

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİHIPE VE POLİMIPE NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif BERBER**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**TEMMUZ 2013**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİHIPE VE POLİMIPE NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif BERBER**

**(115101008)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

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

**TEMMUZ 2013**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115101008 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi **Elif BERBER** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“POLİHIPE VE POLİMIPE NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ ”** 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

Yrd. Doç. Dr. M. Arif KAYA

Yalova Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU

Yalova Üniversitesi

**Teslim Tarihi :** 21 Haziran 2013

**Savunma Tarihi :** 8 Temmuz 2013



*Her zaman sevgiyle hatırlayacağım  
çok kıymetli anneanneme,*





## **ÖNSÖZ**

Verdiğim her kararın yanında olan, beni her konuda yapabileceğime dair cesaretlendiren, yolunda gitmeyen birşeyler olduğunda beni sonuna kadar motive eden, bana güç veren **anne ve babama** bana sağladıkları imkanlar için,

Kardeşim **Tuğba, Esra** ve **Ebru**'ya,

Göstermiş olduğu ilgi için değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. E. Hilal MERT**'e,

Her zaman güler yüzüyle hatırlayacağım değerli hocam **Doç. Dr. Sinan ŞEN**'e,

Beni geleceğe dair cesaretlendiren değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Gökhan TEMEL**'e,

Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen çok değerli arkadaşım **Funda ÇİRA**'ya

Bana karşı her zaman anlayışlı olan ve desteğini esirgemeyen **Uğur BALTA**'ya,

**SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.**

**Temmuz 2013**

**Elif BERBER**

**(Kimya Mühendisi)**



## İçindekiler

ÖNSÖZ .....	vii
KISALTMALAR.....	xi
TABLolar.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xvii
SUMMARY .....	xix
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	5
2.1. Polimerler.....	5
2.1.2. Polimerlerin sentezi.....	9
2.2. Polimerizasyon Prosesleri.....	12
2.2.1. Kütle polimerizasyonu .....	12
2.2.2. Çözelti polimerizasyonu .....	12
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu .....	13
2.2.4. Katı-hal polimerizasyonu .....	13
2.2.5. Gaz-fazı polimerizasyonu.....	13
2.2.6. Emülsiyon polimerizasyonu .....	14
3. EMÜLSİYONLAR.....	15
3.1. Emülsiyon Bileşimi .....	17
3.2. Emülgatör molekülünün seçimi .....	18
3.3. Emülsiyon Kararlılığı .....	21
4. YÜKSEK İÇ FAZLI EMÜLSİYONLAR (HIGH INTERNAL PHASE EMULSIONS, HIPE) .....	25
4.1. HIPE Kararlılığı .....	26
4.2. HIPE'lerin Polimerleştirilmesi.....	28
4.3. PoliHIPE Morfolojisi.....	29
4.4. PoliHIPE'lerin Mekanik Özellikleri.....	32
4.5. PoliHIPE Malzemelerin Uygulama Alanları .....	33
5. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ .....	35
5.1. Kil ve Yapısı .....	36

5.2. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Sentezi .....	40
5.2.1. Eş-zamanlı (In-stu) polimerizasyon metodu .....	40
5.2.2. Çözeltide harmanlama metodu .....	41
5.2.3. Eriyik harmanlama (Melt intercalation) metodu .....	41
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	43
6.1. Materyal ve Metot .....	43
6.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
6.1.2. Karakterizasyon yöntemleri .....	43
6.2. PoliHIPE ve PoliMIPE'lerin Sentezi .....	45
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
7.1. Pes-ko-DVB PoliHIPE ve PoliMIPE'lerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ....	47
7.1.1. Morfolojik özellikler .....	48
7.1.2. Mekanik özellikler .....	65
7.1.3. Isıl özellikler .....	68
7.2. GMA-ko-BDDMA PoliHIPE'lerinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	73
7.2.1. Morfolojik özellikler .....	74
7.2.2. Mekanik özellikler .....	81
7.2.3. Isıl Özellikler .....	82
7.4. S-ko-DVB PoliHIPE ve PoliMIPE'lerin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	85
7.4.1. Morfolojik özellikler .....	85
7.4.2. Mekanik özellikler .....	91
7.4.3. Isıl özellikler .....	94
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	99
8.1. Sonuçlar .....	99
8.1.1. Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin özellikleri .....	99
8.1.2. GMA-ko-BDDMA poliHIPE ve poliMIPE'lerin özellikleri .....	100
8.1.3. S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin özellikleri .....	101
KAYNAKLAR .....	103
ÖZGEÇMİŞ .....	109

