

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BIYOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI, YÜKSEK
GÖZENEKLİ POLİHIPE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Funda ÇİRA

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. E. Hilal MERT

HAZİRAN 2015

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BIYOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI, YÜKSEK
GÖZENEKLİ POLİHIPE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Funda ÇİRA
(125101005)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. E. Hilal MERT

HAZİRAN 2015

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125101005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Funda ÇİRA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BİYOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI, YÜKSEK GÖZENEKLİ POLİHIPE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. E. Hilal MERT**
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. E. Hilal MERT**
Yalova Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **28 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **17 Haziran 2015**

Canım Aileme,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK Proje No:113Z465) ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP Proje No:2013/YL015) desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans programım süresince bilgi, deneyim, destek, hoşgörüsünü esirgemeyen, güler yüzüyle her zaman yanımda olan değerli tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Emine Hilal MERT 'e,

Yüksek lisans programım süresince deneyim ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a,

Yüksek lisans programım süresince deneyim ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Sinan ŞEN'e,

Yüksek lisans programım süresince destek ve hoşgörülerini esirgemeyen değerli hocam Dr. Burcu KEKEVİ ve eşi Volkan KEKEVİ'ye,

Uzun süredir hayatımda olan ve her türlü zorluğa birlikte katlandığım ve hayatımın geri kalan kısmında da yanımdan ayırmayı düşünmediğim sevgili arkadaşım BETÜL 'e,

Lisans sürecimden bu yana yanımda olan bana arkadaşlıklarıyla, maddi manevi her türlü destek ve yardımlarıyla yalnız olmadığımı hatırlatan METE, UĞUR ve ELİF'e,

Yüksek lisansta tanıdığım ve her durumda desteğini esirgemeyen EMRE 'ye,

Yüksek lisans tez çalışmama katkılarından dolayı Yalova Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YÜBİTAM)'a,

Ve yanımda olmadıkları zamanlarda bile sevgilerini her zaman hissettiğim, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, CANIM AİLEM 'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Haziran 2015

Funda ÇİRA
(Kimya 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	2
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Emülsiyonlar	5
2.1.1. Düşük İç Fazlı Emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsion, LIPE) ..	8
2.1.2. Orta İç Fazlı Emülsiyonlar (Middle Internal Phase Emulsion, MIPE)	9
2.1.3. Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE)	11
2.1.4. Yüzey Aktif Maddeler.....	11
2.1.5. Emülsiyonlarda Temel Geometri	13
2.2. Emülsiyon Kararlılığı.....	20
2.2.1. Kremalaşma (Sedimentasyon)	20
2.2.2. Flokülasyon	21
2.2.3. Koagülasyon (bir araya gelme-yığılma).....	22
2.2.4. Faz Ayrılması	22
2.2.5. Oswald Damlacık Büyümesi.....	22
2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu	24
2.3.1. Homopolimerizasyon	27
2.3.1.1. Hidrofobik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu.....	27
2.3.1.2. Hidrofilik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu	29
2.3.1.2.1. Yüzey Aftif Madde Varlığında Hidrofilik Monomerlerin	
Emülsiyon Polimerizasyonu	29
2.3.1.2.2. Yüzey Aktif Madde Yokluğunda Hidrofilik Monomerlerin	
Emülsiyon Polimerizasyonu	31
2.3.2. Emülsiyon Kopolimerizasyonu	32
2.3.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Katkı Maddelerinin Davranışı....	32
2.3.2.1.1. Başlatıcılar	33
2.3.2.1.2. Koruyucu Kolloidler.....	34
2.3.2.1.3. Organik Çözücüler ve Plastikleştiriciler.....	34
2.3.2.1.4. Oksijen.....	35
2.3.3. Susuz Emülsiyonlar.....	36
2.4. Gözenekli Polimerler	37
2.4.1. Gözenekli Polimer Üretim Yöntemleri	37

2.4.1.1.	Çözücü Dökme	38
2.4.1.2.	Partikül Uzaklaştırma	38
2.4.1.3.	Gaz Köpürtme	38
2.4.1.4.	Faz Ayrımı.....	39
2.4.1.5.	Eriyik Bazlı Teknolojiler.....	39
2.4.1.6.	Fiber Bağlama	39
2.4.1.7.	Dondurarak Kurutma.....	40
2.4.1.8.	Emülsiyon Kalıplama	40
2.5.	Emülsiyon Kalıplama Yöntemi ve Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsions, HIPE)	40
2.5.1.	HIPE Kararlılığı	42
2.5.2.	HIPE'lerin Polimerleştirilmesi	43
2.5.3.	PoliHIPE Morfolojisi	46
2.5.4.	PoliHIPE'lerin Mekanik Özellikleri.....	48
2.5.5.	PoliHIPE'lerin Uygulama Alanları	49
3.	MATERYAL VE METOD.....	53
3.1.	Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	53
3.2.	Karakterizasyon.....	53
3.2.1.	Morfolojik Özellikler	53
3.2.2.	Isıl Özellikler.....	54
3.2.3.	Mekanik Özellikler.....	55
3.2.4.	Fonksiyonlandırma Derecesi	55
3.2.5.	Poli(Glisidil Metakrilat-ko-Butandiol Dimetakrilat) (Poli (GMA-ko-BDDMA)) PoliHIPE Monolitlerinin Hazırlanması	55
3.2.6.	Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE Kompozitlerinin Hazırlanması.....	56
3.2.7.	Poli(GMA-ko-BDDMA) ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE Mikrokürelerinin Hazırlanması.....	58
3.2.8.	PoliHIPE'lerin Fonksiyonlandırılması	59
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
4.1.	Poli(GMA-ko-BDDMA) PoliHIPE Monolitlerinin ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	61
4.1.1.	Morfolojik Özellikler	61
4.1.1.1.	Emülgatör Miktarının Etkisi.....	63
4.1.1.2.	Sürekli Faz Bileşiminin Etkisi.....	65
4.1.1.3.	İç Faz Hacminin Etkisi	66
4.1.1.4.	Pullulan Oranının Etkisi	70
4.1.2.	Mekanik Özellikler.....	74
4.1.3.	Isıl Özellikler.....	76
4.2.	Poli(GMA-ko-BDDMA) ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE Mikrokürelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	82
4.2.1.	Morfolojik Özellikler	82
4.2.1.1.	Birincil Emülsiyonun Sisteme Ekleniş Biçiminin Etkisi	83
4.2.1.2.	Karıştırma Hızının Etkisi	84
4.2.1.3.	Stabilizatör Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi.....	85
4.2.1.4.	HIPE Bileşimindeki Pullulan Miktarının Mikroküre Oluşumuna Etkisi	92
4.2.2.	Isıl Özellikler.....	97

4.3. Monolit ve Mikroküre Formundaki Poli(GMA-ko-BDDMA) ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE'lerinin Fonksiyonlandırılması	109
5. SONUÇ	111
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	127

KISALTMALAR

AIBN: 2,2'-Azobisizobütironitril
ATAL: 2-Aminotiyazol
BDDMA: Bütandiol Dimetakrilat
BET: Brunauer-Emmet-Teller
BJH: Barrett-Joyner-Halenda
CaPO₄: Kalsiyum fosfat
CMC: Kritik Misel Konsantrasyonu (Critical Micel Concentration)
DCPD: Disiklopentadien
DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Diferential Scanning Calorimeter)
DMF: N,N'-Dimetilformamid
DTG: Diferansiyel Termal Gravimetri
DVB: Divinilbenzen
EDA: Etilendiamin
EGDMA: Etilen Glikol Dimetakrilat
GMA: Glisidil Metakrilat
HEC: Hidroksi Etil Selüloz (Hydroxy Ethyl Cellulose)
HPC: Hidroksi Propil Selüloz (Hydroxy Propyl Cellulose)
HIPE: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)
HLB: Hidrofil Lipofil Dengesi (Hydrophilic Lipophilic Balance)
KPS: Potasyum persülfat
LIPE: Düşük İç Fazlı Emülsiyon (Low Internal Phase Emulsion, LIPE)
MIPE: Orta İç Fazlı Emülsiyon (Medium Internal Phase Emulsion)
MQA: Metilsilsesquioxane
NBE: Norbornen
o/w: Su-içinde-yağ (oil-in-water, o/w) emülsiyonu
PCL: Polikaprolakton
PFDA: Propilen Fumarat Diakrilat
PFDMA: Propilen Fumarat Dimetakrilat
Pluronic L121: Poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol)
PoliHIPE: Poli (Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) (Poli(High Internal Phase Emulsion))
PoliMIPE: Poli (Orta İç Fazlı Emülsiyon) (Poli(Medium Internal Phase Emulsion))
PPF: Poli (propilen fumarat)
ROMP: Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu
S: Stiren
SSQ: Silsesquioxane
TGA: Termo Gravimetrik Analiz
w/o: Yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) emülsiyonu
VBC: 4-Vinil Benzen Klorür
VQS: Vinilsilsesquioxane
YAM: Yüzey Aktif Madde

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Polimerizasyon yöntemlerinin karakteristiği.....	26
Çizelge 2.2: Hidrofobik ve hidrofilik monomerler için emülsiyon polimerizasyonu parametreleri.	27
Çizelge 2.3: Radikal polimerizasyon başlatıcıları.	34
Çizelge 2.4: Film oluşum mekanizmaları.	35
Çizelge 3.1: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılan örnek HIPE bileşimi.	56
Çizelge 3.2: Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan örnek HIPE bileşimi.	57
Çizelge 3.3: Poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete.	59
Çizelge 4.1: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE ve poliHIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve ortalama gözenek hacmi.	70
Çizelge 4.2: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monoliti ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu, ortalama gözenek hacmi ve ortalama hücre boyutu.	72
Çizelge 4.3: Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE monoliti ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin mekanik özellikleri.	74
Çizelge 4.4: Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin TGA ile belirlenen ısıl özellikleri.	78
Çizelge 4.5: Süspansiyon ortamında ağırlıkça %0.2, %0.6 ve %1.0 oranında HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu.	92
Çizelge 4.6: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozit mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu.	94
Çizelge 4.7: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin ısıl özellikleri.	102
Çizelge 4.8: Fonksiyonlandırılan poliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin elementel analiz sonuçları.	110

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: (a) Su içinde yağ (o/w); (b) yağ içinde su (w/o) emülsiyonları.....	6
Şekil 2.2: Emülsiyon sistemlerindeki sürekli faz ve dispers faz.	6
Şekil 2.3: YAM molekülünün genel görüntüsü.	12
Şekil 2.4: Damlacıkların yüzeyde rastgele dağılması.....	14
Şekil 2.5: Damlacıkların karesel mozaikleme düzeni.	14
Şekil 2.6: Damlacıkların hegzagonal dizilim düzeni.	14
Şekil 2.7: Dört köşeli dizilimden hegzagonal dizilime geçiş.	15
Şekil 2.8: Birim hücreler.....	15
Şekil 2.9: Çok tabakalı kapalı paketlenme.	16
Şekil 2.10: Normal kübik dolgulama düzeni.	17
Şekil 2.11: Tetraidekahedral (TKDH) dolgulama düzeni.....	18
Şekil 2.12: Romboidal dodekahedron (RDH) dolgulama düzeni.....	18
Şekil 2.13: (a) Çiftli bal peteği hücresi ve (b) paketlenmesi.	19
Şekil 2.14: Emülsiyonlarda görülen kararsızlaşma sorunları.....	20
Şekil 2.15: Polimerizasyon çözeltisi ve lateksler için viskozite-konsantrasyon ilişkisi.	26
Şekil 2.16: Hidrofobik monomerler için emülsiyon polimerizasyon mekanizması. .	29
Şekil 2.17: Monomer dönüşümü ile yüzey gerilimi (γ), partikül sayısı (N_p) ve polimerizasyon hızı (R_p) arasındaki ilişki.	30
Şekil 2.18: PoliHIPE'lerde (a) açık [97] (b) kapalı [98] hücre morfolojisi.....	47
Şekil 2.19: İdeal poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü [97].	47
Şekil 3.1: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılan monomerler ile emülgatörün kimyasal yapısı.....	56
Şekil 3.2: (a) Pullulan, (b) HEC, (c) HPC'nin kimyasal yapısı.	57
Şekil 3.3: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin ve poli(GMA-ko BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan reaksiyon sistemi.....	58
Şekil 3.4: Poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan reaksiyon sistemi.....	59
Şekil 3.5: Fonksiyonlandırma reaksiyonlarında kullanılan amin bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	60
Şekil 4.1: Toplam monomer hacmine göre (a) %25, (b) %30, (c) %35 ve (d) %40 oranında emülgatör kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Skala: 100 μ m).	64
Şekil 4.2: Toplam monomer bileşimine göre hacimce (a) 80/20 ve (b) 90/10 oranında GMA/BDDMA ile hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Skala: 100 μ m).	66
Şekil 4.3: Toplam emülsiyon hacmine göre (a) %50, (b) %60, (c) %70 iç faz kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE monolitlerinin ve (d) %75 (e) %80 iç faz kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)	

poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 200 µm; Sağ sütun skalası 20 µm).	69
Şekil 4.4: Optimum koşullar ile hazırlanan (a) poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monoliti ve toplam monomer miktarına göre ağırlıkça (b) %1, (c) %3 ve (d) %5 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin SEM görüntüsü.	73
Şekil 4.5: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin basma kuvveti altındaki deformasyonları.	76
Şekil 4.6: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin TGA ve DTG termogramları.	79
Şekil 4.7: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin DSC termogramları.	81
Şekil 4.8: Süspansiyon sisteminin farklı hızlarda karıştırılması ile hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin POM görüntüsü: (a) 200 rpm, (b) 300 rpm, (c) 400 rpm, (d) 500 rpm karıştırma hızı.	85
Şekil 4.9: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin POM görüntüsü.	87
Şekil 4.10: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).	87
Şekil 4.11: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin POM görüntüsü.	89
Şekil 4.12: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).	90
Şekil 4.13: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak farklı oranlarda HEC veya pullulan kullanılarak elde edilen mikrokürelerin partikül boyut dağılımları.	91
Şekil 4.14: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak üretilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü: HIPE bileşiminde toplam sürekli faz miktarına göre ağırlıkça (a)%0, (b)%1, (c)%3 ve (d)%5 oranında pullulan içeren kompozit mikroküreler (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).	95
Şekil 4.15: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü: HIPE bileşiminde toplam sürekli faz miktarına göre ağırlıkça (a)%0, (b)%1, (c)%3 ve (d)%5 oranında pullulan içeren kompozit mikroküreler (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).	96

Şekil 4.16: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları.....	100
Şekil 4.17: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları.....	104
Şekil 4.18: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin DSC termogramları.	107
Şekil 4.19: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak pullulan kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin DSC termogramları.....	108

BİYOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI, YÜKSEK GÖZENEKLİ POLİHIPE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Emülsiyon kalıplama yöntemi yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE) kullanılarak yüksek gözenekli ve açık hücresel yapıya sahip polimerlerin hazırlanmasında kullanılan basit ve etkili bir yöntemdir. HIPE'ler büyük hacimlerde iç faz veya dispers faz içeren konsantre sistemler olarak tanımlanır. Bir HIPE'de iç faz hacmi (ϕ), genellikle toplam emülsiyon hacminin 0.74'ünden daha fazladır ve bu değer 0.99'a kadar çıkarılabilir. HIPE'lerin sürekli fazının veya her iki fazın birden polimerizasyonu ise "poliHIPE" olarak adlandırılan polimerlerin oluşmasını sağlar. PoliHIPE'ler eşsiz özellikleri nedeniyle membran filtrasyonunda, iyon değişimi reçinelerinde, organik sentezler için ultra gözenekli destek malzemelerinin sentezinde, kromatografik destek malzemelerinde ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Ancak gözenekli yapının bir sonucu olarak ortaya çıkan yetersiz mekanik dayanımları gerçek endüstriyel uygulamalarını kısıtlamaktadır.

Bu tez çalışması ile emülsiyon kalıplama yöntemi kullanılarak mekanik dayanımı geliştirilmiş, gözenekli ve fonksiyonlu polimer kompozitleri hazırlanmıştır. Bu amaçla, mekanik özelliklerin geliştirilmesi için klasik takviyelendirici katkı maddelerinin yerine suda çözünebilen, biyouyumlu bir polisakkarit (pullulan) kullanılmıştır. Araştırmalar monolit ve mikroküre formunda poliHIPE'lerin hazırlanmasını kapsayan iki farklı aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada glisidil metakrilat/1,3-bütandiol dimetakrilat (GMA/BDDMA) ve GMA/BDDMA/pullulan HIPE'lerinin sürekli fazının çapraz bağlanması ile poliHIPE monolitleri elde edilmiştir. İkinci aşamada GMA/BDDMA ve GMA/BDDMA/pullulan HIPE damlalarının ikincil bir süspansiyon ortamında dağıtılarak polimerleştirilmesi ile poliHIPE mikroküreleri elde edilmiştir. Elde edilen poliHIPE'lerin morfolojik, mekanik ve ısı özellikleri hazırlama koşullarına bağlı olarak karakterize edilmiştir. Ardından enzim immobilizasyonu ve protein saflaştırılması gibi biyolojik uygulamalardaki kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla reaktif amin bileşikleri kullanılarak post-fonksiyonlandırma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: emülsiyon kalıplama, poliHIPE, pullulan, monolit, mikroküre, mekanik özellikler

PREPARATION OF HIGHLY POROUS, CROSS-LINKED POLYHIPE COMPOSITES FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS

SUMMARY

Emulsion templating is a simple and effective route for the preparation of macroporous and open-cellular polymers through high internal phase emulsions (HIPEs). HIPEs are defined as concentrated emulsion systems consisting of a high ratio of internal or dispersed phase. The volume fraction (ϕ) of the internal phase of a HIPE is usually greater than 0.74 and can reach levels of 0.99. Polymerization of the continuous phase or both phases of HIPEs leads the formation of polymers so-called "polyHIPEs". Because of their unique properties, polyHIPEs have been developed for several applications including filter membranes, ion exchange resins, ultraporous polymer supports in organic synthesis, chromatographic support materials, and tissue engineering applications. However, the real industrial applications have been restricted as a result of poor mechanical strength arising from the porous structure.

With this thesis porous functional polymer composites having prepared mechanical strength have been prepared by using emulsion templating method. With this aim, in order to improve the mechanical properties a water soluble and biocompatible polysaccharide (pullulan) have been used instead of classical reinforcements. The research has been made in two different stages consisting of the preparation of polyHIPEs in the form of monoliths and microspheres. At the first stage, polyHIPE monoliths have been obtained by polymerizing the continuous phase of glycidyl methacrylate/1,3-butanediol dimethacrylate (GMA/BDDMA) and GMA/BDDMA/pullulan HIPEs. At the second stage polyHIPE microspheres have been obtained by the polymerization of dispersed GMA/BDDMA and GMA/BDDMA/pullulan HIPE droplets in a secondary suspension medium. The morphological, mechanical and thermal properties of the resulting polyHIPEs have been characterised depending on the preparation conditions. Afterwards, in order to determine the usage of polyHIPEs in biological applications such as enzyme immobilization and protein purification, post-functionalisation reactions have been carried out by using reactive amine compounds.

Keywords: emulsion templating, polyHIPE, pullulan, monolith, microsphere, mechanical properties

1. GİRİŞ

Emülsiyon kalıplama yöntemi yüksek gözenekli ve açık hücreli yapıya sahip polimerlerin hazırlanmasında kullanılan en etkili yöntemlerden birisi olarak bilinmektedir. Bu yöntem ile hazırlanan polimerlerin morfolojileri tamamen kontrol edilebilir. Bununla birlikte, emülsiyon kalıplama yöntemi yüksek gözeneklilik ve çapraz-bağlanma oranına sahip, düşük yoğunluklu ve birbirine bağlı gözeneklerden meydana gelen polimerlerin elde edilmesini de mümkün kılar [1]. Son yıllarda, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere gözenekli polimerlerin üretilmesi konusunda yapılan araştırmalar Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion, HIPE) kalıpları kullanılarak elde edilen ve poliHIPE olarak adlandırılan malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. HIPE büyük hacim oranlarında iç faz içerir. Bir HIPE’de iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74’ünü oluşturur. HIPE’lerin sürekli fazının polimerizasyonu ve ardından dispers fazın uzaklaştırılması ile monolitik yapıya sahip ve yüksek gözenekli polimerler (poliHIPE’ler) elde edilir [1-3].

PoliHIPE’ler fiziksel özellikleri ve bu özelliklerine ek olarak karmaşık prosesler ve yüksek maliyetler içermeyen sentez yöntemleri nedeniyle çok geniş bir yelpazede kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bu kapsamda bugüne kadar yapılan çalışmalar ile farklı monomer bileşimleri kullanılarak poliHIPE sentezi, poliHIPE’lerin fonksiyonlandırılması ve morfolojik özelliklerinin varyasyonu araştırılmıştır. Her ne kadar bu araştırmaların sonuçları poliHIPE’lerin iyon değişimi, adsorpsiyon, katalizör destek malzemelerinin hazırlanması, membran filtrasyonu, enzim immobilizasyonu, proteinlerin saflaştırılması ve hatta doku mühendisliği uygulamaları için implant malzemelerin hazırlanması, vb. alanlarda [4-8] etkin ve verimli olarak kullanılabilmesini gösterse de gerçek uygulamaları mekanik özelliklerinin zayıf olması nedeniyle sınırlıdır. PoliHIPE’ler açık hücreli yapıları nedeniyle oldukça kırılabilir malzemelerdir ve darbe dayanımları çok düşüktür [9-11].

Endüstriyel uygulamalarda düşük yoğunluklu, geniş gözenekli malzemelerin kullanımı tercih edilirken, biyolojik uygulamalarda hem düşük yoğunluklu, geniş gözenekli malzemelerin hem de toksik olmayan ve biyolojik sistemlerle uyumlu

malzemelerin kullanımı tercih edilir. PoliHIPE'lerin üstün morfolojik özellikleri bu amaç için uygunsa da mekanik özelliklerinin yetersizliği nedeniyle biyolojik uygulamalarda ve diğer endüstriyel uygulamalarda etkin olarak kullanılmaları mümkün değildir. Bu nedenle de iyileştirilmiş mekanik özelliklere sahip poliHIPE'lerin üretilmesi bu malzemelerin gerçek anlamda endüstriyel alanda kullanılmaları açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar hem farklı fonksiyonallığa sahip hem de yüksek mekanik dayanım gösteren poliHIPE'lerin üretilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında emülsiyon kalıplama yöntemi kullanılarak özellikle enzim immobilizasyonu ve protein saflaştırılması gibi biyolojik uygulamalarda kullanılmak üzere, mekanik dayanımı yüksek, çapraz bağlı ve yüksek gözenekli fonksiyonlu polimer kompozitlerinin hazırlanması hedeflenmiştir. Belirlenen bu hedef doğrultusunda, mekanik özelliklerin geliştirilmesi için takviyelendirici katkı maddelerinin yerine suda çözünebilir bir polisakkarit olan pullulan kullanılmıştır. Pullulan toksik özellik göstermeyen, çevreyle uyumlu, suda çözünebilir biyo-indirgen bir polimerdir. Ayrıca pullulan şeffaf, renksiz, kokusuz, yağlara karşı dayanıklı ve küçük termal ve mekanik etkilerden etkilenmeyen filmler oluşturmak için kullanılır. Pullulan katkılı filmler aynı zamanda oksijen bariyeri olarak da görev yapar. Metanol, aseton ve etanol gibi solventlerde çözünmeyen pullulan suda çözünerek viskoz ve berrak bir çözelti oluşturur. Ayrıca polimer matrislerine pullulan katılması ile özellikle elastik modülünün önemli oranlarda iyileştirildiği de literatürde mevcut olan pek çok çalışma ile ispatlanmıştır [12]. Tüm bu sayılan mükemmel özellikleri nedeniyle pullulan, özellikle biyomedikal uygulamalarda ve gıda ambalaj malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13].

Bu tez çalışmasında mekanik özelliklerin geliştirilmesinin yanı sıra bir diğer amaç fonksiyonlu polimerlerin hazırlanması olduğundan, yapısındaki epoksi grubunun yarattığı reaktivite nedeni ile kolaylıkla fonksiyonlandırılabilen bir monomer olan glisidil metakrilat (GMA) ve çapraz bağlı bir yapı elde etmek amacıyla da komonomer olarak 1,3-bütandiol dimetakrilat (BDDMA) kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar monolit ve mikroküre formunda poliHIPE'lerin hazırlanmasını kapsayan iki farklı aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk

aşamada GMA ve BDDMA esaslı sürekli faz içerisinde deiyonize sudan oluşan iç fazın dağıtılması ile GMA/BDDMA HIPE'leri ve aynı bileşimdeki sürekli faz içerisinde, su içerisinde pullulan çözülerek hazırlanan iç fazın dağıtılması ile GMA/BDDMA/pullulan HIPE'leri oluşturulmuştur. Ardından GMA/BDDMA ve GMA/BDDMA/pullulan esaslı HIPE'lerin uygun koşullar altında çapraz bağlanması ile sırasıyla poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitleri ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitleri elde edilmiştir. İkinci aşamada ise GMA/BDDMA ve GMA/BDDMA/pullulan esaslı HIPE'lerin ikincil bir süspansiyon ortamında damlalar halinde polimerleştirilmesi ile poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikroküreleri elde edilmiştir.

Tez çalışmasının her iki aşamasında da hazırlanan poliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin morfolojik özelliklerinin hazırlama koşullarına bağlı olarak değişimi araştırılmıştır. Ayrıca mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla emülsiyon bileşimine pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin mekanik dayanımının pullulan miktarına bağlı olarak değişimi de karakterize edilmiştir. Tüm bunlara ek olarak elde edilen poliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin ısı özellikleri de ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

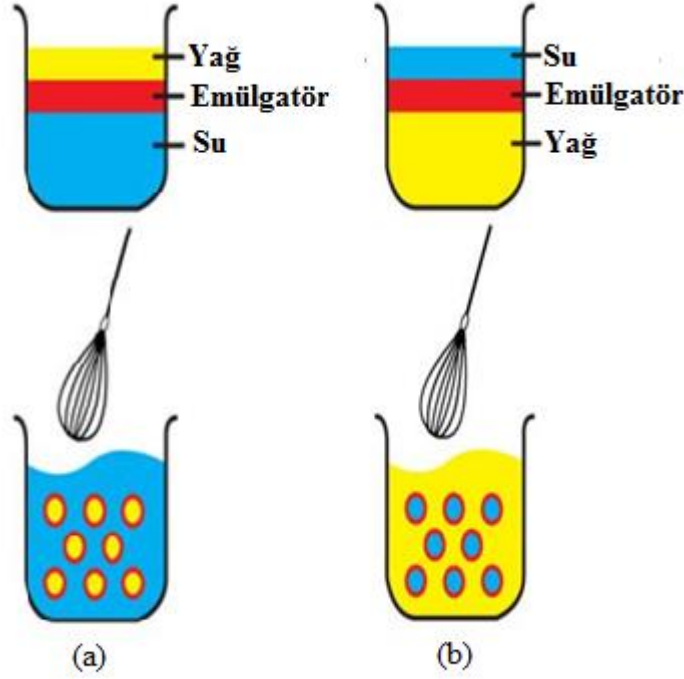
Tez çalışması kapsamında elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin uygulama özelliklerini saptamak amacıyla, hazırlanan malzemelerden seçilen temsili örnekler amin bileşikleri ile epoksi grupları üzerinden reaksiyona sokularak hem monolit hem de mikroküre formunda, yüksek gözenekli ve amin fonksiyonlu polimerler elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Emülsiyonlar

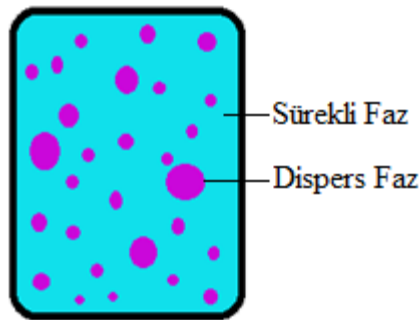
Genel anlamda “sıvı içerisinde sıvı” karışımları ile alakalı bütün alanlar, emülsiyonlar kapsamındadır. Ancak emülsiyonlar özel olarak incelendiğinde, basit sistemler olmadığı anlaşılır. Birbiri ile karışmayan iki sıvının birbirine temas ettiği her durumda; birinin diğeri içerisinde karışmaya/dağılmaya yönelmesi ve mekanik bir etki (karıştırma, çalkalama) söz konusu olduğu sürece de bu karışımın devam etmesi mümkündür. Durgun bir halde bekletildiğinde ise bu iki sıvı, belli bir süre sonunda saf şekilde iki ayrı katmana ayrılır. Bu süre sistemin hangi amaçla kullanıldığına bağlı olarak birkaç saniyeden birkaç yıla kadar değişkenlik gösterebilir. Örneğin; gıda emülsiyonları ambalajlarında uzun süre kararlı kalması gereken emülsiyonlardır. Bunun yanında sıvı – sıvı ekstraksiyon prosesi içeren bir durumda, karışımın devam etmekte olan proses içinde birkaç saniye fazladan kararlı kalması sıkıntıya yol açabilmektir. Bir sıvının bir başka sıvı içerisindeki karışımı; bu karışımın kabul edilebilir bir süre boyunca yeterli kararlılıkta kalmaması durumunda, emülsiyon olarak adlandırılmaz [3].

Emülsiyonlar genel olarak birbiri ile karışmayan iki sıvıdan (su veya yağ) birisinin diğeri içerisinde mikroskopik veya kolloidal boyuttaki damlalar halinde dağıtılması ile elde edilen opak ve heterojen sistemler olarak tanımlanır [14]. Emülsiyonları sınıflandırmada kullanılan uygun yöntemlerden bir tanesi damlalar halinde dağıtılan fazın türüne göre sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmada emülsiyonlar, yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) ve su-içinde-yağ (oil-in-water, o/w) emülsiyonları olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: (a) Su içinde yağ (o/w); (b) yağ içinde su (w/o) emülsiyonları.

Burada “su” ve “yağ” terimleri tanımlanırken genel olarak; neredeyse her türlü yüksek polarlıktaki hidrofilik sıvılar “su” grubuna girmekte iken hidrofobik, polar olmayan sıvılar ise “yağlar” olarak düşünülmektedir [3]. Bir emülsiyon sisteminde ortamda damlalar halinde dağıtılan faz “süresiz faz”, “dispers faz” veya “iç faz” olarak ifade edilirken, damlaların içinde dağıldığı faz “sürekli faz” veya “dış faz” olarak adlandırılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Emülsiyon sistemlerindeki sürekli faz ve dispers faz.

Emülsiyonları sınıflandırmada kullanılan ikinci yöntem ise, dağıtılan taneciklerin boyutuna göre yapılan sınıflandırmadır. Emülsiyonlar, dağıtılan taneciğin damla boyutuna göre makroemülsiyonlar, mikroemülsiyonlar ve nanoemülsiyonlar olmak üzere üçe ayrılır. Makroemülsiyonlar, tanecik boyutu 400 nm’den büyük olan

emülsiyonlardır ve genellikle beyaz renktedir. Bu emülsiyonlar mikroskop altında rahatlıkla görülebilir. Mikroemülsiyonlar ise şeffaf renkte ve tanecik boyutu 100 nm'den küçük olan emülsiyonlardır. Nanoemülsiyonlar ise tanecik boyutu 100 nm ile 400 nm arasında değişen ve mavi-beyaz renkte olan emülsiyonlardır. Ayrıca bu emülsiyonlar miniemülsiyonlar olarak da bilinmektedir [15].

Emülsiyon sisteminin performans özellikleri, bileşenlerinin kimyasal özelliklerinden ziyade, fiziksel ve topolojik özelliklerine daha fazla bağlıdır. Bu kapsamda aynı fonksiyonallığa sahip çok sayıda farklı emülsiyon oluşturulabilir; bu emülsiyonların tümü pratik uygulamalar için kullanılabilir. Ancak hepsinde kimyasal bileşimlerde ciddi anlamda farklılıklar mevcuttur. Örneğin, bir emülsiyon katyonik emülgatörler ile yapılabilirken diğerinde anyonik emülgatör kullanılabilen ve her ikisi de aynı amaç için kullanımda, aynı fonksiyonu sağlayabilmektedir. Bütün bu nedenler göz önünde bulundurulduğunda emülsiyonlar için yapılan bir sınıflandırma da iç fazın hacim yüzdelerine ya da *iç faz oranlarına* göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmada emülsiyonlar üçe ayrılır. Hacimce % 30'dan daha düşük iç faza sahip emülsiyonlar birinci kategoriye oluşturur. İç faz hacim oranı %30 ile %70 arasındaki emülsiyonlar ikinci kategoriye girerken, yüzde 74'ten daha fazla iç faz hacine sahip emülsiyonlar ise üçüncü kategoriye oluşturmaktadır. İç fazın hacimsel oranı, emülsiyonun özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İç faz, emülsiyonun toplam hacminin %30'undan daha az bir kısmını oluşturmaya başladığında, dispers faz damlaları birbirini engellemezken, bütün sistemin fiziksel özellikleri sürekli fazın doğal özelliklerine göre şekil alır. İç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin %30'undan daha az olduğunda, damlacıklar daha fazla çarpışmaya başlar ve birbirleriyle daha fazla etkileşime girer. Bu da sistemin tamamının viskozitesinde gözle görülebilir oranda bir artış olmasına neden olur.

Sistemin viskozitesi, iç fazın oranı hacimsel olarak %50-52'ye ulaşana kadar yavaşça artar. Bu, aynı kübik dize içerisindeki sıralanmış küreciklerin hacimsel oranına karşılık gelmektedir. Oranlar bundan da yüksek olduğunda; iç fazdaki bu parçacıklar yakın temas için zorlanmaya başlar ve emülsiyon polidispers olmadıkça, bu yerleşim nispeten yüksek viskozite ve non-Newtonian akış davranışı sergiler.

İç faz hacim oranının yaklaşık %68 olmasıyla birlikte, bir başka dizilim noktasına ulaşılır. Benzer yapıdaki kürecikler, hacmin yaklaşık olarak %68'inde, tetrakaidekahidron dizisi şeklinde geometrik yapı oluşturur. Bu durumdaki

emülsiyonlar, özel emülgatör sistemleri kullanılmadığı sürece genel olarak kesme kuvveti yönünden kararlı değildir. Klasik ve geleneksel emülsiyon sistemlerinin bir çoğu, bu noktada etkinliklerini kaybederek daha büyük dış faza dönüşür.

Sistemin iç faz oranını hacimce %74 olduğu anda, damlacıklar çökelmeye yer bulamayacak kadar yakın ve kalabalık şekilde birbirlerine yaklaşmaya başlar. Eğer sistem %75'den daha fazla iç faz içerirse, damlacıklar çok yakın bir şekilde durur. Bu noktada sistemin mevcut vizkozitesi ani şekilde artar ve non-Newtonian davranış şekli belirginleşir [3].

2.1.1. Düşük İç Fazlı Emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsion, LIPE)

Düşük miktarda su ve yağ gibi iki saf sıvıdan oluşan karışım havasız ortamda disperse edilirse, sıvılardan biri diğerinin içinde küçük damlacıklar halinde dağılır. Ancak bu iki saf sıvı kararlı bir emülsiyon oluşturmaz. Karışım kendi haline bırakılırsa sırasıyla üç durum meydana gelir. İlk durumda, damlacıklar birbirleriyle çarpışmaya daha sonra birleşmeye başlar ve damlacık boyutu giderek artar. İkinci durumda, yağ damlacıkları yükselerek kabın üzerinde birikmeye başlar. Son durumda ise damlacık katmanlarının hepsi tek bir katman halinde birleşir. Karıştırma işleminin bitmesinin ardından, sıvı ortamında dağılmış kürelerden oluşan sistem oldukça fazla ara yüzey alanına sahiptir. Bu ara yüzeyin oluşması için belli miktarda enerji harcanmıştır ve sistem termodinamik açıdan kararsız durumdadır. Sistem için bu durum sırasıyla; ara yüzey alanının azalması, damlacıkların yan yana gelmesi ve bir araya gelmesi şeklinde devam eder. Miktarca seyrek karışımlarda damlacıklar birbirinden uzakta olduklarından çarpışma olasılıkları az olur. Yine de iki damlacık çarpıştığında, ara yüzeyleri "temiz" ise eğer birleşme büyük olasılıkla mükemmel şekilde sağlanır. Buna bağlı olarak damla boyutunda büyüme devam ederken, damlacık sayısında azalma başlar. Bu süreç, damlacık sayısının giderek azalmasıyla ve damlacıklar arası boşlukların giderek fazlaşmasıyla yavaşlar. Bununla birlikte, yağ damlacıkları sudan daha hafif olmalarından ötürü giderek yükselir ve sonunda damlacıklar arası uzaklık iyice azalır. Bütün damlacıklar su-hava ara yüzeyinde birleşir ve son olarak iki temel faz oluşur. Ortama yağ-su ara yüzeyine bağlanarak her bir damlacığı pozitif ve negatif yükler ile yükleyecek iyonize bir madde eklenirse, bu madde damlacıklardaki elektriksel zıt yüklerin karşılaşmalarını

engelleyeceğinden, damlacıkların birleşme/bütünleşme oranlarını düşürür. Damlaların birleşmesi yavaşlar ve bu durumda da iki temel faz oluşur.

Emülsiyon ortamına ara yüzeyler tarafından absorbe edilerek bir “katman” oluşturacak ve damlacıkların birbirleriyle temas etmesini engelleyerek birleşmeyi durduracak bir madde eklenirse, damlacıkların birleşmesi engellendiği için iki temel faz ile sonuçlanma olmaz. Su, yağ damlacıkları arasında sıkışır ve yağ konsantrasyonunun %74.05 ile en yoğun dolgulama dizilimindeki orana yaklaşır. Bütün bu durumlar göz önüne alındığında, düşük iç fazlı emülsiyon elde etmek için iki yöntem olduğu ortaya çıkar. Bu yöntemler, mümkün olan en küçük damlacık boyutunu elde etmek ve birleşmeyi engellemek için emülgatör kullanmak olarak sıralanabilir. Düşük iç fazlı emülsiyonlar çok seyreltiklerse Newtonian davranış gösterir. İç fazın %10 ile %20 arasında olduğu durumlarda ise dilatant davranış sergiler. Düşük iç fazlı emülsiyonlarda reoloji dış fazın akış özellikleri tarafından kontrol edilir. Dış fazın yüzde oranının %20'ye ulaşmasıyla emülsiyon viskozitesi artar ve akış özellikleri non-Newtonian davranış gösterir. Ticari amaçla kullanılan emülsiyonların çoğu su-içinde-yağ tipinde (o/w) düşük iç fazlı emülsiyonlardır [3].

2.1.2. Orta İç Fazlı Emülsiyonlar (Middle Internal Phase Emulsion, MIPE)

Yaklaşık olarak %30 ile %70 oranında iç faza sahip emülsiyonlar orta iç fazlı emülsiyonlar olarak adlandırılır. Orta iç fazlı emülsiyonları daha yüksek viskozitelere sahip, non-Newtonian reolojik davranış gösteren ve genelde uzun sürmesi gereken kararlı yapıya ulaşmakta sıkıntı yaşayan emülsiyonlar olarak tanımlamak mümkündür. Kübik dizilim için dolgulama oranı yaklaşık olarak 0.52'dir ve buna bağlı olarak, eğer iç faz hacim oranı %50 seviyesine ulaşırsa emülsiyon damlacıkları zorlama olmaksızın, kendiliğinden birbirleriyle etkileşime girer. Bunun sonucu olarak akış özellikleri non-Newtonian olur ve formülasyonun görünür viskozitesi yükselir. Bu tip emülsiyonlarda yaşanan en büyük zorluk ise emülsiyonların istenilen süre uzunluğunda kararlılığını koruyamamasıdır. Literatürde bulunan çalışmalar orta iç fazlı emülsiyonları üretmek için kullanılan emülgatörlerin iyonik tipte olduğunu ve temel olarak yük değiştirme mekanizması ile çalıştığını göstermektedir. İyonik tipte emülgatörler kullanıldığında, iç fazın hacim oranı %50 seviyesine ulaşırsa, emülgatörler damlacık yüklerini değiştirdikleri halde, damlacıkların birbirleri ile temas etmeye başlaması kaçınılmaz olur ve temas

durumunda emülgatörlerin birleşmeyi engelleyici özelliği iyi değilse emülsiyon kararlılığı ortadan kalkar.

Bunlara bağlı olarak, kararlı orta iç fazlı emülsiyonlar üretmek için düşük iç fazlı emülsiyonlarda olduğu gibi küçük parçacık boyutu ve iyonik emülsiyonlar ile benzer stabilizasyon mekanizmalarının kullanılması gerekir. Yine de faz oranı %50 dış faz oranı sınırına ulaşırsa ya da bu sınırı aşarsa, damlacıkların bütünleşmesini önlemek amacıyla, damlacıklar etrafında bir “deri” görevi görecektir emülgatörlerin kullanılması gerekir. Film tabakası oluşturarak çalışan emülgatörler iyonik ya da noniyonik olabilir. Orta iç fazlı emülsiyonların hazırlanmasında, özel olarak iç faz hacim oranının %50'ye kadar olduğu durumlarda, küçük parçacık boyutuna olan gereksinim düşük iç fazlı emülsiyonlarda olduğu kadar değildir.

Orta iç fazlı emülsiyonlar viskoz, krem kıvamında formülasyonlar oluşturmak için kullanılır. Mayonez, sıvı salata sosları ve el kremleri bu kategoride yer alır. Orta iç fazlı emülsiyonlar daha etkili şekilde kararlı hale getirilebilirdi, bu emülsiyonların kullanımı daha fazla kabul görmüş olurdu. Nerdeyse 1940'lı yıllardan beri mevcut olan çeşitli ticari emülgatörlerin kullanımına getirilen kısıtlamalar ve mevcut emülgatörlerin iyonik karakterde emülgatörler olması emülsiyon kararlılığında başarılı olmayı zorlaştırmıştır. Ancak son yıllarda çok sayıda sentetik emülgatörün ve özellikle noniyonik tipteki emülgatörlerin üretilmesiyle daha yüksek faz oranlarında kararlı emülsiyonlar üretilir hale gelmiştir.

Orta iç fazlı emülsiyonlar ticari proseslerle üretildiklerinde doğal olarak oluşabileceği gibi ticari proseslerde istenmeyen yan ürün olarak da ortaya çıkabilmektedir. Ham petrol-yağ emülsiyonları, yağ içerisinde su tipindeki orta iç fazlı emülsiyonlardır. Bu emülsiyonlar oldukça viskozdur ve bazı durumlarda pompalanmaları ve çözümleri çok zordur. Su ile karışmayan bu maddeler, çevreye öylece atılamaz ve bu nedenle ayırıcılarda, süzgeçlerde ya da benzeri yapılarda toplanır. Hemen hemen her durumda, bu pelteleşmiş yağlar emülsiyeye olmuş halde önemli miktarda su içerir ve yağlı maddelerin geri kazanılabilmesi adına mevcut su mutlaka uzaklaştırılmalıdır.

Endüstride atık suyun çevreye salınmasından önce temizlenmesi ile ilgili gereklilikler giderek artmaktadır. Atık sular pek çok durumda küçük miktarlarda çözülmemiş yağ benzeri maddeler içerir. Bu maddeler derişik hale getirilerek, atık

suyun doğaya salınımından önce uzaklaştırılmalıdır. Derişik hale getirme işlemleri çökeltme, santrifüj, filtrasyon ya da havayla yüzeyde biriktirme gibi tekniklerle başarılabılır. Atık su içerisindeki yağ benzeri ürünlerin derişik hale getirilmesiyle birlikte bu sistem dış fazlı su ya da yağ olan, orta iç fazlı emülsiyon yapısına kavuşur ve önemli miktarda düzgün bölünmüş katıları içerir. Bu ürünler genelde köpük ya da kir tabakası olarak adlandırılır ve pek çok durumda uzaklaştırılmaları zahmetlidir. Genelde iyi şekilde yanmayı engelleyecek kadar su içerdiklerinden dolayı yakılarak uzaklaştırılmaları da zordur. Yağ ve benzeri ürünlerin ekonomik değerinin olduğu yerlerde bu ürünlerdeki su içeriğinin distilasyon ile uzaklaştırılması daha ekonomiktir [3].

