelete dahil edilerek istenen maddenin uzaklaştırılmasında etkin olabilecek, adsorban özellik gösteren gözenekli polimer nanokompozitler elde edilmektedir. Gözenekli polimerlerin adsorpsiyon amaçlı kullanıldığı çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Mert ve diğ., (2013) yüksek derecede makrogözenekler içeren manyetik özellik taşıyan gözenekli polimerler hazırlamışlardır. Humik asitle modifiye ettikleri Fe_3O_4 nanopartiküllerini gözenekli polimerin hazırlanması esnasında yapıya dahil ederek polimerik malzemeye manyetik özellik kazandırmışlardır. Humik asit içerdiği

fonksiyonel gruplarla (karrboksil, amin, hidroksil ve fenol grupları) metal gideriminde etkin olması düşünülerek Fe_3O_4 'in modifikasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen manyetik özellik gösteren monolitlerin Hg (II) adsorplama özelliği araştırılmıştır. Buna göre ağırlıkça %30 oranında modifiye edilmiş Fe_3O_4 içeren polimerlerin pH 4, 7 ve 10'daki ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Hg sorpsiyon kapasiteleri pH=4'de 20,44 mmol/g, pH=10'da 7,44 mmol/g ve pH=7 'de 3,45 mmol/g olarak bulunmuştur [25].

Yang ve diğ.(2013), lignin partikülleriyle stabilize edilmiş Pickering yüksek iç fazlı yağ/su (o/w) emülsiyonlardan hazırladıkları makrogözenekli köpükleri $CuSO_4$ sulu çözeltisinden bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanmışlardır. İlk olarak farklı pH'lardaki çözeltilerdeki adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Cu^{+2} için adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile düzenli arttığı görülmüştür. Açık hücreli yapıya sahip olan polimer köpüklerin kapalı hücreli yapıda olanlardan çok daha güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve en geniş yüzey alanına sahip köpüğün adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu (73,2 mg/g) anlaşılmıştır. Daha yüksek geçirgenliğe sahip olan polimerik köpüğün adsorpsiyon dengesine daha hızlı ulaştığı (72 dk) görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon sonrası incelenen SEM görüntülerinde çok sayıda $CuSO_4$ mikrokristallerinin köpük yüzeyinde dağıldığı ve bu sonuca göre iç bağlantılı makrogözenekli köpüklerin Cu^{+2} adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği kanıtlanmıştır. Ayrıca geniş yüzey alanına ve gözenek büyüklüğüne sahip olan polimerik köpüğün Cu^{+2} uzaklaştırılması için en etkin olduğu ve Cd^{+2} iyonu gibi metal iyonlarını uzaklaştırmak içinde (142,3 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle) kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [52].

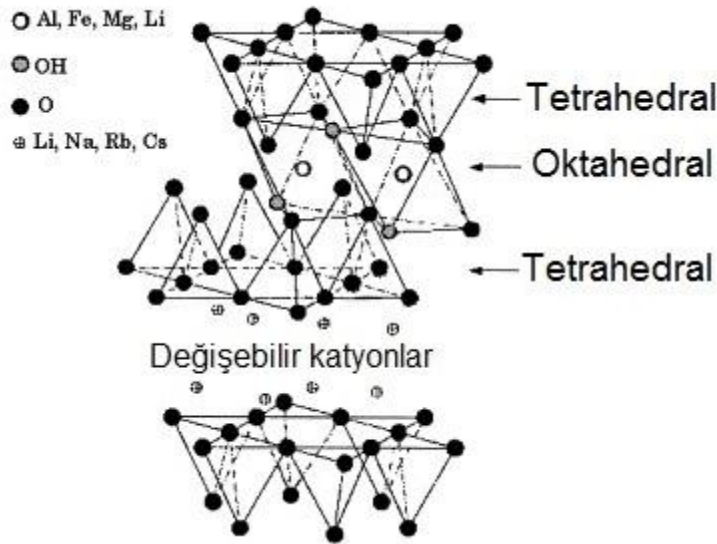
Hang ve diğ. (2013), Pickering emülsiyon polimerizasyonu ile hazırladıkları gözenekli/manyetik moleküler olarak baskılanmış polimerleri kirletici olan lambdacyhalothrin (LC)'nin seçimli olarak bağlanması için sorbent olarak kullanmış ve adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Gözenekli polimerin hazırlanmasında modifiye edilmiş manyetik halloysit nanotüpler (HNT) stabilize edici olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde gözenekli polimerin dietil fitalat (DEP) ve fenvalerat (FL) seçimlilikleri de araştırılmıştır. İncelenen 3 adsorbat içinde LC en yüksek adsorpsiyon değerini (LC>DEP>FL) vermiştir. Hazırlanan çözelide aynı anda DEP ve FL varlığı, LC'nin adsorpsiyon seçimliliğini değiştirmemiştir ve gözenekli polimer tarafından yine LC yüksek adsorpsiyon değeri göstermiştir. Bunun

LC'nin içerdiği yüksek sayıda hidrojen bağlarının baskılanmış boşluklara tutunmasını sağlamasından ileri geldiği düşünülmüştür. Adsorbent olarak kullanılan gözenekli/manyetik polimerin LC için rejenerasyon işlemi adsorpsiyon-desorpsiyondan oluşan 4 çevrimle gerçekleştirilmiştir. Yapılan 4 rejenerasyon döngüsünden sonra gözenekli/manyetik moleküler olarak baskılanmış polimerin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %8,27 azalmıştır. Bu durumun rejenerasyon işleminin bağlanma merkezlerini azaltmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Özetle, elde edilen gözenekli malzemeler sulu çözülden LC'nin adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir [54].

Alikhani ve Moghbeli (2014), yüksek iç fazlı su/yağ (w/o) emülsiyonlardan organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite Cloisite 30B katkısıyla hazırladıkları gözenekli vinilbenzil klorid/DVB polimerlerini sulu trimetilamin (TMA) ve trietilamin (TEA) çözeltileriyle muamele edilerek amino fonksiyonlandırılmış poliHIPEler elde etmişler ve bunların nitrat adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, başlangıç nitrat konsantrasyonu, temas süresi, başka anyonların varlığı gibi parametreler değerlendirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında polimerik poliHIPE membranın iç ve yüzey aktif merkezlerinin tamamıyla nitrat iyonlarıyla tutulduğu görülmüştür. PoliHIPE membran yüzeyinde nitrat iyonlarının sorpsiyonunun değerlendirilmesinde Langmuir, Freundlich ve Temkin modeli kullanılmıştır. Bunların içinde en uygun sonucu Freundlich izoterm modeli vermiştir. TEA ajanı, TMA ajanına göre elde edilen membranın nitrat adsorpsiyonunu arttırmıştır. PoliHIPE membranın iyon değişim kapasitesinin amin ajanı ve C30B miktarına bağlı olduğu ve %1 C30B katkılı ve amin fonksiyonlu (TMA) poliHIPE membranın iyon değişim kapasitesinin 1,76 meq/g olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon işleminde uzaklaştırma etkinliğinin temas süresinin artmasıyla arttığı, başlangıç nitrat konsantrasyonunun artmasıyla ise azaldığı belirlenmiştir. TMA fonksiyonlu kompozit membranda yapılan adsorpsiyon işleminde sülfat iyonlarının varlığı nitrat uzaklaştırma etkinliğini azaltmıştır. Özetle, bu çalışma sonucunda PoliHIPE kompozit köpüklerin bir amin ajanıyla modifikasyonu sayesinde nitrit iyonunun başarılı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayan iyon değiştirici poliHIPE membran elde edilmiştir [27].

2.5.5 MMT ve HL dolguları ve dolguların modifikasyonunu içeren çalışmalar

Montmorillonit (MMT), simektit ailesinden, araları açılabilen düzenli istiflenmiş tabakalara sahip bir kildir. Bir tabakasının kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir. Tamamiyle saf olmayıp yapısında farklı oranlarda kristobalit, zeolit, karamika, kuartz, feldispat, zirkon ve volkanik taş bulundurmaktadır. Merkezinde silisyum atomu ve çevresinde dört oksijen atomundan oluşan tetrahedral iki katman ve merkezinde alüminyum ya da magnezyum bulunan dört ya da altı oksijen atomuyla çevrili bir oktahedral katmandan oluşmuştur (Şekil 2.4) [62]. Hidrofilik karakterdeki bu kilin tabakaları birbirine çok yakın olmakla beraber, aralarında galeri adı verilen boşlukların yeteri büyüklükte olmayışından dolayı nanokompozit eldesinde “interkelant” adı verilen hidrofilik ve organofilik kısımlara sahip uyumlaştırıcı ajanla modifikasyonu gereklidir. Hidrofilik kısımdan iyon değiştirme mekanizmasıyla gerçekleşen modifikasyon sonucu kil organik bir matrisle uyum sağlayabilecek organofilik bir yapıya dönüşür. Uyumlaştırıcı ajan olarak alkil amonyum iyonları, silan kaplama ajanları yaygın olarak kullanılmaktadır. Uyumlaştırıcı ajanla gerçekleştirilen modifikasyon sonucu kil tabakaları arasındaki mesafe artarak, monomer ya da polimerin bu boşluklara kolaylıkla girişi sağlanır [63-65].



Şekil 2.4 : MMT dolgusunun yapısı [62].

Halloysit (HL) nanotüp dolgusu ise alüminasilikat yapısında, biyoyumlu, ucuz, çevre dostu olmakla beraber büyük yüzey alanına sahip bir kildir [66,67]. Nanotüplerin iç yüzeyleri aluminol (AlOH), dış yüzeyleri ise siloksan (Si-O-Si) yapılarından oluşmuştur (Şekil 2.5) [67]. İçi boş nanotüplerin çapları ortalama 50 nm

olup, uzunluğu 500 nm ile 1,2 mikron arasında değişmektedir [68]. Geniş bir pH aralığında (özellikle yüksek pH değerlerinde) halloysit nanotüplerin yüzeyinin negatif yüklü olduğu söylenebilir. Ayrıca sahip olduğu yüksek ısıl ve kimyasal direnç ve gözenekli yapısıyla ilaç salınımı, moleküler hidrojenin depolanması, kirleticilerin uzaklaştırılması gibi değişik alanlarda kullanım imkanı sunmaktadır [66].



Şekil 2.5 : HL nanotüp dolgusunun yapısı [67].

Bugüne kadar araştırmacılar tarafından MMT veya HL nanodolgularını ve bunların modifikasyonunu içeren farklı çalışmalar yapılmıştır. Aydınoglu ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, Cr (VI) iyonu adsorpsiyonu için konvansiyonel “çözeltide fiziksel adsorpsiyon” yöntemi (çözeltide harmanlama yöntemi) ile bir mikroalg türü olan ve yapısında protein, lipid, polisakkaritler gibi polimerik yapıların yanısıra amin, hidroksil, karboksil, sülfat gibi fonksiyonel gruplar içeren spirulina (Sp) MMT yüzeyine immobilize edilmiş ve bu dolguyu içeren poliakrilamit nanokompozit hidrojel hazırlanmıştır [69]. Başka bir çalışmada ise kriyoskopik genişleme (cryoscopic-expansion, C-XP) metodu kullanılarak HL nanotüpünün lumen çapı ve dış çapı artırılmış ve sonrasında bu dolgularla hazırlanmış kitosan kompozit hidrojel katyonik/anyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmıştır [11]. Ayrıca literatürde, üç boyutlu ve gözenekli ağ yapısına sahip, metal adsorpsiyonunda etkin bir biyosorbent olan spirulinanın immobilize edildiği HL nanotüpler kullanılarak hazırlanan, kitosan kompozit hidrojelini içeren ve yüksek Cr(VI) adsorpsiyon performansı elde edilmiş bir çalışma da mevcuttur [70].



3. MALZEME VE YÖNTEM

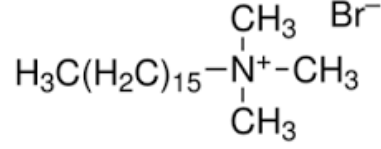
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Stiren (Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (80%, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), Spirulina (mikroalg, Egert Doğal Ürünler Ltd. Şti., İzmir), Span 80 (Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), CTAB (Setil trimetil amonyum bromür, Merck) kalsiyum klorür dihidrat, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tekkim Kimya Ltd. Şti., Bursa) ve Nile Blue (Nil mavisi, Merck, Darmstadt, Almanya) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. 2,2'-azobisizobütironitril, AIBN (98%, Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya) etanolden tekrar kristallendirme işlemi yapılarak kullanıldı. Hallosit nanotüp (HL) Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş.'den (İstanbul-Türkiye), montmorillonit (NaMMT) nanokili (Nanofil 1080) Süd Chemie firmasından temin edildi. Yapılan tüm deneylerde deiyonize su kullanıldı.

3.2 Farklı Geometrideki Dolguların Modifikasyonu

Pickering emülsiyonlardan gözenekli polimerlerin hazırlanmasında, farklı geometrilere sahip modifiye edilmiş montmorillonit (MMT) ve halloysit (HL) dolguları stabilize edici katı nanopartiküller olarak kullanıldı. Bu amaçla nano boyuttaki dolguların yüzeylerine, sahip oldukları hidrofilik-hidrofobik özelliklerini değiştirmek ve bu sayede yüksek iç fazlı emülsiyonların kararlılığını sağlamak için kriyoskopik genişleme (cryoscopic-expansion, C-XP) ve çözeltide fiziksel adsorpsiyon (solüsyon, SOL) teknikleriyle Spirulina biyokütlesi (Sp) veya katyonik bir tuz olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) immobilize edildi. Mavi-yeşil alglerin bir çeşidi olan Spirulina polisakkaritler, proteinler ve/veya lipitleri içeren gözenekli üç boyutlu ağ yapısına ve amin, hidroksil, karboksil, sülfat gibi yüklü fonksiyonel gruplara sahiptir [71,72].

CTAB modifikasyon ajanının kimyasal yapısı ise Şekil 3.1'de verilmiştir. Modifikasyon işlemi gerçekleştirilen dolgular Çizelge 3.1'de yer almaktadır.



Şekil 3.1 : Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) modifikasyon ajanının kimyasal yapısı.

Çizelge 3.1 : Modifikasyon işlemi gerçekleştirilen dolgular.

Numune Adı	Modifikasyon Ajanı	Modifikasyon Yöntemi	Dolgu Cinsi
Sp-SOL-MMT	Sp	Solüsyon	MMT
Sp-XP-MMT	Sp	Kriyoskopik Genişleme	MMT
CTAB-SOL-MMT	CTAB	Solüsyon	MMT
CTAB-XP-MMT	CTAB	Kriyoskopik Genişleme	MMT
Sp-SOL-HL	Sp	Solüsyon	HL
Sp-XP-HL	Sp	Kriyoskopik Genişleme	HL
CTAB-SOL-HL	CTAB	Solüsyon	HL
CTAB-XP-HL	CTAB	Kriyoskopik Genişleme	HL

3.2.1 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin modifikasyonu

3.2.1.1 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin spirulina (Sp) ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu

2 gram NaMMT ve 0.1 gram Spirulina, sırasıyla 300 ml ve 200 ml deiyonize su ile ayrı ayrı 50°C’de ve 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra Spirulina çözeltisi, MMT kili çözeltisine ilave edildi. Çözelti toplam hacmi 600 ml’ye tamamlandıktan sonra, 50°C’de 4 saat karıştırıldı ve modifiye edilmiş kil santrifüj işlemi ile çöktürüldü. Elde edilen organofilik MMT (Sp-SOL-MMT) deiyonize su ile yıkandıktan sonra 50°C’de 48 saat vakum altında kurutuldu [69].

3.2.1.2 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin spirulina (Sp) ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu

2 gram NaMMT ve 0,1 gram Spirulina, 10 ml deiyonize su içinde ayrı ayrı 50°C’de 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra Spirulina çözeltisi, MMT kili çözeltisine ilave edildi. Çözelti 50°C’de 1 saat daha karıştırıldı ve donduruldu. Dondurulmuş çözelti

48 saat süreyle $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 0,03 mbar basınçta liyofilizatörde kurutuldu. Modifiye edilmiş Sp-XP-MMT dolgusu elde edildi.

3.2.1.3 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin CTAB ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu

2 gram NaMMT ve 2 gram CTAB, sırasıyla 300 ml ve 200 ml deiyonize su ile ayrı ayrı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra CTAB çözeltisi, MMT kili çözeltisine ilave edildi. Çözeltinin toplam hacmi 600 ml'ye tamamlandıktan sonra, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat daha karıştırıldı ve modifiye edilmiş kil santrifüj işlemi ile çöktürüldü. Elde edilen organofilik MMT (CTAB-SOL-MMT) deiyonize su ile yıkandıktan sonra $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat vakum altında kurutuldu.

3.2.1.4 Na-Montmorillonit (Na-MMT) kilinin CTAB ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu

0,5 gram NaMMT 20 ml deiyonize su içinde $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dk süreyle karıştırıldı. 0,6 gram CTAB bu çözeltiliye eklenerek karıştırma işlemine 2 saat süreyle devam edildi ve sonrasında çözelti donduruldu. Dondurulmuş çözelti 48 saat süreyle $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 0,03 mbar basınçta liyofilizatörde kurutuldu. Modifiye edilmiş CTAB-XP-MMT dolgusu elde edildi.

3.2.2 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun modifikasyonu

3.2.2.1 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun spirulina (Sp) ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu

2 gram HL ve 0,1 gram Spirulina, sırasıyla 300 ml ve 200 ml deiyonize su içinde ayrı ayrı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra Spirulina çözeltisi, HL dolgusu çözeltisine ilave edildi. Çözelti toplam hacmi suyla 600 ml'ye tamamlandıktan sonra, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat daha karıştırıldı ve modifiye edilmiş halloysit dolgusu santrifüj işlemi ile çöktürüldü. Elde edilen organofilik HL (Sp-SOL-HL), deiyonize su ile yıkandıktan sonra $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat vakum altında kurutuldu.

3.2.2.2 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun spirulina (Sp) ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu

2 gram HL ve 0,1 gram Spirulina, 10 ml deiyonize su içinde ayrı ayrı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra Spirulina çözeltisi, HL dolgusu çözeltisine ilave

edildi. Çözelti 50°C’de 1 saat daha karıştırıldı ve donduruldu. Dondurulmuş çözelti 48 saat süreyle -45 °C’de ve 0,03 mbar basınçta liyofilizatörde kurutuldu. Modifiye edilmiş Sp-XP-HL dolgusu elde edildi.

3.2.2.3 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun CTAB ile solüsyon yöntemi kullanılarak modifikasyonu

2 gram HL ve 2 gram CTAB, sırasıyla 300 ml ve 200 ml deiyonize su ile ayrı ayrı 50°C’de ve 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra CTAB çözeltisi, HL dolgusu içeren çözeltilere ilave edildi. Çözeltinin toplam hacmi 600 ml’ye tamamlandıktan sonra, 50°C’de 4 saat daha karıştırıldı ve modifiye edilmiş halloysit nanotüp dolgusu santrifüj işlemi ile çöktürüldü. Elde edilen organofilik HL (CTAB-SOL-HL) deiyonize su ile yıkandıktan sonra 50°C’de 48 saat vakum altında kurutuldu.

3.2.2.4 Halloysit (HL) nanotüp dolgusunun CTAB ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak modifikasyonu

0,5 gram HL 20 ml deiyonize su içinde 40°C’de 30 dk süreyle karıştırıldı. 0,6 gram CTAB çözeltiye eklendi ve karıştırma işlemine 2 saat süreyle devam edildi. Sonrasında çözelti donduruldu. Dondurulmuş çözelti 48 saat süreyle -45 °C’de ve 0,03 mbar basınçta liyofilizatörde kurutuldu. Modifiye edilmiş CTAB-XP-HL dolgusu elde edildi.

3.3 Modifiye Edilmiş Dolguların Karakterizasyonu

Elde edilen modifiye edilmiş dolguların farklı ajanlarla olan etkileşimi X - ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ve termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile belirlendi. Dolguların morfolojik yapıları ise taramalı elektron mikroskop (SEM) ile karakterize edildi.

Saf MMT ve HL dolgular ile modifiye edilmiş organofilik MMT ve HL dolguların kristal yapıları, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı’nda, X-ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/Max 2200 Ultimat diffractometer, CuK_α ışınması, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, Rigaku, Tokyo, Japan) tekniği ile $2^\circ \cdot \text{dk}^{-1}$ tarama hızında 40kV ve 40mA çalışma koşullarında incelendi.

Farklı modifikasyon ajanlarının MMT ve HL dolgularla olan etkileşimi sonrası, organofilik dolgudaki varlıkları termogravimetrik analiz tekniği (TGA) ile de

aydınlatıldı. Analizler, Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Seiko TG/DTA 6300 termal analiz cihazı (Seiko Instruments, Tokyo, Japan) ile 10 °C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve azot atmosferi altında yapıldı.

MMT ve HL dolguların farklı ajanlarla modifikasyonu öncesi ve sonrasına ait morfolojik karakterizasyonu ise Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı'nda, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizi (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Eindhoven, Hollanda) ile gerçekleştirildi.

3.4 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerin Hazırlanması

PoliHIPE kompozitler, hacimce %80 iç faz ve %20 sürekli faz içeren HIPE'lerin (yüksek iç fazlı emülsiyonların) polimerizasyonu ile hazırlandı. Yapılan denemelerde stiren (toplam monomer miktarına göre hacimce %90) ve divinil benzen (hacimce %10) sırasıyla monomer ve çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Emülsiyonlar, monomer karışımında çözünen AIBN başlatıcısı (molce %1) ve Span 80 surfaktanından (hacimce değişen yüzdelerde) oluşan sürekli faza, modifiye edilmiş dolguların (ağırlıkça değişen yüzdelerde) eklenmesi ve ardından iç faz olarak CaCl₂ içeren deiyonize suyun sisteme damlalar halinde ilave edilmesiyle hazırlandı. Karıştırma işleminin ardından emülsiyon, kapaklı polietilen tüplere aktarıldı ve 70°C de 24 saat süreyle polimerizasyon gerçekleştirildi. Daha sonra hazırlanan numuneler Soxhlet ekstraktöründe etanol ile 24 saat ekstrakte edildi ve 40°C'de vakum ettüğünde kurutuldu. Herhangibir modifiye dolgu içermeyen saf poliHIPE malzeme de yukarıda anlatılan prosedüre göre elde edildi.

3.5 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerin Karakterizasyonu

Elde edilen gözenekli polimerlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskop (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca malzemenin yüzey alanı ölçümleri BET yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı ile ısı özellikleri ise ısı gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri ile belirlenmiştir.

3.5.1 Morfolojik özellikler

Elde edilen saf poliHIPE ve poliHIPE kompozitlerin morfolojik özellikleri, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı'nda, Taramalı Elektron

Mikroskop (SEM) analizi (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Eindhoven, The Netherlands) ile aydınlatıldı.

Malzemelerin spesifik yüzey alanı ölçümleri, Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü BET Laboratuvarı'nda bulunan Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı olarak gerçekleştirildi.

3.5.2 Isıl özellikler

Saf poliHIPE ve poliHIPE kompozitlerin termogravimetrik analizleri (TGA) Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (Seiko TG/DTA 6300 thermal analysis system instrument, Seiko Instruments, Tokyo, Japan) 10 °C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve azot atmosferi altında yapıldı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleri ise Boğaziçi Üniversitesi Polimer Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) cihazı ile azot atmosferi altında ve 10 °C. dk⁻¹ ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC ölçümleri ile malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) belirlendi.

3.6 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerin Boyar Madde Adsorplama

Kapasitelerinin Belirlenmesi

Elde edilen malzemelerin boyar madde adsorplama özellikleri Ultraviolet/Visible (UV/VIS) analizi ile saptandı. Bu amaçla, pH 5 - 5,5'da Nile Blue (Nil Mavisı) boyar maddesinin 1.10⁻⁵M konsantrasyonda sulu çözeltisi hazırlandı ve poliHIPE kompozitler hazırlanan çözeltiliye batırıldı. Absorbans değerleri, adsorpsiyon prosesi boyunca UV-Vis spektrofotometre (T80+ UV/VIS Spectrophotometer, double beam optical system, PG Instruments Ltd., United Kingdom) ile 635 nm dalga boyunda ölçüldü. PoliHIPE kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri, sulu çözeltide kalan boyar maddenin absorbans değerine göre saptandı. Buna göre, 1 g poliHIPE kompozit tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$q_t = \frac{[(C_0)-(C_t)]xV}{w} \quad (3.1)$$

C_0 and C_t sırasıyla her zaman aralığındaki, boyar madde çözeltisinin başlangıç ve son konsantrasyonları (mg/L),

V , boyar madde çözeltisinin hacmi (L),

W , adsorpsiyon prosesinde kullanılan poliHIPE kompozitin ağırlığı (g)



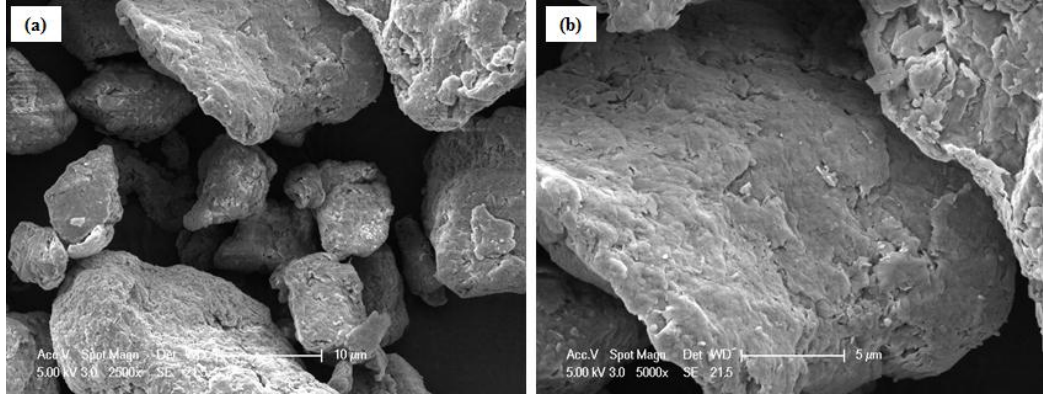


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

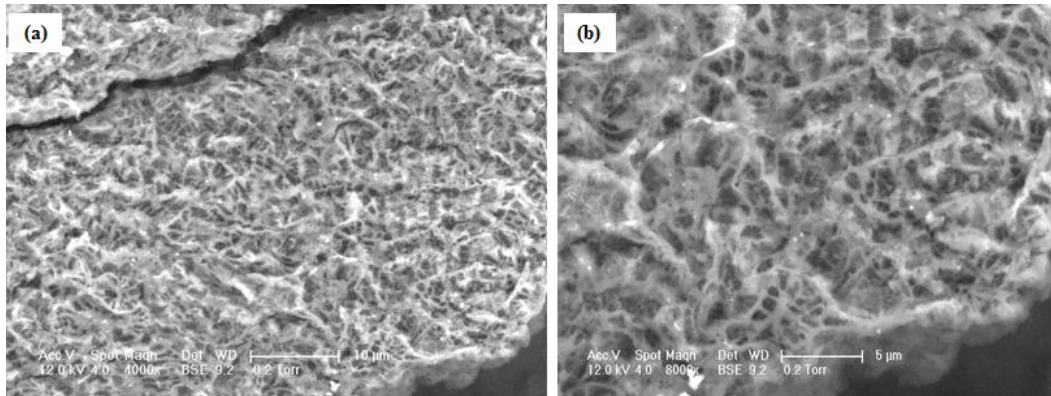
4.1 Montmorillonit Dolgusunun Spirulina ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler

4.1.1 Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgularının karakterizasyonu

Saf NaMMT dolgusunun ve modifikasyon ajanı olarak kullanılan Spirulina'nın SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de yer almaktadır. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere tabakasal yapıdaki NaMMT kili oldukça düzgün ve neredeyse pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Spirulina biyosorbenti ise görüldüğü gibi gözenekli üç boyutlu ağ yapısındadır.



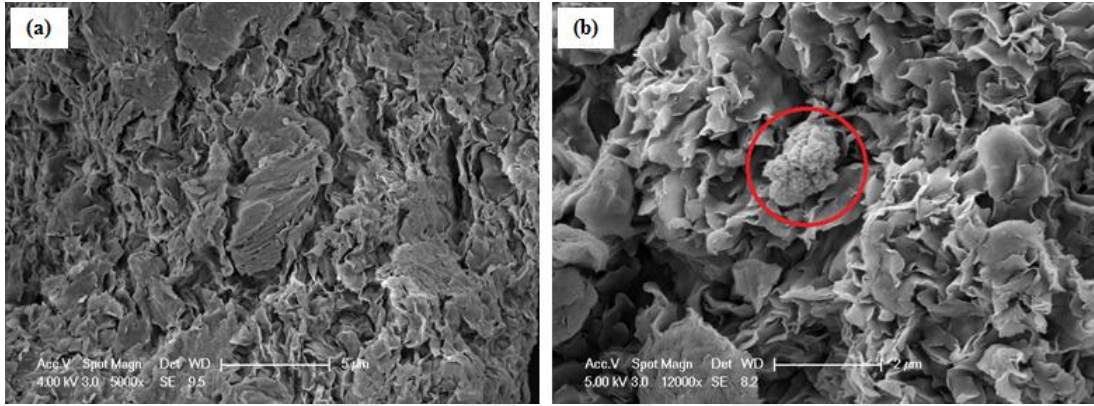
Şekil 4.1 : Saf NaMMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.



Şekil 4.2 : Spirulinanın farklı magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

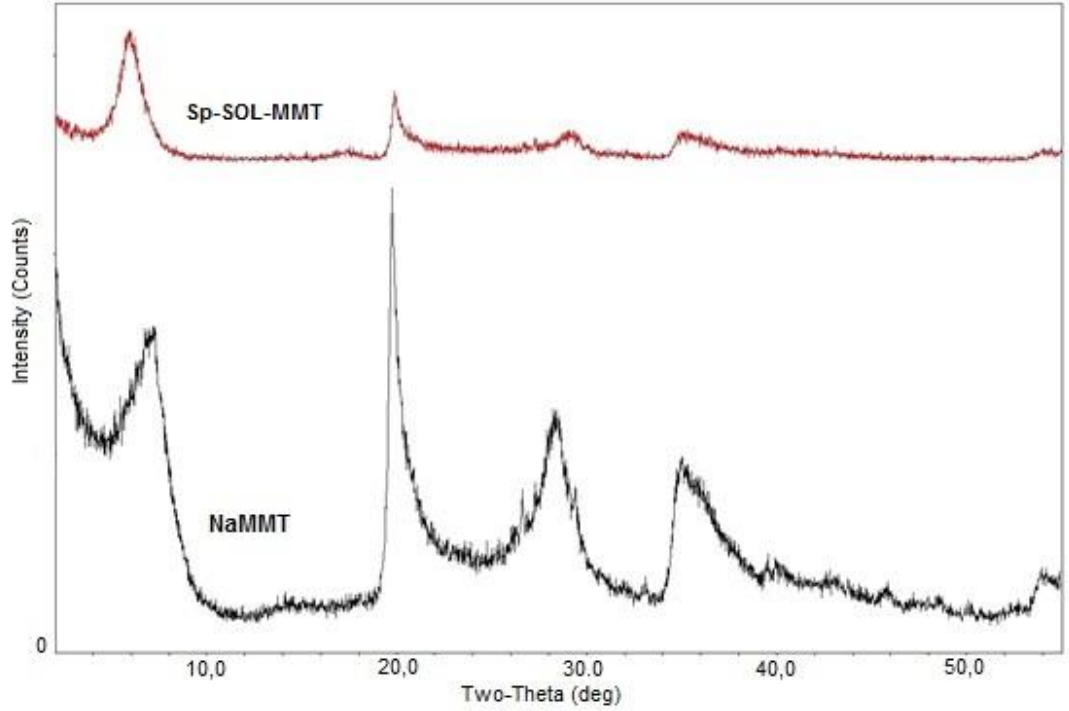
4.1.1.1 SP-SOL-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri

Şekil 4.3’de, NaMMT kilinin solüsyon tekniği kullanılarak spirulina ile modifikasyonu sonucu elde edilen Sp-SOL-MMT kilinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri görülmektedir. Modifikasyon sonucu NaMMT kili yüzeyinin, Şekil 4.1’de yer alan saf haliyle kıyaslandığında pürüzlü bir yapıya dönüştüğü ve Spirulina biyosorbentinin dolgu yüzeyinde aglomer (kümeleşmiş yapı) şeklinde tutunduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3 : Sp-SOL-MMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

NaMMT kilinin modifikasyonu, X-ışını difraksiyon tekniği ile de değerlendirilmiştir. Şekil 4.4’de saf NaMMT ve Spirulina immobilize edilmiş organofilik MMT kiline ait X-ışını difraksiyon grafikleri, Çizelge 4.1’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.4 ve Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi, saf NaMMT kili için bulunan 12,13 Å’luk tabakalar arası uzaklık değeri, Sp-SOL-MMT için 14,67 Å değerine artmıştır ve (001) yansımasındaki $2\theta = 7,28^\circ$ difraksiyon açısı değeri, $6,01^\circ$ değerine düşmüştür. Difraksiyon açısındaki azalmayla birlikte tabakalar arası mesafedeki bu artış, NaMMT kilinin organofilik modifikasyonunun MMT kil katmanları arasında da başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



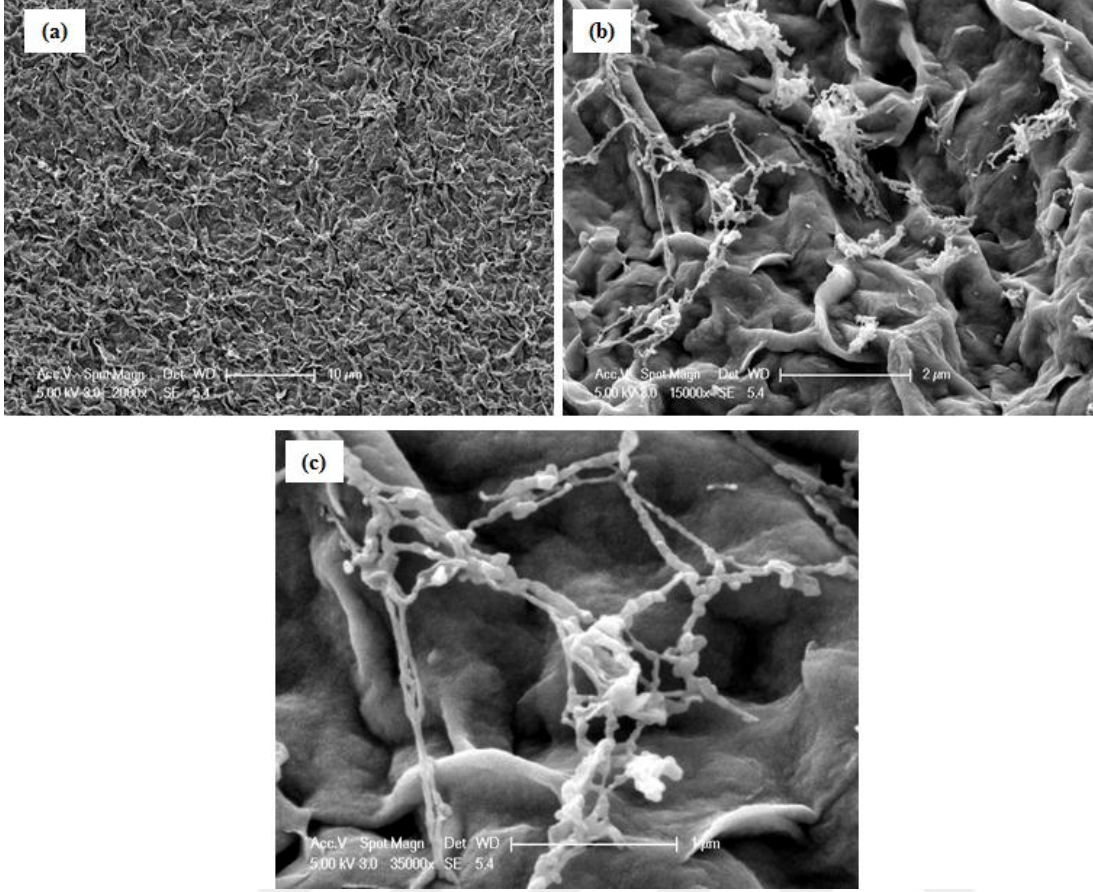
Şekil 4.4 : NaMMT ve Sp-SOL-MMT killerinin XRD grafikleri.

Çizelge 4.1 : Saf NaMMT ve solüsyon yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş killerin XRD analizi.

Malzeme	$d_{001}, \text{Å}^a$	Malzeme	$d_{001}, \text{Å}^a$
NaMMT	12,13 (7,28°)	Sp-SOL-MMT	14,67 (6,01°)

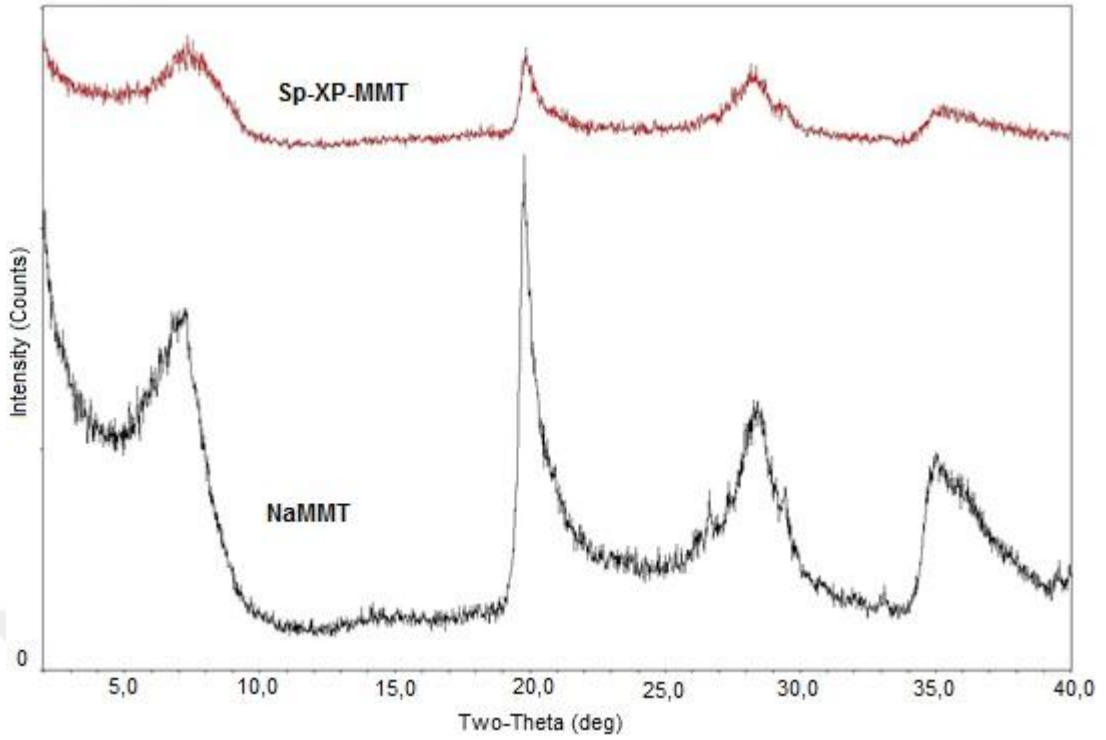
4.1.1.2 SP-XP-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri

Üç boyutlu ağ yapısına sahip Sp yosunu, kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen organofilik modifikasyon sonucu, NaMMT kilinin pürüzsüz yüzeyini homojen bir biçimde kaplayarak pürüzlü bir yapıya dönüştürmüştür (Şekil 4.5 a). SP-XP-MMT kilinin yüksek magnifikasyonlu SEM sonuçları incelendiğinde ise Sp yosununun, solüsyon yöntemiyle olan immobilizasyon işlemiyle alınan sonuçtan (Şekil 4.3 b) farklı olarak, dolgu yüzeyine çok daha geniş bir yüzeyde ve açık bir formda tutunduğu görülmüştür (Şekil 4.5. b ve c). Kriyoskopik genişleme yöntemiyle elde edilen bu özel morfoloji, Spirulina'nın ağ yapısının içerdiği amin, karboksil, hidroksil, fosfat ve sülfat gibi fonksiyonel grupları ile adsorpsiyon prosesinde farklılık yaratmıştır. Bu sonuçlar, MMT kilinin Sp biyokütlesi ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.5 : Sp-XP-MMT kilinin (a) düşük ve (b ve c) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

NaMMT kilinin kriyoskopik genişleme yöntemiyle gerçekleştirilen organofilik modifikasyonu, X-ışını difraksiyon tekniği ile de değerlendirilmiştir. Şekil 4.6’da saf NaMMT ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş organofilik MMT kiline ait X-ışını difraktogramları, Çizelge 4.2’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2’den de görüldüğü gibi, saf NaMMT kili için bulunan 12,13 Å’luk tabakalar arası uzaklık değeri, Sp-XP-MMT için 12,60 Å değerine artarken, 7,28° difraksiyon açısı değeri, 7,00° değerine düşmüştür. Ayrıca MMT kilinin 001 düzlemine ait difraksiyon pikinin küçülmesi ve genişlemesi de kil tabakalarının genişlediğinin bir göstergesidir. Bu sonuçlar, NaMMT kilinin bu yöntemle olan organofilik modifikasyonunun da kil tabakaları arasında da başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

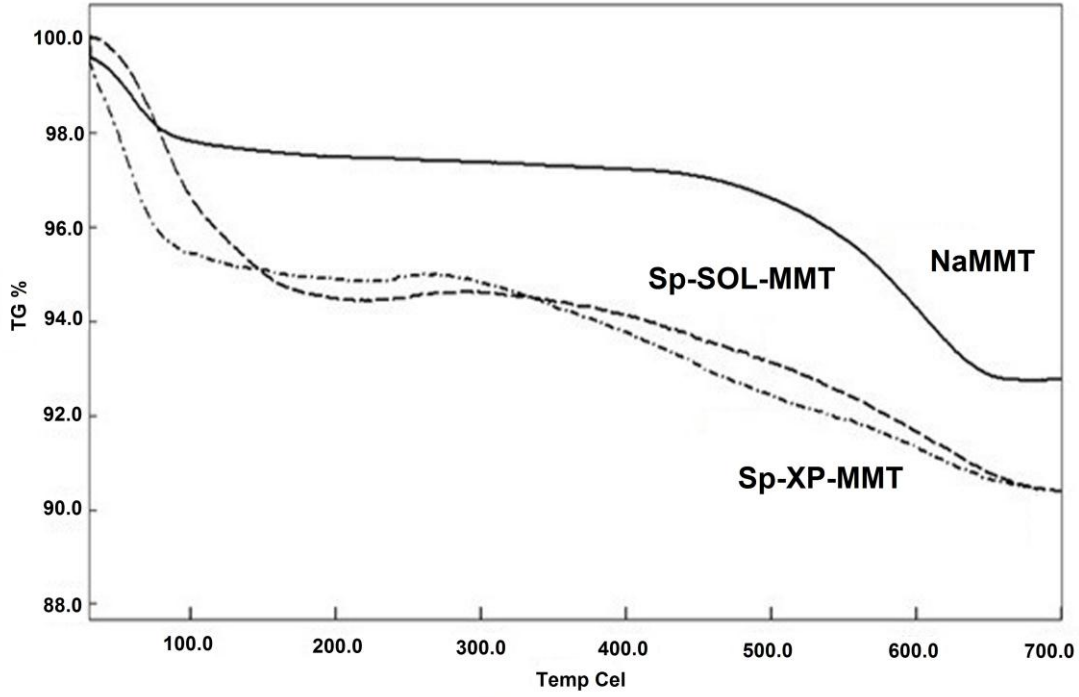


Şekil 4.6 : NaMMT ve Sp-XP-MMT kilerinin XRD grafikleri.

Çizelge 4.2 : Saf NaMMT ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş kilerin XRD analizi.

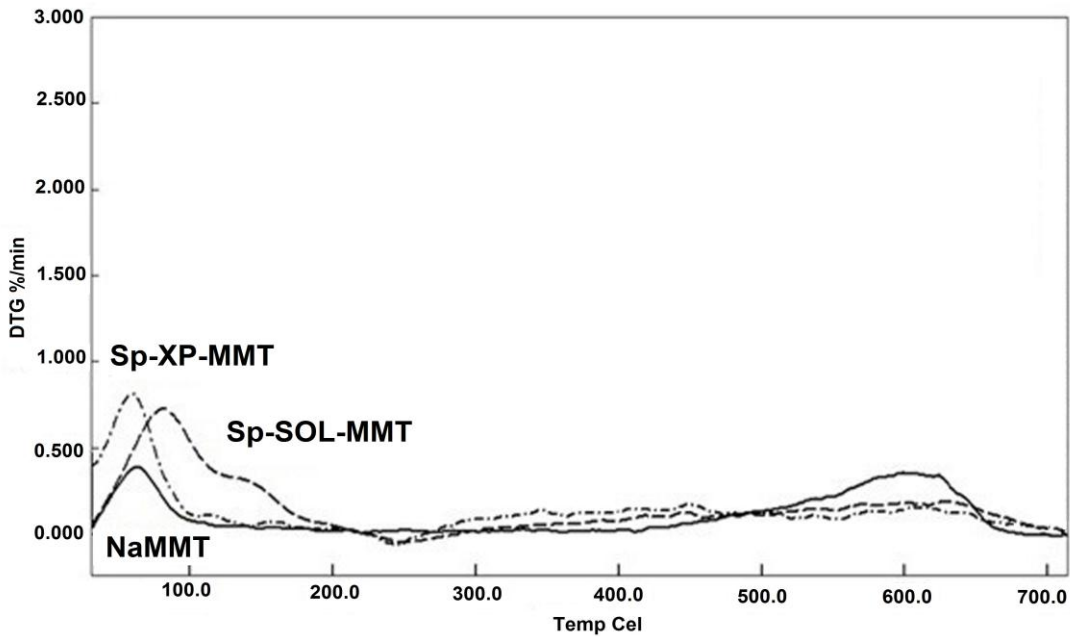
Malzeme	d_{001} , Å ^a	Malzeme	d_{001} , Å ^a
NaMMT	12,13 (7,28°)	Sp-XP-MMT	12,60 (7,00°)

NaMMT kilinin Spirulina ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle olan modifikasyonları TGA tekniği ile de incelenmiştir. Şekil 4.7’de NaMMT, Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolgusuna ait TGA termogramları yer almaktadır. TGA termogramlarında görüldüğü gibi Spirulina ile modifiye edilmiş MMT killeri, saf NaMMT’e göre daha düşük sıcaklıkta bozunmakta ve yapıdaki organik gruplardan dolayı daha fazla ağırlık kaybı sergilemektedir.



Şekil 4.7 : NaMMT, Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT'e ait TGA termogramları.

TGA analizine ait türevsel termogravimetri eğrileri incelendiğinde, modifiye edilmiş Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT killerinin NaMMT den farklı olarak 300-500°C sıcaklık aralığında yapıdaki spirulinadan ötürü daha fazla ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : NaMMT, Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT'e ait türevsel TGA eğrileri.

4.1.2 Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler

Solüsyon yöntemi ve kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak spirulina biyokütlesi ile modifiye edilmiş MMT dolgusunu değişen miktarlarda içeren yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE) kararlılık durumları sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4’de yer almaktadır. Çizelge 4.3 ve 4.4’de yer aldığı gibi, surfaktan konsantrasyonu (Span 80) ya da modifiye edilmiş MMT dolguların miktarları değiştirilerek bu parametrelerin HIPE kararlılığına etkisi araştırılmıştır. Tekrarlanan deneylerde, emülsiyon sistemine dahil edilen Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolgularının miktarları diğer bileşenler sabit tutulmak koşuluyla ağırlıkça %0,25 ila %1,00 arasında değiştirilmiştir. Ayrıca, modifiye killerin emülsiyon kararlılığına olan etkisini görmek amacıyla deneyler modifiye kil yokluğunda ve değişen surfaktan konsantrasyonlarında tekrar edilmiştir (Şekil 4.9).

İstenen morfolojide poliHIPE elde edebilmek için temel kural, hazırlanan HIPE’lerin kararlılığını sürdürmesidir. Hazırlama koşullarında kararlı olan emülsiyonların polimerizasyon boyunca da bu kararlılığını sürdürmesi gereklidir. Bu anlamda sadece Span 80 ya da Span 80 ve modifiye killer birlikte kullanılarak hazırlanan bütün HIPE’lerin kararlılığı faz ayrımı oluşumunun gözlenmesiyle takip edilmiştir. Bu amaçla, elde edilen emülsiyonlar şeffaf polietilen tüplere aktarılmış ve kararlılıkları oda sıcaklığında ve polimerizasyon sıcaklığında (70°C) takip edilmiştir.

Çizelge 4.3 ve 4.4’de görüldüğü gibi söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş MMT dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %2 olmuş, %1 surfaktan konsantrasyonunda ise emülsiyon stabilitesi korunamamıştır.

Bunun dışında diğerlerinden farklı olarak Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi Sp-XP-MMT dolgusunun %1 oranında kullanıldığı %5 surfaktan içeren emülsiyonda kararlılık sağlanamamıştır. Bunun nedeni fazla miktarda Sp-XP-MMT kullanıldığında, organofilik kil katmanları üzerinde kolları açık bir şekilde yayılmış spirulina ağlarının (Şekil 4.5c) emülsiyonların kinetik stabilitesini bozmasına bağlanabilir. Yüksek nanokil miktarlarında, yapısında çeşitli fonksiyonel organik gruplar bulunduran üç boyutlu yayılmış spirulina ağlarının, emülsiyon sistemindeki yağ moleküllerini daha çok çekmesi ve sistemi faz ayrımına yönlendirmesiyle

sistemin kararlılığını bozduğu söylenebilir. Diğer yandan solüsyon yöntemi ile modifiye edilmiş MMT dolgusu (Sp-SOL-MMT) % 1 oranında, % 5 surfaktan ile birlikte kullanıldığında kararlılık sağlanmıştır (Çizelge 4.3). Bunun nedeni ise, açık ve yayılmış spirulina ağlarına sahip SpXP-MMT kili dolgusuna kıyasla, Sp-SOL-MMT dolgusunun, kompakt ve yığın halinde sahip olduğu spirulina yapısıyla, yüksek dolgulama derecelerinde yukarıda bahsedilen faz ayırmasına neden olmamasıdır (Şekil 4.3 b).