## **KISALTMALAR**

**AC:** Aktif Karbon

**AIBN:** 2,2'-Azobisisobütironitril

**BA:** Butil Akrilat

**BDDMA:** Bütandiol dimetakrilat

**BET:** Brunauer-Emmet-Teller

**BPO:** Benzoil Peroksit

**CMC:** Kritik Misel Konsantrasyonu

**DSC:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

**DVB:** Divinil benzen

**EGDMA:** Etilen Glikol Dimetakrilat

**EHA:** 2- Etil hegzil akrilat

**GMA:** Glisidil metakrilat

**HIPE:** Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)

**HLB:** Hidrofil Lipofil Dengesi (Hydrophilic Lipophilic Balance)

**HLD:** Hidrofilik Lipofilik Sapma (Hydrophilic Lipophilic Deviation)

**IBA :** İzo Bornil Akrilat

**MIPE:** Orta İç Fazlı Emülsiyon (Medium Internal Phase Emulsion)

**MMA:** Metil Metakrilat

**o/w/o:** yağ/su/yağ, yağ içinde-su içinde-yağ (oil-in-water-in-oil) emülsiyonu

**o/w:** yağ/su, su-içinde-yağ (oil-in-water) emülsiyonu

**Pes:** Doymamış poliester reçinesi

**PIT:** Faz Dönüşüm Sıcaklığı (Phase Inversion Temperature)

**PoliHIPE:** Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Polimeri

**PoliMIPE:** Orta İç Fazlı Emülsiyon Polimeri

**PPO:** Poli (propilen oksit)

**S:**Stiren

**SEM:** Taramalı Elektron Mikroskobu

**Span 80:** Sorbitan monooleat

**TEA:** Trietanol Amin

**TGA:** Termo Gravimetrik Analiz



## TABLULAR

<b>Tablo 2.1:</b> Polimerlerin sınıflandırılması .....	4
<b>Tablo 6.1:</b> Doymamış poliester reçinesinin (Pes) ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi (polidispersite indeksi) değerleri .....	44
<b>Tablo 6.2:</b> Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'ler hazırlamakta kullanılan standart reçete .....	46
<b>Tablo 7.1:</b> Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yoğunlukları .....	64
<b>Tablo 7.2:</b> Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin mekanik özellikleri .....	67
<b>Tablo 7.3:</b> Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin TGA ile belirlenen ısıl özellikleri .....	73
<b>Tablo 7.4:</b> GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yoğunlukları .....	80
<b>Tablo 7.5:</b> GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin mekanik özellikleri .....	82
<b>Tablo 7.6:</b> GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin TGA ve DSC ile ölçülen ısıl özellikleri .....	85
<b>Tablo 7.7:</b> S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yoğunlukları .....	90
<b>Tablo 7.8:</b> S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin mekanik test sonuçları .....	92
<b>Tablo 7.9:</b> S-ko-DVB poliHIPE, poliMIPE'lerinin TGA ve DSC sonuçları .....	98





## ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

<b>Şekil 2.1:</b> Doğrusal, dallanmış, çapraz-bağlı ve ağ yapılı polimerlerin yapısı .....	8
<b>Şekil 2.2:</b> Homopolimer ile kopolimer türlerinin gösterimi .....	9
<b>Şekil 2.3:</b> Benzoil peroksitten benzoil oks radikallerinin oluşumu .....	10
<b>Şekil 2.4:</b> Katyonik aktif merkez oluşumu .....	11
<b>Şekil 2.5:</b> Anyonik aktif merkez oluşumu .....	12
<b>Şekil 3.1:</b> Emülsiyon sistemlerindeki sürekli faz ve dispers faz .....	15
<b>Şekil 3.2:</b> Dispers faz türüne göre emülsiyonlar .....	16
<b>Şekil 3.3:</b> Emülgatör molekülünün genel gösterimi .....	17
<b>Şekil 3.4:</b> Misel yapısı ve misel oluşumu .....	18
<b>Şekil 4.1:</b> PoliHIPE morfolojisindeki gözenek ve gözenek geçitleri .....	30
<b>Şekil 4.2:</b> Açık ve kapalı hücreli poliHIPE'lerin yapısı .....	31
<b>Şekil 5.1:</b> Silisyum tetrahedrali .....	36
<b>Şekil 5.2:</b> Bağlanmış silisyum tetrahedralleri .....	36
<b>Şekil 5.3:</b> Alüminyum oktahedrali .....	37
<b>Şekil 5.4:</b> Bağlanmış alüminyum oktahedralleri .....	37
<b>Şekil 5.5:</b> TOT yapısı .....	38
<b>Şekil 5.6:</b> Kil taneciklerinin oluşumu .....	38
<b>Şekil 6.1:</b> Nanokilin yapısı (Chivrac, 2006) .....	43
<b>Şekil 6.2:</b> Nanokilin XRD piki .....	44
<b>Şekil 7.1:</b> TEA ile süstitüe amonyum karboksilat tuzlarının oluşumu .....	48
<b>Şekil 7.2:</b> Sürekli faza göre ağırlıkça (a) %20, (b) %25, (c) %30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen Pes-ko-DVB poliHIPE'lerinin SEM görüntüleri .....	51
<b>Şekil 7.3:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça (a) %55, (b) %65 iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin ve (c) %75 (d) %80, (e) %85 ve (f) %90 iç faz kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin SEM görüntüsü .....	55
<b>Şekil 7.4:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz ve sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %3 ve (d) %5'i oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin SEM görüntüsü .....	60
<b>Şekil 7.5:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz ve sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %3 ve (d) %5 oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin; toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz ve sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça (e) %0, (f) %1, (g)	

%3, (h) %5 oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin SEM görüntüsü. ....	63
<b>Şekil 7.6:</b> Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin basma kuvveti altındaki deformasyonları. ....	68
<b>Şekil 7.7:</b> Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %80'i oranında iç faz ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça H1:%0, H2: %1, H3: %3, H4: %5 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin TGA termogramları. ....	71
<b>Şekil 7.8:</b> Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça; M1:%0, M2: %1, M3: %3, M4: %5 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin TGA termogramları. ....	72
<b>Şekil 7.9:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %75 oranında iç faz içeren ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %20, (b) %25, (c) %30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin SEM görüntüsü. ....	76
<b>Şekil 7.10:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %75 iç faz, sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %0 (b) %1 (c) %3 ve (d) %5 oranında nanokil içeren HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin SEM görüntüsü. ....	79
<b>Şekil 7.11:</b> GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin basma kuvveti altında deformasyonu. ....	82
<b>Şekil 7.12:</b> Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %75'i oranında iç faz ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça; H5:%0, H6: %1, H7: %3, H8: %5 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin TGA termogramları. ....	84
<b>Şekil 7.13:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 iç faz, sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %2 ve (d) %3 oranında nanokil içeren HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen S-ko-DVB poliHIPE'lerin SEM görüntüsü. ....	88
<b>Şekil 7.14:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %50 iç faz, sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %2 ve (d) %3 oranında nanokil içeren MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen S-ko-DVB poliMIPE'lerin SEM görüntüsü. ....	89
<b>Şekil 7.15:</b> S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin basma kuvveti altında deformasyonu. ....	93
<b>Şekil 7.16:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 iç faz ve sürekli faza göre ağırlıkça; H9: %0, H10: %1, H11: %2, H12: %3 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile sentezlenen elde edilen S-ko-DVB poliHIPE'lerinin TGA termogramları. ....	96
<b>Şekil 7.17:</b> Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %50 iç faz ve sürekli faza göre ağırlıkça; M5: %0, M6: %1, M7: %2 ve M8: %3 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen S-ko-DVB poliMIPE'lerinin TGA termogramları. ....	97