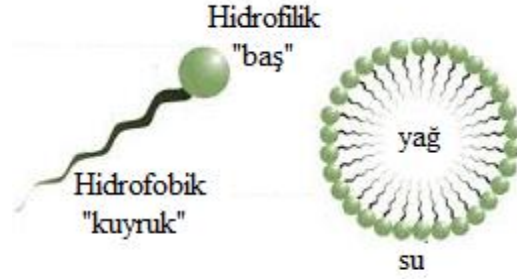
2.1.3. Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE)

1890'lı yıllardan 1920'ye kadar olan dönemde birkaç araştırmacı yüksek iç fazlı emülsiyonların hazırlanabileceğini iddia etti. 1881 yılının başlarında Du Motay vd. [16] kimilerine göre yüksek iç fazlı bir emülsiyon sayılan "jelleştirilmiş" petrol için patent aldı. Aynı şekilde Pickering [17], 98 birim benzenin 2 birim sodyum oleat çözeltisi içerisinde olduğu yüksek iç faz oranına sahip su içerisinde benzen emülsiyonunu oluşturabildiğini belirtti. Bu tip iddialar bilimsel çevrelerde büyük oranda şüphe ile karşılandı. Araştırmacıların yaptığı işlerin tekrarlanması büyük ihtimalle mümkün olmadı ya da tıpkı Du Motay ve Pickering'in çalışmalarında olduğu gibi, çalışmalar tekrarlanabildi ancak oluşan karışımların tam anlamıyla emülsiyon oluşturmadıkları ileri sürüldü. Gerçek anlamda yüksek iç fazlı emülsiyonlar 1950'li yılların sonlarında üretildi ve bu tip emülsiyonların ticari amaçlar için kullanımı günümüzde yaygınlaşmaya başladı. Yüksek iç fazlı emülsiyonlar detaylı olarak Bölüm 2.5'de incelendi.

2.1.4. Yüzey Aktif Maddeler

Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsız sistemlerdir. Kararlı emülsiyonların elde edilebilmesi için uygun emülsiyon yapıcı yüzey aktif maddeler (YAM), yani emülgatörler kullanılmalıdır. YAM'lar, polimerizasyonun başlama ve ilerleme reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Ayrıca, polimerizasyon sonunda diğer katkı maddeleri ile birlikte lateks içinde kalacağından, ürünün özelliklerini bozmamalıdır. YAM'lar yapısında hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımlar

barındıran moleküllerdir (Şekil 2.3). Hidrofilik (suyu seven) baş kısmı ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk kısmı yağ-su arayüzeyinde yönlenir.



Şekil 2.3: YAM molekülünün genel görüntüsü.

YAM'ların emülsiyon polimerizasyonundaki diğer bir görevi de misel oluşumunu sağlamaktır. Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ve su arasındaki temasın azaltılmasına dayanır. Misel genişledikçe içinde molekülün öteleme enerjisi artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişimleri çok moleküllü kümeleşmenin olduğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi daha kararlı kılar [18]. Emülgatörlerin sulu ortamda misel oluşturmak için bulunması gereken konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu (Critical Micel Concentration, CMC) denir. Bu değer altında kararlı bir emülsiyon oluşmazken üstündeki konsantrasyonlarda misel oluşumu artar [19]. YAM'ların misel oluşumunu meydana getirdiği konsantrasyon, bu maddelerin polaritesine ve molekülün polar ve apolar kısımları arasındaki dengeye (hidrofil-lipofil dengesi) (HLB) bağlıdır. HLB değeri emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini karakterize eder [20].

Genel olarak, kararlı bir emülsiyon hazırlamak için uygun emülgatör seçimi aşağıda belirtilen hususlar göz önünde bulundurularak yapılmalıdır [21].

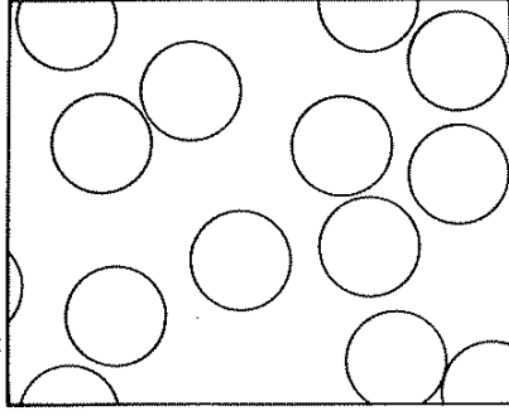
- Emülgatörlerin çözeltideki konsantrasyonunu her bir çözücü-çözünen sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül ya da iyon kümeleri oluşur.
- Emülgatörler sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- Yağ içinde çözünen emülgatörler ile su içinde çözünen emülgatörlerin karışımı, bu emülgatörlerin tek başlarına oluşturacaklarından daha kararlı emülsiyonlar oluşturur.

- Emülgatörler ara yüzeyde kendiliğinden adsorplanarak bir film tabakası oluşturmaktadır.
- Emülgatörler ısıtma, emülsiyonlaştırma, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir.

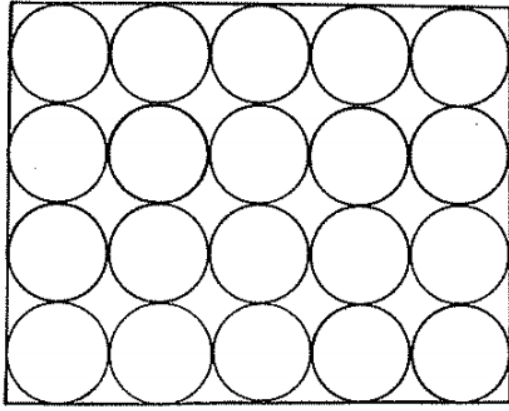
Emülgatör türü ve konsantrasyonu kararlı emülsiyonların elde edilmesi açısından önem taşımakla birlikte, morfolojik özelliklerin belirlenmesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Literatürden bilinmektedir ki emülgatör konsantrasyonundaki artış veya azalmalar gözenekli yapılarda son ürünün açık veya kapalı hücreli yapıya sahip olmasını belirleyen önemli bir faktördür [22].

2.1.5. Emülsiyonlarda Temel Geometri

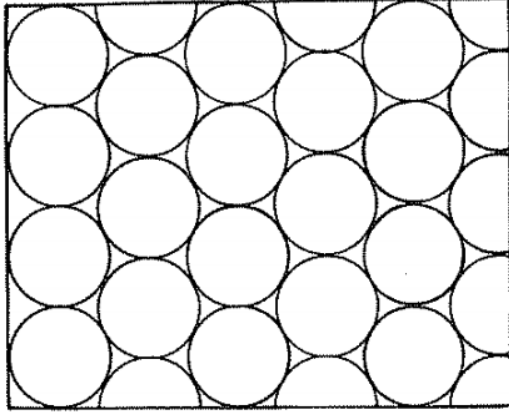
Bir düzlem yalnızca kare, eşkenar üçgen ve eşkenar altıgen olmak üzere üç farklı şekil ile doldurulabilir. Temel olarak küresel, monodispers olmuş damlacıkların, bir düzlem üzerine yerleştikleri ve her bir damlacığın bütünleşmeden durarak oluşturduğu bir katman düşünülürse, damlacıklar ilk olarak Şekil 2.4’de gösterildiği gibi yüzey üzerinde rastgele dağılır. Damlacık sayısının artmasıyla birlikte, Şekil 2.5’de görülen düz bir çizgi karesel mozaikleme düzenine geçilen duruma ulaşılır. Bu şekilde düzlem, toplam hacmin sadece %52.36’sını kaplar. Yüzeye daha fazla damlacığın ulaşmasıyla birlikte, damlacıklar karesel düzenden çıkmaya zorlanır ve sonunda Şekil 2.6’da gösterilen hegzagonal dizilim düzenine geçilir. Bu durumda ise düzlem, toplam hacmin % 60.4599’ünü kaplar. Bu hegzagonal prizma dolgu şeklindedir. Bu noktadan itibaren daha fazla damlacığın gelmesiyle ikinci bir katman oluşmaya başlar. Gerçek durumda sonradan katılan damlacıkların ağırlığı ilk katmanı deforme eder ve kürelerin düzleşmesine neden olur. Bu durum göz önüne alınarak kürelerin şekil değiştirmeyen rijit küreler oldukları varsayılır.



Şekil 2.4: Damlacıkların yüzeyde rastgele dağılması.



Şekil 2.5: Damlacıkların karesel mozaikleme düzeni.

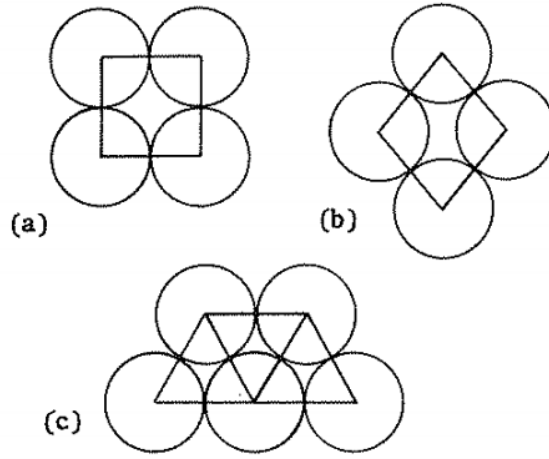


Şekil 2.6: Damlacıkların hekzagonal dizilim düzeni.

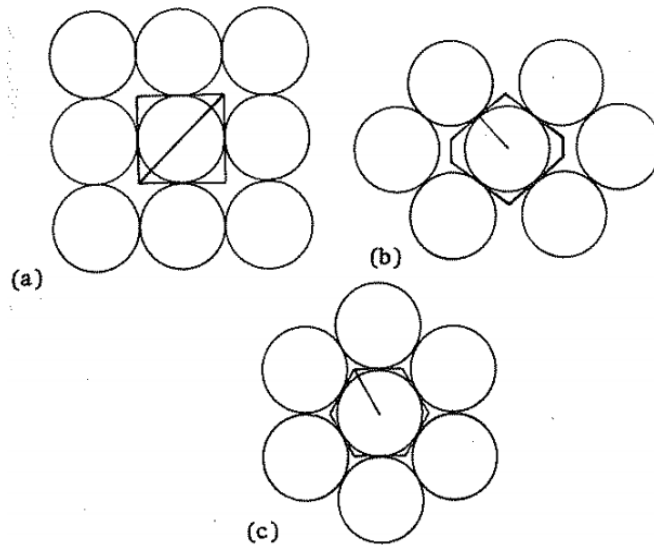
Şekil 2.7(a)'da tasvir edilen karesel dizilimdeki 4 tane damlacığın merkezleri birleştirilerek bir kare oluşturulur. Alternatif olarak Şekil 2.8(a)'da gösterildiği gibi küp içinde oluşturulmuş kare de düşünebilir. Bu yapının şeklinin hekzagonal dizilime dönüşebilmesi için sırasıyla; Şekil 2.7(b)'deki ya da alternatif olarak Şekil 2.8(b)'deki gibi karenin çapraz iki kenarında basılarak baklava şekline dönüştüğü ve

damlacıkların eşkenar olmayan bir altıgen oluşturduğu düşünülür. Damlacıklar düzenli altıgenleri oluşturduğunda ise; Şekil 2.7(c)'de görüldüğü gibi merkezlerinin birleştirilmesiyle eşkenar üçgenler oluşur ya da Şekil 2.8(c)'de görüldüğü gibi merkezdeki damlacığın etrafında eşkenar altıgen çizilebilir. Ayrıca bununla birlikte, bu yöntemde üç mozaikleme düzeni de görülebilir.

Böylece, tek katmanlı dizilim için dönüşüm noktaları %52-60 arasında olur. Eğer oluşumu tamamlamış tabakalar ile ilk katmanda bulunan damlacıkların merkezlerinin üst noktaları sıkışırca dizilimde kayma düzlemleri oluşur ve mozaiklenmiş dizilimin tamamı kayma düzlemine çapraz yönde akar. Geometrik olarak; kare, üçgen ya da altıgen prizmalar üç boyutta dizilim gösterir, ama bu dizilimler damlacık dizilim modeline göre %60'dan daha fazla iç hacmine ulaşamaz.



Şekil 2.7: Dört köşeli dizilimden hegzagonal dizilime geçiş.

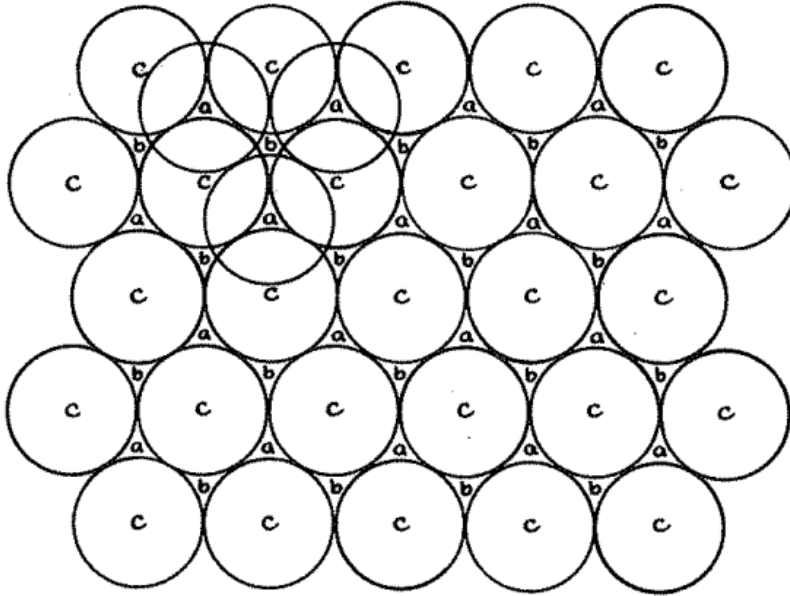


Şekil 2.8: Birim hücreler.

Çok katmanlı tabakalarda bir küre Şekil 2.5’de verilen dizilimi oluşturursa, kendiliğinden boşluklara yerleşmeye başlar ve 4 kürenin de birbirine dokunduğu bir düzene geçer. Bu süreç bütün boşluklar dolana kadar devam eder. Sonuç olarak Romboidal dodekahedron dizilim ortaya çıkar.

Şekil 4’de gösterilen altıgen temelli katman yapısında boşluklar dört yerine, üç tane kürenin arasındadır. Bir kürenin herhangi bir boşluğa yerleşmesi durumunda, bu boşluğa en yakın üç komşu boşluk bloke olur ve buna bağlı olarak herhangi bir katmandaki boşlukların sadece yarısı kullanılır. İlk kürenin yerleşmesiyle birlikte iki eş düzen oluşur ve dizilim ayarlanır.

Şekil 2.9’da verilen ilk katmandaki küreciklerin merkezleri “a”, ikinci katmandaki küreciklerin merkezleri ise “b” olsun. Bu dizilime yerleştirilecek üçüncü katman ya ikinci katmandaki boşluklara (b pozisyonu) ya da ilk katmandaki merkez pozisyonu üzerine (c pozisyonu) yerleşir.

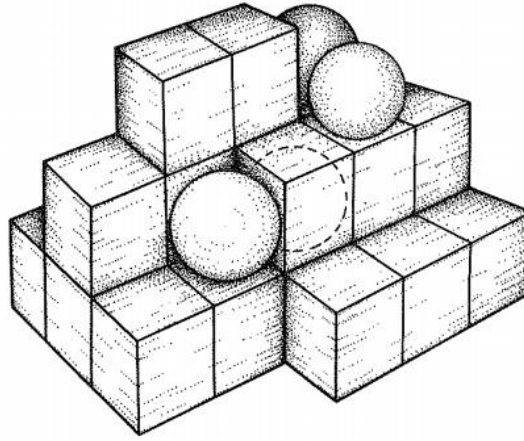


Şekil 2.9: Çok tabakalı kapalı paketlenme.

Üçüncü katman b pozisyonuna yerleştiğinde karesel dizilime benzer bir dizilim elde edilir ve bu da genellikle “kübik benzeri dolgulama” olarak adlandırılır. Üçüncü katman c pozisyonuna yerleştiğinde ise “altıgen benzeri dolgulama” olarak adlandırılan dizilim ortaya çıkar. Kübik diziliminin başlangıcı; karesel dizilim katmanı iken, kübik ve altıgen benzeri dizilimin, altıgen dizilim katmanından ortaya çıkmasına dikkat etmek gerekir. Ayrıca her iki dizilimde de küreciklerin, kapladıkları hacim ve yüzey alanları bakımından eşit olduğuna da dikkat etmek gerekir.

Normal kübik dolgulama, kübik benzeri dolgulama ve altıgen benzeri dolgulamanın yanısıra birde tetrakaidekahedral (TKDH) dizilim vardır. Bu dizilim düzeni direkt olarak karesel ya da altıgensel birinci katman üzerine inşa edilemez. TKDH düzenindeki ikinci katman kürecikleri, Şekil 2.9'daki a ve b pozisyonlarının arasında bir yerleşim gösterir.

Normal kübik dolgulama, kübik benzeri dolgulama ve hegzagonal dolgulama ve TKDH dolgulama düzenin hangi hücre birimlerine sahip oldukları emülsiyon geometrisini anlamada oldukça önemlidir. Normal kübik dolgulama düzenindeki hücre birimi, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi küptür.



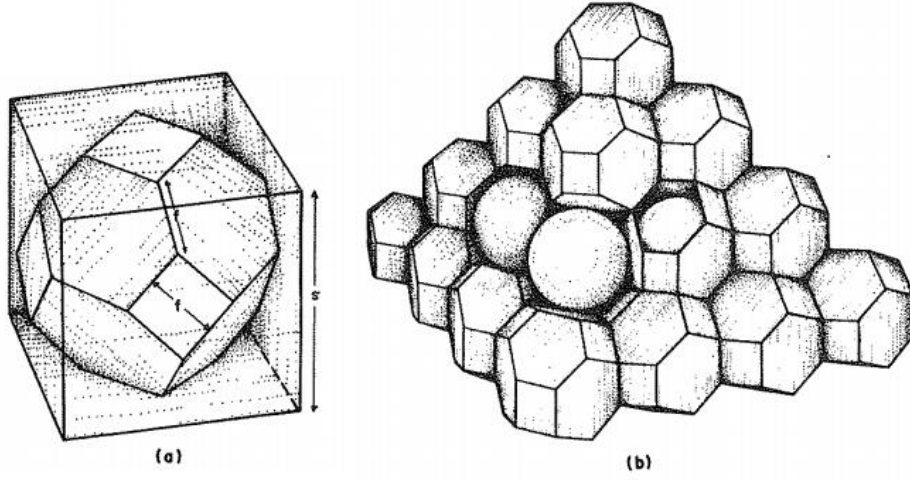
Şekil 2.10: Normal kübik dolgulama düzeni.

Burada ki küpün ve kürenin hacminden yola çıkılırsa, normal kübik dolgulama düzeninde küreciklerin toplam hacmin % 52.36'sını kapladığı bulunur (Eşitlik 2.1).

$$\frac{V_s}{V_c} = \frac{(4/3) \pi (S/2)^3}{S^3} = \frac{\pi}{6} = \% 52.36$$

Eşitlik 2.1

Bu denklemde V_s , küp ve kürenin hacmi; V_c , küreciklerin toplam hacmi; π , pi sayısı ve S , küpün bir kenarıdır. TKDH'nın küp içinde yer aldığı, altı kare yüzey ve sekiz altıgen yüzeyden meydana geldiği dizilim Şekil 2.11(a)'da verildi. Bu dizilimde geometriye katkıda bulunan bütün küpler özdeş olup herbir küpün bir kenarı S uzunluğundadır.



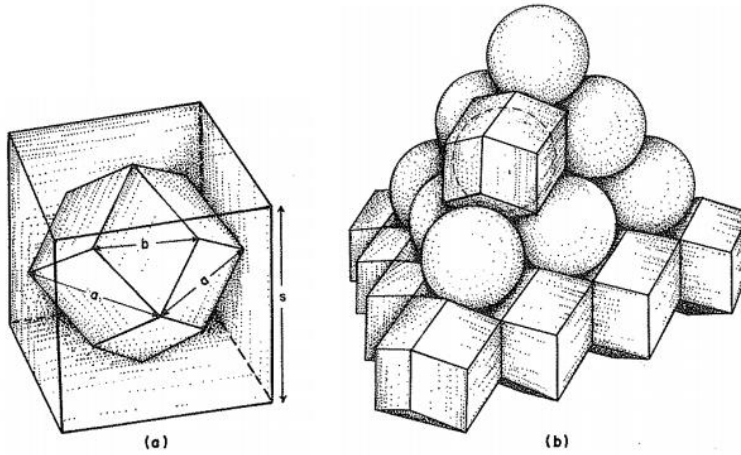
Şekil 2.11: Tetraikadekahedral (TKDH) dolgulama düzeni.

Bunlara bağlı olarak Eşitlik 2.2’de verilen denklem ile yapılan hesaplama göre; TKDH hücre birimindeki küreler tarafından kaplanan hacim toplam hacmin % 68.02’sine karşılık gelir.

$$\frac{V_s}{V_c} = \frac{(\sqrt{3} \pi S^3)/16}{S^3/2} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = \%68.02$$

Eşitlik 2.2

Bu denklemde V_s , hücre birimindeki küreler tarafından kaplanan hacim; V_c , küreciklerin toplam hacmi; π , pi sayısı ve S , küpün bir kenarıdır. Romboidal dodekahedron’un (RDH)’ın, S kenarlı bir küp içinde yer aldığı dizilim Şekil 2.12(a)’da gösterilmiştir. RDH, her bir yüzeyi eşkenar dörtgen olan 12 kenarlı bir şekildir. Eşkenar dörtgenin uzun köşegeni (a), $\sqrt{2}S/2$ ’ye eşitken, kısa köşegeni (b) $S/2$ ’ye eşittir.



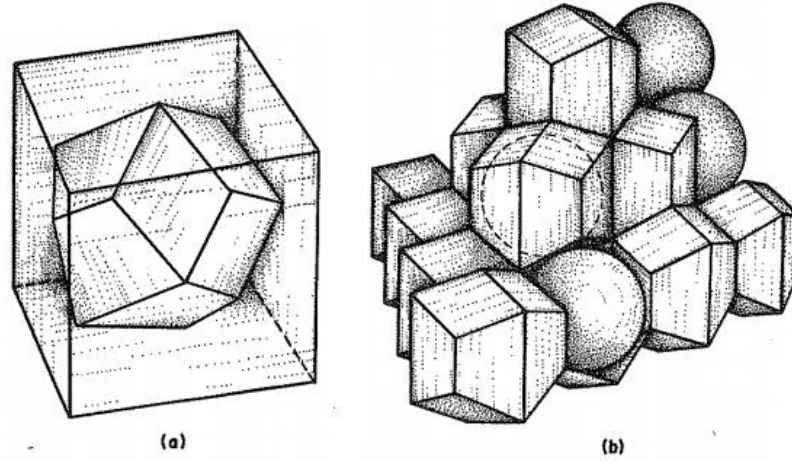
Şekil 2.12: Romboidal dodekahedron (RDH) dolgulama düzeni.

Bunlara bağı olarak Eşitlik 2.3'de verilen denklem ile yapılan hesaplama göre; RDH hücre birimindeki küreler tarafından kaplanan hacim toplam hacmin % 74.048'ne karşılık gelir.

$$\frac{V_s}{V_c} = \frac{(\sqrt{2} \pi S^3)/24}{S^3/4} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = \%74.048$$

Eşitlik 2.3

Bu denklemde V_s , hücre birimindeki küreler tarafından kaplanan hacim; V_c , küreciklerin toplam hacmi; π , pi sayısı ve S , küpün bir kenarıdır. RDH dizilimi iyi incelendiğinde, simetrik bir düzlemde kesilmesi durumunda altıgen kesit alanına sahip olduğu görülür. Bu kesim yapıldıktan sonra parçalar 1. ile 6. karşılıklı gelecek şekilde tekrar bir araya getirilirse çiftli bal peteği hücresi ortaya çıkar (Şekil 2.13).



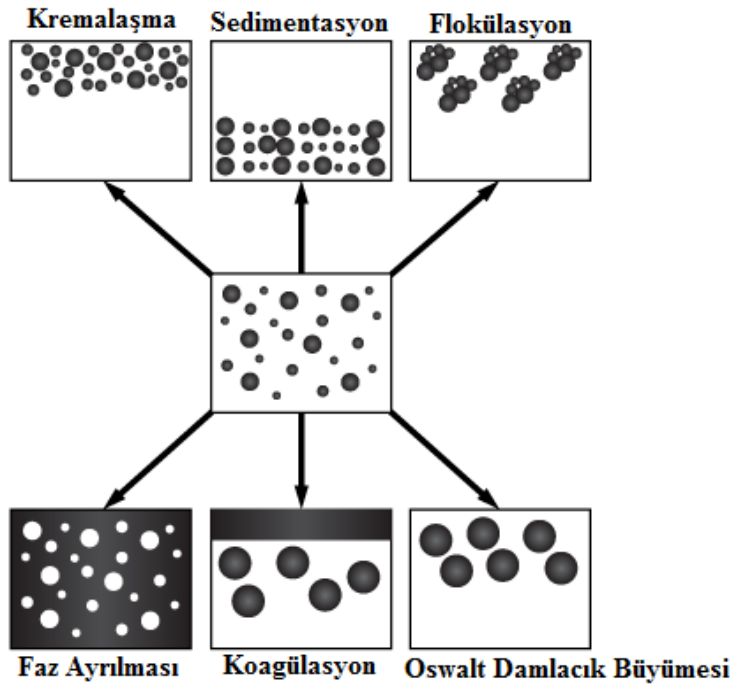
Şekil 2.13: (a) Çiftli bal peteği hücresi ve (b) paketlenmesi.

Emülsiyonlarda, toplam hacmin %52.36'sını kaplayan normal kübik dolgu dizilimi, %60.46'sını kaplayan altıgen prizması dolgu dizilimi, %68.02'sini kaplayan TKDH dolgu dizilimi ve %74.048'ini kaplayan RDH dolgu dizilimleri mevcuttur. Dolgu dizilimlerinin gerçek yoğunluğu ile ilgilenen bazı çalışmalarda, gerçek yoğunluğun küreleri rastgele bir kaba boşaltarak bulunabileceği söylenmektedir. Bu şekilde iki dolgulama tanımlanmıştır; hacmin % 60'ını kaplayan rastgele dağılım dolgulama ve %64'ünü kaplayan rastgele yakın dolgulama. Bu dolgulamaların matematiksel modellemeleri konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Rijit kürelerin viskoz olmayan ortamda askıda kalmaları gibi burada da hacmin %50'sine kadar olan kısmını kaplayana kadar küreler kendiliğinden yavaşça akar. Kürelerin, toplam hacmin %50'si ile %75'ine kadar olan kısmı kapladıkları durumda ise dizilimlerin bir ya da daha fazlasını tahmini olarak oluşturdukları varsayılır. Monodispers rijit küreler ise

toplam hacmin %74.05'inden daha fazlasını kaplayamaz. Emülsiyon ister monodispers ister rijit partiküllerden meydana gelsin klasik durumdan sapma olması beklenir [3].

2.2. Emülsiyon Kararlılığı

Emülsiyon kararlılığı kinetik bir konudur. Kararlı emülsiyonlarda sayı, boyut dağılımı ve kayma gibi parametrelerde deneysel süre içinde fark edilir bir değişiklik olmamaktadır. Zaman ölçeği göreceli bir kavram olduğundan, kararlılığın değişmesi yıllar alabileceği gibi, birkaç saniye içinde de olabilir. Emülsiyon kararsızlığı aynı anda veya ardışık olarak gerçekleşecek bir dizi süreci içerebilmektedir. Emülsiyonlarda kremalaşma (sedimentasyon), flokülasyon, koagülasyon, faz ayrılması ve Oswald damlacık büyümesi olmak üzere beş temel kararsızlaşma sorunu gözlenir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Emülsiyonlarda görülen kararsızlaşma sorunları.

2.2.1. Kremalaşma (Sedimentasyon)

O/W türündeki emülsiyonlarda kremalaşma yağ damlacıklarının yerçekiminin etkisiyle veya santrifüj ile örneğin üst kısmında konsantre bir tabaka oluşturacak şekilde, partikül boyutunda bir değişim olmaksızın hareket etmesidir. Bu tür emülsiyonlarda kremalaşma ilk olarak damlaların konsantrasyon gradientinin

yönlenme doğrultusunda artması ile ilerlese de çoğu kez üst krem tabakası ile alt emülsiyon tabakası sınırında belirgin bir sınırın oluşması ile son bulur. W/O türündeki emülsiyonlarda ise bu olay sedimentasyon olarak adlandırılır. Kremalaşma (sedimentasyon) sadece akışkan emülsiyonlarda görülür ve geri dönüştürülebilir. Eğer o/w emülsiyonlarındaki gibi dispers faz dağıtıcı ortamdan daha az yoğun ise damlacıkların üstte toplanması ile kremalaşma olur. Eğer iç faz dış fazdan daha yoğun ise damlacıklar dibeye çöker. Sistemin enerjisi değişmedikçe emülgatörün çok yüksek konsantrasyonlarında çökme bir dereceye kadar engellenir. Çökme elektrolit veya suyla karışabilir çözücüler eklenerek veya buharlaştırma, dondurma ve şiddetli mekanik baskı ile önlenir. İki durumda da işlem geri dönüşümlüdür ve sallamayla emülsiyon tekrar düzeltilebilir. İç ve dış faz yoğunlukları birbirine eşitse kremalaşma olmaz. İki faz arasındaki yoğunluk farkının ve yağ damlacıklarının büyük olması, dış fazın viskozitesinin düşük olması kremalaşma olayını hızlandırır. Bir emülsiyonun kremalaşmasını etkileyen faktörler, Eşitlik 2.4'de Stokes denkleminde verildiği gibidir:

$$\eta = 2g[(d - d^1) * R^2]/9m \quad \text{Eşitlik 2.4}$$

Bu denklemde η , küresel damlaların düşen viskozitesi; R, küresel damlaların yarıçapı; d, küresel damlaların yoğunluğu; d^1 , ortamın yoğunluğu; m, küresel damlaların ağırlığı ve g ise yerçekimi ivmesidir [14].

2.2.2. Flokülasyon

Kesin bir ayrılmanın olduğu emülsiyonlarda, karşılıklı eş serbest enerji hissedilir şekilde negatif olursa arayüzeydeki kararlılığı sağlayan tabaka kopmaksızın emülsiyon damlalarının bir araya gelmesi olayına flokülasyon denir. Flokülasyon, damlacıklar arasındaki kuvvetlere bağlı olarak zayıf (tersinir) veya oldukça kuvvetli (tersinmez) olabilir. Topaklar yarıçaplarından ötürü bağımsız damlalardan daha hızlı hareket ederler. Bu yüzden, flokülasyon olayı genellikle kremalaşmayı hızlandırır. Ancak konsantre emülsiyonlarda jelimsi ağ yapıların kararlılık sağlayıcı etkilerinden dolayı istisnai bir durum oluşabilir. Küçük ve büyük damlaların farklı kremalaşma hızları onları monodispers sistemlerde olduğundan daha fazla birbirine yaklaştırdığı için polidispersite flokülasyonu hızlandırır [14].

2.2.3. Koagülasyon (bir araya gelme-yığılma)

İki ya da daha fazla emülsiyon damlacığının birleşerek büyük damlacıkları oluşturmasına koalesans denir. Emülsifiye olmuş damlacıklar zamanla üst üste yığılarak daha büyük damlacıkları oluştururlar ve sonuçta emülsiyon tamamen fazlarına ayrışır. Bu olay büyük damlacıkların oluşmasını önlemek için elektriksel bariyerlerin yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Emülsiyonlarda koalesansın önlenmesinde en önemli etken arayüzeyin mekanik dayanıklılığıdır [14].

2.2.4. Faz Ayrılması

Faz ayrılması, iki fazın birbirinden tamamen ayrıldığı, çalkalama veya karıştırma ile tekrar kararlı hale getirilemeyen geri dönüşümsüz bir olaydır. Damlacıkları çevreleyen film tahrip olmuştur ve sistem birleşme eğilimi gösterir. Faz ayrılmasını önlemek için;

- Damlacıklar optimum büyüklükte ve tek tipte olmalı,
- Dağıtıcı ortamın viskozitesi çok yüksek olmamalı,
- Su ve yağ fazları arasındaki hacim oranı uygun olmalıdır [14].

O/W emülsiyonlarında yağ oranının %74'den büyük olması halinde yağ damlaları çoğu kez birleşir ve emülsiyon ayrışır. Emülgatörün kararlı bir emülsiyon oluşturmadığı bu konsantrasyon değeri "kritik nokta" olarak bilinir. Kararlı emülsiyonun oluşması için fazların hacim oranı 50/50 olmalıdır. Bir emülsiyonun depolama kararlılığının belirlenmesinde bulanıklaşma noktası çok önemlidir. Bulanıklaşma noktası, suda çözünebilen bir emülgatörün sulu çözeltisinin bulanık hale geldiği sınır sıcaklıktır. Faz ayrılmasıyla ve kararsızlıkla sonuçlanabilir [14].

2.2.5. Oswald Damlacık Büyümesi

Ostwald damlacık büyümesi, bazı kaynaklarda izotermal distilasyon veya moleküler difüzyon olarak da adlandırılır. Ostwald damlacık büyümesi emülsiyonlardaki dağılmış damlalarla meydana gelir. İki damlanın birbiri ile çarpışması bir büyük bir de küçük damla oluşumu ile sonlanabilir. Bunun sonucu olarak küçük damlalar daha küçük hale gelir ve sürekli ortamda çözünürler. Kelvin denkleminde göre (Eşitlik 2.5) küresel yapılı partiküllerin çözünürlüğü azalan boyutlarıyla orantılı olarak artar.

$$c(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V}{rRT}\right)$$

Eşitlik 2.5

Bu denklemde $c(r)$, yağın sulu fazdaki çözünürlüğü; r , damlacık yarıçapı; $c(\infty)$, sistemin düzlemsel arayüzeydeki çözünürlüğü; γ , iki faz arasındaki yüzeyler arası gerilim; V , yağın molar hacmi; R , ideal gaz sabiti; T , sıcaklıktır [14].

Sonuç olarak daha küçük damlalar içinde bulunan malzeme çözünme ve sulu faz üzerinden difüzyon eğilimindedir. Bir yandan küçük damlalar çözünerek sulu faza difüzyonlanır diğer yandan ise difüzyonlanan damlalar büyük damlalar üzerinde yeniden yoğunlaşır. Bu olay emülsiyon damla büyüklüğünde genel bir artış ile sonuçlanırken beraberinde arayüzey alanı azalır. Bu da damlaların büyümesi için itici bir güç sağlar. Teorik olarak Ostwald damlacık büyümesi bütün damlaların tek bir damla oluşturmak üzere bir araya gelmesiyle sonlanmalıdır. Ancak pratikte proses hızında meydana gelen azalma ortalama damlacık boyutunu artırır. Ostwald damlacık büyümesi ile ilgili teorilerde önemli gelişmeler olmasına rağmen emülsiyon prosesleri ile ilgili deneysel çalışmalar nispeten azdır. Ostwald damlacık büyümesi teorisi oldukça iyi bir temel üzerine kurulmuş da olsa Lifshitz ve Slezov (LS) [23] ve Wagner birbirlerinden bağımsız olarak damlacık büyümesini açıklayan başka bir teori (LSW teorisi) geliştirmişlerdir. LSW teorisine göre (Eşitlik 2.6), dispers fazın partikülleri küreseldir ve bu küresel partiküller birbirlerinden partikül boyutlarından daha fazla bir mesafe ile ayrılmışlardır ve yağın kütle transferi sürekli fazın moleküler difüzyonu ile sınırlıdır. Bu koşullarda Ostwald damlacık büyümesi (ω); D , çözünmüş türlerin sulu fazdaki difüzyon katsayısı; r_c , verilen zamanda (yani büyüme veya küçülme sırasında) sistemin kritik yarıçapı; γ , iki faz arasındaki yüzeyler arası gerilim; V , yağın molar hacmi; R , ideal gaz sabiti; T , sıcaklık olmak üzere aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\omega = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8c(\infty)\gamma VD}{9RT} \quad \text{Eşitlik 2.6}$$

$r > r_c$ olduğunda damlalar küçük damlacıkların bir araya gelmesiyle büyürler. Bu durum kritik yarı çapın (r_c) damlacıkların ortalama yarı çapına (r) yaklaşık olabileceğini göstermektedir. Eşitliğin her iki tarafı düzeltme faktörü $f(\theta)$ ile çarpılırsa LWS teorisinin ana sonucu şu şekilde özetlenebilir.

- Kritik yarı çapın küpü zamanla doğrusal olarak artar.
- Damlacıkların boyut dağılımının zamandan bağımsız olduğu varsayılır [14].

2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Kullanım amacına göre istenilen özellikte polimerler elde etmek için farklı polimerizasyon teknikleri uygulanmaktadır. Polimerizasyon tekniklerinde reaksiyonlar katı, sıvı ve gaz fazında gerçekleştirilebilir.

Polimer emülsiyonları çözücü olmayan bir sıvı ortamda yüksek molekül ağırlıklı katı materyallerin dispersiyonlarıdır. Bunların formülasyonları emülsiyon olarak adlandırılır. Çünkü bu dispersiyonlar bir emülgatörün ve suda çözünen bir başlatıcının varlığında heterojen polimerizasyon yoluyla üretilir. Monomer emülsiyonlarının polimerleştirilmesiyle yüksek molekül ağırlıklı su dispersiyonları elde edilir. Elde edilen bu yüksek molekül ağırlıklı su dispersiyonları mürekkepler, yapışkanlar ve boyalar gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir. Ayrıca polimer dispersiyondan ayrılarak, yığın polimerlerinin kullanıldığı çeşitli uygulama alanlarında da kullanılabilir.

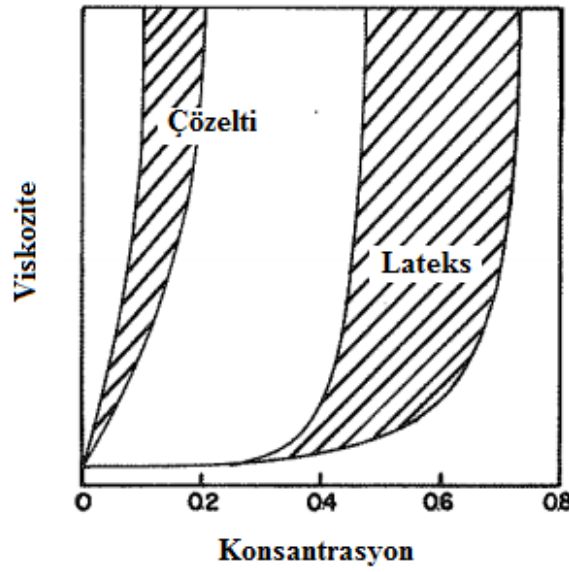
Yüksek molekül ağırlıklı polimerleri üretmek için monomerlerin polimerizasyonu tekniği, yığındaki sıvı monomerlerin polimerizasyonu tekniği ile başladı. Yığın polimerlerinin üretimi için kullanılan ekipmanların tasarımı, katalizör ve modifikasyon araçlarının seçimi bu alanda yapılan teknik çalışmaların başlıcalarıdır. Polimerizasyon sırasında karşılaşılan en ciddi problemler ise reaksiyon sıcaklığının kontrolünün zorluğu ve kontrolü sürdürmek için ısının yeterli miktarda ve hızlı bir şekilde reaktörden uzaklaştırılmasıdır. Yığın polimerizasyonunda karşılaşılan problemlerin çözümü için reaktif olmayan çözücüler ile varlığında polimerizasyonu gerçekleştirmek için çeşitli denemeler yapılmıştır. Bu durum reaksiyonun ve reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının kontrolünü kolaylaştırırken, daha düşük molekül ağırlıklı malzemeler elde edilmesine yol açmış ve reaksiyonunun bitiminde çözücünün uzaklaştırılması problemi ile karşılaşmıştır. Ayrıca, çözücü olarak genellikle yanıcı organik maddeler kullanıldığından beri yangın ve toksik olma problemleriyle karşılaşmıştır. Bu problemi ortadan kaldırmak için atılan bir sonraki adım, çözücü yerine su kullanılması olmuş ve böylece emülsiyon polimerizasyonu prosesi geliştirilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonunda ısının difüzyonu kolay bir şekilde kontrol edilebilir ve polimerizasyon hızı ve polimerizasyon derecesi istenilen sonuçları elde etmek için yönlendirilebilir. Fakat bazen, başlangıçtaki emülsiyonu elde etmek için kullanılan emülgatör daha sonraki adımlarda istenmeyen durumlara

yol açar. Monomer dispersiyonlarını korumak için yeterli çalkalama yapmayla ve emülgatörleri tamamen ortadan kaldırmayla, emülgatörlerin ters etkisini önlemek için yapılan denemeler emülgatörlerin yokluğunda (inorganik ve/veya polimerik YAM'lar varlığında), sürekli bir çalkalama işlemi olmaksızın monomer karışımlarının ikinci bir faz oluşturduğunu göstermiştir. Söz konusu bu proses süspansiyon polimerizasyonu olarak adlandırılır. Süspansiyon polimerizasyonunda üretilen polimer partikülleri belirgin bir şekilde emülsiyon polimerizasyonunda üretilenlerden daha büyüktür. Emülgatörlerin yokluğundan dolayı çalkalama durdurulduğu zaman partiküller hızlı ve kolay bir şekilde sudan ayrılır. Bu proses oluşan polimer partiküllerinin görünümünden dolayı genellikle *boncuk polimerizasyonu* olarak da adlandırılır. Hem emülsiyon polimerizasyonu hem de süspansiyon polimerizasyonu aslında aynı prosesin modifikasyonlarıdır. Bazen de süspansiyon polimerizasyonu üç sınıfa ayrılır. Birincisi kolay bir şekilde gözle görülür ve oldukça büyük damlaların olduğu boncuk polimerizasyonudur. İkincisi 1 μ ile görünürlük çizgisi arasındaki boyutta partiküllerin olduğu süspansiyon polimerizasyonudur. Üçüncüsü ise 1 μ 'dan daha küçük partiküllerin olduğu emülsiyon polimerizasyonudur. Çeşitli polimerizasyon metodlarının özetlendiği Çizelge 2.1 incelendiğinde prosesin uygulanması açısından emülsiyon polimerizasyonu ile süspansiyon polimerizasyonu arasında bariz bir farkın olmadığı görülmektedir. Temelde ise emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları arasında üç önemli fark vardır. Bunlar;

- Emülsiyon polimerizasyonunda yağda çözünen, süspansiyon polimerizasyonunda ise suda çözünen başlatıcılar kullanılır.
- Emülsiyon polimerizasyonu misellerde, süspansiyon polimerizasyonu damlacıklarda devam eder.
- Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan YAM konsantrasyonu CMC'nin üzerinde, süspansiyon polimerizasyonunda ise altındadır.

Çizelge 2.1: Polimerizasyon yöntemlerinin karakteristiği.

Polimerizasyon Yöntemi	Monomer Konsantrasyonu	Sıcaklık Kontrolü	Polimerizasyon Hızı	Çözelti Viskozitesi	Polimerizasyon Derecesi
Yıgın	-	Zor	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Çözelti	Düşük	Kolay	Düşük	Yüksek	Düşük
Emülsiyon	Yüksek	Kolay	Yüksek	Düşük	Yüksek
Süspansiyon	Yüksek	Çok Kolay	Yüksek	Düşük	Yüksek



Şekil 2.15: Polimerizasyon çözeltisi ve lateksler için viskozite-konsantrasyon ilişkisi.