Çizelge 4.3 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

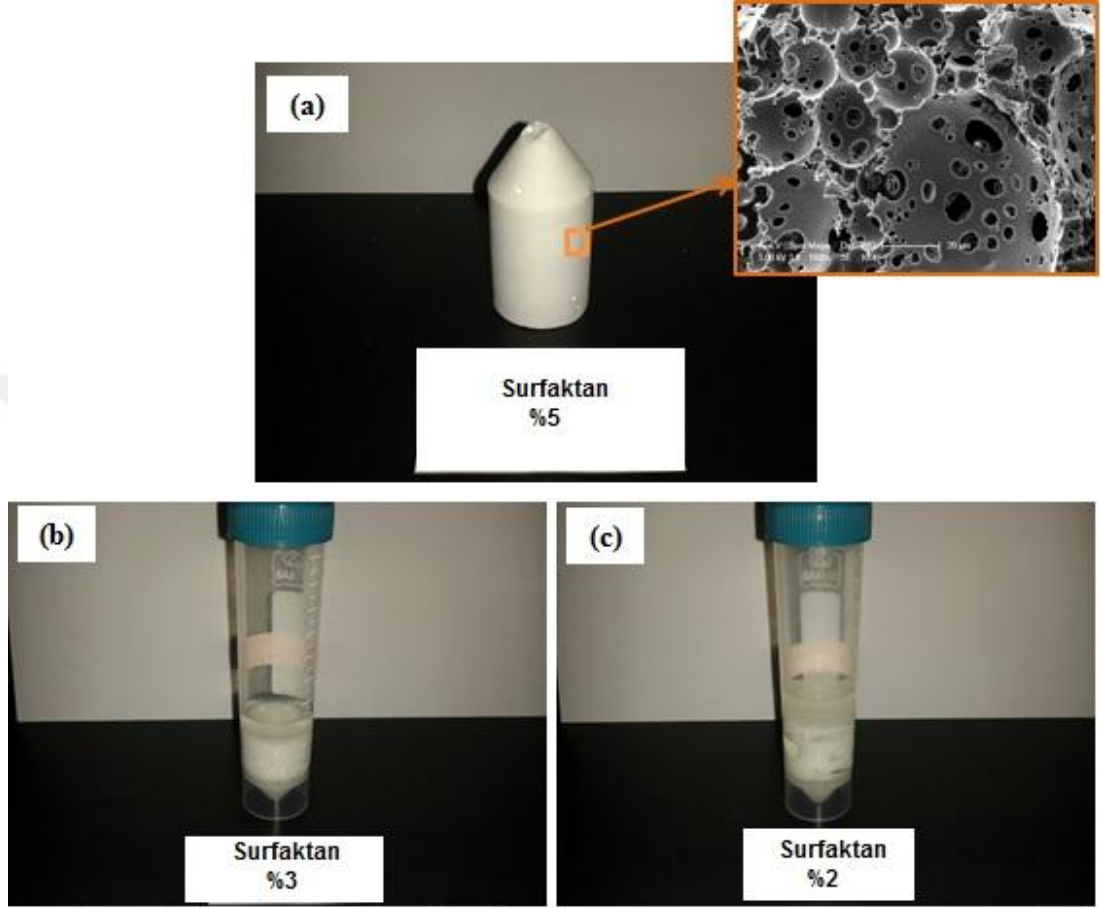
Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
Sp-SOL-MMT	0,25	5	Kararlı
Sp-SOL-MMT	0,50	5	Kararlı
Sp-SOL-MMT	0,75	5	Kararlı
Sp-SOL-MMT	1,00	5	Kararlı
Sp-SOL-MMT	1,00	3	Kararlı
Sp-SOL-MMT	1,00	2	Kararlı
Sp-SOL-MMT	1,00	1	<i>Kararsız</i>
Sp-SOL-MMT	0,75	3	Kararlı
Sp-SOL-MMT	0,75	2	Kararlı
Sp-SOL-MMT	0,75	1	<i>Kararsız</i>
Sp-SOL-MMT	0,50	2	Kararlı
Sp-SOL-MMT	0,25	2	Kararlı

Çizelge 4.4 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
Sp-XP-MMT	0,25	5	Kararlı
Sp-XP-MMT	0,50	5	Kararlı
Sp-XP-MMT	0,75	5	Kararlı
Sp-XP-MMT	1,00	5	<i>Kararsız</i>
Sp-XP-MMT	0,75	3	Kararlı
Sp-XP-MMT	0,75	2	Kararlı
Sp-XP-MMT	0,75	1	<i>Kararsız</i>
Sp-XP-MMT	0,50	2	Kararlı
Sp-XP-MMT	0,25	2	Kararlı

Yüksek iç fazlı emülsiyonlarda kullanılan dolguların emülsiyon kararlılığına etkisinin anlaşılması açısından deneyler farklı surfaktan konsantrasyonunda hiçbir dolgu kullanımı olmadan tekrar edilmiştir (Şekil 4.9). Dolgu içermeyen %5 surfaktan katkılı emülsiyonda kararlılık sağlanıp, gözenekli polimer elde edilebilirken (Şekil

4.9(a)), dolgu içermeyen %3 ve %2 surfaktan katkıli emülsiyonlarda emülsiyon kararlılığı sağlanamamış (Şekil 4.9(b) ve Şekil 4.9(c)) ve gözenekli polimerler elde edilememiştir. Bu sonuç, kullanılan modifiye dolguların emülsiyon kararlılığına ve gözenekli polimer oluşumuna olan olumlu katkısını net olarak göstermiştir.

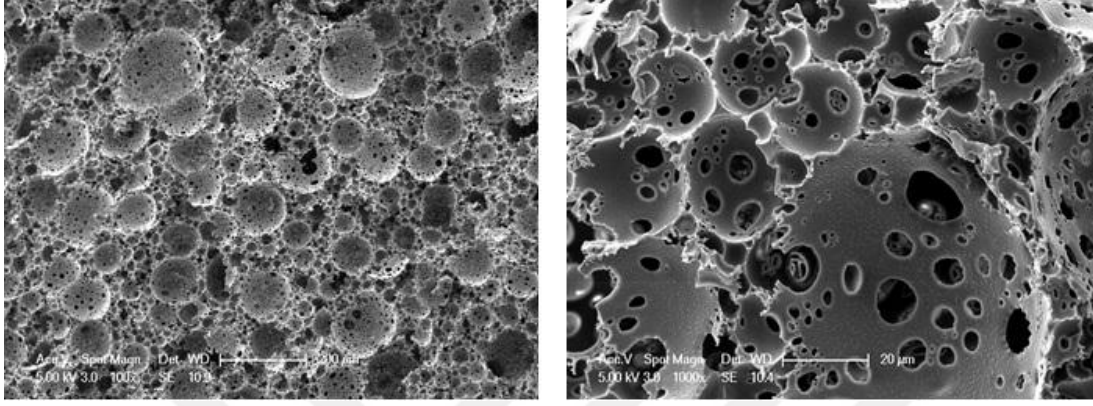


Şekil 4.9 : (a) dolgu içermeyen, %5 surfaktan katkıli emülsiyondan hazırlanan gözenekli polimer, (b) dolgu içermeyen %3 surfaktan katkıli yüksek iç fazlı emülsiyon ve (c) dolgu içermeyen %2 surfaktan katkıli yüksek iç fazlı emülsiyon.

4.1.3 Sp ile modifiye edilmiş MMT dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

PoliHIPE oluşumuna Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolgularının etkisinin anlaşılması için diğer bileşenler sabit tutularak ya surfaktan konsantrasyonu ya da modifiye dolgu miktarı değiştirilmiştir. Modifiye edilmiş MMT dolguların ve Span 80 surfaktan konsantrasyonunun poliHIPE morfolojisine etkisi SEM analizleri ile değerlendirilmiş, elde edilen gözenekli polimerlerin yüzey alanları (δ_{BET}) ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine BET metodu uygulanarak hesaplanmıştır. Daha öncede belirtildiği üzere, hiçbir modifiye dolgu kullanılmadan HIPE

stabilizasyonunun sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %5 olmuştur. Şekil 4.10'da yalnızca %5 surfaktan konsantrasyonunda hiçbir dolgu kullanılmadan elde edilen saf poliHIPE'ye ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Geleneksel poliHIPE morfolojisiyle uyumlu olarak, gözenek geçitleriyle birbirine bağlı açık hücreli poliHIPE morfolojisinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.10 : %5 surfaktan konsantrasyonu kullanılarak elde edilen ve dolgu içermeyen saf poliHIPE'nin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

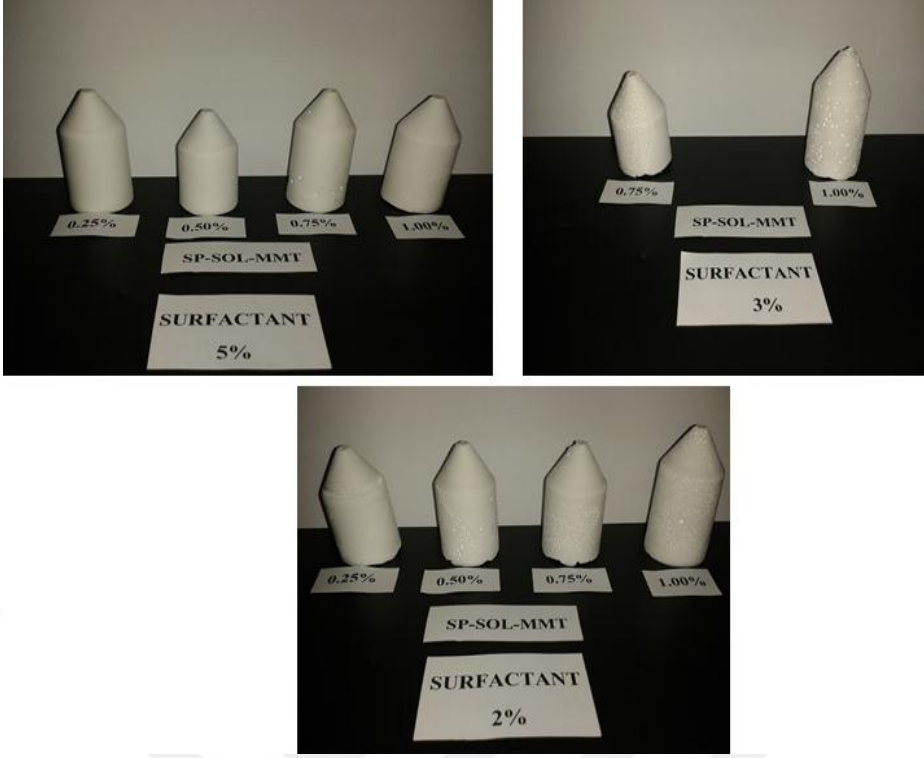
Elde edilen tüm kompozit malzemelerde ise oldukça düşük konsantrasyonda surfaktan kullanılmasına rağmen (%5 ve altında), modifiye dolgular emülsiyon kararlılığına pozitif katkıda bulunarak ko-surfaktan (yardımcı surfaktan) benzeri bir davranış sergilemiş ve kullanılan düşük miktardaki iyonik olmayan surfaktanın performansını iyileştirmiştir. Bunun sonucunda, genel olarak açık hücreli poliHIPE'lerin oluştuğu ve bu hücrelerin birbiriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin meydana geldiği görülmüştür. Aşağıda verilen SEM görüntülerinden de bu durum açıkça görülmektedir.

4.1.3.1 Sp-SOL-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

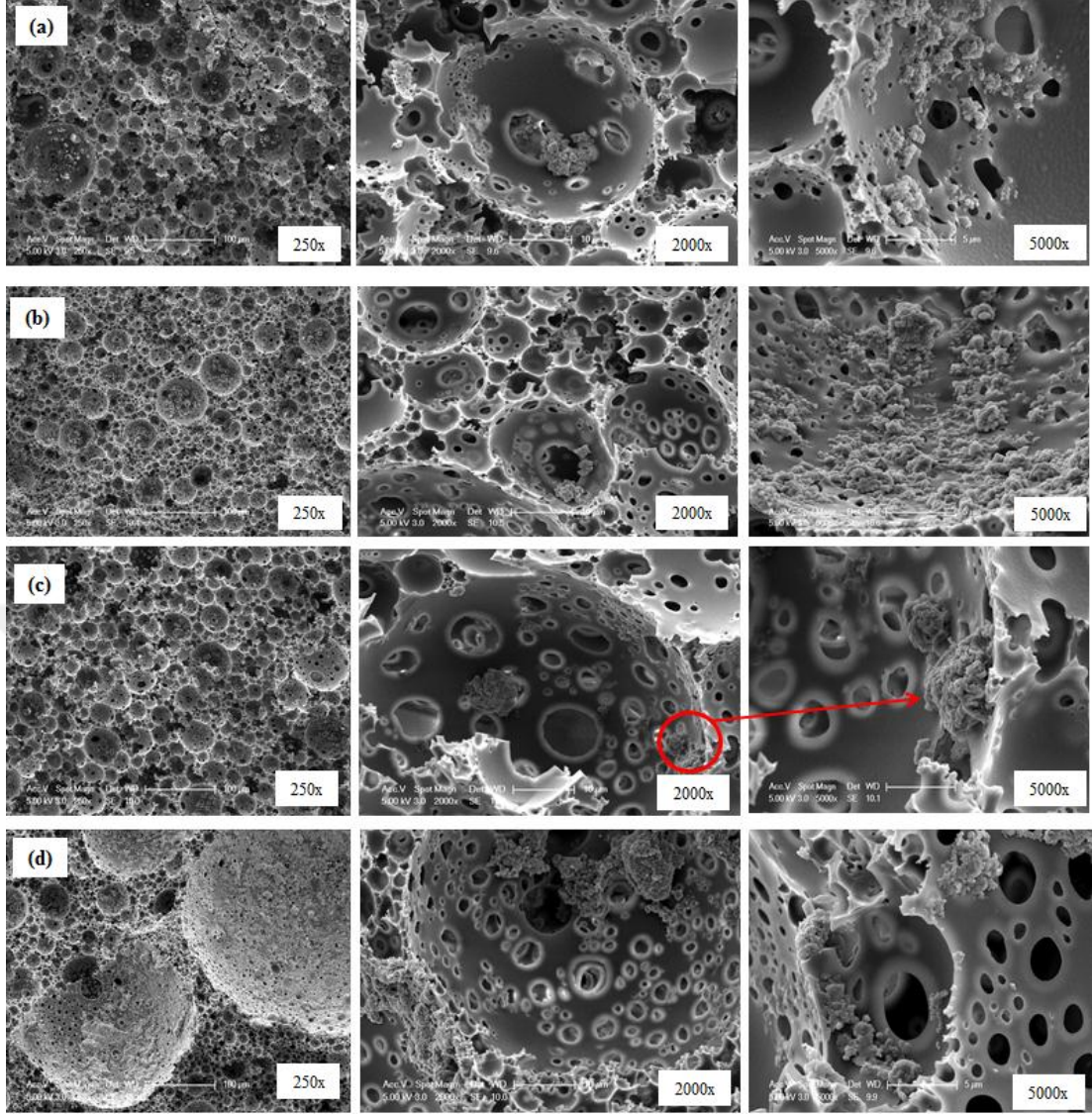
Farklı miktarlarda Sp-SOL-MMT dolgusu ve surfaktan kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.11'de görülmektedir. Bu gözenekli polimerlere ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de yer almaktadır. Elde edilen tüm malzemelerde çok düşük miktardaki %2 surfaktan konsantrasyonunda dahi gözeneklerin ve gözenek geçitlerinin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca artan dolgu miktarına rağmen açık gözeneklerin de oluştuğu net olarak görülmektedir.

Şekil 4.12'den görüldüğü gibi, sabit % 5 surfaktan konsantrasyonunda, Sp-SOL-MMT dolgusunun varlığı ve miktarındaki artış, saf poliHIPE'ye göre gözeneklerin gittikçe büyümesini sağlamıştır. Özellikle dolgu miktarı % 0,75'in üzerine çıktığında gözenek boyut dağılımının belirgin derecede arttığı ve göreceli daha küçük gözeneklerle birbirine bağlı daha büyük gözeneklerin oluştuğu, ve heterojen bir gözenek dağılımının varlığı görülmüştür (Şekil 4.12 d). Ayrıca artan dolgu miktarıyla gözenek yüzeyinin Spirulina ile kaplanma oranı artmış ve gözenek geçitleri bazı bölgelerde kısmen örtülmüştür. Yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde gözenek çeperlerinde ve yüzeyde tutunan Spirulina immobilize edilmiş dolgular net olarak görülmektedir.

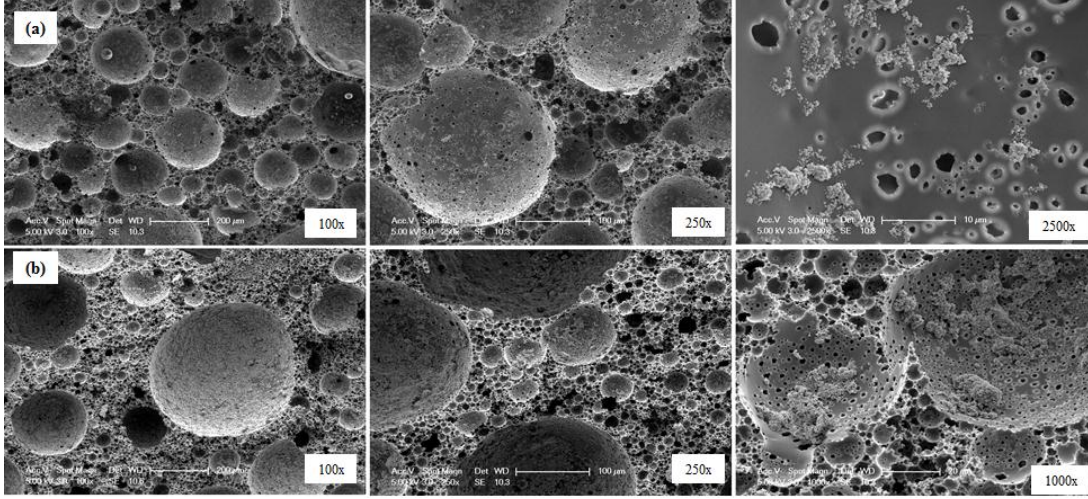
Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilen %3 ve % 2 surfaktan içeren kompozitlerin morfolojilerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeni, emülsiyon damlacıklarının baskın olarak geleneksel surfaktan yerine Sp-SOL-MMT killerle kararlı hale gelmesi ve bunun sonucunda da daha büyük gözeneklerin oluşumudur. Bu sonuç literatürle uyumluluk göstermektedir [73]. En çok dikkat çeken ise %3 ve %2 surfaktan içeren kompozitlerde, %5 surfaktan içeren kompozitlerle karşılaştırıldığında düşük dolgulama derecelerinde dahi kapalı/yarı kapalı gözeneklerin oluşması ve gözeneklerin daha büyük boyutlarda olmasıdır. % 2 surfaktan içeren gözenekli kompozitlerdeki (Şekil 4.14) bu büyük kapalı/yarı kapalı gözenekler Sp-SOL-MMT ve surfaktan ile stabilize olan damlacıkların aynı anda emülsiyon sisteminde bulunmasına bağlanabilir. Buna göre daha büyük ve kapalı gözenekler poliPickering HIPE ile karakterize edilirken, daha küçük boyuttaki ve açık gözenekler surfaktanla stabilize HIPE'ler olarak ifade edilebilir. Saf poliHIPE malzemeye kıyasla, büyük ve küçük gözenekleri aynı anda bulundurmak suretiyle geniş bir gözenek boyut dağılımına neden olan bu morfoloji bulgusu literatürle uyumluluk göstermektedir [74].



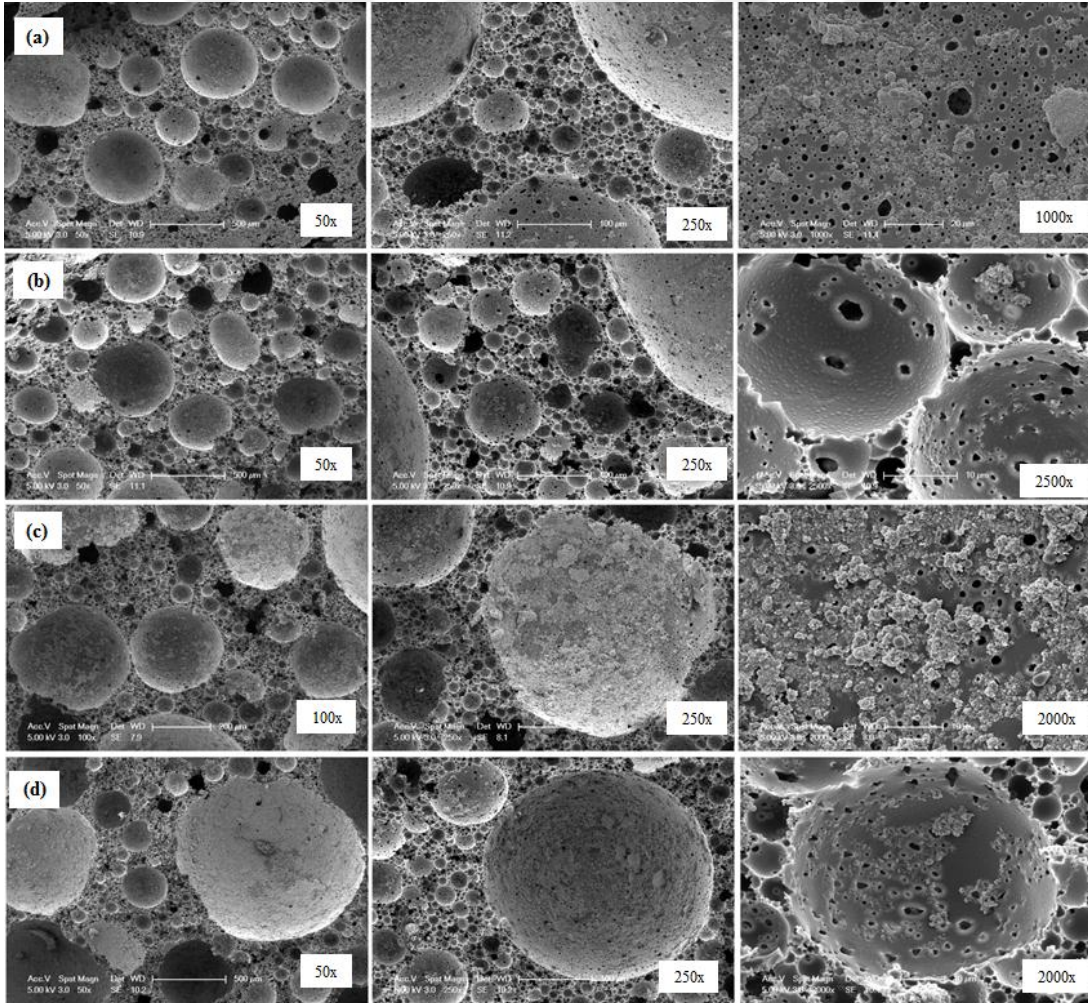
Şekil 4.11 : Farklı yüzdelerde Sp-SOL-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.12 : %5 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.13 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,75 (b) %1,00 SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.14 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Çizelge 4.5’de saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgularını içeren gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Muhtemel heterojen dağılım nedeniyle %5 dolgulamaya sahip kompozitlerin spesifik yüzey alanı sonuçları düzenli bir değişim göstermemektedir. %2 dolgulamada ise dolgu miktarı arttıkça kapanan gözenek geçitlerin neticesinde BET yüzey alanlarının azaldığı söylenebilir. Sabit dolgu miktarında azalan surfaktan konsantrasyonu da BET yüzey alanı değerlerini düşürmüştür. Bunun muhtemel nedeni azalan surfaktanla gözenek geçitlerinin küçülmesi ve daha kapalı gözeneklerin meydana gelmesidir.

Çizelge 4.5 : Saf poliHIPE ve SP-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Saf PoliHIPE	-	5	1,80
Sp-SOL-MMT	0,25	5	0,73
Sp-SOL-MMT	0,50	5	2,47
Sp-SOL-MMT	0,75	5	1,87
Sp-SOL-MMT	1,00	5	2,52
Sp-SOL-MMT	1,00	3	2,43
Sp-SOL-MMT	1,00	2	1,58
Sp-SOL-MMT	0,75	3	1,81
Sp-SOL-MMT	0,75	2	1,95
Sp-SOL-MMT	0,50	2	1,80
Sp-SOL-MMT	0,25	2	2,02

4.1.3.2 Sp-XP-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

Sp-XP-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.15’de yer alırken bunlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de yer almaktadır.

Şekil 4.16a’da görüldüğü gibi, Sp-XP-MMT dolgusunun kullanımı saf poliHIPE’ye (Şekil 4.10) kıyasla daha homojen gözenek boyut dağılımının oluşmasını sağlamıştır. Bununla beraber, sabit % 5 lik surfaktan konsantrasyonunda Sp-XP-MMT dolgusu miktarındaki artış, gözeneklerin boyut dağılımının artmasına ve göreceli daha büyük gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur (Şekil 4.16c). Ayrıca artan dolgu miktarıyla gözenek yüzeyinin Spirulina ile kaplanma oranı artmış ve gözenek geçitleri bazı bölgelerde kısmen örtülmüştür. Yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde

gözenek çeperlerinde ve yüzeyde tutunan Spirulina immobilize edilmiş dolgular net olarak görülmektedir.

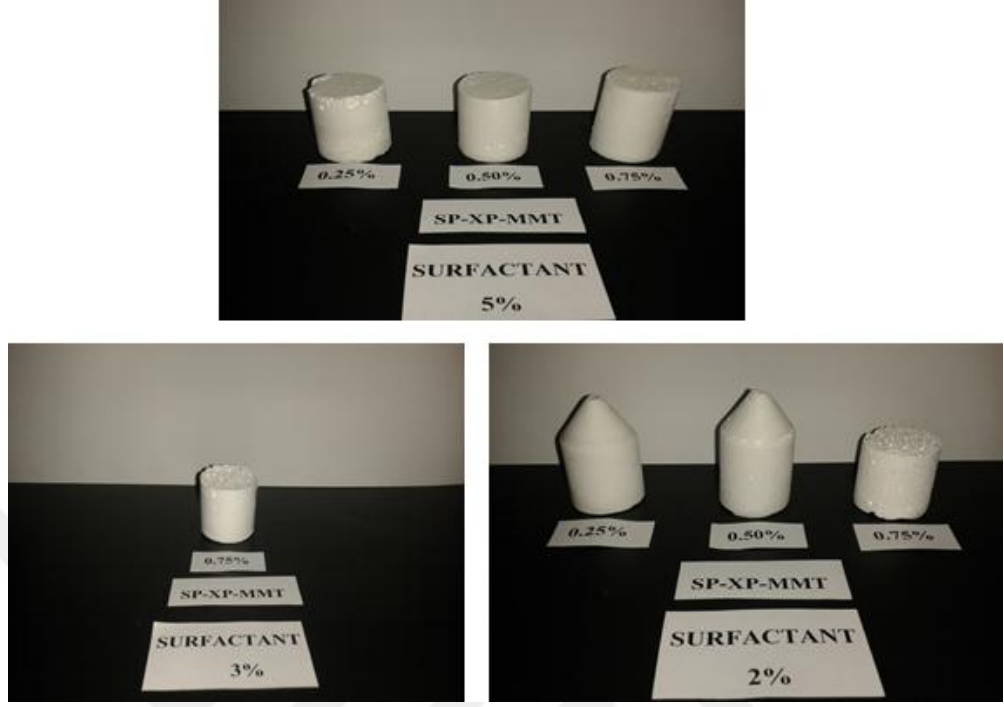
Şekil 4.17'de, % 3 surfaktan kullanılan kompozitte %0,75 SP-XP-MMT dolgusu kullanıldığında, % 5 surfaktan içerenden (Şekil 4.16) farklı olarak daha kapalı gözeneklerin oluştuğu görülmüştür.

% 2 surfaktan içeren kompozitlerde ise (Şekil 4.18) düşük dolgulama derecelerinde dahi yüksek oranda kapalı ve daha büyük gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. Sabit %0,75 dolgulamada surfaktan miktarının %5'den %2'e azalması poliHIPE kompozitlerde gözeneklerin kısmen kapandığını ve gözenek boyutunun büyüdüğünü açıkça ortaya koymaktadır (Şekil 4.16c ve Şekil 4.18c). Ayrıca Span 80 ve Sp-XP-MMT kilini eşzamanlı olarak bulunduran bu ikili emulsifiye edici sistem, daha büyük kısmen kapalı gözeneklerle bağlantılı daha küçük gözeneklerinde oluşumunu sağlamıştır. Daha öncede belirtildiği gibi bu durum, büyük gözeneklerin modifiye partiküllerle, küçük gözeneklerin ise surfaktanla stabilize olmasına bağlanabilir [73]. Dolayısıyla bunun bir sonucu olarak, sabit surfaktan konsantrasyonunda daha fazla emülsiyon damlacığı daha çok katı partiküllerle stabilize olmuştur ve daha büyük gözenekler oluşmuştur denilebilir.

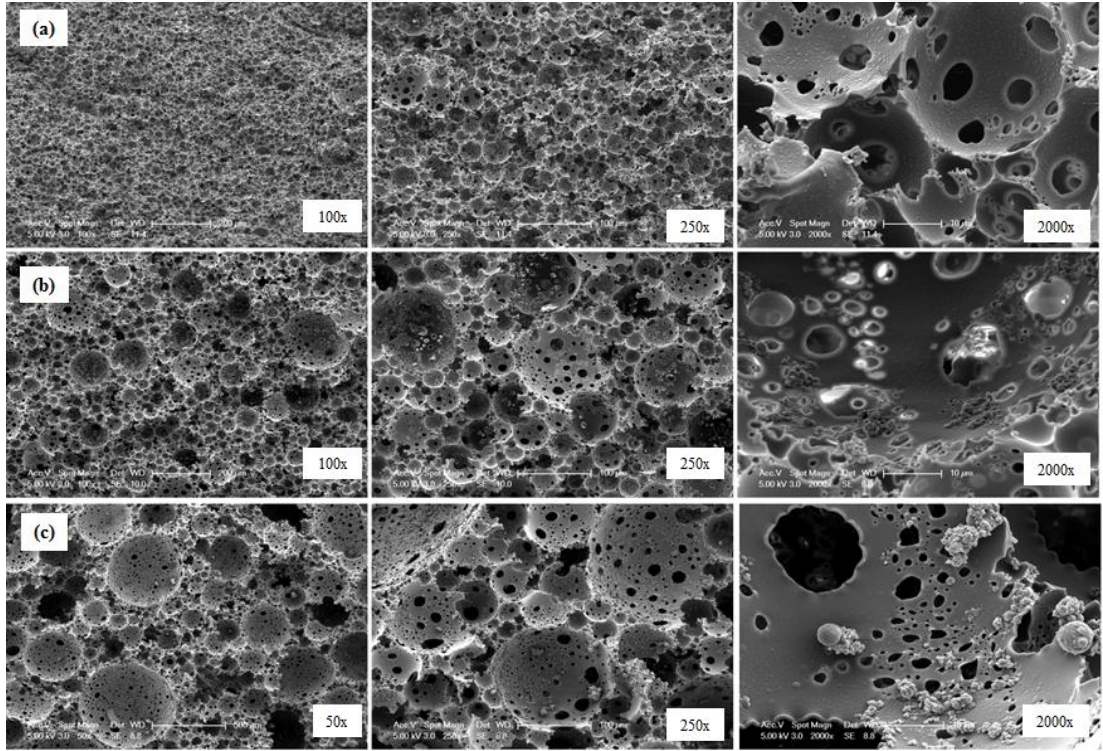
Özetle sabit Sp-XP-MMT dolgu miktarında azalan surfaktan konsantrasyonu, gözenek boyut dağılımının homojenliğini azaltmış ve farklı büyüklükte gözeneklerin oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarıyla da benzer etki görülmüştür.

MMT kili için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon tekniklerinin, elde edilen poliHIPE kompozit morfolojisine olan etkileri değerlendirildiğinde benzer özellikler elde edilmiştir. Artan dolgu veya azalan surfaktan miktarıyla, gözenek geçitlerini içeren ve küçük gözeneklerle bağlı daha büyük ve göreceli daha kapalı gözenekler oluşmuştur. Ancak % 2 surfaktan içeren kompozitlerde, Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolguları % 0,25 oranında kullanıldığında (Şekil 4.14a ve Şekil 4.18a), kriyoskopik yöntemle elde edilen organofilik MMT'nin, çok daha homojen ve küçük gözeneklere sahip bir poliHIPE yapısı oluşturduğu görülmüştür. Kriyoskopik yöntemle modifiye edilmiş MMT (Şekil 4.5) kullanımı ile daha küçük gözenek boyutunun elde edilmesi, MMT dolgusunun ve dolayısıyla Sp ajanının, poliHIPE sistemi içinde daha homojen ve

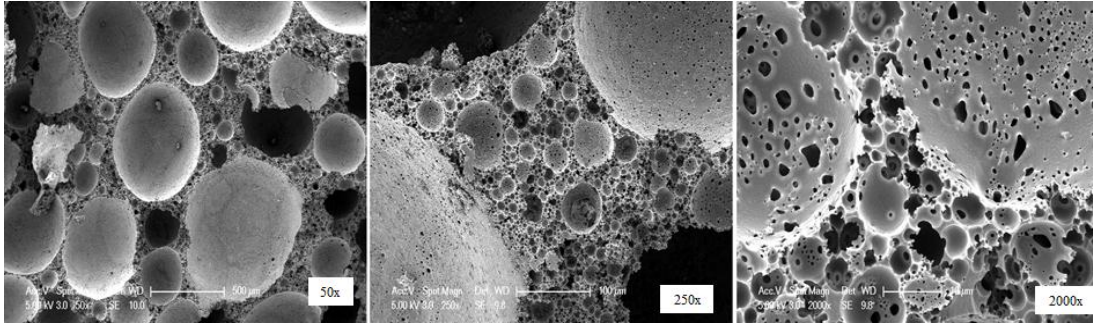
ince dağılımına ve dolayısıyla daha küçük emülsiyon damlacıklarını oluşturmasına bağlanabilir.



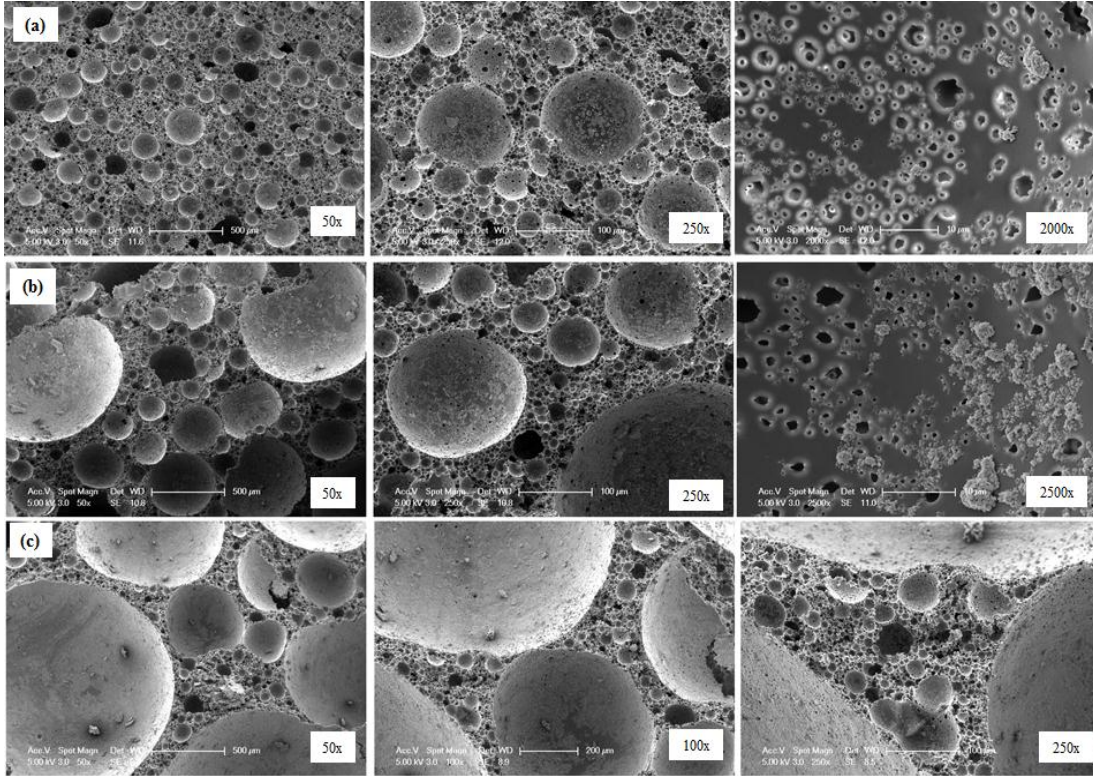
Şekil 4.15 : Farklı yüzdelere Sp-XP-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.16 : %5 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.17 : %3 sabit surfaktan oranında %0,75 SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.18 : %2 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Çizelge 4.6'da Sp-XP-MMT dolgularını içeren gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Sabit dolgu miktarında azalan surfaktan konsantrasyonu ve sabit surfaktan miktarında artan dolgu neticesinde gözenek geçitlerin daha kapalı hale gelmesiyle yüzey alanları azalmıştır denilebilir.

Çizelge 4.6 : SP-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Sp-XP-MMT	0,25	5	2,33
Sp-XP-MMT	0,50	5	1,19
Sp-XP-MMT	0,75	5	1,68
Sp-XP-MMT	0,75	3	1,67
Sp-XP-MMT	0,75	2	1,23
Sp-XP-MMT	0,50	2	1,42
Sp-XP-MMT	0,25	2	2,19

4.1.3.3 Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısı özelliklerinin incelenmesi

Nanodolguların, poliHIPE kompozitlerin termal davranışına olan etkisini araştırmak için en düşük surfaktan konsantrasyonunda (%2) elde edilen kompozit malzemelerin ve minimum %5 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş saf poliHIPE'nin DSC ve TGA analizleri yapıldı. Sentezlenen saf poliHIPE ve kompozit malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenen camı geçiş sıcaklığı (Tg) değerleri, Çizelge 4.7'de verilmiş, bu malzemelere ait DSC termogramları EK A.1'de sunulmuştur. DSC termogramının basal çizgisinden geçen teğet ile camı geçiş bölgesinden geçen nokta Tg olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.7 ve Ek A.1'den görüldüğü gibi 1,00-Sp-SOL-MMT haricindeki bütün poliHIPE kompozitlerin Tg değerleri artış göstermiş ve saf poliHIPE'ye göre DSC eğrileri ötelenmiştir. Saf poliHIPE 114,14°C Tg değerine sahiptir. Bununla beraber diğer Tg değerleri 0,25-Sp-SOL-MMT, 0,50-Sp-SOL-MMT, 0,75-Sp-SOL-MMT ve 1,00-Sp-SOL-MMT kompozitleri için sırasıyla, 117,26, 119,01, 118,75 ve 111,73°C olarak bulunmuştur. 0,50-Sp-SOL-MMT kompoziti bütün Sp-SOL-MMT içeren kompozitler içinde en yüksek Tg değerine (119,01 °C) sahiptir. Bununla beraber, Sp-XP-MMT kompozit serisinde de en yüksek Tg değerleri neredeyse aynı değerlere sahip olan 0,50-Sp-XP-MMT ve 0,75-Sp-XP-MMT kompozitleri için sırasıyla 119,36 °C ve 119,62 °C olarak bulunmuştur. 0,25-Sp-XP-MMT kompoziti ise bunlardan biraz daha düşük Tg (117,37 °C) değerine sahiptir. Her iki farklı dolgu kullanımında da, elde edilen bu maksimum Tg değerlerinin, % 0,5 dolgulama derecelerindeki, SpMMT dolgusu ile polimer matrisin, muhtemel daha homojen dağılıma bağlı, maksimum etkileşiminden

kaynaklanabilir. SpMMT kil tabakalarının bu dolgulama derecesinde matrisle etkileşen yüzey alanının yüksek olması ve bu nedenle organik-inorganik arafaza yakın yerlerde polimer zincirlerinin segment hareketlerinin kısıtlanması Tg değerindeki bu artışa neden olmuştur denilebilir. Diğer yandan %1,00 Sp-SOL-MMT dolgulamada Tg değerinde görülen düşüş, muhtemel yüksek dolgulama nedeniyle heterojen monomer dağılımına bağlı olabilir. Sistemdeki bu heterojen monomer dağılımının ise heterojen bir çapraz bağ yoğunluğuna sebep olarak farklı sertlikte olan polimer zincirlerinin geniş bir sıcaklık aralığında segment hareketlerini başlatması sonucu daha küçük bir Tg gözlenmiştir denilebilir.

Çizelge 4.7 : Saf haldeki poliHIPE matris ve Sp-MMT içeren gözenekli kompozitlerinin DSC ve TGA sonuçları.

Malzeme	T _g (°C) ^a	T _{d10} (°C) ^b	T _{d50} (°C) ^b	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^c (% .dk ⁻¹ , °C)	600°C deki kalıntı miktarı (%) ^b
Saf poliHIPE	114,14	375,30	415,3	18,44 (419,40 °C)	5,00
0,25Sp- SOL-MMT	117,26	372,40	417,10	18,12 (420,10 °C)	6,70
0,50Sp- SOL-MMT	119,01	376,80	418,80	17,85 (419,70 °C)	10,10
0,75Sp- SOL-MMT	118,75	374,20	417,10	18,75 (419,90 °C)	5,90
1,00Sp- SOL-MMT	111,73	379,30	418,40	19,35 (421,20 °C)	8,00
0,25Sp-XP- MMT	117,37	367,90	417,00	18,00 (419,70 °C)	9,40
0,50Sp-XP- MMT	119,36	382,20	419,30	18,92 (421,30 °C)	8,10
0,75Sp-XP- MMT	119,62	390,80	418,80	20,97 (419,50 °C)	6,30

^aDSC termogram eğrilerinden elde edilmiştir

^bTGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir.

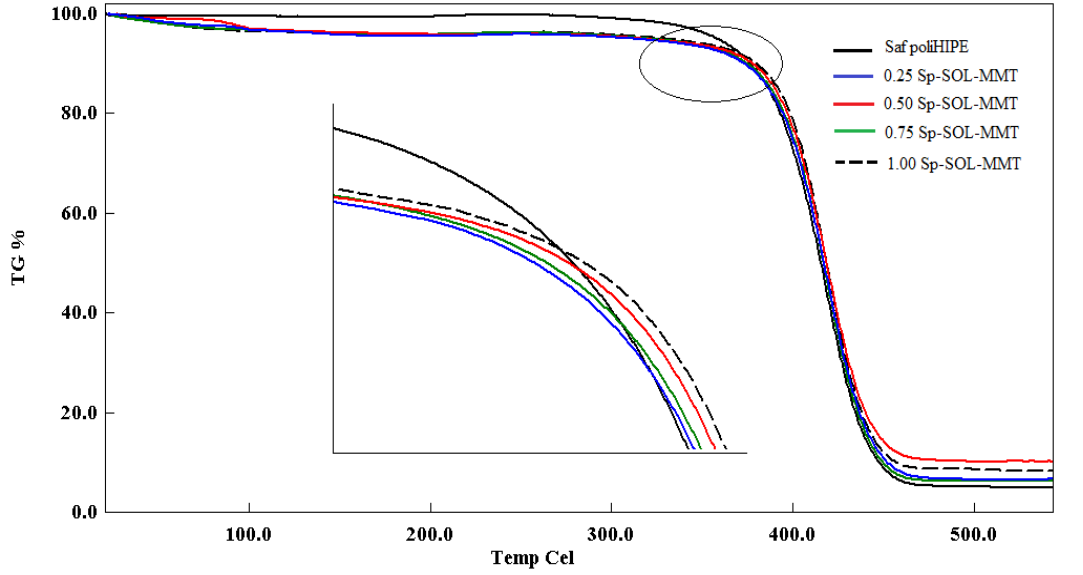
^cTürevsel termogravimetri termogramlarından elde edilmiştir.

Dolgu içermeyen %5 surfaktan ile hazırlanmış gözenekli malzeme (saf poliHIPE) ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle Sp immobilize edilmiş MMT dolgularını içeren ve en düşük %2 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ısı kararlılıkları ısı gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiş, sonuç termogramlar Şekil 4.19a ve Şekil 4.20a'da verilirken, polimerlerin bozunmaya başladığı (T_{d10}) ve %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (T_{d50}) sıcaklıklar kül miktarları ile birlikte Çizelge 4.7'de verilmiştir.

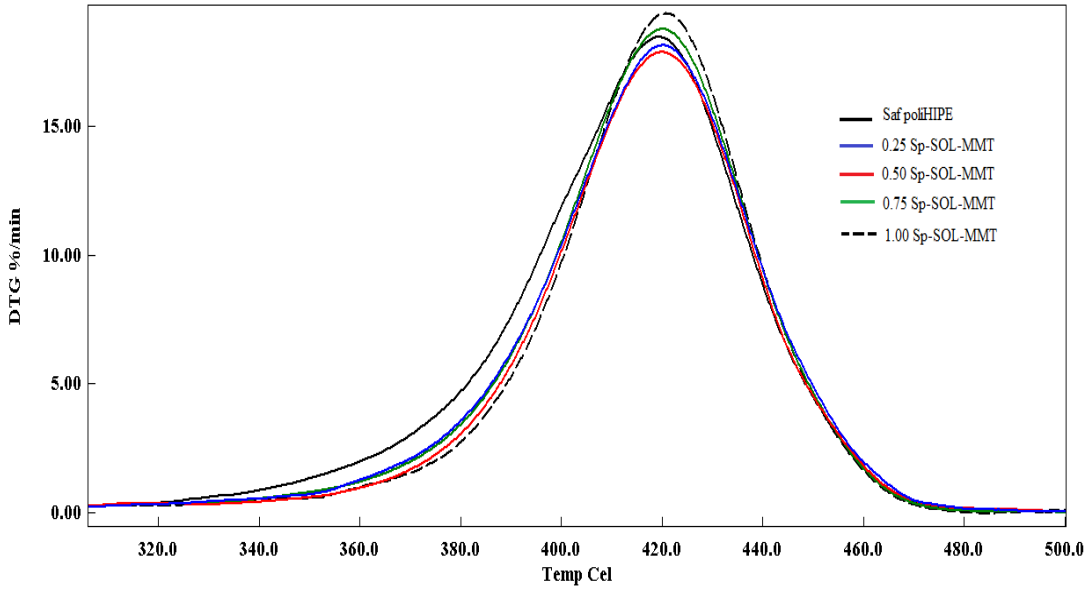
Şekil 4.19a'da yer alan saf poliHIPE ile SP-SOL-MMT dolgularını farklı yüzdelerde içeren gözenekli kompozitlere ait termogramlar incelendiğinde, dolgu içeren kompozitlerin (%0,25 ve %0,75 dolgulama) bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{d10}), saf poliHIPE'ye göre daha düşük olmasına rağmen, kül miktarlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. SP-SOL-MMT dolgusunu içeren malzemelerin, 100-350°C aralığında daha hızlı bozunmalarının ise, sırasıyla kil yüzeyinde ve/veya tabakalar arasında bulunan su/nem'in ve Spirulina organik gruplarının uzaklaşmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca saf poliHIPE örneğinin T_{d50} sıcaklığı (ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) 415,3°C ve kül miktarı %5 iken, %0,25, %0,50, %0,75 ve %1,00 dolgu içeren malzemelerde bu sıcaklık değeri ve kül miktarları sırasıyla 417,1°C ve %6,7, 418,8 °C ve %10,1, 417,1 °C ve %5,9, 418,4 °C ve %8 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre tüm Sp-SOL-MMT içeren kompozit malzemelerin, saf poliHIPE'ye kıyasla daha yüksek T_{d50} sıcaklığına ve kül miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, organofilik Sp-SOL-MMT kili ile polimer matris arasındaki etkileşimlere dayandırılabilir. Polimer ve Sp-MMT arasındaki bu etkileşimlerin polimer zincirlerinin moleküler hareketliliğini kısıtladığı ve dolayısıyla polimer matrisin bozunmuş ürünlerinin difüzyonunu engellediği düşünülmektedir [75]. %0,50 oranında dolgu içeren poliHIPE ise, hem saf poliHIPE hem de diğer kompozit malzemelere göre en yüksek T_{d50} bozunma sıcaklığı (418,8°C) ve kül miktarına (%10,1) sahiptir. Bu daha yüksek ısı kararlılık, Sp-SOL-MMT dolgusunun, % 0,50 oranında kullanıldığında, daha yüksek miktarda dolgu içeren kompozitlere kıyasla, daha küçük ve özellikle daha fazla sayıda açık gözeneklere sahip bir morfoloji sergilemesine bağlanabilir. 0,50SP-SOL-MMT ile elde edilen bu iyi ısı özellikler aynı kompozit için bulunan maksimum Tg değeri (119,01 °C) ile de uyumaktadır (EK A.1 ve Çizelge 4.7). Diğer yandan, %0,25 Sp-SOL-MMT dolgusu ile de nispeten küçük gözeneklere sahip benzer bir morfoloji

elde edilse de, elde edilen göreceli daha düşük ısıl bozunma sıcaklıkları, kullanılan dolgu miktarının daha az miktarda olmasına bağlanabilir.

Bu kompozit poliHIPE malzemelerine ait türevsel termogramlar ise Şekil 4.19b'de verilmiştir.



(a)



(b)

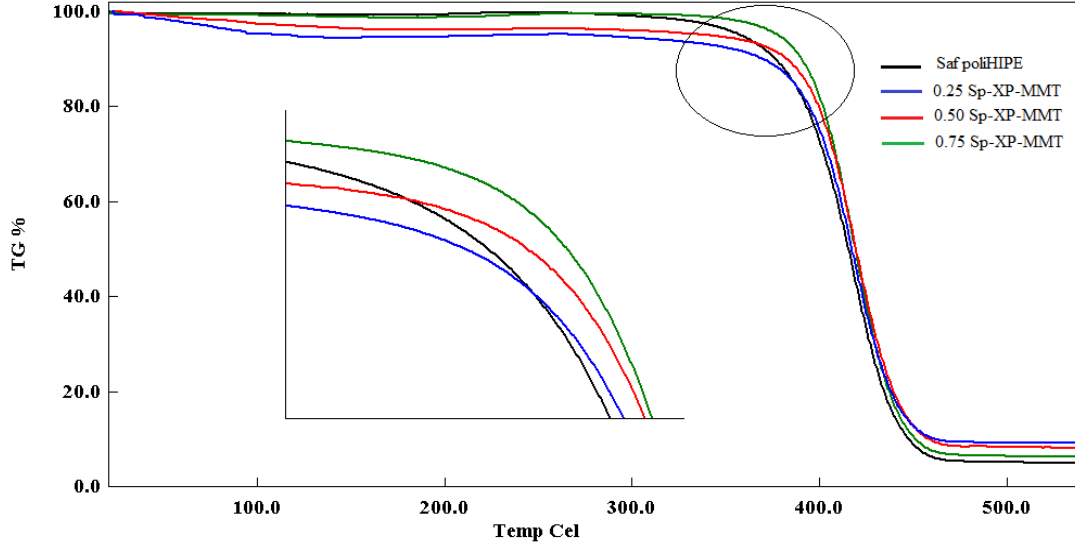
Şekil 4.19 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerinin bütün dolgulama %'lerinde, saf poliHIPE'ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak %0,25, %0,50, %0,75 dolgulama miktarlarındaki maksimum bozunma sıcaklıkları çok fazla değişmezken, %0,50 dolgulama ile en düşük bozunma hızı ($17,85 \% \cdot \text{dk}^{-1}$) elde edilmiştir. Diğer yandan %1,00 dolgulama ile en yüksek pik maksimum sıcaklığı ve en yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d10}) elde edilmiştir. Ancak, bu kompozitin göreceli daha yüksek bir bozunma hızı ve daha düşük miktardaki kül içerdiği görülmektedir.

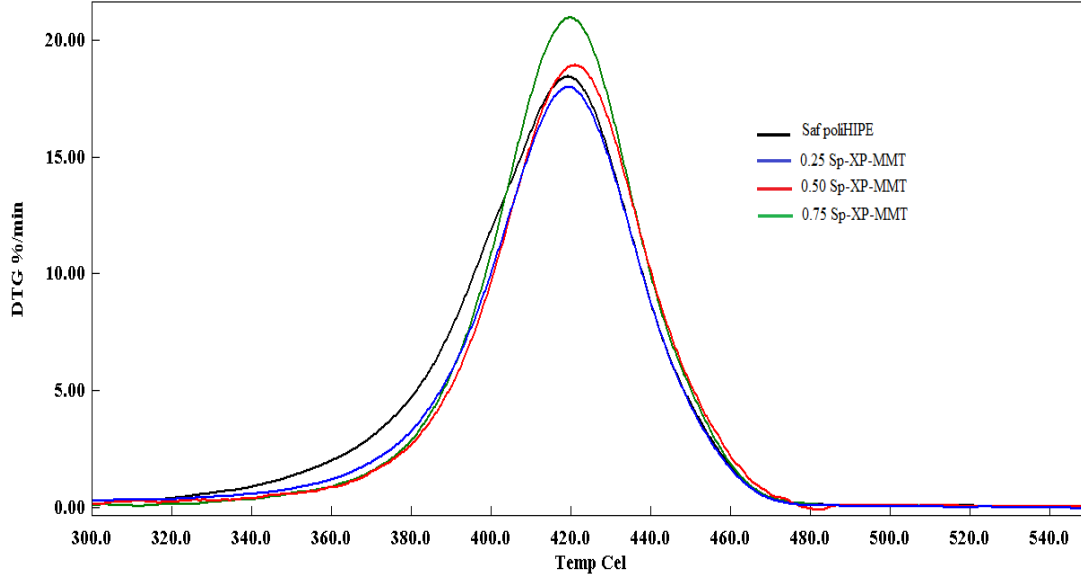
Bu sonuçlara göre, %0,50 ve % 1,00 Sp-SOL-MMT dolgulu poliHIPE malzemelerinin ısı kararlılıklarının diğer saf ve Sp-SOL-MMT içeren kompozitlere kıyasla yüksek olduğu söylenebilir. Bu yüksek ısı kararlılıklar, sırasıyla % 0,5 dolgulamaya kadar gözlenen göreceli daha çok sayıda açık gözenekli morfolojiye, %1,00 dolgulama da ise, göreceli daha çok sayıda kapalı gözenek olsa da, yukarıda bahsedilen artan polimer-dolgu etkileşimine dayandırılabilir.