# POLİHIPE VE POLİMİPE NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZET

Makro gözenekli ve açık hücreli yapıları polimerler, yüksek gözenekli ve geniş yüzey alanlı yapıları ve birbirine bağlı iç içe geçmiş gözeneklerin sağladığı avantajlar nedeniyle pek çok farklı alanda kullanım olanağına sahiptirler. Emülsiyon kalıplama yöntemi yüksek ve orta iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion-HIPE, Medium Internal Phase Emulsion-MIPE) kullanılarak açık hücreli yapıları polimerlerin hazırlanmasında kullanılan en basit ve etkili yöntemdir. HIPE'ler büyük hacimlerde iç faz veya dispers (dağılan) faz içeren konsantre sistemler olarak adlandırılır. Bir HIPE'de iç faz hacim oranı ( $\phi$ ) toplam emülsiyon hacminin en az 0.74'ünü oluşturur. MIPE'lerde ise  $\phi$  0.50 ile 0.73 aralığında değişir. Her iki emülsiyon türünde de fazlardan birinin (veya her ikisinin) monomerik türler içermesi durumunda emülsiyonların çapraz-bağlanması ile poliHIPE veya poliMIPE olarak adlandırılan açık hücreli yapıları polimerler elde edilir. PoliHIPE ve poliMIPE'ler geniş yüzey alanları ve düşük yoğunluklarının sağladığı avantajlardan dolayı çok farklı alanlarda (iyon değişimi, filtrasyon, doku mühendisliği, katalizör destek malzemelerinin üretilmesi, v.b.) kullanılabilirler. Ancak açık hücreli morfolojinin neden olduğu zayıf mekanik özellikleri nedeniyle gerçek anlamda endüstriyel uygulamalarda kullanımları sınırlıdır.

Bu tez çalışmasında poliHIPE ve PoliMIPE'lerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla iki farklı yaklaşım kullanıldı: (i) sürekli fazın monomer bileşimi değiştirilerek ve (ii) sürekli faza bu faz ile uyumlu nanokil katılarak. Bu kapsamda, HIPE ve MIPE'lerin sürekli fazına belirli oranlarda nanokil katılarak doymamış poliestere reçinesi-ko-divinilbenzen (Pes-ko-DVB), glisidil metakrilat-ko-1,3-bütandiol dimetakrilat (GMA-ko-BDDMA) ve stiren-ko-divinilbenzen (S-ko-DVB) poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitleri hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri sürekli faz bileşimi ve oranı, emülgatör türü ve oranı, iç faz oranı ve nanokil oranının değişimine bağlı olarak araştırıldı. Bu amaçla sentezlenen poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile incelenirken yüzey alanları ve gözenek boyutları Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile ölçüldü. Elde edilen nanokompozitlerin ısıl ve mekanik özellikleri ise sırasıyla termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ve mekanik test cihazı araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Emülsiyon Kalıplama, poliHIPE, poliMIPE, Nanokil, Nanokompozit



# SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND IMPROVING MECHANICAL PROPERTIES OF POLYHIPE AND POLYMIPE NANOCOMPOSITES