Bazı uygulamalar (kalıplanmış formlar, filmler ve lifler) yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kullanımını gerektirir. Polimerleri lif ve film haline getirme işleminde polimerler, daha sonra uzaklaştırılacak olan bir çözücünde çözülür. Sınırlı sayıdaki suda çözünür polimerler hariç polimerlerin çözünmesi için kullanılan çözücülerin çoğu organikdir ve bu yüzden genellikle tutuşma, toksik özellikler ve bunun gibi problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, Şekil 2.15’de gösterildiği gibi konsantrasyon arttıkça polimer çözeltisinin viskozitesi hızlı bir şekilde arttığı için %10-15 konsantrasyon oranının üzerinde formülasyonlar hazırlamak pratik değildir. Bu nedenle kalın filmler üretmek istenirse su gibi, polimeri çözmeyen bir çözücünde katı malzemeleri dağıtmak gerekir. Katı polimerlerin dispersiyonları yüksek çalkalama eşliğinde dağıtma ortamına bir eriyik enjekte edilmesi ile, katı malzemelerin son derece ince bir şekilde öğütülmesinin ardından bir ortamda dağıtılması ile veya monomer damlalarının emülsiyon ortamında polimerizasyonu ile hazırlanır. Öğütme

ve sıvı dispersiyonu gibi yöntemler son derece zor yöntemlerdir ve ancak büyük miktarlarda enerji kullanılarak uygulanabilirler. Ayrıca, sık sık polimer bozunması ile sonuçlanırlar. Kararlı polimer dispersiyonlarını elde etmenin en iyi yolu emülsiyon polimerizasyon teknikleri ile emülsiyonları elde etmektir. Bu polimerizasyon metodu uygun bir dağılma ortamının seçilmesiyle polimerize olabilen herhangi bir monomer için uygulanabilir. Ancak polimerizasyon mekanizması monomer türüyle yakından ilgilidir. Su en çok kullanılan dağılma ortamı olduğu için monomerleri hidrofilik veya hidrofobik olup olmadığına göre sınıflandırmak uygundur. Çalışmaların çoğu hidrofobik monomerlerin polimerizasyon mekanizması üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak hidrofilik monomerlerin polimerizasyon mekanizmasının çalışması tam olarak geliştirilmemiştir.

Çizelge 2.2’de hidrofilik ve hidrofobik monomerler için emülsiyon polimerizasyon parametreleri verilmiştir. Buradaki farklılıklar monomerlerin suda çözünürlüklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [24].

Çizelge 2.2: Hidrofobik ve hidrofilik monomerler için emülsiyon polimerizasyonu parametreleri.

Parametreler	Hidrofobik Monomer	Hidrofilik Monomer
Başlatıcı Yeri	Misel	Misel ve Su Fazı
Emülgatör Miktarı	Küçük	Büyük
Emülgatör Karışımı	Partikül Yüzeyi	Partikül Yüzeyi ve İçi
Partikül Boyutu	Küçük	Büyük
Partikül Stabilizasyonu	Kolay	Zor
Polimerizasyon Derecesi	Yüksek	Biraz Yüksek
Film Oluşturma Özelliği	Zayıf	İyi
Su Direnci	İyi	Zayıf
Koruyucu Kolloid Kullanımı	Önemsiz	Önemli

2.3.1. Homopolimerizasyon

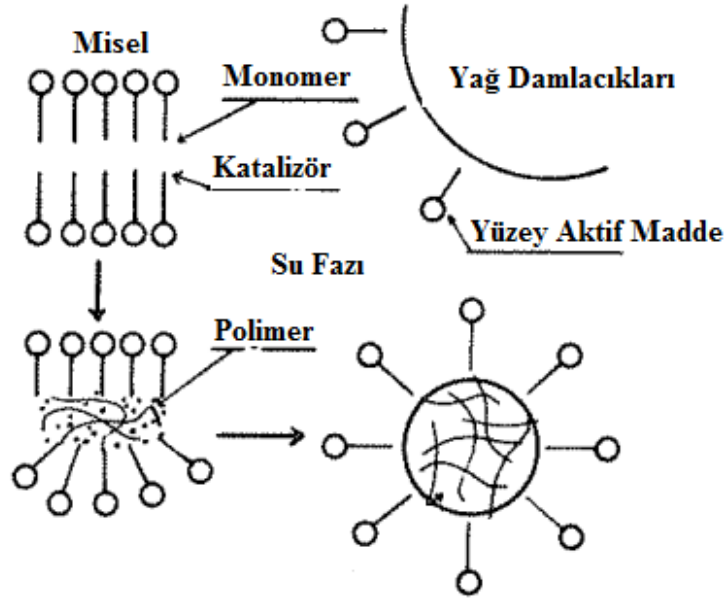
2.3.1.1. Hidrofobik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu

Hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu Harkins’in [25] tanımladığı ve Şekil 2.16’de gösterilen mekanizmaya göre ilerler. Monomerin suyla karıştırılması ve sistemin mekanik olarak karıştırılmasının ardından monomer çok sayıda

damlacığa bölünür. Monomer, yüzey aktif madde misellerinin içine bu damlacıklardan geçer. Suda çözünen başlatıcı ise misellerin içine giren ve polimerizasyonu başlatan başlatıcı radikaller haline dönüşür. Polimerizasyon misellerin içinde ilerler ve yavaş yavaş polimer partikülleri oluşur. Polimerizasyon ilerledikçe yüzey aktif madde miselleri kaybolur ve yüzey aktif maddeler emülsiyon partiküllerinin yüzeyini kaplar. Böylece kararlılık sağlanır.

Bir polimerizasyonun mekanizması hakkında bilgi elde etmek için polimerizasyon hızı, polimerizasyon derecesi, monomer ve başlatıcı konsantrasyon ilişkisinin bilinmesi gerekir. Bununla birlikte heterojen polimerizasyonda (emülsiyon polimerizasyonu) polimerizasyon yeri de çok önemlidir. Burada dikkate alınması gereken temel kavram emülsiyon partiküllerinin içindeki serbest radikallerin konsantrasyonudur. Bu konuda teorik olarak ilk çalışma Smith ve Ewart [26] tarafından 1948 yılında yapılmıştır. Daha sonra 1949 yılında Haward [27] tarafından, 1956 yılında Gerrens [28] tarafından ve 1957 yılında Roe ve Brass [29] tarafından teorik denklemler türetilmiştir. Smith ve Ewart'ın teorik denkleminin genel çözümü 1957 yılında Stockmayer [30] tarafından elde edilmiş ve teori 1965 yılında O'Toole [31] tarafından bir ölçüde değiştirilmiştir. 1968'de Garden, emülsiyon partiküllerinin içindeki serbest radikallerin konsantrasyonuna ilişkin kararsız hal teorisini sunmuş ve bu teoriyi Smith ve Ewart'ın çalışmalarıyla kıyaslamıştır. Garden, yaptığı çalışmalarla polimerizasyon mekanizmasına etki eden (partiküllerin iç viskozitesinin yüksek olması, polimer radikallerinin biyomoleküler reaksiyonlarla sonlandırılması gibi) bazı faktörler bulmuştur [24].

Bu teoriler arasındaki temel görüş farklılıklarını bulmak oldukça zor olduğundan partiküllerdeki serbest radikallerin davranışı dikkate alınarak sadece polimerizasyon derecesi, polimerizasyon hızı ve partikül sayısı partiküllerdeki serbest radikal konsantrasyonu ile ilişkilendirilir [24].



Şekil 2.16: Hidrofobik monomerler için emülsiyon polimerizasyon mekanizması.

2.3.1.2. Hidrofilik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu

Hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyon mekanizması oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklık monomerlerin sudaki kısmi çözünürlüklerinden kaynaklanmaktadır. Bu polimerizasyon hem su fazında hem de yüzey aktif madde misellerinde başlatılabilir. Ayrıca, partiküller ile yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşim son derece zayıftır ve partikül yüzeyinde adsorbe olan yüzey aktif madde miktarı partikül kararlılığını sağlamak için yeterli değildir. Bu nedenle hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunu yüzey aktif madde varlığında ve yüzey aktif madde yokluğunda incelemek gereklidir.

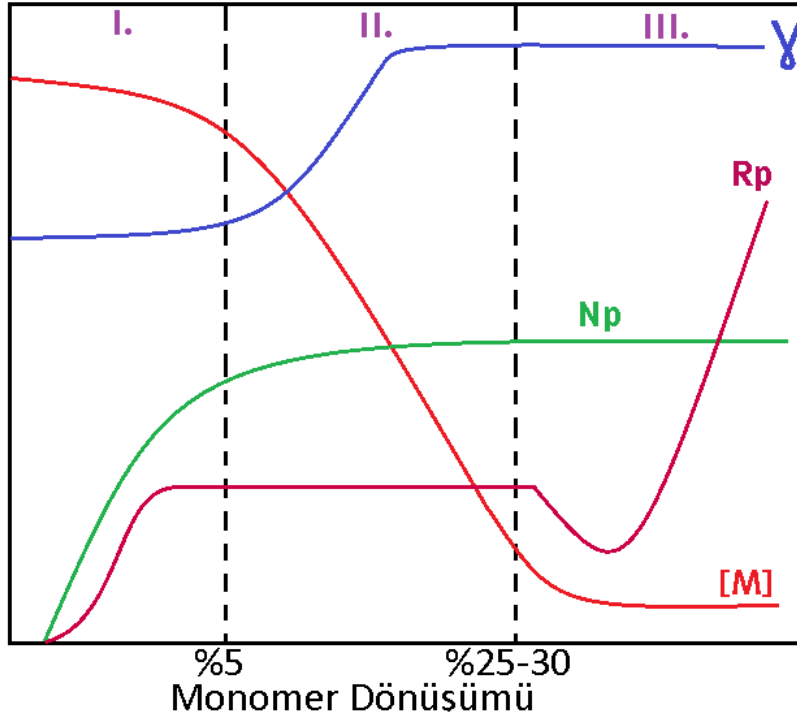
2.3.1.2.1. Yüzey Aktif Madde Varlığında Hidrofilik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunun ilk kalitatif tanımı ve çeşitli kantitatif değerlendirmeler ile genel çerçevesi ilk kez Harkins tarafından oluşturulmuştur. Harkins'e göre emülsiyon polimerizasyon süreci üç aralığa bölünmüştür (Şekil 2.17). I. aralıkta, zamanla hem partikül sayısı hem de reaksiyon hızı artar. Bu aralık misellerin yok olması ile sonlanır. II. aralıkta partikül sayısı sabit kalır ve monomer damlacıkları polimer partiküllerinin şişme doygunluğuna ulaşmak için gerekli olan monomer ile büyümesinin sağlar ve çoğalmayı destekler. Bu adımda polimerizasyon hızı sabit kalır. III. aralığın kesin olarak başlangıcı monomer damlacıklarının

kaybolmasıdır. Bu aşamada polimer partiküllerinin içindeki monomer konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak polimerizasyon hızı düşer. Partikül sayısı ise sabit kalır. III.aralıkta polimerizasyon hızı monomer/polimer doğasına ve partikül boyutuna bağlı olarak artan-azalan-artan bir değişim gösterir. Polimerizasyon hızında görülen bu artışın nedeni, viskozitenin artmasına bağlı olarak ortaya çıkan Tromsdorff-Jel Etkisidir [32]. Polimerizasyon hızı ve yüzey aktif madde konsantrasyonu ile ilgili ilk çalışmalar ise Smith-Ewart tarafından yapılmıştır. Smith-Ewart teorisine göre polimerizasyon hızı (R_p) ile yüzey aktif madde konsantrasyonu (S) ve polimerizasyon derecesi (P) arasındaki ilişki Eşitlik 2.7’de verildiği gibidir:

$$R_p \sim S^{3/5}; P \sim S^{3/5}$$

Eşitlik 2.7



Şekil 2.17: Monomer dönüşümü ile yüzey gerilimi (γ), partikül sayısı (N_p) ve polimerizasyon hızı (R_p) arasındaki ilişki.

Ancak, Okamura ve Motoyama [33] hidrofilik monomerlerin polimerizasyon hızının Smith-Ewart teorisinden saptığını bulmuştur. Ayrıca, Okamura ve Motoyama bu sapmanın monomer hidrofilitesine bağlı olabileceğini göstermiştir. Motoyama Mitsuoka [33] hem hidrofilik hem de hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda yüzey aktif maddenin etkisini incelemiştir. İncelemeler sonucunda hidrofilik monomerlerin polimerizasyon hızının kritik misel

konsantrasyonundan (CMC) bağımsız olarak çoğu zaman sabit kaldığını, fakat hidrofobik monomerlerin polimerizasyon hızının CMC’de ani bir şekilde arttığını bulmuştur.

French [24] vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonunu çalışmış ve etilen oksit-propilen oksit blok kopolimerini yüzey aktif madde olarak kullanmıştır. Bu çalışması ile French, partiküllerin sayısının %20 dönüşüm oranının üzerinde sabit kaldığını ve partikül sayısının yüzey aktif madde konsantrasyonu ile üçüncü dereceden orantılı olduğunu bulmuştur ki bu partiküllerin toplam yüzey alanının yüzey aktif madde konsantrasyonu ile orantılı olduğunu göstermiştir.

Gerrens [24] su fazında polimerlerin çöktürülmesi prosesinde, partiküllerin yüzey alanının yüzey aktif madde konsantrasyonu ile ilişkisini incelemiş ve partiküllerin aglomerasyonunun yüzey aktif madde ile önlenebileceğini göstermiştir. Ayrıca kararlı emülsiyon partiküllerinin yüzey aktif madde tarafından korunduğu zaman şekillendirilebileceğini ve sonuç olarak partiküllerin toplam yüzey alanının yüzey aktif madde konsantrasyonu ile orantılı olduğunu ispatlamıştır.

Hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili bir çok öneri bulunmasına rağmen, polimerizasyonun yüzey aktif madde varlığında, hem su fazında hem de misellerde gerçekleştiği ve yüzey aktif maddenin partiküllerin kararlılığını sağlamaya katkı sağladığı bilinen en doğru yaklaşımdır [24].

2.3.1.2.2. Yüzey Aktif Madde Yokluğunda Hidrofilik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu

“Sulu çözeltilerde polimerizasyon” suda çözünebilir bir monomerin, suda çözünebilir bir polimer oluşturmak üzere polimerizasyonu demektir. Suda kısmi olarak çözünebilir ve suda çözünmeyen opak polimer partiküllerinin olduğu hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünür başlatıcı tarafından başlatılan polimer zincirleri belirli bir uzunluğa ulaştığında su ile çöktürülür ve opak partiküller şekillenir. Polimerizasyonun başlarında bu partiküller monomerin bir kısmını adsorplar. Polimerizasyonun başında şekillenen partiküllerin çoğu aniden koagüle olur ve yaklaşık %10 dönüşümde partikül sayısı sabit bir değere düşer [34]. %10’dan fazla dönüşümde ise polimerizasyon partiküller içinde ilerler. Bununla birlikte, sulu çözeltilerdeki polimerizasyon hızı partiküllerin sayısı ile değil toplam

yüzey alanı ile orantılıdır ve polimerizasyon hızı polimer partiküllerinin yüzeyindeki monomer adsorpsiyon hızına bağlıdır.

Hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu hem su fazında hem de misellerin içinde ilerler ve yüzey aktif madde polimerizasyonun başlamasına katkı sağlamaz [24].

2.3.2. Emülsiyon Kopolimerizasyonu

İki veya daha fazla sayıdaki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlanmasına “kopolimerizasyon”, elde edilen ürüne de “kopolimer” denir. Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin genelinde iki farklı monomer kullanılarak üretilmektedir ve dolayısıyla bu polimerler kopolimer yapısındadır. Ancak, zincir reaksiyonları ile ilerleyen polimerizasyonlarda sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir reaksiyonları iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve kopolimer elde edilir. Kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilir. Sert, kırılğan ve düşük darbe dayanımına sahip bir polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratılarak istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir [35].

Çeşitli araştırmacılar, akrilik ester ve vinil klorür , vinil asetat, bütül akrilat [36], izopren ve metil metakrilat [37]'in emülsiyon kopolimerizasyonunda hidrofilik monomerlerin davranışını araştırmış ve polimerlerin yapısının monomerlerin ilave şeklinden çok etkilendiğini bulmuştur.

Araştırmalara göre, monomerlerin reaktivite oranları (r_1/r_2) genel kopolimerizasyonda çok önemli bir faktördür. Ayrıca, kopolimerlerin özellikleri monomer ilave yöntemi ile değişebilir ve homojen bir kopolimer iki monomerin ilavesinin adım adım veya sürekli bir şekilde yapılmasıyla elde edilebilir [24].

2.3.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Katkı Maddelerinin Davranışı

Emülsiyon polimerizasyonunda çeşitli katkı maddeleri kullanılır. Bunlar: yüzey aktif maddeler, başlatıcılar, koruyucu kolloidler, organik çözücüler ve plastikleştiriciler ve oksijen olarak sıralanabilir.

2.3.2.1.1. Başlatıcılar

Başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerizasyon derecesini etkiler. Genel olarak, başlatıcı konsantrasyonunun artması ile polimerizasyon hızı artar ve ortalama molekül ağırlığı düşer.

Emülsiyon polimerizasyonunda genel olarak suda çözünen başlatıcılar kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 2.3'de verilmiştir. Çizelge 2.3'de verilen peroksit ve persülfat başlatıcıları emülsiyon polimerizasyonunda en çok tercih edilenlerdir.

Emülsiyon polimerizasyonunun başlaması için gerekli olan serbest radikal iki yolla oluşur. Bunlardan ilki, başlatıcının termal olarak parçalanmasıdır. Serbest radikal üretimini arttırmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir. İkincisi ise redoks sisteminde serbest radikalın oluşmasıdır. Bu sistemde, persülfat başlatıcılarının kullanılması durumunda monomer büyüyen bir radikal zincirinin sonuna eklenir ve sonra polimer elde edilir. Eğer polimerizasyon birleşme ile sonlanırsa veya orantısız sonlanırsa polimerin sonunda birleşen SO_4^- gruplarının sayısı iki veya birdir. Polimer molekülünün ucunda birleşen grupların sayısı ve çeşidinin belirlenmesi için Palit ve Mandal [38,39] kısmi boyama tekniğini kullanmıştır. Bu teknikte, polimer suyla karışmayan çözücüde çözünür. Bu çözelti suyla karıştırıldığı zaman yağ fazı ve su fazı hemen ayrılır. Eğer suda çözünür katyonik bir boya daha önceden belirlenen bir konsantrasyonda sulu fazda çözünürse boyanın bir kısmı polimerin anyonik SO_4^- son grubu ile katyonik boya arasındaki reaksiyondan dolayı yağ fazında ekstrakte olur. Bu şekilde sulu çözeltide kalan boyanın konsantrasyonundan son grup miktarı belirlenir. Redoks başlatıcıların persülfat ve indirgeme bileşenleri sülfat ve sülfon son grupları oluşturur. Son grupların yapısı, emülsiyon kararlılığı, suya karşı duyarlılığı ve korozifliği üzerinde etkilidir [24].

Çizelge 2.3: Radikal polimerizasyon başlatıcıları.

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	40-60
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	40-70
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	40-70
Azoizobutironitril	(CH ₃) ₂ CNN ₂ CN(CH ₃) ₂	50-70
Kumen hidroperoksit	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOH	50-120
t-Bütül hidroperoksit	(CH ₃) ₃ COOH	60-80

2.3.2.1.2. Koruyucu Kolloidler







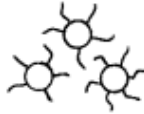
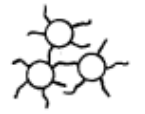




Emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler (genellikle suda çözünür partiküller) emülsiyon partiküllerinin kararlılığını sağlamak amacıyla kullanılır. Son zamanlara kadar organik kökenli koruyucu kolloidlerden arap zamkı, sodyum aljinat, jelatin ve kazein gibi doğal yüksek molekül ağırlıklı bileşikler kullanılıyordu. Fakat şu anda poli(vinil alkol) ve türevleri, poli(akrilik asit), maleik anhidrit kopolimerleri, metilselüloz, hidroksi metilselüloz ve karboksi metilselüloz gibi sentetik veya yarı sentetik polimerler koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır. Bir emülsiyona koruyucu bir kolloid eklendiği zaman sistemin viskozitesinin artmasıyla veya adsorpsiyonla partiküllerin kararlılığı sağlanır. Fakat bu kararlılık yeterli değildir. Koruyucu kolloid genellikle hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılır ve polimerizasyon sırasında aşılır. Aşılma koruyucu kolloide sahip bir emülsiyon polimeri su direnci, film haline getirilebilme özelliği ve film mukavemeti gibi konularda, aşılma koruyucu kolloid içermeyen bir emülsiyon polimerine göre daha üstündür [24].

2.3.2.1.3. Organik Çözücüler ve Plastikleştiriciler

Emülsiyon polimerizasyonunun yığın polimer uygulamaları için; emülsiyondan ayrılabilen bir polimerin oluşumu ve polimerden ayrılmadan çeşitli uygulamalarda kullanılabilen bir emülsiyonun üretimi olmak üzere iki önemli amacı vardır. İkinci durumda film haline getirilebilme özelliği çok önemli bir husustur. Su buharlaşırken emülsiyon partikülleri birbirleri ile güçlü Van der Waals kuvvetleri ile birleşerek koagüle olur. Çizelge 2.4’de gösterildiği gibi film haline getirmek için dört model amaçlanır. Her bir model film haline getirilebilme için uygundur ve polimer

partiküllerinin, polimerin ikinci geçiş noktasından düşük sıcaklıklarda bile film haline getirilebildiğini işaret eder. Ancak, yüksek ikinci geçiş sıcaklığına sahip bir emülsiyon polimerini normal sıcaklıklarda film haline getirmek zordur. Bu yüzden, partiküllerin birleşmesini kolaylaştırmak ve polimerin yumuşama noktasını düşürmek amacıyla emülsiyonlara organik çözücüler veya plastikleştiriciler eklenir. Bu katkıları, emülsiyon polimerizasyonu boyunca eklendiği zaman, zincir transfer reaksiyonlarından ötürü polimerizasyon derecesinde azalmaya meydana gelir. Bu nedenler göz önünde bulundurularak organik çözücüler polimerizasyon tamamlandıktan sonra eklenmelidir [24].

Çizelge 2.4: Film oluşum mekanizmaları.

Mekanizma	Film Oluşumu Modeli		
Polimerlerin Viskoz Akışı			
Kapiler Basınç			
Polimer Segmentleriyle Koagülasyon			
Yüzey Aktif Maddeyle Koagülasyon			

Ksilen, toluen ve alifatik hidrokarbonlar polimerizasyon esnasında eklendiği zaman partiküllerin yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe olurlar. Küçük karbon sayılı alkollerin eklenmesi emülsiyon partiküllerinin kararlılığını artırır. Ayrıca su buharlaşma hızı, uçucu organik çözücülerin veya şişirici ajanların eklenmesi ile artar. Organik çözücülerin veya plastikleştiricilerin eklenmesi ile polimerizasyon hızı ve başlatıcı bozunma hızı da artar [37].

2.3.2.1.4. Oksijen

Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda çözünmüş halde bulunan oksijenin etkisi Morris, Alexander ve Parts [40] tarafından metil akrilatın emülsiyon polimerizasyonu ile incelenmiştir. Yaptıkları inceleme sonucunda bu üç araştırmacı

atmosfer koşullarında polimerleşen bir lateksin kararlılığının azot altında polimerleşen bir lateksinkinden daha iyi olduğunu belirtmiş ve bu yaklaşımlarını monomerik ve polimerik peroksit oluşumuna dayandırmışlardır. Bu teoriye göre başlama adımından sonra peroksitler parçalanır ve oluşan peroksi radikalleri metil akrilatın normal polimerizasyonunu başlatır, hidrofilik peroksit son gruplu poli(metil akrilat)'ı oluşturur. Poli(metil akrilat) hidrofobik olduğu gibi polimerik yüzey aktif ajan olarak da kabul edilir. Bu polimer emülsiyon partikülerinin yüzeyine adsorbe olur ve kararlılığı sağlar. Bu nedenle oksijen altında polimerleştirilen bir lateks azot altında polimerleştirilen bir lateksten daha kararlıdır.

Metil metakrilatın monomerik peroksiti ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonunda ise, sistemde çözünen oksijen yalnızca başlama adımında monomer ile reaksiyona girmez, polimerizasyon sırasında oluşan yeni monomerik peroksit ile de reaksiyona girer. Bu tür bir polimerizasyonda, polimerizasyon yüzey aktif madde miselleri içindeki monomerik peroksitle başlar ve zincir büyümesi için yer açan polimer partikülleri sulu fazda oluşur [24].

2.3.3. Susuz Emülsiyonlar

Sulu emülsiyonlarda suyun polimeri dağıtıcı ortam olarak kullanıldığı emülsiyonlar anlamına gelir. Yüksek ısı iletim katsayısı, ucuz olması, toksik olmaması ve ortam viskozitesini azaltması yönlerinden suyun emülsiyon polimerizasyonunda kullanımı önemli avantajlar sağlar. Fakat çeşitli uygulamalarda direkt olarak kullanılabilen sulu emülsiyon; düşük su buharlaşma hızı, kalan yüzey aktif maddeden dolayı azalmış su direnci, azalmış düşük sıcaklık kararlılığı ve su absorpsiyonu gibi bazı olumsuz özelliklere sahiptir. Bu olumsuzlukları gidermek için organik bir çözücünün dağılma ortamı olarak kullanıldığı susuz emülsiyonlar geliştirilmiştir. Polimer çözünmediğinden dolayı susuz emülsiyon kolay bir şekilde hazırlanır. Fakat emülsiyon partiküllerinin kararlılığını korumak oldukça zordur. Viskozite artışına rağmen yüzey aktif maddenin eklenmesi ve partikül yüzeyine yük girişi susuz emülsiyon partiküllerinin kararlılığını sağlayan bir araç olarak kabul edilir.

Susuz emülsiyonlarda büyük partiküllerin kararlılığı ile ilgili çalışmalar Molau [41] tarafından yapılmıştır. Molau yaptığı çalışmalarda, büyük partiküllerin kararlılığını sağlamanın yüzey aktif maddelerle sulu emülsiyon partiküllerinin kararlılığını

sağlamaya benzer olduğu sonucuna varmıştır. Susuz emülsiyonlar aşağıdaki metodlarla elde edilir:

- Faz ayrımı (emülsiyon kararlılığı aşırı polimer ile sağlanır).
- Zayıf bir çözücüde veya çözücü olmayan bir sıvıda polimerizasyon (emülsiyon kararlılığı aşırı polimerle, yüzey aktif maddeyle, viskozite artışıyla ve yüzey yük girişi ile sağlanır).
- Yeniden dağılma (emülsiyon kararlılığı aşırı polimerle, yüzey aktif maddeyle, viskozite artışıyla ve yüzey yük girişi ile sağlanır) [24].

2.4. Gözenekli Polimerler

Gözenekli polimerler düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı ve atom, iyon ve moleküllerle hem dış yüzeyleri ile hem de malzeme kütlesi boyunca etkileşim göstermeleri nedeni ile çok sayıda uygulamada kullanılırlar [42,43]. Bu polimerler gözenek boyutlarına göre makro- (>50 nm), mezo- (50–2 nm) ve mikro gözenekli (<2 nm) olarak sınıflandırılabilirler. Geniş yüzey alanına sahip polimerler elde edebilmek için yapıdaki gözeneklerin boyutları küçük olmalıdır. Bu malzemelerin yüzey alanlarına en büyük katkı mikro ve ardından mezo gözenekler tarafından yapılmaktadır [44]. Gözenekli polimerlerin kullanım alanı olan bütün uygulamalar için bu malzemeler gelişmiş mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca, gözenekli iskelet yapının fonksiyonlandırılma olanağı olmalıdır. Gözenekli polimerlerin üretimi alanındaki araştırmalar hem farklı fonksiyonalitelere sahip hem de yüksek mekanik dayanım gösteren yeni malzemelerin hazırlanması konusunda yoğunlaşmıştır.

2.4.1. Gözenekli Polimer Üretim Yöntemleri

Gözenekli destek malzemeleri farklı yöntemler kullanılarak üretilir. Seçilen yöntemin üretilen polimerin özelliklerine uygun olması gerekmektedir. Kullanılan üretim yöntemi, gözenekli yapıya sahip destek malzemelerinin üretimini mümkün kılmakla birlikte, üretilen gözenekli polimerin, gözenek boyutu, gözenek dağılımı ve gözenekler arası bağlantı gibi morfolojik özelliklerini de kontrol etmeye uygun olmalıdır.

2.4.1.1. Çözücü Dökme

Çözücü dökme tekniği basit, kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olmasının yanısıra bu teknikte gelişmiş ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması da bu yöntemin avantajları arasındadır. Ayrıca partikül uzaklaştırma yöntemiyle birleştirilerek gözenekli yapıda polimerlerin elde edilebilir olması da yöntemin kullanımını artırmaktadır. Bu teknik bir miktar çözücünün buharlaştırılması temeline dayanır ve genel olarak iki şekilde uygulanır. İlk yöntemde; kalıp, polimer çözeltisine daldırılır ve çözelti çekilene kadar beklenir. Çözücü tamamen buharlaştıktan sonra polimerler elde edilir. Diğer yöntemde ise polimerik çözelti düz bir zemine ya da petri kabına dökülerek kuruması ve çözücünün yapıdan uzaklaşması beklenir [45]. Çözücü dökme tekniğinin temel eksikliklerinden bir tanesi toksik çözücü kalıntılarıdır. Bu yöntemle gözenekli yapıya sahip polimerler elde edilse de meydana gelen ürünün morfolojisinin kontrol edilmesi oldukça güçtür [46].

2.4.1.2. Partikül Uzaklaştırma

Gözenekli polimer üretiminde kullanılan diğer bir yöntem de partikül uzaklaştırmasıdır. Gözenek ve gözenek geçitleri tuz, mum, şeker gibi porojen maddelerin kullanımı ile oluşturulur. Bu yöntemde öncelikle polimer/porojen kompozitleri hazırlanır. Daha sonra kurutulan kompozit yapıdan porojen partikülleri uzaklaştırılır ve gözenekli yapıya sahip destek malzemeleri elde edilir. Partikül uzaklaştırma, uygulanması kolay bir prostestir. Basitçe kalıp geometrisinin değiştirilmesi ile çeşitli şekillerde gözenekli polimerik malzemeler üretilebilir. Gözenek sayısı ve gözenek boyutu kullanılan porojen ile kontrol edilebilir [47] olmasına rağmen kritik değişkenler olan gözenek şekli ve gözenekler arası bağlantı bu yöntem ile kontrol edilemez.

2.4.1.3. Gaz Köpürtme

Gözenekli polimer üretiminde kullanılan bir diğer yöntem de sıvı ya da sıcak polimerler içerisinden gaz habbelerinin geçirilmesidir. Gaz köpürtme yöntemi olarak bilinen bu yöntem organik çözücülere ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaz. Bu teknikte gözenekli polimer üretmek için yüksek basınçlı (süperkritik bölgede), polimer içersinde çözünebilen inert gazlar (N_2 , CO_2) kullanılır [48]. Bu yöntemin esası, proses sırasında gaz habbelerinin büyümesinin ve kararlılığın sağlanması ve ardından soğuma ya da çapraz bağlanma ile istenilen özellikte polimerlerin elde

edilmesidir. Üretilen polimerin porozitesi ve gözenek yapısı polimer içerisinde çözünen gaz miktarına bağlıdır. Çözücüye ihtiyaç duyulmaması, proses sonrası kalıntı riskini elimine etmesi ve düşük proses sıcaklıklarında uygulanması yöntemin sağladığı avantajlardan bazıdır ve bu yöntemle açık hücre morfolojisine sahip polimerler elde etmek mümkündür [49-51].

2.4.1.4. Faz Ayrımı

Faz ayrımı tekniğinde homojen bir polimer çözeltisi sıcaklık değişiminden yararlanılarak, düşük polimer konsantrasyonlu (polimer-yalın-faz) ve yüksek polimer konsantrasyonlu (polimer-zengin-faz) olmak üzere iki faza ayrılır [45]. Faz ayrımı, homojen polimer çözeltisinin termodinamik açıdan kararsız olduğu bir sıcaklıkta gerçekleşir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra polimer-zengin-faz katılarak matrisi oluştururken, polimer-yalın-faz yapı içerisindeki gözenekleri oluşturur. Faz ayrımı sıvı-sıvı faz ayrımı ve katı-sıvı faz ayrımı olmak üzere iki şekilde uygulanabilir [52,53].

2.4.1.5. Eriyik Bazlı Teknolojiler

Gözenekli polimer üretiminde kullanılan eriyik bazlı teknolojiler ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplamadır. Eriyik bazlı teknolojiler ham polimerin sitrik asit bazlı şişirme ajanlarıyla şişirilip daha sonra karıştırılmasına dayanır. Karışım, hazırlandıktan sonra ekstrüzyon veya enjeksiyon vasıtasıyla uygun kalıplar içerisine doldurulur. Proses sırasında su ve karbon dioksit açığa çıkar. Bu durum sitrik asidin bozunmasından kaynaklanır. Açığa çıkan bu bozunma ürünleri polimer matrisi içerisinde gözeneklerin oluşmasını sağlar. Bu yöntemin dezavantajı gözenek dağılımı kontrolünün kontrol edilememesidir [54-56].

2.4.1.6. Fiber Bağlama

Fiber bağlama yöntemiyle polimerler, polimerlerin çeşitli gözenek boyutlarına sahip bir desen şeklinde dokunması yada örülmesiyle elde edilir. Bu yöntem genellikle doku iskelesi üretiminde kullanılır. Bu yöntemin dezavantajı ise porozite ve toksik çözücü kalıntılarının kontrol edilememesidir [57].

2.4.1.7. Dondurarak Kurutma

Dondurarak kurutma yönteminde uygun bir çözücü içerisinde çözülmüş olan polimer çözeltisi dondurulur ve düşük sıcaklıklarda yüksek vakum altında çalışan cihaz içine yerleştirilir. Donmuş olan çözücü süblimleşir ve polimerik yapıdan ayrılır. Hızlı bir şekilde kurutmaya mikro ve makro gözenekli yapılar elde edilir [58,59]. Polimer konsantrasyonu, soğutma sıcaklığı ve soğutma hızı gibi parametreleri değiştirerek gözeneklilik, gözenek boyutu ve mekanik özellikler kontrol edilebilir. Yüksek sıcaklık ve yıkama basamaklarına ihtiyacı olmaması bu tekniğin avantajları arasında yer alırken uzun süre gerektirmesi ve gözenek boyutlarının ayarlanılamaması bu yöntemin dezavantajları olarak görülebilir [60].

2.4.1.8. Emülsiyon Kalıplama

Yukarıda anlatıldığı gibi gözenekli destek malzemeler farklı yöntemler kullanılarak üretilebilir. Ancak bu yöntemler ile gözenekli yapıya sahip destek malzemeler elde edilse de meydana gelen ürünün morfolojik özelliklerinin kontrol edilmesi oldukça güçtür. Son yıllarda yüksek gözenekli destek malzemelerinin üretiminde emülsiyon kalıplama olarak adlandırılan bir yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu yöntem ile istenilen özelliklere sahip, açık hücreli yapı, yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu polimerlerin üretimi mümkün olmaktadır. Emülsiyon kalıplama yönteminin düşük maliyetli, hızlı ve ek prosesler içermeyen basit bir sistem olması, geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan malzemelerin özelliklerinin uygulama alanları dikkate alınarak istenildiği gibi şekillendirilmesi ve rahatlıkla kontrol edilebilmesi, emülsiyon kalıplama yöntemini endüstriyel uygulamalar ve biyoyapılar için neredeyse vazgeçilmez kılmaktadır. Emülsiyon kalıplama yönteminin ayrıntıları Bölüm 2.5’de tartışılmıştır.

2.5. Emülsiyon Kalıplama Yöntemi ve Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsions, HIPE)

Emülsiyonlar, eğer emülsiyonu oluşturan fazlardan birisi veya her ikisi birden monomerik türler içeriyorsa polimer sentezi için ortam olarak kullanılabilir. Emülsiyon kalıplama olarak adlandırılan bu yöntem söz konusu olduğunda, monomerler sürekli faz ile birleştirilir ve iç faz gözenekler için bir kalıp görevi görür [61]. Emülsiyon kalıplama tekniği farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip

yüksek gözenekli, açık hücreli yapı ve düşük yoğunluklu polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan etkili, düşük maliyetli ve hızlı bir yöntemdir. Polimerleşebilen reaktif monomerler ile hazırlanan emülsiyon kalıplarının çapraz bağlanması ile farklı uygulamalarda kullanılmak üzere fonksiyonlu polimerlerin üretimine olanak sağlaması da bu yöntemin uygulanabilirliği açısından büyük bir avantaj yaratmaktadır [62]. Bunun yanı sıra emülsiyon kalıplama yöntemini makro ve mezo gözenekli polimerlerin üretilmesinde kullanılan diğer metotlardan ayıran en önemli özellik, hazırlama koşullarına bağlı olarak gözenek morfolojisinin kontrol edilebilmesi ve hiyerarşik gözenekli, açık hücreli yapı polimerlerin oluşturulabilmesidir.

Emülsiyon kalıplama yönteminde monomerler ile birleştirilen sürekli faz içerisinde iç faz eğer eşit ölçülerde ve en yoğun şekilde istiflenirse, iç fazın hacim oranı yaklaşık olarak %74'e ulaşır, bu sayı limit değerdir ve daha yüksek iç faz oranlarında damlacıkların biçiminin bozulması, farklı boyutlarda damlacıkların oluşmasına yol açar. Söz konusu emülsiyonlar yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsions, HIPEs), olarak adlandırılır [3]. Ancak emülgatörlerin doğru seçimi ve iç fazın sürekli faza sabit karıştırma eşliğinde damlalar halinde eklenmesi sonucunda, iç faz damlacıklarının küresel olmayan istiflenmesi ile hacimce %99'a varan oranlarda iç faza sahip HIPE'ler hazırlanabilir [63,64]. HIPE'ler sürekli bir yağ fazı içerisinde yüksek oranda su fazının (veya su fazı içerisinde yağ fazının) yada süper kritik CO₂ (scCO₂)'nin su fazı içerisinde kontrollü bir şekilde dağıtılması ile elde edilen yağ- içinde-su (water-in-oil, w/o), su- içinde-yağ (oil-in-water, o/w) veya su- içinde-scCO₂ (scCO₂-in-water, c/w) türündeki emülsiyonlardır [65]. HIPE'lerin iç fazının veya her iki fazının birden çapraz bağlanması ile açık hücreli yapı, yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu polimerler elde edilebilir [66,67,1,2].

HIPE'lerin temeli ilk kez 1962 ve 1963 yıllarında Bartl ve Bonin'in [68,69] ve 1973 yılında Lissant'ın [70] su içeren reçine sistemlerinin yağ içinde su (w/o) tipindeki emülsiyonlar ile polimerizasyonu konusundaki çalışmaları ile atılmıştır. HIPE'lerin polimerizasyonu ile hiyerarşik gözenekli ve açık hücreli yapı polimerlerin üretimi ise ilk kez Unilever araştırmacıları Barby ve Haq [1] tarafından gerçekleştirilmiştir.

2.5.1. HIPE Kararlılığı

Emülsiyon kararlılığı kinetik bir konudur. Bu yüzden, HIPE'lerin kararlılığının sağlanmasında emülgatör türü ve konsantrasyonu, monomer(lerin) ve çapraz bağlayıcının türü, sıcaklık, sulu fazdaki elektrolit konsantrasyonu gibi belirli faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

Kararlı HIPE'lerin hazırlanmasında ilk olarak emülgatör seçimi doğru yapılmalıdır. Seçilen emülgatör sistemin en azından bir fazında çözünmeli ve ara yüzeyde kendiliğinden adsorplanarak bir film oluşturmalıdır. Emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini karakterize eden HLB değeri de uygun emülgatörün belirlenmesinde önemli rol oynar. Hidrofobik çözücüler hidrofilik emülgatörlerin kullanımını gerektirirken, hidrofilik çözücüler daha hidrofobik emülgatörlerin kullanımını gerektirir [63].

HIPE kararlılığını seçilen emülgatörün yanı sıra kullanılan yardımcı emülgatörler de önemli ölçüde etkilemektedir. Williams vd. [71] non-iyonik emülgatörlerin yanı sıra farklı yardımcı emülgatörler de kullanarak hazırladıkları stiren ve divinilbenzen esaslı HIPE'lerin kararlılığı üzerine yardımcı emülgatörün etkisini incelemiş ve HIPE kararlılığının yardımcı emülgatörün HLB değeri ile ters orantılı olduğunu bulmuştur.

HIPE sistemlerinin kararlılığının sağlanmasında sıcaklık da önemli bir parametredir. Sıcaklığın artırılması ile sistemin termal enerjisi artar. Bu durum dispers faz damlalarının koalesans hızını artırarak emülsiyon kararlılığının azalmasına neden olur.

W/O türündeki emülsiyonlarda kararlılık genellikle tuz eklenmesi ile sağlanır [72]. Sulu faza tuz katılmasıyla HIPE kararlılığı iki şekilde sağlanabilir; (i) sulu fazın sürekli faz içindeki çözünürlüğünü azaltmak suretiyle Ostwald damlacık büyümesi engellenebilir, (ii) sulu fazın kırılma indisi, yağ fazı doğrultusunda azaltılarak komşu su damlacıkları arasındaki etkileşim kuvvetleri azaltılabilir. Her iki fazın kırılma indisleri birbirine yakın olduğunda ise etkileşim kuvvetleri en aza iner ve böylece kararlılığı yüksek HIPE'ler oluşur [73].

2.5.2. HIPE'lerin Polimerleştirilmesi

Bir HIPE sisteminde fazlardan birisinin (veya her ikisinin) monomerik türler içermesi durumunda HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile polimerik malzemelerin elde edilmesi mümkündür. Bu şekilde elde edilen ilk yüksek gözenekli, düşük yoğunluklu ve monolit yapıdaki polimerler Unilever araştırmacıları Barby ve Haq tarafından stiren ve divinilbenzenbenzenin (S ve DVB) w/o türndeki HIPE kalıpları içinde polimerleştirilmesi ile elde edilmiştir. Barby ve Haq 1985 yılında "poliHIPE" adını vererek bu malzemelerin patentini almıştır [1].

PoliHIPE'ler iyi tanımlanmış morfolojiye sahiptir. Bunun yanı sıra poliHIPE'lerin hücre boyutunu, iç içe geçmiş ağ yapısı içindeki birbirine bağlı boşlukların boyutunu ve gözenekliliklerini kontrol etmek oldukça kolaydır [1,2,12,13,4-11,74]. PoliHIPE'ler yüksek gözeneklilik, açık hücresel yapı, düşük yoğunluk gibi pek çok önemli özelliğe sahip ve hazırlama süreci son derece basit olan malzemelerdir. HIPE'ler kullanım alanına göre uygun bir kalıp içerisinde çapraz-bağlanarak istenilen şekil (monolit, mikroküre, film, nanoçubuk) ve özellikle polimerler elde edilebilir.

Barby ve Haq'ın HIPE polimerlerine poliHIPE adıyla patent almalarının ardından günümüze kadar geçen süre içerisinde pek çok araştırmacı poliHIPE'lerin üretim yöntemleri, özelliklerinin geliştirilmesi ve farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere fonksiyonlandırılması konusunda çalışmalar yapmıştır. Fonksiyonlu poliHIPE'lerin üretiminde HIPE formülasyonunda kullanılabilecek fonksiyonlu monomerlerin sayısı, monomerlerin polar yapısına ve dolayısıyla emülgatör seçiminin güçleşmesine bağlı olarak oldukça sınırlıdır [75]. Bu nedenle poliHIPE hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan klasik monomer ve çapraz-bağlayıcı sistemi S-DVB sistemidir [1,2,76,77]. Ancak son yıllarda poliHIPE'lerin uygulama alanlarının artırılması amacıyla farklı monomer ve çapraz-bağlayıcıların kullanılması ile yeni poliHIPE sistemlerinin üretimi konusunda büyük gelişmeler kaydedilmiştir.

Glisidil metakrilat (GMA) monomeri sahip olduğu epoksi gruplarından dolayı fonksiyonlu poliHIPE hazırlanmasında en çok ilgi gören monomerdur. GMA bir çapraz bağlayıcı varlığında kolaylıkla çapraz bağlar oluşturabilir. GMA esaslı poliHIPE'lerin eldesi ilk kez Krajnc vd. tarafından 2005 yılında GMA ve etilen

glikol dimetakrilat (EGDMA) esaslı HIPE'lerin çapraz bağlanması ile gerçekleştirilmiştir ve elde edilen malzemeler epoksi grupları üzerinden fonksiyonlandırılarak protein ayırma işlemlerinde kullanılmıştır [78]. Ardından 2009 yılında Barbeta vd. GMA-DVB esaslı poliHIPE'leri hazırlamışlardır [75]. 2012 yılında ise Mert vd. tarafından doymamış poliester reçinesi ile GMA kullanılarak poliester-GMA esaslı poliHIPE'lerin üretimi gerçekleştirilmiş ardından hazırlanan poliHIPE'ler uygun ligandlar ile fonksiyonlandırılarak ağır metal giderimindeki etkinlikleri incelenmiştir [79].