Şekil 4.20a'da saf poliHIPE matris ve kriyoskopik yöntemle elde edilmiş Sp-XP-MMT dolgularını farklı yüzdelerde içeren kompozit malzemelere ait termogramlar yer alırken, bu kompozit malzemelere ait türevsel termogram ise, Şekil 4.20b'de yer almaktadır. TGA termogramlarında ve Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi, saf poliHIPE matris ile karşılaştırıldığında, %0,75 dolgulama miktarına sahip polimer kompozit haricindeki diğer polimer kompozitler (%0,25 ve %0,50 dolgu içerenler), 100-350 °C arasında daha yüksek bir hızda bozunmaktadırlar. Bu hızlı bozunmanın, kilin içerdiği ve tabakaları arasında bulunması muhtemel suyun ve Spirulina organik gruplarının ayrılmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Diğer yandan, tüm SP-XP-MMT dolgulu kompozitlerin ısı bozunma hızlarının 400 °C üzerinde azaldığı görülmektedir. Saf poliHIPE'ye göre gözlenen bu azalmanın ise kriyoskopik yöntemle Sp yosunu ile modifiye edilmiş MMT kilinin polimer zincirleri ile olan güçlü etkileşimleri nedeniyle azalan polimer zincir hareketliliğinden kaynaklandığı muhtemeldir. Ayrıca saf poliHIPE matrisin T_{d50} sıcaklığı (ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) 415,3°C ve kül miktarı %5 iken, %0,25, %0,50 ve %0,75 dolgu içeren kompozit malzemelerde bu sıcaklık değeri ve kül miktarları sırasıyla 417,0°C ve %9,4, 419,3 °C ve %8,1, 418,8 °C ve %6,3, olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan kompozit malzemelerin, saf polimer matrise kıyasla daha yüksek T_{d50} sıcaklığına ve kül miktarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre, kullanılan Sp-XP-MMT

dolgununun T_{d50} sıcaklığı ve kalan kül miktarlarında yükselme sağladığı söylenebilir. Bu malzemeler arasında, %0,50 oranında Sp-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli kompozit malzeme, en yüksek T_{d50} bozunma sıcaklığı ($419,3^{\circ}\text{C}$) sergilerken, %0,25 dolgu içeren malzeme en yüksek kül miktarına (%9,4) sahip olmuştur.



(a)

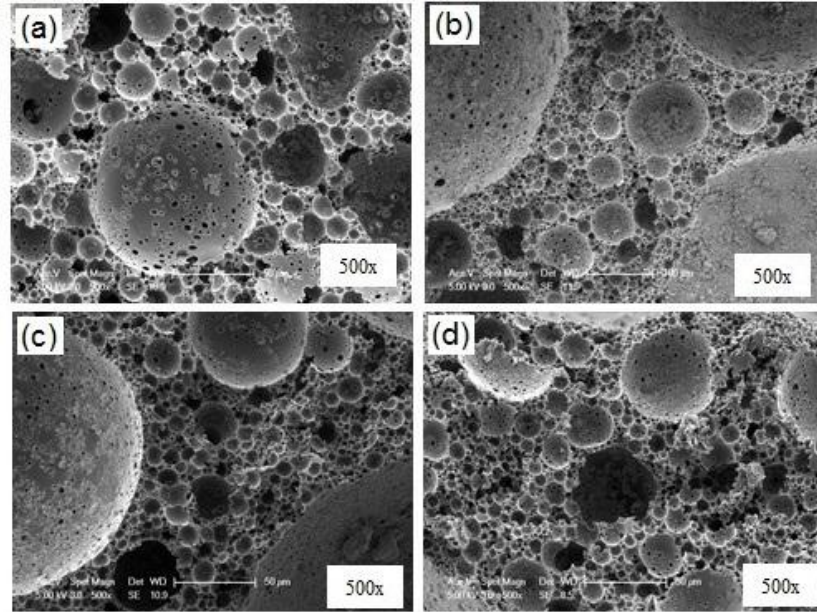


(b)

Şekil 4.20 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

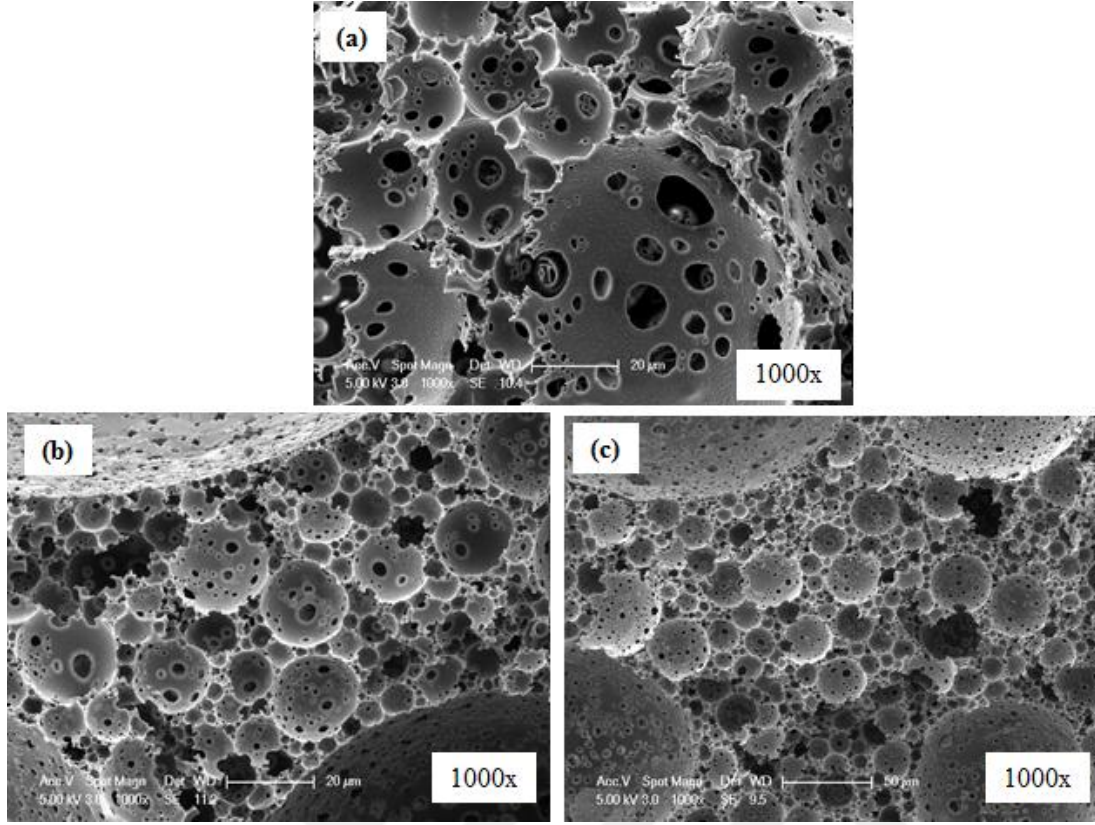
Diğer yandan, %0,50 ve %0,75 oranında SP-XP-MMT içeren poliHIPE kompozitlerin saf poliHIPE ve diğer SP-SOL-MMT içeren kompozit malzemelere

göre daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıkları sergiledikleri görülmüştür. Bu sonuç, Şekil 4.21'den de görüldüğü gibi, kriyoskopik yöntemle modifiye edilmiş MMT (SP-XP-MMT) dolgusunun %0,50 ve %0,75 dolgulama derecelerinde kullanıldığında, solüsyon yöntemiyle hazırlananlara kıyasla daha küçük ve açık gözenek boyutları içeren bir morfoloji oluşturmasına bağlanabilir. Bunun nedeni ise Sp-XP-MMT dolgusunun içerdiği Sp kaynaklı organik grupların MMT yüzeyini homojen bir şekilde kaplaması (Şekil 4.5) ve dolayısıyla organik matris ile daha yoğun etkileşmesi sonucu, dolgunun homojen ve ince dağılımı ve daha küçük emülsiyon damlacıkları oluşturması kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Bu şekilde elde edilen daha küçük, çok sayıda ve açık gözeneklerin ısı iletimini daha fazla azalttığı ve dolayısıyla degradasyon başlangıç sıcaklığını geciktirdiği söylenebilir.



Şekil 4.21 : %2 sabit surfaktan oranında (a) %0,50 Sp-SOL-MMT, (b) %0,75 Sp-SOL-MMT, (c) %0,50 Sp-XP-MMT ve (d) %0,75 Sp-XP-MMT dolgularını içeren gözenekli kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.

Çizelge 4.7'den % 0,25 Sp-XP-MMT dolgulu poliHIPE malzemesinin ise, saf poliHIPE ve % 0,25 Sp-SOL-MMT dolgulu poliHIPE'ye kıyasla, daha düşük bir bozunma başlangıç sıcaklığı sergilediği bulunmuştur. Bu sonuç, Sp-MMT içeren kompozit malzemelerin, saf poliHIPE'ye kıyasla daha küçük gözenek geçitlerine sahip açık gözeneklerle, dolgu malzemesi kaynaklı kapalı gözenekler içeren morfolojisine (Şekil 4.22) dayandırılabilir.



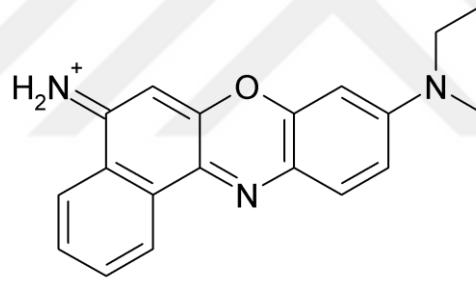
Şekil 4.22 : (a) % 5 surfaktan oranına sahip saf poliHIPE, %2 surfaktan oranında (b) %0,25 Sp-SOL-MMT ve (c) %0,25 Sp-XP-MMT dolgularını içeren gözenekli kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.

Bu daha küçük gözenek geçitlerinin eşlik ettiği daha kapalı gözenekleri içeren poliHIPE yapısı 0,25 Sp-XP-MMT malzemesinde daha belirgindir. Bu kompozit malzemelere ait türevsel termogram ise, daha önce belirtildiği gibi Şekil 4.20b’de yer almaktadır. Maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerinin bütün dolgulama %’lerinde, saf poliHIPE matrise kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7). Ancak %0,25 dolgulama haricindeki diğer %’deki dolguları içeren malzemelerin bozunma hızları, saf poliHIPE’ye göre göreceli daha yüksek bulunmuştur. Bu malzemeler içinde en düşük bozunma hızına ($18,00\% \cdot \text{dk}^{-1}$) sahip olan malzeme, en yüksek kül miktarına da sahip olan %0,25 oranında SP-XP-MMT dolgusu içeren kompozit malzemedir. Ancak diğer taraftan 0,25-SP-XP-MMT kompoziti, ağırlığının % 10’unu daha düşük bir sıcaklıkta kaybetmiştir. Bu nedenle, SP-XP-MMT dolgulu kompozitler arasında yüksek ısıl kararlılıkları 0,50-SP-XP-MMT kompoziti ile 0,75-SP-XP-MMT kompoziti sergilemişlerdir. Bu kompozitler için elde edilen yüksek Tg değerleri (sırasıyla 119,36 ve 119,62 °C) ise bu sonuçları destekler niteliktedir (Ek A.1 ve Çizelge 4.7). Her ne kadar, 0,75-SP-XP-MMT kompoziti daha yüksek bir başlangıç bozunma sıcaklığına sahip olsa da, 0,50-SP-XP-

MMT kompoziti, daha yüksek maksimum degradasyon sıcaklığı, daha fazla kül miktarı ve minimum degradasyon hızıyla ısıl kararlılığı daha yüksek bir malzeme olarak görünmektedir.

4.1.3.4 Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi

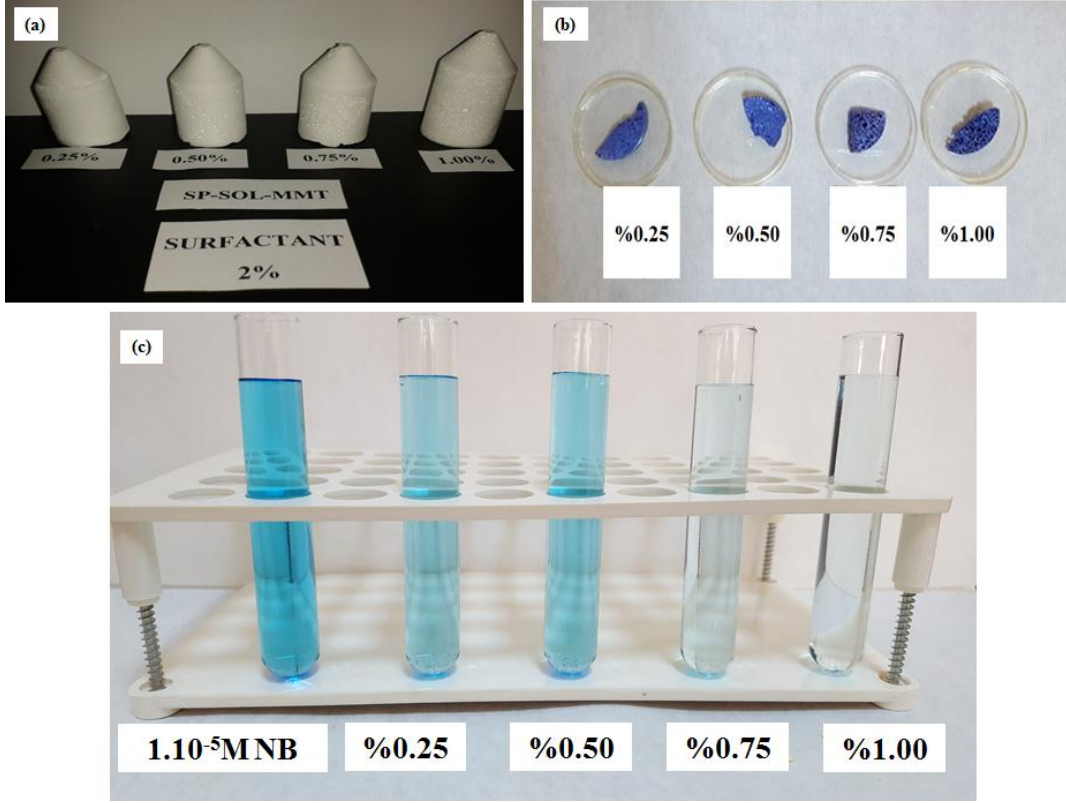
%5 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş saf poliHIPE matrisi ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle Sp immobilize edilmiş MMT nanodolgu içeren, en düşük %2 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş farklı MMT dolgulama derecelerine sahip gözenekli kompozit malzemelerin *Nile Blue (NB)* katyonik boyar maddesini adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla, *Nile Blue* boyar maddesinin 1.10^{-5} M konsantrasyonda ve pH 5-5,5'daki sulu çözeltisi hazırlanmış ve absorbans ölçümleri 635 nm dalga boyunda UV/VIS spektrofotometri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.23'de *Nile Blue* boyar maddesinin kimyasal yapısı yer almaktadır.



Şekil 4.23 : Nile Blue (NB) boyar maddesinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.24 (a) ve (b)'de Sp-SOL-MMT dolgusunu farklı yüzdelerde içeren gözenekli kompozit malzemelerin Nile Blue (NB) boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası görüntüleri yer alırken, Şekil 4.24 (c)'de boyar madde çözeltilerinin ilk durumdaki (1.10^{-5} M) ve farklı yüzdelerde Sp-SOL-MMT dolgusu içeren kompozit malzemeler ile adsorpsiyonundan sonraki görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.24'den de görüldüğü gibi kompozit malzemelerin adsorpsiyon sonrası renkleri beyazdan, boya çözeltisinin rengi olan maviye dönerken, adsorpsiyon öncesi koyu mavi renkteki boyar madde çözeltisinin rengi ise kullanılan kompozit malzemelerin içerdiği farklı dolgu miktarlarına bağlı olarak adsorpsiyon sonunda farklı derecelerdeki açık tonlarına dönüşmüştür. Bu görüntüler, elde edilen kompozit malzemelerin

adsorpsiyon prosesindeki etkinliğini bir anlamda kanıtlamaktadır. Gerçekleştirilen bütün adsorpsiyon proseslerinde kullanılan modifiye dolguların performansına bağlı olarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası benzer görüntüler elde edilmiştir.



Şekil 4.24 : Sp-SOL-MMT dolgusunu farklı yüzdelerde içeren kompozit malzemelerin (a) NB boyar madde adsorpsiyonu öncesi görüntüleri, (b) NB boyar madde adsorpsiyonu sonrası görüntüleri, (c) NB boyar madde çözeltisinin ($1.10^{-5}M$) adsorpsiyon öncesi ve farklı yüzdelerde dolgu içeren kompozit malzemelerle adsorpsiyonu sonrası görüntüsü.

Solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle modifiye edilmiş Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolgularını farklı yüzdelerde içeren ve en düşük %2 surfaktan (emülgatör, EM) konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ve dolgu içermeyen minimum %5 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş saf gözenekli polimer matrisin boyar madde adsorplama kapasiteleri Şekil 4.25a ve Şekil 4.25b'de yer almaktadır. Her iki grafikte incelendiğinde hazırlanan malzemelerin ortalama 13 günde (~ 19000 dk) adsorpsiyon dengesine ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.25a ve b'de yer aldığı üzere dolgu içermeyen saf poliHIPE matrisin, 1 gramının 0,28 mg boyar madde adsorladığı bulunmuş ve her iki seride yer alan malzemeler içinde en

düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip malzeme olduğu görülmüştür. Bu durumun, saf poliHIPE malzeme yapısının stiren/DVB bileşenlerinden oluşmasından dolayı apolar karakter sergilemesi ve sulu boya çözeltisini adsorbe edebilecek herhangi bir fonksiyonel grup içermemesinden kaynaklandığı söylenebilir. Şekil 4.25a'da yer alan Sp-SOL-MMT dolgularını içeren kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, içerdikleri dolgu yüzdesine paralel olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Bu davranışın %0,25 ve %0,50 dolgu miktarlarında birbirlerine yakın olsa da (sırasıyla 0,72 mg/g ve 0,76 mg/g), %0,75 ve %1,00 dolgulamada belirgin derecede farklı olduğu (1,17 mg/g ve 1,61 mg/g) görülmektedir. MMT dolgusunun negatif yüklü silikat tabakalarının katyonik boyar maddeyi adsorplamada etkin olduğu bilinmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 1,61 mg/g değeriyle, en yüksek dolgu miktarı olan %1,00 dolgulamada elde edilmiştir. Saf polimer matris ile kıyaslandığında, %1,00 Sp-SOL-MMT dolgusu içeren kompozitin yaklaşık 5 kat daha fazla boyar madde adsorpladığı ve bu durumun Sp yapısındaki protein, lipid, polisakkarit yapılarının yanısıra birçok aktif polar fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksilat, fosfat, amin, amit, sülfat grupları vb.) ile katyonik boyar maddenin iyonik ve iyon-dipol etkileşimlerinden kaynaklandığı da düşünülmektedir. Artan dolgu miktarı ile daha büyük açık ve kapalı formda gözeneklerin oluşması veya bu büyük gözenekler içinde tutunmuş daha fazla miktarda Sp biyosorbentinin (Şekil 4.14) katyonik boyar madde için etkin bir şekilde reseptör olarak davranması bu sonuca katkıda bulunmuştur denilebilir.

Şekil 4.25b'de kriyoskopik genişleme yöntemiyle Sp immobilize edilmiş MMT dolguların kullanıldığı kompozitlere ait adsorpsiyon kapasiteleri yer almaktadır. Daha önce verilen SEM görüntülerinde de (Şekil 4.5'de) yer aldığı üzere Sp yosununun kriyoskopik yöntemle MMT yüzeyine immobilizasyonu, solüsyon yöntemiyle olan immobilizasyon işlemiyle alınan sonuçtan farklı olarak, dolgu yüzeyine çok daha geniş bir yüzeyde ve açık bir formda tutunmasını sağlamıştır. Kriyoskopik genişleme yöntemi sonucu elde edilen bu özel morfolojinin adsorpsiyon prosesine olan etkileri burada net olarak görülmektedir. Şekil 4.25b'de görüldüğü gibi %0,25, %0,50 ve %0,75 Sp-XP-MMT dolgusu içeren kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,53 mg/g, 1,90 mg/g ve 0,40 mg/g olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi %0,50 dolgulama da elde edilirken, en düşük adsorpsiyon kapasitesi %0,75 dolgulamada elde edilmiştir.

En yüksek adsorpsiyon kapasitesine, 1,90 mg/g değeri ile Sp-XP-MMT dolgusunun yalnızca %0,50 oranında kullanıldığı kompozit malzemede ulaşılmıştır. Solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş dolguların kullanıldığı kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı (Şekil 4.25a) ile kıyaslandığında, kriyoskopik yöntemde %0,50 dolgulamada elde edilen 1,90 mg/g adsorpsiyon kapasitesinin, solüsyon yöntemiyle elde edilen %0,50 dolgulamadaki 0,76 mg/g adsorpsiyon kapasitesinin iki katından fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca solüsyon yöntemiyle elde edilen dolguların kullanıldığı kompozitlerde %1,00 dolgulama miktarında elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 1,61 mg/g iken, bu değere kriyoskopik yöntemle elde edilen % 0,25 Sp-XP-MMT kullanımı ile neredeyse erişilmiştir ki, bu kaydadeğer bir sonuçtur. Sp-MMT dolgulu kompozitler arasında en iyi adsorban olan 0,50-Sp-XP-MMT, 1,90 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile saf poliHIPE'ye göre % 578 daha fazla boyar madde adsorpladığı bulunmuştur. Bu durum, kriyoskopik yöntemle Sp biyokütlesinin dallanmış ve ağ formunda MMT yüzeyine immobilizasyonunun, birim temas alanında artış sağlayarak adsorpsiyon prosesine olumlu katkıda bulunmasıyla açıklanabilir.

%0,75 Sp-XP-MMT dolgulamada daha düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesinin nedeni ise, yüksek miktardaki dolgunun ve Sp biyosorbentinin kendi aralarındaki muhtemel yoğun etkileşmesi nedeni ile polimer matris içinde homojen dağılmama durumu ile açıklanabilir. 0,75SP-XP-MMT kompoziti ile elde edilen homojen dağılmamış SP-XP-MMT dolgusunun, 0,50-SP-XP-MMT kompozitine kıyasla, daha çok sayıda ve büyük ve kapalı gözeneklerin (Şekil 4.18) içindeki gözenek geçitlerini de kapamış olması ihtimali de sözkonusudur. Kapalı gözeneklerin ise boyar madde çözeltisinin malzeme içine difüzyonunu ve alıkonmasını da zorlaştırdığı söylenebilir.

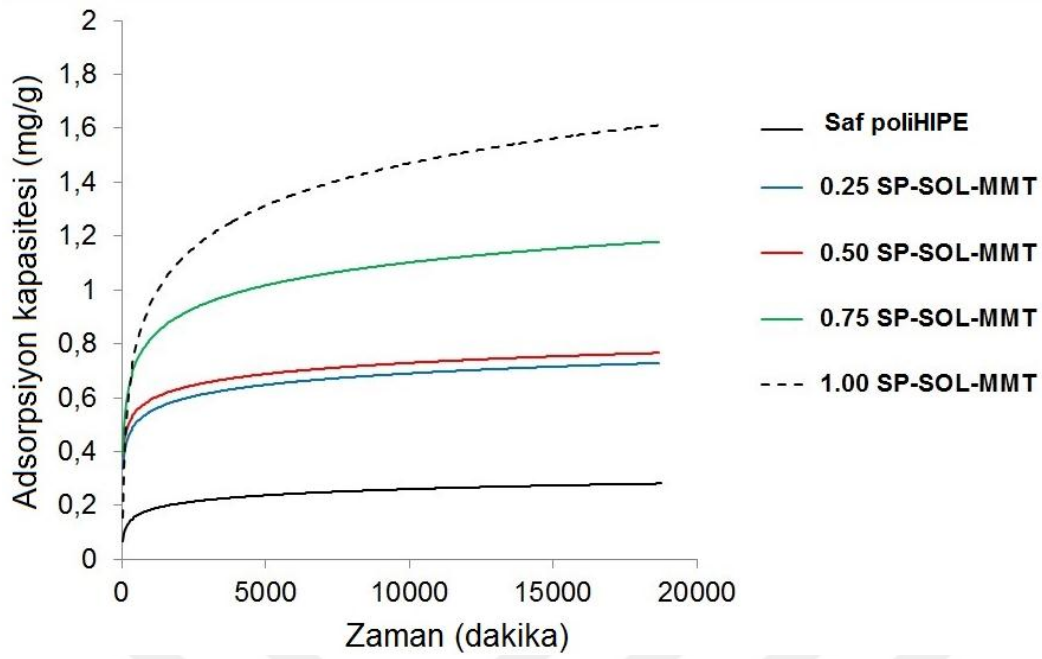
Diğer yandan, Sp-XP-MMT dolgusunun %0,50'den daha fazla kullanılmasından kaynaklanan muhtemel aglomerleşme ve heterojen emülsiyon sistemi, Sp-XP-MMT'nin, % 1,00 oranında kullanılmasıyla poliHIPE malzemesinin hazırlanamadığı gerçeği ile de açıklanabilir. Ayrıca bu durum fazla miktarda Sp-XP-MMT kullanıldığında, organofilik kil katmanları üzerinde kolları açık bir şekilde yayılmış spirulina ağlarının (Şekil 4.5c) emülsiyonların kinetik stabilitesini bozmasına bağlanabilir. Yüksek nanokil miktarlarında, yapısında çeşitli fonksiyonel organik gruplar bulunduran üç boyutlu yayılmış spirulina ağlarının, emülsiyon sistemindeki

organik monomerleri daha çok çekmesi ve sistemi faz ayrımına yönlendirmesiyle sistemin kararlılığının bozulduğu söylenebilir.

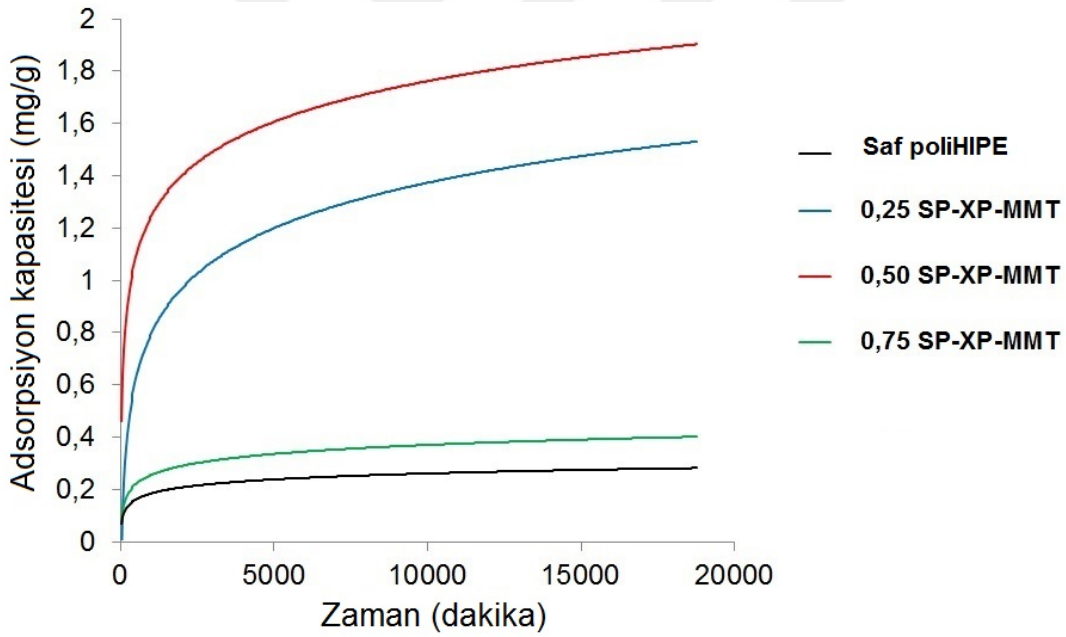
Sonuç olarak, dolgu içermeyen ve ancak %5 oranında surfaktan kullanılarak hazırlanan saf poliHIPE malzemesine kıyasla, %0,50 oranında Sp-XP-MMT dolgusu kullanılarak hem konvansiyonel surfaktan miktarı % 5 den % 2 ye çekilmiştir, hem de daha yüksek bir ısıl kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı ile % 578 daha fazla adsorplama kapasitesi elde edilmiştir.

Diğer yandan % 0,50 oranında Sp-SOL-MMT kullanıldığında, saf PoliHIPE malzemesinin adsorpsiyon derecesi ancak % 171 arttırılabilmektedir. Aynı dolgulama derecesinde (%0,50), Sp-XP-MMT dolgusunun neden olduğu daha yüksek (% 407 daha fazla) adsorplama derecesi, kriyoskopik yöntemle hazırlanan Sp biyosorbentinin immobilize MMT dolgusunda Sp yapılarının oldukça açılmış bir formda silikat tabakaları yüzeyini kaplamasına dayandırılabilir. Bir başka deyişle, Sp biyosorbentinin boya molekülleri ile etkileşebilecek tüm fonksiyonlu gruplarının, Sp nin bu özel açık form morfolojisi varlığında, çok daha etkin reseptörler olarak bulunması yüksek adsorpsiyona neden olmuştur denebilir.

Tez çalışmasının bu kısmında kullanılan, her iki yöntemle de modifiye olmuş Sp-MMT dolgusunun, poliHIPE malzemesi içinde “ko-surfaktan / güçlendirici / adsorban” olarak davrandığı söylenebilir. Ayrıca, hazırlanan poliHIPE kompozitleri, 3 farklı ama adsorban özelliği gösterebilen malzemeyi (saf gözenekli PoliHIPE, MMT, Spirulina) içerdiği için, “3-in-1” tür bir makrogözenekli yapı sergilemektedirler.



(a)



(b)

Şekil 4.25 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.

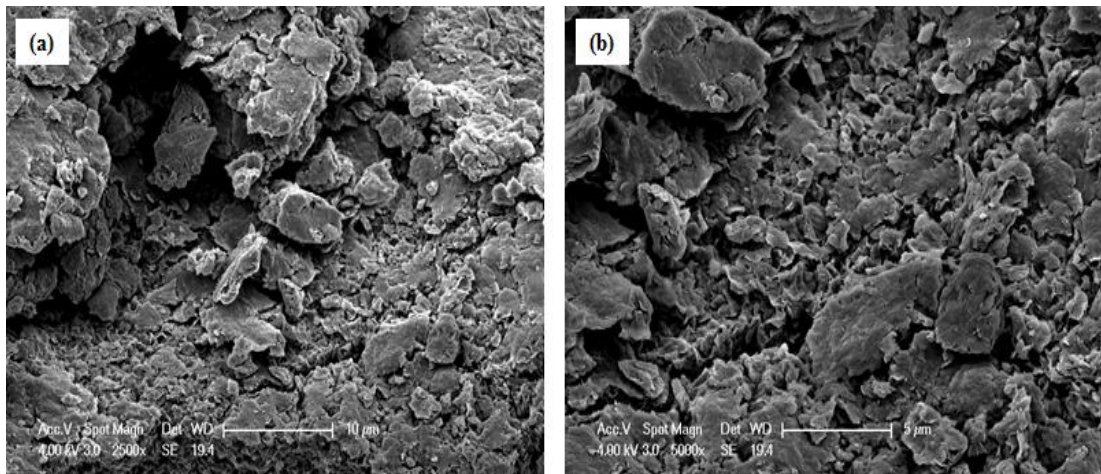
4.2 Montmorillonit Dolgusunun CTAB ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler

Tez çalışmasının bu bölümünde, katyonik bir tuz olan *Setil trimetil amonyum bromür* (CTAB) MMT dolgularına *kriyoskopik genişleme tekniği* (C-XP) ve *solüsyon tekniği* metodlarıyla immobilize edilmiş ve modifiye edilmiş dolguların X-ışını difraksiyon (XRD), ısıl gravimetrik (TG) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye edilmiş dolgular ile poliHIPE gözenekli polimerler sentezlenmiştir. Hazırlanan gözenekli kompozit malzemelerin SEM analizleri ile morfolojileri, ısıl gravimetrik analiz (TGA) ile ısıl özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca bu kompozit malzemelerin katyonik bir boyar madde olan *Nile Blue* için adsorpsiyon performansları incelenmiştir.

4.2.1 CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgularının karakterizasyonu

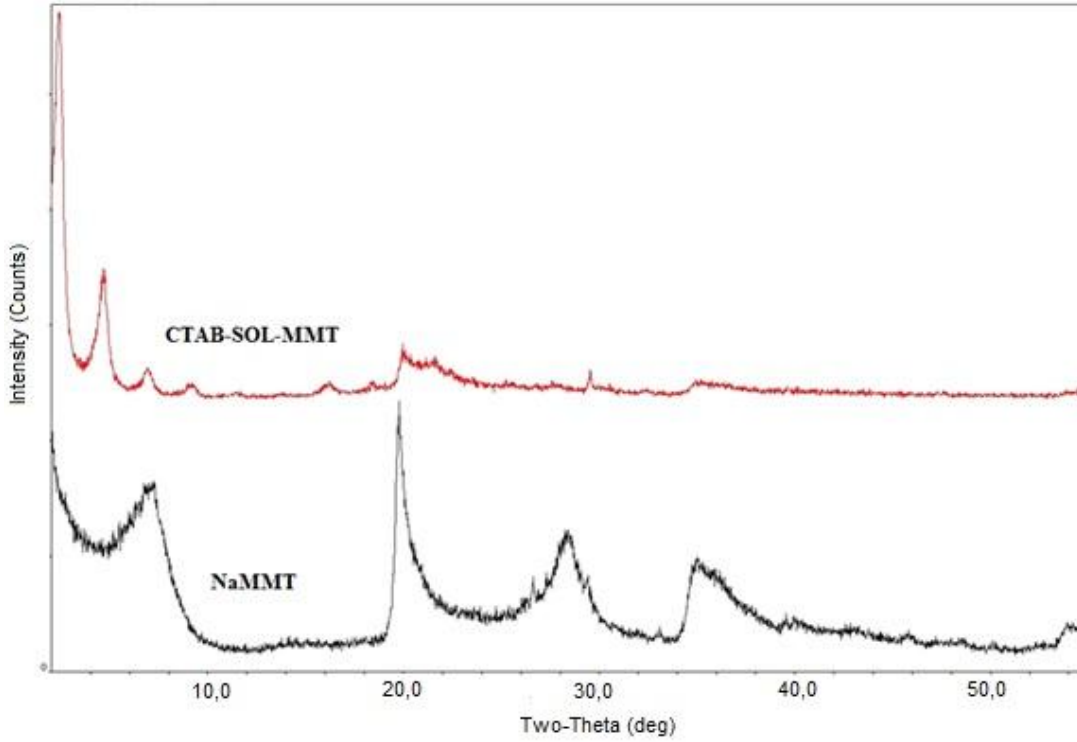
4.2.1.1 CTAB-SOL-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri

Şekil 4.26'da, NaMMT kilinin solüsyon tekniği kullanılarak CTAB ile modifikasyonu sonucu elde edilen *CTAB-SOL-MMT* kilinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri görülmektedir. CTAB ile modifikasyon sonucu NaMMT kili yüzeyinin, Şekil 4.1'de yer alan saf haliyle kıyaslandığında pürüzlü ve heterojen bir yapıya dönüştüğü açıkça görülmektedir.



Şekil 4.26 : CTAB-SOL-MMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

NaMMT kilinin CTAB ile solüsyon yöntemiyle modifikasyonu, X-ışını difraksiyon tekniği ile de değerlendirilmiştir. Şekil 4.27’de saf NaMMT ve CTAB immobilize edilmiş organofilik MMT kiline ait X-ışını difraksiyon grafikleri, Çizelge 4.8’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.27 ve Çizelge 4.8’den de görüldüğü gibi, saf NaMMT kili için bulunan 12,13 Å’luk tabakalar arası uzaklık değeri, CTAB-SOL-MMT için 36,18 Å değerine artmıştır ve (001) yansımasındaki $2\theta = 7,28^\circ$ difraksiyon açısı değeri, $2,44^\circ$ değerine düşmüştür. Difraksiyon açısındaki azalmayla birlikte tabakalar arası mesafede görülen bu artış, NaMMT kilinin organofilik modifikasyonunun MMT kil katmanları arasında da başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.27 : NaMMT ve CTAB-SOL-MMT kilerinin XRD grafikleri.

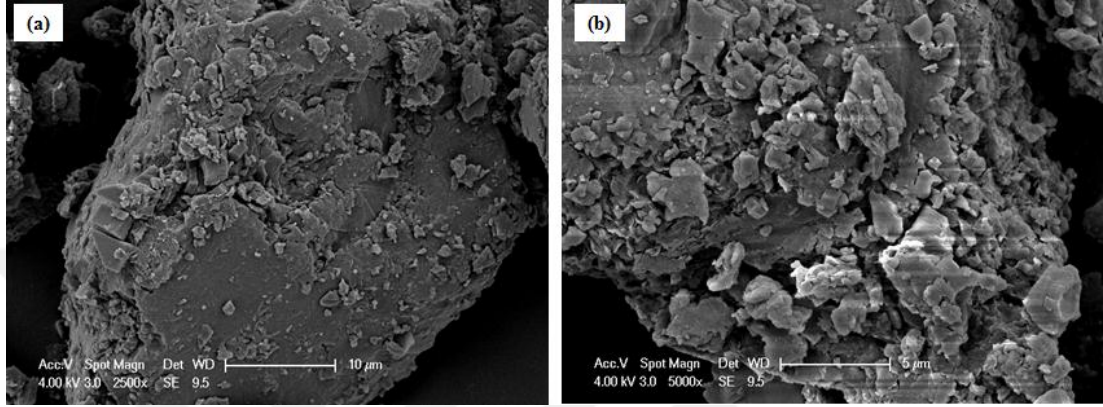
Çizelge 4.8 : Saf NaMMT ve solüsyon yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş kilerin XRD analizi.

Malzeme	$d_{001}, \text{Å}^a$	Malzeme	$d_{001}, \text{Å}^a$
NaMMT	12,13 ($7,28^\circ$)	CTAB-SOL-MMT	36,18 ($2,44^\circ$)

^aDifraksiyon açıları (2θ) parantez içinde verilmiştir.

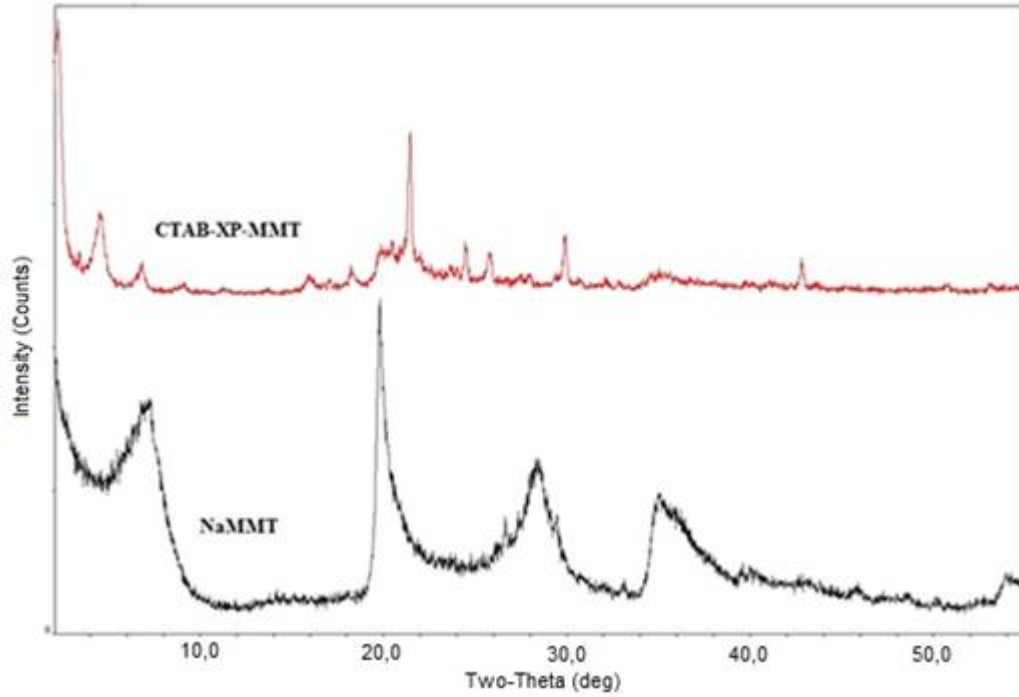
4.2.1.2 CTAB-XP-MMT kilinin SEM ve XRD analizleri

CTAB ile kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen organofilik modifikasyon sonucu, NaMMT kilinin pürüzsüz yüzeyi (Şekil 4.1), CTAB ile homojen bir biçimde kaplanarak, pürüzlü ve heterojen bir yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.28). Bu sonuç, MMT kilinin CTAB ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.28 : CTAB-XP-MMT kilinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

NaMMT kilinin CTAB ile kriyoskopik genişleme yöntemiyle gerçekleştirilen organofilik modifikasyonu, X-ışını difraksiyon tekniği ile de değerlendirilmiştir. Şekil 4.29’da saf NaMMT ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş organofilik MMT kiline ait X-ışını difraktogramları, Çizelge 4.9’da ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.29 ve Çizelge 4.9’dan de görüldüğü gibi, saf NaMMT kili için bulunan 12,13 Å’luk tabakalar arası uzaklık değeri, CTAB-XP-MMT için 38,05 Å değerine artarken, 7,28° difraksiyon açısı değeri, 2,32° değerine düşmüştür. Buna ilaveten, MMT kilinin 001 düzlemine ait difraksiyon pikinin küçülmesi de kil tabakalarının genişlediğinin bir göstergesidir. Tüm bu sonuçlara göre, NaMMT kilinin CTAB ile organofilik modifikasyonunun başarıyla gerçekleştiği söylenebilir.



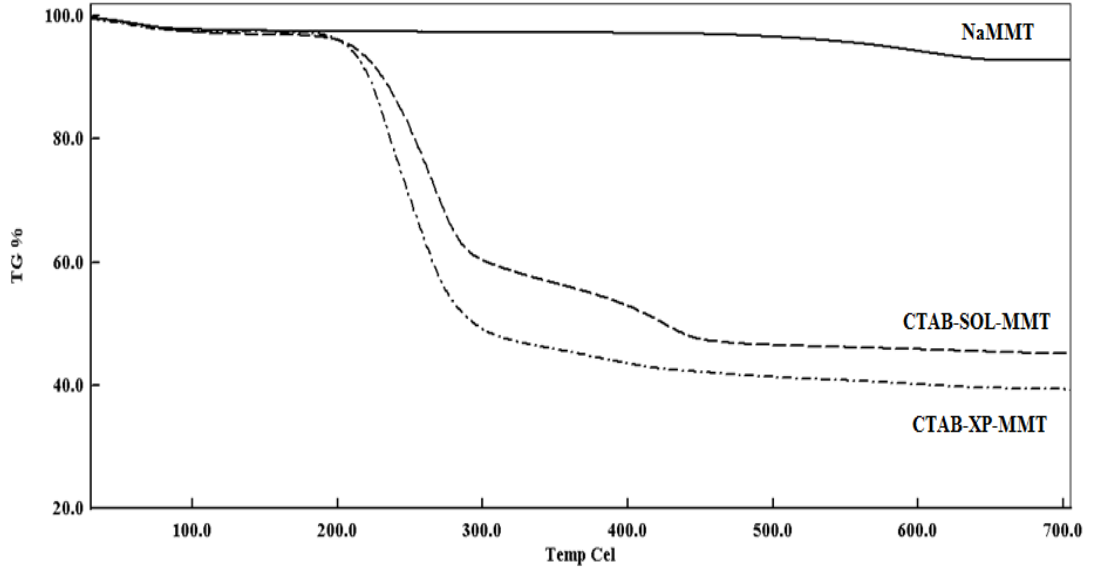
Şekil 4.29 : NaMMT ve CTAB-XP-MMT kilerinin XRD grafikleri.

Çizelge 4.9 : Saf NaMMT ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş kilerin XRD analizi.

Malzeme	d_{001} , Å ^a	Malzeme	d_{001} , Å ^a
NaMMT	12,13 (7,28°)	CTAB-XP-MMT	38,05 (2,32°)

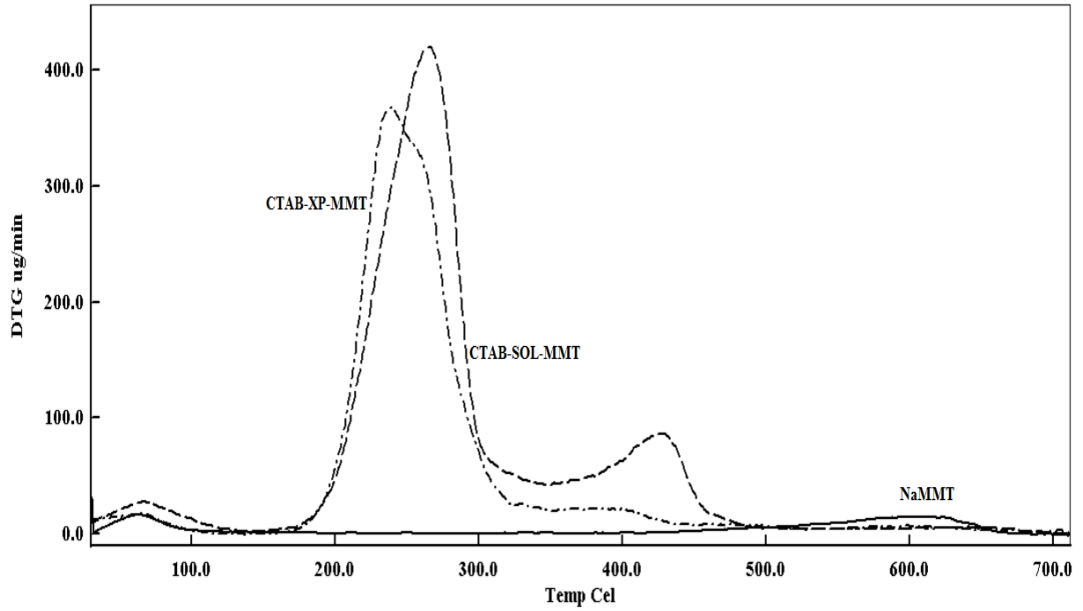
^aDifraksiyon açıları (2θ) parantez içinde verilmiştir.

NaMMT kilinin CTAB ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle olan modifikasyonları TGA tekniği ile de incelenmiştir. Şekil 4.30'da NaMMT, CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT dolgusuna ait TGA termogramları yer almaktadır. TGA termogramlarında görüldüğü gibi CTAB ile modifiye edilmiş MMT kileri, saf NaMMT'e göre daha düşük sıcaklıkta bozunmakta ve CTAB ajanından gelen organik gruplardan dolayı daha fazla ağırlık kaybı sergilemektedir. 700°C'de NaMMT kilindeki ağırlık kaybı %7,02 iken, aynı sıcaklıkta CTAB-SOL-MMT dolgusunda %54,8, CTAB-XP-MMT dolgusunda ise %60,7 ağırlık kaybı görülmüştür.



Şekil 4.30 : NaMMT, CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT'e ait TGA termogramları.

Bundan başka, TGA analizine ait türevsel termogravimetri eğrileri incelendiğinde de, modifiye edilmiş CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT kullerinin NaMMT den farklı olarak 300-500°C sıcaklık aralığında yapıdaki CTAB ajanından dolayı daha fazla ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 : NaMMT, CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT'e ait türevsel TGA eğrileri.

4.2.2 CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler

CTAB ile modifiye edilmiş MMT nanodolgular kullanılarak Pickering emülsiyonlardan gözenekli polimerlerin hazırlanması, daha önce belirtilen prosedürde gerçekleştirilmiştir.

Kriyoskopik genişleme ve solüsyon yöntemi kullanılarak CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgusunu değişen miktarlarda içeren yüksek iç fazlı emülsiyonların kararlılık durumları Çizelge 4.10 ve 4.11’de yer almaktadır. Her iki çizelgede görüldüğü gibi söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş MMT dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %1 olmuştur, hiç surfaktan kullanılmadığı durumda (%0) ise kararlılık sağlanamamıştır. Daha önce belirtildiği gibi, yüksek iç fazlı emülsiyonlarda kullanılan dolguların emülsiyon kararlılığına etkisinin anlaşılması açısından deneyler farklı surfaktan konsantrasyonunda hiçbir dolgu kullanımı olmadan tekrar edilmiş ve dolgu içermeyen en az %5 surfaktan katkılı emülsiyonda kararlılığın sağlanabildiği ve gözenekli polimer elde edilebildiği görülmüştü. Buna göre, CTAB ile modifiye MMT dolguların kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; emülsiyon kararlılığı için gerekli surfaktan miktarının %5’den %1’e düşürüldüğü görülmekte ve CTAB immobilize dolguların emülsiyon kararlılığına ve gözenekli polimer oluşumuna açık katkısı net olarak anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.10 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
CTAB-SOL-MMT	0,25	3	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,50	3	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,75	3	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	1,00	3	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,25	2	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,50	2	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,75	2	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	1,00	2	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,25	1	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,50	1	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	0,75	1	Kararlı
CTAB-SOL-MMT	1,00	1	Kararlı

Çizelge 4.11 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
CTAB-XP-MMT	0,25	3	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,50	3	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,75	3	Kararlı
CTAB-XP-MMT	1,00	3	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,25	2	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,50	2	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,75	2	Kararlı
CTAB-XP-MMT	1,00	2	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,25	1	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,50	1	Kararlı
CTAB-XP-MMT	0,75	1	Kararlı
CTAB-XP-MMT	1,00	1	Kararlı

4.2.3 CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

CTAB immobilize edilmiş dolgular kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin morfolojik karakterizasyonları SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit malzemelerde gerekli surfaktan konsantrasyonu modifiye dolguların kullanılmasıyla %1'e kadar düşürülmüş ve kullanılan dolgu miktarına bağlı olarak çoğunlukla açık hücreli poliHIPE'lerin olduğu ve bu hücrelerin birbiriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin meydana geldiği görülmüştür. Aşağıda verilen SEM görüntülerinden de bu durum açıkça görülmektedir. En düşük surfaktan konsantrasyonunda (%1) elde edilmiş gözenekli polimerlerin yüzey alanları (δ_{BET}) ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine BET metodu uygulanarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu polimerlerin ısıl özellikleri ve adsorpsiyon performansları da değerlendirilmiştir.

4.2.3.1 CTAB-SOL-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

Farklı miktarlarda CTAB-SOL-MMT dolgusu ve surfaktan kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.32'de görülmektedir. Bu gözenekli polimerlere ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de yer almaktadır. Elde edilen

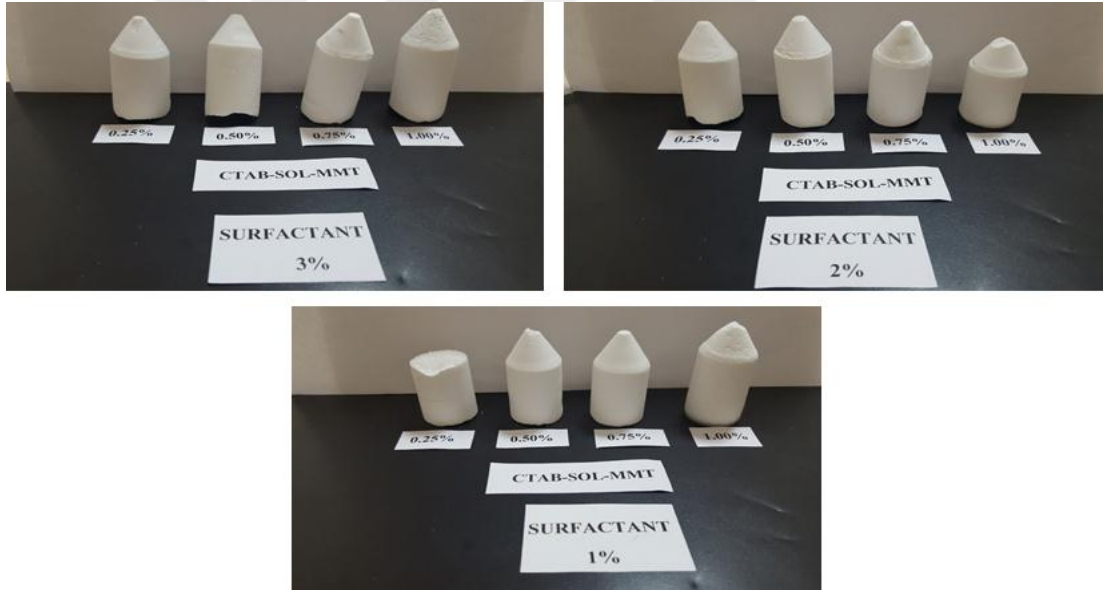
tüm malzemelerde poliHIPE morfolojisi korunmuş ve çoğunlukla açık hücreli yapıların oluştuğu görülmüştür.