## SUMMARY

Macroporous and open-cellular polymers are attracting specific interest for wide range of applications due to their advantages yielded from their highly porous and interconnected structure and high surface areas. Emulsion templating is the most simple and effective route for the preparation of macroporous and open-cellular polymers through high and medium internal phase emulsions (HIPEs and MIPEs). HIPEs are defined as concentrated emulsion systems consisting of a high ratio of internal or dispersed phase. The volume fraction ( $\phi$ ) of the internal phase of a HIPE is usually at least 0.74 of the total emulsion volume, while for a MIPE  $\phi$  is between 0.50 and 0.73. For both of the emulsion types, in case of either one or both phases of a HIPE contains monomeric kinds, they can be cross-linked to produce open cellular polymers, so-called polyHIPEs or polyMIPEs. PolyHIPEs and polyMIPEs can be used in many different fields (ion-exchange, filtration, chromatography, tissue engineering, preparation of support materials, and etc.) due to the advantages of their large surface area and low-density. However the real industrial applications are restricted as a result of the poor mechanical properties arised from the open cellular morphology.

In this thesis, two different approches were used to improve the mechanical properties of polyHIPEs and polyMIPEs: (i) by changing the monomer composition of the continious phase and (ii) by adding a nanoclay compatible with this phase. Within this respect, by adding various amounts of nanoclay in to the continious phase polyester-co-divinylbenzene (Pes-co-DVB), glycidyl methacrylate-co-1,3-butandiol dimethacrylate (GMA-co-BDDMA) and styrene-co-divinylbenzene (S-co-DVB) polyHIPE and polyMIPE nanocomposites were prepared. The morphological, mechanical and the thermal properties of the prepared nanocomposites were investigated depending on the change of continious phase composition and ratio, emulsifier type and ratio, internal phase ratio and nanoclay ratio. for this aim, the morphological features of the synthesized polyHIPEs and polyMIPEs were investigated with scanning electron microscope (SEM), while the surface areas and pore sizes were measured by Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. The thermal and the mechanical properties of the obtained nanocomposites were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and universal test machine, respectively.

**Keywords:** Emulsion Templating, polyHIPE, polyMIPE, Nanoclay, Nanocomposites



## 1. GİRİŞ

Gözenekli polimerler kullanımları hızla artmakta olan ve farklı teknikler kullanılarak elde edilebilen çok amaçlı malzemelerdir. Son yıllarda gözenekli polimerlerin sentezi konusunda emülsiyon kalıplama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle, yüksek iç fazlı emülsiyon (High Internal Phase Emulsion, HIPE) sistemleri bir kalıp olarak kullanılarak açık hücreli yapı ve homojen gözenek boyut dağılımlı malzemeler elde etmek mümkündür.

HIPE'ler, sürekli bir faz içerisinde dispers fazın damlacıklar halinde ve kontrollü olarak dağıtılması ile elde edilen ve dispers faz (iç faz) hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74'ü olan emülsiyonlardır. HIPE'ler sürekli bir yağ fazı içerisinde su fazının dağıtılması ile (w/o), sürekli bir su fazı içerisinde yağ fazının dağıtılması ile (o/w) veya sürekli bir su fazı içerisinde süper kritik CO<sub>2</sub> fazının dağıtılması ile (sc-CO<sub>2</sub>/w) hazırlanabilir. Bir HIPE sisteminde fazlardan birisinin veya her ikisinin monomerik tür(ler) ve polimerizasyon başlatıcı moleküller içermesi durumunda, uygun koşullar altında polimerleştirme ile çapraz-bağlı ve yüksek gözenekli polimerler elde edilir. Elde edilen bu polimerler poliHIPE olarak adlandırılır.

PoliHIPE'ler ilk kez 1985 yılında Unilever araştırmacılarından Barby ve Haq (Barby; Haq, 1985) tarafından sentezlenmiştir. Ancak PoliHIPE'leri elde etmek amacı ile kalıp olarak kullanılan yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE'lerin) hazırlanması konusundaki çalışmaların temelini 1962 yılında Bartl, Bonin (Bartl; Bonin, 1962) ve Lissant (Lissant, 1974) atmıştır. Barby ve Haq ise, bu emülsiyonların polimerleştirilmesini gerçekleştirmiş ve bu malzemelere poliHIPE adıyla patent almıştır (Barby, 1985).