Fonksiyonlu poliHIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan hidrofilik monomerlerden bir diğeri ise; 4-vinilbenzen klorür (VBC)'dür. VBC esaslı poliHIPE'lerin üretimi ilk kez 2005 yılında Štefanec ve Krajnc tarafından gerçekleştirilmiştir [80] ve ardından 2009 yılında Kovačič ve Krajnc tarafından [81] 4-vinilbenzen klorür (VBC) esaslı poliHIPE'ler, katı ve çözelti fazındaki organik sentezler için destek malzemeler olarak kullanılmıştır. 2008 yılında ise amin tutucu destek malzemesi olarak kullanılmak üzere; azolakton esaslı poliHIPE'lerin hazırlanması Lucchesi vd. tarafından sürekli ve kesikli sistemlerde gerçekleştirilmiştir [82]. Spesifik olarak elektrokromatografik kapilarite uygulamalarında kullanılmak üzere akrilik esaslı poliHIPE'lerin üretimi ise; 2010 yılında Tunç vd. tarafından gerçekleştirilmiştir [83]. 2012 yılında Sevšek ve Krajnc metakrilik asit esaslı poliHIPE'lerin üretimini gerçekleştirmiş ve ardından çok fonksiyonlu amin bileşikleriyle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarını kullanarak elde edilen polimerleri fonksiyonlandırmıştır [84].

İç içe geçmiş polimer-inorganik ağ yapıları ilk kez 2007 yılında Normatov ve Silverstein tarafından poliHIPE sistemlerine uygulanmıştır. Bu çalışmada 2-etilhegzil akrilat (EHA) ve DVB monomerlerine tetraetilortosilikat (TEOS) katılarak hibrit poliHIPE sistemlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir [85]. Normatov ve Silverstein tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise HIPE sistemleri ile iç içe geçmiş silsesquioxane (SSQ)-organik ağ yapıları polimerlerin üretimi gerçekleştirilmiştir [86]. Bu amaçla EHA monomeri ile çapraz-bağlayıcı olarak metilsilsesquioxane (MQS) veya vinilsilsesquioxane (VQS) kullanılmıştır.

Son yıllarda bio-uyumlu ve bio-bozunur malzemelere artan ilginin bir sonucu olarak bio-bozunur poliHIPE'lerin hazırlanması amacıyla da çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmaların örnek olarak Christenson vd. 2007 yılında yayınladığı fumarat esaslı bio-bozunur poliHIPE'ler [87], Lumelsky'in 2009 yılında yayınladığı

polikaprolakton (PCL) esaslı bio-bozunur poliHIPE'ler [88] gelmektedir. Bu çalışmalar ile toksik özellik göstermeyen, bio-uyumlu ve doku mühendisliği alanında kullanılmak için uygun özelliklere sahip poliHIPE'lerin üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon sistemi içerisinde inorganik partiküllerin stabilizasyonunun güçlüğü inorganik partiküller içeren poliHIPE'lerin üretimini kısıtlamaktadır. Bu sorunun çözümü ise; partiküllerin uygun bileşiklerle kaplanarak su-yağ ara yüzeyinde emülgatör görevi görmesinin sağlanmasıdır. Bu şekilde elde edilen emülsiyonlar Pickering emülsiyonlar olarak adlandırılır [89-93]. Bu yöntem 2007 yılında Menner vd. tarafından modifiye titanyum partikülleri ile HIPE sistemlerinin kararlılığının sağlanması şeklinde uygulanmıştır [89].

Son yıllarda ilgi çeken bir diğer konu ise; magnetik özellik gösteren polimerik destek malzemelerin hazırlanmasıdır. 2011 yılında Vilchez vd. oleik asit ile modifiye edilmiş magnetik nanopartikülleri kullanarak Pickering-HIPE elde etmeyi başarmış ve ardından bu emülsiyonların çapraz-bağlanması ile magnetik alanda cevap veren poliHIPE'ler hazırlamışlardır [11]. Mert vd. ise 2012 yılında yaptığı bir çalışmada magnetik nanopartikülleri humik asit ile modifiye ederek bu partikülleri klasik HIPE sistemlerine katmayı başarmış ve ardından magnetik alanda cevap veren poliHIPE'lerin üretimini gerçekleştirmiştir. Mert vd.'nin yaptığı bu çalışma Pickering emülsiyonlara gerek duyulmadan kararlılığın sağlanması noktasında büyük önem taşımaktadır [79].

Emülsiyon kalıplama gibi düşük maliyetli, hızlı ve ek prosesler içermeyen basit bir sistem ile bu kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan malzemelerin üretimi, dahası bu malzemelerin özelliklerinin uygulama alanları dikkate alınarak istenildiği gibi şekillendirilmesi ve rahatlıkla kontrol edilebilmesi poliHIPE'leri endüstriyel ve bio uygulamalar için neredeyse vazgeçilmez kılmaktadır. Ancak; yapılan bütün bu araştırmalara ve elde edilen sonuçlara rağmen, gerçek anlamda poliHIPE'lerin endüstriyel uygulamalarda yer alması mümkün olamamaktadır. Bunun tek nedeni ise; yüksek gözenekli yapıya bağlı olarak gelişen zayıf mekanik özelliklerdir.

PoliHIPE'lerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar arasında en dikkat çekici olanlar Menner vd. [9], Wu vd. [10] ve Vilchez vd. [11] ile Kovačić vd. [94] tarafından gerçekleştirilenlerdir. PoliHIPE'lerin mekanik özellikleri üç farklı yöntem kullanılarak geliştirilebilir: (i) doğru monomerlerin seçimi, (ii)

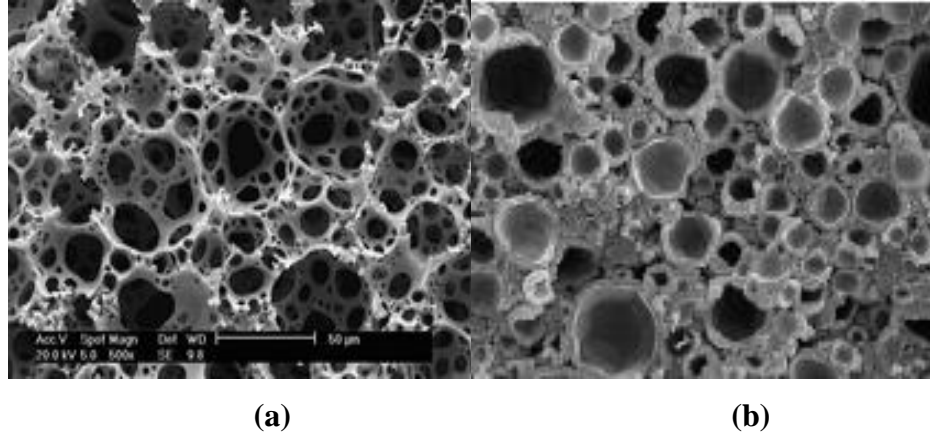
sürekli faza uygun takviye edici malzemelerin katılması, (iii) yoğunluğun arttırılması. Bu yöntemlerden ilk ikisi farklı araştırmalara konu olmuş, ancak oldukça az sayıda olan bu çalışmalardan beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Üçüncü yöntem, yani yoğunluğun arttırılması, pek çok uygulamanın düşük yoğunluklu malzemelerin kullanımını gerektirmesi nedeniyle tercih edilmemektedir. Menner vd., Wu vd. ve Vilchez vd. araştırmalarında genel olarak ikinci yöntemi, yani farklı takviye edici malzemelerin emülsiyon sistemine eklenmesini kullanmışlardır [9-11]. Bu amaçla emülsiyon bileşimine titanyum nanopartikülleri, karbon nanotüpler ve çimento ekleyerek hazırladıkları HIPE'leri çapraz bağlayarak kompozit poliHIPE'ler hazırlamışlardır. Mekanik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla Çira vd. [94] ve Berber vd. [95] ise; emülsiyon bileşimine nanokil partikülleri eklemiş ve elde edilen polyHIPE'lerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Mekanik özelliklerin geliştirilmesinde uygulanan diğer bir yaklaşım ise konsantre emülsiyon sistemlerinin kalıp olarak kullanılmasıdır [10]. Bu kapsamda orta iç fazlı emülsiyon (medium internal phase emulsion, MIPE) olarak adlandırılan ve iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin %30'u ile %70'i aralığında değişen sistemler kalıp olarak kullanılmıştır [94]. Bu yaklaşım ile poliMIPE olarak adlandırılan malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen poliMIPE'lerin poliMIPE'lerin elastiklik modülü ve ezilme dirençleri poliHIPE'lerle kıyaslandığında dikkate değer ölçüde yüksek olsa da malzemelerin gözenekliliğinden taviz verilmesi istenmeyen bir durumdur.

Kovačić vd. ise; klasik fonksiyonlu monomerlerin yerine yapısal halkalı monomerler kullanarak mekanik özellikleri geliştirmeyi tercih etmişlerdir. Bu amaçla halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) ile disiklopentadien (DCPD) esaslı poliHIPE'ler hazırlayarak elde edilen poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir [94].

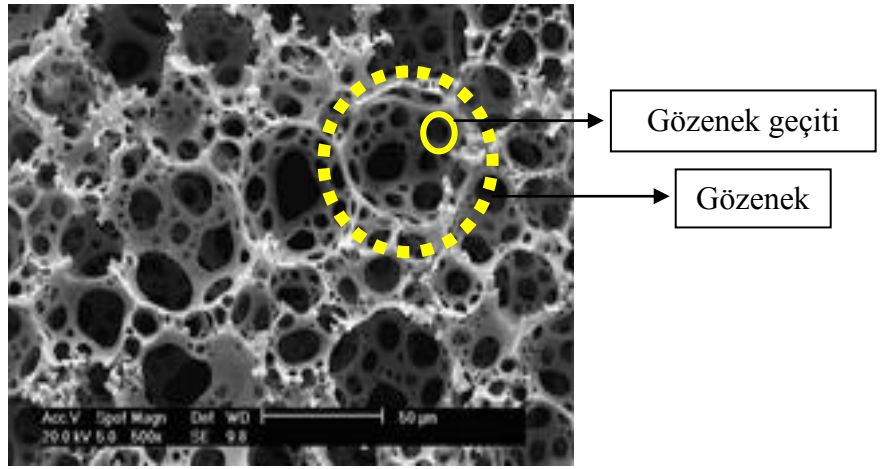
2.5.3. PoliHIPE Morfolojisi

PoliHIPE hazırlama sırasında meydana gelen birçok fizikokimyasal prosesten dolayı, elde edilen malzemelerin morfolojisi oldukça benzersizdir ve bu malzemeler hiyerarşik bir gözenek dağılımına sahiptir. PoliHIPE'ler küresel gözeneklere sahiptir. Artan emülgatör oranı dispers fazın komşu damlacıkları arasındaki film tabakasını inceltir ve gözenekler meydana gelir. Bu geniş gözenekler (1-100 μ) poliHIPE gözenekliliğinin ilk aşamasıdır ve mikrogözenekli yapıyı oluşturur. Bu gözenekler

aynı zamanda boşluk olarak da adlandırılır. PoliHIPE'lerin gözenek yapısı emülgatör türü ve miktarı ile yakından ilişkilidir. Emülgatörün hacim oranı %5'in altında ise kapalı-hücreli, %7'nin üzerinde ise açık-hücreli poliHIPE'ler meydana gelir [Şekil 2.18]. Açık hücreli poliHIPE'lerin oluşması, gözeneklerin birbirleri ile bağlantılı olmasını gerektirir. Bu bağlantılar ise gözenek geçidi olarak adlandırılır [97] [Şekil 2.19].



Şekil 2.18: PoliHIPE'lerde (a) açık [97] (b) kapalı [98] hücre morfolojisi.



Şekil 2.19: İdeal poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü [97].

Literatürde ikincil gözeneklerin oluşum mekanizmasına ilişkin farklı yaklaşımlar mevcuttur. Örneğin; Cameron vd. [61] birbirine bağlı gözenek yapısının sürekli fazın polimerizasyonu sırasında oluştuğunu söylerken, Menner ve Bismarck [98] polimerizasyon sonrasında polimerin yıkama ve kurutma safhasında meydana geldiğini söylemektedir.

PoliHIPE'lerin gözeneklilik dereceleri diğer yöntemlerle hazırlanan gözenekli destek malzemelere kıyasla oldukça fazladır. Ancak gözenek boyutlarının göreceli olarak

daha büyük olmasına bağı olarak daha düşük yüzey alanlarına sahiptirler. Genel olarak klasik bir poliHIPE'nin yüzey alanı yaklaşık olarak $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ civarındadır ve gözenek boyutları 5–100 μm aralığında değişir. Ancak; yüzey alanları monomer karışımına gözenek yapıcı bir çözücü eklenerek, çapraz-bağ oranı artırılarak veya yüksek oranda emülgatör kullanılarak artırılabilir [1].

2.5.4. PoliHIPE'lerin Mekanik Özellikleri

PoliHIPE'ler emülsiyon kalıplama gibi düşük maliyetli, hızlı ve ek prosesler içermeyen basit bir sistem ile üretilebilmektedir. Ayrıca poliHIPE'lerin özelliklerinin uygulama alanları dikkate alınarak istenildiği gibi şekillendirilmesi ve rahatlıkla kontrol edilebilmesi mümkündür. Bunun yanı sıra poliHIPE'lerin üstün morfolojik özellikleri (geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, iç içe geçmiş gözenek yapısı, v.s.) bu malzemeleri endüstriyel ve biyolojik uygulamalar da kullanmak için uygun kılmaktadır. Ancak bu malzemeler mekanik özelliklerinin yetersizliği nedeniyle endüstriyel ve biyolojik uygulamalarda etkin olarak kullanılamamaktadır.

PoliHIPE'lerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla Menner vd. [9], Wu vd. [10] ve Vilchez vd. [11] ve Kovačić vd. [94] tarafından yapılan çalışmalar arasında en dikkat çekici olanlardır. PoliHIPE'lerin mekanik özellikleri üç farklı yöntem kullanılarak geliştirilebilir: (i) doğru monomerlerin seçimi, (ii) sürekli faza uygun takviyelendiricilerin katılması, (iii) yoğunluğun artırılması. Bu yöntemlerden ilk ikisi farklı araştırmalara konu olmuştur. Üçüncü yöntem, yani yoğunluğun artırılması ise pek çok uygulamanın düşük yoğunluklu malzemelerin kullanımını gerektirmesi nedeniyle tercih edilmemektedir. İkinci yöntem, yani takviyelendiricilerin emülsiyon sistemine eklenmesi ise farklı araştırmalara konu olmuştur. Örneğin Menner vd. [9] emülsiyon bileşimine titanyum nanopartikülleri ve karbon nanotüpler eklerken, Wu vd. [10] ise silanlanmış silika nanopartiküllerini takviyelendirici olarak kullanmıştır. Shirshova vd. [99] çimento ekleyerek hazırladıkları HIPE'leri çapraz bağlayarak kompozit yapılı poliHIPE'ler hazırlamıştır. Çira vd. [94] emülsiyon bileşimine nanokil partikülleri ekleyerek stiren (S)-divinilbenzen (DVB) esaslı poliHIPE'ler hazırlamış, Berber vd. [95] ise doymamış poliester (UPR) ve DVB esaslı poliHIPE'ler hazırlamış ve elde edilen poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kovačić vd. [94] ise; halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) ile disiklopentadien (DCPD) esaslı poliHIPE'ler

hazırlayarak elde edilen poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla, klasik fonksiyonlu monomerlerin yerine yapısal halkalı monomerler kullanmışlardır. 2011 yılında yayınlanan bu çalışma ile elde edilen polimerler günümüze kadar hazırlanan benzerleri arasında en yüksek mekanik dayanıma sahip poliHIPE'ler olma özelliğine sahiptir. Mert vd. ise; 2015 yılında halka açılması metataz polimerizasyonu (ROMP) ile disiklopentadien (DCPD) ve norbornen (NBE) esaslı poliHIPE'ler hazırlayarak elde edilen poliHIPE'lerin mekanik ve ısıl özelliklerini incelemişlerdir [100].

Emülsiyon kalıplama tekniği ile üretilen gözenekli polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmede kullanılabilecek bir diğer yaklaşım ise kullanılan emülsiyonun iç faz hacminin azaltılmasıdır. Bu kapsamda Menner vd. [101] ve Wu vd. [10] orta iç fazlı emülsiyon (medium internal phase emulsion, MIPE) olarak adlandırılan ve sürekli faz hacmi toplam emülsiyon hacminin %40 ile %73'ü aralığında değişen emülsiyonları kullanılmıştır. Bu yaklaşımla elde edilen polimerlere poliHIPE'lere benzer olarak poliMIPE'ler denilmektedir. PoliMIPE'ler de poliHIPE'ler gibi yüksek gözenekli ve açık hücreli yapıya sahip polimerlerdir. Morfolojileri poliHIPE morfolojisi ile özdeşdir. Tek farkları ise azalan iç faz hacmine bağlı olarak artan yoğunluklarıdır.

2.5.5. PoliHIPE'lerin Uygulama Alanları

PoliHIPE'ler, kromatografik ayırma işlemleri, iyon değiştirici reçineler, membran filtrasyonu, yığın ve akış prosesleri (tutucu olarak), organik sentez reaksiyonları (destek malzemesi olarak), enzim immobilizasyonu ve hatta doku mühendisliği alanlarında kullanılmak üzere geliştirilmiş olmakla birlikte; bu alanların her birisinde etkin bir şekilde işlev göreceklere de kanıtlanmıştır [4-8,79,80-82,102,].

PoliHIPE üretiminde en yaygın olarak kullanılan klasik monomer ve çapraz-bağlayıcı sistemi S-DVB sistemidir [1,22,63,2]. Ancak son yıllarda poliHIPE'lerin uygulama alanlarının arttırılması amacıyla farklı monomer ve çapraz-bağlayıcıların kullanılması ile yeni poliHIPE sistemlerinin elde edilmesi konusunda büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Bu amaçla klorometilstiren, stiren ve DVB karışımları ile birlikte porojen bir çözücü (klorobenzen) varlığında polimerleştirilerek 223 m²/g yüzey alanına sahip poliHIPE'ler elde edilmiştir [63]. Başka bir çalışmada ise 5.7 µm gibi oldukça geniş gözenek boyutuna sahip poliHIPE'ler glisidil metakrilat (GMA) ve etilendimetakrilat (EDMA) karışımlarından hazırlanmıştır [103]. Epoksi

fonksiyonlularına sahip poli(GMA-ko-EDMA) poliHIPE'lerinin epoksi grupları ile dietilenamin ile reaksiyona sokularak protein ayırma işlemleri için anyon değiştirici monolitler üretilmiştir [104]. Ayrıca yüzey alanı neredeyse 400 m²/g olan poliHIPE'ler de %80-%20 aralığında değişen oranlarda GMA – DVB karışımları kullanılarak hazırlanmıştır.

Fonksiyonlu poliHIPE'lerin üretiminde kullanılan hidrofilik monomerler arasında önemli bir yere sahip olan bir diğer monomer ise; 4-vinilbenzen klorür (VBC)'dür. VBC esaslı poliHIPE'lerin üretimi ilk kez Štefanec ve Kraјnc [80] tarafından gerçekleştirilmiştir ve ardından Kovačić ve Kraјnc [81] tarafından VBC esaslı poliHIPE'ler organik sentez uygulamaları için monolitik kolonlar olarak kullanılmıştır. Sürekli ve kesikli sistemlerde amin tutucu destek malzemesi olarak kullanılmak üzere azolakton esaslı poliHIPE'lerin üretimi ise Lucchesi vd. tarafından gerçekleştirilmiştir [82]. Spesifik olarak elektrokromatografik kapilarite uygulamalarında kullanılmak üzere akrilik esaslı poliHIPE'lerin üretimi ise Tunç vd. tarafından gerçekleştirilmiştir [83]. Sevšek ve Kraјnc [84] ise metakrilik asit esaslı poliHIPE'lerin üretimini gerçekleştirmiş ve ardından çok fonksiyonlu amin bileşikleri ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını kullanarak hazırlanan polimerleri fonksiyonlandırmıştır. Aynı yıl Mert vd. doymamış poliester reçinesi ile GMA kullanılarak poliester-GMA esaslı poliHIPE'lerin üretimi gerçekleştirilmiş ardından üretilen poliHIPE'ler uygun ligandlar ile fonksiyonlandırılarak ağır metal giderimindeki etkinlikleri incelenmiştir [79]. Doymamış poliester reçinesi ve GMA kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin bir süspansiyon ortamında damlacıklar halinde polimerleştirilmesi ile epoksi fonksiyonlu poliester poliHIPE'lerin hazırlanması ve ardından elde edilen mikrokürelerin epoksi grupları üzerinden fonksiyonlandırılması çalışmaları da yine Mert vd. tarafından yapılmıştır [102].

Son yıllarda biyouyumlu ve biyobozunur malzemelere artan ilginin bir sonucu olarak biyobozunur poliHIPE'lerin hazırlanması amacıyla da çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalardan en önemlileri şu şekilde özetlenebilir: Doku mühendisliği uygulamaları için sert, açık gözenekli ve fumarat esaslı biyobozunur poliHIPE'ler poli(propilen fumarat) (PPF) makromonomeri ve propilen fumarat diakrilat (PFDA) çapraz-bağlayıcı monomeri kullanılarak Christenson vd. [87] tarafından elde edilmiştir. Emülsiyon kalıplama tekniği kullanılarak yaklaşık olarak %50 oranında biyobozunur poly(ε-kaprolakton) (PCL) içeren stiren-esaslı ve akrilat-esaslı

biyobozunur gözenekli polimerler ise doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere Lumelsky ve Silverstein [105] tarafından hazırlanmıştır. David ve Silverstein [106] ise farklı bir çalışmada biyobozunur PCL grupları içeren poliHIPE'ler, diizosiyanatlarla esnek bir PCL triol bileşiğinin reaksiyonu sonucunda çapraz-bağlı poliüretanlar oluşturulması yoluyla elde etmişlerdir. Biyobozunur ve enjekte edilebilir propilen fumarat dimetakrilat (PFDMA) esaslı poliHIPE'ler ise Moglia vd. [107] tarafından elde edilmiştir. Ardından bu malzemelerin *in vitro* hücre üremesi incelemeleri yapılarak doku mühendisliği uygulamalarında, kemik greftlerinde kullanılabilecek potansiyel birer aday oldukları saptanmıştır. Çok daha kısa bir süre önce yapılan bir çalışma sonucunda ise yine emülsiyon kalıplama tekniği kullanılarak, vücut sıcaklığında toksik çözücüler olmadan çapraz-bağlanabilen, enjekte edilebilir poli(ester üretan üre) greftleri geliştirilmiş ve sitouyumluluk testleri ile bu malzemelerin doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilecek etkin bir aday olduğu belirlenmiştir [108].

Doğal polimerlerden biyoyumlu poliHIPE'lerin üretimine ilişkin iki önemli çalışma ise Barbeta vd. [109,110] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan ilki biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere polisakkarit esaslı (pullulan ve dekstran esaslı) biyobozunur poliHIPE yapı iskelelerinin hazırlanması diğeri ise enzimatik çapraz-bağlanma ile jelatin esaslı poliHIPE'lerin hazırlanması ve doku mühendisliği uygulamalarında karaciğer hücresi yapı iskelesi olarak kullanılmasıdır.

Yukarıda bahsi geçen araştırmalar poliHIPE sistemlerinin geliştirilmesi ve farklı alanlara uygulanması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmalar ile enzim immobilizasyonundan ağır metal giderimine, proteinlerin ayrılmasından doku mühendisliği uygulamalarına ve toksik sıvı ve gazların uzaklaştırılmasına kadar pek çok alana hitap eden gözenekli polimerlerin hazırlanması mümkün olmuştur. Emülsiyon kalıplama gibi düşük maliyetli, hızlı ve ek prosesler içermeyen basit bir sistem ile bu kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan malzemelerin üretimi, dahası bu malzemelerin özelliklerinin uygulama alanları dikkate alınarak istenildiği gibi şekillendirilmesi ve rahatlıkla kontrol edilebilmesi poliHIPE'leri endüstriyel uygulamalar ve biyoygulamalar için neredeyse vazgeçilmez kılmaktadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Glisidil metakrilat (GMA, %97, Aldrich), 1,3-butandiol dimetakrilat (BDDMA, %98, Aldrich), Pluronic L121 (poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol), \overline{M}_w :4400, Aldrich), pullulan (\overline{M}_w : 100000, Fluka), etilendiamin (EDA, Fluka), 2-aminotiyazol (ATAL, Fluka), N,N'-dimetilformamid (DMF), etanol (teknik), hidroksi etil selüloz (HEC, Aldrich), hidroksi propil selüloz (HPC, Aldrich), kalsiyum fosfat ($CaPO_4$, Riedel de Haen) ve potasyum persülfat (KPS, Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN, Merck) etanolden kristallendirilerek kullanıldı. Tüm emülsiyon hazırlama işlemlerinde ultrasaf deiyonize su kullanıldı.

3.2. Karakterizasyon

3.2.1. Morfolojik Özellikler

PoliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde FEI-Philips XL30 ESEM-FEG (Philips, Eindhoven, The Netherlands) model Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanıldı. SEM görüntüleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Arge Merkez Laboratuvarı'nda çekildi. PoliHIPE monolitlerinin SEM görüntülerinin çekilmesi amacıyla 1.0 mm x 1.0 mm boyutunda kesilen numuneler çift yönlü bant ile metal ayaklar üzerine tutturuldu. Daha sonra malzemelerin yüzeyinin iletken hale getirilmesi amacıyla, numunelerin yüzeyi vakum uygulanarak altın ile kaplandı. Hazırlanan örnekler, örnek yuvasına yerleştirilerek farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri çekildi. PoliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntülerinin çekilmesi için ise belirli miktarda mikroküre örneği alınarak monolitlere uygulanan prosedürün aynısı izlendi. PoliHIPE monolitlerinin ortalama hücre boyutları SEM görüntülerinden faydalanılarak hesaplandı. Bu kapsamda, gözenek ve gözenek geçitleri ölçülerek elde edilen değerler düzeltme faktörü (1.15) ile çarpıldı. Daha sonra bu değerlerin

aritmetik ortalaması ve standart sapması bulunarak monolitlerin ortalama hücre boyutu hesaplandı.

PoliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve ortalama gözenek hacmi Quantachrome Corporation Autosorb-6B (Quantachrome GmbH & Co.KG, Germany) Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Tayin Cihazı ile ölçüldü. Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Analiz öncesinde tüm numuneler 24s süreyle 80°C'de degaz edildi. Ölçümlerde poliHIPE monolitleri toz haline getirilerek kullanılırken mikroküreler öğütme işlemi yapılmadan kullanıldı.

PoliHIPE mikrokürelerinin partikül şekli ve boyutunun belirlenmesi amacıyla Olympus System Metallurgical BX51M Microscope (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH & Co.KG, Germany) Polarize Optik Mikroskop (POM) kullanıldı. Ölçümler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Analiz öncesinde numuneler temiz bir lam üzerine konularak mikroskoba yerleştirildi ve 5x büyütme ile mikrokürelerin POM görüntüleri çekildi. Mikrokürelerin ortalama partikül boyut dağılımlarının hesaplanmasında da elde edilen POM görüntüleri kullanıldı. Bu amaçla her bir mikroküre serisi için elde edilen POM görüntülerinden en az 50 kürenin çapı ölçülerek aritmetik ortalaması ve standart sapması hesaplandı ve böylece mikrokürelerin istatistiksel boyut dağılımları elde edildi.

3.2.2. Isıl Özellikler

PoliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin ısıl kararlılıkları Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japan) Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile araştırıldı. Ölçümler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Tüm analizler 25°C ile 650°C aralığında ve 10°C /dak ısıtma hızı ile inert ortamda gerçekleştirildi.

PoliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin ısıl geçiş sıcaklıkları Seiko DSC 7020 (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japan) model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak araştırıldı. Ölçümler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Tüm analizler 10°C/dak ısıtma hızı kullanılarak -10°C ile 300°C aralığında üç basamaklı (ısıtma-soğutma-ısıtma adımı) olarak azot ortamında gerçekleştirildi.

3.2.3. Mekanik Özellikler

PoliHIPE monolitlerinin mekanik dayanımlarının saptanmasında 10 kN kapasiteli Zwick Roell Z020 (Zwick GmbH & Co.KG, Germany) Universal Test Cihazı kullanıldı. Ölçümler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Tüm analizler 15 mm x 10 mm boyutlarında kesilen numunelere 1.0 mm/dak hızında basma kuvveti uygulanması ile gerçekleştirildi. Numunelerin basma modülleri ve basma dayanımları cihazın orijinal yazılımından elde edildi. Yazılımdan elde edilen veriler ile kuvvet/deformasyon grafikleri çizildi.

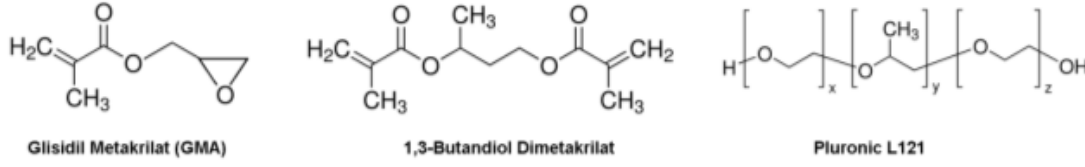
3.2.4. Fonksiyonlandırma Derecesi

PoliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin fonksiyonlandırma derecelerinin (%FD) belirlenmesi için LECO, CHNS-932 model Elementel Analiz cihazı kullanıldı. Elementel analiz ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.2.5. Poli(Glisidil Metakrilat-ko-Butandiol Dimetakrilat) (Poli (GMA-ko-BDDMA)) PoliHIPE Monolitlerinin Hazırlanması

Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitleri, farklı koşullarda hazırlanan GMA/BDDMA esaslı w/o tipindeki kararlı yüksek iç fazlı emülsiyonların çapraz bağlanması ile elde edildi. Klasik bir denemede toplam emülsiyon hacmine göre %75 oranında iç faz ve %25 oranında sürekli faz içeren HIPE'ler kullanıldı. Tüm denemelerde GMA ve BDDMA sırasıyla monomer ve çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. HIPE'lerin sürekli fazı emülgatörün (Pluronic L 121) ve başlatıcının (AIBN) monomer karışımında çözülmesiyle hazırlandı. İç faz (deiyonize su) damlalar halinde sabit karıştırma eşliğinde (300rpm) sürekli faza eklendi. İç fazın tamamı eklendikten sonra, homojen bir emülsiyon elde etmek amacıyla karıştırma işlemine 15 dak daha devam edildi. Karıştırma işleminin tamamlanmasıyla krem benzeri viskoz emülsiyonlar elde edildi ve bu emülsiyonlar ağzı kapaklı polietilen tüplere aktarılarak 24 sa. süre ile 80°C'de çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi. Çapraz bağlanmanın ardından kalıptan çıkarılan polimerler emülgatör ve diğer reaksiyon kalıntılarının yıkanarak uzaklaştırılması amacıyla 24 sa. süreyle soxhlet ekstraktöründe etanol ile ekstrakte edildi. Ardından elde edilen monolitler, 50°C'deki vakum etüvünde kurutuldu. Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılan monomerler ile emülgatörün

kimyasal yapısı Şekil 3.1’de sunulurken, örnek HIPE bileşimi Çizelge 3.1’de sunuldu.



Şekil 3.1: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılan monomerler ile emülgatörün kimyasal yapısı.

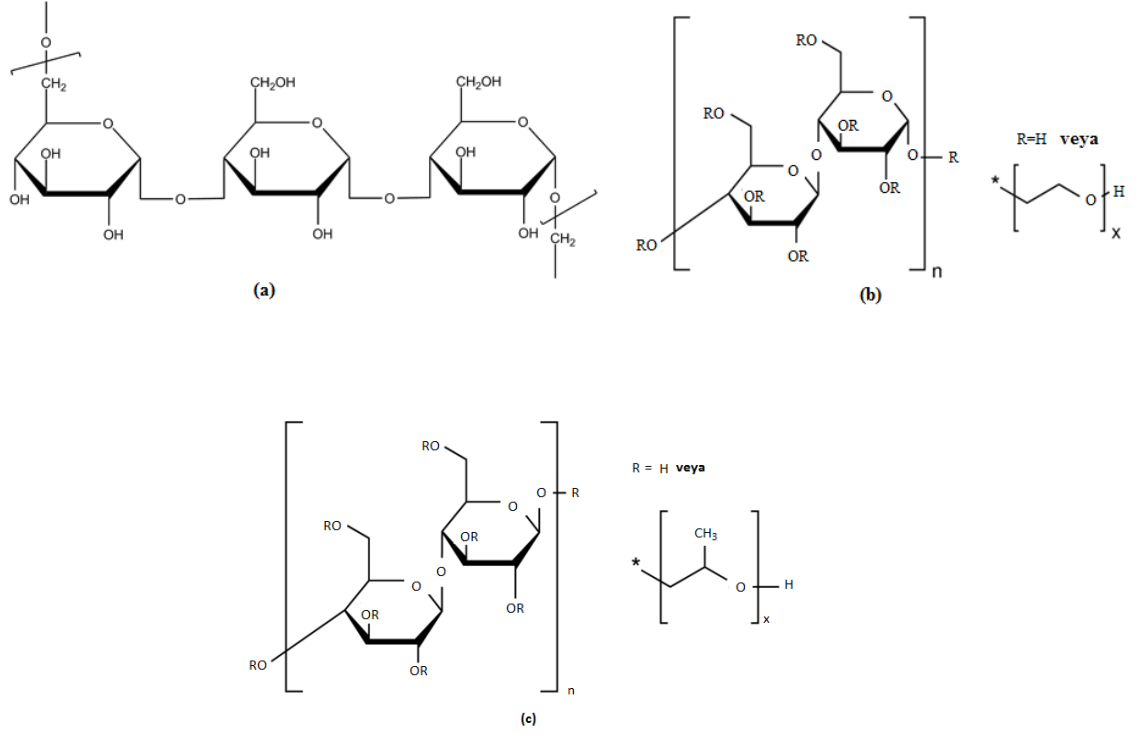
Çizelge 3.1: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılan örnek HIPE bileşimi.

HIPE Bileşimi	
Sürekli Faz	%25 (toplam emülsiyon miktarına göre, hacimce)
GMA	%90 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
BDDMA	%10 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
Pluronic L121	% 30 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
AIBN	%1 (toplam monomer miktarına göre, molce)
İç Faz/DeiyonizeSu	%75 (toplam emülsiyon miktarına göre, hacimce)

3.2.6. Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE Kompozitlerinin

Hazırlanması

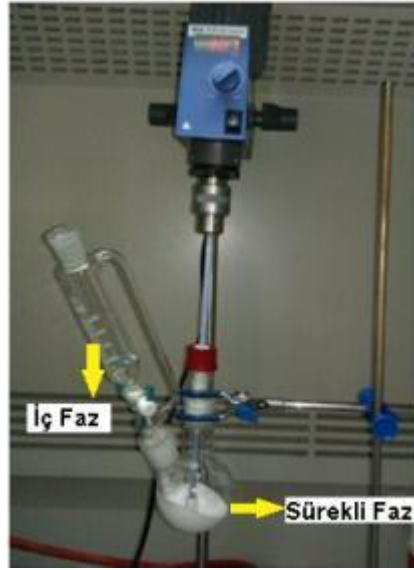
Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin hazırlanması için uygulanan klasik bir denemede Bölüm 3.2.5’de açıklanan örnek prosedür takip edildi. Ancak bu prosedürden farklı olarak, pullulan emülsiyon ortamına belirli miktarlarda iç faz içerisinde çözüldükten sonra, iç faz ile birlikte damlalar halinde ve sabit karıştırma altında eklendi. Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete Çizelge 3.2’de verildi. Ayrıca hem poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin üretilmesinde kullanılan reaksiyon sistemi Şekil 3.3’de sunuldu.



Şekil 3.2: (a) Pullulan, (b) HEC, (c) HPC'nin kimyasal yapısı.

Çizelge 3.2: Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan örnek HIPE bileşimi.

HIPE Bileşimi	
Sürekli Faz	%25 (toplam emülsiyon miktarına göre, hacimce)
GMA	%90 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
BDDMA	%10 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
Pluronic L121	% 30 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
AIBN	%1 (toplam monomer miktarına göre, molce)
İç Faz/DeiyonizeSu	%75 (toplam emülsiyon miktarına göre, hacimce)
Pullulan	%1, 3, 5 (toplam monomer miktarına göre, ağırlıkça)



Şekil 3.3: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan reaksiyon sistemi.

3.2.7. Poli(GMA-ko-BDDMA) ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE

Mikrokürelerinin Hazırlanması

HIPE yöntemi ile mikroküre üretimi, önceden hazırlanan emülsiyonların sulu süspansiyon sistemine eklenerek damlalar halinde çapraz-bağlanması esasına dayanır [97]. Poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerin hazırlanması için uygulanan klasik bir prosedür aşağıda özetlenmiştir.

Mikroküre üretimi sirkülasyonlu sabit sıcaklık su banyosu ile 80°C’de sabitlenen çift cidarlı bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Bu amaçla, sırasıyla Bölüm 3.2.5 ve 3.2.6’da sunulan prosedür takip edilerek hazırlanan GMA/BDDMA veya GMA/BDDMA/pullulan HIPE’leri, başlatıcı (KPS), CaPO₄, suda çözünen polimerik bir stabilizatör (HPC, HEC veya pullulan) içeren veya stabilizatsüz hazırlanan süspansiyon ortamına sabit hızla karıştırma (200 rpm) eşliğinde damlalar halinde eklendi ve 24 sa. süreyle aynı hızla karıştırılarak çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen mikroküreler filtrasyonla ayrıldı ve birkaç kez etanol ile yıkandıktan sonra 50°C’deki vakum etüvünde kurutuldu. Mikroküre üretiminde kullanılan reaksiyon sistemi ve örnek bir reçete sırasıyla Şekil 3.4 ve Çizelge 3.3’de sunuldu.



Şekil 3.4: Poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan reaksiyon sistemi.

Çizelge 3.3: Poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete.

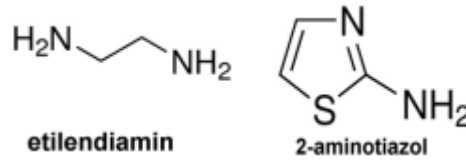
HIPE Bileşimi	
Sürekli Faz	%25 (toplam emülsiyon miktarına göre, hacimce)
GMA	%90 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
BDDMA	%10 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
Pluronic L121	% 30 (toplam monomer miktarına göre, hacimce)
AIBN	%1 (toplam monomer miktarına göre, molce)
İç Faz/DeiyonizeSu	%75 (toplam emülsiyon miktarına göre, hacimce)
Pullulan	%1, 3, 5 (toplam monomer miktarına göre, ağırlıkça)
Süspansiyon Bileşimi	
DeiyonizeSu	500 g
HEC	% 1.0 (toplam deiyonize su miktarına göre, ağırlıkça)
KPS	%0.1 (toplam deiyonize su miktarına göre, ağırlıkça)
CaPO₄	%0.1 (toplam deiyonize su miktarına göre, ağırlıkça)

3.2.8. PoliHIPE'lerin Fonksiyonlandırılması

Epoksi fonksiyonlitesine sahip poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitleri ve mikroküreleri ile emülsiyon bileşimine iç faz ile birlikte pullulan katılması ile elde edilen kompozit yapıdaki poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE monolitleri ile mikrokürelerinin fonksiyonlandırılmasında EDA ve ATAL bileşikleri kullanıldı. Kullanılan fonksiyonlu amin bileşiklerinin kimyasal yapısı Şekil 3.5'de verildi. Tüm fonksiyonlandırma işlemlerinde monolit formundaki poliHIPE'ler havanda öğütülüp toz haline getirildikten sonra kullanıldı. Mikroküre formundaki poliHIPE'ler ise

reaksiyon öncesinde öğütme işlemi yapılmadan, doğrudan kullanıldı. Fonksiyonlandırma işleminde aşağıda açıklanan genel prosedür takip edildi:

~1.0 g miktarındaki poliHIPE numunesi iki boyunlu bir reaksiyon balonuna koyularak üzerine 20 mL DMF eklendi ve poliHIPE'lerin şişmesi için 2sa. süre ile oda sıcaklığında bekletildi. Ardından EDA veya ATAL'ın 10 mL DMF içerisinde çözülerek hazırlanan çözeltileri sabit karıştırma eşliğinde (300 rpm), DMF ile şişirilen poliHIPE'lerin üzerine eklendi. Tüm fonksiyonlandırma reaksiyonlarında amin bileşikleri (EDA veya ATAL), poliHIPE'lerin teorik olarak hesaplanan epoksi gruplarına göre molce 1:1 oranında kullanıldı. Fonksiyonlandırma reaksiyonu 48 sa. süre ile 100°C'de, sabit karıştırma ve geri soğutma altında gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen fonksiyonlandırılmış polimerler vakum filtrasyonu ile süzüldü ve ardından önce su, daha sonra da etanol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen ürünler sabit tartıma gelinceye kadar 50°C'de, vakum ortamında kurutuldu. Amin bileşiklerinin bağlanma oranları elementel analiz yöntemiyle hesaplandı.



Şekil 3.5: Fonksiyonlandırma reaksiyonlarında kullanılan amin bileşiklerinin kimyasal yapısı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Poli(GMA-ko-BDDMA) PoliHIPE Monolitlerinin ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında GMA ve BDDMA monomerleri ile hazırlanan sürekli bir faz içerisinde, suyun iç faz olarak dispers edilmesi ile elde edilen GMA/BDDMA esaslı kararlı HIPE kalıplarının oluşum koşulları araştırıldı. Bu kapsamda farklı emülgatör miktarlarında, monomer oranlarında (GMA ve BDDMA) ve iç faz hacim oranlarında çalışarak GMA/BDDMA esaslı HIPE'ler hazırlandı ve her bir parametrenin HIPE kararlılığı üzerindeki etkisi araştırıldı. Ardından farklı parametreler kullanılarak hazırlanan kararlı HIPE'ler uygun koşullarda çapraz bağlanarak poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitleri hazırlandı. Elde edilen monolitlerin morfolojik özellikleri emülgatör miktarına, sürekli faz bileşimine ve iç faz hacmine bağlı olarak karakterize edilerek optimum hazırlanma koşulları saptandı.

GMA/BDDMA/pullulan esaslı kararlı HIPE kalıpları, GMA/BDDMA esaslı HIPE'ler için saptanan optimum emülgatör miktarı, sürekli faz bileşimi ve iç faz hacmi kullanılarak hazırlandı. Ancak, iç faz olarak, su içerisinde farklı oranlarda pullulan çözülerek hazırlanan pullulan çözeltileri kullanıldı. Elde edilen GMA/BDDMA/pullulan HIPE'lerinin çapraz bağlanması ile poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitleri elde edildi. Kompozit yapılı poliHIPE'lerin morfolojik, mekanik ve ısı özellikleri emülsiyon bileşimine katılan pullulan miktarına bağlı olarak karakterize edildi.

4.1.1. Morfolojik Özellikler

PoliHIPE'lerin istenilen morfolojik özelliklerde hazırlanabilmesi için sağlanması gereken ilk koşul emülsiyon kararlılığıdır. Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsız sistemlerdir. Bilindiği üzere kararlı emülsiyonların elde edilebilmesi için uygun emülsiyon yapıcı yüzey aktif maddeler, yani emülgatörler kullanılmalıdır. Bu noktadan hareketle istenilen özelliklere sahip poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE

monolitlerinin ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin elde edilebilmesi için öncelikli olarak GMA/BDDMA ve GMA/BDDMA/pullulan esaslı kararlı HIPE'lerin oluşturulması ve bu amaç için de uygun olan emülgatör türünün belirlenmesi gerekmektedir. GMA göreceli olarak hidrofilik bir monomerdur. Literatürde mevcut olan çalışmalardan da bilindiği gibi GMA esaslı poliHIPE'lerin üretimi düşük hidrofilik lipofilik denge (HLB) değerine sahip (HLB ~ 0.5) emülgatörler kullanılarak gerçekleştirilebilir [75]. Bu noktadan hareketle GMA/BDDMA ve GMA/BDDMA/pullulan esaslı kararlı HIPE'lerin hazırlanması amacıyla yapılan denemelerin tümünde, Pluronic L121 olarak bilinen ticari emülgatör kullanıldı.