Şekil 4.33'den görüldüğü gibi, sabit % 3 surfaktan konsantrasyonunda, %0,25 ve %0,50 oranında CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren malzemeler gözenek boyutları ve gözenek boyut dağılımı açısından, benzerlik göstermektedir (Şekil 4.33 a-b). Dolgu miktarınının %0,50'nin üzerine çıktığında ise gözeneklerin boyutlarında genel görünüm itibariyle bir değişiklik olmamasına rağmen az da olsa küçük gözeneklerle bağlantılı göreceli daha büyük gözenek oluşumu göze çarpmaktadır. Buna rağmen %3 surfaktan konsantrasyonundaki bütün dolgulama miktarlarında homojen dağılımın korunduğu söylenebilir. Artan dolgu miktarıyla gözenek duvarlarında yerleşmiş dolguların miktarı artmış, ancak dolgular gözenek geçitlerine ait çeperlere yerleşirken bu geçitleri kapatmamıştır. Bu durum yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 4.33a-d 10000x). Dolayısıyla %3 surfaktan konsantrasyonundaki bütün dolgulama miktarlarında açık hücreli morfolojinin korunduğu söylenebilir

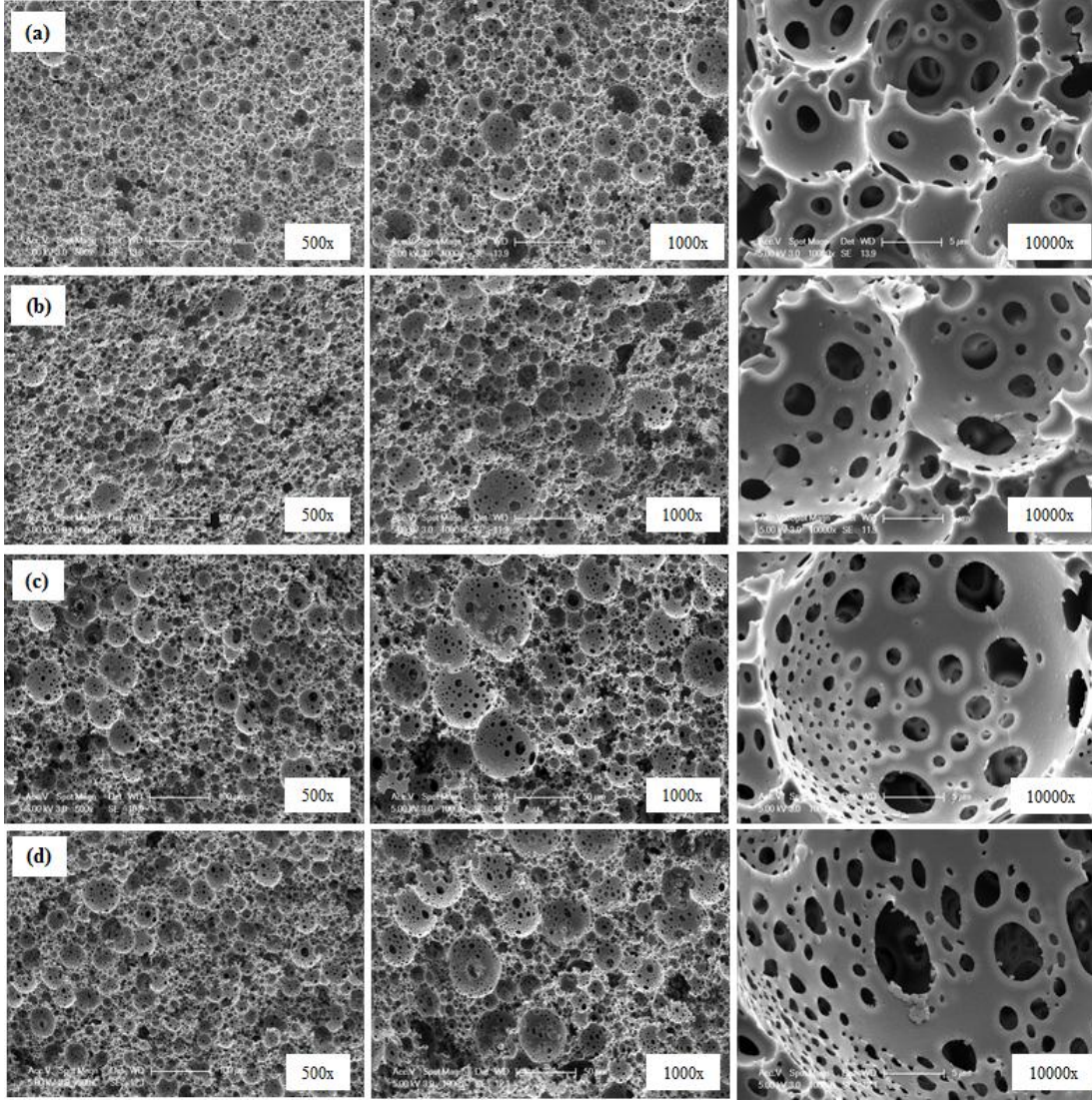
Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de verilen %2 ve % 1 surfaktan içeren kompozitlerin morfolojilerinde ise durum biraz farklıdır. Şekil 4.34'de %2 sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarına bağlı olarak morfoloji değerlendirildiğinde, %0,25 dolgulama derecesinde görülen heterojen dağılımlı gözeneklerin artan dolgulama derecelerinde gittikçe küçüldüğü ve homojen görünümlü gözenek dağılımı elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.34 a-c). %3'den %2'e azalan surfaktan konsantrasyonu %0,25 dolgu miktarında gözenek büyüklüğünün ve dağılımının artışına neden olurken (Şekil 4.33a ve Şekil 4.34a), %2 sabit surfaktan konsantrasyonunda dolgu miktarının artırılması gözeneklerin tekrar küçülmesini ve homojen bir görüntü elde edilmesini sağlamıştır. Ancak %0,75 üzerindeki dolgu miktarlarında, gözeneklerin göreceli olarak tekrar büyüdüğü ve fazla miktardaki dolgu miktarına bağlı olarak gözenek geçitlerinin kısmen kapandığı görülmüştür (Şekil 4.34d).

Benzer durum Şekil 4.35'de yer alan %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen malzemelerde de görülmüştür. Şekil 4.35a'da yer alan %1 surfaktan içeren %0,25 dolgulama derecesindeki malzemenin SEM görüntüleri incelendiğinde, Şekil 4.33a ve Şekil 4.34a' da yer alan aynı dolgulama derecesindeki daha yüksek surfaktan konsantrasyonundaki görüntülerine kıyasla gözeneklerin büyüklüğünün oldukça

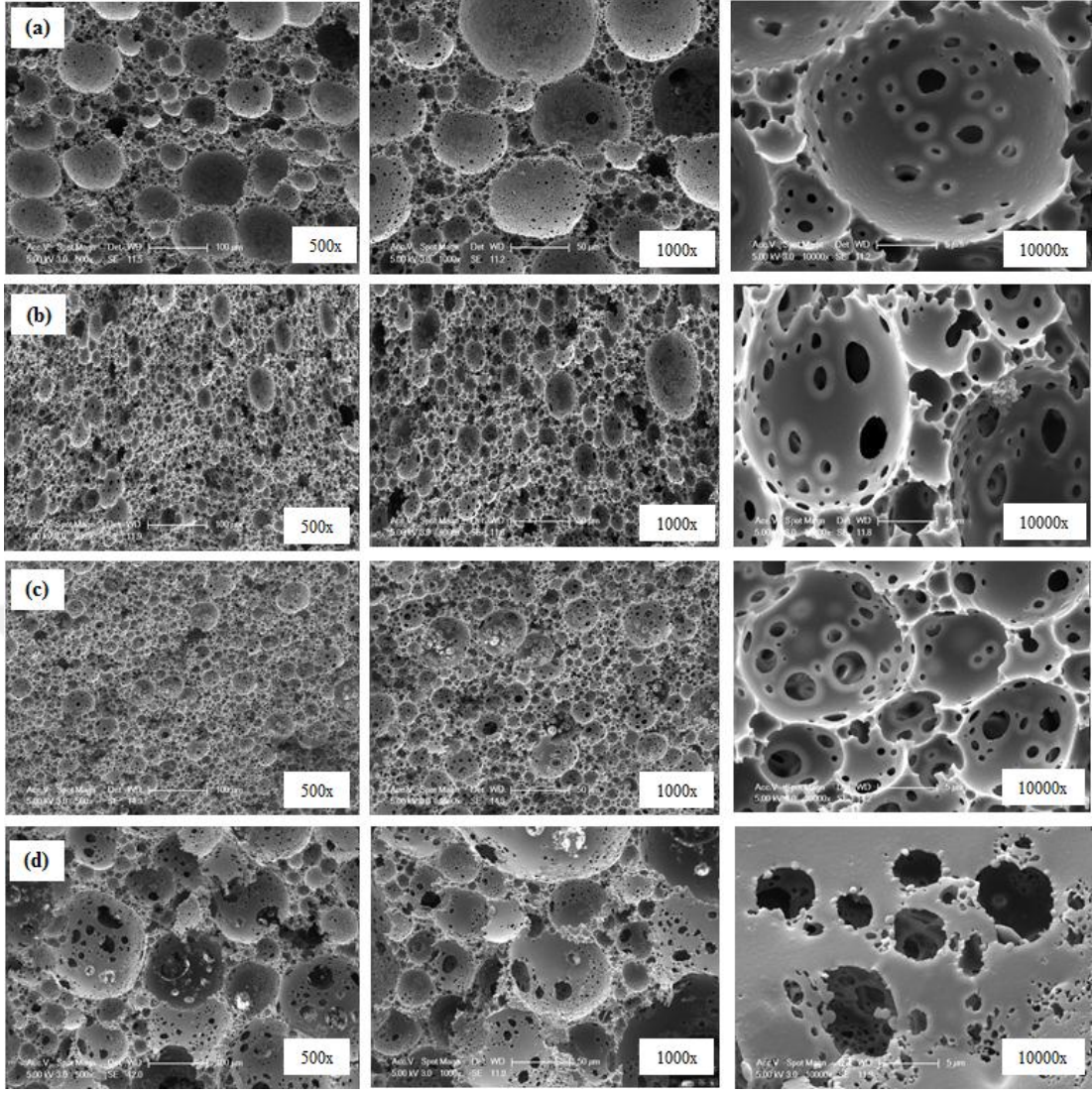
arttığı görülmektedir. Dolayısıyla sabit dolgulama miktarında azalan surfaktan konsantrasyonunun gözeneklerin büyümelerine neden olduğu ve gözenek boyut dağılımının homojenliğini bozduğu söylenebilir. Ancak sabit %1 surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarı, gözeneklerin boyutlarının küçülmesini sağlamıştır (Şekil 4.35 a-c). Bu durum CTAB-SOL-MMT dolgusunun surfaktan benzeri görev yapmasıyla ve emülsiyon kararlılığında etkin olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca hiç dolgu içermeyen benzer bir kompozisyonda poliHIPE morfolojisinin oluşması için en az %5 surfaktan gerekmesi de bunun kanıtıdır. Dolgulama miktarı %0,75'in üzerine çıktığında ise gözenekler kısmen büyümüş ve neredeyse tamamen kapalı hücreler oluşmuştur (Şekil 4.35d). Gözenek duvarlarının ve geçitlerinin tamamen CTAB-SOL-MMT dolgusuyla kapanması yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 4.35d x1000). Düşük surfaktan konsantrasyonu ve yüksek dolgulama miktarında bu durum Pickering emülsiyon yöntemiyle elde edilen poliHIPE morfolojisinde beklenen bir sonuçtur.



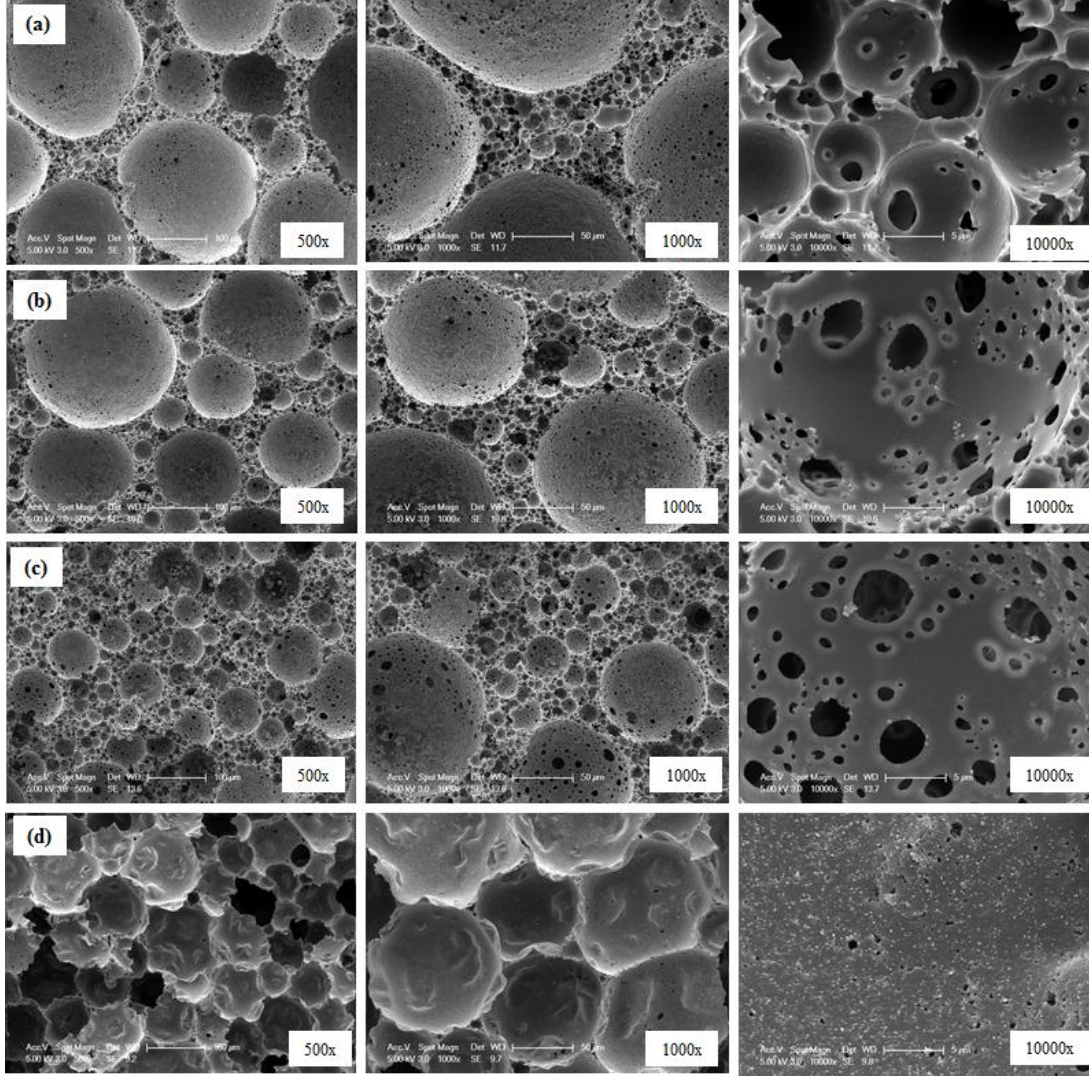
Şekil 4.32 : Farklı yüzdelerde CTAB-SOL-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.33 : %3 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.34 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.35 : %1 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Çizelge 4.12’de CTAB-SOL-MMT dolgularını içeren %1 sabit surfaktan oranında elde edilen gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Değerler saf poliHIPE’ye ($1,80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) göre anlamlı bir değişim göstermemekle beraber kapalı hücre morfolojisinin elde edildiği %1,00 dolgulamada yüzey alanı belirgin derecede daha düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.12 : CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
CTAB-SOL-MMT	0,25	1	1,60
CTAB-SOL-MMT	0,50	1	2,03
CTAB-SOL-MMT	0,75	1	2,52
CTAB-SOL-MMT	1,00	1	1,02

4.2.3.2 CTAB-XP-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

CTAB-XP-MMT dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.36'da yer alırken bunlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'de yer almaktadır.

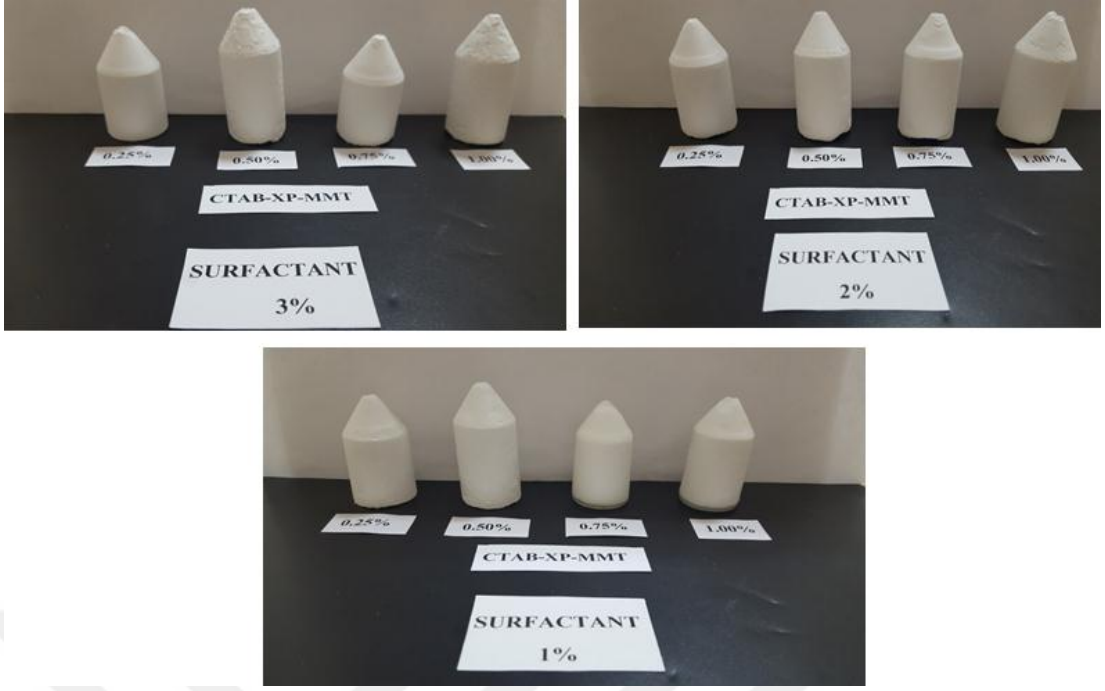
Şekil 4.37'de görüldüğü gibi, sabit % 3 lik surfaktan konsantrasyonunda CTAB-XP-MMT dolgusu miktarındaki artış, gözeneklerin boyut dağılımının küçülmesini ve göreceli daha küçük gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur. %3 surfaktan konsantrasyonunda %0,25 dolgu kullanıldığında küçük gözeneklerle bağlantılı yer yer daha büyük gözeneklere rastlansa da (Şekil 4.37a) dolgu miktarının %0,25'in üzerine çıktığı malzemelerde gözeneklerin küçüldüğü ve dağılımın homojenleştiği görülmüştür (Şekil 4.37b-d). Ayrıca bütün dolgulama miktarlarında açık hücreli poliHIPElerin oluştuğu, artan dolgunun gözenek duvarlarında ve gözenek geçitlerine ait çeperlerde dizildiği yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

Şekil 4.38a da, %2 surfaktan kullanılan kompozitte %0,25 CTAB-XP-MMT dolgusu kullanıldığında, % 3 surfaktan içerenden (Şekil 4.37a) farklı olarak daha büyük gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. Sabit dolgu miktarında azalan surfaktan konsantrasyonuyla bu durumun gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Dolgu miktarının giderek artmasıyla ise gözenek boyutlarının küçüldüğü ve gözenek boyut dağılımının homojen olduğu görülmektedir (Şekil 4.38 b-d). Ayrıca yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde %1 dolgu miktarında gözeneklerin homojen büyüklükte ve küresel formda oluştuğu net olarak görülmektedir (Şekil 4.38d-10000x). Bunun dışında %2 surfaktan konsantrasyonunda ve farklı dolgulama miktarlarında hazırlanan bütün poliHIPE morfolojilerinin açık hücreli yapıda olduğu söylenebilir. %1 surfaktan içeren kompozitlerde ise yine benzer şekilde %0,25 sabit dolgu miktarında surfaktan konsantrasyonunun azalmasıyla daha büyük gözenekler oluşmuştur (Şekil 4.38a ve Şekil 4.39a). Ancak sabit %1 surfaktan konsantrasyonunda dolgu miktarının %0,25'den %0,50'e artırılmasıyla gözenek boyutlarının küçüldüğü görülmüştür (Şekil 4.39a ve b). Dolgu miktarının %0,50'nin üzerine çıktığı kompozitlerde gözenek boyutlarında herhangi bir düşüş olmamakla beraber, gözenek duvarlarının ve geçitlerinin CTAB-XP-MMT dolgusuyla örtülmesi neticesinde kapalı hücreli poliHIPE morfolojisi oluşmuştur. Dolguların gözenek

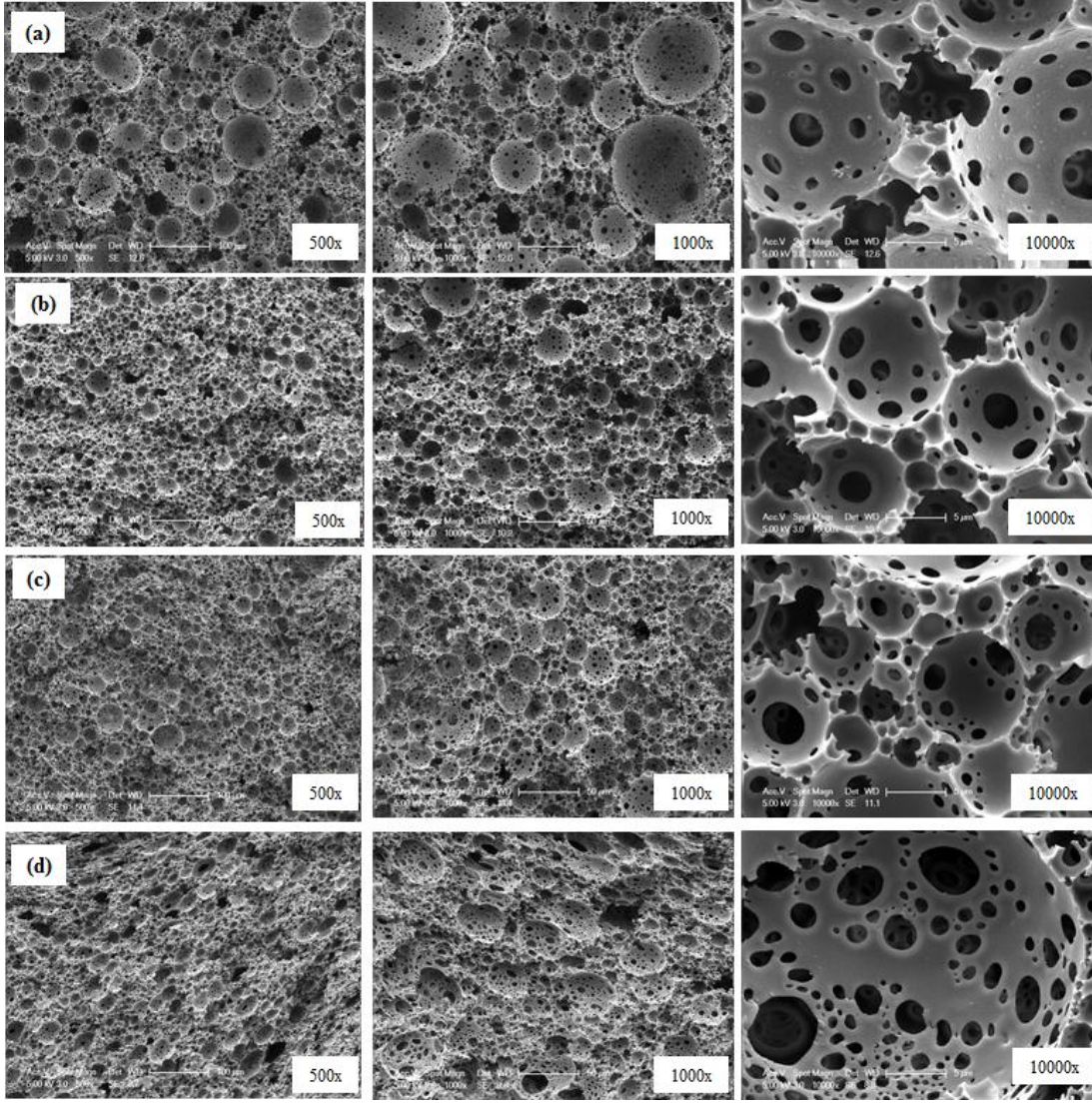
duvarlarındaki yoğun olarak dağılımı yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 4.39c-d-10000x).

MMT kili için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon tekniklerinin, elde edilen poliHIPE kompozit morfolojisine olan etkileri değerlendirildiğinde benzer özellikler elde edilmiştir. Sabit CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT dolgularının sabit miktarlarında azalan surfaktan konsantrasyonu, gözenek boyut dağılımının homojenliğini azaltmış ve farklı büyüklükte gözeneklerin oluşmasını sağlamıştır. Ancak sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarıyla bunun tersi etki görülmüş ve artan dolgu miktarı gözenek boyutlarının küçülmesini ve boyut dağılımının homojen hale gelmesini sağlamıştır. Her iki yöntemle elde edilen malzeme morfolojileri karşılaştırıldığında %1 surfaktan konsantrasyonunda solüsyon yöntemiyle elde edilen CTAB-SOL-MMT dolgusu %1 oranında kullanıldığında kapalı hücreler elde edilirken, kriyoskopik yöntemle elde edilen CTAB-XP-MMT dolgusu %0,75 ve %1,00 oranlarında kullanıldığında kapalı hücreli yapılar oluşturmuştur. Bu durum kriyoskopik yöntemle daha fazla miktarda CTAB ajanının MMT dolgusuna immobilizasyonunun sağlanmış olmasıyla açıklanabilir. Bu sonuç, CTAB-XP-MMT dolgusuna ait Şekil 4.29'da verilen XRD grafiği ve Çizelge 4.9'da yer alan tabakalar arası uzaklık değeriyle desteklenmektedir. Kriyoskopik genişleme yöntemiyle modifiye edilen MMT dolgusunun tabakalar arası uzaklık değeri (d_{001} 38,05 Å), solüsyon yöntemiyle modifiye edilen MMT dolgusundan daha fazladır (d_{001} 36,18 Å). Yani XP yönteminde kil tabakaları daha çok açılmıştır. Buna göre kriyoskopik yöntemle d-spacing daha fazla artmıştır. Ayrıca Şekil 4.30'da yer alan ve CTAB-XP-MMT dolgusunun daha fazla ağırlık kaybına uğradığını gösteren TGA termogramı'nda daha fazla miktarda CTAB ajanının immobilizasyonunun sağlandığını göstermektedir.

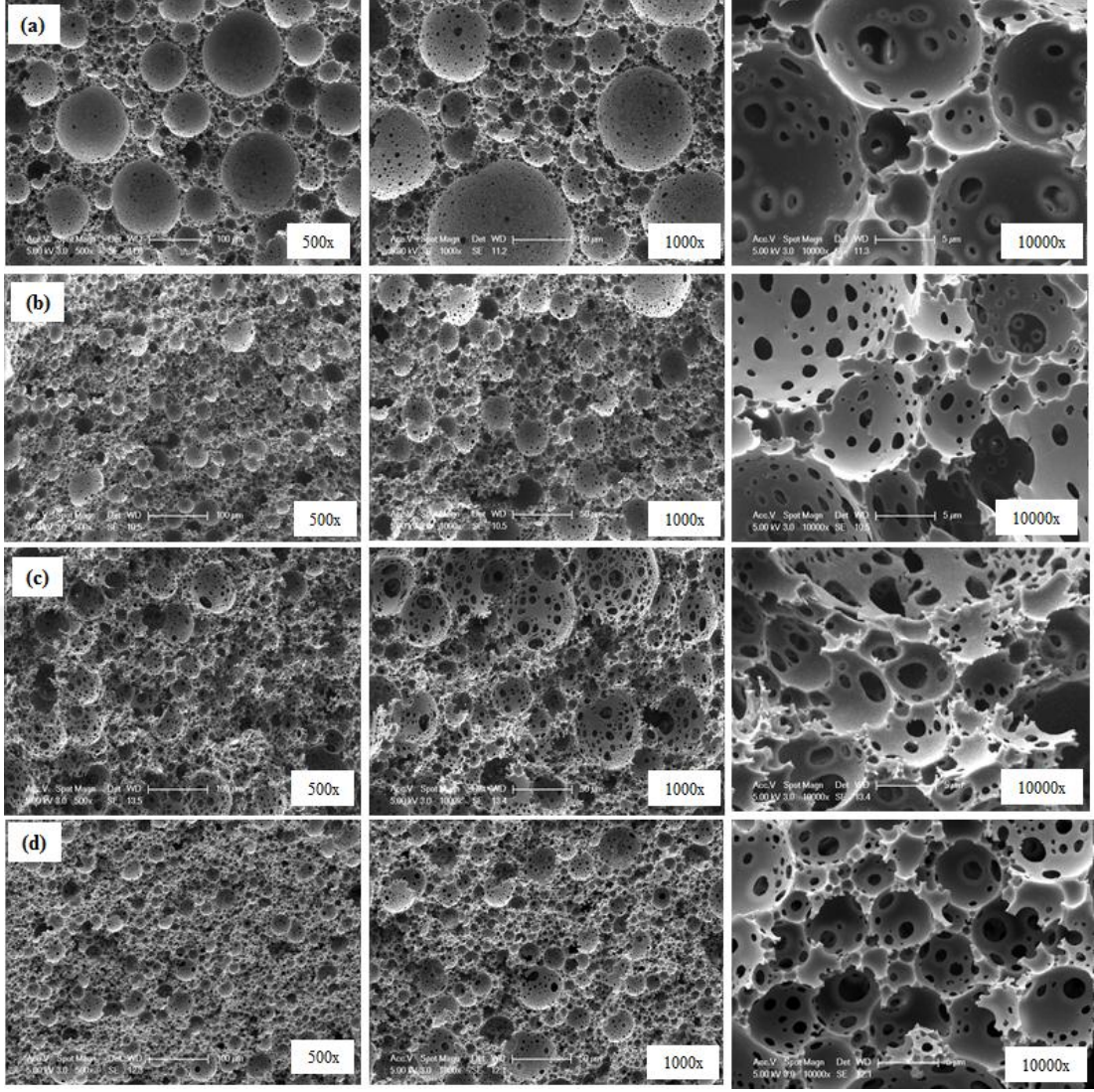
Ayrıca genel olarak SEM görüntüleri değerlendirildiğinde kriyoskopik yöntemle elde edilen organofilik MMT'nin, tabakalar arası açıklığın göreceli daha büyük olması nedeniyle (kil tabakaları daha çok açıldığından) (Şekil 4.29; Çizelge 4.9), çok daha homojen ve küçük gözeneklere sahip bir poliHIPE yapısı oluşturduğu ve bu durumun dolgunun poliHIPE sistemi ve matris içinde daha homojen ve ince dağılımına olanak sağlayarak daha küçük emülsiyon damlacıkları oluşturmasından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 4.35 ve Şekil 4.39).



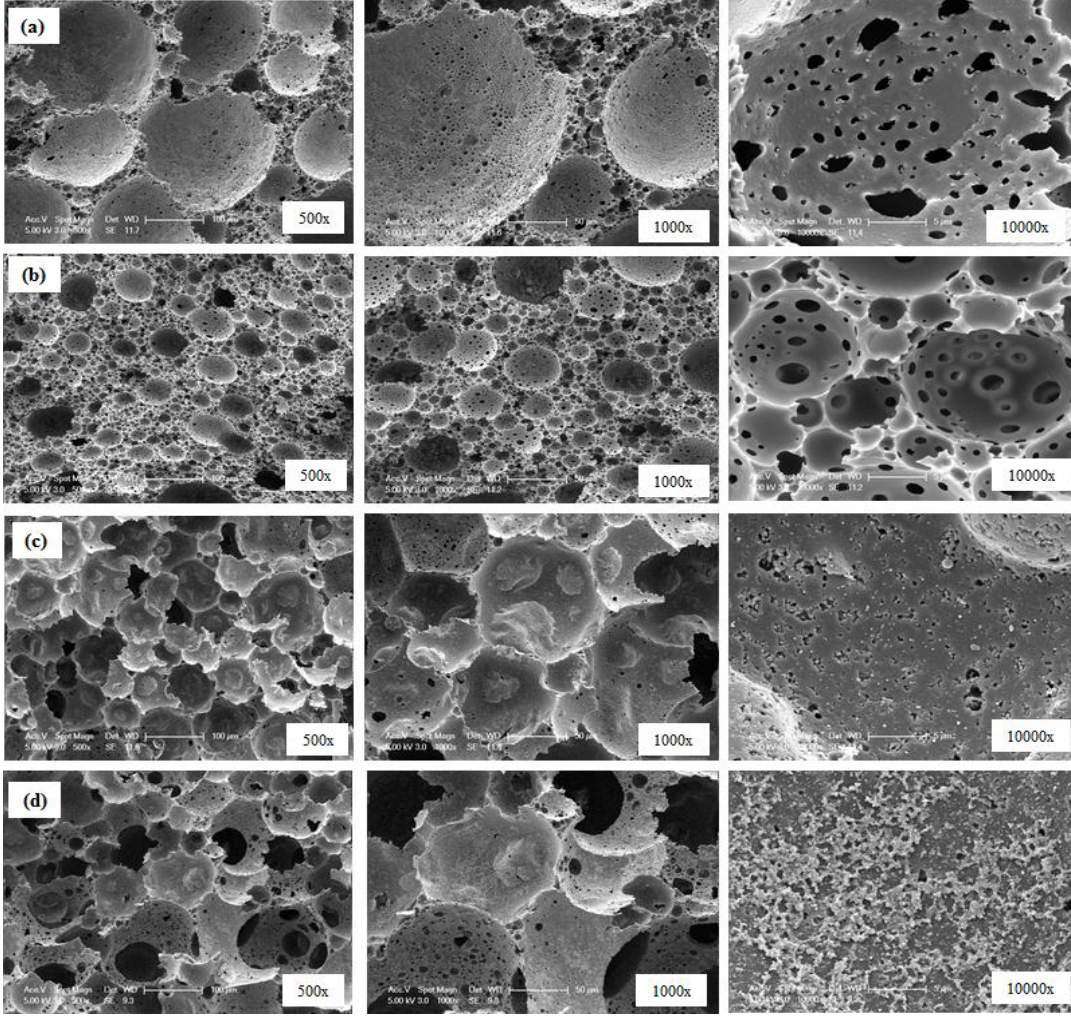
Şekil 4.36 : Farklı yüzdelerde CTAB-XP-MMT dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.37 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.38 : %2 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.39 : %1 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c) %0,75(d) %1,00 CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Çizelge 4.13’de CTAB-XP-MMT dolgularını içeren %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Değerler saf poliHIPE’ye göre ($1,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) önce artış göstermekle beraber, kapalı gözenek morfolojisi sergileyen %0,75 ve %1,00 dolgulamada (Şekil 4.39) yüzey alanları gittikçe azalmış ve saf poliHIPE’den düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.13 : CTAB-XP-MMT dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

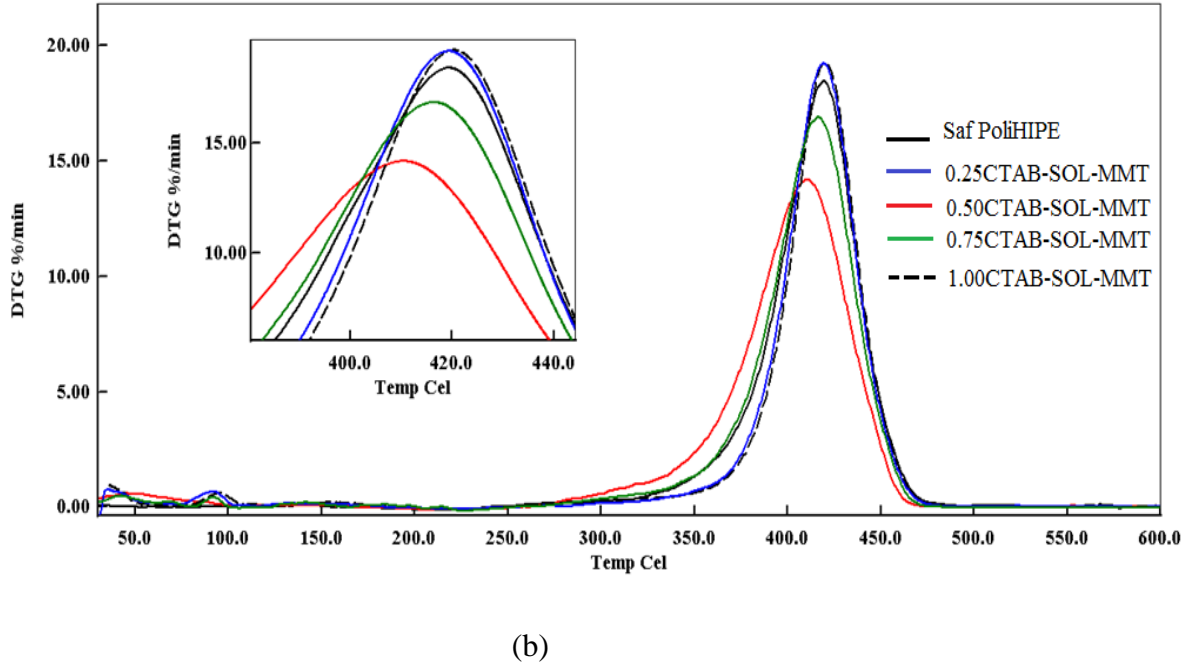
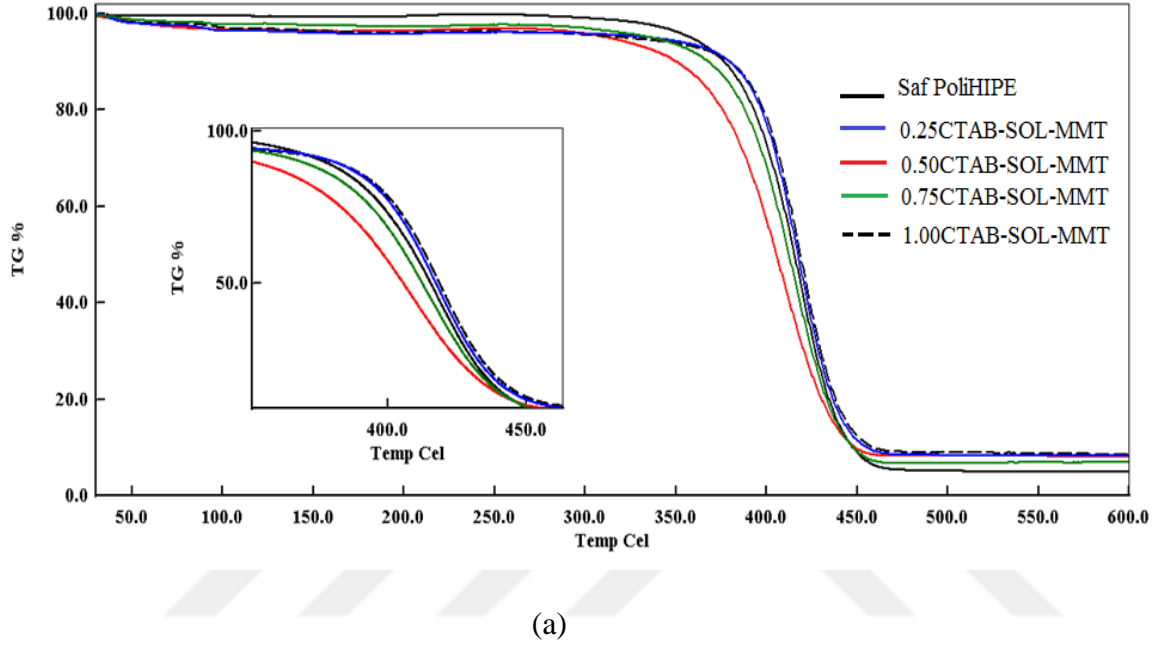
Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CTAB-XP-MMT	0,25	1	2,16
CTAB-XP-MMT	0,50	1	1,83
CTAB-XP-MMT	0,75	1	0,92
CTAB-XP-MMT	1,00	1	0,89

4.2.3.3 CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısı özelliklerinin incelenmesi

Dolgu içermeyen %5 surfaktan ile hazırlanmış gözenekli malzeme (saf PoliHIPE) ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle CTAB ile modifiye edilmiş MMT dolgularını içeren ve en düşük %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ısı kararlılıkları ısı gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiş, sonuç termogramlar Şekil 4.40a ve Şekil 4.41a'da verilirken, polimerlerin bozunmaya başladığı (T_{d10}) ve %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (T_{d50}) sıcaklıklar kül miktarları ile birlikte Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Şekil 4.40a'da yer alan saf poliHIPE ile CTAB-SOL-MMT dolgularını farklı yüzdelerde içeren gözenekli kompozitlere ait termogramlar incelendiğinde, 0,50CTAB-SOL-MMT ve 0,75CTAB-SOL-MMT kompozitlerinin bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{d10}), saf poliHIPE'ye göre daha düşük olmasına rağmen, tüm kompozitlerde kül miktarlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu malzemelerin, 100-350°C aralığında daha hızlı bozunmalarının ise, sırasıyla kil yüzeyinde ve/veya tabakalar arasında kalan su/nemin ve setil grubunun uzaklaşmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca saf poliHIPE örneğinin T_{d50} sıcaklığı (ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) 415,3°C ve kül miktarı %5 iken, %0,25, %0,50, %0,75 ve %1,00 dolgu içeren malzemelerde bu sıcaklık değeri ve kül miktarları sırasıyla 417,30°C ve %8,21, 405,10 °C ve %8,10, 412,30 °C ve %6,89, 418,60 °C ve %8,53 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre 0,25CTAB-SOL-MMT ve 1,00CTAB-SOL-MMT kompozit malzemelerinin, saf poliHIPE'ye kıyasla daha yüksek T_{d50} sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, organofilik CTAB-SOL-MMT kili ile polimer matris arasındaki etkileşimlerin, homojen dağılıma bağlı olarak bu kompozitlerde daha güçlü olmasına dayandırılabilir. Polimer ve CTAB-MMT arasındaki bu etkileşimlerin polimer zincirlerinin moleküler hareketliliğini kısıtladığı ve dolayısıyla polimer matrisin bozunmuş ürünlerinin difüzyonunu engellediği düşünülmektedir. %1,00 oranında dolgu içeren poliHIPE ise, hem saf poliHIPE hem de diğer kompozit malzemelere göre en yüksek T_{d50} bozunma sıcaklığı (418,6°C) ve kül miktarına (%8,53) sahiptir. 1,00CTAB-SOL-MMT kompozitinin sahip olduğu kapalı hücre morfolojisine rağmen (Şekil 4.35d), diğer kompozitlere kıyasla içerdiği daha yüksek miktarda dolgu nedeniyle artan polimer-dolgu etkileşimi ve dolayısıyla zincir mobilitesinin

kısıtlanması sonucu daha yüksek ısıl kararlılık sergilediği söylenebilir. Bu kompoziti takiben, daha yüksek miktarda dolgu içeren kompozitlere kıyasla 0,25CTAB-SOL-MMT kompozitinin de yüksek ısıl kararlılık göstermesi, bu kompozitin sahip olduğu daha fazla sayıda açık gözenek morfolojisi neticesinde azalan ısı iletimine bağlanabilir (Şekil 4.35a). Bu kompozit poliHIPE malzemelerine ait türevsel termogramlar ise Şekil 4.40b’de verilmiştir.



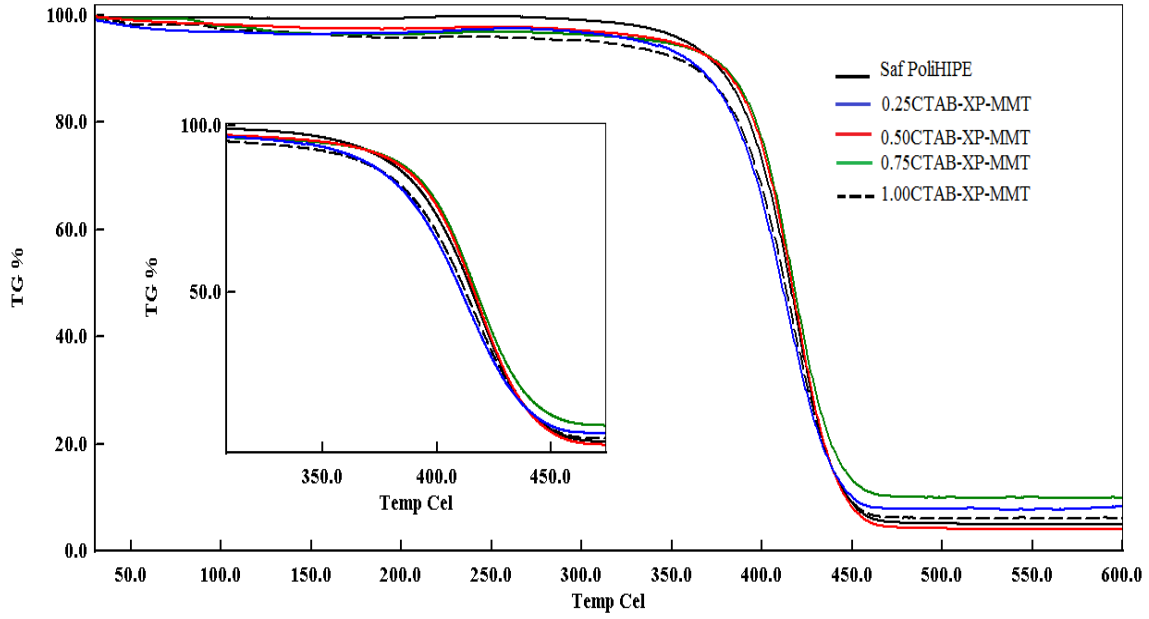
Şekil 4.40 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerinin %0,50 ve %0,75 dolgulama haricinde saf polimere kıyasla çok fazla değişmediği ve en yüksek değere (421,5 °C) 1,00CTAB-SOL-MMT kompozitinin sahip olduğu görülmüştür. Ancak %0,50 ve %0,75 dolgulama miktarlarındaki bozunma hızları saf polimere göre düşük iken %0,25 ve %1,00 dolgulamada bozunma hızları nispeten daha yüksek elde edilmiştir. Diğer yandan %1,00 dolgulama ile en yüksek pik maksimum sıcaklığı, en yüksek kül miktarı ve en yüksek Td₅₀ bozunma sıcaklığı elde edilmiştir. Ayrıca bozunma başlangıç sıcaklığı (Td₁₀) değerinde yüksek olduğu görülmektedir.

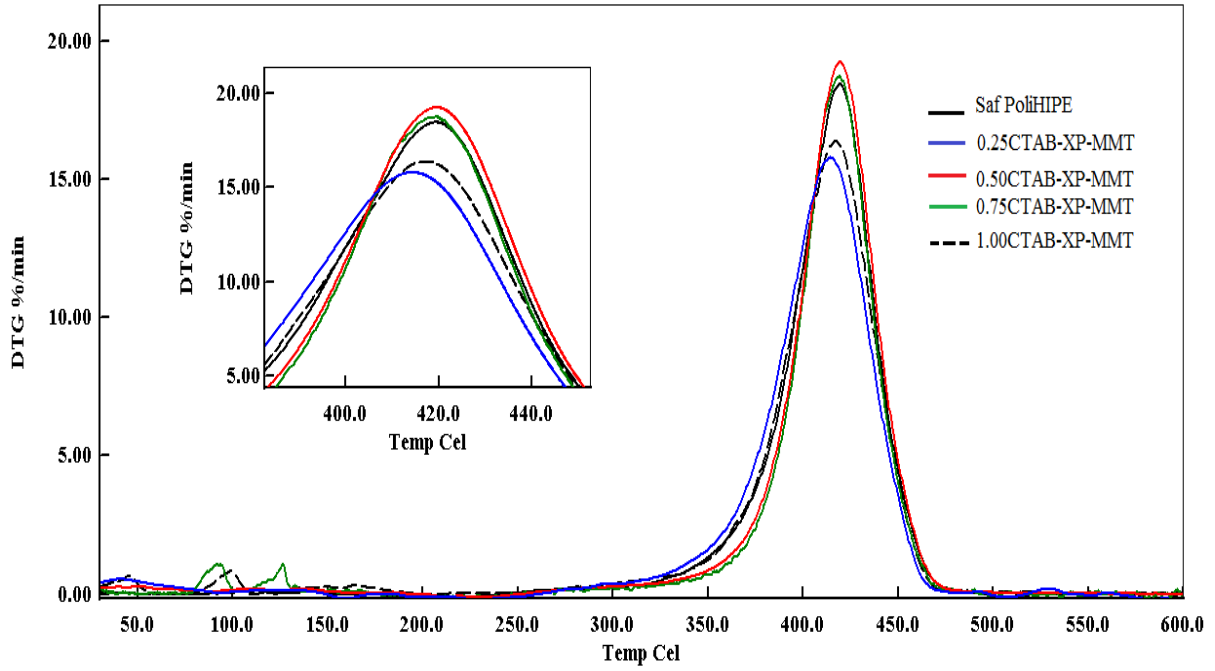
Bu sonuçlara göre, %0,25 ve % 1,00CTAB-SOL-MMT dolgulu poliHIPE malzemelerinin ısı kararlılıklarının diğer saf ve CTAB-SOL-MMT içeren kompozitlere kıyasla yüksek olduğu söylenebilir. Bu yüksek ısı kararlılıklar, sırasıyla % 0,25 dolgulamada gözlenen göreceli daha çok sayıda açık gözenekli morfolojiye, % 1 dolgulamada ise, kapalı gözeneklere rağmen artan polimer-dolgu etkileşimine bağlanabilir.

Şekil 4.41a'da saf poliHIPE matris ve kriyoskopik yöntemle elde edilmiş CTAB-XP-MMT dolgularını farklı yüzdelerde içeren kompozit malzemelere ait termogramlar yer almaktadır. TGA termogramlarında ve Çizelge 4.14'de görüldüğü gibi, saf poliHIPE matris ile karşılaştırıldığında, %0,50 ve %0,75 dolgulama miktarına sahip polimer kompozit haricindeki diğer polimer kompozitler (%0,25 ve %1,00 dolgu içerenler), 100-350°C arasında daha yüksek bir hızda bozunmaktadırlar. Bunun nedeninin kilin içerdiği ve tabakaları arasında bulunması kalmış muhtemel suyun/nemin ve organik grupların uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca kompozitlerin Td₅₀ sıcaklığı (ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) ve kül miktarları saf poliHIPE matris ile kıyaslandığında oldukça yakın ya da daha yüksek olduğu görülmüştür. Diğer yandan Şekil 4.41b'de yer alan türevsel termogramlar incelendiğinde, en yüksek Td₁₀ ve Td₅₀ sıcaklığına sahip %0,50 ve %0,75 dolgulu kompozitlerin aynı zamanda en yüksek pik maksimum sıcaklık değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu dolgulu kompozitler arasında, maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değeri 0,50CTAB-XP-MMT kompoziti için en yüksek olsa da, 0,75CTAB-XP-MMT kompoziti sahip olduğu daha yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı, Td₅₀ sıcaklığı, daha fazla kül miktarı ve daha düşük degradasyon hızıyla ısı kararlılığı daha yüksek bir malzeme olarak görünmektedir. Bu durum, yüksek dolgulama miktarına ve %1 dolgulamaya göre daha açık gözükten ve kendi

aralarında aglomerleşmek yerine daha homojen bir dolgu dağılımı gösteren (Şekil 4.39 c ve d 10000x büyütme) gözenek morfolojisine bağlanabilir.



(a)



(b)

Şekil 4.41 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-MMT dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Çizelge 4.14 : Saf haldeki poliHIPE matris ve CTAB-MMT dolgusunu içeren gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.

Malzeme	Td_{10} (°C) ^a	Td_{50} (°C) ^a	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^b (% .dk ⁻¹ , °C)	600°C'deki kalıntı miktarı (%) ^a
Saf PoliHIPE	375,30	415,30	18,44 (419,40 °C)	5,00
0,25CTAB- SOL-MMT	379,20	417,30	19,45 (419,30 °C)	8,21
0,50CTAB- SOL-MMT	349,70	405,10	14,18 (410,10 °C)	8,10
0,75CTAB- SOL-MMT	367,40	412,30	17,01 (415,00 °C)	6,89
1,00CTAB- SOL-MMT	378,90	418,60	19,49 (421,50 °C)	8,53
0,25CTAB- XP-MMT	365,40	411,00	15,90 (415,00 °C)	8,30
0,50CTAB- XP-MMT	378,60	416,30	19,22 (419,60 °C)	4,00
0,75CTAB- XP-MMT	379,70	417,40	18,73 (419,30 °C)	9,92
1,00CTAB- XP-MMT	362,80	412,70	16,56 (417,00 °C)	6,20

^a TGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir.