PoliHIPE'lerin en büyük avantajı benzersiz morfolojileridir. Gözenek geçitleri ile birbirine bağlı gözeneklerin oluşturduğu açık hücreli yapı, yüksek yüzey alanına sahip ( $> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) düşük yoğunluklu ( $<1 \text{ g cm}^{-3}$ ) polimerlerin elde edilmesine olanak sağlar (Cameron, 1996). Ayrıca emülsiyon kalıplama yöntemi ile gözenek morfolojisinin kontrolünün kolay olmasına bağlı olarak, morfolojik yapı farklı uygulama alanları için çeşitlendirilebilir. Bu sayede de bu malzemeler adsorpsiyon

(Mert, 2012), filtrasyon (Deleuze, 2003), katalizör destek malzemelerinin üretimi (Krajnc, 2006), enzim ve bakteri immobilizasyonu (Yang, 2011), ilaç salım sistemleri (Zhang, 2011) gibi çok geniş bir uygulama alanında kullanılabilir (Normatow; Silverstein, 2007). Ancak PoliHIPE'lerin endüstriyel kullanımlarını kısıtlayıcı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajların başında poliHIPE'lerin çok sayıda boşluktan meydana gelmesine bağlı olarak mekanik özelliklerinin zayıf olması gelmektedir.