Emülgatör türü kararlı HIPE'lerin elde edilmesi açısından önem taşımakla birlikte, morfolojik özellikleri belirleyen tek etmen değildir. Emülgatör türünün yanı sıra emülgatör konsantrasyonu da morfoloji üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Literatürden bilinmektedir ki emülgatör konsantrasyonundaki artış veya azalmalar son ürünün açık veya kapalı hücresel yapıya sahip olmasını belirleyen önemli bir faktördür [22]. Ayrıca, emülgatör türü ve konsantrasyonunun dışında iç faz hacmi de morfolojiyi önemli derecede etkilemektedir. Bunun nedeni, poliHIPE'lerde gözenekliliğin iç fazın uzaklaştırılması ile oluşmasıdır. Dolayısıyla, iç faz hacmi doğrudan gözeneklilik derecesi ile ilişkilidir. Tüm bunlara ek olarak emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan sürekli fazın bileşimi de morfolojiyi etkileyen bir diğer önemli faktördür. Sürekli fazı oluşturan monomerlerin oranı hem emülsiyon kararlılığını etkilemekte, hem de nihai ürünün çapraz bağlanma derecesini belirlemektedir. Çapraz bağ oranının artması ise gözenekliliği arttırmaktadır. Buna bağlı olarak da sürekli faz bileşimi, yani kullanılan monomer ve çapraz bağlayıcı komonomerlerin oranları morfolojik özellikleri değiştirmektedir. Kompozit yapıları poliHIPE'ler söz konusu olduğunda ise, kompozit yapı oluşturmak amacıyla kullanılan nanopartiküllerin, takviyelendiricilerin veya diğer katkıların (pullulan gibi) kimyasal bileşimi ve özellikleri, ıslatabilirliği ve konsantrasyonu emülsiyon kararlılığını etkilediğinden, malzeme morfolojisinin oluşumunda önemli bir rol oynarlar.

Bu tez çalışmasında, öncelikle yukarıda özetlenen ve poliHIPE morfolojisini belirleyen tüm faktörler dikkate alınarak poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojik özelliklerinin emülgatör miktarına, iç faz hacmine ve

sürekli faz bileşimine bağlı değişimi araştırıldı. Böylece optimum özelliklere sahip poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerini elde etmek için gerekli olan HIPE bileşimi belirlendi. Ardından, GMA ve BDDMA karışımından oluşan sürekli faza, iç faz ile birlikte pullulan katılarak hazırlanan GMA/BDDMA/pullulan esaslı HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin morfolojik özelliklerinin pullulan oranına bağlı değişimi incelendi. Yapılan denemeler ve elde edilen bulgular aşağıda ayrıntılı olarak açıklandı.

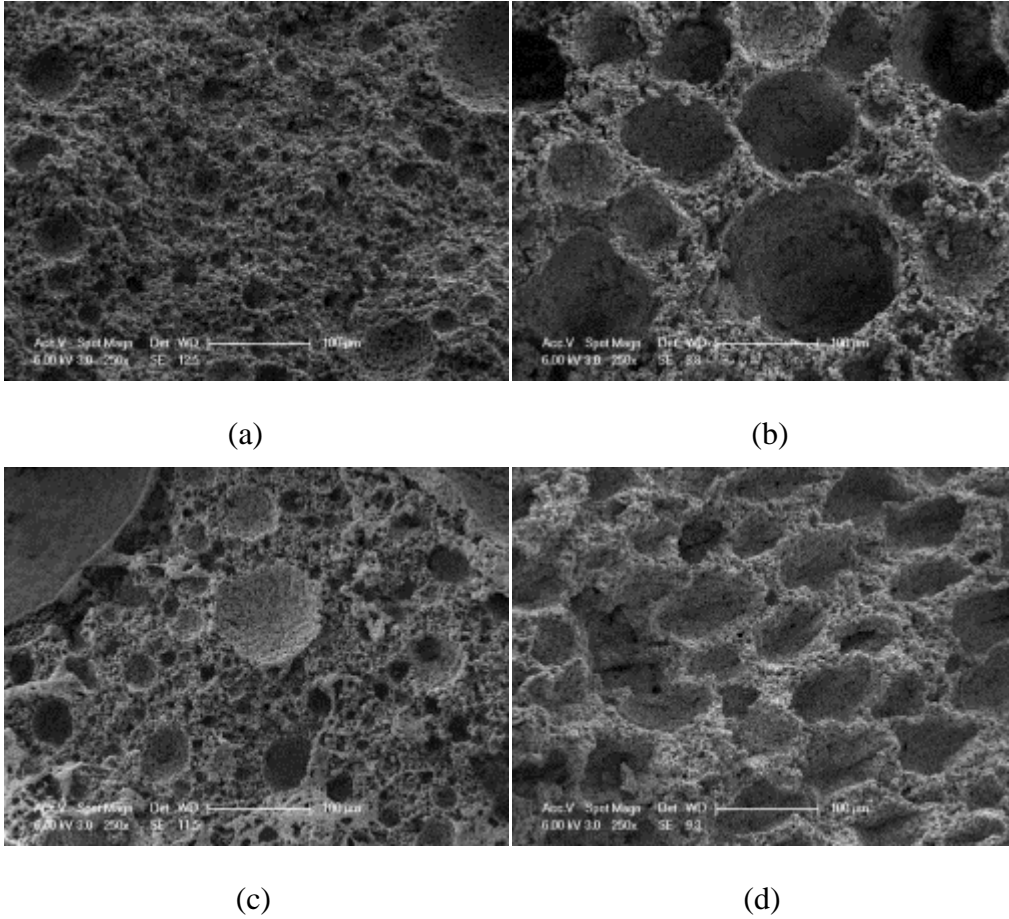
4.1.1.1. Emülgatör Miktarının Etkisi

Emülgatör miktarının, poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisini saptamak ve uygun emülgatör miktarını belirlemek amacıyla kullanılan emülgatör oranı toplam monomer hacmine göre %15 ile %40 aralığında değiştirilerek HIPE'ler hazırlandı. Tüm denemelerde HIPE'ler %75 iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Sürekli fazı oluşturan monomer (GMA) ve çapraz bağlayıcı komonomerin (BDDMA) oranları (GMA/BDDMA) ise 90/10 olarak (toplam monomer miktarına göre, hacimce) sabit tutuldu. Yapılan denemelerde toplam monomer hacmine göre %15 ve %20 oranlarında emülgatör kullanılarak hazırlanan GMA/BDDMA esaslı HIPE'lerin çapraz bağlanma koşullarında (80°C) faz ayırımına uğradığı ve kararlılığını koruyamadığı belirlendi. Diğer yandan, toplam monomer hacmine göre %25 ile %40 aralığında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz bağlanma sürecinde faz ayrılması göstermediği ve kararlı kaldığı gözlemlendi. Toplam monomer hacmine göre %25 ile %40 aralığında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz bağlanmasından elde edilen poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.1'de sunuldu.

Şekil 4.1'de sunulan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde emülgatör oranının hacimce %5'lik artış ve azalmalarının morfolojik özellikleri belirgin olarak değiştirdiği saptandı. Toplam monomer hacmine göre sırasıyla %25 ve %30 oranında emülgatör içeren poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinde klasik bir poliHIPE morfolojisinde olması gerektiği gibi hücrelerin ve bu hücreleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerinin oluştuğu gözlemlendi. Ancak emülgatör miktarının artırılması ile elde edilen toplam

monomer hacmine göre %35 oranında emülgatör içeren poliHIPE monolitlerinde morfolojinin bozulduğu ve hücre duvarlarının deforme olduğu saptandı. Toplam monomer hacmine göre %40 oranında emülgatör içeren poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitinde ise morfolojide yer yer deformasyonların meydana geldiği, hücre boyut dağılımlarının geniş bir aralıkta değişkenlik gösterdiği, bunlara ek olarak faz dönüşümünün yol açtığı ve gözenek geçidi olmayan rijit bölgelerin oluştuğu saptandı.

Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojik özellikleri üzerine emülgatör miktarının etkisini saptamak amacıyla yapılan incelemeler sonucunda, morfolojik deformasyonun minimum olduğu, gözenek ve gözenek geçitlerinin oluştuğu koşullar dikkate alınarak optimum emülgatör oranı toplam monomer hacmine göre %30 olarak belirlendi.



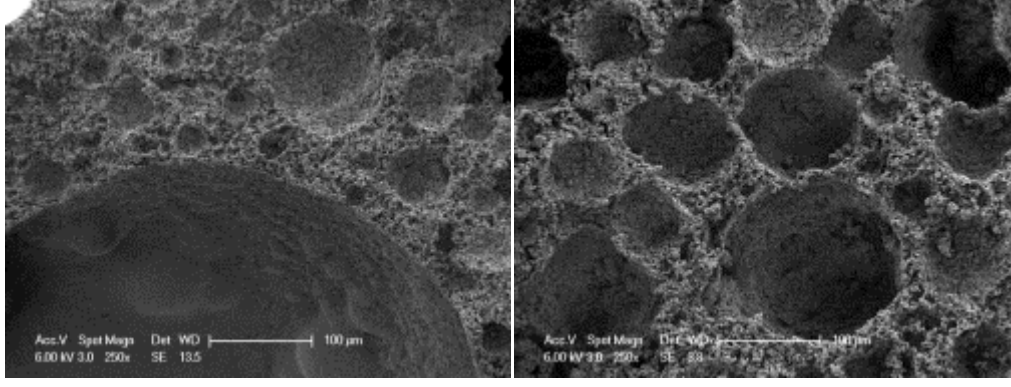
Şekil 4.1: Toplam monomer hacmine göre (a) %25, (b) %30, (c) %35 ve (d) %40 oranında emülgatör kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Skala: 100 µm).

4.1.1.2. Sürekli Faz Bileşiminin Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojik özellikleri üzerine sürekli faz bileşiminin etkisi incelendi. Bu amaçla yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %75 iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Emülgatör oranı ise tüm denemelerde sabit tutuldu ve toplam monomer hacmine göre %30 oranında emülgatör kullanıldı. Sürekli faz bileşiminin etkisi, GMA/BDDMA oranı 80/20, 90/10, 95/5 ve 99/1 (toplam monomer miktarına göre, hacimce) aralığında değiştirilerek hazırlanan HIPE'lerin kararlılıklarının araştırılması ve elde edilen kararlı HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojilerinin incelenmesi ile saptandı.

Yapılan denemelerde GMA/BDDMA oranı 95/5 ve 99/1 olan HIPE'lerin çapraz bağlanma koşullarında (80°C) faz ayırımına uğradığı ve kararlılığını koruyamadığı belirlendi. GMA/BDDMA oranı 80/20 ve 90/10 olan HIPE'lerin ise çapraz bağlanma süresince kararlı kaldığı ve poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılabilmesi saptandı. Söz konusu HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojik özellikleri SEM ile araştırıldı ve SEM görüntüleri Şekil 4.2'de sunuldu. Sunulan görüntüler incelendiğinde GMA/BDDMA oranı 80/20 olan poliHIPE monolitlerinin hücre boyut dağılımlarının oldukça geniş bir aralıkta değişkenlik gösterdiği ve hücre duvarlarının yeterince gelişmediği belirlendi. Diğer yandan GMA/BDDMA oranı 90/10 olan monolitlerde hücrelerin keskin ve göreceli olarak kalın duvarlarla birbirinden ayrıldığı, ayrıca hücre boyut dağılımının da daha homojen olduğu saptandı.

Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasında kullanılacak olan optimum monomer bileşimi belirlenirken hem morfolojik özellikler hem de tez çalışması için planlanan hedefler dikkate alındı. Bu kapsamda; tez çalışmasının temel hedefinin biyolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli olan fonksiyonlu polimerler elde etmek olması ve fonksiyonlandırmanın yapıda bulunan GMA birimleri üzerinden gerçekleştirilmesinin planlanması nedeniyle, optimum GMA/BDDMA oranı 90/10 olarak belirlendi.



(a)

(b)

Şekil 4.2: Toplam monomer bileşimine göre hacimce (a) 80/20 ve (b) 90/10 oranında GMA/BDDMA ile hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Skala: 100 µm).

4.1.1.3. İç Faz Hacminin Etkisi

Biyolojik uygulamalarda düşük yoğunluklu, geniş gözenekli, toksik olmayan ve biyolojik sistemlerle uyumlu malzemelerin kullanımı tercih edilir. Emülsiyon kalıplama yönteminde biyolojik uygulamalar için istenilen yüksek gözeneklilik yapıdaki iç fazın uzaklaştırılması yoluyla oluşturulur. Dolayısıyla iç faz oranı ile son ürünün morfolojik özellikleri arasında doğrudan bir ilişki vardır. Emülsiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan makro gözenekli polimerlerde açık ve kapalı olmak üzere iki tür hücre morfolojisi söz konusudur. Emülsiyon kalıplarının hazırlanması esnasında kullanılan iç faz oranının artırılması ise gözeneklerin birbirlerine bağlılık derecesini yani gözenek geçitlerinin sayısını artırır [63].

Literatürden de bilindiği gibi emülsiyon kalıplama tekniği ile açık hücreli yapı ve makro gözenekli polimerlerin üretiminde yaygın olarak HIPE'ler kullanılır ve bir HIPE'de iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74'ünü oluşturur [1-3]. Diğer yandan bu teknik ile makro gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılan bir diğer emülsiyon türünün de orta iç fazlı emülsiyonlar (medium internal phase emulsion, MIPE) olduğu bilinmektedir. HIPE'lerden farklı olarak MIPE'lerde emülsiyonların iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin maksimum %73'ü kadardır ve bu oran %50'ye kadar düşürülebilir. MIPE'lerin çapraz bağlanmasıyla elde edilen polimerler poliMIPE olarak adlandırılır [10]. Her ne kadar kullanılan emülsiyon kalıplarının iç faz hacmi daha düşük olsa da bu durum morfolojik yapıyı etkilemez. Sonuç olarak poliMIPE'ler de, poliHIPE'ler gibi açık hücreli yapı malzemelerdir ve poliHIPE morfolojisine benzer morfoloji gösterirler.

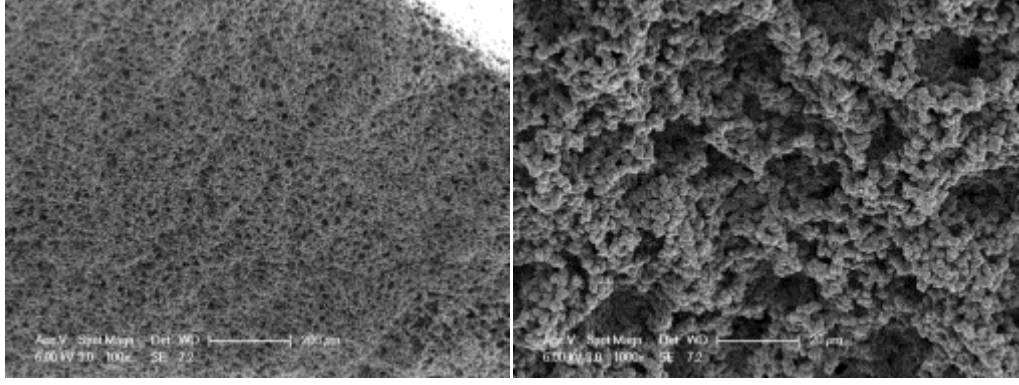
Bu bölümde iç faz hacmi toplam emülsiyon hacmine göre %50 ile %90 aralığında değiştirilerek hazırlanan emülsiyonların kararlılıkları ve poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin morfolojik özellikleri üzerine iç faz hacminin etkisi araştırıldı. Yapılan tüm denemelerde emülgatör oranı %30 (toplam monomer hacmine göre), GMA/BDDMA oranı ise 90/10 olarak (toplam monomer miktarına göre, hacimce) sabit tutuldu.

Yapılan denemeler sonucunda iç faz hacmi toplam emülsiyon hacmine göre %90 olan HIPE'lerin çapraz bağlanma koşullarında (80°C) faz ayrımına uğradığı ve kararlılığını koruyamadığı belirlendi. İç faz hacmi toplam emülsiyon hacmine göre %50–70 aralığında değiştirilerek hazırlanan MIPE'ler ile iç faz hacmi %75 ve %80 olan HIPE'lerin ise çapraz bağlanma süresince kararlı kaldığı saptandı. Söz konusu emülsiyonların (HIPE ve MIPE'lerin) çapraz bağlanmasıyla elde edilen polimerlerin (poliHIPE ve poliMIPE'lerin) morfolojik özellikleri SEM ile incelendi. Spesifik yüzey alanı ölçümleri ve gözenek analizleri ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodları uygulanarak gerçekleştirildi. Sonuçlar sırasıyla Şekil 4.3 ve Çizelge 4.1'de sunuldu.

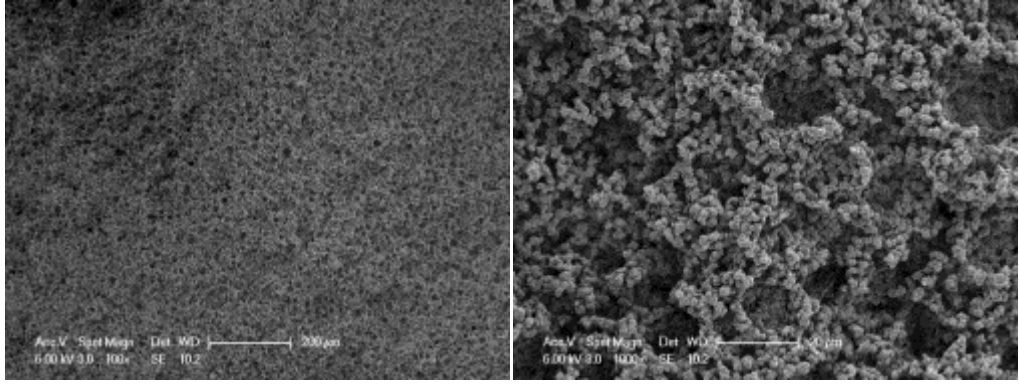
Toplam emülsiyon bileşimine göre hacimce %50 ve %60 oranında iç faz içeren poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE monolitlerinin (P50 ve P60) x100 ve x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde polimer iskeletinin mikrojellerin aglomerasyonu ile meydana gelen küçük küreciklerin sıkı bir şekilde paketlenmesinden meydana geldiği saptandı. Ayrıca, elde edilen monolitlerin duvarlar ile birbirinden ayrılan belirgin hücre yapısı göstermediği saptandı. Ancak %70 oranında iç faz içeren poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE monolitinin (P70) SEM görüntüsü incelendiğinde, iç faz hacmindeki artışla birlikte hücre duvarlarının kalınlaştığı ve daha belirgin hücrelerin oluştuğu gözlemlendi. Toplam emülsiyon bileşimine göre hacimce %75 oranında iç faz içeren poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitinin (P75) x100 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde ise bu malzemenin klasik poliHIPE morfolojisini sergilediği saptandı. Aynı örnekte hücreler ve gözenek geçişleri daha yüksek büyütmede incelendiğinde (x1000), hücrelerin mikrojellerin aglomerasyonu ile meydana gelen küçük küreciklerin sıkı bir şekilde paketlenmesiyle oluştuğu belirlendi. Diğer yandan gözenek geçişlerinin klasik poliHIPE'ler ile kıyaslandığında göreceli olarak çok daha düşük boyutlarda

olduğu saptandı. %80 oranında iç faz içeren poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitinin x100 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde ise hücre boyut dağılımlarının homojen olmadığı, çok küçük ve çok büyük boyutlardaki hücrelerin aynı yapı içerisinde yer aldığı gözlendi. Bu durumun göreceli olarak yüksek miktardaki i fazın, artan viskozite nedeniyle sürekli faz içerisinde homojen olarak dispers edilememesinden ve iç faz damlalarının düzgün bir Şekilde istiflenemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm bunlara ek olarak %85 oranında iç faz içeren HIPE'lerin çapraz bağlanma koşullarında (80°C) faz ayırımına uğradığı ve karalılığını kaybettiği, %90 ve %95 oranında iç faz içeren HIPE'lerin ise oda koşullarında karalılığını kaybettiği saptandı.

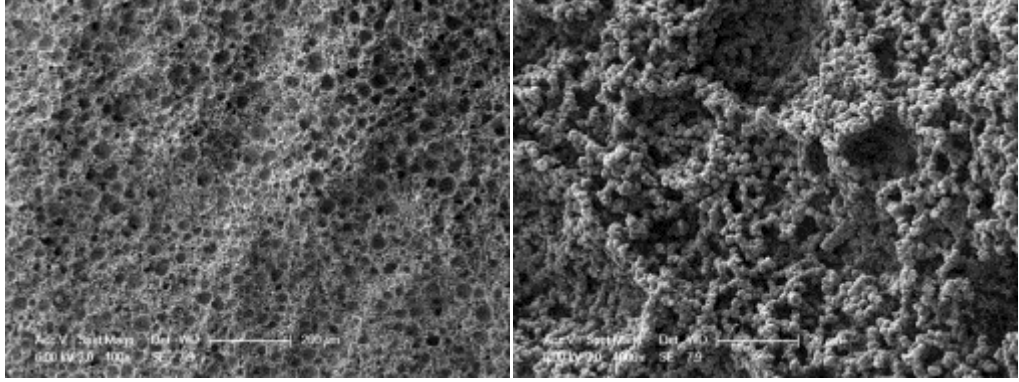
Elde edilen poliMIPE ve poliHIPE'lerin spesifik yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları ve ortalama gözenek hacimleri izelge 4.1'de sunuldu. Bu verilerden HIPE'lerin iç faz hacmi ve buna bağlı olarak da nominal porozitesi arttıķa spesifik yüzey alanının arttığı, ortalama gözenek boyutunun ise azaldığı saptandı. Hazırlanan monolitlerin ortalama gözenek hacminin ise nominal porozite arttıķa doğrusal olmayan bir Şekilde azaldığı gözlendi. Gözenek hacimlerindeki bu düzensiz değişimin homojen olmayan morfolojik yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan hesaplanan gözenek hacimlerindeki farklılık elde edilen poliHIPE'lerin gözenek geiŐilerinin klasik poliHIPE'lere göre çok daha küçük boyutlarda olması ve BJH metodunun sadece mezo ve küçük boyuttaki makro gözenekleri dikkate alarak hesaplama yapması ile de açıklanabilir.



(a)

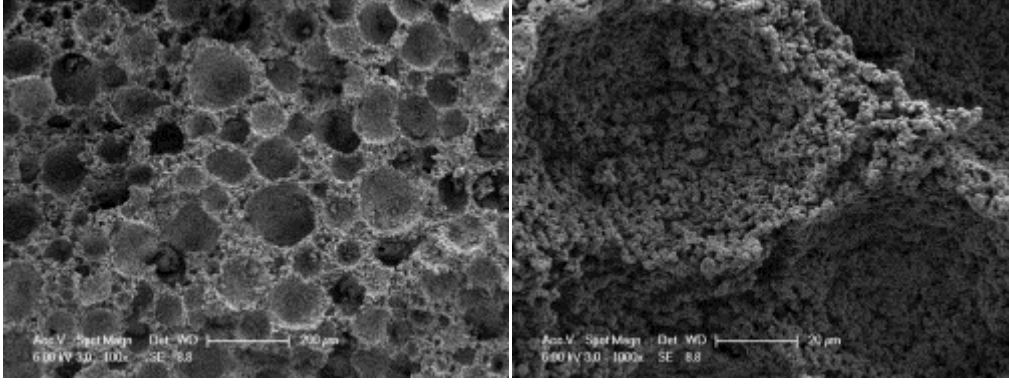


(b)

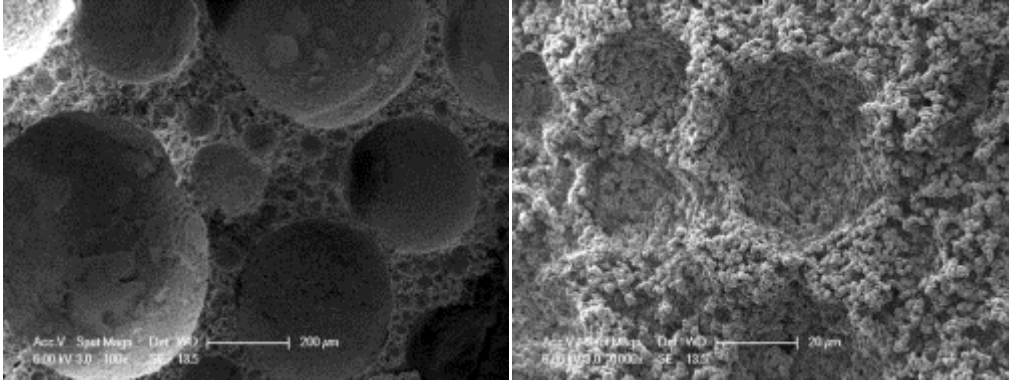


(c)

Şekil 4.3: Toplam emülsiyon hacmine göre (a) %50, (b) %60, (c) %70 iç faz kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE monolitlerinin ve (d) %75 (e) %80 iç faz kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 200 µm; Sağ sütun skalası 20 µm).



(d)



(e)

Şekil 4.3: Toplam emülsiyon hacmine göre (a) %50, (b) %60, (c) %70 iç faz kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE monolitlerinin ve (d) %75 (e) %80 iç faz kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 200 μm ; Sağ sütun skalası 20 μm) (devam).

Çizelge 4.1: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliMIPE ve poliHIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve ortalama gözenek hacmi.

Örnek Kodu	Nominal Porozite	$S_{\text{BET}}^{(a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$\langle D_p \rangle_{\text{BJH}}^{(b)}$ (\AA)	$V_{\text{BJH}}^{(c)}$ (cc g^{-1})
P50	50	1.50	28.09	1.79×10^{-2}
P60	60	2.29	33.42	2.02×10^{-2}
P70	70	2.78	25.22	1.19×10^{-2}
P75	75	2.88	25.23	1.16×10^{-2}
P80	80	7.45	22.51	1.31×10^{-2}

(^a) BET spesifik yüzey alanı; (^b) BJH Ortalama Gözenek Boyutu; (^c) BJH Ortalama Gözenek Hacmi

4.1.1.4. Pullulan Oranının Etkisi

Tez çalışmasının bu bölümünde GMA ve BDDMA karışımından oluşan sürekli faza, iç faz ile birlikte pullulan katılarak hazırlanan GMA/BDDMA/pullulan esaslı HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan

poliHIPE kompozitlerinin morfolojik özelliklerinin pullulan oranına bağlı değişimi incelendi. Bu bölümde yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Ayrıca emülgatör oranı %30 (toplam monomer hacmine göre), GMA/BDDMA oranı ise 90/10 olarak (toplam monomer miktarına göre, hacimce) sabit tutuldu. PoliHIPE kompozitlerinin morfolojik özelliklerinin pullulan miktarı ile değişiminin karakterize edilmesi amacıyla, toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılarak GMA/BDDMA/pullulan esaslı HIPE'ler hazırlandı. Elde edilen HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelendi. Yüzey alanı ve gözenek analizleri ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodları uygulanarak gerçekleştirildi. Sonuçlar sırasıyla Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2'de sunuldu.

Şekil 4.4'de sunulan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerine (P2-P4) ait SEM görüntüleri incelendiğinde ve bu görüntüler optimum koşullar ile hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitinin (P1) SEM görüntüsü ile kıyaslandığında pullulan ilavesi ile morfolojik yapının iyileştiği saptandı. Buna göre; emülsiyon bileşimine farklı oranlarda pullulan katılması ile hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin her birinin birbirine bağlı gözenek geçitleri içeren hücrelerden oluşan klasik poliHIPE morfolojisini sergilediği gözlemlendi. Ancak, elde edilen monolitlerde morfolojiye hakim olan açık hücrelerin duvarlarının yoğun bir şekilde istiflenmiş mikroküreciklerden oluştuğu saptandı. Ayrıca, pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE kompozitlerinde (P2-P4) pullulan oranındaki artışla birlikte hücreler arasındaki gözenek geçişlerinin de arttığı belirlendi. Bu durum iç fazdaki pullulan miktarı arttıkça su damlacıklarının daha yoğun bir temasa zorlanması ile açıklanabilir. Sonuç olarak, su damlacıkları arasındaki tabaka incelik, daha açık ve gözenekli bir yapı oluşur.

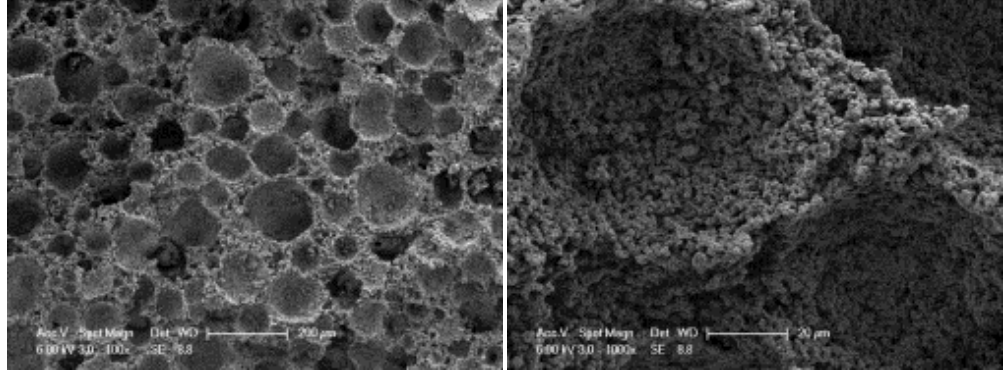
Elde edilen poliHIPE kompozitlerinin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu, ortalama gözenek hacmi ve ortalama hücre boyutları Çizelge 4.2'de sunuldu. Sunulan veriler incelendiğinde, pullulan katılarak hazırlanan kompozitlerin (P2-P4) spesifik yüzey alanlarının pullulan içermeyen poliHIPE örneğine (P1) göre dikkat çekici bir şekilde arttığı saptandı. Buna göre; %1 oranında pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE örneğinde (P2) spesifik yüzey alanında keskin bir artış olduğu,

ancak pullulan miktarı arttıkça (P3 ve P4 kodlu kompozitlerde) spesifik yüzey alanının tekrar azaldığı belirlendi. Polimerlerin spesifik yüzey alanında meydana gelen bu artış, pullulanın iç faz ve sürekli faz arasındaki uyumluluğu arttırması ve göreceli olarak artan emülsiyon kararlılığına bağlı olarak iç fazın sürekli faz içerisinde daha iyi dispers edilmesi ile açıklanabilir. İç fazın sürekli faz içerisinde homojen ve daha iyi bir şekilde dispers edilmesi gözenek geçitlerinin oluşumunu destekleyen bir durumdur. Ancak Çizelge 4.2’de sunulan veriler pullulan oranı arttıkça spesifik yüzey alanının, pullulan miktarındaki artışla orantılı olarak tekrar azaldığını göstermektedir. Bu durum aşırı miktardaki pullulanın oluşan gözenekler içerisinde tutunarak kısmen gözenekleri tıkaması ile açıklanabilir. Ayrıca ağırlıkça %5 oranında pullulan içeren kompozitin (P4) ortalama gözenek boyutunda meydana gelen azalma da bu durum ile açıklanabilir. Çizelge 4.2’de sunulan verilerden ortalama gözenek hacimlerindeki değişimin oldukça düzensiz olduğu görülmektedir. Bu düzensiz değişim, önceki bölümde de belirtildiği gibi BJH metodunun sadece mezo gözenekler ile küçük boyuttaki makro gözenekleri dikkate alarak hesaplama yapması ile açıklanabilir. Çizelge 4.2’de sunulan veriler incelendiğinde pullulan miktarının artmasıyla ortalama hücre boyutunun azaldığı saptandı. Bu durum pullulan oranı arttıkça mikroküreciklerin hücre duvarlarında yoğun bir şekilde istiflenmesi ve hücreler arasındaki gözenek geçişlerinin artması ile açıklanabilir [65].

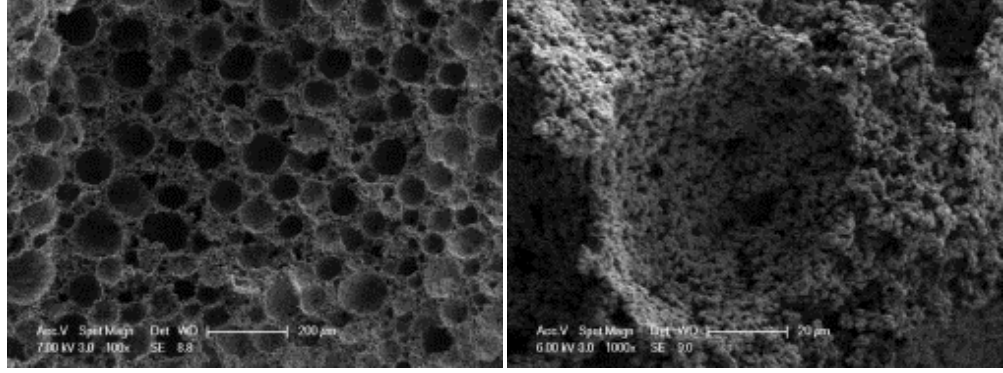
Çizelge 4.2: Poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monoliti ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu, ortalama gözenek hacmi ve ortalama hücre boyutu.

Örnek Kodu	Pullulan (%)	$S_{BET}^{(a)}$ ($m^2 g^{-1}$)	$\langle D_p \rangle_{BJH}^{(b)}$ (Å)	$V_{BJH}^{(c)}$ ($cc g^{-1}$)	$\langle D_p \rangle^{(d)}$ (μm)
P1	-	1.50	25.23	1.16×10^{-2}	112.1 ± 3.8
P2	1	10.82	25.15	3.99×10^{-2}	109.6 ± 2.4
P3	3	6.80	25.14	1.09×10^{-2}	96.9 ± 3.9
P4	5	3.22	17.53	3.78×10^{-2}	91.9 ± 2.3

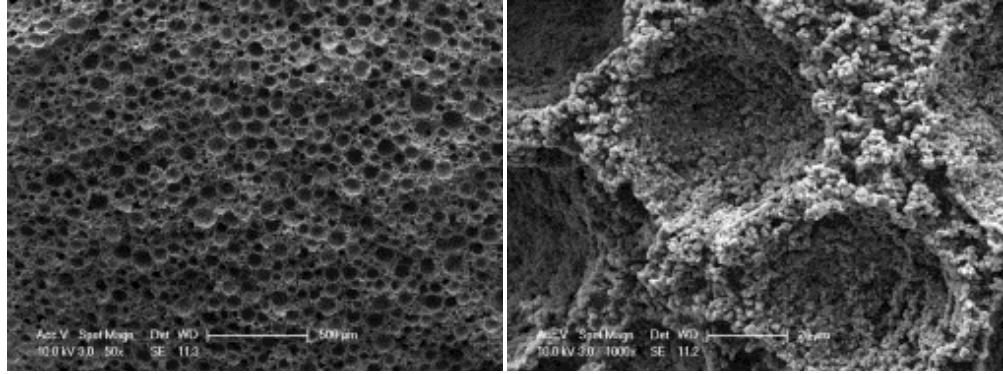
(^a) BET spesifik yüzey alanı; (^b) BJH Ortalama Gözenek Boyutu; (^c) BJH Ortalama Gözenek Hacmi
(^d) Ortalama Hücre Boyutu



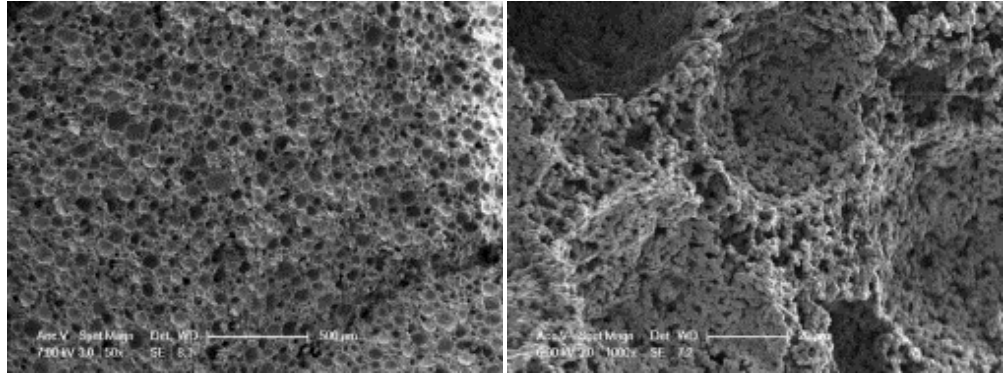
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.4: Optimum koşullar ile hazırlanan (a) poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monoliti ve toplam monomer miktarına göre ağırlıkça (b) %1, (c) %3 ve (d) %5 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin SEM görüntüsü.

4.1.2. Mekanik Özellikler

Tez çalışmasının bu bölümde HIPE bileşimine pullulan katılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin mekanik özellikleri pullulan oranına bağlı olarak karakterize edildi ve elde edilen bulgular pullulan içermeyen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitinin mekanik özellikleri ile karşılaştırıldı.

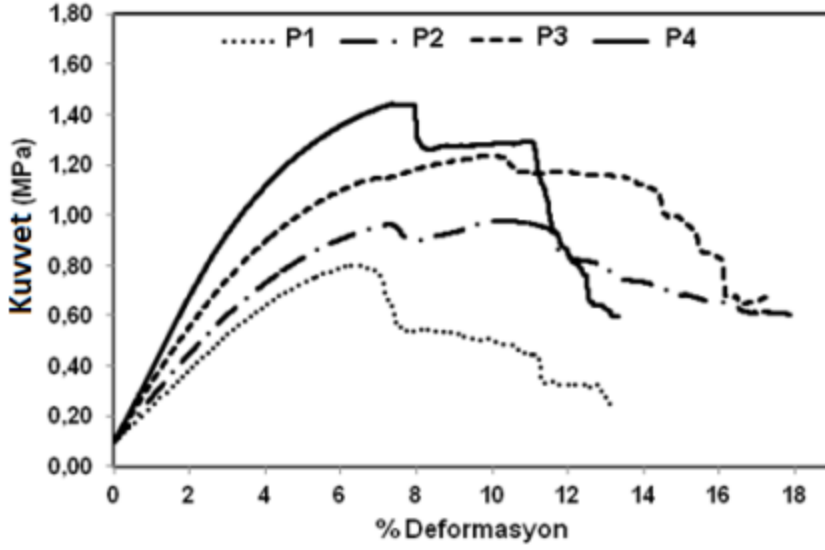
Bu bölümde yapılan tüm denemelerde poliHIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce) kullanılarak, %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. PoliHIPE kompozitlerinin morfolojik özelliklerinin pullulan miktarı ile değişiminin karakterize edilmesi amacıyla HIPE'lere toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katıldı. Pullulan içeren HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poliHIPE kompozitlerinin mekanik özellikleri basma modüllerinin ve basma dayanımlarının ölçülmesi ile karakterize edildi ve elde edilen bulgular Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.5'de sunuldu.

Çizelge 4.3: Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE monoliti ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin mekanik özellikleri.

Örnek kodu	Pullulan (%)	Basma Modülü (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)
P1	-	15.5	0.801
P2	1	18.4	0.977
P3	3	24.4	1.240
P4	5	30.6	1.440

Mekanik test sonuçları incelendiğinde göreceli olarak esnek bir komonomer (BDDMA) kullanılmasının yanı sıra HIPE bileşimine farklı oranlarda pullulan katılması ile morfolojik özelliklerden taviz verilmeden poliHIPE'lerin mekanik dayanımının belirgin bir iyileşme gösterdiği gözlemlendi. Çizelge 4.3'de verilen mekanik özellikler ve Şekil 4.5'de verilen karşılaştırmalı gerilme-gevşeme grafikleri incelendiğinde, BDDMA ve pullulanın birlikte kullanımının poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin (P2-P4) basma modüllerinin dikkat çekici bir şekilde arttığı saptandı. Ayrıca, Şekil 4.5'de verilen grafik incelendiğinde poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monoliti (P1) ile karşılaştırıldığında, tüm

kompozit numunelerinde (P2-P4) basma modüllerinin yanı sıra basma dayanımı ve tokluğun (gerilme-gevşeme eğrisi altındaki alan) da arttığı gözlemlendi. Bu durum HIPE bileşimine katılan pullulanın kimyasal yapısı ile açıklanabilir. Pullulan ekzoselüler bir homopolisakkarittir ve α -1,4 ve α -1,6 bağlantıları ile birbirine bağlı, tekrarlanan maltotrioz birimlerinden oluşan α -D-glukanın lineer karışımıdır. α -1,4 ve α -1,6 bağlarının düzenli değişimi mekanik özellikleri, özellikle yapısal esnekliği artırır. Buna göre emülsiyon bileşimine katılan pullulan miktarının artması ile birlikte poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin (P2-P4) basma modüllerinin pullulan içermeyen poliHIPE monolitine (P1) göre yaklaşık 2 katlık bir artış gösterdiği saptandı. Pullulan içermeyen poliHIPE örneğinde (P1) basma modülü 15.5 MPa iken sürekli faza göre ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan kullanılarak hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin basma modülünün sırasıyla 18.4 MPa, 24.4 MPa ve 30.6 MPa olduğu belirlendi. Ayrıca, Çizelge 4.3’de sunulan verilerden pullulan oranındaki artış ile birlikte elde edilen kompozitlerin (P2-P4) basma dayanımlarının da pullulan içermeyen poliHIPE örneğine (P1) göre arttığı saptandı. Bu sonuç Şekil 4.5’de sunulan grafikten de açıkça görülmektedir. Grafikte sunulan kuvvet/deformasyon eğrileri incelendiğinde, eğrilerin maksimum noktalarından elde edilen poliHIPE’lerin basma dayanımlarının $P1 < P2 < P3 < P4$ olacak şekilde değiştiği görülmektedir. Bunlara ek olarak bileşime pullulan katılması ile birlikte mekanik özelliklerde gözlenen belirgin iyileşme, Çizelge 4.2’de sunulan ortalama hücre boyutu değerlerinin değişimi ile de uyumludur: en küçük hücre boyutuna sahip olan kompozit malzemeler en yüksek mekanik dayanımı göstermektedir.



Şekil 4.5: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin basma kuvveti altındaki deformasyonları.

4.1.3. Isıl Özellikler

Tez çalışmasının bu bölümünde poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin ısıl özelliklerinin pullulan oranı ile değişiminin belirlenmesi amacıyla elde edilen kompozitlerin ısıl özellikleri TGA ve DSC ile araştırıldı. Elde edilen bulgular pullulan içermeyen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE monolitinin TGA ve DSC ile saptanan ısıl özellikleri ile karşılaştırıldı. Bu bölümde yapılan tüm denemelerde poliHIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce) kullanılarak %75 iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. PoliHIPE kompozitlerinin ısıl özelliklerinin pullulan miktarı ile değişiminin karakterize edilmesi amacıyla HIPE'lere, toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katıldı.