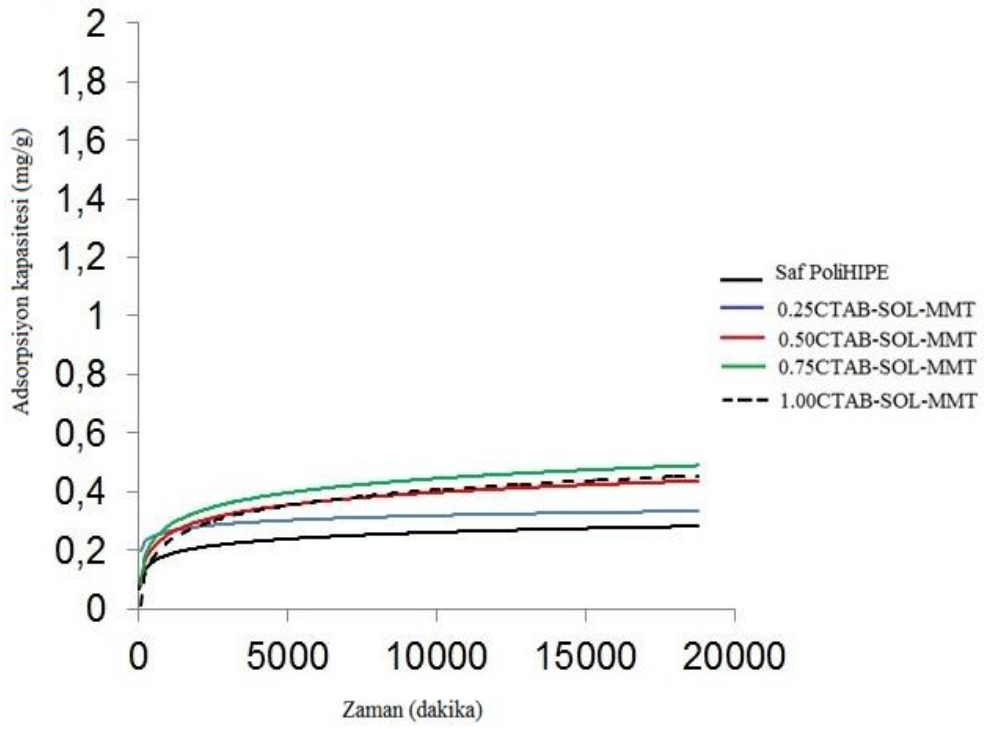
^b Türevsel termogravimetri termogramlarından elde edilmiştir.

4.2.3.4 CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi

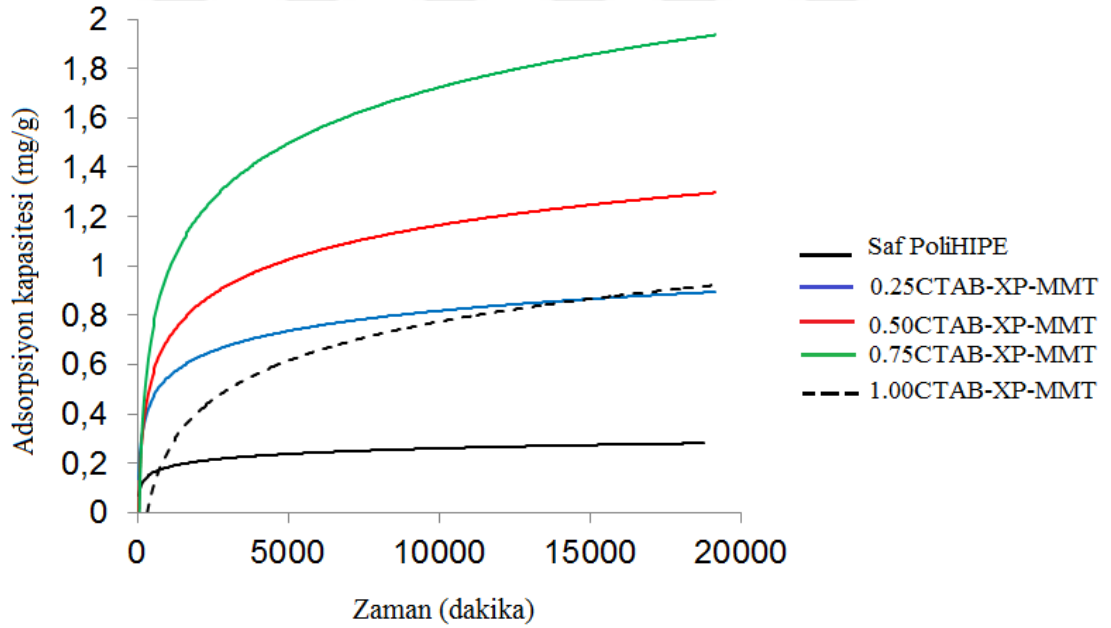
%5 surfaktan kullanılarak hazırlanan saf poliHIPE malzeme ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle CTAB ajanı kullanılarak modifiye edilmiş MMT nanodolgularını içeren, en düşük %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş farklı dolgulama derecelerine sahip gözenekli kompozit malzemelerin *Nile Blue (NB)* katyonik boyar maddesini adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla, daha önce belirtildiği gibi, *Nile Blue* boyar maddesinin $1.10^{-5}M$

konsantrasyonda ve pH 5-5,5'daki sulu çözeltisi hazırlanmış ve absorbans ölçümleri 635 nm dalga boyunda UV/VIS spektrofotometri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle modifiye edilmiş CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT dolgularını farklı yüzdelerde içeren ve en düşük %1 surfaktan (emülgatör, EM) konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ve dolgu içermeyen minimum %5 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş saf gözenekli polimer matrisin boyar madde adsorplama kapasiteleri Şekil 4.42a ve Şekil 4.42b'de yer almaktadır. Her iki grafikte yer aldığı üzere dolgu içermeyen saf poliHIPE, en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip malzeme olarak belirlenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, saf poliHIPE malzeme yapısının stiren/DVB bileşenlerinden oluşmasından kaynaklanan apolar karakterden ve polimerik yapının adsorpsiyonu sağlayacak etkin herhangi bir fonksiyonel grup içermemesinden dolayı bu sonucun elde edilmesi beklenen bir durumdur. Şekil 4.42a'da yer alan CTAB-SOL-MMT dolgularını içeren kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, %0,25, %0,50, %0,75 ve %1 dolgulamada sırasıyla 0,33 mg/g, 0,43 mg/g, 0,49 mg/g ve 0,45 mg/g sonuçlarının elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre, malzemelerin içerdikleri dolgu yüzdesi artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı, ancak %1 dolgulamada az da olsa bir düşüş olduğu söylenebilir. Bunun muhtemel sebebinin, Şekil 4.35d'de (10000x) yer alan SEM görüntülerinden görülebileceği gibi %1 dolgulamada neredeyse tamamen kapanan gözenek geçitlerinin olduğu düşünülmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,49 mg/g değeriyle, %0,75 dolgulamada elde edilmiştir. Buna göre, saf polimer matris ile kıyaslandığında, 0,75CTAB-SOL-MMT kompozitinin yaklaşık 2 kat daha fazla boya adsorpladığı söylenebilir. Bunun dışında saf poliHIPE'ye kıyasla daha yüksek bulunan adsorpsiyon kapasitelerinin, MMT dolgusunun negatif yüklü silikat tabakalarının katyonik boyar maddeyi adsorplamada etkin bir davranış sergilemesinden kaynaklandığı söylenebilir.



(a)



(b)

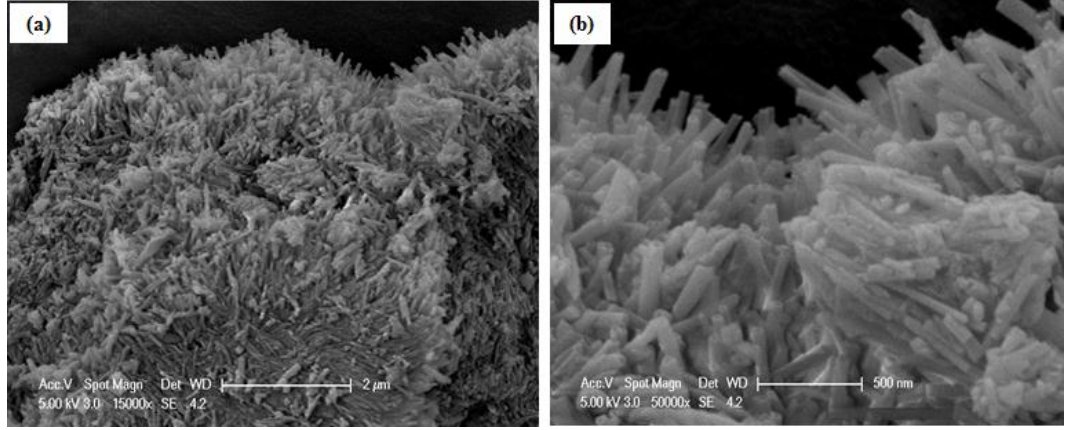
Şekil 4.42 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-MMT dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.

Şekil 4.42b’de kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB ajanı ile modifiye edilmiş MMT dolguların kullanıldığı kompozitlere ait adsorpsiyon kapasiteleri yer almaktadır. Bu kompozit malzemelere ait boyar madde adsorplama kapasiteleri ise %0,25, %0,50, %0,75 ve %1,00 dolgulama için sırasıyla 0,89 mg/g, 1,29 mg/g, 1,93 mg/g ve 0,91mg/g olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip 0,75CTAB-XP-MMT kompoziti saf poliHIPE’ye kıyasla %589 daha fazla boyar madde adsorplamıştır. CTAB-XP-MMT kullanımı ile elde edilen değerlerin, Şekil 4.42a’da yer alan solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş dolguları içeren kompozitlerin adsorpsiyon performansına kıyasla belirgin derecede yüksek olduğu görülmüştür. CTAB-SOL-MMT serisindeki kompozitlerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip 0,75CTAB-SOL-MMT kompozitinin gösterdiği performans 0,49 mg/g iken, kriyoskopik yöntemle modifiye edilmiş, minimum dolgu yüzdesindeki 0,25CTAB-XP-MMT kompoziti bile 0,89 mg/g değeriyle bunun üstündedir. Bunların dışında, CTAB-SOL-MMT serisiyle benzer olarak, kriyoskopik yöntemle modifiye edilen dolguları içeren kompozitlerde dolgu artışıyla, adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak %1,00 dolgulamada tekrar bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durumun homojen dağılmamış ve fazla miktardaki CTAB-XP-MMT dolgusunun, diğer kompozitlere kıyasla gözenek geçitlerini daha fazla kapamış olması ihtimaline bağlanabilir (Şekil 4.39d, 10000x). Bundan dolayı, boyar madde çözeltisinin malzeme içine difüzyonu ve alıkonmasının zorlaştığı söylenebilir.

4.3 Halloysit Dolgusunun Spirulina ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE’ler

4.3.1 Sp ile modifiye edilmiş HL dolgularının karakterizasyonu

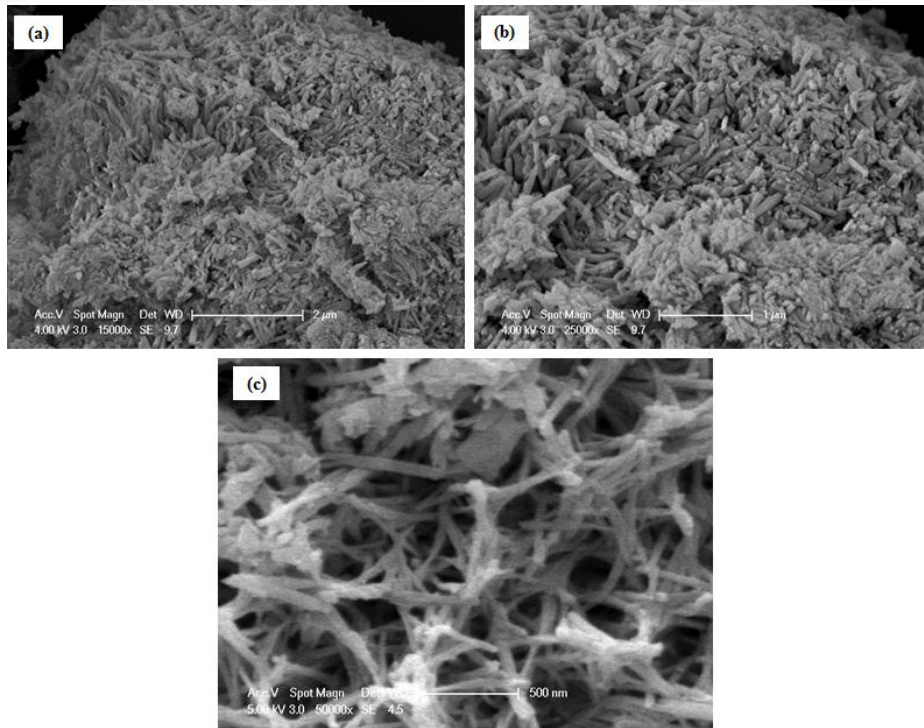
Saf HL dolgusunun SEM görüntüsü Şekil 4.43’de yer almaktadır. Modifikasyon ajanı olarak kullanılan Spirulina’nın SEM görüntüsü ise daha önce Şekil 4.2’de verilmişti. Şekil 4.43’de yer alan HL dolgusu nanotüp yapısında düzgün bir geometriye ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olmakla beraber, nanotüplerin birbirinden bağımsız şekilde yönlendiği görülmektedir. Spirulina biyosorbenti ise görüldüğü gibi (Şekil 4.2) gözenekli üç boyutlu ağ yapısındadır.



Şekil 4.43 : Saf HL nanodolgununun (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

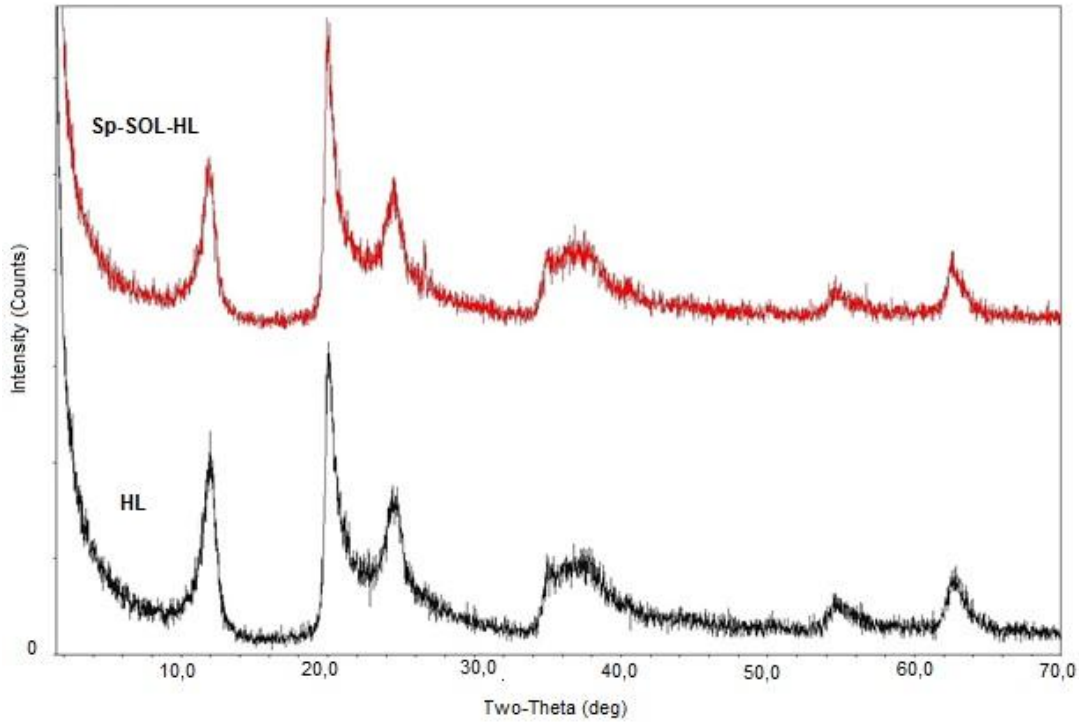
4.3.1.1 Sp-SOL-HL nanotüp dolgununun SEM ve XRD analizleri

Şekil 4.44'de solüsyon yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş halloysit nanotüplerinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Spirulinanın nanotüp yüzeylerinde immobilize olduğu ve nanotüplerin birbirine yapışmak suretiyle yığın şeklinde istiflenmesini sağladığı görülmektedir. Ayrıca SEM analizinden, nanotüp modifikasyonunun, halloysit ve Spirulina arasında nadiren de olsa intertübüler etkileşimlere de neden olduğu bulunmuştur (Şekil 4.44 c).



Şekil 4.44 : Sp-SOL-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b ve c) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

Şekil 4.45’de saf halloysit (HL) ve Spirulina immobilize halloysit (Sp-SOL-HL)’e ait X-ışını difraksiyon grafikleri, Çizelge 4.15’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. d_{001} yansımasına ait $2\theta = 12,02^\circ$ difraksiyon açısı değeri ana pike aittir ve 7,35 Å’luk tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir. d_{002} yansımasında $24,96^\circ$ pikinin varlığı HL nanotüplerin dihidrat yapıda olduğunu göstermektedir. $62,83^\circ$ difraksiyon açısına sahip pik ise 1,47 Å tabakalar arası mesafe ile tüp geometrisini ifade etmektedir [76]. Modifikasyondan sonra d_{002} yansıma piki $24,12^\circ$ difraksiyon açısı değerine kayarken, tabakalar arası mesafe değeri 3,56 Å değerinden 3,68 Å değerine artmaktadır. Bu sonuç, Spirulinanın sadece nanotüp yüzeylerinde tutunmadığını aynı zamanda lümenler içine kısmen de olsa giriş yaptığını ve böylece katmanlar arasının genişlemesi sonucu nanotüp kristalinitesinin azaldığını göstermektedir [77]. Modifikasyon işleminden sonra $2\theta=62,62^\circ$ difraksiyon açısında görülen d_{006} yansıma pikinin varlığı nanotüp morfolojisinin korunduğunu ifade etmektedir [70].



Şekil 4.45 : HL ve Sp-SOL-HL nanotüplerin XRD grafikleri.

Çizelge 4.15 : Saf HL ve solüsyon yöntemiyle spirulina immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.

Düzlem	HL	Sp-SOL-HL
$d_{001}, \text{Å}^a$	7,35 (12,02°)	7,39 (11,95°)
$d_{002}, \text{Å}^a$	3,56 (24,96°)	3,68 (24,12°)
$d_{006}, \text{Å}^a$	1,47 (62,83°)	1,48 (62,62°)

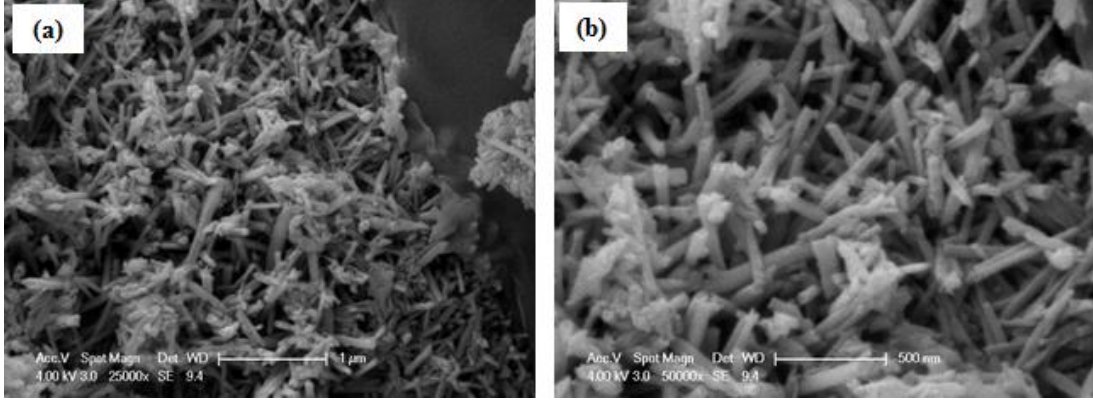
^aDifraksiyon açıları (2θ) parantez içinde verilmiştir.

4.3.1.2 Sp-XP-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri

Şekil 4.46'da kriyoskopik yöntemle Spirulina immobilize edilmiş halloysit nanotüplerinin farklı magnifikasyondaki SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.46 (a-b)'de Spirulinanın nanotüp yüzeylerine ve uç kısımlarına üç boyutlu ağ yapısı oluşturacak şekilde immobilize olduğu görülmektedir.

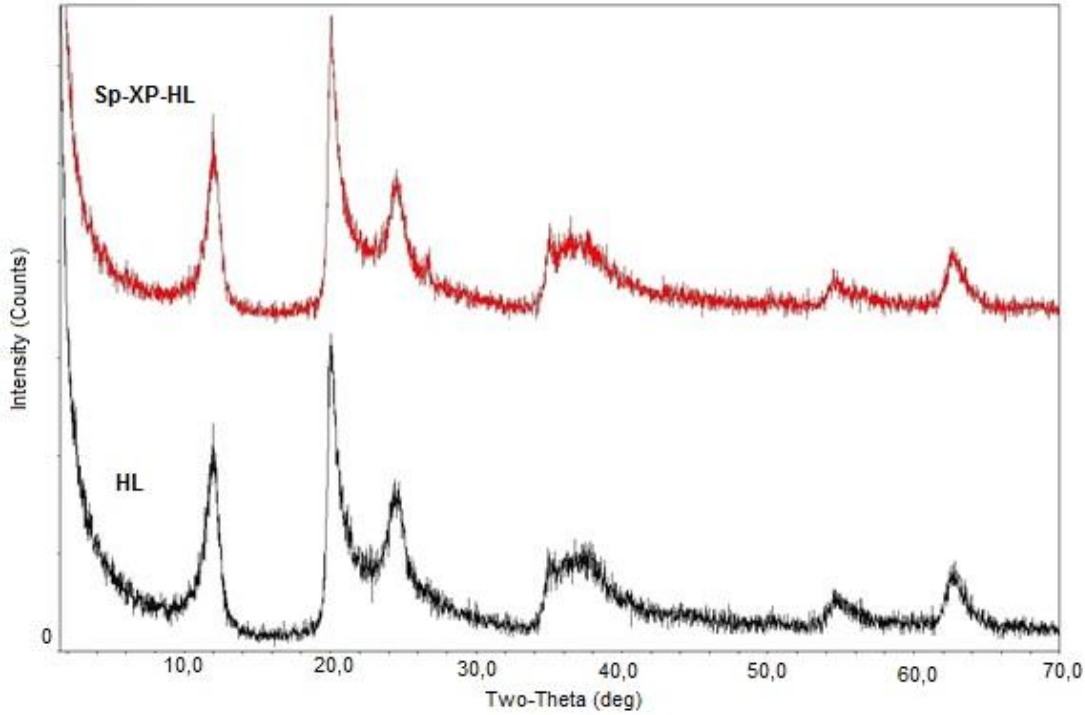
Spirulinanın, halloysitlerin kenar/yüzeyleri ile etkileşerek neden olduğu nanotüplerin üç boyutlu oryantasyonları ve oluşan kafes-benzeri yapı, SP-SOL-HL dolgusunun SEM analizinde nadiren gözlemlense de, SP-XP-HL dolgusunda yüksek oranda görülmüştür. Bu ağ yapısının SP-XP-HL nanotüpünde yüksek oranda oluşumu büyük olasılıkla, HL nanotüple, Spirulinanın karboksilik, hidroksil, fosfat ve sülfat fonksiyonlu grupları arasındaki etkileşimlerinin kriyoskopik yöntemde maksimum olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca, saf halloysit yaklaşık 48 nm gibi bir çapa sahip tübüler bir yapı olmasına rağmen (Şekil 4.43), Spirulinanın solüsyon ve kriyoskopik yöntemle olan immobilizasyonu nanotüplerin genişlemesine neden olmuştur ve dış çap değeri yaklaşık 60 nm'ye ulaşmıştır. İmmobilizasyon sonucu HL nanotüplerin pürüzsüz yüzeylerinin (Şekil 4.43b), pürüzlü hale dönüştüğü, lümenlerin genişlediği ve tüplerin uç/kenar kısımlarında bozulmaların meydana geldiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.44c ve 4.46b). Bütün bu sonuçlar Spirulinanın hem nanotüp yüzeyine hem de lümenlere üç boyutlu ağ yapısı oluşturacak şekilde immobilize olmasına bağlanabilir.



Şekil 4.46 : Sp-XP-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

Şekil 4.47’de saf halloysit (HL) ve Spirulina immobilize halloysit (Sp-XP-HL)’e ait X-ışını difraksiyon pikleri, Çizelge 4.16’da ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Kriyoskopik genişleme yöntemiyle yapılan modifikasyondan sonra d_{002} yansıma piki $24,96^\circ$ difraksiyon açısı değerinden $24,85^\circ$ değerine kaymıştır. Bu sonuca göre SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere Spirulinanın yüksek oranda nanotüp yüzeylerinde tutunduğunu, difraksiyon açısı değerinin çok fazla değişmemesinden dolayı lümenlerin içine interkasyonunun ise çok fazla gerçekleşmediği ifade edilebilir. Ayrıca modifikasyon işleminden sonra d_{006} yansıma piki, $2\theta=62,71^\circ$ difraksiyon açısı değeriyle nanotüp morfolojisinin korunduğunu göstermektedir.



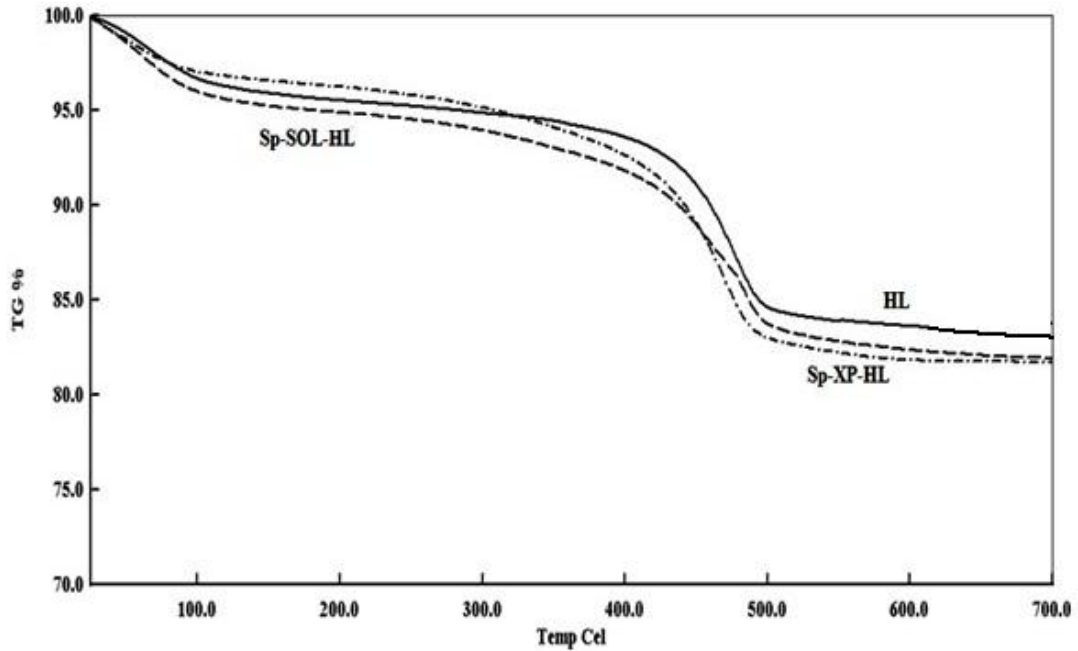
Şekil 4.47 : HL ve Sp-XP-HL nanotüplerin XRD grafikleri.

Çizelge 4.16 : Saf HL ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle Spirulina immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.

Düzlem	HL	Sp-XP-HL
$d_{001}, \text{Å}^a$	7,35 (12,02°)	7,27 (12,15°)
$d_{002}, \text{Å}^a$	3,56 (24,96°)	3,57 (24,85°)
$d_{006}, \text{Å}^a$	1,47 (62,83°)	1,48 (62,71°)

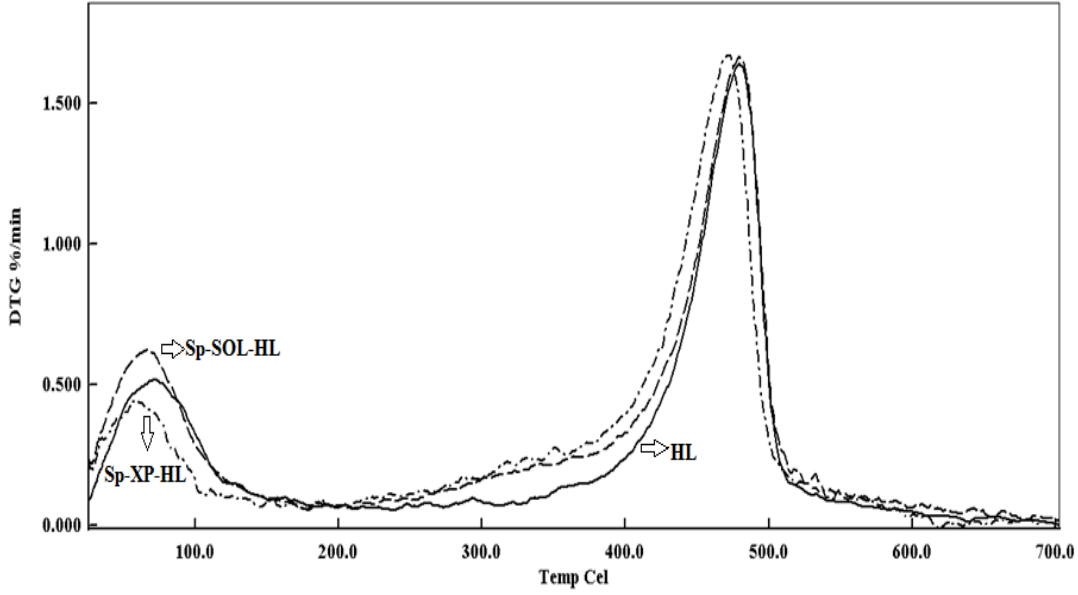
^aDifraksiyon açıları (2θ) parantez içinde verilmiştir.

Spirulina ile solüsyon yöntemi ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle modifiye edilmiş HL dolgusunun organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu TGA tekniği ile de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.48’de HL, Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL’e ait TGA termogramları yer almaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi saf HL ile karşılaştırıldığında Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL daha yüksek oranda ağırlık kaybı göstermiştir. Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL nano dolgularının saf HL ile olan 700°C’deki kül oranları farkı sırasıyla %1,83 ve %2,05 bulunmuştur.



Şekil 4.48 : HL, Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL’e ait TGA termogramları.

TGA analizine ait türevsel termogravimetri eğrileri incelendiğinde ise, modifiye edilmiş Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL nanodolgularının, HL den farklı olarak 200-400°C sıcaklık aralığında Sp’nin bozunması kaynaklı daha fazla ağırlık kaybına uğradıkları görülmektedir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49 : HL, Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL'e ait türevsel TGA eğriler.

4.3.2 Sp ile modifiye edilmiş HL dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler

Sp ile modifiye edilmiş HL nanodolgular kullanılarak aynı yöntemle Pickering emülsiyonlardan gözenekli polimerler hazırlanmıştır. Solüsyon yöntemi ve kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak Spirulina biyokütlesi ile modifiye edilmiş HL dolgusunu değişen miktarlarda içeren yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE) kararlılık durumları sırasıyla Çizelge 4.17 ve 4.18'de yer almaktadır. Çizelge 4.17 ve 4.18'de yer aldığı gibi, surfaktan konsantrasyonu (Span 80) ya da modifiye edilmiş HL dolguların miktarları değiştirilerek bu parametrelerin HIPE kararlılığına etkisi araştırılmıştır. Tekrarlanan deneylerde, emülsiyon sistemine dahil edilen Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL dolguların miktarları diğer bileşenler sabit tutulmak koşuluyla ağırlıkça %0,25 ila %1,00 arasında değiştirilmiştir. Her iki çizelgede görüldüğü gibi söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş HL dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %2 olmuş, %1 surfaktan konsantrasyonunda ise emülsiyon stabilitesi korunamamıştır. Çizelge 4.18'de yer alan Sp-XP-HL dolgusunun %0,25 oranında kullanıldığı %2 surfaktan içeren emülsiyonda da kararlılığın bozulduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise gözenek oluşturacak tüm damlacıkların kararlılığını sağlayacak yeterli miktarda dolgu

ve surfaktan bulunmaması olarak açıklanabilir. Kararlılık % 2 surfaktan içeren emülsiyonda % 0,50 oranında Sp-XP-HL dolgusu kullanıldığında elde edilmiştir.

Çizelge 4.17 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
Sp-SOL-HL	0,25	3	Kararlı
Sp-SOL-HL	0,50	3	Kararlı
Sp-SOL-HL	0,75	3	Kararlı
Sp-SOL-HL	1,00	3	Kararlı
Sp-SOL-HL	1,00	2	Kararlı
Sp-SOL-HL	1,00	1	<i>Kararsız</i>
Sp-SOL-HL	0,75	2	Kararlı
Sp-SOL-HL	0,75	1	<i>Kararsız</i>
Sp-SOL-HL	0,50	2	Kararlı
Sp-SOL-HL	0,25	2	Kararlı

Çizelge 4.18 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle Sp ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
Sp-XP-HL	0,25	3	Kararlı
Sp-XP-HL	0,50	3	Kararlı
Sp-XP-HL	0,75	3	Kararlı
Sp-XP-HL	1,00	3	Kararlı
Sp-XP-HL	1,00	2	Kararlı
Sp-XP-HL	1,00	1	<i>Kararsız</i>
Sp-XP-HL	0,75	2	Kararlı
Sp-XP-HL	0,75	1	<i>Kararsız</i>
Sp-XP-HL	0,50	2	Kararlı
Sp-XP-HL	0,25	2	<i>Kararsız</i>

Daha önce belirtildiği gibi, dolgu içermeyen en az %5 surfaktan katkılı emülsiyonda kararlılığın sağlanabildiği ve gözenekli polimer elde edilebildiği görülmüştü. Buna göre, Sp ile modifiye HL dolguların kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; emülsiyon kararlılığı için gerekli surfaktan miktarının %5'den %2'e düşürüldüğü görülmekte ve Sp immobilize dolguların emülsiyon kararlılığına ve gözenekli polimer oluşumuna açık katkısı net olarak anlaşılmaktadır.

4.3.3 Sp ile modifiye edilmiş HL dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

Sp ile modifiye edilmiş HL dolgular kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin morfolojik karakterizasyonları SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Daha önce belirtildiği üzere Sp ile modifiye edilmiş dolgular yüksek iç fazlı emülsiyonların kararlılığına pozitif katkıda bulunarak ko-surfaktan (yardımcı surfaktan) benzeri davranış sergilemişlerdir. Bu sayede kompozit malzemelerin eldesinde emülsiyon kararlılığının sağlanması için kullanılan gerekli surfaktan miktarı oldukça düşük miktarlara (%5'in altına) çekilmiştir. Ayrıca, Sp-HL dolguların kullanımıyla surfaktan miktarının %2'e kadar düşürülebilmesine karşın yine de açık hücreli poliHIPE'lerin oluştuğu ve bu hücrelerin birbiriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin meydana geldiği görülmüştür. Aşağıda verilen SEM görüntülerinden de bu durum açıkça görülmektedir. En düşük surfaktan konsantrasyonunda (%2) elde edilmiş gözenekli polimerlerin yüzey alanları (δ_{BET}) ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine BET metodu uygulanarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu polimerlerin ısı özellikleri ve adsorpsiyon performansları da değerlendirilmiştir.

4.3.3.1 Sp-SOL-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

Farklı miktarlarda Sp-SOL-HL dolgusu ve surfaktan kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.50'de görülmektedir. Bu gözenekli polimerlere ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen tüm kompozit malzemelerde geleneksel poliHIPE morfolojisiyle uyumlu olarak gözeneklerin ve gözenek geçitlerinin oluştuğu görülmüştür. Bunun dışında dolgu miktarındaki artışa rağmen gözeneklerin genel olarak açık bir formda olduğu görülmektedir.

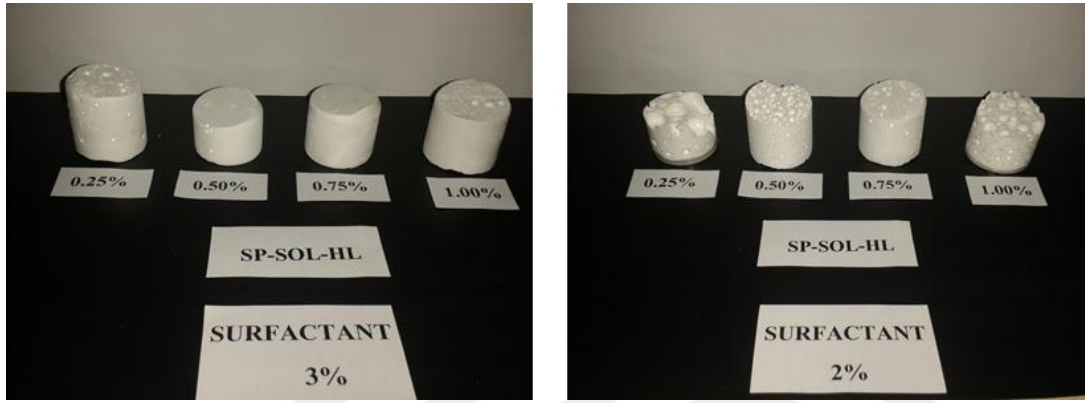
Şekil 4.51'den görüldüğü gibi, sabit % 3 surfaktan konsantrasyonunda, Sp-SOL-HL dolgu miktarı % 0,50 ve üzerine çıktığında küçük gözeneklerin yanı sıra yer yer küçük gözeneklerle bağlantılı göreceli daha büyük gözeneklerin oluştuğu ve gözenek boyutlarının farklılaştığı görülmüştür (Şekil 4.51 b-c-d). Ayrıca gözenek duvarlarında yer alan ve gözenekleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerinin bazı bölgelerde artan dolgu miktarıyla paralel olarak kısmen kapandığı görülmektedir.

Spirulina immobilize edilmiş HL nanotüplerin gözenek yüzeylerinde ve çeperlerinde dağılımı ise yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinden net olarak anlaşılmaktadır.

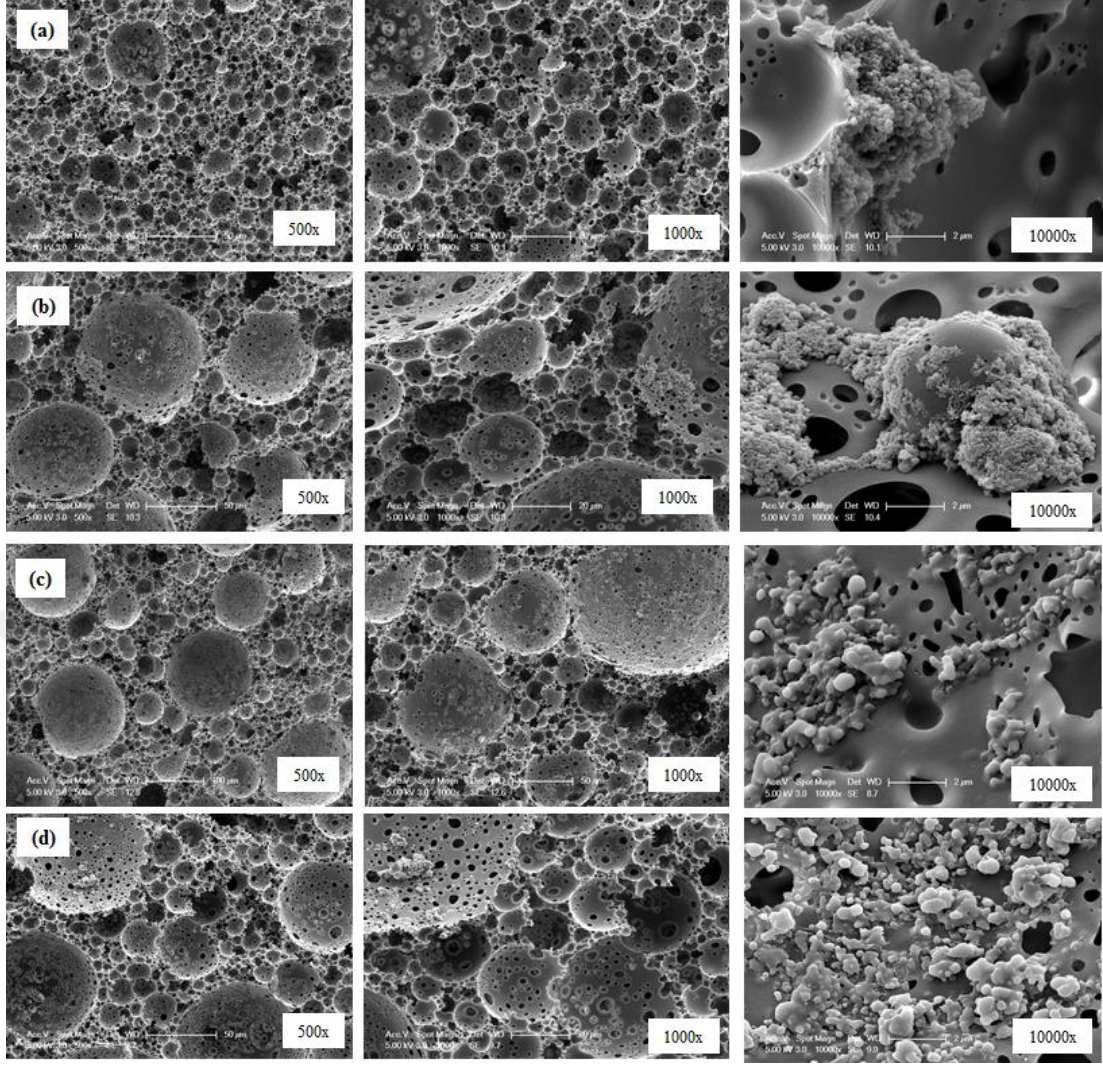
Şekil 4.52'de verilen SEM görüntülerinde yer aldığı gibi %2 sabit surfaktan konsantrasyonunda elde edilen gözenekli kompozitler de, dolgu miktarının değişimiyle benzer morfolojik davranış sergilemişlerdir. Bütün poliHIPE kompozitler, geleneksel poliHIPE morfolojisinde gözlenen gözeneklere ve gözenek geçitlerine sahiptir. Ayrıca poliHIPE kompozitler açık gözeneklere ve kısmen ya da tamamen kapalı büyük gözeneklere sahiptir. Hiyerarjik gözenek yapısının oluşumu HIPE sisteminin stabilizasyonu için nanopartikül ve surfaktanın aynı anda kullanılmasına bağlanabilir [74]. Yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri değerlendirildiğinde (Şekil 4.51 ve 4.52) gözenek duvarlarında dağılmış haldeki Sp-SOL-HL nanotüplerin yanında, bazı porlar içinde mevcut polimer topları net olarak görülmektedir. Şekil 4.52c ve 4.52d'de gözlenen modifiye olmuş nanotüplerin aglomerasyonu, bu nanotüplerin %0,50'nin üzerindeki dolgu miktarlarında kendi içinde birbirleriyle olan etkileşimine bağlanabilir. Bu etkileşim muhtemelen daha önce bahsedilen Sp fonksiyonel grupları ve/veya halloysit nanotüplerin yüksek miktarlarda olmasından ileri gelmektedir. Buna ilaveten, elde edilen poliHIPE'lerin bazılarının porlarının içinde oluşmuş polimer toplarının bulunması, yağ/su tipi emülsiyonlar oluşturma eğiliminde olan az miktardaki hidrofilik karakterli nanotüplerin varlığına bağlanabilir. Bu yağ/su tipi emülsiyonların, su/yağ tipi ana emülsiyon damlacıkları ile beraber polimerizasyonu, duvarlarda polimer toplarının oluşmasına neden olabilir (Şekil 4.52c ve 4.52d). Benzer şekilde bu tür polimer topların oluşumu Menner ve diğ. (2007) tarafından poliHIPE'lerin sentezinde modifiye edilmiş titanium dioksit kullanılan çalışmada da ifade edilmiştir [4].

Bunun yanında, %3 surfaktan içeren, aynı dolgulama derecelerine sahip kompozitlerin SEM görüntüleriyle kıyaslandığında (Şekil 4.51), azalan surfaktan miktarının (%2) gözenek boyutlarında nispeten artışa yol açtığı ve daha heterojen bir gözenek boyut dağılımı oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.52). Saf poliHIPE'ye kıyasla, poliHIPE kompozitlerde daha küçük olanlarla bağlantılı daha büyük gözeneklerin oluşumu, stabilize edilen emülsiyon damlacıklarının geleneksel surfaktan yerine baskın olarak modifiye nanotüplerle stabilize edilmesine bağlanabilir [73].

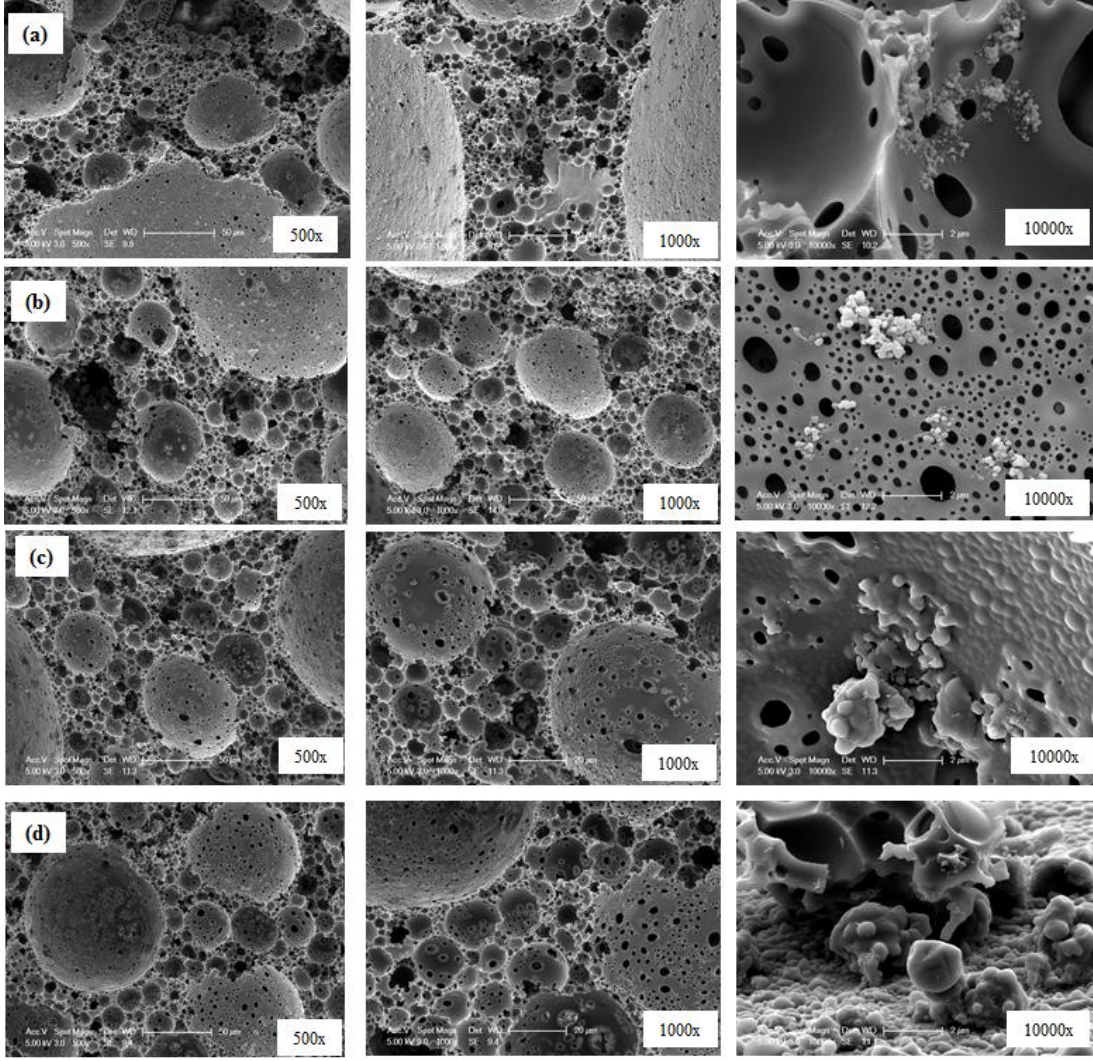
Dolgu içermeyen benzer kompozisyonunda emülsiyon kararlılığının sağlanması ve poliHIPE morfolojisinin oluşması için en az %5 oranında surfaktan kullanımı gerekmekte iken, Sp ile modifiye edilmiş HL nanodolgularının kullanılmasıyla bu oran %2'e kadar düşürülmüş ve yüksek derecede iç bağlantılı genel olarak açık gözenekli poliHIPE morfolojisi elde edilmiştir. Bu durum, Sp modifiye edilmiş dolguların, yapısında bulunan grupların etkisiyle kosurfaktan gibi davranması ve gözenek duvarlarında tutunmak suretiyle emülsiyon kararlılığının sağlanmasında ve gözenekli polimer morfolojisinin oluşmasında yaptığı pozitif katkıyla açıklanabilir.



Şekil 4.50 : Farklı yüzdelerde Sp-SOL-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.51 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c)%0,75 (d) % 1,00 Sp-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.52 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 Sp-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Çizelge 4.19’da Sp-SOL-HL dolgularını içeren %2 sabit surfaktan oranında elde edilen gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Değerler saf poliHIPE’ye ($1,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) göre %1 dolgulama hariç artmıştır. Çizelge 4.19’dan görüldüğü gibi %0,25 dolgu miktarına sahip kompozitin yüzey alanı saf poliHIPE’den daha yüksektir ($2,38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ve daha sonrasında nanotüp yükleme miktarı arttıkça yüzey alanları azalmaktadır. Bundan başka, daha yüksek nanotüp yüklemesinde gözlenen daha düşük yüzey alanı polimer gözenekler içinde gömülü partikül aglomerasyonlarıyla açıklanabilir (Şekil 4.52).

Çizelge 4.19 : Sp-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Sp-SOL-HL	0,25	2	2,38
Sp-SOL-HL	0,50	2	2,24
Sp-SOL-HL	0,75	2	2,20
Sp-SOL-HL	1,00	2	1,02

4.3.3.2 Sp-XP-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

Farklı miktarlarda Sp-XP-HL dolgusu ve surfaktan kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.53'de görülmektedir. Bu gözenekli polimerlere ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'de yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, hem %3, hem de %2 surfaktan konsantrasyonunda poliHIPE morfolojisinin oluştuğu görülmektedir. %3 surfaktan konsantrasyonunda (Şekil 4.54) bütün dolgulama derecelerinde (%0,25-%1,00) gözenekli polimerler elde edilebilirken, %2 surfaktan konsantrasyonunda %0,25 dolgulama derecesinde emülsiyon kararlılığı bozulduğundan ürün elde edilememiştir. Bunun nedeni, gözenek oluşturacak tüm damlacıkların kararlılığını sağlayacak yeteri miktarda Sp-XP-HL dolgusu ve surfaktan bulunmaması olarak açıklanabilir. Ayrıca solüsyon yöntemiyle elde edilen Sp-SOL-HL dolgularla %0,25 dolgulamada emülsiyon kararlılığı sağlanabilirken, kriyoskopik yöntemle elde edilen Sp-XP-HL dolgularla %0,25 dolgulamada kararlılık elde edilememiştir. Solüsyon yöntemiyle gerçekleştirilen nanotüp modifikasyonunda, spirulina-nanotüp yüzeyi etkileşiminin tüp yüzey/kenar kısımlarında daha fazla olduğu ve bunun sonucu olarak nanotüplerin Spirulina ile harmanlanmış şekilde yapışık, kompakt bir formda elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.56a). Buna karşın, kriyoskopik yöntemle yapılan modifikasyonda nanotüplerin suyun uzaklaşması esnasında “kriyoskopik genişleme” yöntemi nedeniyle, birbirinden daha fazla ve farklı yönlerde şiddetli bir şekilde ayrılması söz konusudur. Bunun sonucunda, nanotüplerin aralarında boşluklar olduğu ve spirulinanın nanotüplerin silindirik yapıdaki dolgu yüzeyini yeterince sarmayıp, uç/kenar kısımlarına daha çok tutunduğu görülmüştür (Şekil 4.56b). Her iki modifikasyon yönteminde elde edilen dolgulardaki bu yapısal farklılığın emülsiyon kararlılığında da bir fark oluşturması muhtemeldir. Ayrıca, MMT kiline

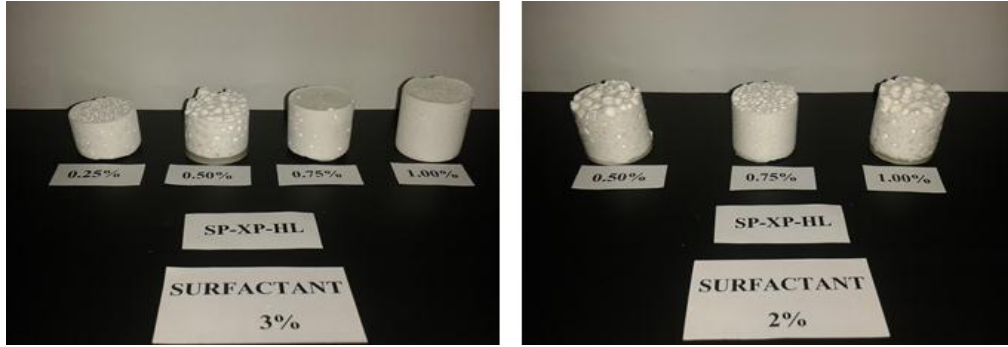
uygulanan kriyoskopik yöntemde spirulanın üç boyutlu açık bir formda yüzeyi kaplayacak şekilde tutunması, MMT kil tabakasının oldukça geniş ve yaygın yüzeyi sayesinde mümkün olurken, % 0,25 kullanımda dahi monomer etkileşimini arttırabilmiştir. Diğer yönden, spirulinanın HL yüzeyine tutunması, nanotüp yapısının silindirik şekli nedeniyle çoğunlukla tüplerin uç kısımlarında ve lümenlerin içinde mevcut olan pozitif yüklü $AlOH_2^+$ gruplarının etkisiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

Kararlılık, %2 surfaktan içeren emülsiyonda en az %0,50 oranında Sp-XP-HL dolgusu kullanıldığında elde edilmiş ve geleneksel poliHIPE morfolojisiyle uyumlu olarak gözeneklerin ve gözenek geçitlerinin oluştuğu görülmüştür. Sp-XP-HL içeren gözenekli kompozitlerde küçük gözeneklerin yanı sıra bunları birbirine bağlayan büyük gözeneklerinde kısmen varolduğu SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Ancak, %2 surfaktan içeren kompozitlerde (Şekil 4.55), %3 surfaktan içeren kompozitlerle (Şekil 4.54) karşılaştırıldığında daha büyük ve heterojen dağılımlı gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir. Yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde, her iki surfaktan konsantrasyonunda da artan dolgu miktarına bağlı olarak gözeneklerin kısmen kapanması dikkat çekicidir. Ayrıca gözenek duvarlarındaki nanotüp yapısındaki Sp kaplı HL dolgular net olarak görülmektedir.