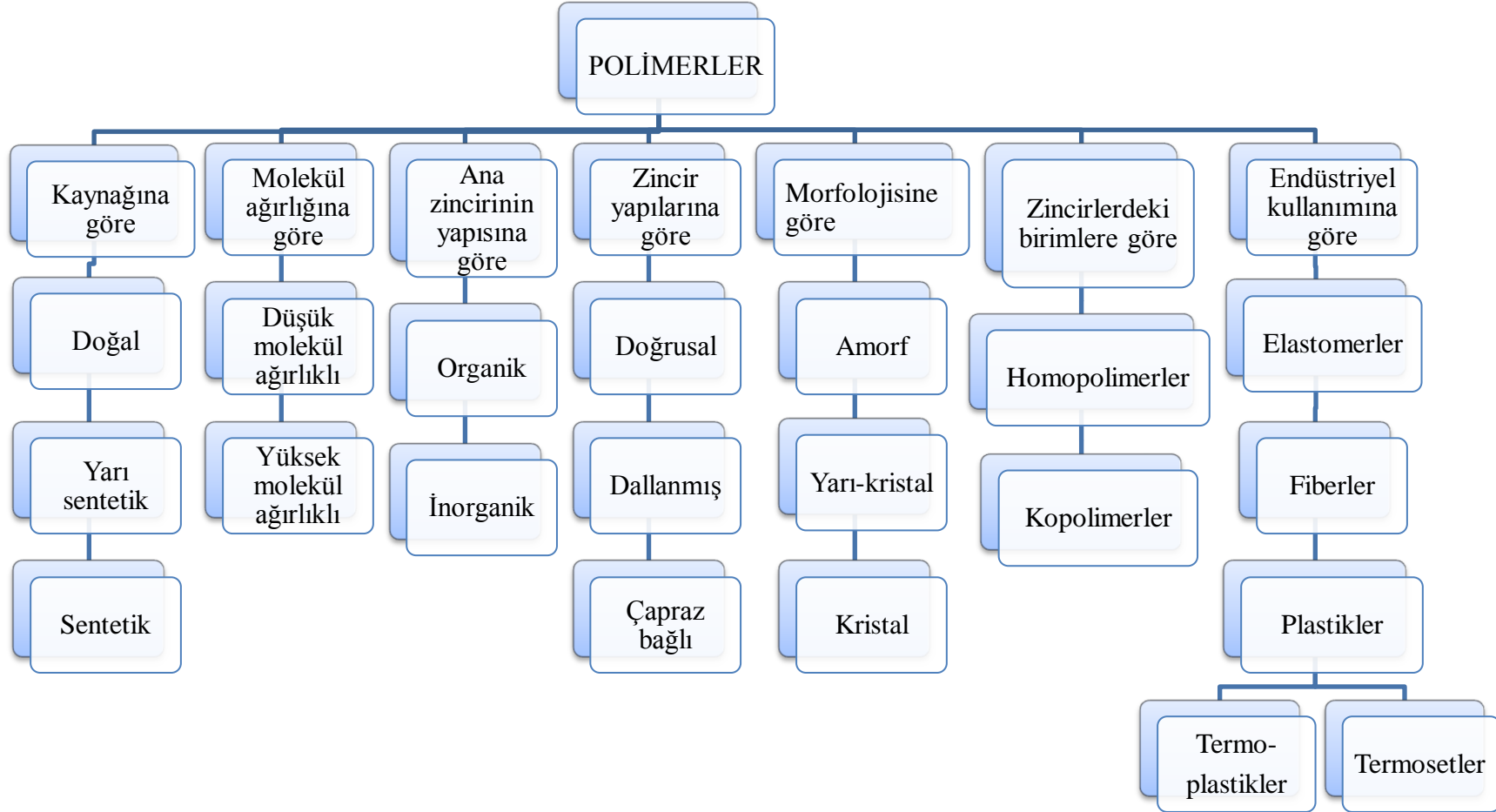
PoliHIPE'lerin mekanik özelliklerinin yol açtığı sınırlamayı ortadan kaldırmak için kullanılan başlıca üç temel yöntem mevcuttur: (i) monomer bileşiminin değiştirilmesi, (ii) sürekli faza uygun takviyelendiricilerin katılması, (iii) yoğunluğun artırılması (Bismarck, 2010). Ancak birçok uygulama düşük yoğunluk gerektirdiğinden üçüncü yöntem tercih edilmez (Bismarck, 2008). Bir poliHIPE'nin hazırlanmasında seçilen monomer ve çapraz-bağlayıcı sistemi, çapraz-bağlanmanın ardından yapıda bulunan iç fazın uzaklaştırılması ile malzemenin ana gövdesini oluşturur. Bu gövdenin mekanik dayanımı malzemenin mekanik özelliklerini yansıtır. Bu kapsamda seçilen monomer ve çapraz-bağlayıcının özellikleri (esneklik, sertlik gibi) son ürünün mekanik özelliklerinin bir ölçüsü olarak kabul edilir (Bismarck, 2006). Diğer yandan sürekli faza uygun takviyelendiricilerin katılmasının iki farklı işlevi vardır: Bunlardan ilki, polimer ana gövdesinde homojen olarak dağıtılan partiküllerin mekanik dayanımı artırıcı yardımcı bir bileşen gibi davranması; ikincisi ise, seçilen takviyelendiricilerin türüne göre ekstra bir işlev görmesidir (ısıl dayanımı arttırmak veya magnetik özellik kazandırmak gibi).

Bu tez çalışmasında HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlandı. Bunun için iki yaklaşım kullanıldı: (i) sürekli faz bileşimini değiştirmek; (ii) sürekli faza uygun bir takviyelendirici katmak. Bu kapsamda monomer ve çapraz-bağlayıcı sistemi olarak stiren ve divinil benzen (S ve DVB), glisidil metakrilat ve bütandiol dimetakrilat (GMA ve BDDMA), doymamış poliester reçinesi ve divinil benzen (Pes ve DVB) kullanılarak farklı sürekli faz bileşimlerinin etkisi incelendi. Ayrıca S ve DVB, GMA ve BDDMA ve Pes ve DVB esaslı sürekli faz sistemlerine, poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çapraz-bağlanmaya katılmayan ve yüzeyi hidrojene amonyum tuzu (tallow) ile modifiye edilmiş nanokil katıldı. Yapılan tüm