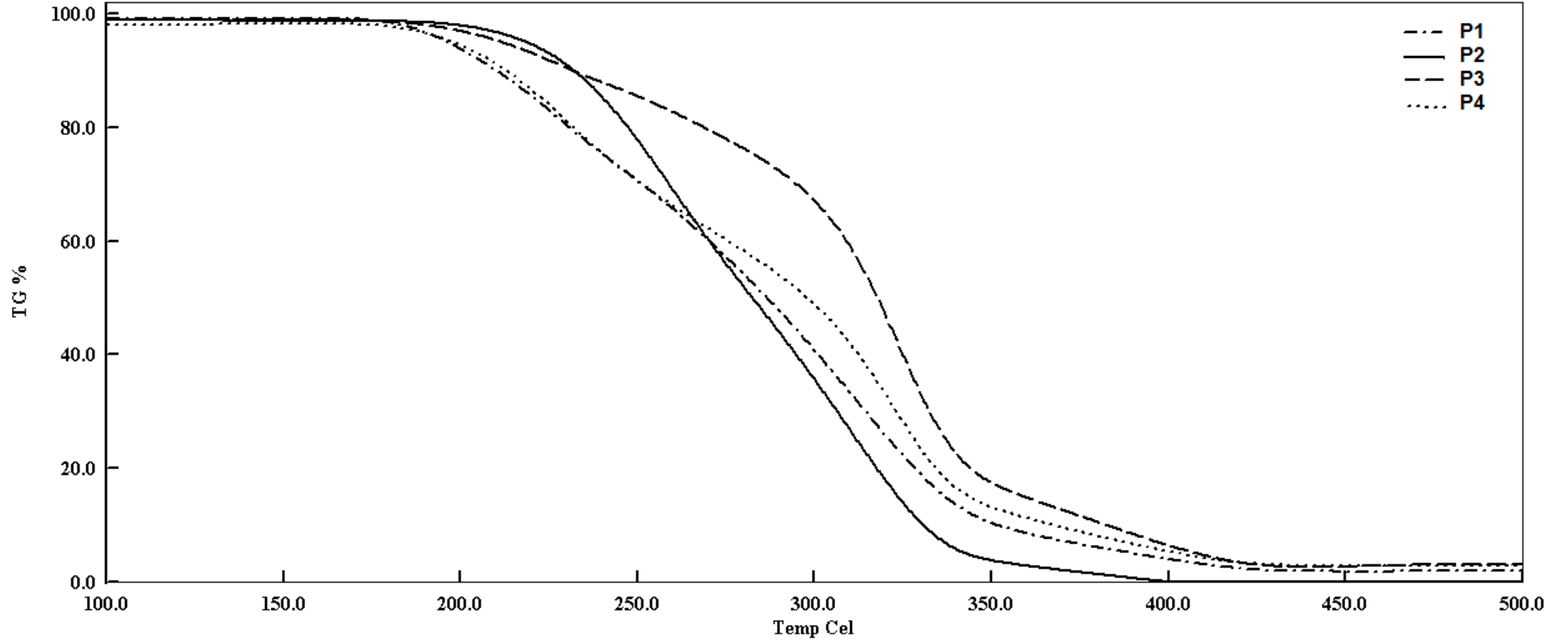
Şekil 4.6'da verilen TGA ve DTG termogramları incelendiğinde pullulan katılmadan hazırlanan poliHIPE monolitinin (P1) ve HIPE bileşimine ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin (P2, P3 ve P4) üç adımlı bir ısıl bozunma ve $\sim 425^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam eden sürekli bir kütle kaybı gösterdiği saptandı. Kütle kaybının $\sim 185^{\circ}\text{C}$ civarında başladığı, yoğun kütle kaybının ise $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleştiği belirlendi.

Hazırlanan poliHIPE'lerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma başlangıç sıcaklığı ve orta nokta bozunma sıcaklığı değerleri (sırasıyla T_{d10} ve T_{d50}) Çizelge 4.4'de sunuldu. Pullulan katılarak elde edilen kompozit yapıları poliHIPE'lerin (P2-P4) T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıkları, pullulan içermeyen poliHIPE örneği (P1) ile karşılaştırıldığında elde edilen bütün poliHIPE kompozitlerinde bozunma başlangıç sıcaklıklarının (T_{d10}) P1'e göre arttığı belirlendi. Ancak matristeki pullulan miktarındaki artışla T_{d10} 'nun tekrar azaldığı gözlemlendi. Diğer yandan P2 örneğinin orta nokta bozunma sıcaklığı (T_{d50}) $\sim 4^\circ\text{C}$ azalırken, pullulan oranının artmasıyla T_{d50} sıcaklığının önce arttığı (P3 örneği), daha sonra tekrar azaldığı (P4 örneği) ancak her iki durumda da P1'e göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. PoliHIPE kompozitlerinin maksimum bozunma sıcaklıklarının pullulan oranı ile değişimi karşılaştırıldığında ise ağırlıkça %1 oranında pullulan ile hazırlanan kompozitin maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) önemli bir değişim sergilemediği, %3 ve %5 oranında pullulan içeren poliHIPE kompozitlerinde ise yaklaşık 10°C arttığı saptandı. Ancak, bununla birlikte bozunma hızının da arttığı gözlemlendi. Bozunma sıcaklıkları ile birlikte değerlendirildiğinde her ne kadar maksimum bozunma hızı en yüksek olan malzeme de olsa, başlangıç, orta nokta ve maksimum bozunma sıcaklıkları pullulan içermeyen P1 monolitine göre daha yüksek olduğundan ısıl kararlılığı en yüksek olan kompozitin ağırlıkça %3 oranında pullulan ile hazırlanan poliHIPE örneği olduğu belirlendi.

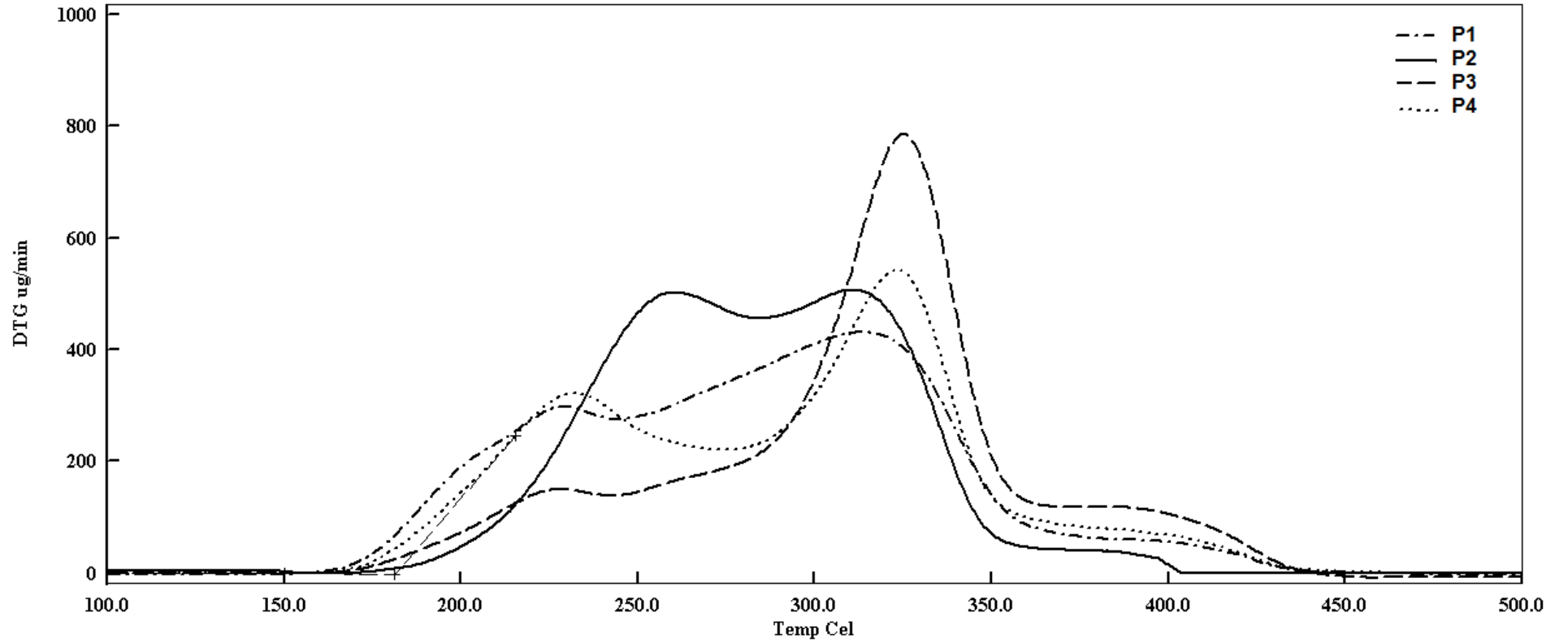
Şekil 4.7'de sunulan P1, P2, P3 ve P4 örneklerine ait DSC termogramları karşılaştırıldığında kompozit yapıları poliHIPE'lerde pullulan oranı arttıkça camı geçiş sıcaklığının (T_g 'sinin) giderek azaldığı saptandı. Buna göre pullulan içermeyen P1 monolitinin T_g 'sinin 242.9°C olduğu, ancak ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılarak hazırlanan P2, P3 ve P4 monolitlerinin T_g 'lerinin sırasıyla 235.2°C , 218.3°C ve 216.9°C olduğu belirlendi. Mekanik özelliklerde olduğu gibi T_g 'de gözlenen bu azalma da pullulanın kimyasal yapısı ile açıklanabilir. Pullulan yapıya esneklik kazandırmakta bu da T_g 'de azalmaya yol açmaktadır. Çizelge 4.4'de verilen kül miktarları incelendiğinde ise kompozit yapıları poliHIPE'lerde pullulan oranı arttıkça kül miktarının arttığı gözlemlendi. Kül miktarlarındaki bu artış emülsiyon bileşimine katılan pullulan miktarı arttıkça koloidal kararlılığın artması ve buna bağlı olarak pullulanın GMA/BDDMA matrisi içerisinde daha homojen olarak dağılması ile açıklanabilir.

Çizelge 4.4: Poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin TGA ile belirlenen ısıl özellikleri.

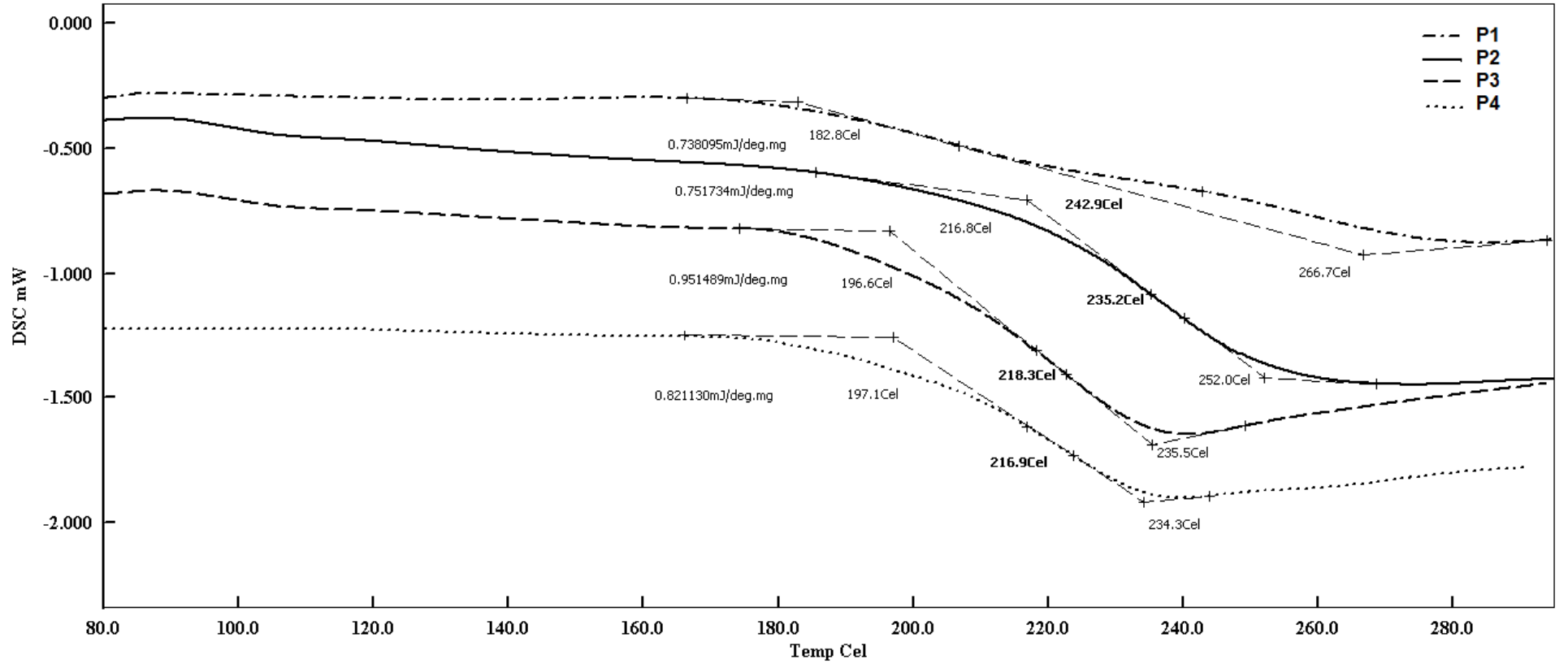
Örnek kodu	Pullulan %	T _{d10} (°C)	T _{d50} (°C)	T _{max} 'da V _{max} (°C'de µg dak ⁻¹)	T _g (°C)	Kül %
P1	-	209.5	286.6	313.0°C'de 431.2 µg dak ⁻¹	242.9	1.9
P2	1	232.1	282.0	311.9°C'de 506.0 µg dak ⁻¹	235.2	1.02
P3	3	230.9	318.2	324.2°C'de 784.5 µg dak ⁻¹	218.3	2.6
P4	5	212.6	297.5	323.1°C'de 542.9 µg dak ⁻¹	216.9	2.9



Şekil 4.6: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin TGA ve DTG termogramları.



Şekil 4.6: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin TGA ve DTG termogramları (devam).



Şekil 4.7: Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0 (P1), %1 (P2), %3 (P3) ve %5 (P4) oranında pullulan kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozitlerinin DSC termogramları.

4.2. Poli(GMA-ko-BDDMA) ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE

Mikrokürelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının ikinci aşamasında HIPE'lerin ikincil bir su ortamında dağıtılması ile hazırlanan su-yağ-su (w/o/w) emülsiyon sistemleri kullanılarak gözenekli poliHIPE mikroküreleri elde edildi. Mikroküreler önceden hazırlanan GMA/BDDMA veya GMA/BDDMA/pullulan HIPE'lerinin sulu süspansiyon sistemine sabit karıştırma eşliğinde ve damlalar halinde veya bir bütün olarak eklenmesinin ardından uygun sıcaklıkta çapraz bağlanması ile elde edildi. Bu kapsamda birincil emülsiyonun (HIPE'lerin) ekleniş biçimi, karıştırma hızı, süspansiyon ortamında kullanılan stabilizatör türü ve konsantrasyonunun mikroküre oluşumuna etkileri incelendi. Ayrıca GMA/BDDMA/pullulan esaslı HIPE'lerden mikrokürelerin hazırlanmasında HIPE bileşimine katılan pullulan oranının mikrokürelerin morfolojik ve ısıl üzerindeki etkileri araştırıldı ve mikroküre üretimi için optimum koşullar saptandı. Tezin bu bölümünde yapılan çalışmalar aşağıda sunuldu ve elde edilen bulgular ayrıntılı olarak tartışıldı.

4.2.1. Morfolojik Özellikler

İstenilen morfolojiye sahip poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanabilmesi için optimize edilmesi gereken ilk koşul birincil emülsiyonun (HIPE'nin) sisteme ekleniş biçimidir. Birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçimi, ikincil faz içerisinde birincil emülsiyonların kararlılığını koruması ve mikroküre taneciklerinin elde edilebilmesi için büyük önem taşımaktadır. Birincil emülsiyonlar sisteme birden ve hızla ya da yavaş yavaş ve damlalar halinde olmak üzere iki farklı yol izlenerek eklenebilir. Diğer yandan; birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçiminin yanısıra w/o/w emülsiyonlarının oluşturulması ve çapraz bağlanma sırasında devam eden mekanik karıştırmanın hızı da küresel taneciklerin oluşumunu ve morfolojisini belirleyen önemli bir faktördür.

HIPE yöntemi ile mikroküre elde edilebilmesi için bir diğer önemli faktör ise ikincil su fazında kullanılan stabilizatörün türü ve konsantrasyonudur. Bunun nedeni stabilizatörlerin HIPE damlacıklarının süspansiyon ortamındaki kararlılığının sağlanmasında önemli bir rol oynamasıdır. Etkili bir stabilizatör partikül aglomerasyonunu önleyerek tekdüze boyut dağılımına sahip küresel taneciklerin

oluşumunu desteklemelidir. Tüm bunlara ek olarak kompozit yapıları poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan HIPE bileşimi de mikroküre morfolojisini etkileyen bir diğer önemli faktördür. Örneğin bu çalışmada deiyonize sudan oluşan iç faz içerisinde çözülerek GMA ve BDDMA'dan oluşan sürekli faza eklenen pullulan miktarı da nihai ürün morfolojisini belirleyen önemli bir etmendir.

Tez çalışmasının bu bölümünde yukarıda özetlenen ve mikroküre morfolojisini belirleyen tüm faktörler dikkate alınarak poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin morfolojik özelliklerinin birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçimine, karıştırma hızına, stabilizatör türü ve konsantrasyonuna bağlı değişimi araştırıldı. Bunlara ek olarak HIPE bileşimine katılan pullulan miktarının poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. Böylece poli(GMA-ko-BDDMA) ve poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin hazırlama koşulları optimize edildi.

4.2.1.1. Birincil Emülsiyonun Sisteme Ekleniş Biçiminin Etkisi

Birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçiminin saptanması amacıyla yapılan denemelerde GMA/BDDMA esaslı HIPE'ler kullanıldı. Bu bölümde yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce) kullanılarak %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Süspansiyon ortamı ise 500 g deiyonize su içerisinde %1.0 oranında HEC (toplam su miktarına göre, ağırlıkça), %0.5 oranında KPS (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) ve %0.5 oranında CaPO₄ (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) kullanılarak hazırlandı. Tüm denemelerde süspansiyon ortamı 80°C'de sabit tutuldu ve HIPE'ler süspansiyon ortamına 200 rpm hızında, sabit mekanik karıştırma eşliğinde ve farklı ekleme hızları ile aktarıldı.

Bu bölümde yapılan denemeler sonucunda HIPE'lerin bir bütün halinde hızla ikincil su fazına eklenmesinin emülsiyon damlacıklarının süspansiyon ortamındaki kararlılığını bozduğu ve aglomerasyon sonucunda küresel olmayan polimer tanelerinin oluştuğu gözlemlendi. Ancak, HIPE'lerin damlalar halinde ve yavaş yavaş ikincil su fazına eklenmesi durumunda emülsiyon damlacıklarının aglomerasyona uğramadığı ve süspansiyon ortamında kararlılığını koruduğu saptandı. Sonuç olarak

süspansiyon ortamında asılı kalan HIPE damlacıklarının çapraz bağlanması ile poliHIPE mikroküreleri elde edildi.

4.2.1.2. Karıştırma Hızının Etkisi

HIPE yöntemiyle mikroküre hazırlanmasında karıştırma hızının kürelerin şekline olan etkisini belirlemek amacıyla 200–500 rpm aralığında değişen karıştırma hızlarında denemeler yapıldı. Bu bölümde yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce) kullanılarak %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Süspansiyon ortamı ise 500 g deiyonize su içerisinde %1 oranında HEC (toplam su miktarına göre, ağırlıkça), %0.5 oranında KPS (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) ve %0.5 oranında CaPO_4 (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) çözülerek hazırlandı. Tüm denemelerde sistem sıcaklığı 80°C 'de sabit tutuldu ve HIPE'ler sabit karıştırma hızı ile karıştırılan süspansiyon ortamına damlalar halinde aktarıldı. Farklı karıştırma hızları kullanılarak elde edilen poliHIPE mikrokürelerinin şekil özellikleri POM kullanılarak incelendi ve çekilen POM görüntüleri Şekil 4.8'de sunuldu. Sunulan POM görüntüleri incelendiğinde artan karıştırma hızı ile mikroküre oluşumunun olumsuz yönde etkilendiği ve küre yapısının deforme olduğu saptandı. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında artan kayma kuvvetinin bir sonucu olarak partikül aglomerasyonunun artması ile açıklanabilir. Sonuç olarak; bu bölümde yapılan çalışmalar ile 200 rpm karıştırma hızı kullanılarak elde edilen poliHIPE mikrokürelerinin (Şekil 4.8a) nispeten tekdüze bir yapı sergilediği gözlemlendi ve bu karıştırma hızı HIPE yöntemi ile mikroküre üretilmesi için optimum karıştırma hızı olarak belirlendi.



(a)

(b)



(c)

(d)

Şekil 4.8: Süspansiyon sisteminin farklı hızlarda karıştırılması ile hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin POM görüntüsü: (a) 200 rpm, (b) 300 rpm, (c) 400 rpm, (d) 500 rpm karıştırma hızı.

4.2.1.3. Stabilizatör Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi

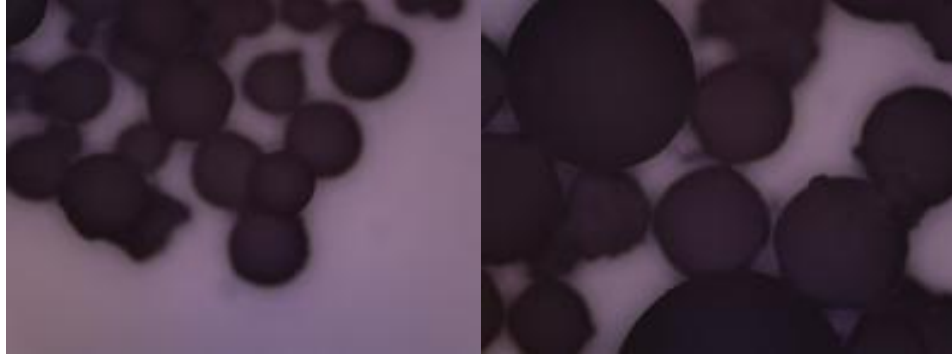
W/O/W emülsiyon sistemlerinde, ikincil su fazı yağ-ıçinde-su emülsiyon damlalarının dağıtılması için ortam olarak kullanılır. Dağıtılan w/o emülsiyonunun bir HIPE olması durumunda damlaların sürekli fazı monomerik tür/ türleri içerir. Bu emülsiyon sistemleri ile poliHIPE mikrokürelerinin üretilmesinde ikincil su fazında kullanılan stabilizatörlerin kolloidal kararlılığı sağlamak açısından iki görevi vardır: (i) dağıtılan HIPE damlalarının sürekli fazını oluşturan monomerik türlerin ikincil su fazına transfer olarak bu fazda bağımsız olarak polimerleşmesini ve koagülasyonunu engellemek, (ii) dağıtılan HIPE damlalarının aglomerasyonunu önlemek.

İkincil su fazında kullanılan stabilizatörler sterik itme kuvvetleri ile partikül koelesans hızını azaltırlar. Bu durum, ikincil fazda dağıtılan emülsiyon damlaları etrafında koruyucu bir film tabakası oluşumu ile gerçekleşir. Oluşan koruyucu film tabakası damla koelesansı için temas süresinin uzaması sayesinde, karıştırma ile

damla ayrılması olasılığının artmasını sağlar. Stabilizatör olarak suda çözünen kopolimerler, selüloz eterler veya koloidal inorganik tozlar kullanılabilir. Suda çözünen kopolimerler veya selülozik polimerler hidrofilik veya hidrofobik birimler içerir. Bu stabilizatörler arayüzey viskozitesini arttırırken, arayüzey gerilimi düşürür. Sonuç olarak monomerlerin fazlar arası transferi ve koagülasyonu önlenir. Diğer yandan, ikincil fazda kullanılan stabilizatörün konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortam viskozitesi uygulanan mekanik karıştırmanın da yardımı ile partikül aglomerasyonunu önler.

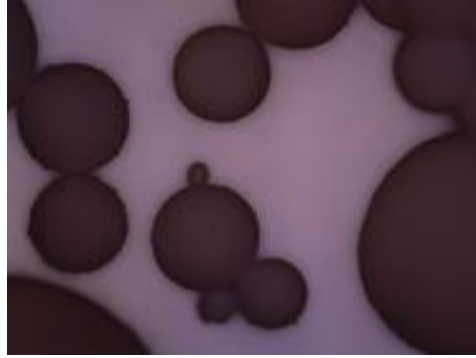
İkincil su fazında kullanılan stabilizatörün mikroküre üretimindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla stabilizatör olarak HPC, HEC ve pullulan kullanılarak denemeler yapıldı. Yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce) kullanılarak, %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Süspansiyon ortamı ise 500 g deiyonize su içerisinde %0.2, %0.6 ve %1.0 oranlarında HPC, HEC veya pullulan (toplam su miktarına göre, ağırlıkça), %0.5 oranında KPS (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) ve %0.5 oranında CaPO₄ (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) çözülerek hazırlandı. Tüm denemelerde süspansiyon ortamı 80°C'de sabit tutuldu ve HIPE'ler sabit mekanik karıştırma eşliğinde (200 rpm), damlalar halinde eklendi.

Yapılan denemeler sonucunda %0.2, %0.6 ve %1.0 oranlarında HPC kullanılarak hazırlanan süspansiyon ortamında dağıtılan HIPE damlacıklarının kararlılığını koruyamadığı, monomerlerin ikincil su fazına transferi nedeni ile koloidal kararlılığın bozulduğu gözlemlendi. Sonuç olarak; stabilizatör olarak HPC kullanılan denemelerde mikroküre oluşumu gerçekleşmedi. Diğer yandan süspansiyon ortamında stabilizatör olarak farklı oranlarda (%0.2, %0.6 ve %1.0) HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan sistemlerde kararlılığını koruyan HIPE damlacıklarının çapraz bağlanması ile mikrokürelerin oluştuğu saptandı. Stabilizatör türü ve konsantrasyonunun mikroküre oluşumuna etkisinin belirlenmesi amacıyla süspansiyon ortamında farklı oranlarda (%0.2, %0.6 ve %1.0) HEC ve pullulan kullanılarak hazırlanan mikrokürelerin POM ve SEM görüntüleri çekildi. Stabilizatör olarak HEC kullanılan sistemlerden elde edilen mikrokürelerin POM ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da; pullulan kullanılarak elde edilen mikrokürelerin POM ve SEM görüntüleri ise Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de sunuldu.



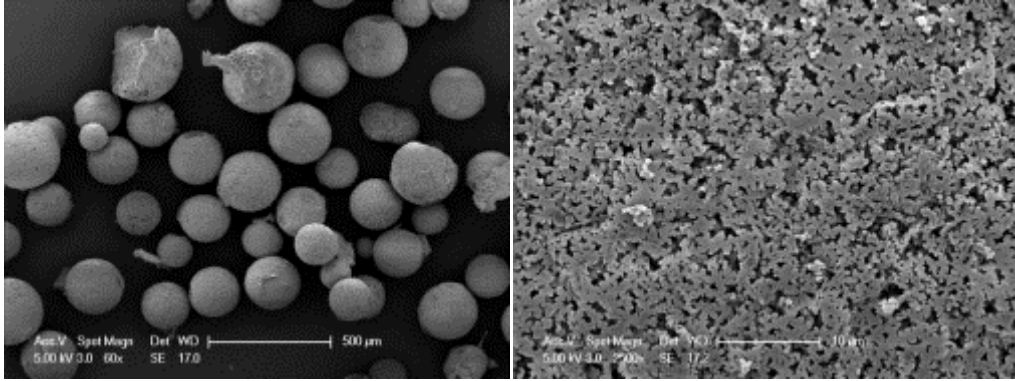
(a)

(b)



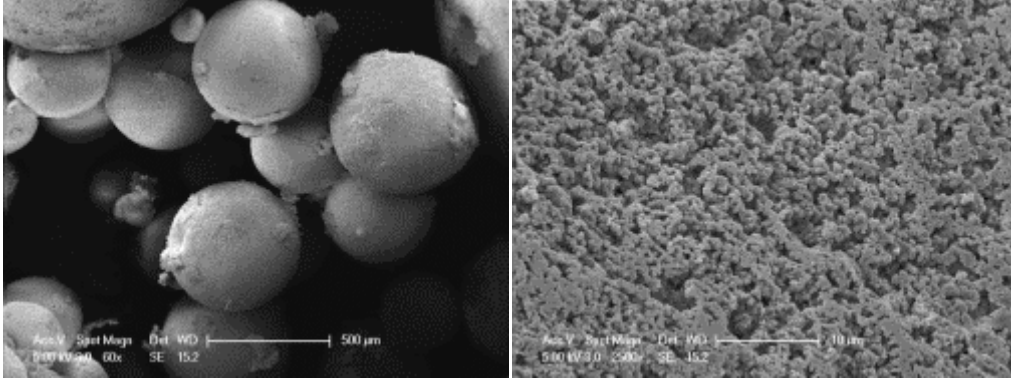
(c)

Şekil 4.9: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin POM görüntüsü.

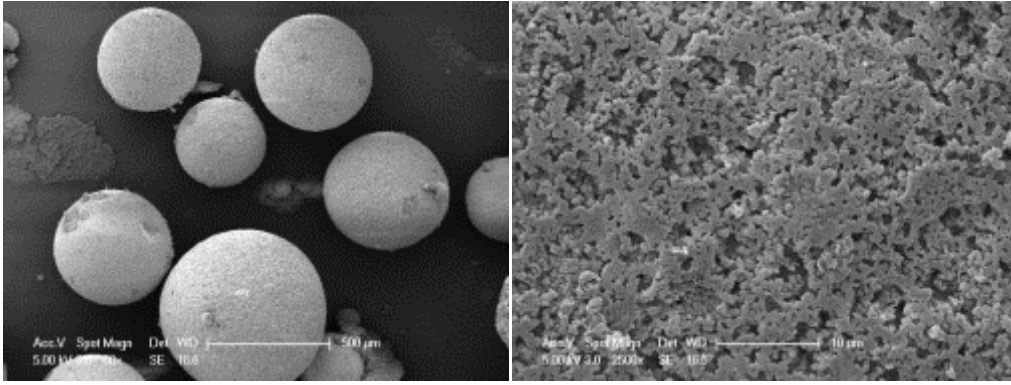


(a)

Şekil 4.10: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).



(b)

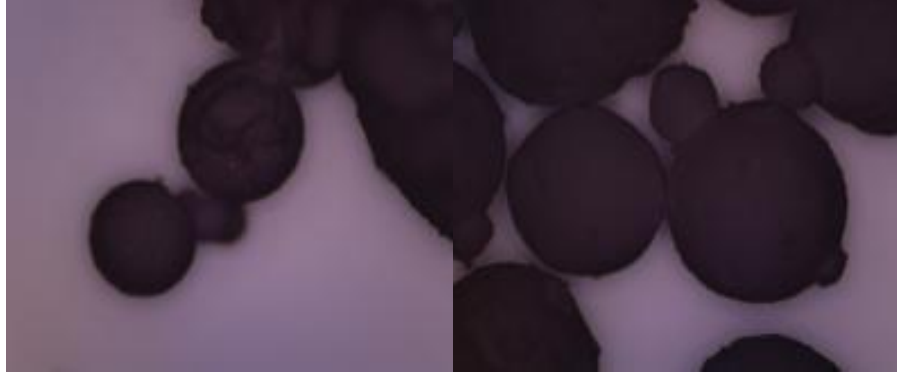


(c)

Şekil 4.10: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm) (devam).

Şekil 4.9’da sunulan POM görüntüleri ile Şekil 4.10’nun sol sütununda sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, süspansiyon ortamında stabilizatör olarak kullanılan HEC’in oranı arttıkça partikül aglomerasyonunun azaldığı ve oluşan mikrokürelerin partikül boyutunun göreceli olarak arttığı saptandı. Diğer yandan Şekil 4.10’nun sağ sütununda verilen ve mikrokürelerin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri incelendiğinde kullanılan her üç HEC oranında da (%0.2; %0.6; %1.0) elde edilen kürelerin gözenekli bir yapı sergilediği belirlendi. Elde edilen mikrokürelerin ortalama partikül boyut dağılımları POM görüntüleri kullanılarak hesaplandı ve grafiğe geçirilerek Şekil 4.13’de sunuldu. Sunulan grafik incelendiğinde %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan süspansiyon ortamında üretilen mikrokürelerin yaklaşık olarak %5’inin 200–250 µm, %13’ünün 150–200 µm, %49’unun 100–150 µm, %25’inin ise 50–100 µm; %0.6 oranında HEC kullanılarak elde edilen mikrokürelerin ise yaklaşık %10’unun 200–250 µm, %8’inin 150–200 µm, %32’sinin 100–150 µm ve %27’sinin 50–100 µm aralığında değişen boyutlara sahip

olduđu belirlendi. Kullanılan HEC oranı %0.2'ye dűşürűldűđűnde ise elde edilen mikrokűrelerin boyut dađılıminin yaklaşık %4'ű 200–250 μm , %11'i 150–200 μm , %40'ű 100–150 μm ve %41'ű 50–100 μm aralıđında olacak Őekilde deđiŐtiđi belirlendi.



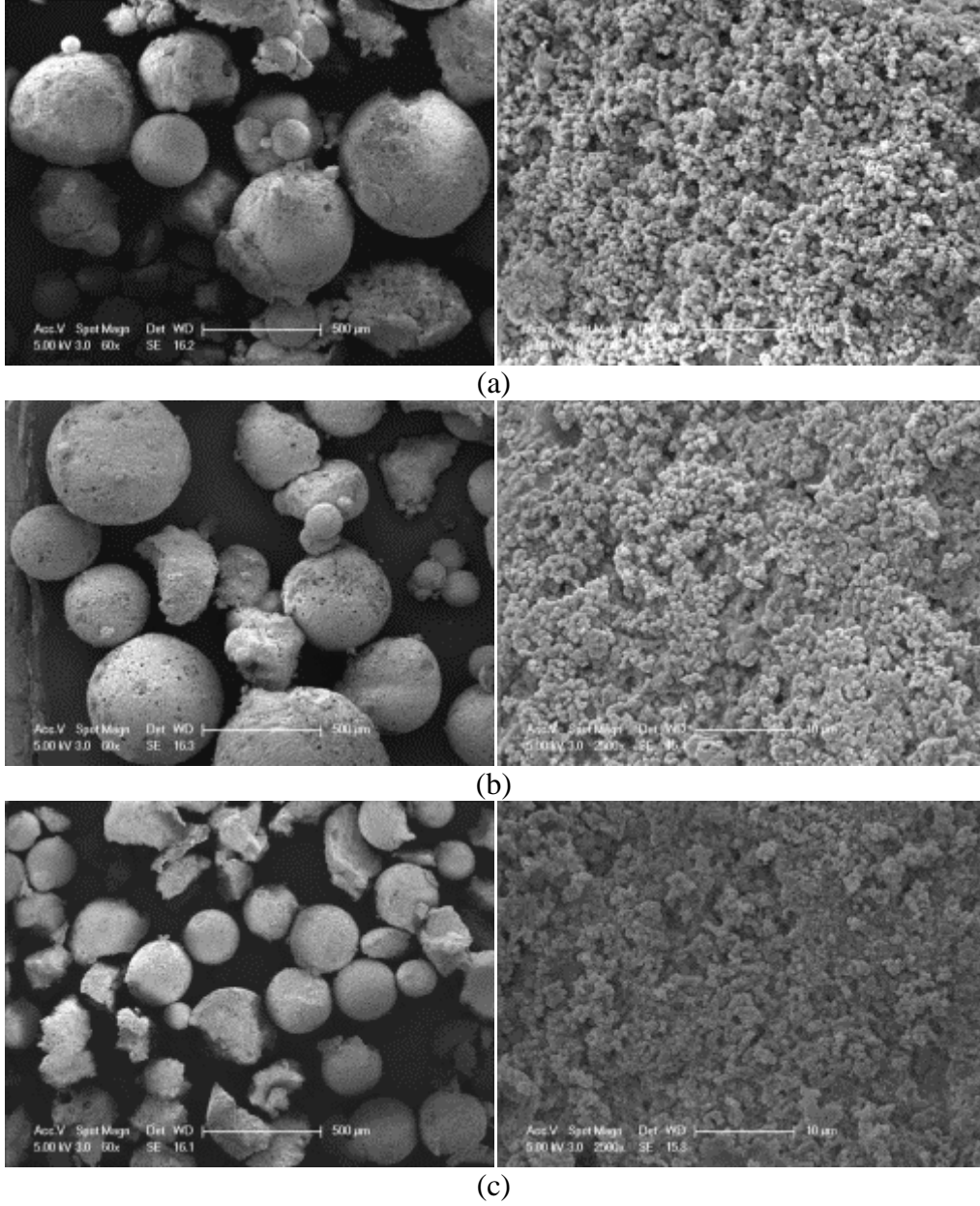
(a)

(b)



(c)

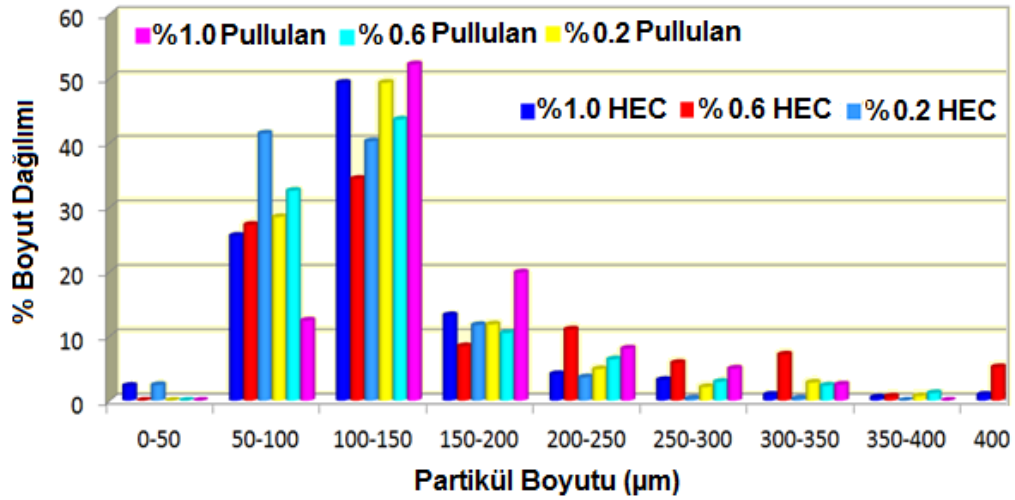
Őekil 4.11: Sűspansiyon ortamında stabilizatűr olarak (a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokűrelerinin POM gűrűntűsű.



Şekil 4.12: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak a) %0.2, (b) %0.6 ve (c) %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).

Şekil 4.12'nin sol sütununda sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, süspansiyon ortamında stabilizatör olarak kullanılan pullulan oranı arttıkça partikül aglomerasyonunun ve mikrokürelerin partikül boyutunun belirgin olarak azaldığı saptandı. Elde edilen mikrokürelerin ortalama partikül boyut dağılımları Şekil 4.11'de sunulan POM görüntüleri kullanılarak hesaplandı ve elde edilen veriler grafiksel olarak Şekil 4.13'de sunuldu. Sunulan grafik incelendiğinde %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan süspansiyon ortamında üretilen mikrokürelerin yaklaşık olarak %19'unun 150–200 µm, %52'sinin 100–150 µm, %12'sinin 50–100

μm ; %0.6 oranında pullulan kullanılarak elde edilen mikrokürelerin yaklaşık %10'unun 150–200 μm , %43'ünün 100–150 μm ve %32'sinin 50–100 μm ; %0.2 oranında pullulan kullanılarak elde edilen mikrokürelerin ise yaklaşık %11'inin 150–200 μm , %48'inin 100–150 μm ve %28'inin 50–100 μm aralığında değişen boyutlara sahip olduğu belirlendi. Diğer yandan Şekil 4.12'nin sağ sütununda verilen ve mikrokürelerin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri incelendiğinde her üç pullulan oranında da (%0.2; %0.6; %1.0) elde edilen kürelerin gözenekli bir yapı sergilediği saptandı.



Şekil 4.13: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak farklı oranlarda HEC veya pullulan kullanılarak elde edilen mikrokürelerin partikül boyut dağılımları.

Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan mikrokürelerin yüzey alanları ve gözenek boyutları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine BET ve BJH metodları uygulanarak saptandı ve elde edilen veriler Çizelge 4.5'de sunuldu. Sunulan veriler karşılaştırıldığında stabilizatör olarak HEC veya pullulan kullanılarak üretilen mikrokürelerde, stabilizatör oranı arttıkça mikrokürelerin spesifik yüzey alanının azaldığı ve ortalama gözenek boyutunun arttığı saptandı. Bu durum ikincil su fazında çözünen stabilizatörün miktarı arttıkça polimerik stabilizatörün topaklanmasına bağlı olarak açıklanabilir.

Çizelge 4.5: Süspansiyon ortamında ağırlıkça %0.2, %0.6 ve %1.0 oranında HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu.

Stabilizatör Türü	Stabilizatör Oranı (% Ağırlık)	$S_{BET}^{(a)}$ ($m^2 g^{-1}$)	$\langle D_p \rangle_{BJH}^{(b)}$ (Å^0)
HEC	0.2	8.59	15.62
HEC	0.6	5.76	19.99
HEC	1.0	3.41	25.21
Pullulan	0.2	9.47	15.64
Pullulan	0.6	6.07	20.00
Pullulan	1.0	7.80	19.97
(a) BET spesifik yüzey alanı; (b) BJH Ortalama Gözenek Boyutu			

4.2.1.4. HIPE Bileşimindeki Pullulan Miktarının Mikroküre Oluşumuna Etkisi

Tez çalışmasının bu bölümünde poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında, HIPE bileşimine katılan pullulan miktarının elde edilen kompozit yapıdaki mikrokürelerin morfolojik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Bu bölümde yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce) kullanılarak %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Kompozit yapıyı mikroküre elde etmek amacıyla HIPE'ler toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 veya 5 oranında pullulanın iç faz (deiyonize su) içerisine çözülerek, iç faz ile birlikte damlalar halinde sürekli faza eklenmesi ile hazırlandı. Mikrokürelerin oluşturulması amacıyla kullanılan süspansiyon ortamı ise %1.0 oranında HEC veya pullulan (toplam su miktarına göre, ağırlıkça), %0.5 oranında KPS (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) ve %0.5 oranında $CaPO_4$ (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) kullanılarak hazırlandı. Tüm denemelerde süspansiyon ortamı $80^\circ C$ 'de sabit tutuldu ve HIPE'ler süspansiyon ortamına damlalar halinde, sabit mekanik karıştırma eşliğinde (200 rpm) eklendi. Elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelendi. Yüzey alanları ve gözenek boyutları ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerine BET ve BJH metodları uygulanarak saptandı. Sonuçlar sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Çizelge 4.6'da sunuldu.

Şekil 4.14'de sol sütunda sunulan ve süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak üretilen mikrokürelerin SEM görüntüleri incelendiğinde,

HIPE bileşimine pullulan katılmasının morfolojik özellikleri dikkat çekici bir şekilde değiştirdiği gözlemlendi. Buna göre HIPE bileşiminde pullulan kullanılarak hazırlanan mikrokürelerin SEM görüntüleri (Şekil 4.14b-d), HIPE bileşiminde pullulan içermeyen mikrokürelerin SEM görüntüleri ile (Şekil 4.14a) karşılaştırıldığında, pullulan oranı arttıkça mikroküre yapısının belirgin bir şekilde deformasyona uğradığı belirlendi. Diğer yandan aynı şeklin sağ sütununda sunulan ve mikrokürelerin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, pullulan katkısının gözenekli yapı oluşumunu engellemediği saptandı. Ayrıca, Çizelge 4.6’da sunulan spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu ölçümü sonuçları karşılaştırıldığında HIPE bileşimine ağırlıkça %1 oranında pullulan katılan mikrokürelerin spesifik yüzey alanının pullulan içermeyen mikrokürelere göre yaklaşık olarak 2.5 katı kadar arttırdığı tespit edildi. Bununla birlikte HIPE bileşimindeki pullulan oranının artmasıyla elde edilen kompozit mikrokürelerin spesifik yüzey alanlarının önemli bir değişim göstermediği saptandı. Yüzey alanlarındaki değişim ile orantılı olarak, HIPE bileşimine pullulan katılmasıyla mikrokürelerin ortalama gözenek boyutlarının da azaldığı belirlendi. Stabilizatör olarak HEC kullanılması durumunda birincil HIPE bileşiminde pullulan içeren örneklerin yüzey alanlarının dikkat çekici bir şekilde artış gösterdiği, ancak pullulan miktarının artması ile birlikte spesifik yüzey alanının azaldığı ortalama gözenek boyutlarının ise tekrar arttığı saptandı. Bu durum birincil emülsiyondaki pullulan miktarı arttıkça HEC ile pullulan arasındaki etkileşimin artması ve bunun sonucunda ikincil su fazında çözünen HEC’in topaklaşmasına bağlı olarak kolloidal kararlılığın azalması ile açıklanabilir. Kolloidal kararlılığın azalmasının sonuçları Şekil 4.14’de sunulan SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir. Sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, kararlılıktaki azalmanın bir sonucu olarak HIPE damlalarının aglomerasyonunun arttığı ve pullulan oranının artmasına bağlı olarak mikroküre yapısının büyük ölçüde deforme olduğu görülmektedir.