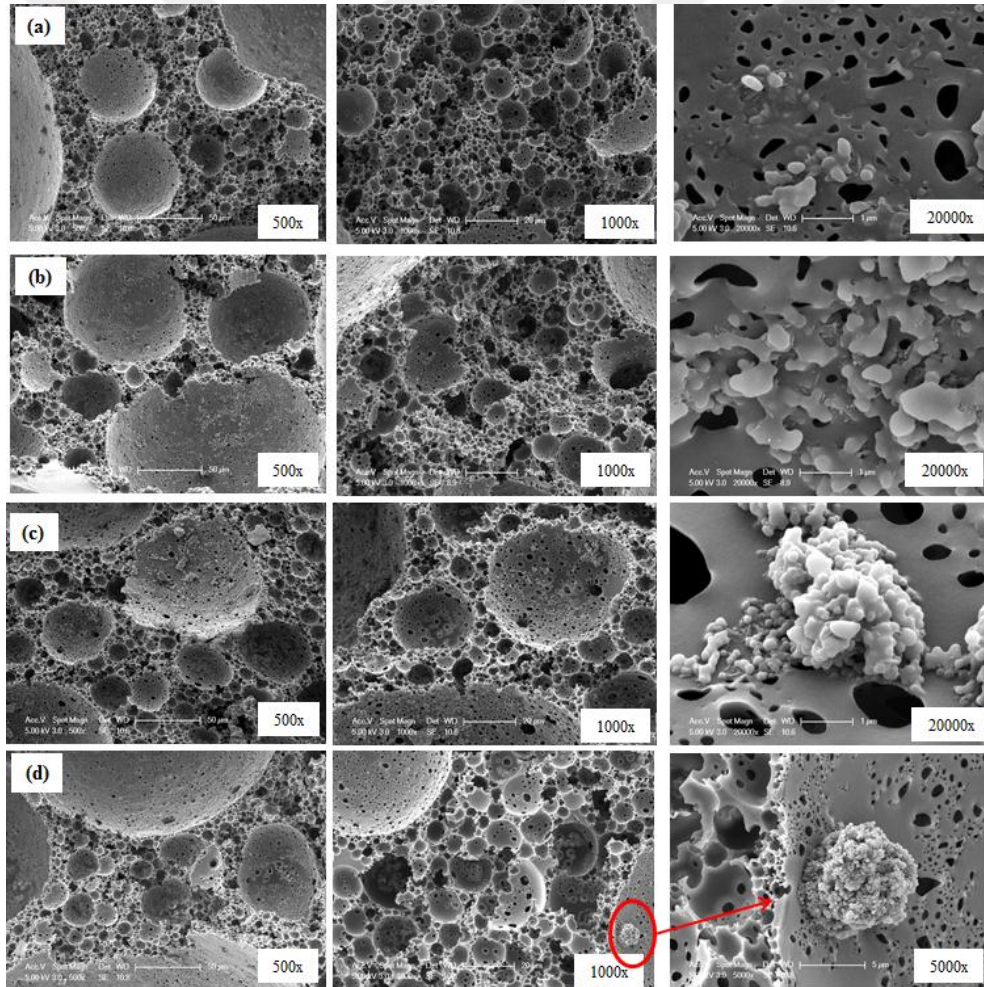
Farklı surfaktan konsantrasyonu ve farklı dolgulama miktarlarında elde edilen kompozitlerin SEM görüntülerine dayanarak, sabit dolgu miktarında azalan surfaktan konsantrasyonunun gözenek boyut dağılımının homojenliğini azalttığı ve gözenek boyutlarının farklılaştığı, benzer durumun sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarıyla da görüldüğü söylenebilir.

HL nanodolgusu modifikasyonu için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme tekniklerinin poliHIPE morfolojisinde oluşturduğu etkiler benzerdir. Ancak %3 surfaktan konsantrasyonunda %0,25 SP-SOL-HL dolgusu kullanılarak elde edilen kompozitlerin (Şekil 4.51a), aynı oranda SP-XP-HL kullanılarak elde edilen kompozitlerle karşılaştırıldığında (Şekil 4.54a), daha homojen gözenek dağılımlı poliHIPE morfolojisi oluşturduğu görülmüştür. SP-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerde benzer şekilde küçük gözenekler olmasına rağmen bunlara ilaveten daha büyük boyuttaki gözeneklerinde yer yer oluştuğu görülmektedir. Buna karşın solüsyon yöntemiyle elde edilen SP-SOL-HL nanodolguları gözenek duvarlarına serpilip dağılmış olarak geniş bir alanda tutunmuşken (Şekil 4.51d) , kriyoskopik

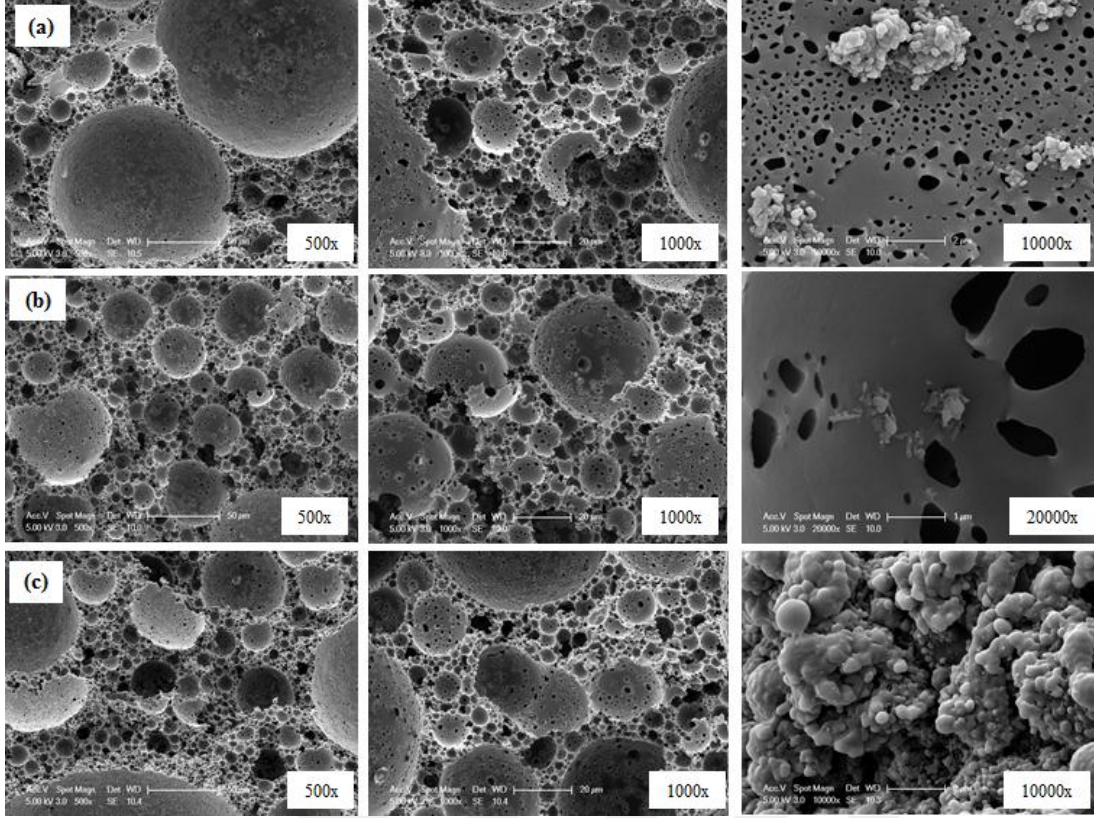
yöntemle elde edilmiş SP-XP-HL nanodolgularının gözenek duvarlarına kendi içlerinde kümeleşerek tutunduğu (Şekil 4.54d) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.



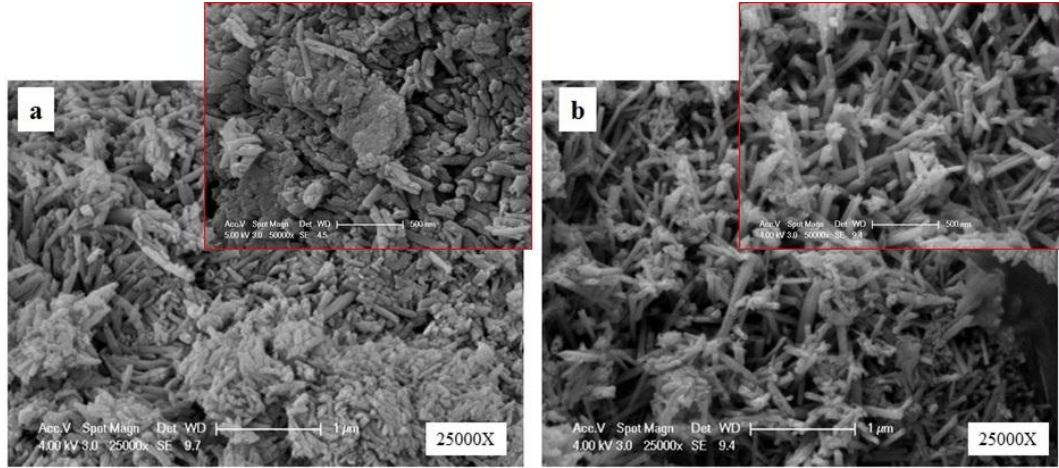
Şekil 4.53 : Farklı yüzdelerde Sp-XP-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.54 : %3 sabit surfaktan oranında (a) %0,25 (b) %0,50 (c)%0,75 (d) %1,00 Sp-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.55 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,50 (b)%0,75 (c)% 1,00 Sp-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.56 : Sp-SOL-HL (a) ve Sp-XP-HL (b) nanotüplerinin SEM görüntülerinin karşılaştırılması.

Çizelge 4.20’de Sp-XP-HL dolgularını içeren %2 sabit surfaktan oranında elde edilen gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Değerler saf poliHIPE’ye ($1,80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) göre bir miktar azalma göstermektedir. Çizelge

4.20'den görüldüğü gibi kompozitlerin yüzey alanı saf poliHIPE'den kısmen daha düşüktür. Nanotüp yüklemesiyle gözlenen daha düşük yüzey alanı polimer gözenekler içinde gömülü partikül aglomerasyonlarıyla açıklanabilir (Şekil 4.55).

Çizelge 4.20 : Sp-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Sp-XP-HL	0,50	2	1,59
Sp-XP-HL	0,75	2	1,58
Sp-XP-HL	1,00	2	1,72

4.3.3.3 Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısı özelliklerinin incelenmesi

Dolgu içermeyen %5 surfaktan ile hazırlanmış saf poliHIPE ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle Sp immobilize edilmiş HL dolgularını içeren ve en düşük %2 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ısı kararlılıkları ısı gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiş, sonuç termogramlar Şekil 4.57a ve Şekil 4.58a'da verilirken, polimerlerin bozunmaya başladığı (T_{d10}) ve %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (T_{d50}) sıcaklıklar kül miktarları ile birlikte Çizelge 4.21'de verilmiştir.

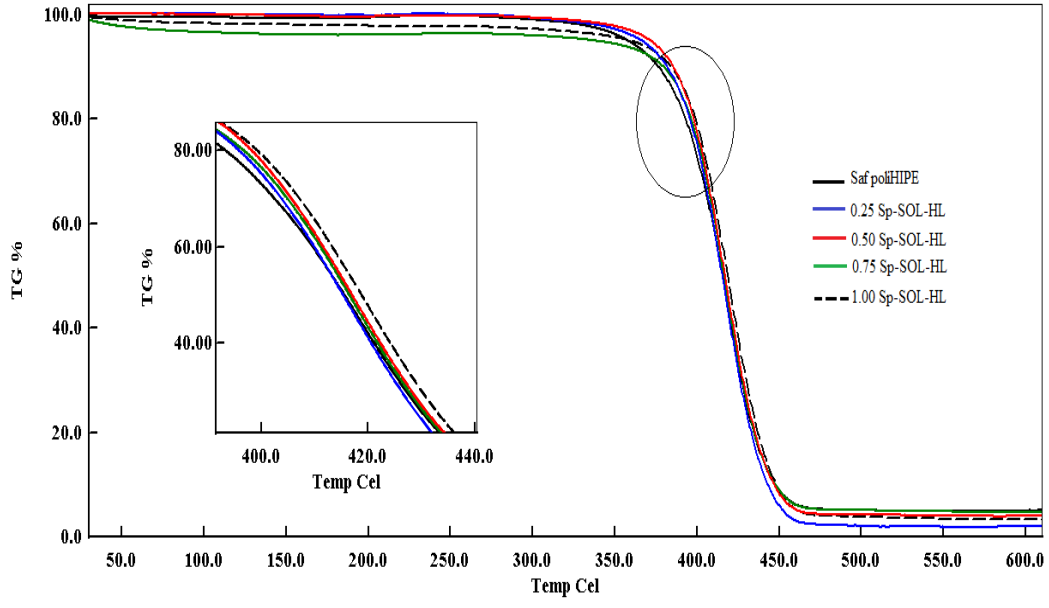
Şekil 4.57a'daki saf poliHIPE ile SP-SOL-HL dolgularını farklı yüzdelerde içeren gözenekli malzemelere ait termogramlar ve Çizelge 4.21'de yer alan sonuçlar incelendiğinde, tüm kompozit malzemelerin bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{d10}), saf poliHIPE'ye göre (375,30 °C), daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç EK A.2'de verilen DSC sonuçları ile de uyumludur. Ek A.2'de görüldüğü gibi, tüm poliHIPE kompozitlerin T_g değerlerinin saf poliHIPE'ye göre artış gösterdiği görülmektedir. Saf poliHIPE'nin T_g değeri 114,14 °C olarak bulunmuştur. 0,25-Sp-SOL-HL, 0,50-Sp-SOL-HL, 0,75-Sp-SOL-HL ve 1,00-Sp-SOL-HL ait T_g değerleri birbirine çok yakın olmakla birlikte sırasıyla 119,39, 120,62, 122,18 ve 121,82 °C'e ötelenmiştir. Bu durum, nanotüp ve matris molekülleri arasındaki fiziksel etkileşimlerin yol açtığı polimer zincirlerinin segment hareketlerinin kısıtlanmasının bir sonucudur. Diğer kompozit malzemelere göre, kısmen büyük gözeneklerin yanında çok daha fazla sayıda küçük ve açık gözeneklere sahip %0,25 dolgu içeren kompozit (Şekil 4.52) en yüksek T_{d10} değerine (385,30 °C) sahiptir. Ancak, tüm

kompozit malzemelerin kül miktarları, saf polimer matrisin sahip olduğu kül miktarına göre kısmen daha düşüktür. Ayrıca, ısıl bozunma ile %50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerlerinin (T_{d50}) genel olarak saf polimer matrisin sahip olduğundan daha yüksek olduğu Çizelge 4.21’de görülmektedir. Bunun nedeni, nanotüp ile polimer matris arasındaki etkileşimlere dayandırılabilir. En yüksek dolgu miktarına sahip olan %1,00 Sp-SOL-HL kompozitinde, (T_{d50}) değerinin diğerlerinden daha yüksek olması muhtemelen nanotüp ve polimer matris arasındaki etkileşimlerin bu dolgu yüzdesinde daha fazla olması ve polimer zincir hareketlerinin kısıtlanmasının bir sonucudur. Isıl bozunma ile ağırlık kaybının maksimum hızda olduğu pik maksimum sıcaklık değerleri ve bu sıcaklıktaki bozunma hızı değerleri incelendiğinde (Şekil 4.57b, Çizelge 4.21), saf polimere kıyasla %1,00 dolgulama miktarında en yüksek pik maksimum sıcaklık değerinin ($421,8^{\circ}\text{C}$) elde edildiği, buna karşın polimer kompozitlerdeki bozunma hızlarının saf polimer matrise yakın olduğu görülmüştür.

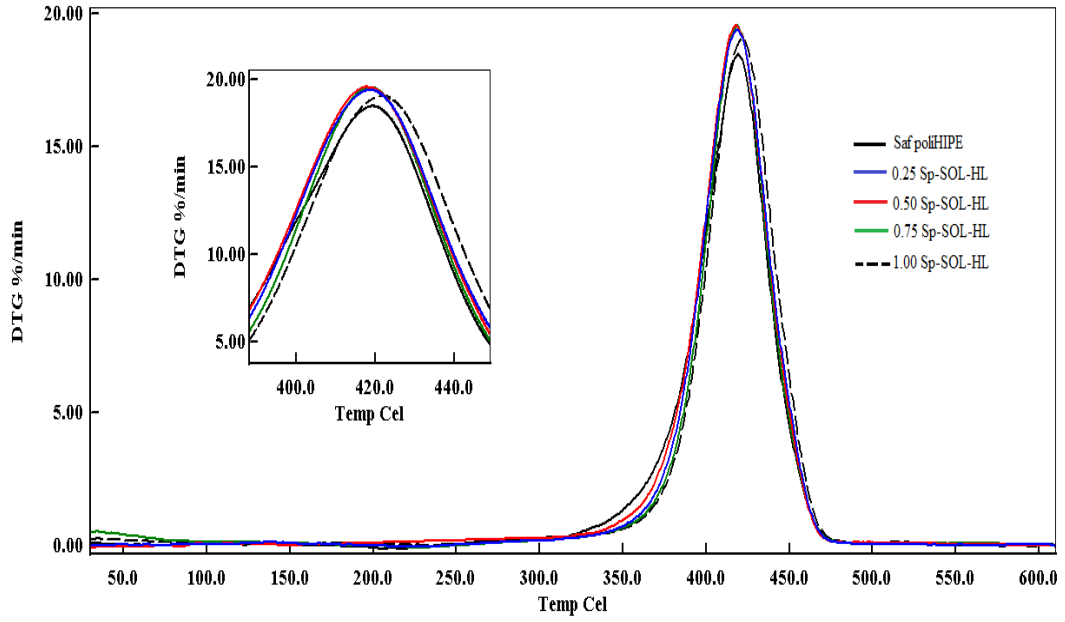
Sonuç olarak, 1,00Sp-SOL-HL poliHIPE kompoziti, sahip olduğu daha yüksek pik maksimum sıcaklığı, bozunma sıcaklığı, T_{d50} değeri ve kompozitler arasındaki en düşük degradasyon hızıyla, ısıl açıdan bu seri içinde en kararlı malzeme olarak anılabilir.

Şekil 4.58a’da saf poliHIPE matris ve SP-XP-HL dolgusunu içeren kompozit malzemelere ait termogramlar yer almaktadır. TGA termogramlarında ve Çizelge 4.21’de yer aldığı gibi, saf poliHIPE matris ile karşılaştırıldığında, tüm polimer kompozitlerin bozunma başlangıç sıcaklıklarının (T_{d10}), daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu kompozitler içinde en düşük dolgulamaya sahip %0,50 Sp-XP-HL kompoziti en yüksek T_{d10} değerine sahiptir. Bu örneklerin, T_{d50} sıcaklığı (ağırlığının % 50’sini kaybettiği sıcaklık) ve kül miktarlarına bakıldığında ise saf polimerin T_{d50} sıcaklığı $415,3^{\circ}\text{C}$ ve kül miktarı %5 iken, %0,50, %0,75 ve %1,00 dolgu içeren malzemelerde bu sıcaklık değeri ve kül miktarları sırasıyla $419,3^{\circ}\text{C}$ ve %2,5, $414,3^{\circ}\text{C}$ ve %4,8, $415,9^{\circ}\text{C}$ ve %5,6 olarak bulunmuştur. Buna göre %0,50 oranında dolgu içeren kompozit en düşük kül miktarına sahip olmasına rağmen, en yüksek T_{d10} ve T_{d50} sıcaklığına sahip olması büyük gözeneklerin yanı sıra çok daha küçük fazla sayıda açık gözenekler içermesiyle açıklanabilir (Şekil 4.55). Ayrıca, bu malzemelere ait Şekil 4.58b’de yer alan türevsel termogramlar ve Çizelge 4.21’deki

sonuçlar incelendiğinde, saf polimere kıyasla %0,50 dolgulama miktarında en yüksek pik maksimum sıcaklık değerinin de elde edildiği görülmüştür.



(a)

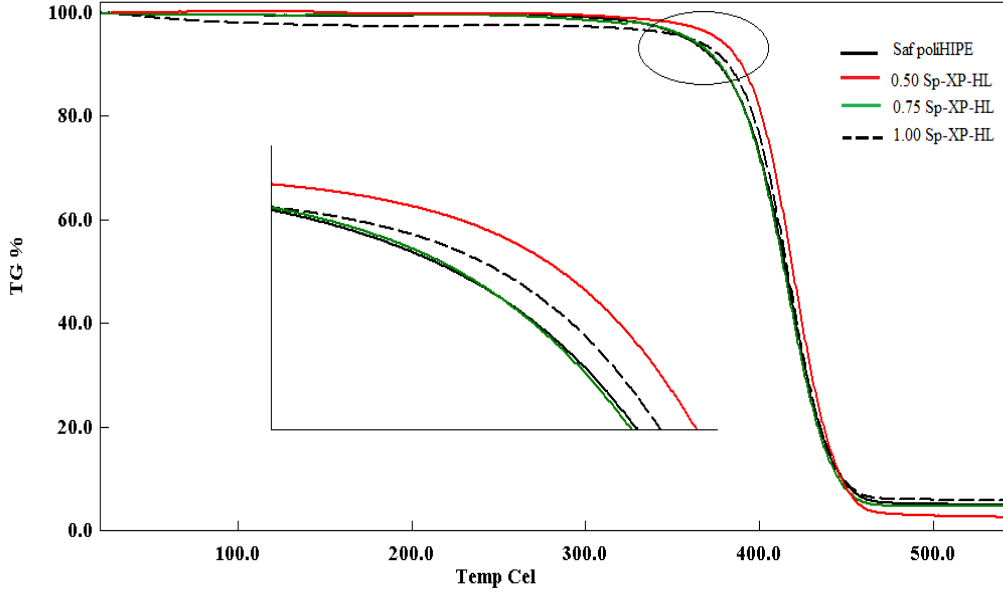


(b)

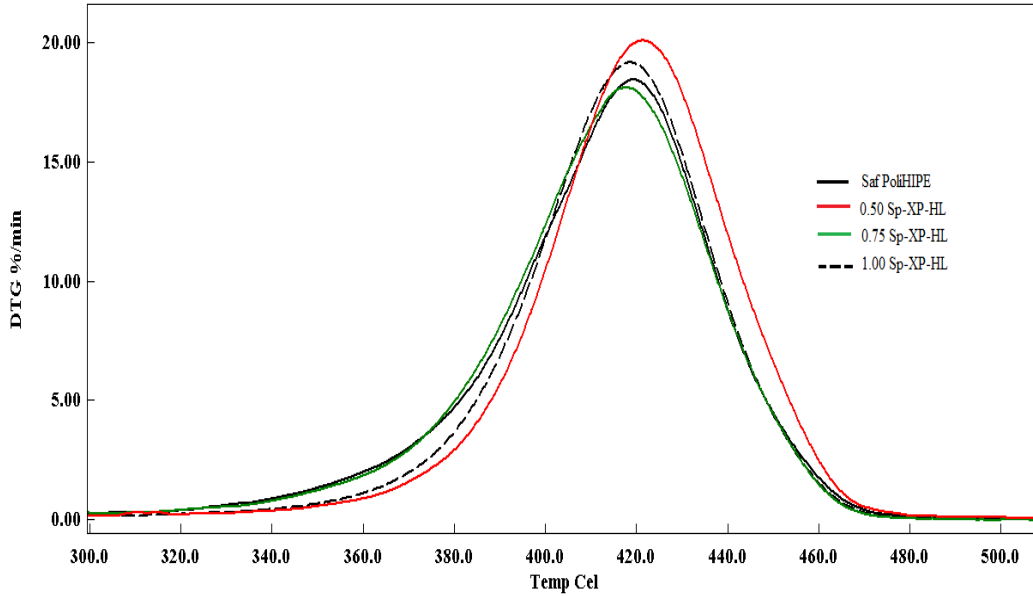
Şekil 4.57 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin trvsel TGA termogramları.

Sonuç olarak, kriyoskopik yöntemle modifiye edilen dolguları içeren kompozitler arasında 0,50Sp-XP-HL kompoziti en yüksek T_{d10} , T_{d50} ve pik maksimum sıcaklığıyla ısıl kararlılığı en yüksek malzeme olarak kabul edilebilir.

Aynı zamanda, yukarıda ısıl kararlılığından bahsedilen 1,00Sp-SOL-HL kompoziti ile karşılaştırıldığında, 0,50 Sp-XP-HL kompoziti daha yüksek T_{d10} değerine sahip olduğundan daha yüksek ısıl kararlılık sergilemektedir denilebilir.



(a)



(b)

Şekil 4.58 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Çizelge 4.21 : Saf poliHIPE ve Sp-HL dolgululu gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.

Malzeme	Td_{10} (°C) ^a	Td_{50} (°C) ^a	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^b (% .dk ⁻¹ , °C)	600°C deki kalıntı miktarı (%) ^a
Saf	375,30	415,3	18,44 (419,40 °C)	5,00
PoliHIPE				
0,25Sp- SOL-HL	385,30	416,90	19,36 (418,50 °C)	4,10
0,50Sp- SOL-HL	381,10	415,10	19,53 (417,60 °C)	2,00
0,75Sp- SOL-HL	379,30	416,40	19,52 (418,50 °C)	4,60
1,00Sp- SOL-HL	384,40	418,40	19,03 (421,80 °C)	3,40
0,50Sp-XP- HL	389,70	419,30	20,08 (421,60 °C)	2,50
0,75Sp-XP- HL	376,20	414,30	18,11 (417,70 °C)	4,80
1,00Sp-XP- HL	381,30	415,90	19,16 (418,40 °C)	5,60

^a TGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir.

^b Türevsel termogravimetri termogramlarından elde edilmiştir.

4.3.3.4 Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi

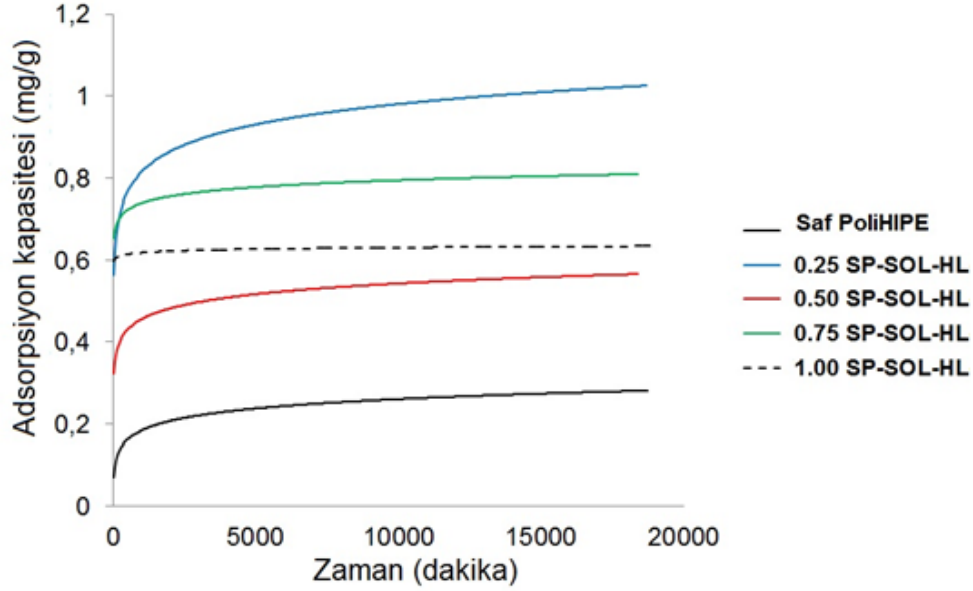
Solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle modifiye edilmiş Sp-SOL-HL ve Sp-XP-HL dolgularını farklı yüzdelerde içeren ve en düşük %2 emülgatör (EM) konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ve saf poliHIPE matrisin boyar madde adsorplama kapasiteleri Şekil 4.59a ve Şekil 4.59b’de yer almaktadır. Şekil 4.59a’da yer alan Sp-SOL-HL dolgularını içeren kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, bütün kompozit malzemelerin, saf polimer matristen (0,28 mg/g) daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. Saf poliHIPE örneği açık büyük gözeneklere sahip olmasına rağmen (Şekil 4.10) gösterdiği düşük adsorpsiyon kapasitesi muhtemelen polimer matriste

boya moleküllerini çekebilecek herhangi bir fonksiyonel grup içermemesinden dolayıdır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 1,02 mg/g değeriyle, en düşük dolgu miktarı olan %0,25 dolgulamada elde edilmiştir. Sp-SOL-HL dolgulu kompozitler arasında en iyi adsorban olan 0,25Sp-SOL-HL, 1,02 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile saf poliHIPE'ye göre (0,28 mg/g), %264 daha fazla boyar madde adsorpladığı bulunmuştur. Bu durumun, katyonik boyanın, spirulinadaki hidroksil, karboksilik, fosfat, amin, amit ve sülfat grupları ile olan etkileşimden kaynaklandığı, buna karşın gözenekli saf polimer matrisde herhangi bir fonksiyonel grubun olmamasından ötürü adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu muhtemeldir. Diğer dolgulama miktarlarına bakıldığında, %0,25 dolgulamanın ardından adsorpsiyon kapasiteleri % 0,75, % 1,00 ve % 0,50 dolgulama miktarlarında, 0,80 mg/g, 0,63 mg/g ve 0,56 mg/g olarak sıralanmaktadır. Buna göre, dolgu miktarının %0,25'den %0,50'e arttıkça boyar madde adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Ancak %0,75 oranında dolgu kullanıldığında boyar madde adsorpsiyonu tekrar artmıştır. Boya adsorpsiyon kapasitesinde görülen bu artış ve azalışlar sentezlenen poliHIPE kompozitlerin kuruma prosesi esnasındaki gözenek çöküşüne bağlanabilir. Jerabek ve diğ. (2008) göre rijit polimerlerdeki gözenekler, gözenekleri dolduran sıvı menisküslerde oluşan kapiler kuvvetler nedeniyle çökebilir. Bu nedenle, farklı küçük gözenek yapıları kuruma prosesi esnasında meydana gelebilir [78]. Bu durum farklı nanopartikül miktarlarına sahip kompozitlerin adsorpsiyon davranışında rol oynayabilir. Özetle, bu serideki tüm kompozitlerin adsorpsiyon performansı saf poliHIPE'nin üzerindedir denilebilir.

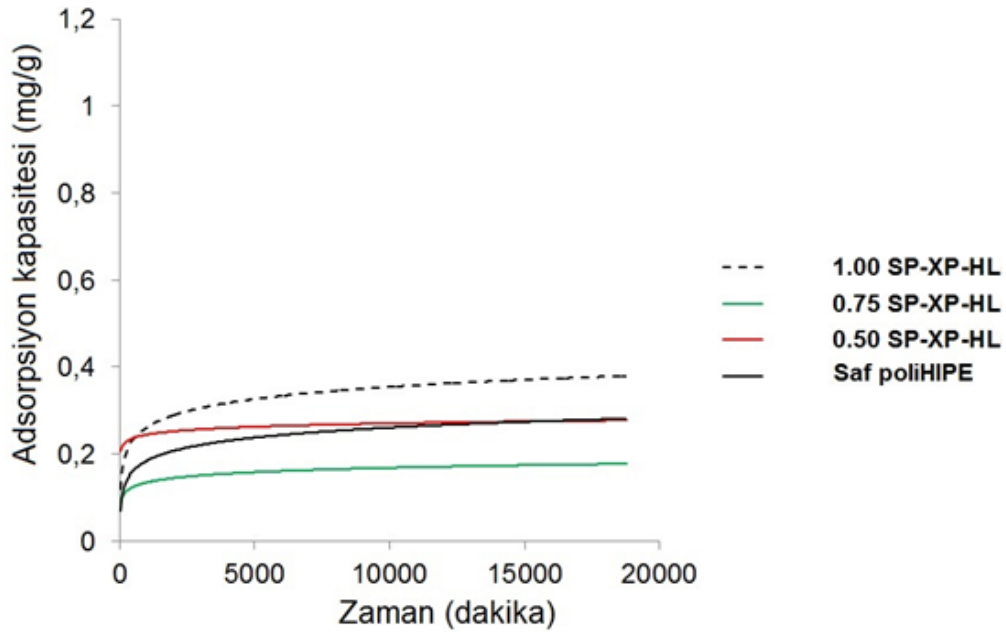
Şekil 4.59b'de kriyoskopik genişleme yöntemiyle Sp immobilize edilmiş HL dolguların kullanıldığı kompozitlere ait adsorpsiyon kapasiteleri yer almaktadır. Solüsyon yöntemiyle yapılan modifikasyondan farklı olarak, kriyoskopik yöntemle modifikasyonda Sp biyosorbenti daha çok nanotüp uç/kenar kısımlarından adeta tüpleri birbirine bağlamıştır (Şekil 4.56b). Dolayısıyla nanotüp yüzeyinde daha az miktarda bulunan Sp biyosorbenti adsorpsiyon prosesinde yeterince etkin olamamıştır. Bu durumun muhtemel sonucu olarak Sp-XP-HL dolgusunun kullanıldığı kompozitlerde adsorpsiyon kapasiteleri (Şekil 4.59b) solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş HL nanotüplerini içeren kompozitlere göre (Şekil 4.59a) nispeten düşük olmuştur. Ancak %1 dolgulama miktarında 0,38 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile saf polimer matrisine göre yine de bir iyileştirme

sağlanmıştır. 1,00 Sp-XP-HL kompozitin saf poliHIPE'ye göre %36 daha fazla boyar madde adsorpladığı bulunmuştur.

Tüm bu sonuçlara göre solüsyon yöntemiyle Sp immobilize edilmiş nanotüplerin, kriyoskopik yöntemle elde edilenlere göre adsorpsiyon prosesinde avantaj sağladığı görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.59 : (a) Saf poliHIPE ve Sp-SOL-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve Sp-XP-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.

Spirulina immobilize edilmiş iki farklı geometrideki (tabakasal ve tüpsü) dolguların kullanımı karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren kompozitlerin modifiye edilmiş HL dolgusu içerenlere göre daha yüksek adsorpsiyon performansı sergiledikleri görülmüştür. Modifiye edilmiş HL dolgu içeren kompozitlerde gözlenen daha düşük katyonik boyar madde adsorplama performansının nedeni olarak, çalışılan pH aralığına bağlı olarak nanotüplerin iç yüzeyindeki $AlOH_2^+$ fonksiyonlu grupların olması ve bu nedenle katyonik boyar maddeyi itme ihtimali olarak görülmektedir. Diğer bir neden ise, tüp geometrisindeki dolgu yüzeyinde spirulinanın MMT yüzeyinde olduğu gibi geniş bir alanda yayılamaması gösterilebilir.

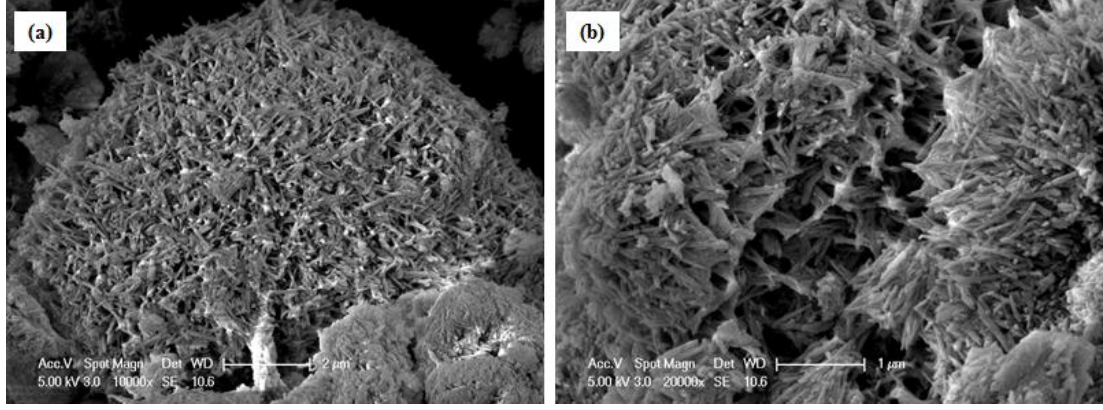
4.4 Halloysit Dolgusunun CTAB ile Modifikasyonu ve Modifiye Dolgulardan Hazırlanan PoliHIPE'ler

Tez çalışmasının bu bölümünde, katyonik bir tuz olan *setil trimetil amonyum bromür (CTAB)* HL nanotüp dolgularına *kriyoskopik genişleme tekniği (C-XP)* ve *solüsyon tekniği* metodlarıyla immobilize edilmiş ve modifiye edilmiş dolguların X-ışını difraksiyon (XRD), ısı gravimetrik (TG) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye edilmiş dolgular ile gözenekli polimerler sentezlenmiştir. Hazırlanan gözenekli kompozit malzemelerin SEM analizleri ile morfolojileri, ısı gravimetrik analiz (TGA) ile ısı özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca bu kompozit malzemelerin katyonik bir boyar madde olan *Nile Blue* için adsorpsiyon performansları incelenmiştir.

4.4.1 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgularının karakterizasyonu

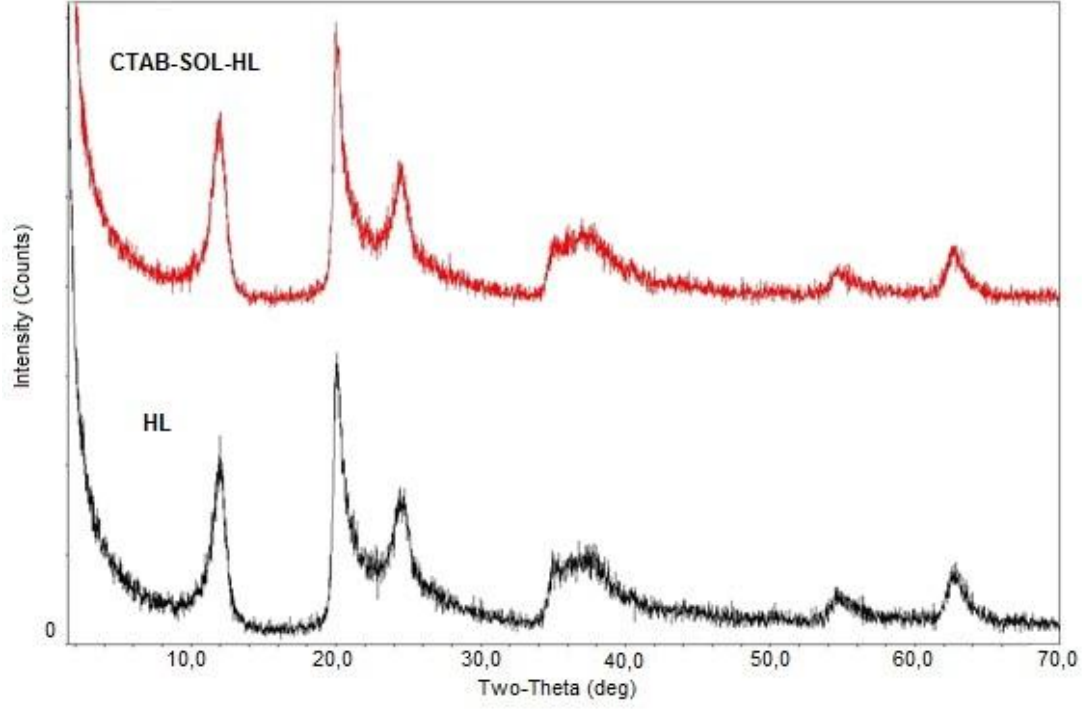
4.4.1.1 CTAB-SOL-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri

Şekil 4.60'da solüsyon yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş hallosit nanotüplerinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Saf haldeki HL nanotüpe ait SEM görüntüleri ile kıyaslandığında (Şekil 4.43b), CTAB modifikasyon ajanının yer yer nanotüp yüzeylerinde tutunduğu ve nanotüplerin uç kısımlarından birbirlerine bağlanmak suretiyle istiflenmesini sağladığı görülmektedir. Ayrıca, SEM görüntülerine dayanarak, modifikasyon işlemi sonrasında tüp geometrisinin korunduğu ve nanotüpler arası yoğun etkileşimin ortaya çıktığı söylenebilir.



Şekil 4.60 : CTAB-SOL-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

Şekil 4.61’de saf halloysit (HL) ve CTAB immobilize halloysit (CTAB-SOL-HL)’e ait X-ışını difraksiyon grafikleri, Çizelge 4.22’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. d_{001} yansımasına ait $2\theta = 12,02^\circ$ difraksiyon açısı değeri ana pike aittir ve $7,35 \text{ \AA}$ ’luk tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir. d_{002} yansımasında $24,96^\circ$ pikinin varlığı HL nanotüplerin dihidrat yapıda olduğunu göstermektedir. $62,83^\circ$ difraksiyon açısına sahip pik ise $1,47 \text{ \AA}$ tabakalar arası mesafe ile tüp geometrisini ifade etmektedir. CTAB modifikasyon ajanı ile solüsyon yöntemiyle gerçekleştirilen immobilizasyondan sonra d_{002} yansıma piki $24,62^\circ$ difraksiyon açısı değerine kayarken, tabakalar arası mesafe değeri $3,56 \text{ \AA}$ değerinden $3,61 \text{ \AA}$ değerine artmaktadır. Buna göre, CTAB ajanının hem nanotüp yüzeylerinde tutunduğunu hemde lümenler içine az da olsa giriş yaptığı söylenebilir. Dolayısıyla tüp katmanları arasındaki genişleme sonucu nanotüp kristalitesi azalmıştır. Modifikasyon işleminden sonra d_{006} yansıma piki $2\theta = 62,77^\circ$ difraksiyon açısı değeriyle nanotüp morfolojisinin korunduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.61 : HL ve CTAB-SOL-HL nanotüplerin XRD grafikleri.

Çizelge 4.22 : Saf HL ve solüsyon yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.

Düzlem	HL	CTAB-SOL-HL
$d_{001}, \text{Å}^a$	7,35 (12,02°)	7,38 (11,98°)
$d_{002}, \text{Å}^a$	3,56 (24,96°)	3,61 (24,62°)
$d_{006}, \text{Å}^a$	1,47 (62,83°)	1,47 (62,77°)

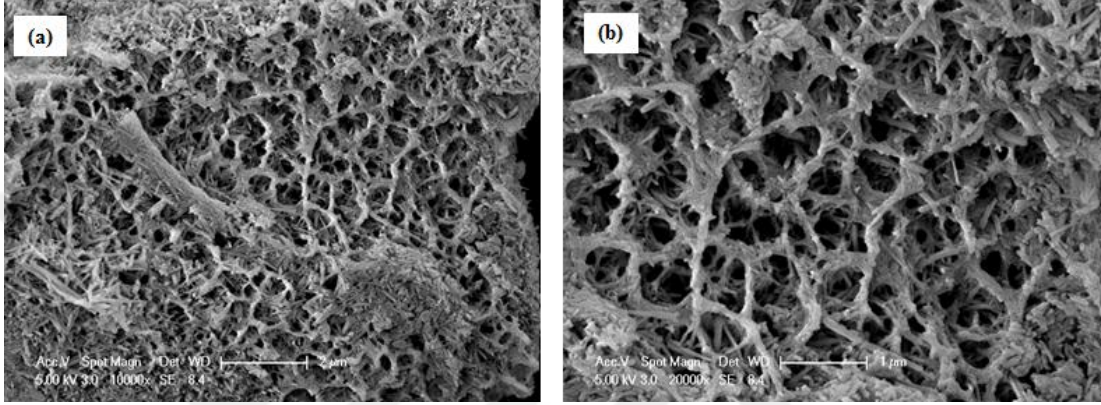
^a Difraksiyon açıları (2θ) parantez içinde verilmiştir.

4.4.1.2 CTAB-XP-HL nanotüp dolgusunun SEM ve XRD analizleri

Şekil 4.62’de kriyoskopik yöntemle CTAB immobilize edilmiş halloysit nanotüplerinin farklı magnifikasyondaki SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.62 (a-b) incelendiğinde CTAB ajanının, nanotüplerin yüzey ve uç kısımlarından birleşerek üç yönde de oryantasyonu ile yoğun ağ yapısına neden olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.43’de yer alan saf HL ve Şekil 4.60’da yer alan solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş CTAB-SOL-HL nanodolgularıyla kıyaslandığında tüp morfolojisinin deformasyona uğramak suretiyle kısmen değiştiği ve nanotüplerin üç boyutlu kafes benzeri bir yapı oluşturduğu söylenebilir. Bu

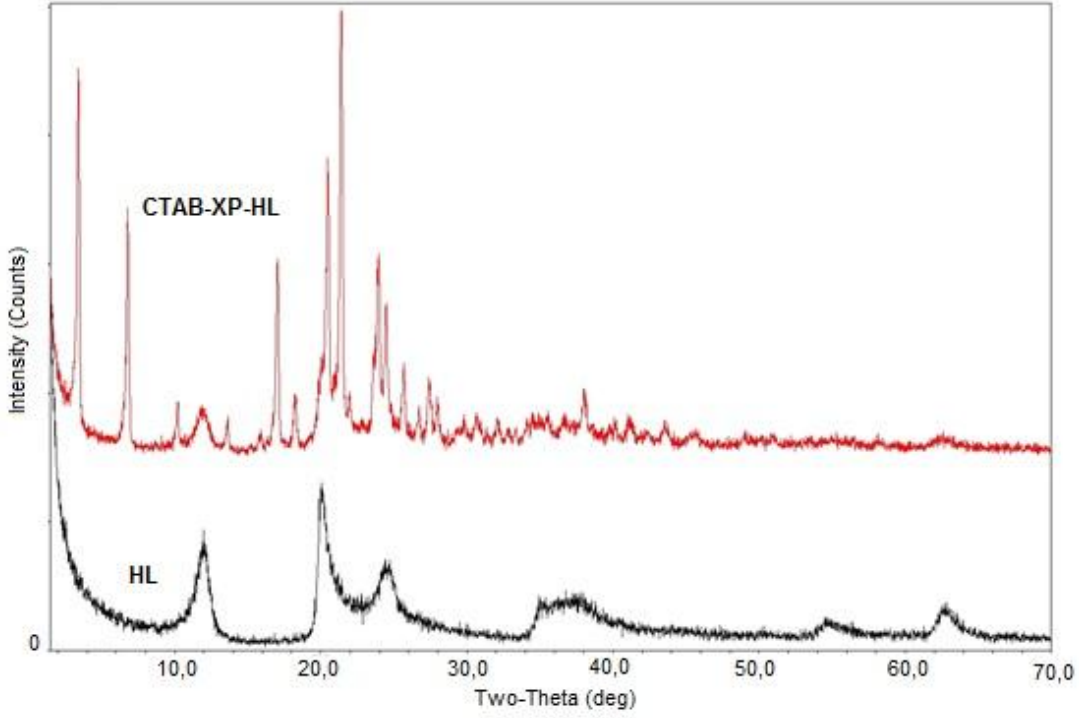
durumun nanotüplerin kenar/yüzey etkileşimlerinin kriyoskopik yöntemle daha yüksek seviyede olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Ayrıca, CTAB immobilizasyonu sonucu pürüzsüz nanotüp yüzeylerinin (Şekil 4.43 b), pürüzlü bir yapıya dönüştüğü, lümenlerinin genişlediği ve tüplerin uç/kenar kısımlarından değişikliğe uğradığı (Şekil 4.62 b) açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre, HL nanotüplerine kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB immobilizasyonun başarıyla gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.62 : CTAB-XP-HL nanotüplerinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

Şekil 4.63’de saf halloysit (HL) ve CTAB immobilize halloysit (CTAB-XP-HL)’e ait X-ışını difraksiyon pikleri, Çizelge 4.23’de ise XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Kriyoskopik genişleme yöntemiyle yapılan modifikasyondan sonra d_{002} yansıma piki $24,96^\circ$ difraksiyon açısı değerinden $24,49^\circ$ değerine kayarken, tabakalar arası mesafe değeri $3,56 \text{ \AA}$ değerinden $3,63 \text{ \AA}$ değerine artmaktadır. Bu sonuca göre tüp katmanları arasındaki genişleme sonucu nanotüp kristalinitesi azalmış ve tabakalar arası mesafe artmıştır. Ancak, SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi CTAB ajanının yüksek oranda nanotüp yüzeylerinde tutunduğunu, difraksiyon açısı değerinin az değişiminden dolayı lümenlerin içine interkasyonunun ise kısmen gerçekleştiği ifade edilebilir. Ayrıca modifikasyon işleminden sonra d_{006} yansıma pikine ait $2\theta=62,83^\circ$ difraksiyon açısının neredeyse yok olması (Şekil 4.63) nanotüp morfolojisinin deformasyona uğradığını göstermektedir.



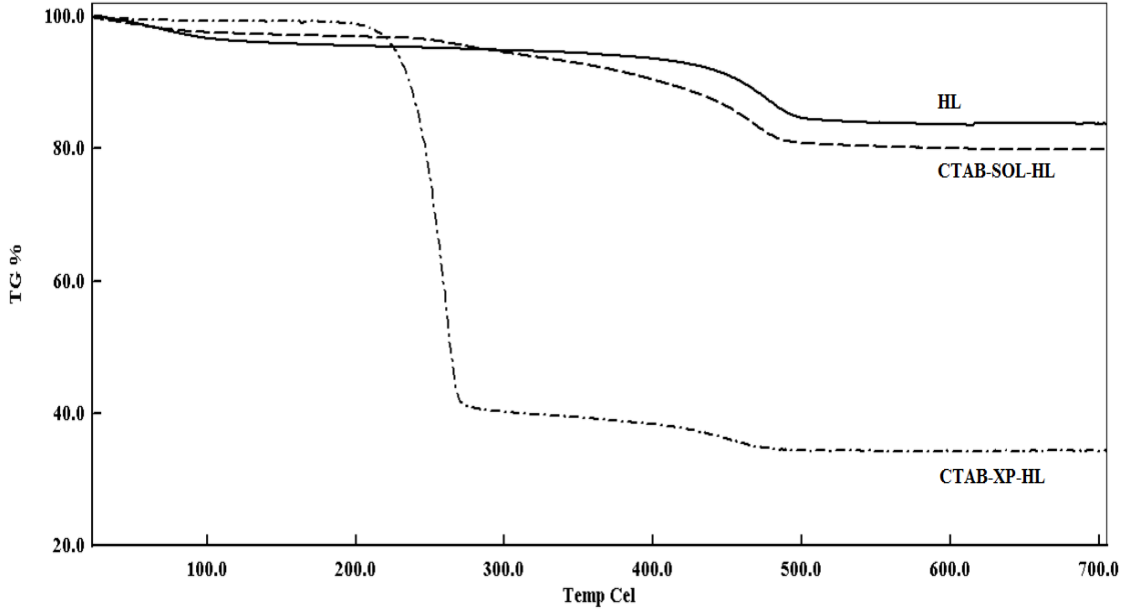
Şekil 4.63 : HL ve CTAB-XP-HL nanotüplerin XRD grafikleri.

Çizelge 4.23 : Saf HL ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB immobilize edilmiş nanotüplerin XRD analizi.

Düzlem	HL	CTAB-XP-HL
d_{001} , Å ^a	7,35 (12,02°)	7,44 (11,88°)
d_{002} , Å ^a	3,56 (24,96°)	3,63 (24,49°)
d_{006} , Å ^a	1,47 (62,83°)	-

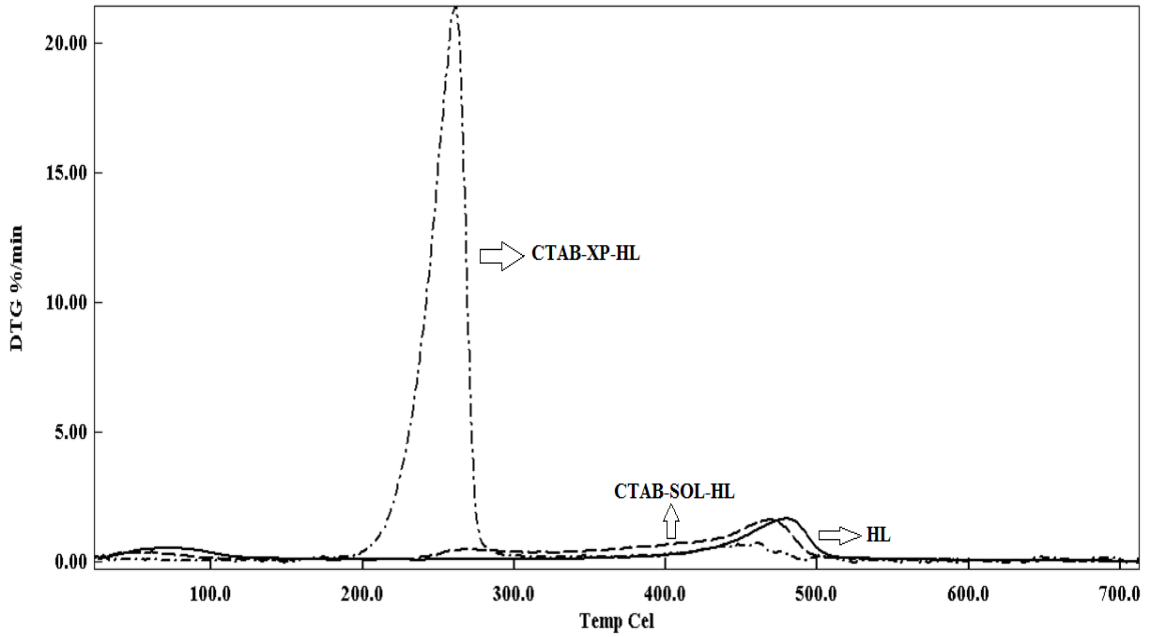
^aDifraksiyon açıları (2θ) parantez içinde verilmiştir.

CTAB ile solüsyon yöntemi ve kriyoskopik genişleme yöntemiyle modifiye edilmiş HL dolgusunun organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu TGA tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.64’de HL, CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL’e ait TGA termogramları yer almaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi saf HL ile karşılaştırıldığında CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL daha yüksek oranda ağırlık kaybı göstermiştir. CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL nano dolgularının saf HL ile olan 700°C’deki kül oranları farkı sırasıyla %3,90 ve %49,4 bulunmuştur.



Şekil 4.64 : HL, CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL'e ait TGA termogramları.

Şekil 4.65'de yer alan TGA analizine ait türevsel termogravimetri eğrileri incelendiğinde ise, modifiye edilmiş CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL nanodolgularının, HL den farklı olarak 200-500°C sıcaklık aralığında CTAB modifikasyon ajanının bozunmasından kaynaklanan daha fazla ağırlık kaybına uğradıkları görülmektedir.



Şekil 4.65 : HL, CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL'e ait türevsel TGA eğrileri.

4.4.2 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgularının kullanıldığı Pickering emülsiyonlardan hazırlanan gözenekli polimerler

CTAB ile modifiye edilmiş HL nanodolgular kullanılarak Pickering emülsiyonlardan gözenekli polimerlerin hazırlanması, daha önce belirtilen prosedürde gerçekleştirilmiştir.

Kriyoskopik genişleme ve solüsyon yöntemi kullanılarak CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgusunu değişen miktarlarda içeren yüksek iç fazlı emülsiyonların kararlılık durumları Çizelge 4.24 ve 4.25’de yer almaktadır. Her iki çizelgede görüldüğü gibi söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş HL dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %1 olmuştur, hiç surfaktan kullanılmadığı durumda (%0) ise kararlılık sağlanamamıştır.

Çizelge 4.24 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan solüsyon yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
CTAB-SOL-HL	0,25	3	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,50	3	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,75	3	Kararlı
CTAB-SOL-HL	1,00	3	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,25	2	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,50	2	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,75	2	Kararlı
CTAB-SOL-HL	1,00	2	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,25	1	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,50	1	Kararlı
CTAB-SOL-HL	0,75	1	Kararlı
CTAB-SOL-HL	1,00	1	Kararlı

Çizelge 4.25 : Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgusu içeren emülsiyonların kararlılıkları.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
CTAB-XP-HL	0,25	3	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,50	3	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,75	3	Kararlı
CTAB-XP-HL	1,00	3	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,25	2	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,50	2	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,75	2	Kararlı
CTAB-XP-HL	1,00	2	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,25	1	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,50	1	Kararlı
CTAB-XP-HL	0,75	1	Kararlı
CTAB-XP-HL	1,00	1	Kararsız

Bunun dışında diğerlerinden farklı olarak Çizelge 4.25’de görüldüğü gibi CTAB-XP-HL dolgusunun %1 oranında kullanıldığı %1 surfaktan içeren emülsiyonda kararlılık sağlanamamıştır. Bunun nedeni oldukça düşük olan %1 surfaktan konsantrasyonunda fazla miktarda CTAB-XP-HL kullanıldığında, organofilik nanotüplerin içerdikleri yüksek miktarda (%49,4) CTAB ajanından dolayı kendi aralarında biraraya gelerek aglomerler oluşturması ve meydana gelen heterojen dağılım sayesinde emülsiyon kararlılığın bozulması olarak açıklanabilir. Diğer yandan solüsyon yöntemi ile modifiye edilmiş HL dolgusu (CTAB-SOL-HL) % 1 oranında, % 1 surfaktan ile birlikte kullanıldığında kararlılık sağlanmıştır. Bunun nedeni ise, CTAB-SOL-HL dolgusunun yüksek dolgulama derecelerinde CTAB-XP-HL de gözlenen kadar çok CTAB ajanı içermemesine (Şekil 4.64) ve nanotüp morfolojisinin de CTAB-XP-HL dolgusuna kıyasla (Şekil 4.62), modifikasyondan sonra korunmuş olmasına (Şekil 4.60) ve dolayısıyla iyi bir nanotüp dağılımına neden olmasına bağlanabilir.

CTAB ile modifiye HL dolguların kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; emülsiyon kararlılığı için gerekli surfaktan miktarının %5’den %1’e düşürüldüğü görülmekte ve CTAB immobilize dolguların emülsiyon kararlılığına ve gözenekli polimer sentezine pozitif katkısı net olarak anlaşılmaktadır.

4.4.3 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolguları içeren gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

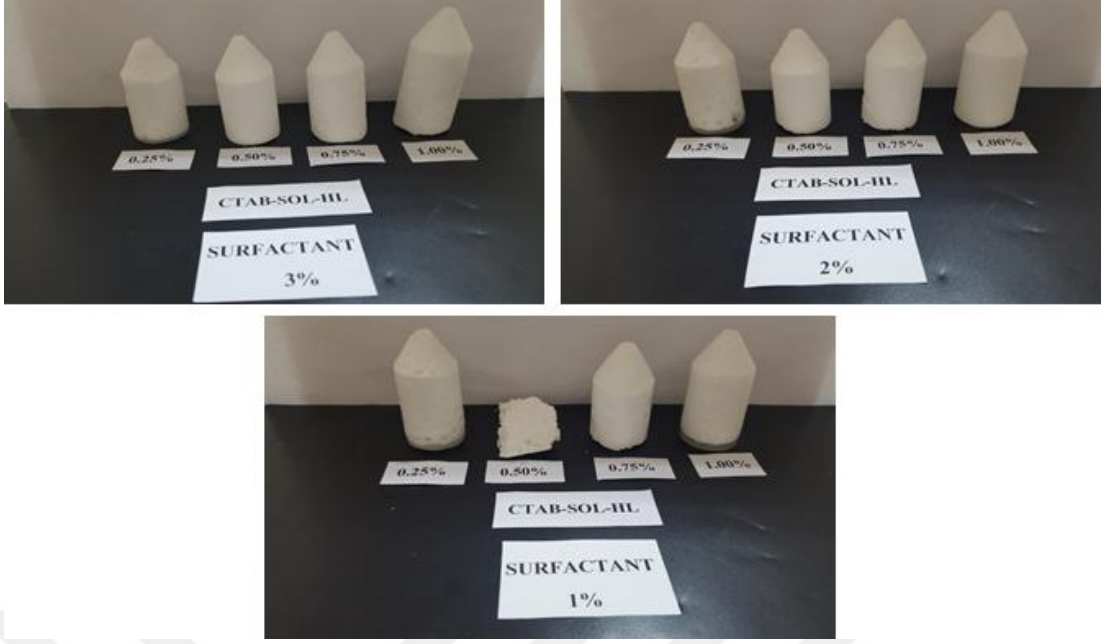
CTAB immobilize edilmiş HL dolgular kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin morfolojileri SEM analizleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen kompozit malzemelerde gerekli surfaktan konsantrasyonu, HL modifiye dolguların kullanılmasıyla %1’e düşürülmüştür. Kullanılan dolgu miktarına bağlı olarak genel olarak açık hücreli poliHIPE’lerin oluştuğu ve bu hücrelerin birbiriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin meydana geldiği aşağıda yer alan SEM görüntülerinde görülmektedir. En düşük surfaktan konsantrasyonunda (%1) elde edilmiş gözenekli polimerlerin yüzey alanları (δ_{BET}) ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine BET metodu uygulanarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, bu polimerlerin hem ısı özellikleri hem de adsorpsiyon performansları değerlendirilmiştir.

4.4.3.1 CTAB-SOL-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

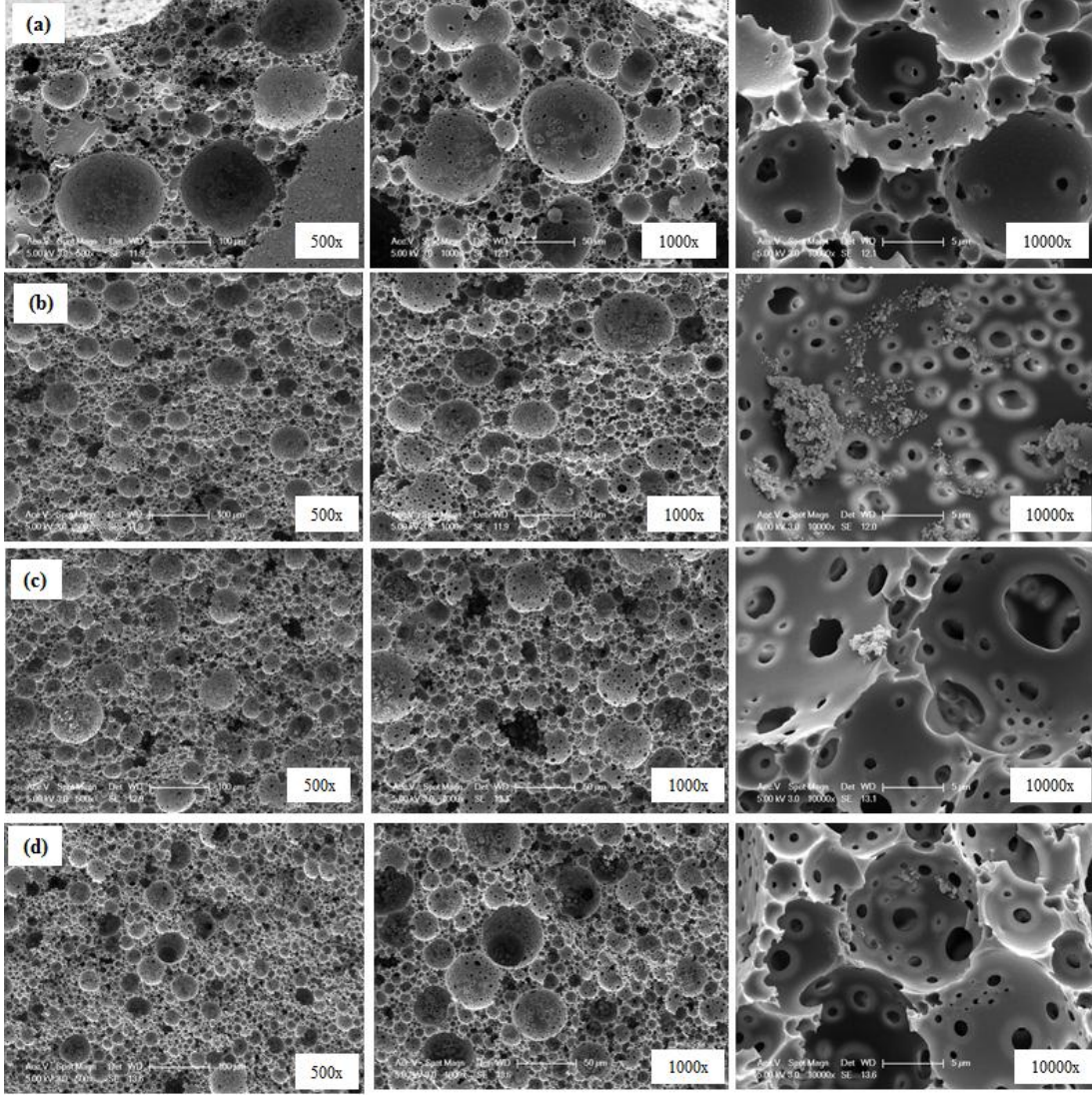
CTAB-SOL-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.66'da yer alırken, bunlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.67, Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'de yer almaktadır. Şekil 4.67'de görüldüğü gibi, sabit % 3 lik surfaktan konsantrasyonunda CTAB-SOL-HL dolgu miktarının artması, gözeneklerin boyut dağılımının azalmasına ve göreceli daha küçük gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur. %3 surfaktan konsantrasyonunda %0,25 dolgu kullanıldığında küçük gözeneklerle bağlantılı yer yer daha büyük gözeneklere ve heterojen bir morfolojiye rastlansa da (Şekil 4.67a) dolgu miktarının %0,25'in üzerine çıktığı malzemelerde gözeneklerin küçüldüğü ve dağılımın homojenleştiği görülmüştür (Şekil 4.67b-d). Ayrıca dolgu miktarındaki artışla paralel olarak gözeneklerin duvarlarında yer alan dolguların da arttığı, ancak açık hücreli poliHIPE morfolojisinin korunduğu da yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde net olarak görülmektedir.

Şekil 4.68'de %2 surfaktan konsantrasyonunda da, %3 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen morfolojiyle benzer sonuçlar görülmüştür. %3'den %2'e azalan surfaktan konsantrasyonuyla büyüyen gözeneklerin, dolgu miktarının %0,75 ve üzerine arttırılmasıyla küçüldüğü ve homojen dağılımın elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.68 c ve d). Ayrıca artan dolgu miktarıyla gözeneklerin kaplanma oranı artmıştır. Bu durum %1 CTAB-SOL-HL dolgu miktarında daha net görülmektedir (Şekil 4.68d-10000x).

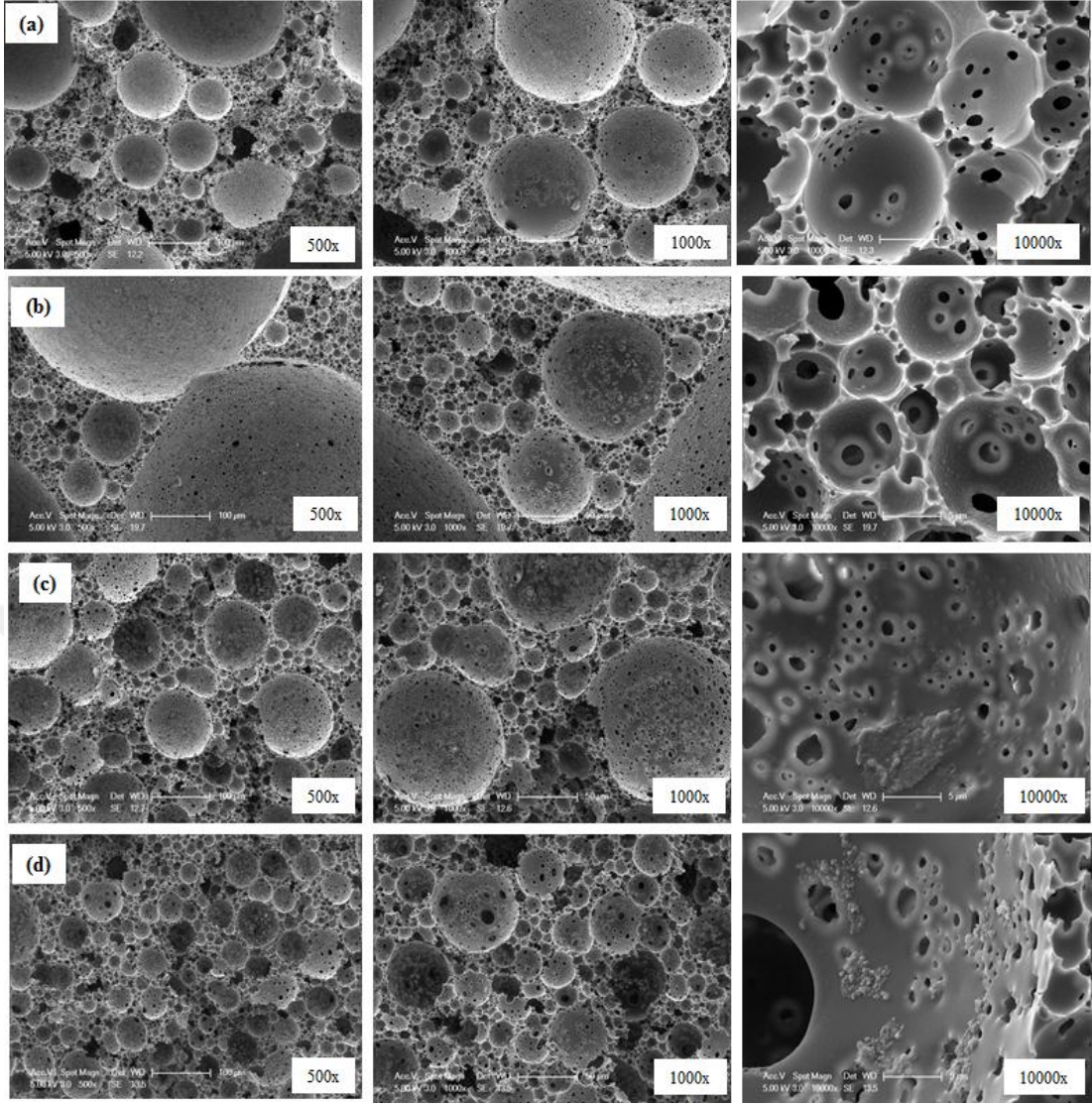
Şekil 4.69'da ise %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen kompozitlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu malzemelerin azalan surfaktan konsantrasyonu ile küçük gözeneklere eşlik eden daha büyük gözeneklere sahip olduğu ve dolgu miktarının artmasıyla gözenek duvarlarının kaplanma oranının arttığı görülmüştür. Dolgu miktarının %1'e arttırılmasıyla gözenek geçitlerinin kısmen kapanmaya başladığı ve boyutlarının küçüldüğü Şekil 4.69'da net olarak görülmektedir. Ayrıca yüksek magnifikasyondaki (10000x) SEM görüntülerinden de modifiye edilmiş HL nanotüplerin gözenek duvarlarında dağılımı açıkça fark edilmektedir.



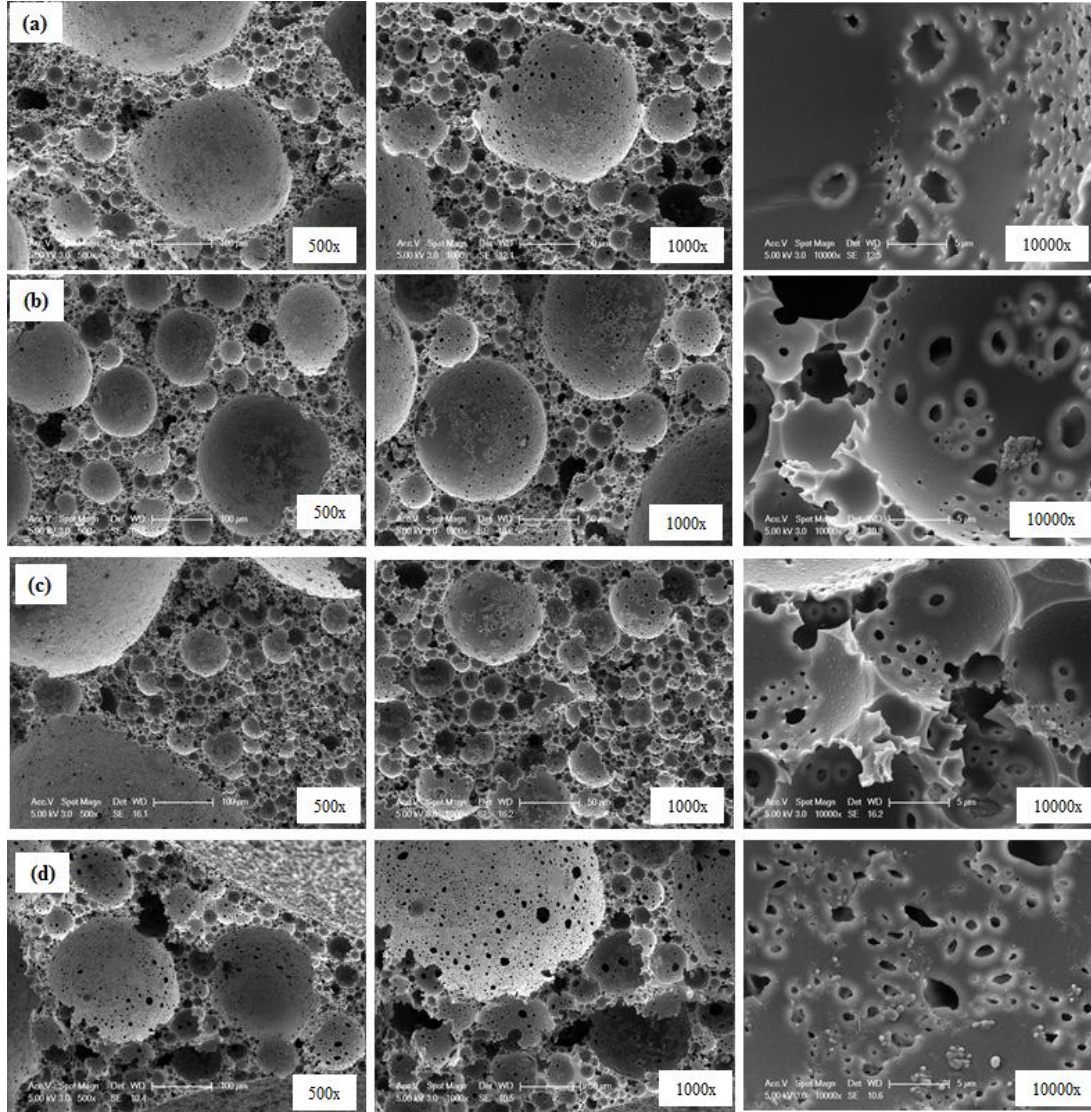
Şekil 4.66 : Farklı yüzdelerde CTAB-SOL-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



Şekil 4.67 : %3 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.68 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.69 : %1 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Çizelge 4.26’da CTAB-SOL-HL dolgularını içeren %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Değerler saf poliHIPE’ye göre ($1,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) düşük bulunmuştur. Bu durum dolgunun gözenek geçitlerini kapatmasının muhtemel bir sonucudur denilebilir.

CTAB-SOL-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CTAB-SOL-HL	0,25	1	0,91
CTAB-SOL-HL	0,50	1	1,16
CTAB-SOL-HL	0,75	1	1,42
CTAB-SOL-HL	1,00	1	1,05

4.4.3.2 CTAB-XP-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerlerin karakterizasyonu

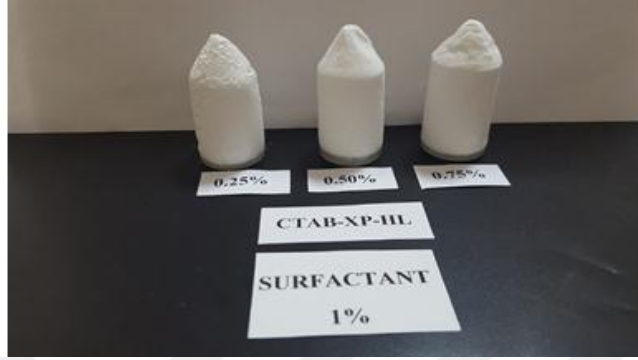
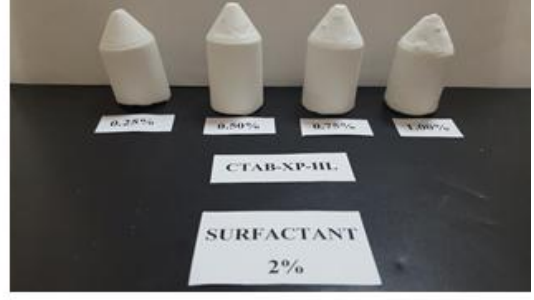
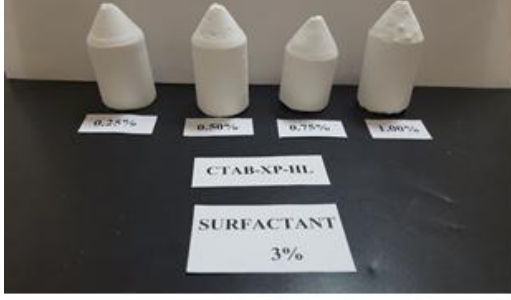
CTAB-XP-HL dolgusu kullanılarak hazırlanan gözenekli polimerler Şekil 4.70'de yer alırken, bunlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.71, Şekil 4.72 ve Şekil 4.73'de yer almaktadır. Şekil 4.71'de görüldüğü gibi, sabit % 3'lük surfaktan konsantrasyonunda CTAB-XP-HL dolgu miktarının artması, gözeneklerin boyut dağılımının gittikçe azalmasına ve daha küçük gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca dolgu miktarındaki artış, malzemelerde gözeneklerin küçülmesine ve dağılımın homojenleşmesine yol açmanın yanısıra gözenek geçit sayısında da artışa neden olmuştur (Şekil 4.71 a-d). Ayrıca dolgu miktarının artmasıyla gözenek duvarlarında immobilize olan dolguların da arttığı, yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerinde net olarak görülmektedir (Şekil 4.71d-10000x). Dolgu miktarındaki artışa rağmen açık hürelili poliHIPE morfolojisi korunmuştur. Şekil 4.72'de %2 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen malzemelere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. %3 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen morfolojiyle benzer olarak %3'den %2'e azalan surfaktan konsantrasyonuyla büyüyen gözeneklerin, dolgu miktarının arttırılmasıyla küçüldüğü ve homojen dağılımın elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.72a-d). Ancak artan dolgu miktarıyla gözenek geçitlerinin sayısı artmış, bu durum özellikle %0,75 ve üzeri dolgu miktarında belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Gözenek duvarlarının yapısındaki değişim %1 CTAB-XP-HL dolgu miktarında net olarak görülmektedir (Şekil 4.72d-10000x).

Şekil 4.73'de ise %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen kompozitlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu malzemelerin azalan surfaktan konsantrasyonu ile küçük gözeneklerle bağlantılı büyük gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Dolgu miktarının arttırılmasıyla boyutların küçüldüğü ancak gözenek geçitlerinin kapanmaya başladığı Şekil 4.73 b ve c'de net olarak görülmektedir.

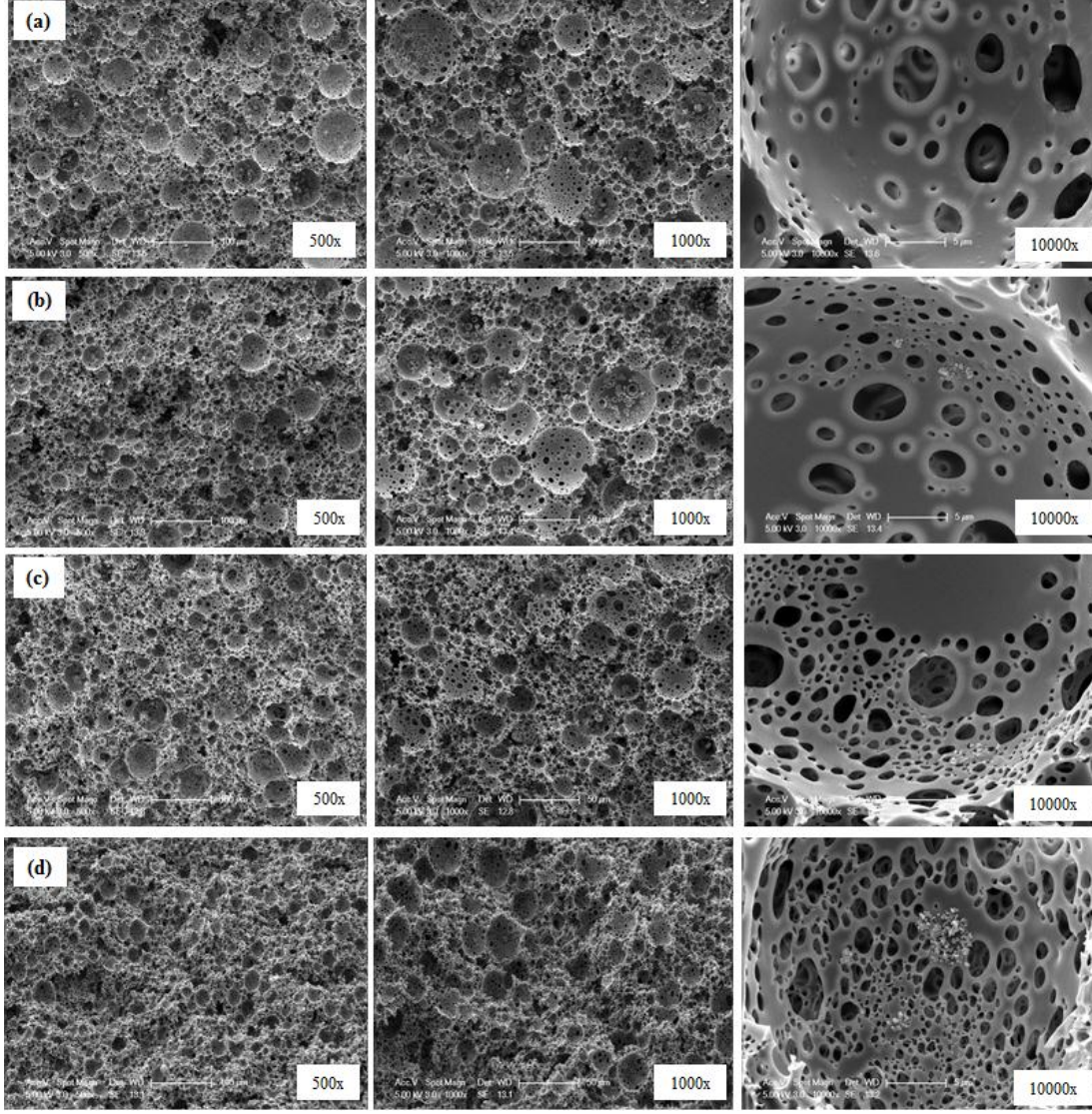
HL nanodolgu için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon tekniklerinin, elde edilen poliHIPE kompozit morfolojisine olan etkileri değerlendirildiğinde sabit CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL dolgularının sabit miktarlarında azalan surfaktan konsantrasyonu, farklı büyüklükte gözeneklerin oluşmasını sağlarken, sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarı gözenek boyutlarının küçülmesini ve boyut dağılımının homojen hale gelmesini sağlamıştır. Her iki yöntemle elde edilen malzeme morfolojileri karşılaştırıldığında %3 surfaktan

konsantrasyonunda kriyoskopik yöntemle elde malzemelerin (Şekil 4.71a), solüsyon yöntemiyle elde edilenlere (Şekil 4.67a) göre gözenek boyutlarının daha küçük ve homojen olduğu, çok daha fazla sayıda gözenek geçiti içerdiği görülmüştür. Ayrıca %1 dolgu miktarındaki malzeme morfolojileri kıyaslandığında (Şekil 4.69 ve Şekil 4.73), kriyoskopik yöntemle üretilmiş CTAB-XP-HL dolgusunun artışıyla gözenek yüzeylerin yapısının değiştiği ve gözenek bağlantılarının yüksek miktarda HL nanotüp dolgularını içeren zincir benzeri-boğumlu (nodular) yapılardan oluştuğu görülmüştür. Bu durum kriyoskopik yöntemle daha fazla miktarda CTAB ajanının HL dolgusuna bağlanmış olması ve nanotüp morfolojisinin kısmen değişmiş olmasına bağlanabilir. Literatürde, bu tür nodüler yapılardan meydana gelen gözenek duvarlarına sahip poliHIPE'leri içeren çalışmalar mevcuttur [79-81]. Genellikle porojenik çözücüler ve çapraz bağlayıcı komonomerlerin her ikisini dış fazda içeren, su/yağ veya yağ/su tipi emülsiyonlardan sentezlenen poliHIPElerde bu tür nodüler yapılara rastlanmaktadır. Polimerizasyonun erken aşamalarında porojenik çözücü içinde oluşan çapraz bağlı mikrojel taneciklerin toplanmasıyla nodüler yapıda poliHIPE duvarı meydana gelmektedir[9].

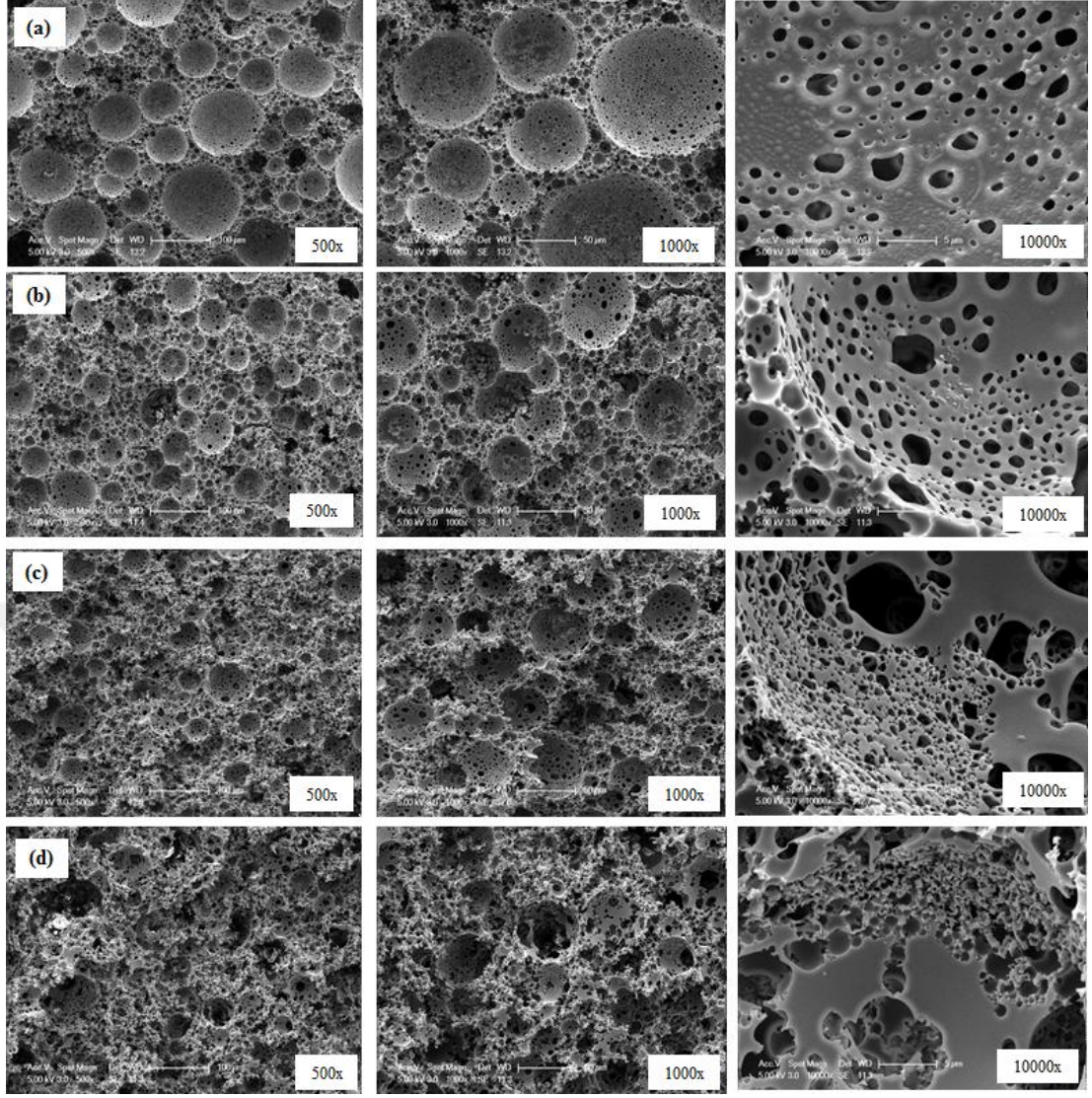
Solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon teknikleri ile elde edilen CTAB-HL nanotüplerini içeren poliHIPE kompozitlere ait aynı dolgu miktarı ve surfaktan kompozisyonunda seçilen, yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri Şekil 4.74'de yer almaktadır. Her iki yöntemle de elde edilmiş nanotüplerin, kompozit yapı meydana gelirken birbirinden farklı yönde ayrılmış olduğu ve birbirinden bağımsız bir şekilde polimer matriste dağıldığı net olarak görülmektedir (Şekil 4.74).



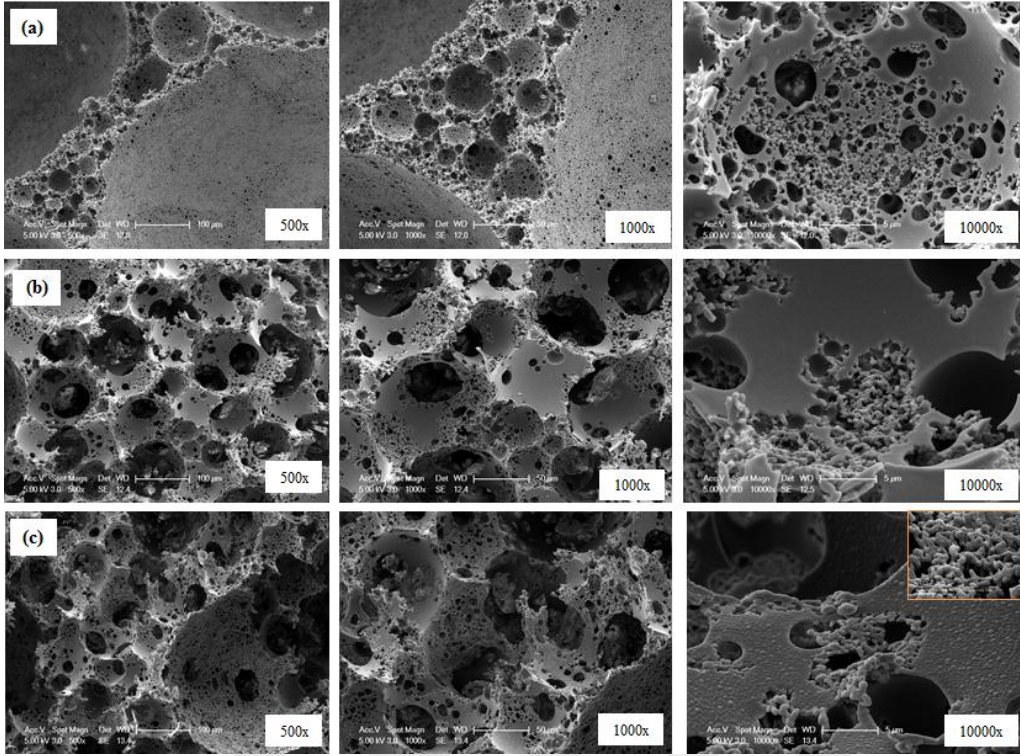
Şekil 4.70 : Farklı yüzdelerde CTAB-XP-HL dolgusu ve surfaktan içeren gözenekli polimerler.



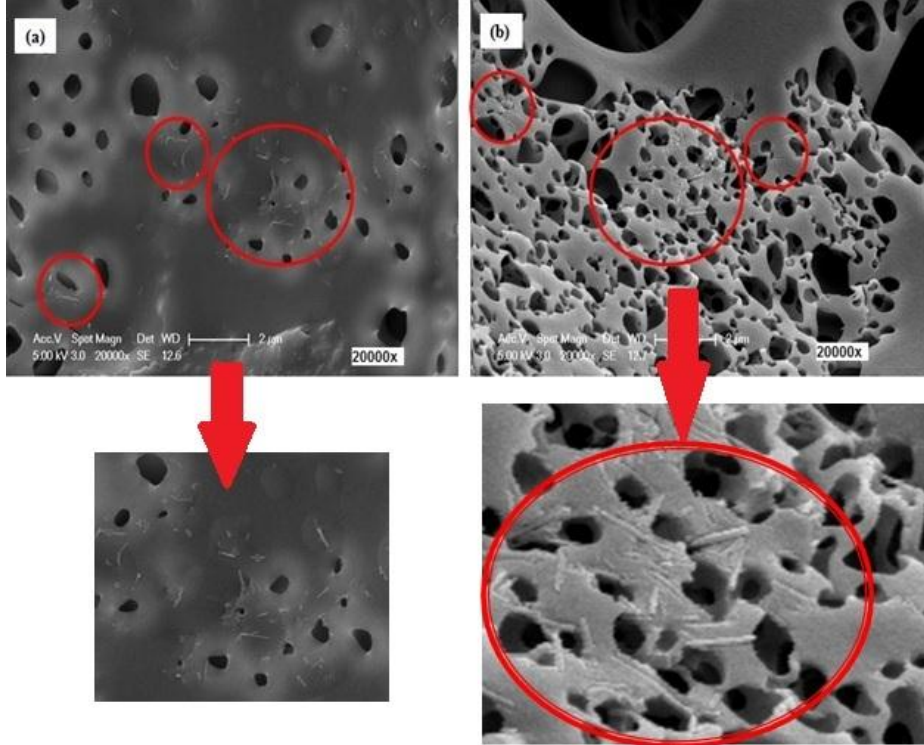
Şekil 4.71 : %3 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.72 : %2 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.73 : %1 sabit surfaktan oranında (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.74 : %2 sabit surfaktan ve %0.75 (a)CTAB-SOL-HL , (b) CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerler kompozitlerin yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüsü.

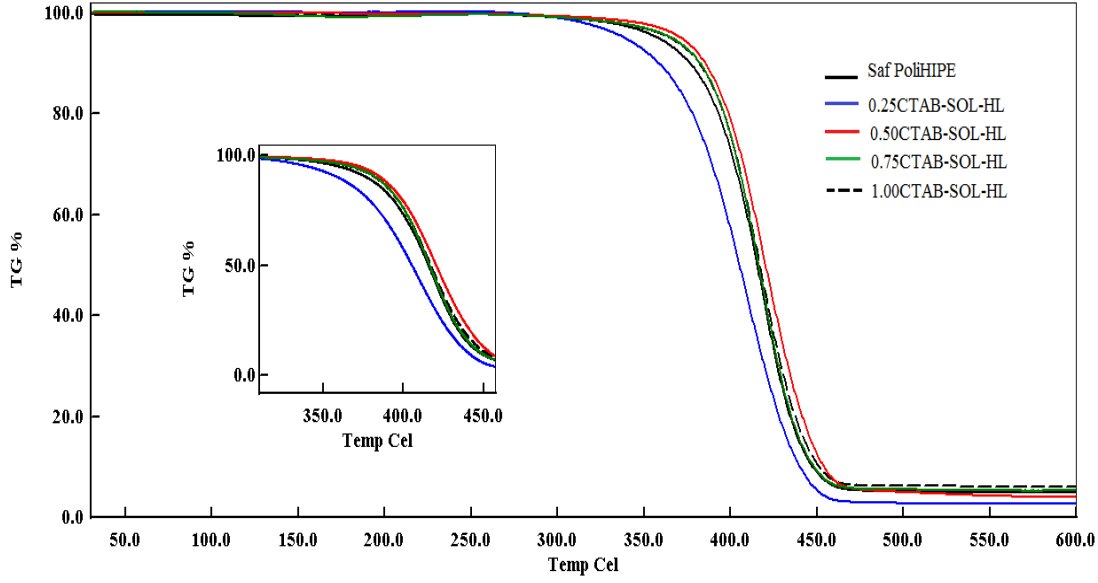
Çizelge 4.27’de CTAB-XP-HL dolgularını içeren %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş gözenekli kompozitlerin spesifik yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. Değerler saf poliHIPE’den ($1,80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) düşük çıkmıştır ve dolgu miktarı arttıkça düşüş göstermiştir. Bunun durum dolgu artışıyla gözenek geçitlerinin gittikçe küçülmesine ve kısmen kapanmasına bağlanabilir.

Çizelge 4.26 : CTAB-XP-HL dolgusu içeren gözenekli polimerlerin spesifik yüzey alanı.

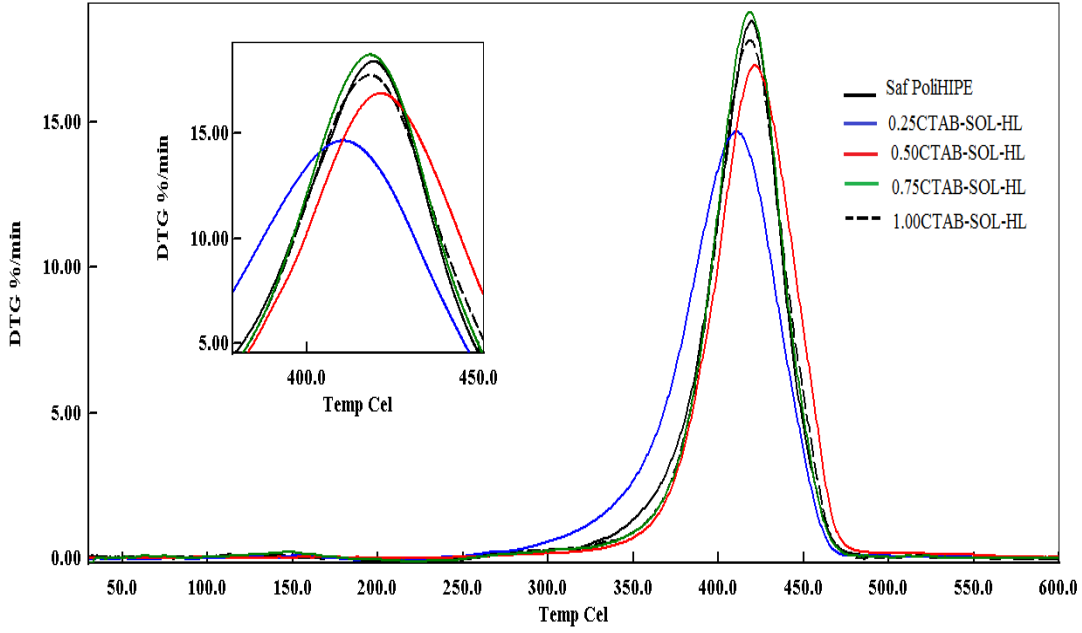
Dolgu Cinsi	% Dolgu	% Surfaktan	δ_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
CTAB-XP-HL	0,25	1	1,31
CTAB-XP-HL	0,50	1	0,79
CTAB-XP-HL	0,75	1	0,69

4.4.3.3 CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin ısı özelliklerinin incelenmesi

Dolgu içermeyen %5 surfaktan ile hazırlanmış gözenekli malzeme (saf PoliHIPE) ile solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgularını içeren ve en düşük %1 surfaktan konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ısı kararlılıkları ısı gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiş, sonuç termogramlar Şekil 4.75a ve Şekil 4.76a’da verilirken, polimerlerin bozunmaya başladığı (T_{d10}) ve %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (T_{d50}) sıcaklıklar kül miktarları ile birlikte Çizelge 4.28’de verilmiştir. Şekil 4.75a’daki saf poliHIPE ile CTAB-SOL-HL dolgularını farklı yüzdelerde içeren gözenekli malzemelere ait termogramlar ve Çizelge 4.28’de yer alan sonuçlar incelendiğinde, en düşük dolgulama miktarına sahip 0,25-CTAB-SOL-HL kompoziti haricindeki tüm kompozit malzemelerin bozunma başlangıç sıcaklıklarının (T_{d10}) ve ağırlığının % 50’sini kaybettiği sıcaklık (T_{d50}) değerlerinin, saf poliHIPE’ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer kompozit malzemelere göre, kısmen büyük gözeneklerin yanında çok daha fazla sayıda ısı iletimini azaltan küçük ve açık gözeneklere sahip %0,50 dolgu içeren kompozit (Şekil 4.69b) en yüksek T_{d10} ve T_{d50} değerine sahiptir. Aynı zamanda Şekil 4.75b’de görüldüğü gibi bu kompozit daha düşük degradasyon hızı ve daha yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı ile de ısı kararlılığı yüksek bir malzeme olarak ön plana çıkmaktadır.



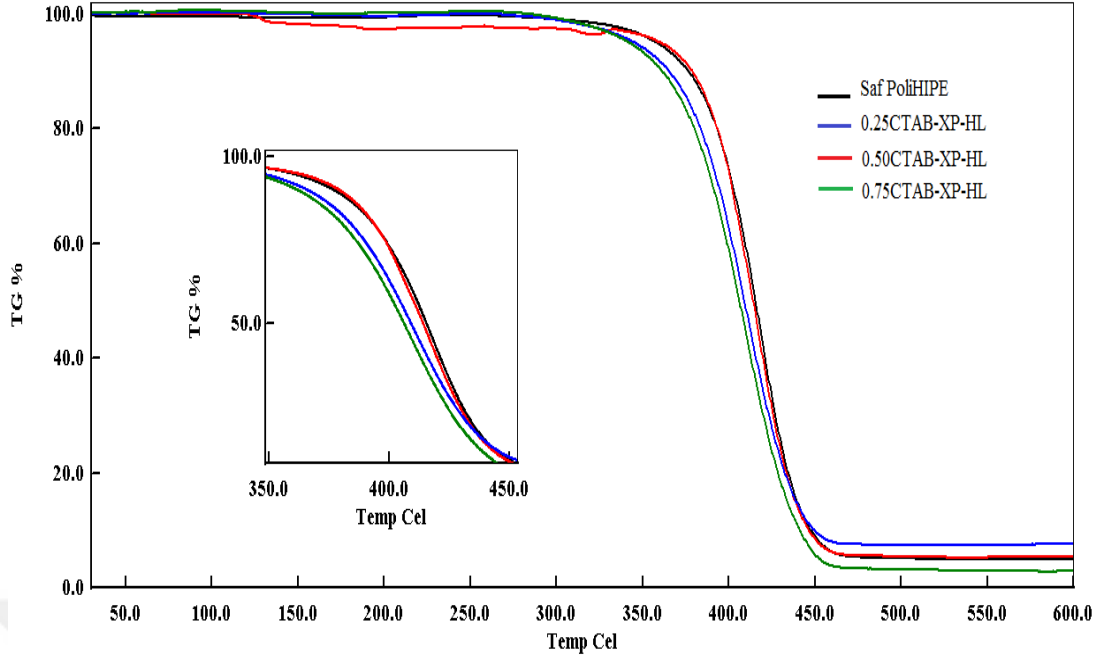
(a)



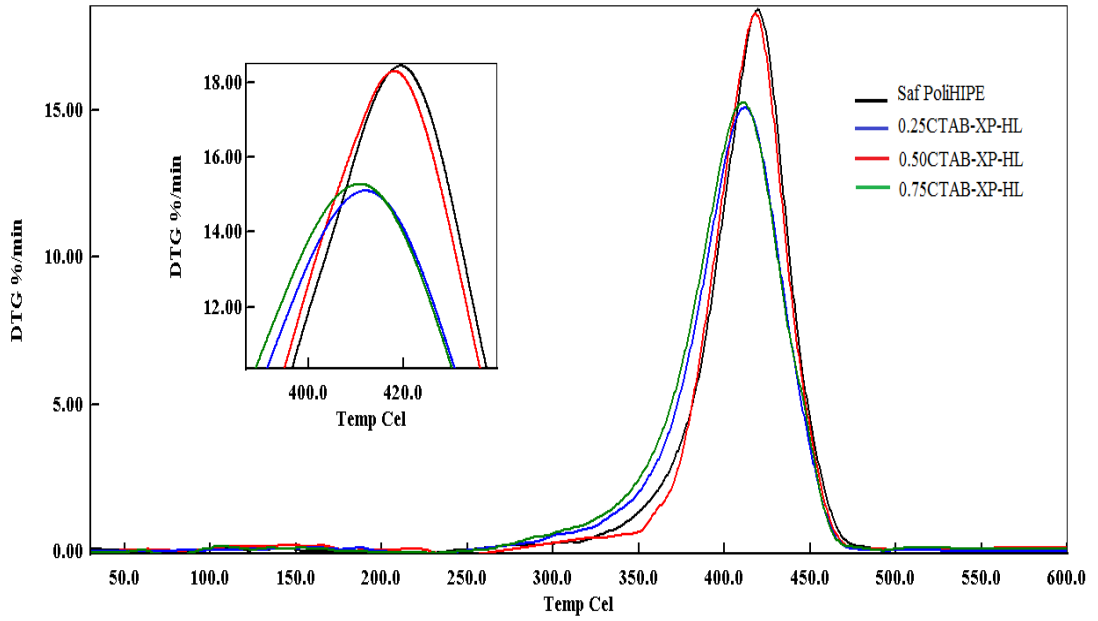
(b)

Şekil 4.75 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Şekil 4.76a ve b'de saf poliHIPE matris ve CTAB-XP-HL dolgusunu içeren kompozit malzemelere ait termogramlar yer almaktadır. TGA termogramlarında ve Çizelge 4.28'de yer aldığı gibi, saf poliHIPE matris ile karşılaştırıldığında, tüm polimer kompozitler içinde 0,50-CTAB-XP-HL kompoziti sahip olduğu daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d10}) ve maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değeri ile ısıl kararlılığı en iyi kompozit olarak öne çıkmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.76 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-HL dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Bunun nedeni bu kompozitin, çok daha fazla sayıda açık ve büyük gözenek geçitleri içermesine bağlanabilir. %0,75 ve üzeri dolgu miktarında gözenek geçitlerinin sayısının artarak boyutlarının küçülmesi sayesinde, gözeneklerin kapandığı ve

gözenek duvarlarının incelenerek zincir benzeri (nodüler) yapılardan oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.73c). Bu durumun daha önce de bahsedildiği üzere oldukça düşük olan %1 surfaktan konsantrasyonunda organofilik nanotüplerin içerdikleri yüksek miktarda (%49,4) CTAB ajanından ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca, %1 dolgulamada organofilik nanotüplerin içerdikleri yüksek miktarda (%49,4) CTAB ajanından dolayı kendi aralarında biraraya gelerek aglomerler oluşturması ve meydana gelen heterojen dağılım sayesinde emülsiyon kararlılığın bozulması neticesinde kompozit elde edilmemesi bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 4.27 : Saf haldeki poliHIPE matriks ve CTAB-HL dolgusunu içeren gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.