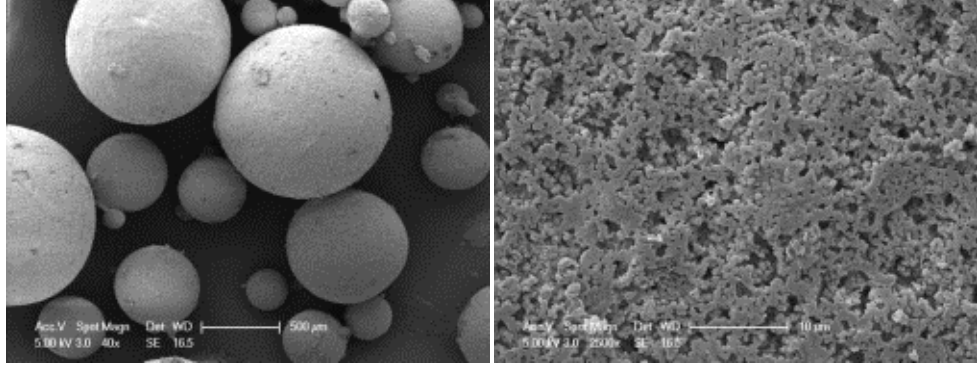
Hem birincil HIPE emülsiyonunda hem de ikincil su fazında pullulan kullanılması ile hazırlanan mikrokürelerin spesifik yüzey alanları ve ortalama gözenek boyutları, HIPE bileşiminde pullulan içermeyen mikrokürelerin özellikleri ile karşılaştırıldığında özelliklerde çok büyük bir değişim olmadığı belirlendi. Bununla birlikte HIPE bileşimine pullulan katılmasının spesifik yüzey alanını önce bir miktar azalttığı ancak daha sonra pullulan oranının artması ile tekrar arttırdığı gözlemlendi.

Buna ek olarak, Şekil 4.14 ve 4.15’de sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde her iki fazda da pullulan içeren sistemler ile üretilen mikrokürelere, ikincil su fazında stabilizatör olarak HEC kullanılarak elde edilen mikrokürelere göre daha gözenekli bir yapının oluştuğu saptandı.

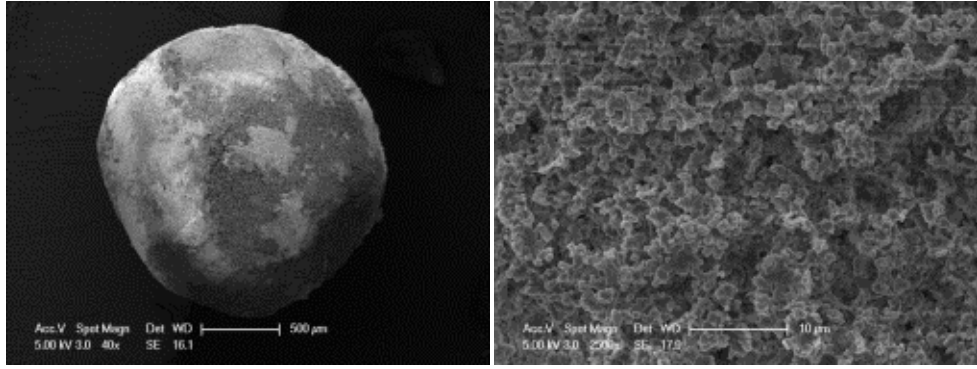
Çizelge 4.6: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE kompozit mikrokürelere spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu.

Süspansiyon	HIPE	$S_{BET}^{(a)}$ ($m^2 g^{-1}$)	$\langle D_p \rangle_{BJH}^{(b)}$ (Å^0)
Stabilizatör	Pullulan (%)		
HEC	-	3.41	25.21
HEC	1	8.57	19.93
HEC	3	7.70	18.86
HEC	5	6.12	21.31
Pullulan	-	7.80	19.97
Pullulan	1	6.00	23.97
Pullulan	3	6.62	22.42
Pullulan	5	6.34	21.53

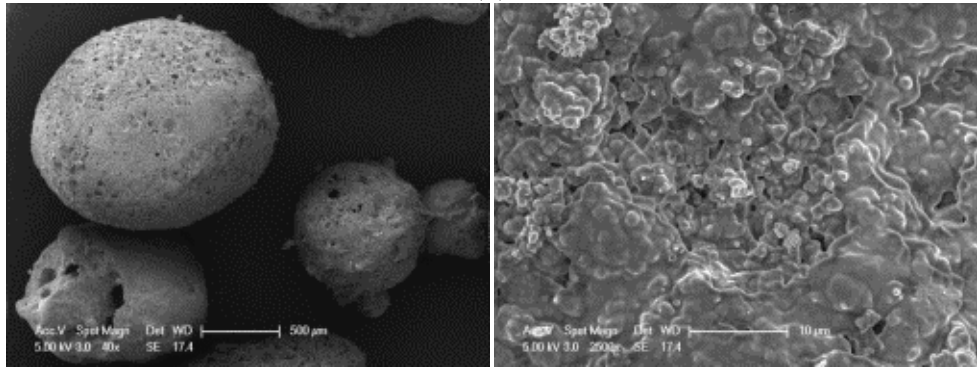
^{a)} BET spesifik yüzey alanı; ^{b)} BJH Ortalama Gözenek Boyutu



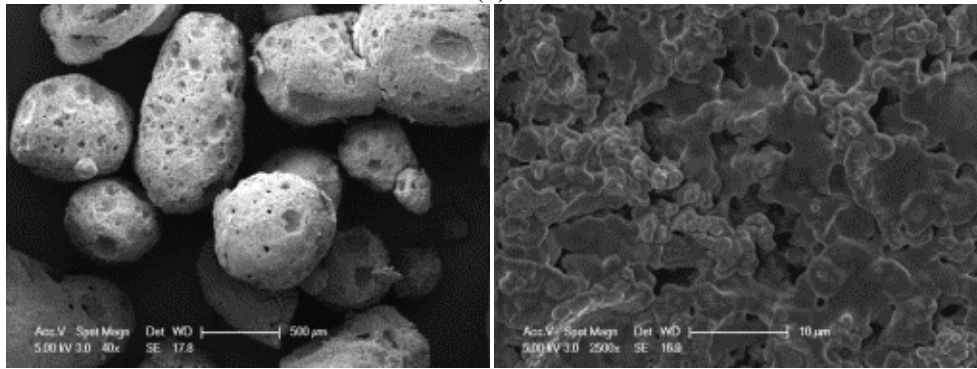
(a)



(b)



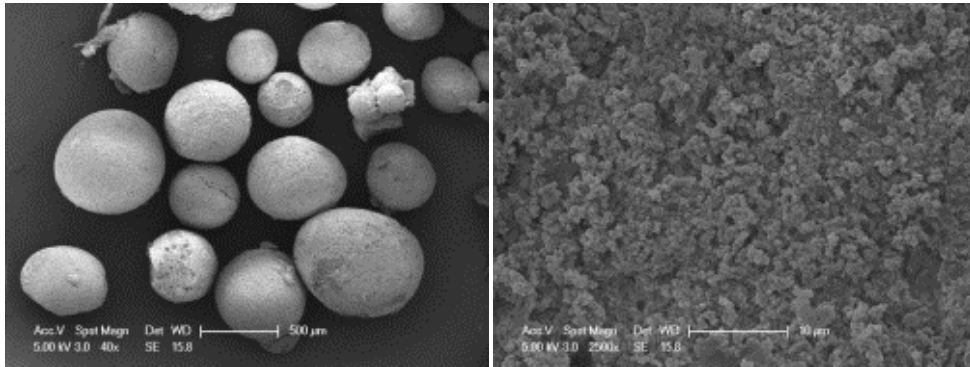
(c)



(d)

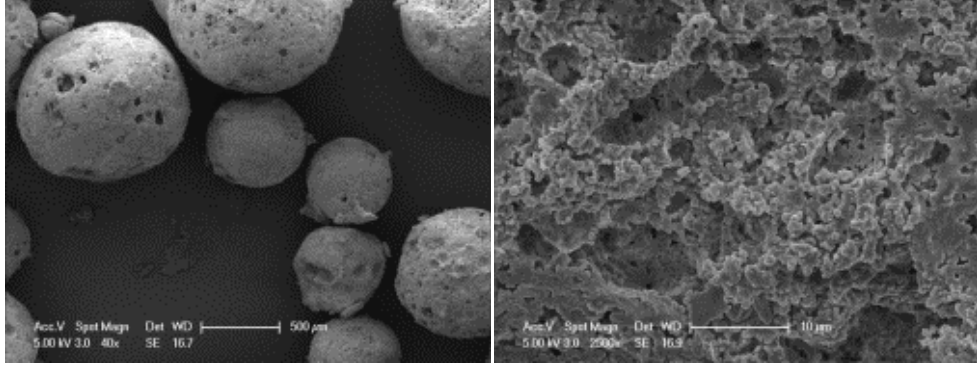
Şekil 4.14: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak üretilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü: HIPE bileşiminde toplam sürekli faz miktarına göre ağırlıkça (a)%0, (b)%1, (c)%3 ve (d)%5 oranında pullulan içeren kompozit mikroküreler (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).

Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak elde edilen mikrokürelerin Şekil 4.15’de sol sütunda sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde ise, HIPE bileşimine pullulan katılmasının morfolojik özellikleri önemli ölçüde değiştirmedeği ve morfolojik deformasyonun söz konusu olmadığı belirlendi. Benzer şekilde HIPE bileşimine pullulan katılmasının gözenekli yüzey yapısının da deforme etmediği ve hatta klasik poliHIPE morfolojisinden beklenen hücrelerin oluşumuna katkı sağladığı gözlemlendi (Şekil 4.15 sağ sütun). Buna ek olarak Çizelge 4.6’da sunulan ve HIPE bileşiminde pullulan içermeyen mikroküreler ile kompozit mikrokürelerin spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu ölçümü sonuçları karşılaştırıldığında, %1 oranında pullulan içeren kompozit mikrokürelerin spesifik yüzey alanının pullulan içermeyen mikrokürelere göre bir miktar azaldığı tespit edildi. Diğer yandan HIPE bileşimindeki pullulan oranının artmasıyla elde edilen kompozit mikrokürelerin spesifik yüzey alanlarının önemli bir değişim göstermediği saptandı. Bu değişim ile orantılı olarak kompozit mikrokürelerin gözenek boyutlarının pullulan içermeyen mikrokürelere göre artış gösterdiği belirlendi.

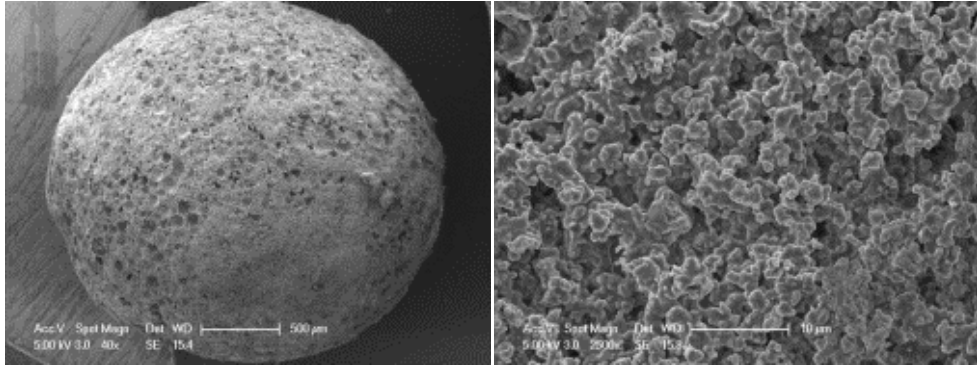


(a)

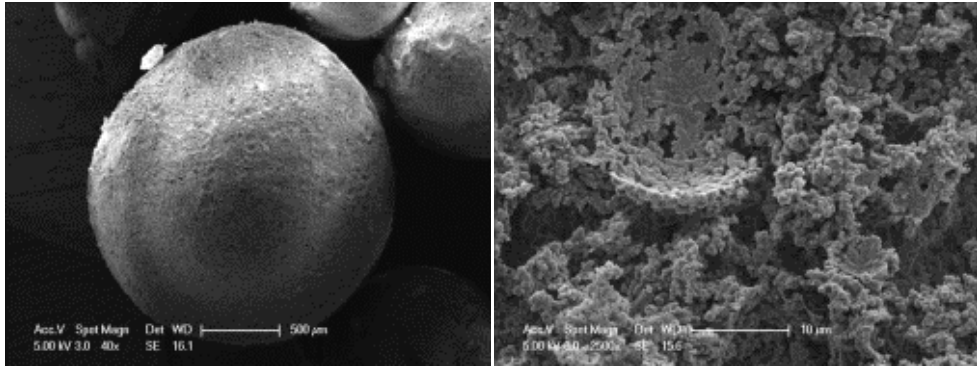
Şekil 4.15: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü: HIPE bileşiminde toplam sürekli faz miktarına göre ağırlıkça (a)%0, (b)%1, (c)%3 ve (d)%5 oranında pullulan içeren kompozit mikroküreler (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm).



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.15: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin SEM görüntüsü: HIPE bileşiminde toplam sürekli faz miktarına göre ağırlıkça (a)%0, (b)%1, (c)%3 ve (d)%5 oranında pullulan içeren kompozit mikroküreler (Sol sütun skalası: 500 µm – Sağ sütun skalası: 2500 µm) (devam).

4.2.2. Isıl Özellikler

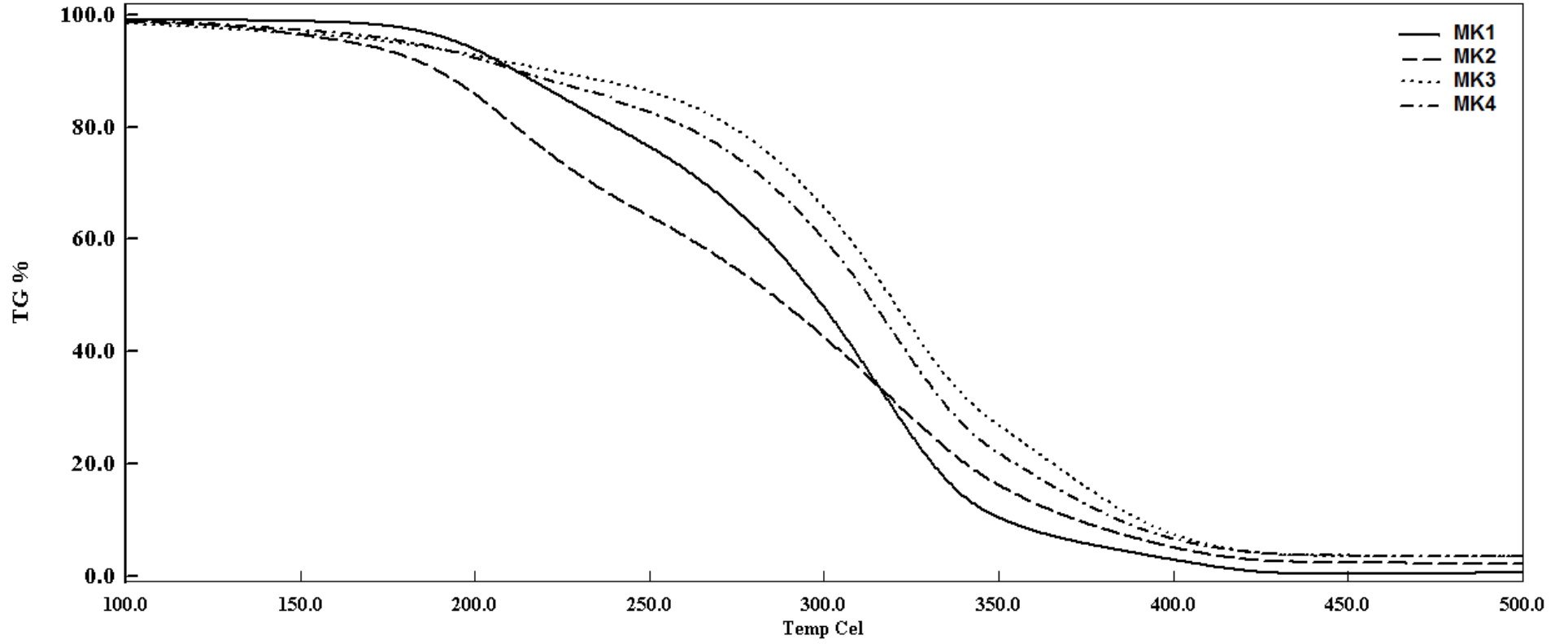
Tez çalışmasının bu bölümünde poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan mikrokürelerinin ısı özellikleri HIPE bileşimindeki pullulan miktarına bağlı olarak karakterize edildi. Bu amaçla TGA ve DSC yöntemleri kullanıldı. Bu bölümde yapılan tüm denemelerde HIPE'ler %30 oranında emülgatör (toplam monomer hacmine göre) ve 90/10 oranında GMA/BDDMA (toplam monomer miktarına göre, hacimce)

kullanılarak %75 oranında iç faz (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) ile hazırlandı. Kompozit yapılı mikroküre elde etmek amacıyla HIPE'ler toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 veya 5 oranında pullulanın iç faz (deiyonize su) içerisinde çözülerek, iç fazla birlikte damlalar halinde sürekli faza eklenmesi ile elde edildi. Süspansiyon ortamı ise %1.0 oranında HEC veya pullulan (toplam su miktarına göre, ağırlıkça), %0.5 oranında KPS (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) ve %0.5 oranında CaPO₄ (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) kullanılarak hazırlandı. Tüm denemelerde süspansiyon ortamı 80°C'de sabit tutuldu ve HIPE'ler süspansiyon ortamına damlalar halinde sabit mekanik karıştırma eşliğinde (200 rpm) eklendi. Elde edilen kompozit yapılı mikrokürelerin TGA ve DSC ile saptanan ısı özellikleri Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19 ile Çizelge 4.7'de sunuldu.

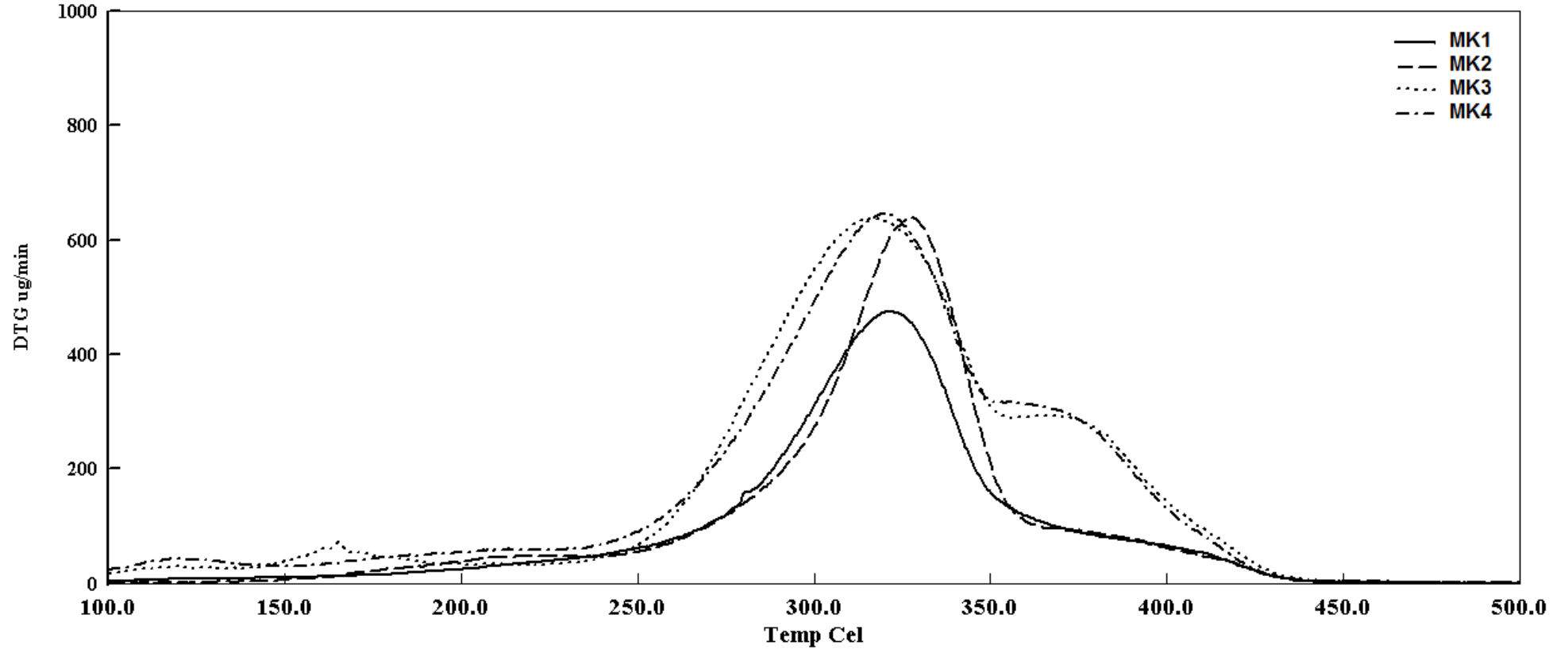
Şekil 4.16'da sunulan TGA termogramları incelendiğinde süspansiyon ortamında %1 oranında HEC (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) içeren ve toplam emülsiyon bileşimine göre hacimce %75 oranında iç faz ile, sürekli faza pullulan katılmadan hazırlanan mikroküre örneğinin (MK1) ve %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan ile hazırlanan mikrokürelerin (MK2, MK3, MK4) iki adımlı bir ısı bozunma ile ~450°C'ye kadar devam eden sürekli bir kütle kaybı gösterdiği saptandı. Buna göre ilk kütle kaybının ~100°C gerçekleştiği gözlemlendi. Bu kütle kaybı yapıdaki suyun uzaklaşması ile açıklanabilir. İkinci bozunma adımının ise ~150°C civarında başladığı ve yoğun kütle kaybının 250–350°C aralığında gerçekleştiği belirlendi.

Bileşiminde pullulan bulunan kompozit yapılı mikrokürelerin (MK2, MK3 ve MK4) ve pullulan içermeyen (MK1) mikroküre örneğinin TGA ile ölçülen bozunma başlangıç sıcaklıkları ve orta nokta bozunma sıcaklıkları (sırasıyla, T_{d10} ve T_{d50}) Çizelge 4.7'de sunuldu. Sürekli faza pullulan katılarak hazırlanan kompozit yapılı mikrokürelerin T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıkları pullulan içermeyen mikroküre örneği ile karşılaştırıldığında, MK2, MK3 ve MK4 mikrokürelerinin T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıklarının MK1'e göre azaldığı saptandı. Elde edilen mikrokürelerin maksimum bozunma sıcaklıklarının pullulan oranı ile değişimi karşılaştırıldığında ise bileşime pullulan katılmasının T_{max}'da önemli bir değişime yol açmadığı gözlemlendi. Ancak MK1 ile karşılaştırıldığında, bileşiminde pullulan bulunan MK2, MK3 ve MK4 mikrokürelerinin ısı bozunma hızlarının (V_{max}), pullulan oranı arttıkça dikkat çekici bir şekilde arttığı saptandı. Çizelge 4.7'de verilen kül miktarları incelendiğinde MK2, MK3 ve MK4 mikrokürelerinin kül miktarlarının, MK1'e göre

arttığı saptandı. Kl miktarlarındaki bu artış HIPE'lerin sürekli fazındaki pullulan miktarı arttıka, sürekli yağ fazı ve su fazı arasındaki uyumluluğun artması ve pullulanın matris içerisinde homojen olarak dağılması ile açıklanabilir.



Şekil 4.16: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları.



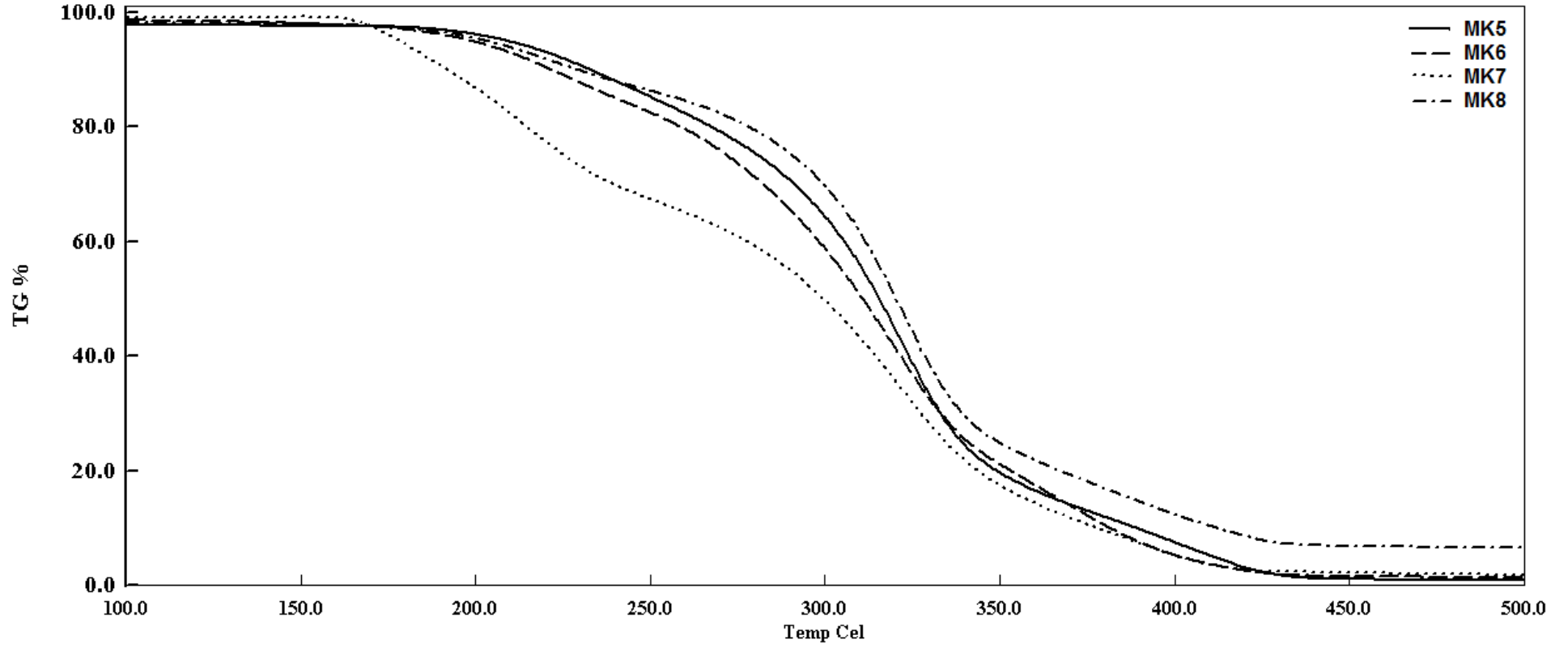
Şekil 4.16: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları (devam).

Çizelge 4.7: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC veya pullulan kullanılarak hazırlanan poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin ısı özellikleri.

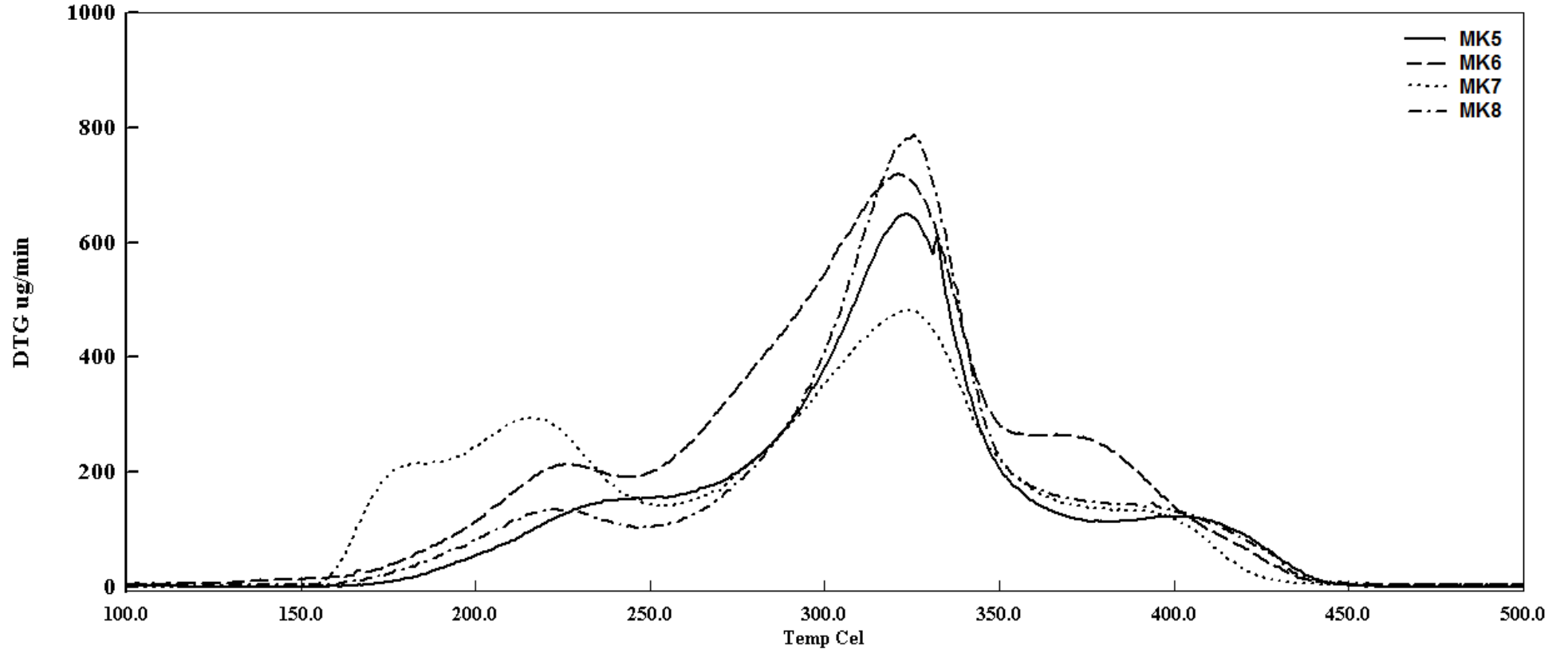
Örnek kodu	Süspansiyon	HIPE	T_{d10} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{max} 'da V_{max} (°C'de $\mu\text{g dak}^{-1}$)	% Kül
	Stabilizatör	Pullulan (%)				
MK1	HEC	-	220.8	318.5	322.4'de 349.1	0.3
MK2	HEC	1	211.9	312.4	322.3'de 523.7	2.4
MK3	HEC	3	211.3	296.9	318.7'de 633.4	3.5
MK4	HEC	5	185.5	285.1	320.9'de 780.3	3.6
MK5	Pullulan	-	191.6	299.2	323.1'de 481.6	0.9
MK6	Pullulan	1	221.3	310.6	323.1'de 649.4	1.5
MK7	Pullulan	3	228.7	315.3	320.3'de 717.8	1.1
MK8	Pullulan	5	232.5	320.5	325.5'de 785.0	6.4

Şekil 4.17'de verilen TGA ve DTG termogramları incelendiğinde süspansiyon ortamında %5 oranında pullulan (toplam su miktarına göre, ağırlıkça) içeren ve toplam emülsiyon bileşimine göre hacimce %75 oranında iç faz ile pullulan katılmadan hazırlanan poliHIPE mikroküre örneğinin (MK5) ve ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılarak hazırlanan mikrokürelerin (MK6, MK7, MK8) ~150°C'de başlayan ve ~450°C'ye kadar devam eden çok adımlı ve sürekli bir kütle kaybı gösterdiği belirlendi. Bileşiminde pullulan bulunan kompozit yapıları mikrokürelerin (MK6, MK7 ve MK8) ve pullulan içermeyen (MK5) mikroküre örneğinin TGA ile ölçülen bozunma başlangıç sıcaklıkları ve orta nokta bozunma sıcaklıkları (sırasıyla, T_{d10} ve T_{d50}) Çizelge 4.7'de sunuldu. Sürekli faza pullulan katılarak hazırlanan kompozit yapıları MK6, MK7 ve MK8 mikrokürelerinin T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıkları, sürekli fazda pullulan içermeyen MK5 ile karşılaştırıldığında elde edilen bütün kompozit mikrokürelerin T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıklarının MK5'e göre arttığı saptandı. Kompozit mikrokürelerin maksimum bozunma sıcaklıklarının pullulan oranı ile değişimi karşılaştırıldığında ise bileşime pullulan katılmasının T_{max} 'da önemli bir değişime yol açmadığı gözlemlendi. Ancak bileşiminde pullulan bulunan kompozit yapıları MK6, MK7 ve MK8 mikrokürelerinin ısı bozunma hızlarının (V_{max}) MK5'e göre dikkat çekici bir şekilde arttığı saptandı. Çizelge 4.7'de verilen kül miktarları incelendiğinde ise MK6, MK7 ve MK8 mikrokürelerinin kül miktarlarının, MK5'e göre arttığı belirlendi. Kül miktarlarındaki bu artış HIPE'lerin sürekli fazındaki pullulan miktarı arttıkça, sürekli yağ fazı ve su fazı arasındaki

uyumluluğun artması ve pullulanın matris içerisinde homojen olarak dağılması ile açıklanabilir.

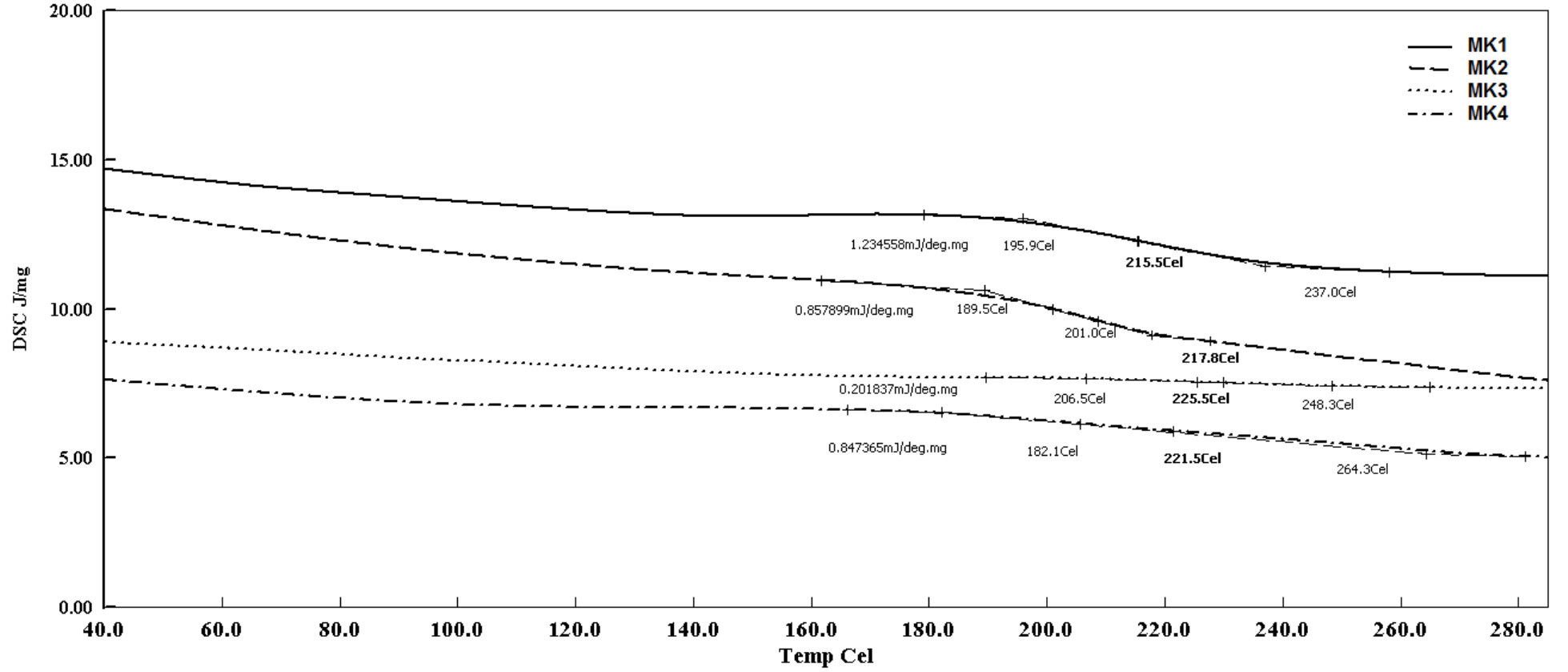


Şekil 4.17: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları.

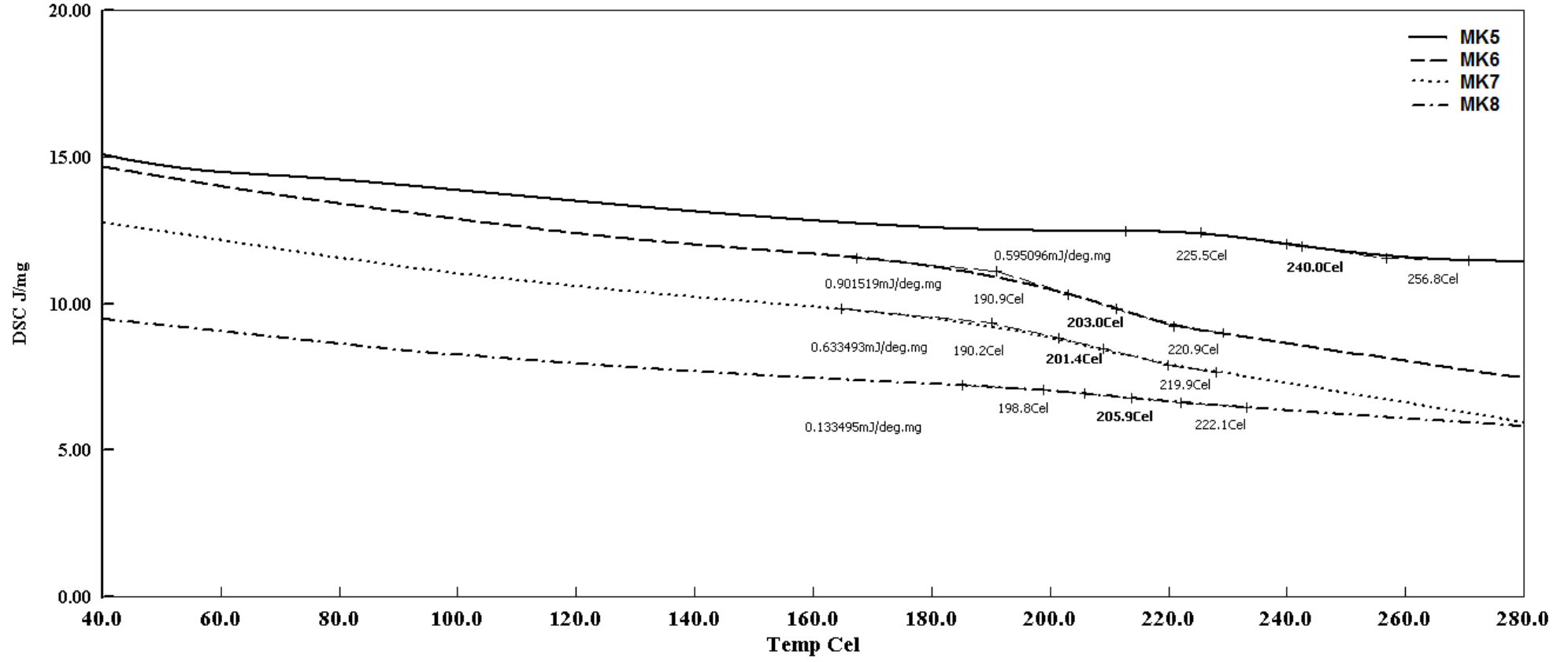


Şekil 4.17: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında pullulan kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları (devam).

Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak HEC ve pullulan kullanılarak üretilen poliHIPE mikrokürelerinin DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.1'da sunuldu. Şekil 4.21'deki DSC termogramı incelendiğinde HEC stabilizatörü varlığında hazırlanan poliHIPE mikrokürelerinde, bileşime pullulan katılmasının camsı geçiş sıcaklığını (T_g 'yi) arttırdığı saptandı. Buna göre pullulan içermeyen mikrokürenin (MK1) T_g 'si 215.5°C iken ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında pullulan kullanılarak üretilen mikrokürelerin (MK2, MK3 ve MK4) T_g 'leri sırasıyla 217.8°C , 221.5°C ve 225.5°C olarak ölçüldü. Süspansiyon ortamında pullulan stabilizatörü kullanılması durumunda ise mikroküre bileşimine pullulan katılması ile T_g 'nin keskin bir şekilde azaldığı saptandı. Sonuç olarak, pullulan içermeyen mikroküre örneğinin (MK5) T_g 'si 240.0°C iken HIPE bileşimine ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında pullulan katılarak üretilen mikrokürelerin T_g 'sinin $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ azaldığı sırasıyla 203.0°C , 201.4°C ve 205.9°C olduğu belirlendi.



Şekil 4.18: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak %1.0 oranında HEC kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA) poliHIPE mikrokürelerinin DSC termogramları.



Şekil 4.19: Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak pullulan kullanılarak elde edilen poli(GMA-ko-BDDMA)/pullulan poliHIPE mikrokürelerinin DSC termogramları.

4.3. Monolit ve Mikroküre Formundaki Poli(GMA-ko-BDDMA) ve Poli(GMA-ko-BDDMA)/Pullulan PoliHIPE'lerinin Fonksiyonlandırılması

PoliHIPE'lerin fonksiyonlandırılması, polimerlerin yapısında bulunan GMA monomerinin epoksi grupları üzerinden amin fonksiyonlu EDA ve ATAL bileşikleri ile reaksiyona sokulması ile gerçekleştirildi. Bu bölümde yapılan denemelerde P1 (ağırlıkça %0 pullulan) ve P4 (ağırlıkça %5 pullulan) kodlu monolit örnekleri ile MK1 (ağırlıkça %0 pullulan) ve MK8 (ağırlıkça %5 pullulan) kodlu mikroküre örnekleri kullanıldı. Fonksiyonlandırma reaksiyonları sonrasında amin bileşiklerinin epoksi gruplarına bağlanma oranı elementel analiz ile hesaplandı. Her bir poliHIPE örneği için teorik C, H ve N oranları ile elementel analiz kullanılarak hesaplanan deneysel oranlar Çizelge 4.8'de verildi. Sunulan teorik ve deneysel verilerin karşılaştırılması ile fonksiyonlandırma dereceleri (%FD) hesaplandı.

Çizelge 4.8'de sunulan veriler incelendiğinde pullulan içermeyen P1 kodlu poliHIPE monolitinin EDA ve ATAL ile reaksiyona sokulması sonucunda, epoksi gruplarının dönüşümünün EDA ve ATAL için sırasıyla %56.35 ve %75.44; HIPE bileşimine %5 oranında pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE kompozitinde (P4) ise sırasıyla %58.45 ve % 72.48 olduğu belirlendi. Mikroküre örneklerinde ise MK1 kodlu pullulan içermeyen mikroküre için fonksiyonlandırma derecesinin aynı sırayla %31.23 ve %19.30; MK8 kodlu pullulan içeren poliHIPE örneğinde ise %43.25 ve %19.10 olduğu saptandı. Sonuç olarak HIPE bileşimine pullulan katılmasının monolit veya mikroküre formundaki poliHIPE'lerin fonksiyonlandırılması işleminde önemli bir etkisinin olmadığı belirlendi. Ancak monolit formundaki poliHIPE'lerin fonksiyonlandırma yüzdelerinin mikroküre formundaki örneklerle kıyaslandığında daha yüksek olduğu saptandı. Bu durum, fonksiyonlandırma işleminde monolitlerin öğütülerek ince toz haline getirilerek kullanılması, mikrokürelerin ise ön öğütme işlemi uygulanmadan direkt kullanılması ile açıklanabilir. Monolitlerde öğütme işleminin spesifik yüzey alanını arttırdığı ve buna bağlı olarak da amin bileşiklerinin daha geniş bir yüzey ile temas etmesiyle açıklanabilir.