Malzeme	Td_{10} (°C) ^a	Td_{50} (°C) ^a	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^b (% .dk ⁻¹ , °C)	600°C deki kalıntı miktarı (%) ^a
Saf PoliHIPE	375,30	415,3	18,44 (419,40 °C)	5,00
0,25CTAB- SOL-HL	358,10	404,90	14,73 (410,80 °C)	2,70
0,50CTAB- SOL-HL	385,40	420,00	16,91 (421,70 °C)	4,00
0,75CTAB- SOL-HL	382,70	416,30	18,75 (417,90 °C)	5,30
1,00CTAB- SOL-HL	381,90	416,70	17,78 (418,40 °C)	6,00
0,25CTAB- XP-HL	364,80	408,90	15,20 (412,30 °C)	7,50
0,50CTAB- XP-HL	378,80	414,00	18,59 (418,10 °C)	5,30
0,75CTAB- XP-HL	361,20	406,20	15,38 (410,40 °C)	2,83

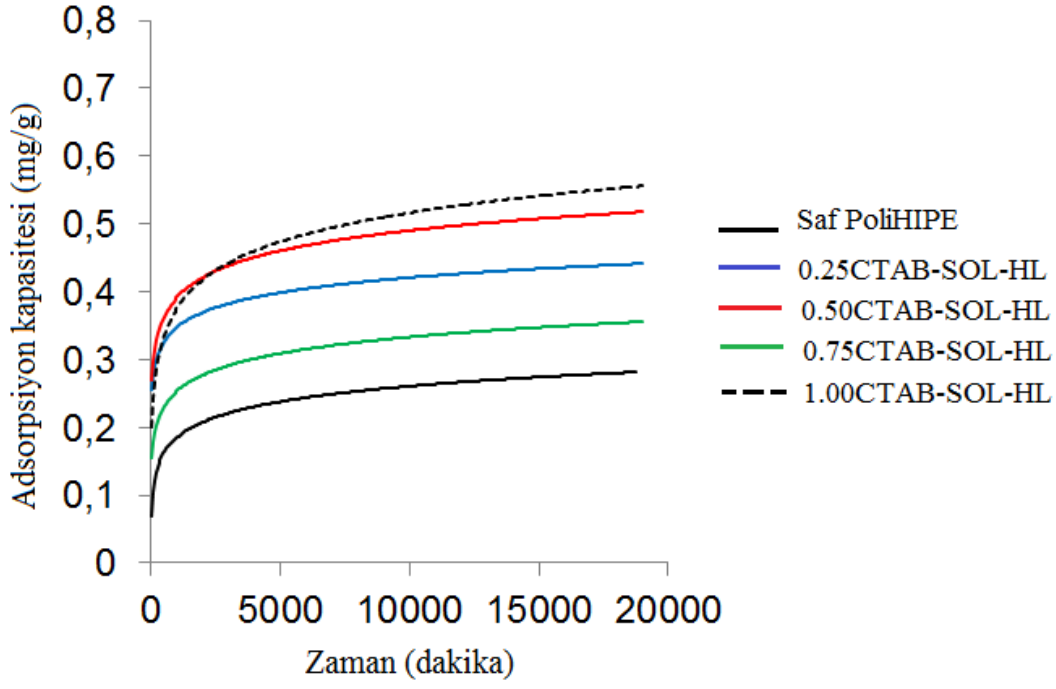
^a TGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir.

^b Türevsel termogravimetri termogramlarından elde edilmiştir.

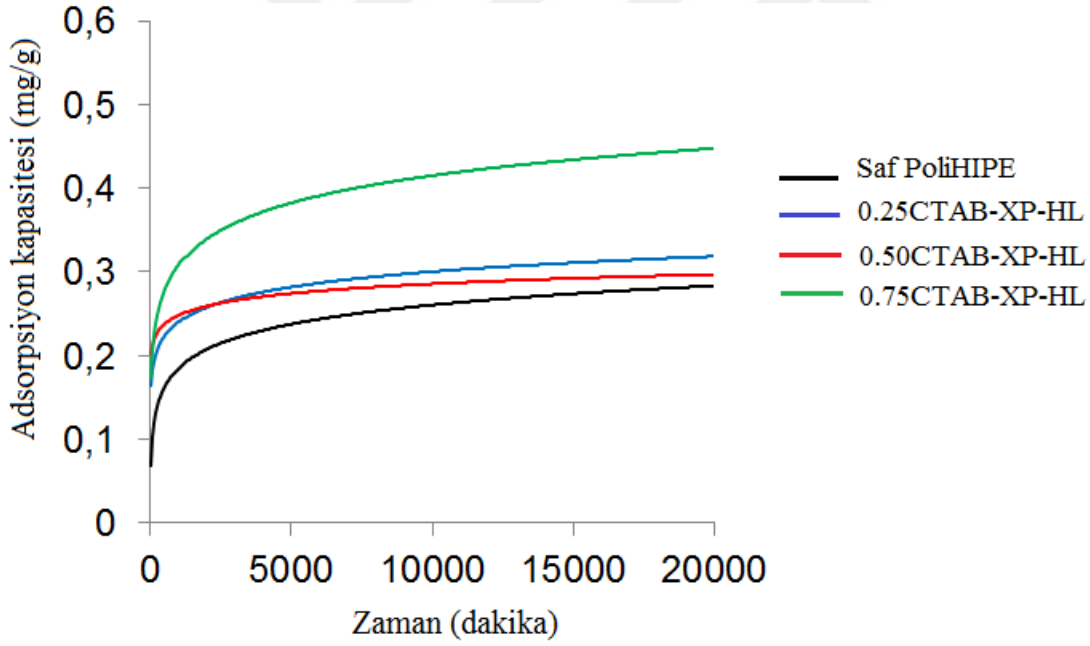
4.4.3.4 CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL nanodolgularını içeren gözenekli polimerlerin boyar madde adsorplama potansiyellerinin incelenmesi

Solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle modifiye edilmiş CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL dolgularını farklı yüzdelerde içeren ve en düşük %1 emülgatör (EM) konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit malzemelerin ve saf poliHIPE matrisin boyar madde adsorplama kapasiteleri Şekil 4.77a ve Şekil 4.77b'de yer almaktadır. Şekil 4.77a'da yer alan CTAB-SOL-HL dolgularını içeren kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, bütün kompozit malzemelerin, saf polimer matristen daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi %1,00 dolgulamada 0,55 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer dolgulama dereceleri, %0,25, %0,50 ve %0,75 de ise sırasıyla 0,44mg/g, 0,51 mg/g ve 0,35 mg/g değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre %0,75 dolgulama haricinde dolgu artışıyla paralel olarak adsorpsiyon performansının arttığı söylenebilir. %0,75 dolgulamada muhtemel heterojen dağılım nedeniyle nispeten daha düşük bir değer elde edilmiştir.

Daha önce SEM görüntülerinden değerlendirildiği üzere (Şekil 4.73) kriyoskopik yöntemle üretilmiş CTAB-XP-HL dolgusunun artışıyla gözenek yüzeylerin yapısının değiştiği ve gözenek bağlantılarının yüksek miktarda HL nanotüp dolgularını içeren zincir benzeri yapılardan oluştuğu görülmüştür. Kriyoskopik yöntemle daha fazla miktarda CTAB ajanının HL dolgusuna bağlanmış olması ve nanotüp morfolojisinin kısmen değişmiş olmasından muhtemel kaynaklı bu durumun etkileri adsorpsiyon davranışında da görülmektedir (Şekil 4.77b). Kompozit malzemelerin %0,25, %0,50 ve %0,75 dolgulamada adsorpsiyon kapasiteleri çok fazla değişmemekle birlikte sırasıyla 0,31 mg/g, 0,29 mg/g ve 0,44 mg/g olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0,75CTAB-XP-HL kompoziti sahip olmakla beraber bütün malzemelerin saf poliHIPE'ye kıyasla daha iyi performans gösterdikleri söylenebilir. Ancak elde edilen sonuçların solüsyon yöntemiyle elde edilen dolgularla hazırlanmış kompozitlerin performansına kıyasla (Şekil 4.77a) nispeten daha düşük olduğu açıkça görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.77 : (a) Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri. (b) Saf poliHIPE ve CTAB-XP-HL dolgusu içeren polimer kompozitlerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri.

Tüm bu adsorpsiyon performansı sonuçları değerlendirildiğinde dolgu modifikasyonunda kullanılan kriyoskopik yöntemin CTAB ile modifiye edilmiş

MMT dolguların kullanıldığı kompozitlerde avantaj sağladığı, HL nanodolgular için ise solüsyon yöntemiyle nanotüp modifikasyonunun adsorpsiyon prosesinde daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Ayrıca, CTAB-XP-MMT ve CTAB-SOL-HL dolgularını içeren kompozitlerin adsorpsiyon performansları maksimum adsorpsiyon elde edilen kompozitler gözönüne alınarak kıyaslandığında, 0,75CTAB-XP-MMT kompozitinin 1,93 mg/g adsorpsiyon değeriyle, 1,00CTAB-SOL-HL kompozitinden (0,55 mg/g) neredeyse 4 kat yüksek performans sergilediği de belirlenmiştir.





5. SONUÇLAR

Gözenekli yapıya sahip polistiren esaslı kompozitler, Pickering emülsiyon metoduyla başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Farklı geometrilere sahip tabakasal yapıdaki montmorillonit (MMT) dolgusu ile nanotüp yapısındaki halloysit (HL) dolgusu Pickering emülsiyonların stabilizasyonunda kullanılmak amacıyla, seçilen farklı ajanlarla (Sp biyosorbenti ve CTAB kimyasalı) modifiye edilerek organofilik hale getirilmişlerdir. Dolguların organofilik modifikasyonu, konvansiyonel çözeltide fiziksel adsorpsiyon yöntemi (solüsyon yöntemi) ve kriyoskopik genişleme yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen dolguların, gözenekli polimerlerin eldesi için gerekli yağ içinde su (su/yağ) tipindeki HIPE'lerin kararlılığına olan katkısı araştırılmıştır. Ayrıca farklı geometrideki modifiye dolguların elde edilen gözenekli kompozitlerin ısı özelliklerine ve boyar madde adsorpsiyon performanslarına sağladıkları katkılar, saf gözenekli polimerik malzemeye karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

Sp ve CTAB modifikasyon ajanlarının, farklı geometrideki MMT ve HL dolgularına solüsyon yöntemi ve kriyoskopik genişleme metodlarıyla immobilizasyonu, X-Işını Difraksiyon (XRD), Isıl Gravimetrik (TG) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile araştırılmıştır. İki farklı yöntem kullanılarak Sp ve CTAB ajanları ile modifiye edilmiş MMT ve HL dolgularını içeren gözenekli polimerler, HIPE'lerin polimerizasyonu ile hazırlanmış ve elde edilen gözenekli kompozitlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, yüzey alanı ölçümleri BET yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı ile, ısı özellikleri ise ısı gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri ile belirlenmiştir. Ayrıca dolgu içermeyen saf polimer matrisin ve modifiye katı nanopartikülleri içeren kompozitlerin Nil Mavisi boyar maddesini adsorplama performansları UV/VIS spektrofotometri yardımıyla belirlenmiştir.

Gözenekli polimerlerin eldesi için yapılan seri halde deneylerde kullanılan dolgulama yüzdesinin ve geleneksel surfaktan miktarının, emülsiyon kararlılığına ve

gözenek morfolojisine olan etkisi araştırılmıştır. Herhangi bir dolgu içermeyen HIPE'nin kararlılığının sağlanmasında gerekli emülgatör miktarı %5 olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş MMT ve HL dolgularının oldukça az miktarda kullanıldığı yüksek iç fazlı emülsiyonlarda, kararlılığın sağlanması için gerekli yüzey aktif madde ihtiyacı, %5'in altına düşmüştür. Elde edilen tüm kompozit malzemelerde oldukça düşük konsantrasyonda surfaktan kullanılmasına rağmen (%5 ve altında), modifiye dolgular emülsiyon kararlılığına pozitif katkıda bulunarak ko-surfaktan (yardımcı surfaktan) benzeri bir davranış sergilemiş ve kullanılan düşük miktardaki iyonik olmayan surfaktanın performansını iyileştirmiştir. Aynı zamanda dolgu içermeyen gözenekli polimer ürün ile kıyaslandığında elde edilen gözenekli polimer kompozitlerin hem ısıl hem de boyar madde adsorplama özelliklerinde artış görülmüştür. Solüsyon yöntemi ve kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak Sp ve CTAB ajanlarıyla modifiye edilmiş MMT ve HL dolguları içeren kompozit malzemelere ait bulgular ayrı ayrı aşağıda özetlenmiştir:

MMT kilinin, Sp ile modifikasyonu, solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemlerinin her ikisiyle de başarıyla gerçekleştirilmiştir. Üç boyutlu ağ yapısına sahip Sp biyosorbenti, kriyoskopik genişleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen organofilik modifikasyon sonucu, solüsyon yöntemiyle olan immobilizasyon işlemiyle alınan sonuçtan farklı olarak, dolgu yüzeyine çok daha geniş bir yüzeyde ve açık bir formda tutunmuştur. Hiçbir modifiye dolgu kullanılmadan HIPE stabilizasyonunun sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %5 iken, söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş MMT dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %2 olmuştur. Elde edilen tüm malzemelerde çok düşük miktardaki %2 surfaktan konsantrasyonunda dahi gözeneklerin ve gözenek geçitlerinin oluştuğu görülmüştür. MMT kili için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon tekniklerinin, elde edilen poliHIPE kompozit morfolojisine olan etkileri değerlendirildiğinde benzer özellikler elde edilmiştir. Artan dolgu veya azalan surfaktan miktarıyla, gözenek geçitlerini içeren ve küçük gözeneklerle bağlı daha büyük ve göreceli daha kapalı gözenekler oluşmuştur. Dolgu içermeyen ve ancak %5 oranında surfaktan kullanılarak hazırlanan saf poliHIPE malzemesine kıyasla, %0,50 oranında Sp-XP-MMT dolgusu kullanılarak hem konvansiyonel surfaktan miktarı % 5 den % 2 ye çekilmiştir, hem de daha yüksek bir ısıl kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı ile % 578 daha fazla

adsorplama kapasitesi elde edilmiştir. Diğer yandan % 0,50 oranında Sp-SOL-MMT kullanıldığında, saf poliHIPE malzemesinin adsorpsiyon derecesi ancak % 171 arttırılabilmektedir.

MMT kilinin, CTAB ile modifikasyonu, solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemlerinin her ikisiyle de başarıyla gerçekleştirilmiştir. Söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş MMT dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %1 olmuştur. Elde edilen tüm kompozit malzemelerde poliHIPE morfolojisi korunmuş ve çoğunlukla açık hücreli yapıların oluştuğu görülmüştür. MMT kili için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon tekniklerinin, elde edilen poliHIPE kompozit morfolojisine olan etkileri değerlendirildiğinde benzer özellikler elde edilmiştir. Sabit CTAB-SOL-MMT ve CTAB-XP-MMT dolgularının sabit miktarlarında azalan surfaktan konsantrasyonu, gözenek boyut dağılımının homojenliğini azaltmış ve farklı büyüklükte gözeneklerin oluşmasını sağlamıştır. Ancak sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarıyla bunun tersi etki görülmüş ve artan dolgu miktarı gözenek boyutlarının küçülmesini ve boyut dağılımının homojen hale gelmesini sağlamıştır. Her iki yöntemle elde edilen malzeme morfolojileri karşılaştırıldığında %1 surfaktan konsantrasyonunda solüsyon yöntemiyle elde edilen CTAB-SOL-MMT dolgusu %1 oranında kullanıldığında kapalı hücreler elde edilirken, kriyoskopik yöntemle elde edilen CTAB-XP-MMT dolgusu %0,75 ve %1,00 oranlarında kullanıldığında kapalı hücreli yapılar oluşturmuştur. CTAB ile modifiye MMT dolguların kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; emülsiyon kararlılığı için gerekli surfaktan miktarının %5'den %1'e düşürüldüğü görülmüş ve CTAB immobilize dolguların emülsiyon kararlılığına ve gözenekli polimer oluşumuna açık katkısı net olarak anlaşılmıştır. %0,25 ve % 1,00CTAB-SOL-MMT dolgulu poliHIPE malzemelerinin ısıl kararlılıklarının saf poliHIPE ve CTAB-SOL-MMT içeren diğer kompozitlere kıyasla yüksek olduğu bulunmuştur. 0,75CTAB-XP-MMT kompoziti ise sahip olduğu daha yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı, T_{d50} sıcaklığı, daha fazla kül miktarı ve daha düşük degradasyon hızıyla ısıl kararlılığı yüksek bir malzeme olarak saptanmıştır. CTAB-SOL-MMT dolgularını içeren kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,49 mg/g değeriyle, %0,75 dolgulamada elde edilmiştir. Saf polimer matris ile kıyaslandığında, 0,75CTAB-SOL-MMT kompoziti yaklaşık 2 kat

daha fazla boya adsorplamıştır. Kriyoskopik genişleme yöntemiyle CTAB ajanı ile modifiye edilmiş MMT dolguların kullanıldığı kompozitlere ait değerlerin, solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş dolguları içeren kompozitlerin adsorpsiyon performansına kıyasla belirgin derecede yüksek olduğu görülmüştür. CTAB-SOL-MMT serisindeki kompozitlerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip 0,75CTAB-SOL-MMT kompozitinin gösterdiği performans 0,49 mg/g iken, kriyoskopik yöntemle modifiye edilmiş, minimum dolgu yüzdesindeki 0,25CTAB-XP-MMT kompoziti bile 0,89 mg/g değeriyle bu değeri aşmıştır. CTAB-XP-MMT kompozit serisinde en yüksek adsorpsiyon performansı 1,93 mg/g değeriyle 0,75CTAB-XP-MMT kompozitine aittir.

HL dolgusunun Sp ile modifikasyonu, solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Solüsyon yöntemiyle gerçekleştirilen nanotüp modifikasyonunda, spirulina-nanotüp yüzeyi etkileşiminin tüp yüzey/kenar kısımlarında daha fazla olduğu ve bunun sonucu olarak nanotüplerin spirulina ile harmanlanmış şekilde yapışık, kompakt bir formda elde edildiği görülmüştür. Buna karşın, kriyoskopik yöntemle yapılan modifikasyonda nanotüplerin suyun uzaklaşması esnasında “kriyoskopik genişleme” yöntemi nedeniyle, birbirinden daha fazla ve farklı yönlerde şiddetli bir şekilde ayrılmasıyla nanotüplerin aralarında boşluklar olduğu ve spirulinanın nanotüplerin silindirik yapıdaki dolgu yüzeyini yeterince saramayıp, uç/kenar kısımlarına daha çok tutunduğu görülmüştür. Söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş HL dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %2 olmuştur. Sp-HL dolguların kullanımıyla surfaktan miktarının %2'e kadar düşürülebilmesine karşın yine de açık hücreli poliHIPE'lerin oluştuğu ve bu hücrelerin birbiriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin meydana geldiği görülmüştür. HL nanodolgu modifikasyonu için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme tekniklerinin poliHIPE morfolojisinde oluşturduğu etkiler benzer bulunmuştur. 1,00Sp-SOL-HL poliHIPE kompoziti, sahip olduğu daha yüksek pik maksimum sıcaklığı, bozunma sıcaklığı, T_{d50} değeri ve kompozitler arasındaki en düşük degradasyon hızıyla, ısıl açıdan kendi serisi içinde en kararlı malzeme olarak saptanmıştır. Kriyoskopik yöntemle modifiye edilen dolguları içeren kompozitler arasında ise 0,50Sp-XP-HL kompoziti en yüksek T_{d10} , T_{d50} ve pik maksimum sıcaklığıyla ısıl kararlılığı en yüksek malzeme olarak belirlenmiştir. Boyar madde adsorpsiyon performansları

değerlendirildiğinde ise, solüsyon yöntemiyle Sp immobilize edilmiş nanotüplerin, kriyoskopik yöntemle elde edilenlere göre adsorpsiyon prosesinde avantaj sağladığı görülmüştür. Spirulina immobilize edilmiş iki farklı geometrideki (tabakasal ve tüpsü) dolguların kullanımı karşılaştırıldığında ise, modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren kompozitlerin modifiye edilmiş HL dolgusu içerenlere göre daha yüksek adsorpsiyon performansı sergiledikleri görülmüştür.

HL dolgusunun CTAB ile modifikasyonu, solüsyon ve kriyoskopik genişleme yöntemleriyle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Kriyoskopik yöntemle CTAB immobilize edilmiş halloysit nanotüplerinin farklı magnifikasyondaki SEM görüntüleri incelendiğinde solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş CTAB-SOL-HL nanodolgularına kıyasla, tüp morfolojisinin deformasyona uğramak suretiyle kısmen değiştiği ve nanotüplerin üç boyutlu kafes benzeri bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Söz konusu iki yöntemle modifiye edilmiş HL dolguları içeren emülsiyonlarda kararlılığın sağlandığı en düşük surfaktan konsantrasyonu %1 olmuştur. Kullanılan dolgu miktarına bağlı olarak genel olarak açık hücreli poliHIPE'lerin oluştuğu ve bu hücrelerin birbiriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin meydana geldiği görülmüştür. HL nanodolgusu için kullanılan solüsyon ve kriyoskopik genişleme modifikasyon tekniklerinin, elde edilen poliHIPE kompozit morfolojisine olan etkileri değerlendirildiğinde sabit CTAB-SOL-HL ve CTAB-XP-HL dolgularının sabit miktarlarında azalan surfaktan konsantrasyonu, farklı büyüklükte gözeneklerin oluşmasını sağlarken, sabit surfaktan konsantrasyonunda artan dolgu miktarı gözenek boyutlarının küçülmesini ve boyut dağılımının homojen hale gelmesini sağlamıştır. Ancak, %1 dolgu miktarındaki malzeme morfolojileri kıyaslandığında kriyoskopik yöntemle üretilmiş CTAB-XP-HL dolgusunun artışıyla gözenek yüzeylerin yapısının değiştiği ve gözenek bağlantılarının yüksek miktarda HL nanotüp dolgularını içeren zincir benzeri-boğumlu (nodular) yapılardan oluştuğu görülmüştür. Bunun dışında her iki yöntemle de modifiye edilmiş nanotüplerin, kompozit yapı meydana gelirken birbirinden bağımsız bir şekilde polimer matriste dağıldığı net olarak SEM görüntülerinden saptanmıştır. Kısmen büyük gözeneklerin yanında çok daha fazla sayıda küçük ve açık gözeneklere sahip 0,50CTAB-SOL-HL kompoziti ve sahip olduğu daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d10}) ve maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değeri ile 0,50-CTAB-XP-HL kompoziti ısıl kararlılıkları yüksek malzemeler olarak belirlenmiştir. CTAB-SOL-HL dolgularını

içeren kompozit malzemelerin adsorpsiyon davranışı değerlendirildiğinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi %1,00 dolgulamada 0,55 mg/g olarak bulunmuştur. CTAB-XP-HL serisi içinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0,75CTAB-XP-HL kompoziti sahip olmakla beraber (0,44 mg/g), elde edilen sonuçların solüsyon yöntemiyle elde edilen dolgularla hazırlanmış kompozitlerin performansına kıyasla nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. CTAB immobilize edilmiş iki farklı geometrideki (tabakasal ve tüpsü) dolguların kullanımı karşılaştırıldığında ise, modifiye edilmiş MMT dolgusu içeren kompozitlerin modifiye edilmiş HL dolgusu içerenlere göre daha yüksek adsorpsiyon performansı sergiledikleri görülmüştür.

Bunların dışında, genel olarak kompozitlerin adsorpsiyon performans sonuçları değerlendirildiğinde, dolgu modifikasyonunda kullanılan kriyoskopik genişleme yönteminin modifiye edilmiş MMT dolguların kullanıldığı kompozitlerde avantaj sağladığı, HL nanodolgular için ise solüsyon yöntemiyle nanotüp modifikasyonunun adsorpsiyon prosesinde daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Ayrıca modifikasyon ajanı olarak kullanılan Sp ve CTAB yapılarının adsorpsiyon performansına olan etkileri değerlendirildiğinde, hem Sp'nin hem de CTAB ajanının kriyoskopik genişleme yöntemiyle modifiye edilen MMT dolgularında daha başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların, gelecekte atık suların yarattığı çevresel sorunların giderilmesi için tasarlanabilecek yeni gözenekli kompozit malzemeler için potansiyel bir referans noktası olması ve yeni mühendislik yaklaşımlarına ışık tutması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Demir, E., Yalçın, H.**, 2014: Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2):70-79.
- [2] **Alyüz, B., Veli, S.**, 2005: Low-Cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2005/3, 94-105.
- [3] **Kocaer, F.O., Alkan, U.**, 2002: Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7,Sayı 1, 47-55.
- [4] **Menner, A., Ikem, V., Salgueiro, M., Shaffer M. S. P., Bismarck, A.**, 2007, High internal phase emulsion templates solely stabilised by functionalised titania nanoparticles, *Chem. Commun.*, 41, 4274–4276.
- [5] **Esser-Kahn, A.P., Odom, S.A., Sottos, N.R., White, S.R., Moore, J.S.**, 2011: Triggered release from polymer capsules, *Macromolecules*, 44, 5539–5553.
- [6] **Shen, X., Ye, L.**, 2011: Interfacial molecular imprinting in nanoparticle-stabilized emulsions, *Macromolecules*, 44, 5631–5637.
- [7] **Teixeira Roberto, F.A., Bon Stefan, A.F.**, 2010: Physical methods for the preparation of hybrid nanocomposite polymer latex particles, *Adv. Polym. Sci.*, 233, 19–52.
- [8] **Chevalier, Y., Bolzinger, M.A.**, 2013: Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 439, 23– 34.
- [9] **Silverstein, M.S.**, 2014: PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers, *Progress in Polymer Science*, 39, 199– 234.
- [10] **Zheng, Z., Zheng, X., Wang, H., Du, Q.**, 2013: Macroporous graphene oxide–polymer composite prepared through pickering high internal phase emulsions, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 7974–7982.
- [11] **Palantöken, S., Tekay, E., Şen, S., Nugay, T., Nugay, N.**, 2016: A novel nonchemical approach to the expansion of halloysite nanotubes and their uses in chitosan composite hydrogels for broad-spectrum dye adsorption capacity, *Polymer Composites*, 37, 2770-2781.
- [12] **Pickering, S. U.**, 1907: CXCVI.—Emulsions, *J. Chem. Soc., Trans.*, 91, 2001-2021.

- [13] **Ramsden, W.**, 1903: Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions and mechanical coagulation)-preliminary account, Proc. R. Soc. Lond., 72, 156-164.
- [14] **Cauvin, S., Colver, P.J., Bon, S.A. F.**, 2005: Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes, *Macromolecules*, 38, 7887-7889.
- [15] **Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., Ananthapadmanabhan, K. P., Lips, A.**, 2005: On the thermodynamics of particle-stabilized emulsions: curvature effects and catastrophic phase inversion, *Langmuir*, 21, 50-63.
- [16] **Menner, A., Verdejo, R., Shaffer, M., Bismarck A.**, 2007: Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as templates for porous nanocomposite materials: poly-pickering-foams, *Langmuir*, 23, 2398-2403.
- [17] **Bartl H., Bonin W.**, 1962: Über die polymerisation in umgekehrter emulsion. *Die Makromol. Chem.* 57:74-95.
- [18] **Bartl H., Bonin W.**, 1963: Über die polymerization in umgekehrter emulsion II. *Die Makromol. Chem.* 66:151-6.
- [19] **Lissant K.J, Peace B.W., Wu S.H., Mayhan K.G.**, 1974: Structure of high internal phase ratio emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 47:416-23.
- [20] **Barby D., Haq Z.**, 1982: Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation. *Eur. Pat.* 60138.
- [21] **Ikem, V. O., Menner, A., Bismarck, A.**, 2008: High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 8277-8279.
- [22] **Song, X., Zhao, Y., Wang, H., Du, Q.**, 2009: Fabrication of polymer microspheres using titania as a photocatalyst and Pickering stabilizer, *Langmuir*, 25(8), 4443-4449.
- [23] **Li, Z., Ming, T., Wang, J., Ngai, T.**, 2009: High internal phase emulsions stabilized solely by microgel particles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 8490-8493.
- [24] **Hermant, M.C., Klumperman B., Koning, C.E.**, 2009: Conductive Pickering-poly(high internal phase emulsion) composite foams prepared with low loadings of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, 2738-2740.
- [25] **Mert, E.H., Yıldırım, H., Uzumcu, A.T., Kavas, H.**, 2013: Synthesis and characterization of magnetic polyHIPEs with humic acid surface modified magnetic iron oxide nanoparticles, *Reactive & Functional Polymers* 73, 175-181.
- [26] **Çıra, F., Berber, E., Şen, S., Mert, E.H.**, 2014: Preparation of PolyHIPE/Clay Composites by Using a Reactive Intercalant, *J. Appl. Polym. Sci.* 41333,1-8.

- [27] **Alikhani, M., Moghbeli M.R.**, 2014: Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies, *Chemical Engineering Journal* 239,93–104.
- [28] **Binks, B. P., Lumsdon, S. O.**, 2000: Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica, *Langmuir*, 16, 2539-2547.
- [29] **Voorn, D.J., Ming, W., van Herk, A. M.**, 2006: Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse Pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets, *Macromolecules*, 39, 2137-2143.
- [30] **Chen, T., Colver, P.J., Bon S. A. F.**, 2007: Organic–inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO_2 -stabilized Pickering emulsion polymerization, *Advanced Materials*, 19, 2286–2289.
- [31] **Akartuna, I., Tervoort, E., Wong, J.C.H., Studart, A. R., Gauckler, L. J.**, 2009: Macroporous polymers from particle-stabilized emulsions, *Polymer* 50, 3645–3651.
- [32] **Guillot, S., Bergayaa, F., Azevedo, C., Warmont, F., Tranchant, J.F.**, 2009: Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 333, 563–569.
- [33] **Ma, H., Luo, M., Sanyal, S., Rege, K., Dai, L.L.**, 2010: The one-step Pickering emulsion polymerization route for synthesizing organic-inorganic nanocomposite particles, *Materials*, 3, 1186-1202.
- [34] **Teixeira, R. F. A., McKenzie, H. S, Boyd, A. A., Bon, S. A. F.**, 2011: Pickering emulsion polymerization using laponite clay as stabilizer to prepare armored “soft” polymer latexes, *Macromolecules*, 44, 7415–7422.
- [35] **Wei, Z., Wang, C., Liu, H., Zou, S., Tong, Z.**, 2012: Halloysite nanotubes as particulate emulsifier: preparation of biocompatible drug-carrying PLGA microspheres based on pickering emulsion, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125, E358–E368.
- [36] **Zhou, S., Bismarck, A., Steinke, J. H. G.**, 2012: Interconnected macroporous glycidyl methacrylate-grafted dextran hydrogels synthesised from hydroxyapatite nanoparticle stabilised high internal phase emulsion templates, *J. Mater. Chem.*, 22, 18824–18829.
- [37] **Hao Liu, H., Wang, C., Zou, S., Wei, Z., Tong, Z.**, 2012: Facile fabrication of polystyrene/halloysite nanotube microspheres with core–shell structure via Pickering suspension polymerization, *Polym. Bull.*, 69:765–777.
- [38] **Lee, K.Y., Blaker, J.J., Murakami, R., Heng, J. Y. Y., Bismarck, A.**, 2013: Phase behavior of medium and high internal phase water-in-oil emulsions stabilized solely by hydrophobized bacterial cellulose nanofibrils, *Langmuir*, 30, 452–460.
- [39] **Hua, Y., Chu, Y., Zhang, S., Zhu, Y., Chen, J.**, 2013: Macroporous materials from water-in-oil high internal phase emulsion stabilized solely by water-dispersible copolymer particles, *Polymer* 54, 5852-5857.

- [40] **Li, Z., Xiao, M., Wang, J., Ngai, T.**, 2013: Pure protein scaffolds from Pickering high internal phase emulsion template, *Macromol. Rapid Commun.*, 34, 169–174.
- [41] **Yu, D., Lin, Z., Li, Y.**, 2013: Octadecenylsuccinic anhydride pickering emulsion stabilized by γ -methacryloxy propyl trimethoxysilane grafted montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 422,100– 109.
- [42] **Dyab, A.K.F., Al-Lohedan H.A., Essawy, H. A., El-Mageed A.I.A. Abd, Taha, F.**, 2014: Fabrication of core/shell hybrid organic–inorganic polymer microspheres via Pickering emulsion polymerization using laponite nanoparticles, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 610–617.
- [43] **Kpogbemabou, D., Lecomte-Nanaa, G., Aimableb, A., Bienia, M., Niknam, V., Carrion, C.**, 2014: Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by phyllosilicates athigh solid content, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 463, 85–92.
- [44] **Chengyun Zhou, Huan Li, Hui Zhou, Hui Wang, Pengjie Yang, Shian Zhong**, 2015: Water-compatible halloysite-imprinted polymer by Pickering emulsion polymerization for the selective recognition of herbicides, *J. Sep. Sci.* 38, 1365–1371.
- [45] **Moustafa, A.B., Abd El-Aziz, M.E., Rabea, A.M., Essawy, H.A.**, 2015: Polystyrene-Montmorillonite core–shell particles via pickering emulsion polymerization and their use as reinforcing additives for polypropylene and ethylene vinyl acetate, *Polymer Engineering and Science*, 24094, 1546-1552.
- [46] **Wongkongkatap, P., Manopwisedjaroen, K., Tiposoth, P., Archakunakorn, S., Pongtharangkul, T., Suphantharika, M., Honda, K., Hamachi, I., Wongkongkatap, J.**, 2012: Bacteria interface Pickering emulsions stabilized by self-assembled bacteria–chitosan network, *Langmuir* 28, 5729–5736.
- [47] **Dorobantu, L.S., Yeung, A.K.C., Foght, J.M., Gray, M.R.**, 2004: Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria, *Applied And Environmental Microbiology*, 70,10, 6333–6336.
- [48] **Colver, P.J., Bon, S. A. F.**, 2007: Cellular polymer monoliths made via Pickering high internal phase emulsions, *Chem. Mater.* ,19, 1537-1539.
- [49] **Ikem, V. O., Menner, A., Bismarck, A.**, 2010: High-porosity macroporous polymers synthesized from titania-particle-stabilized medium and high internal phase emulsions, *Langmuir*, 26(11), 8836–8841.
- [50] **Li, T., Liu, H., Zeng, L., Yang, S., Li, Z., Zhanga J., Zhou, X.**, 2011: Macroporous magnetic poly(styrene–divinylbenzene) nanocomposites prepared via magnetite nanoparticles-stabilized high internal phase emulsions, *J. Mater. Chem.*, 21, 12865–12872.

- [51] **Vilchez, A., Rodríguez-Abreu, C., Esquena, J., Menner, A., Bismarck, A.,** 2011: Macroporous polymers obtained in highly concentrated emulsions stabilized solely with magnetic nanoparticles, *Langmuir*, 27, 13342–13352.
- [52] **Yang, Y., Wei, Z., Wang, C., Tong, Z.,** 2013: Lignin-based Pickering HIPEs for macroporous foams and their enhanced adsorption of copper (II) ions, *Chem. Commun.*, 49, 7144–7146.
- [53] **Kovacic, S., Matsko, N. B., Ferkc, G., Slugovc, C.,** 2013: Macroporous poly(dicyclopentadiene) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite foams by high internal phase emulsion templating, *J. Mater. Chem. A*, 1, 7971–7978.
- [54] **Hang, H., Li, C., Pan, J., Li, L., Dai, J., Dai, X., Yu, P., Feng, Y.,** 2013: Selective separation of lambda-cyhalothrin by porous/magnetic molecularly imprinted polymers prepared by Pickering emulsion polymerization, *J. Sep. Sci.* 36, 3285–3294.
- [55] **Zheng, X., Zhang, Y., Wang, H., Du, Q.,** 2014: Interconnected macroporous polymers synthesized from silica particle stabilized high internal phase emulsions, *Macromolecules*, 47, 6847–6855.
- [56] **Cui, Y., Threlfall, M., Duijneveldt, J.S.,** 2011: Optimizing organoclay stabilized Pickering emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 356, 665–671.
- [57] **Ikem, V.O., Menner, A., Horozov, T. S., Bismarck, A.,** 2010: Highly permeable macroporous polymers synthesized from Pickering medium and high internal phase emulsion templates, *Adv. Mater.*, 22, 3588–3592.
- [58] **Abbasian, Z., Moghbeli, M.R.,** 2010: Preparation of highly open porous styrene/acrylonitrile and styrene/acrylonitrile/organoclay polymerized high internal phase emulsion (polyHIPE) foams via emulsion templating, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 3728–3738.
- [59] **Ikem, V.O., Menner, A., Bismarck, A.,** 2011: Tailoring the mechanical performance of highly permeable macroporous polymers synthesized via Pickering emulsion templating, *Soft Matter*, 7, 6571–6577.
- [60] **Gurevitch, I., Silverstein, M. S.,** 2011: Nanoparticle-based and organic-phase-based AGET ATRP polyHIPE synthesis within Pickering HIPEs and surfactant-stabilized HIPEs, *Macromolecules*, 44, 3398–3409.
- [61] **Destribats, M., Faure, B., Birot, M., Odile Babot, O., Schmitt, V., Backov, R.,** 2012: Tailored silica macrocellular foams: combining limited coalescence-based Pickering emulsion and sol–gel process, *Adv. Funct. Mater.* 22, 2642–2654.
- [62] **Alexandre, M. and Dubois, P.,** 2000: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials, *Materials Science and Engineering*, Vol. 28, pp.1-63.
- [63] **Lagaly, G.,** 1986, Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds, *Solid State Ionics*, Vol. 22, pp.43-51.

- [64] **Kormmann, X.**, 2000, Synthesis and characterization of termoset-clay nanocomposites, Division of Polymer Engineering Lulea University of Technology Lulea Sweden, <http://atmsp.whut.edu.cn/resource.pdf/3802.pdf>.
- [65] **Dean, K.M., Bateman, S.A., and Simons, R.**, 2007, A Comparative Study of UV Active Silane - grafted and Ion-exchanged Organo - clay for Application in Photocurable Urethane acrylate nano- and Micro-composites, *Polymer*, Vol. 48, pp. 2231- 2240.
- [66] **Rawtani, D., Agrawal, Y. K.** 2012: Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review, *Rev Adv Mater Sci.*, 30, 282-95.
- [67] **Kamble, R., Ghag, M., Gaikwad, S., Panda, B. K.**, 2012: Halloysite nanotubes and applications: a review, *J. Adv. Sci. Res.*, 3, 25-9.
- [68] **Chen, H., Zhao, J., Wu, J., Yan, H.** 2014: Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes, *RSC Adv.*, 4, 15389-15393.
- [69] **Demet Aydınoğlu, D., Akgül, Ö., Vildan Bayram, V., Şen, S.**, 2014: Polymer nanocomposite hydrogels with improved metal adsorption capacity and swelling behavior: influence of spirulina immobilization onto montmorillonite clay, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53, 1706–1722.
- [70] **Tekay E., Şen S., Aydinoglu D., Nugay N.**, 2016: Biosorbent immobilized nanotube reinforced hydrogel carriers for heavy metal removal processes, *E-Polymers*, 16(1):15-24.
- [71] **Arunakumara KKIU., Zhang X., Xiaojin S.**, 2008: Bioaccumulation of Pb^{2+} and its effects on growth, morphology and pigment contents of spirulina (arthrospira) platensis, *J. Ocean Univ. Chin.*, 7(4):397–403.
- [72] **Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H.**, 2005: Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae spirulina sp: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, 59(1):75–84.
- [73] **Zou S., Yang Y., Liu H., Wang C.**, 2013: Synergistic stabilization and tunable structures of Pickering high internal phase emulsions by nanoparticles and surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 436, 1-9.
- [74] **Wong L.L.C, Ikem V.O., Menner A., Bismarck A.**, 2011: Macroporous polymers with hierarchical pore structure from emulsion templates stabilised by both particles and surfactants, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 1563-8.
- [75] **Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.**, 2007: Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, *Thermochim Acta* 453,75-96.
- [76] **Yuan P., Southon P.D., Liu Z., Green MER., Hook J.M., Antill S.J., Kepert C.J.**, 2008: Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane, *J. Phys. Chem. C.*, 112, 15742-51.

- [77] **Addullayev E., Joshi A., Wei W., Zhao Y., Lvov Y.**, 2012: Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide, *ACS Nano*, 6,7216-26.
- [78] **Jerabek K., Pulko I., Soukupova K., Stefanec D., Krajnc P.**, 2008: Porogenic solvents influence on morphology of 4-vinylbenzyl chloride based polyHIPEs. *Macromolecules*, 41:3543-46.
- [79] **Barbetta A., Dentini M., Leandri L., Ferraris G., Coletta A., Bernabei M.**, 2009: Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylatedivinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach, *Reactive and Functional Polymers*, 69, 724-36.
- [80] **Kulygin O., Silverstein M.S.**, 2007: Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions, *Soft Matter*, 3:1525-9.
- [81] **Sergienko A.Y., Tai H.W., Narkis M., Silverstein M.S.**, 2004: Polymerized high internal phase emulsions containing a porogen: specific surface area and sorption, *Journal of Applied Polymer Science*, 94:2233-9.



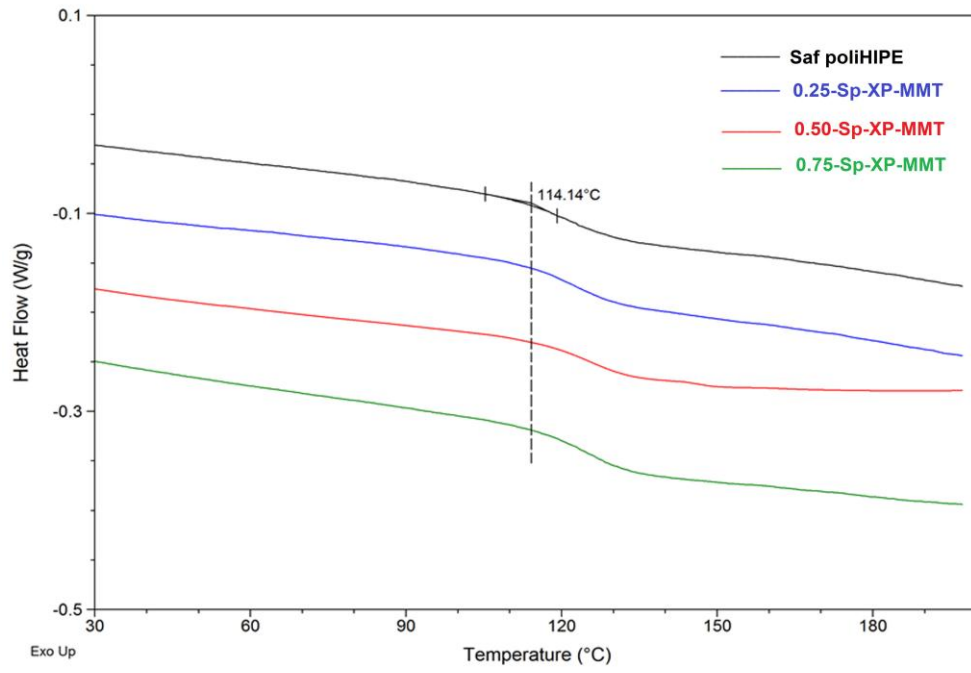
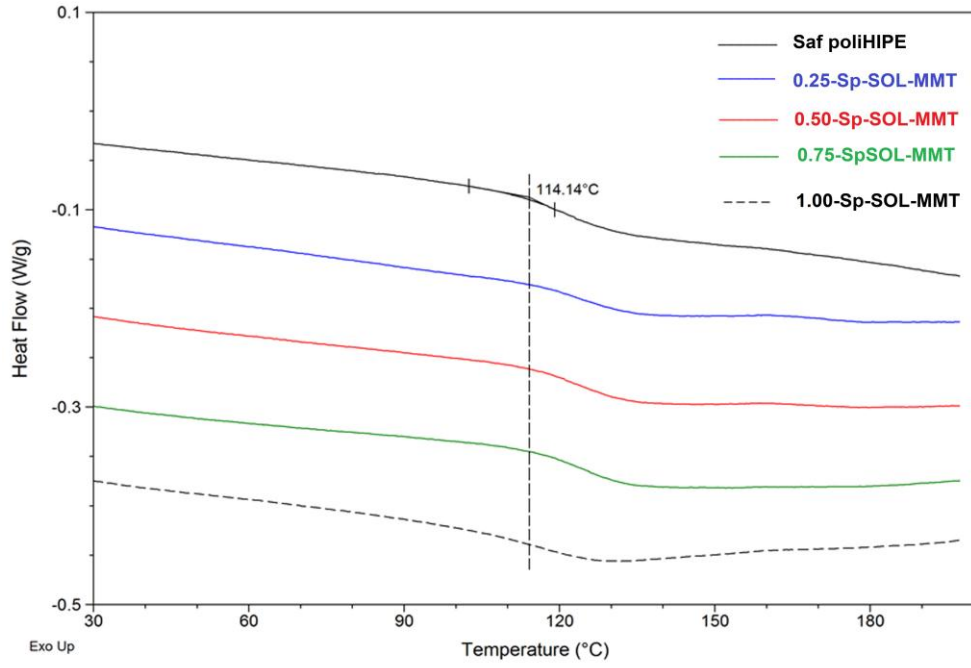
EKLER

EK A.1: Sp ile modifiye edilmiş MMT dolguları içeren gözenekli polimerlerin DSC Eğrileri.

EK A.2: Sp ile solüsyon yöntemiyle modifiye edilmiş HL dolgusunu içeren gözenekli polimerlerin DSC Eğrileri.

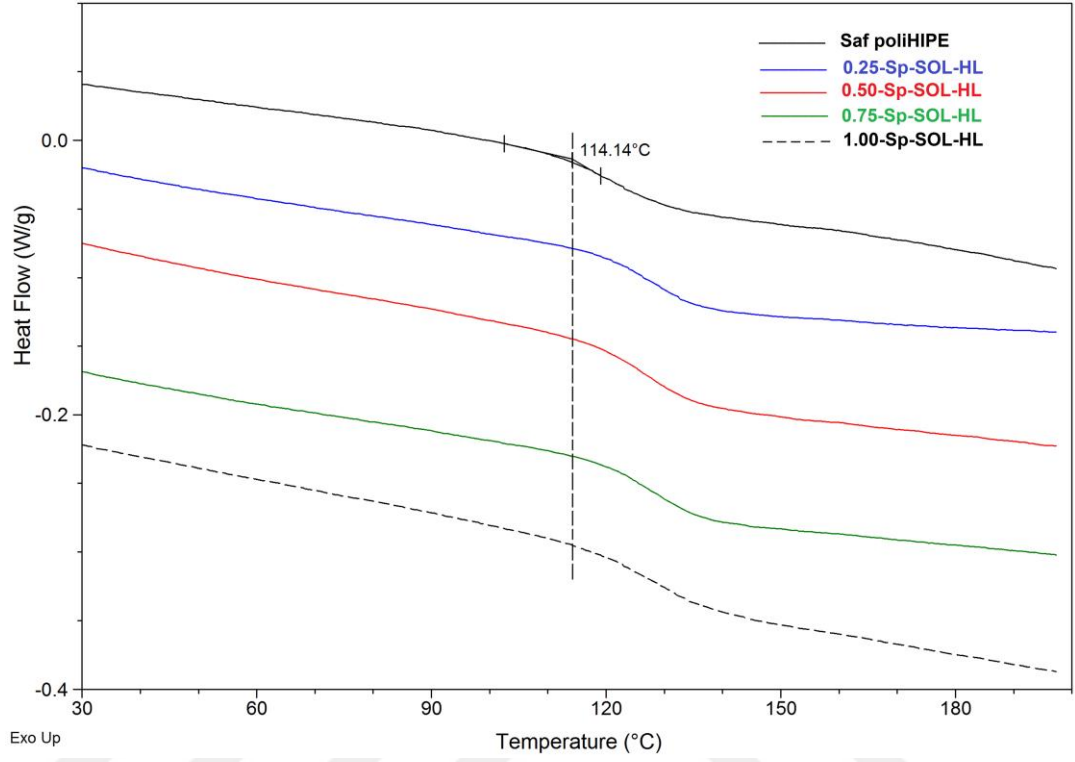


EK A.1



Şekil A.1 : Sp-SOL-MMT ve Sp-XP-MMT dolgularını içeren poliHIPE'lerin DSC eğrileri.

EK A.2



Şekil A.2 : Sp-SOL-HL dolgusunu içeren poliHIPE'lerin DSC eğrileri.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Hatice Hande Mert

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 1981

E-Posta: hndmert@yalova.edu.tr

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği/1999-2003

Yüksek Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği/2003-2005

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Elso Kimya Sanayi ve Tic. Ltd. Şti., AR-GE Mühendisi/2005-2010
- Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi/2010-Devam ediyor
- Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi 2.si/2003
- Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 1.si/2003
- TÜBİTAK-BİDEB 2211-A Genel Yurtiçi Doktora Burs Programı Bursiyeri/2013

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Mert H.H.**, Şen S. “Synthesis and characterization of polyHIPE composites containing halloysite nanotubes”, E-Polymers, DOI 10.1515/epoly-2016-0175.
- **Mert H.H.**, Şen S., “Preparation of emulsion-templated porous nanocomposite materials using organo-modified montmorillonite clay”, 13th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NN16), 5-8 Temmuz 2016, Selanik, Yunanistan.
- Şen S., **Mert H.H.**, “Synthesis of silica nanotube stabilized porous polymers via high internal phase emulsion templating method and their adsorption properties” 13th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NN16), 5-8 Temmuz 2016, Selanik, Yunanistan.
- **Mert H.H.**, Şen S., “Modifiye edilmiş nanotüplerle stabilize edilen Pickering emülsiyonlardan gözenekli polimer kompozitlerin eldesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 23-26 Ağustos 2016, İzmir, Türkiye.

- Şen S., **Mert H.H.**, “Yüksek iç fazlı emülsiyonlardan emülsiyon kalıplama tekniği ile gözenekli polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması ve boyar madde adsorpsiyonunun incelenmesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 23-26 Ağustos 2016, İzmir, Türkiye.