Çizelge 4.8: Fonksiyonlandırılan poliHIPE monolitlerinin ve mikrokürelerinin elementel analiz sonuçları.

Örnek	Teorik (%)			Deneysel (%)			%FD
	C	H	N	C	H	N	
P1/EDA	67.25	9.69	8.90	54.49	7.73	5.46	56.35
P1/ATAL	71.05	8.40	4.48	54.04	6.86	3.38	75.44
P4/EDA	67.32	9.87	9.17	55.10	7.75	5.36	58.45
P4/ATAL	70.96	8.52	4.47	53.30	6.71	3.24	72.48
MK1/EDA	67.15	9.66	8.90	51.86	7.54	2.78	31.23
MK1/ATAL	71.05	8.40	8.86	52.45	7.27	1.71	19.30
MK8/EDA	70.05	10.14	8.90	51.24	7.65	3.85	43.25
MK8/ATAL	71.21	8.88	8.90	47.66	6.80	1.70	19.10

5. SONUÇ

PoliHIPE'ler adsorpsiyon, iyon değişimi, enzim immobilizasyonu, kromatografi, protein saflaştırılması, katalizör sistemleri ve doku mühendisliği gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar. PoliHIPE'lerin uygulama alanları içerisinde özellikle biyolojik uygulamaları son yıllarda artan bir ilgi görmektedir. Bu yönden gerçekleştirilen bu tez çalışması literatüre hem kimyasal bileşim hem de özellikler bakımından yeni poliHIPE malzemelerinin kazandırılmasına olanak sağlamıştır.

Bu tez çalışması planlanırken temel amaç biyolojik uygulamalarda kullanılabilir fonksiyonlu ve mekanik dayanımı arttırılmış poliHIPE'ler elde etmek olarak belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda mekanik özelliklerin geliştirilmesi için literatürde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin dışına çıkılmış ve klasik takviyelendiriciler yerine biyoyumlu ve suda çözünabilen bir polisakkarit olan pullulan kullanılmıştır. Pullulan suda çözünür olması sayesinde iç faz içinde (deiyonize su) çözülerek kolaylıkla yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE'lerin) bileşimine katılmış ve böylece klasik takviyelendiriciler kullanılması durumunda ortaya çıkan kararsızlaşma (emülsiyon destabilizasyonu) sorunları yaşanmamıştır. Diğer yandan bu tez çalışması ile fonksiyonlu polimerlerin hazırlanması amaçlandığından, sürekli faz bileşiminde yapısındaki epoksi grubunun yarattığı reaktivite nedeni ile kolaylıkla fonksiyonlandırılabilen bir monomer olan glisidil metakrilat (GMA) kullanılmıştır. Literatürde genellikle GMA esaslı çapraz bağlı polimerlerin hazırlanmasında çapraz bağlayıcı komonomer olarak divinil benzen (DVB) kullanılmasına rağmen bu çalışmada polimerlerin kırılğanlığını azaltmak amacıyla daha esnek bir monomer olan 1,3-bütandiol dimetakrilat (BDDMA) kullanılmıştır.

Tezin ilk aşamasında GMA ve BDDMA'dan oluşan sürekli faz içerisinde iç fazın (deiyonize su) dağıtılması ile GMA/BDDMA HIPE'leri hazırlanmıştır. HIPE'lerin hazırlama koşullarının optimize edilmesi amacıyla emülgatör oranının, sürekli faz bileşiminin (GMA/BDDMA oranının) ve iç faz hacminin HIPE oluşumu ve kararlılığı üzerindeki etkisi araştırılmış ve elde edilen HIPE'lerin çapraz bağlanması ile hazırlanan poliHIPE monolitlerinin morfolojik özellikleri hazırlama koşullarına

bağlı olarak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak; GMA/BDDMA HIPE'leri için optimum emülgatör oranının %30 (toplam monomer hacmine göre), GMA/BDDMA oranının 90/10 (toplam monomer miktarına göre, hacimce), iç faz hacminin ise %75 (toplam emülsiyon bileşimine göre, hacimce) olduğu saptanmıştır.

PoliHIPE monolitlerinin mekanik dayanımını geliştirmek ve kompozit yapılı makrogözenekli malzemeler elde etmek amacıyla, belirlenen standart HIPE bileşimine toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 veya 5 oranlarında pullulanın deiyonize su içerisinde çözülmesiyle hazırlanan iç fazın eklenmesi ile GMA/BDDMA/pullulan HIPE'leri hazırlanmıştır. Ardından bileşime katılan pullulan miktarının HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poliHIPE kompozitlerinin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda; HIPE bileşimine pullulan katılmasının morfolojik yapıyı iyileştirdiği ve HIPE bileşimine pullulan katılması ile hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin her birinin birbirine bağlı gözenek geçitleri içeren hücrelerden oluşan klasik poliHIPE morfolojisi sergilediği saptanmıştır. Ayrıca, pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE kompozitlerinde, pullulan oranındaki artışla birlikte hücreler arasındaki gözenek geçişlerinin de arttığı belirlenmiştir. HIPE bileşimine %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılması ile hazırlanan kompozitlerin spesifik yüzey alanlarının pullulan içermeyen poliHIPE örneğine göre dikkat çekici bir şekilde arttığı saptanmıştır. Polimerlerin spesifik yüzey alanlarında meydana gelen bu artış, pullulanın iç faz ve sürekli faz arasındaki uyumluluğu arttırması ve göreceli olarak artan emülsiyon kararlılığına bağlı olarak iç fazın sürekli faz içerisinde daha iyi dispers edilmesi ile açıklanabilir. Ancak, pullulan oranı arttıkça spesifik yüzey alanının pullulan miktarındaki artışla orantılı olarak tekrar azaldığı belirlenmiştir. Bu durum pullulanın gözenekler içerisinde tutunarak kısmen gözenekleri tıkamasıyla açıklanabilir.

Optimum koşullarda hazırlanan ve pullulan içermeyen poliHIPE monolitinin ve %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan içeren poliHIPE kompozitlerinin basma modülleri sırasıyla 15.5 MPa, 18.4 MPa, 24.4 MPa, 30.6 MPa ve basma dayanımları da 0.801 MPa, 0.977 MPa, 1.240 MPa ve 1.440 MPa olarak ölçülmüştür. Buna göre; HIPE bileşimine pullulan katılmasıyla hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin mekanik dayanımının pullulan miktarının artmasıyla belirgin bir artış gösterdiği saptanmıştır. Bu durum pullulanın kimyasal yapısında bulunan α -1,4 ve α -1,6 bağlarının düzenli

değişiminin yapıya esneklik kazandırması ve ayrıca pullulan miktarı arttıkça elde edilen makrogözenekli kompozitlerin ortalama hücre boyutlarının küçülmesi ile açıklanabilir.

Elde edilen poliHIPE'lerin ısı özellikleri TGA ve DSC ile araştırılmıştır. TGA ile yapılan inceleme sonucunda hem pullulan içermeyen poliHIPE monolitinin hem de %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan kullanılarak hazırlanan poliHIPE kompozitlerinin üç adımlı bir ısı bozunma ve ~425°C'ye kadar devam eden sürekli bir kütle kaybı gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca kütle kaybının ~185 °C civarında başladığı ve yoğun kütle kaybının ise 300-350°C aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Pullulan katılarak elde edilen kompozit yapıları poliHIPE'lerin bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d10}) pullulan içermeyen poliHIPE örneği ile karşılaştırıldığında elde edilen bütün poliHIPE kompozitlerinde T_{d10} 'nun pullulan içermeyen poliHIPE örneğine göre arttığı belirlenmiştir. Ancak matristeki pullulan miktarındaki artışla T_{d10} 'nun tekrar azaldığı gözlenmiştir. Diğer yandan %1 oranında pullulan katılarak hazırlanan malzemenin orta nokta bozunma sıcaklığı (T_{d50}) ~4 °C azalırken, pullulan oranının artmasıyla T_{d50} sıcaklığının önce arttığı (%3 pullulan), daha sonra tekrar azaldığı (%5 pullulan), ancak her iki durumda da pullulan içermeyen poliHIPE örneğine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. PoliHIPE kompozitlerinin maksimum bozunma sıcaklıklarının pullulan oranı ile değişimi karşılaştırıldığında ise ağırlıkça %1 oranında pullulan ile hazırlanan kompozitin maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) önemli bir değişim sergilemediği, %3 ve %5 oranında pullulan içeren poliHIPE kompozitlerinde ise yaklaşık 10°C arttığı saptanmıştır. DSC termogramları karşılaştırıldığında ise kompozit yapıları poliHIPE'lerde pullulan oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının (T_g 'sinin) giderek azaldığı saptanmıştır. Buna göre pullulan içermeyen monolit T_g 'sinin 242.9°C olduğu, ancak ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılarak hazırlanan monolitlerin T_g 'lerinin sırasıyla 235.2°C, 218.3°C ve 216.9°C olduğu belirlenmiştir. Mekanik özelliklerde olduğu gibi T_g 'de gözlenen bu azalma da pullulanın kimyasal yapısı ile açıklanabilir. Pullulan yapıya esneklik kazandırmakta bu da T_g 'de azalmaya yol açmaktadır. Bununla birlikte, kül miktarları incelendiğinde ise kompozit yapıları poliHIPE'lerde pullulan oranı arttıkça kül miktarının arttığı gözlenmiştir. Kül miktarlarındaki bu artış emülsiyon bileşimine katılan pullulan miktarı arttıkça kolloidal kararlılığın artması ve buna bağlı olarak

pullulanın GMA/BDDMA matrisi içerisinde daha homojen olarak dağılması ile açıklanabilir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında poliHIPE mikrokürelerinin elde edilmesi için GMA/BDDMA ve GMA/BDDMA/pullulan HIPE'lerinin ikincil bir süspansiyon ortamında damlalar halinde dağıtılması ile hazırlanan su-yağ-su (w/o/w) emülsiyon sistemleri kullanılmıştır. Bu kapsamda birincil emülsiyonun (HIPE'lerin) ekleniş biçimi, karıştırma hızı, stabilizatör türü ve konsantrasyonunun mikroküre oluşumuna etkileri araştırılarak poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanma koşulları optimize edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda HIPE'lerin tek bir adımda ve hızla ikincil su fazına eklenmesinin emülsiyon damlacıklarının süspansiyon ortamındaki kararlılığını bozduğu, ancak HIPE'lerin damlalar halinde ikincil su fazına eklenmesi durumunda emülsiyon damlacıklarının süspansiyon ortamında kararlılığını koruduğu ve mikroküre oluşumuna olanak sağladığı belirlenmiştir. Karıştırma hızının optimizasyonu amacıyla yapılan denemeler sonucunda ise yüksek karıştırma hızının partikül aglomerasyonuna neden olduğu gözlenmiş ve optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

İkincil su fazında kullanılan stabilizatörün mikroküre oluşumuna etkisinin belirlenmesi amacıyla stabilizatör olarak hidroksi propil selüloz (HPC), hidroksi etil selüloz (HEC) ve pullulan kullanılarak denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda HPC ile hazırlanan sistemlerde HIPE damlacıklarının ikincil su fazındaki kararlılığı sağlanamamış ancak HEC ve pullulan ile poliHIPE mikrokürelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece pullulanın süspansiyon ortamında da stabilizatör olarak işlev gösterebileceği ispatlanmıştır. Diğer yandan, süspansiyon ortamında stabilizatör olarak kullanılan HEC'in ve pullulanın mikrokürelerin partikül boyut dağılımı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Sonuç olarak; süspansiyon ortamındaki HEC oranı arttıkça partikül aglomerasyonunun azaldığı ve oluşan mikrokürelerin partikül boyutunun göreceli olarak artış gösterdiği saptanmıştır. Diğer yandan süspansiyon ortamında stabilizatör olarak pullulan kullanılması durumunda pullulanın oranı arttıkça partikül aglomerasyonunun ve oluşan mikrokürelerin partikül boyutunun belirgin olarak azaldığı saptanmıştır. Bunlara ek olarak hem HEC hem de pullulan içeren süspansiyon sistemleri kullanılarak hazırlanan mikrokürelerin gözenekli bir yapı sergilediği gözlenmiştir. Sonuç olarak ikincil su fazında hem HEC

hem de pullulan kullanılan süspansiyon sistemleri için optimum stabilizatör oranı, ikincil su fazındaki toplam su miktarının ağırlıkça %1'i olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında ise kompozit yapıli gözenekli mikroküreler elde etmek amacıyla belirlenen standart HIPE bileşimine, toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 3 veya 5 oranlarında pullulan eklenmesi ile hazırlanan GMA/BDDMA/pullulan HIPE'leri ikincil su ortamında damlalar halinde çapraz bağlanarak mikroküreler üretilmiştir. Ardından pullulan miktarının HIPE'lerin çapraz bağlanması ile hazırlanan poliHIPE mikrokürelerinin morfolojik ve ısıll özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. HIPE bileşimine pullulan katılmasının morfolojik özellikleri dikkat çekici bir şekilde değiştirdiği saptanmıştır. HIPE bileşimine katılan pullulan oranı arttıkça mikroküre yapısının belirgin bir şekilde deformasyona uğradığı ancak pullulan katkısının gözenekli yapı oluşumunu engellemediği belirlenmiştir. HIPE bileşiminde pullulan içermeyen mikroküreler ile kompozit mikrokürelerin spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında ise stabilizatör olarak HEC kullanılması durumunda birincil HIPE bileşiminde pullulan içeren örneklerin yüzey alanlarının dikkat çekici bir şekilde artış gösterdiği, ancak pullulan miktarının artması ile birlikte spesifik yüzey alanının azaldığı ve ortalama gözenek boyutlarının tekrar arttığı saptanmıştır. Bu durum birincil emülsiyondaki pullulan miktarı arttıkça HEC ile pullulan arasındaki etkileşimin artması ve bunun sonucunda ikincil su fazında çözünen HEC'in topaklaşmasına bağlı olarak kolloidal kararlılığın azalması ile açıklanabilir. Kararlılıktaki azalmanın bir sonucu olarak HIPE damlalarının aglomerasyonunun arttığı ve sonuçta HIPE bileşimindeki pullulan oranının artmasına bağlı olarak mikroküre yapısının büyük ölçüde deforme olduğu görölmektedir. Sonuç olarak; HIPE bileşiminde pullulan içermeyen poliHIPE mikrokürelerinin yüzey alanı $3.41 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, HIPE'lere ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında pullulan katılarak hazırlanan kompozit yapıli mikrokürelerin spesifik yüzey alanı ise sırasıyla $8.57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $7.70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $6.12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak ölçölmüştür.

Hem birincil HIPE emülsiyonunda hem de ikincil su fazında pullulan kullanılması ile hazırlanan mikrokürelerin spesifik yüzey alanları ve ortalama gözenek boyutları, HIPE bileşiminde pullulan içermeyen mikrokürelerin özellikleri ile karşılaştırıldığında özelliklerde çok büyük bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte HIPE bileşimine pullulan katılmasının spesifik yüzey alanını önce

bir miktar azalttığı ancak daha sonra pullulan oranının artması ile tekrar arttırdığı saptanmıştır. HIPE bileşimine pullulan katılmasının gözenekli yüzey yapısını da deforme etmediği ve klasik poliHIPE morfolojisinden beklenen hücrelerin oluşumuna katkı sağladığı gözlenmiştir. HIPE bileşiminde pullulan içermeyen poliHIPE mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı $7.80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, HIPE'lere ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında pullulan katılarak hazırlanan kompozit yapılı mikrokürelerin spesifik yüzey alanı ise sırasıyla $6.00 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $6.62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $6.34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Elde edilen poliHIPE mikrokürelerinin ısıl özellikleri TGA ve DSC ile araştırılmış ve süspansiyon ortamında %1 oranında HEC kullanılarak hazırlanan ve HIPE bileşiminde pullulan içermeyen ve HIPE'lere %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan katılarak hazırlanan mikrokürelerin iki adımlı bir ısıl bozunma ile $\sim 450^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam eden sürekli bir kütle kaybı gösterdiği saptanmıştır. Buna göre ilk kütle kaybının $\sim 100^\circ\text{C}$ gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu kütle kaybı yapıdaki suyun uzaklaşması ile açıklanabilir. İkinci bozunma adımının ise $\sim 150^\circ\text{C}$ civarında başladığı ve yoğun kütle kaybının $250\text{--}350^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sürekli faza pullulan katılarak hazırlanan kompozit yapılı mikrokürelerin T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıkları pullulan içermeyen mikroküre örneği ile karşılaştırıldığında, %1, 3 ve 5 oranlarında pullulan kullanılarak hazırlanan mikrokürelerinin T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıklarının pullulan içermeyen örneğe göre azaldığı saptanmıştır. Elde edilen mikrokürelerin maksimum bozunma sıcaklıklarının pullulan oranı ile değişimi karşılaştırıldığında ise bileşime pullulan katılmasının T_{max} 'da önemli bir değişime yol açmadığı gözlenmiştir. Ancak bileşiminde pullulan bulunan mikrokürelerin ısıl bozunma hızlarının (V_{max}), pullulan oranı arttıkça dikkat çekici bir şekilde arttığı saptanmıştır. Kül miktarları incelendiğinde ise pullulan kullanılarak hazırlanan mikrokürelerin kül miktarlarının, pullulan içermeyen örneğe göre arttığı belirlenmiştir. Kül miktarlarındaki bu artış HIPE'lerin sürekli fazındaki pullulan miktarı arttıkça, sürekli yağ fazı ve su fazı arasındaki uyumluluğun artması ve pullulanın matris içerisinde homojen olarak dağılması ile açıklanabilir.

Süspansiyon ortamında stabilizatör olarak HEC ve pullulan kullanılarak üretilen poliHIPE mikrokürelerinin DSC termogramları incelendiğinde HEC stabilizatörü varlığında hazırlanan poliHIPE mikrokürelerinde, bileşime pullulan katılmasının camsı geçiş sıcaklığını (T_g 'yi) arttırdığı saptanmıştır. Süspansiyon ortamında

pullulan stabilizatörü kullanılması durumunda ise mikroküre bileşimine pullulan katılması ile T_g 'nin keskin bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.

Hazırlanan monolit ve mikrokürelerin uygulama özelliklerinin saptanması amacıyla reaktif amin bileşikleri (etilendiamin, EDA ve 2-aminotiyazol, ATAL) kullanılarak post-fonksiyonlandırma işlemi uygulanmıştır. Pullulan içermeyen poliHIPE monolitinin EDA ve ATAL ile reaksiyona sokulması sonucunda, epoksi gruplarının dönüşümünün EDA ve ATAL için sırasıyla %56.35 ve %75.44; HIPE bileşimine pullulan katılarak hazırlanan poliHIPE kompozitinde ise sırasıyla %58.45 ve %72.48 olduğu saptanmıştır. Mikroküre örneklerinde ise pullulan içermeyen mikroküre için fonksiyonlandırma derecesinin aynı sırayla %31.23 ve %19.30; pullulan içeren poliHIPE örneğinde ise %43.25 ve %19.10 olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak HIPE bileşimine pullulan katılmasının monolit veya mikroküre formundaki poliHIPE'lerin fonksiyonlandırılması işleminde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, monolit formundaki poliHIPE'lerin fonksiyonlandırma yüzdelерinin mikroküre formundaki örneklerle kıyaslandığında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum, monolitlere fonksiyonlandırma işlemi öncesinde uygulanan öğütme ile temas yüzeyinin artması ve buna bağlı olarak da amin bileşiklerinin daha geniş bir yüzey ile etkileşime girmesiyle açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Barby, D., Haq, Z.**, 1982: Eur. Patent 0060138.
- [2] **Cameron, N.R.**, 2005: High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers, *Polymer*, 46(5): 1439–1449.
- [3] **Lissant, K.J.**, 1974: *Emulsions and Emulsion Technology*, Chapter I. Editör: Lissant K.J. New York: Marcel Dekker.
- [4] **Wingensfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Schulin, R.**, 2005: Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 4606-4613.
- [5] **Ulbricht, M.**, 2006: Advanced functional polymer membranes, *Polymer* 47: 2217-2262.
- [6] **Denizli, A., Say, R., Arica, Y.**, 2000: Removal of Heavy Metal Ions from Aquatic Solutions by Membran Chromatography, *Separ. Purif. Technol.*, 21: 181-190.
- [7] **Srivastava, N.K., Majumder, C.B.**, 2008: Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 151: 1-8.
- [8] **Alexandratos, S.D., Crick, D.W.**, 1996: Polymer-Supported Reagents: Application to Separation Science, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 635-644.
- [9] **Menner, A., Salgueiro, M., Shaffer, M.S.P., Bismarck, A.**, 2008: Nanocomposite Foams Obtained by Polymerization of High Internal Phase Emulsions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46: 5708–5714.
- [10] **Wu, R., Menner, A., Bismarck, A.**, 2010: Tough Interconnected Polymerized Medium and High Internal Phase Emulsions Reinforced by Silica Particles, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48: 1979–1989.
- [11] **Vílchez, 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.
- [12] **Trinetta, V., Cutter, C.N., Floros, J.D.**, 2011: Effects of ingredient composition on optical and mechanical properties of pullulan film for food-packaging applications, *LWT-Food and Technology*, 44(10): 2296-2301.
- [13] **Gaganpreet, S.K., John, K.F., Ram, S.S.**, 2008: Pullulan: Microbial sources, production and applications, *Carbohydrate Polymers*, 73: 515–531.
- [14] **Binks, B.P.**, 1998: *Modern Aspects of Emulsion Science*, RSC, Cambridge.
- [15] **Rosen, M.J.**, 2004: *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Chapter 1 Characteristic Features of Surfactants, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication, New Jersey.
- [16] **Du Motay, C.T., Rossi, A.J., Bourgaugnon, A., Cosamajor, P.**, 1881: U. S. Pat. 241-505.

- [17]**Pickering, S.U.**, Journal of The Chemical Society, 91, 2002, 1902.
- [18]**Tharvat, F.T.**, 2005: Applied surfactants: Principles and Applications, Wiley VCH Verlag GmbH&Co.
- [19]**Baykut, S., Biran, M.**, 1986: Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [20]**Saraç, A.**, 1998: Vinil asetat monomerinin non-iyonik emülgatörler ile emülsiyon polimerizasyonu ve poli (vinil asetat) latekslerinin yüzey ve kolloid özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü.
- [21] **Milton, J.R.**, 2004: Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley&Sons, NewYork.
- [22]**Williams, J.M., Wroblewski, D.A.**, 1988: Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene, Langmuir, 4(3): 656–662.
- [23]**Lifshitz, I.M., Slezov, V.V.**, 1961: The Kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solutions, J. Phy. Chem. Solids, 19: 35-50.
- [24]**Lissant, K.J.**, 1974: Emulsion And Emulsion Technology, Chapter 9 Editör: Lissant K.J. New York: Marcel Dekker.
- [25]**Harkins, W.D.**, 1947: A general theory of the mechanism of emulsion polymerization., J. Am. Chem. Soc., 69(6): 1428-1444.
- [26]**Smith, W.V., Ewart, R.H.**, 1948: Kinetics of Emulsion Polymerization, J. Chem. Phys., 16: 592.
- [27]**Haward, R.N.**, 1949: Polymerization in a system of discrete particles, J. Polymer Sci., 4: 273-287.
- [28]**Gerrens, H.**, 1956: Kinetics of Emulsion Polymerization, Z. Elektrochem., 4: 273.
- [29]**Roe, C.P., Brass, P.D.**, 1957: The rate of particle growth in persulfate initiated emulsion polymerization, J. Polymer Sci., 24: 401-416.
- [30]**Stockmayer, W.H.**, 1957: J. Polymer Sci., 24: 314.
- [31]**O'Toole, J.T.**, 1965: Kinetics of Emulsion Polymerization, J. Appl. Polymer Sci. 9: 1291-1297.
- [32] **Asua, J.M.**, 2007: Polymer Reaction Engineering, Chapter 6 Editör: Asua, J.M. Oxford, UK.
- [33] **Okamura, S., Motoyama, T.**, 1958: Mechanism of Emulsion Polymerization of Vinyl Acetat, Kogyo Kagaku Zasshi, 61: 384-387.
- [34] **Napper, D.H., Parts, A.G.**, 1962: Polymerization of vinyl acetate in aqueous media. Part I. The kinetic behavior in the absence of added stabilizing agents, J. Polymer Sci., 61: 113-126.
- [35]**Baysal, B.**, 1994: Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, 2. Baskı, Ankara.
- [36]**Chujo, K., Harada, Y., Tokuhara, S., Tanaka, K.**, 1969: The effects of various monomer addition methods on the emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate, J. Polymer Sci. Part C, 27: 321-332.
- [37]**Shinoda, K.**, 1967: Solvent Properties of Surfactant Solution, Dekker, NewYork.
- [38]**Palit, S.R.**, 1960: A rapid precision method for end-group determination of high polymers, Makromol. Chem., 36: 89-91.
- [39]**Palit, S.R., Mandal, B.R.**, 1968: End-group studies using dye techniques, J. Macromol. Sci., C2: 225.

- [40]**Morris, C.E.M., Alexander, A.E., Parts, A.G.**, 1966: Polymerization of methyl acrylate in aqueous media, *J. Polymer Sci., Part A1*, 4: 985-995.
- [41]**Molau, G.E.**, 1965: Heterogeneous polymer systems. II. Mechanism of stabilization of polymeric oil-in-oil emulsions, *J. Polymer Sci., Part 3*, 4235-4242.
- [42]**Hentze, H.P., Antonietti, M.**, 2002: Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications, *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90: 27-53.
- [43]**Tu, J., Du, Z., Li, H., Zhang, C.**, 2011: Development and characterization of porous epoxy monoliths via pore-initiated polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 375: 68-75.
- [44]**Silverstein M.S.**, 2014: PolyHIPEs:Recent advances in emulsion-templated porous polymers, *Progress in Polymer Science*, 39(1): 199-234
- [45]**Mikos, A.G., Lu, L., Temenoff, J.S., Temmser, J.K.**, 2004: Synthetic Bioresorbable polymer scaffolds, In: *An introduction to material in medicine*, Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E., (Ed.). Elsevier Academic Press. USA.
- [46]**Mikos, A.G., Temenoff, J.S.**, 2000: Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue engineering, *Electronic Journal of Biotechnology*, 3: 2.
- [47]**Plikk, P., Målberg, S. & Albertsson A. C.**, 2009: Design of resorbable porous tubular copolyester scaffolds for use in nerve regeneration. *Biomacromolecules*, 10: 1259-1264.
- [48]**Sachlos, E. & Czernuszka, J. T.**, 2003: Making tissue engineering scaffolds work. Review on the application of solid free from fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds. *European cells and materials*, 5: 29-40.
- [49]**Krause, B., Diekmann, K., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M.**, 2002: Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming, *Macromolecules*, 35: 1738-1745.
- [50]**Krause, B., Koops, G.H., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Wubbenhorst, M., van Turnhout, J.**, 2002: Ultralow-k dielectrics made by supercritical foaming of thin polymer films, *Advanced Materials*, 14: 1041.
- [51]**Krause, B., Sijbesma, H.J.P., Munuklu, P., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M.**, 2001: Bicontinuous nanoporous polymers by carbon dioxide foaming, *Macromolecules*, 34: 8792-8801.
- [52]**O'Brien, F.J.**, 2011: Biomaterials and scaffolds for tissue engineering, *Mater. Today.*, 14: 88–95.
- [53]**Ma, P.X.**, 2004: Scaffolds for tissue fabrication, *Mater. Today.*, 7: 30-40.
- [54]**Gomes, M.E., Godinho, J.S., Tchalamov, D., Reis, R.L., Cunha, A.M.**, 2002: Alternative tissue engineering scaffolds based on starch: processing methodologies, morphology, degradation and mechanical properties *Mater. Sci. Eng. C.*, 20: 19-26.
- [55]**Malafaya, P.B., Gomes, M.E., Salgado, A.J., Reis, R.L.**, 2002: *Tissue Engineering, Stem Cells and Gene Therapies*, 1st edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, London, 201.
- [56]**Gomes, M.E., Malafaya, P.B., Reis, R.L.**, 2003: Biopolymer Methods in Tissue Engineering, in: *Methods in Molecular Biology Series*, A. P.

- Hollander, P. V. Hatton, Eds., The Humana Press Inc., Totowa, 65: 220-222.
- [57] **Gomes, M.M.E.**, 2004: A Bone Tissue Engineering strategy based on starch scaffolds and bone marrow cells cultured in a flow perfusion bioreactor. 223.
- [58] **Liu, C., Xia, Z., Czernuszka, J.T.**, 2007: Design and development of three dimensional scaffolds for tissue engineering, *Trans I Chem E, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 85: 1051–1064.
- [59] **Thomson, R.C., Shung, A.K., Yazsemski, M.J., Mikos, A. G.**, 2000: Polymer scaffold processing. *Principles of Tissue Engineering*, 2nd edition. Lanza, R.P., Langer, R., Vacanti, J. Academic Press, California, 251-262.
- [60] **Boland, E.D., Espy, P.G., Bowlin, G.L.**, 2004: Tissue engineering scaffolds. In *Encyclopaedia of Biomaterials and biomedical engineering*, Wenk G. E.; Bowlin, G. L. (Edi). Richmong, Verginia, USA, 1633-1635.
- [61] **Cameron, N.R., Krajnc, P., Silverstein, M.S.**, 2011: Colloidal Templating, Porous Polymers. Editör: Silverstein M.S., Cameron N.R., Hillmyer M.A. Hoboken: Wiley.
- [62] **Kimmins, S.D., Cameron, N.R.**, 2011: Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances, *Advanced Functional Materials*, 21: 221-225.
- [63] **Cameron, N.R., Sherrington, D.C.**, 1996: High Internal Phase Emulsions (HIPEs)-structure, properties and use in polymer preparation, *Advances in Polymer Science*, 126: 163-214.
- [64] **Pierre, S.J., Thies, J.C., Dureault, A., Cameron, N.R., van Hest, J.C.M., Carette, N., Michon, T., Weberskirch, R.**, 2006: Covalent enzyme immobilization onto photo-polymerized highly porous monoliths (polyHIPEs), *Advanced Materials*, 18: 1822-1826.
- [65] **Barbetta, A., Cameron, N.R.**, 2004: Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant, *Macromolecules*, 37: 3188-3201.
- [66] **Tai, H., Sergienko, A., Silverstein, M.S.**, 2001: High Internal Phase Emulsion Foams: Copolymers and Interpenetrating Polymer Networks, *Polymer Engineering And Science*, 41(9): 1540-1552.
- [67] **Ruckenstein, E., Park, J.S.**, 1992: Stable concentrated emulsions as precursors for hydrophilic-hydrophobic polymer composites, *Polymer*, 33(2): 405-417.
- [68] **Bartl, H., Bonin, W.**, 1962: Über die Polymerisation in umgekehrter Emulsion, *Die Makromolekulare Chemie*, 57(1): 74-95.
- [69] **Bartl, H., Bonin, W.**, 1963: Über die polymerisation in umgekehrter emulsion. II, *Die Makromolekulare Chemie*, 66(1): 151–156.
- [70] **Lissant, K.J., Mayhan, K.G.**, 1973: A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 42(1): 201-208.
- [71] **Williams, J.M.**, 1991: High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions: Influence of Surfactants and Cosurfactants on Emulsion Stability and Foam Quality, *Langmuir*, 7:1370-1377.

- [72]Solans, C., Azemar, N., Para, J.L., 1988: High-Internal-Phase-Volume Emulsions in Water/Nonionic Surfactant/Hydrocarbon Systems, *Progg. Coll. Polym. Sci.*, 76: 224-227.
- [73]Kiezling, J., Kronberg, B., 1990: On the Formation and Stability of Concentrated Water-in-Oil Emulsions, *Aphrons, Coll. Surf.*, 50: 131-140.
- [74]Peter, K., Nermina, L., Dejan, S., Sandra, K., Ales, P., 2005: Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media, *J. Chromatogr. A*, 1065: 69-73.
- [75]Barbetta, A., Dentini, M., Leandri, L., Ferraris, G., Coletta, A., Bernabei, M., 2009: Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate–divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach, *Reactive and Functional Polymers*, 69(9): 724-736.
- [76]Desforges, A., Arpontet, M., Deleuze, H., Mondain-Monval, O., 2002: Synthesis and functionalisation of polyHIPE beads, *Reactive and Functional Polymers*, 53: 183-192.
- [77]Hailey, P., Huxham, I.M., Rowatt, B., Sherrington, D.C., Tetley, L., 1991: Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene Polyhipe polymers, *Macromolecules*, 24(1): 117–121.
- [78]Krajnc, P., Stefanec, D., Pulko, I., 2005: Acrylic Acid “Reversed” PolyHIPEs, *Rapid Comm.*, 26: 1289-1293.
- [79] Mert, E.H., Kaya, M.A., Yildırım, H., 2012: Preparation and characterization of polyester-glycidyl methacrylate PolyHIPE monoliths to use in heavy metal removal, *Designed. Monomers and Polymers*, 15: 113–126.
- [80] Štefanec, D., Krajnc, P., 2005: 4-Vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water-in-oil-in-water emulsions, *Reactive and Functional Polymers*, 65: 37–45.
- [81] Kovačič, S., Krajnc, P., 2009: Macroporous monolithic poly(4-vinylbenzyl chloride) columns for organic synthesis facilitation by *in situ* polymerization of high internal phase emulsions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(23): 6726–6734.
- [82]Lucchesi, C., Pascual, S., Dujardin, G., Fontaine, L., 2008: New functionalized PolyHIPE materials used as amine scavengers in batch and flow through process, *Reactive and Functional Polymers*, 68: 97–102.
- [83]Tunç, Y., Gölgeliöglu, Ç., Hasırcı, N., Ulubayram, K., Tuncel, A., 2010: Acrylic-based high internal phase emulsion polymeric monolith for capillary electrochromatography, *J. Chrom. A*, 1217: 1654–1659.
- [84]Sevšek, U., Krajnc, P., 2012: Methacrylic acid microcellular highly porous monoliths: Preparation and functionalization, *Reactive and Functional Polymers*, 72: 221–226.
- [85]Normatov, J., Silverstein, M.S., 2007: Porous Interpenetrating Network Hybrids Synthesized within High Internal Phase Emulsion, *Polymer*, 48: 6648-6655.
- [86] Normatov, J., Silverstein, M.S., 2008: Interconnected silsesquioxane-organic networks in porous nanocomposites synthesized within high internal phase emulsions, *Chem. Mater.*, 20: 1571-1577.

- [87] **Christenson, E.M., Soofi, W., Holm, J.L., Cameron, N.R., Mikos, A.G.**, 2007: Biodegradable fumarate-based PolyHIPEs as tissue engineering scaffolds, *Biomacromolecules*, 8(12): 3806–3814.
- [88] **Lumelsky, Y., Lalush-Michael, I., Silverstein, M.S.**, 2009: A degradable, porous, emulsion-templated polyacrylate, *Polymer Chemistry*, 47: 7043-7053.
- [89] **Menner, A., Verjedo, R., Shaffer, M., Bismarck, A.**, 2007: Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as template for porous nanocomposite materials: poly-pickering-foams, *Langmuir*, 23: 2398-2403.
- [90] **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.
- [91] **Gurevitch, I., Silverstein, M.S.**, 2010: Polymerized pickering HIPEs: Effects of synthesis parameters on porous structure, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 48: 1516-1525.
- [92] **Zhu, Y., Zhang, S., Hua, Y., Chen, J., Hu, C.P.**, 2010: Hydrophilic porous polymers based on high internal phase emulsions solely stabilized by poly(urethane urea) nanoparticles, *Polymer*, 51: 3612-3617.
- [93] **Zhang, S., Zhu, Y., Jegat, C., Chen, J., Taha, M.**, 2011: Stability of surfactant free high internal phase emulsions and its tailoring morphology of porous polymers based on emulsions, *Polymer*, 52: 4881-4890.
- [94] **Kovačič, S., Jerabek, K., Krajnc, P., Slugovc, C.**, 2012: Ring Opening Metathesis Polymerisation of emulsion templated dicyclopentadiene giving open porous materials with excellent mechanical properties, *Polymer Chemistry*, 3: 325-328.
- [95] **Çira, F., Berber, E., Şen, S., Mert, H.**, 2015: Preparation of polyHIPE/clay composites by using a reactive intercalant, *Journal of Applied Polymer Science*, 132: DOI: 10.1002/APP.41333.
- [96] **Berber, E., Çira, F., Mert, E.H.**, 2015: Preparation of Porous Polyester Composites via Emulsion Templating: Investigation of the Morphological, Mechanical and Thermal Properties, *Polymer Composites*, DOI 10.1002/pc.23323.
- [97] **Pulko, I., Krajnc, P.**, 2012: High Internal Phase Emulsion Templating- A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers, *Macromol. Rapid. Commun.*, 33: 1731-1746.
- [98] **Menner, A., Bismarck, A.**, 2006: New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in Polymerising High Internal Phase Emulsions or Why polyHIPEs Have an Interconnected Pore Network Structure, *Macromol. Symp.*, 242: 19-24.
- [99] **Shirshova, N., Menner, A., Funkhouser, G.P., Bismarck, A.**, 2011: Polymerised high internal phase emulsion cement hybrids: Macroporous polymer scaffolds for setting cements, *Cement and Concrete Research*, 41: 443–450.
- [100] **Mert, E.H., Slugovc, C., Krajnc, P.**, 2015: Tailoring the mechanical and thermal properties of dicyclopentadiene polyHIPEs with the use of a comonomer, *eXPRESS Polymer Letters*, 9: 344-353.
- [101] **Menner, A., Haibach, K., Powell, R., Bismarck, A.**, 2006: Tough reinforced open porous polymer foams via concentrated emulsion templating, *Polymer*, 47: 7628-7635.

- [102] **Mert, E.H., Yildirim, H.**, 2014: Porous functional unsaturated polyester-co-glycidyl methacrylate-co-divinylbenzene polyHIPE beads through w/o/w multiple emulsions: preparation, characterization and application, *e-polymers*, 14(1): 65-73.
- [103] **Jeřábek, K., Pulko, I., Soukupova, K., Štefanec, D., Krajnc, P.**, 2008: Porogenic solvents influence on morphology of 4-vinylbenzyl chloride based PolyHIPEs, *Macromolecules*, 41: 3543.
- [104] **Yao, C., Qi, L., Jia, H., Xin, P., Yang, G., Chen, Y.**, 2009: A novel glycidyl methacrylate-based monolith with sub-micron skeletons and well-defined macropores, *Journal of Materials Chemistry*, 19: 767-772.
- [105] **Lumelsky, Y., Silverstein, M.S.**, 2009: Biodegradable porous polymers through emulsion templating, *Macromolecules*, 42(5): 1627–1633.
- [106] **David, D., Silverstein, M.S.**, 2009: Porous polyurethanes synthesized within high internal phase emulsions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47: 5806–5814.
- [107] **Moglia, R.S., Holm, J.L., Sears, N.A., Wilson, C.J., Harrison, D.M., Cosgriff-Hernandez, E.**, 2011: Injectable PolyHIPEs as high porosity bone grafts, *Biomacromolecules*, 12(10): 3621–3628.
- [108] **Moglia, R.S., Robinson, J.L., Muschenborn, A.D., Touchet, T.J., Maitland, D.J., Cosgriff-Hernandez, E.**, 2014: Injectable PolyMIPE scaffolds for soft tissue regeneration, *Polymer*, 55: 426-434.
- [109] **Barbetta, A., Dentini, M., De Vecchis, M.S., Filippini, P., Formisano, G., Caiazza, S.**, 2005: Scaffolds based on biopolymeric foams, *Advanced Functional Materials*, 15(1): 118–124.
- [110] **Barbetta, A., Massimi, M., Devirgiliis, L.C., Dentini, M.**, 2006: Enzymatic cross-linking versus radical polymerization in the preparation of gelatin PolyHIPEs and their performance as scaffolds in the culture of hepatocytes, *Biomacromolecules*, 7(11): 3059-3068.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Funda ÇİRA

Doğum Yeri ve Tarihi: Mersin / 17.11.1989

E-Posta: funda_cr@hotmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi / Kimya Mühendisliği / 2008-2012

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi / Polimer Mühendisliği / 2012-2015

Yayın ve Sunum Listesi:

- **Funda ÇİRA**, Emine Hilal MERT. “PolyHIPE/Pullulan Composites Derived From Glycidyl Methacrylate and 1,3-Butanediol Dimethacrylate Based High Internal Phase Emulsions”. **Polymer Engineering & Science** Dergisinde Yayınlanmak Üzere Kabul Edildi.
- **Funda ÇİRA**, Elif YÜCE, Çağdaş BÜYÜKPINAR, Dila KAYA, Nevim SAN, E. Hilal MERT. “Yüzey Modifiye TiO₂ Nanotaneçikleri ile Toplayıcı-PoliHIPE Nanokompozitlerinin Sentezi”, V. Fizksel Kimya Kongresi, Konya, (2015).
- Elif YÜCE, **Funda ÇİRA**, Sinan ŞEN, E. Hilal MERT. “Nanokil Takviyeli PoliHIPE Kompozitleri”, V. Fizksel Kimya Kongresi, Konya, (2015).
- Fatma Nur PARIN, **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Hiyerarşik Makrogözenekli Biyobozunur PoliHIPE’lerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, V. Fizksel Kimya Kongresi, Konya, (2015).
- Elif BERBER, **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Preparation of Porus Polyester Composites via Emulsion Templating: Investigation of the Morphological, Mechanical and Thermal Properties”. *Polymer Composites* (AID PC23323. Accepted at 13.11.2014 – Under Publication). DOI: 10.1002/pc.23323.

- **Funda ÇİRA**, Elif BERBER, Sinan ŞEN, E. Hilal MERT. “Preparation of PolyHIPE/Clay Composites by Using a Reactive Intercalant”, *Journal of Applied Polymer Science*: Volume 132(4), January 2015. DOI: 10.1002/app.41333
- Elif BERBER, **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Preparation of Hierarchical Porous Polyester Composites via Emulsion Templatin”, *Molecular Chemistry* 2014, İstanbul, (2014).
- **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlardan Gözenekli Kompozit Mikrokürelerin Üretilmesi”, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, (2014).
- **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Microspherical PolyHIPE Composites”, *Molecular Chemistry* 2014, İstanbul, (2014).
- **Funda ÇİRA**, Burcu KEKEVİ, E. Hilal MERT. “Emülsiyon Kalıplama Yöntemiyle Çapraz Bağlı ve Gözenekli Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması”, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, (2014).
- **Funda ÇİRA**, Burcu KEKEVİ, E. Hilal MERT. “Glycidyl Metacrylate-co-Butandiol Dimetacrylate PolyHIPE Composites”, *Bayreuther Polymer Symposium*, Bayreuth, (2013).

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Funda ÇİRA**, Emine Hilal MERT. “PolyHIPE/Pullulan Composites Derived From Glycidyl Methacrylate and 1,3-Butanediol Dimethacrylate Based High Internal Phase Emulsions”. *Polymer Engineering & Science* Dergisinde Yayınlanmak Üzere Kabul Edildi.
- **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Microspherical PolyHIPE Composites”, *Molecular Chemistry* 2014, İstanbul, (2014).
- **Funda ÇİRA**, E. Hilal MERT. “Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlardan Gözenekli Kompozit Mikrokürelerin Üretilmesi”, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, (2014).
- **Funda ÇİRA**, Burcu KEKEVİ, E. Hilal MERT. “Emülsiyon Kalıplama Yöntemiyle Çapraz Bağlı ve Gözenekli Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması”, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, (2014).
- **Funda ÇİRA**, Burcu KEKEVİ, E. Hilal MERT. “Glycidyl Metacrylate-co-Butandiol Dimetacrylate PolyHIPE Composites”, *Bayreuther Polymer Symposium*, Bayreuth, (2013).