sentezlerde, yüzey aktif madde konsantrasyonunun, iç faz hacminin, monomer/çapraz-bağlayıcı oranının ve sürekli faza eklenen nanokil miktarının etkisi incelendi. Sentezlenen malzemelerde nanokil katkısının mekanik özellikler üzerindeki etkisini saptamak amacı ile basma testleri yapılırken morfolojik özelliklerin belirlenmesi amacı ile SEM ve BET analizleri, ısı özelliklerin belirlenmesi amacı ile de TGA ve DSC analizleri yapıldı.

**Tablo 2.1:** Polimerlerin sınıflandırılması



## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Polimerler**

Polimerler; monomer adı verilen ve en az iki fonksiyonlu grup içeren basit yapılı bileşiklerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan makro yapılı bileşikler olarak tanımlanırlar. Poli Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir.

Polimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri polimerizasyon derecesine bağlı olarak değişir. Polimerizasyon derecesi polimer zincirini oluşturan tekrarlanan birim sayısıdır. Tekrarlanan birim sayısı (n) arttıkça polimerin molekül ağırlığı da ( $M_A$ ) artar. Polimerlerin beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Polimerler, molekül ağırlıkları ve yapılarına göre düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak iki alt kategoride sınıflandırılabilirler. Oligomerler düşük molekül ağırlıklı polimerler olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500–600 arasındadır (Pişkin,1987). Molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

#### **2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerler molekül ağırlığına, kaynağına, zincir yapısına, ana zincirinin yapısına, morfolojilerine, ısı davranışlarına, zincirlerindeki birimlere ve endüstrideki kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilir. Ancak bu sınıflandırmalar içerisinde en önemli olan endüstriyel uygulamalara göre yapılan sınıflandırmalardır.

Polimerler endüstriyel kullanımına göre plastikler, elastomerler ve fiberler şeklinde sınıflandırılırlar. Plastikler de termoplastikler ve termoset plastikler şeklinde iki sınıfa ayrılırlar. Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Ticari olarak en yaygın kullanım alanı olan termoplastikler polietilen (PE), polipropilen (PP), poli (vinil klorür) (PVC) ve polistiren (PS)'dir. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz-bağ gözlenmez. Termoplastik polimerlerin zincirlerini küçük moleküller için de geçerli olan London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları bir arada tutar. Zincir içi ve zincirler arası dolaşmalar

da polimer zincirlerinin birbirleriyle olan ilişkisini güçlendirir. Termoplastik polimerler uygun çözücülerde çözündüklerinden ve ısıtıldıklarında eridikleri için tekrar tekrar ısıl işlem uygulanarak şekillendirilebilirler. Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz-bağ bulunan (ağ-yapı), ısı ile eritemeyen polimerlerdir. Çapraz-bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termoset polimerlere örnek olarak verilebilir. Elastomerler çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında ilk andaki uzunluğuna dönen polimerlerdir. Polibüten ve poliizobütlen, etilen kopolimerleri, floropolimerler (poli (tetrafloro etilen) (PTFE) gibi), silikon, poliüretan ve stiren bütadien kauçuğu (SBR) elastomerlere örnek olarak verilebilir. Elastomerler 0°C'nin altında camsı bir görünümde katılaşırlar ve yüksek sıcaklıklarda bile viskoz bir akışkan haline dönüşmezler. Camsı hale geçtiği sıcaklık ( $T_g$ ) ile bozunma sıcaklıkları aralığında elastik davranışlar gösterirler. Fiberler ise kristallik dereceleri yüksek, elastikliği düşük olan malzemelerdir ve polimerlerin gerdirilerek zincirlerin aynı yönde ve birbirlerine çok yakın düzenlenip yönlendirilmesiyle elde edilirler (Beşergil, 2003).

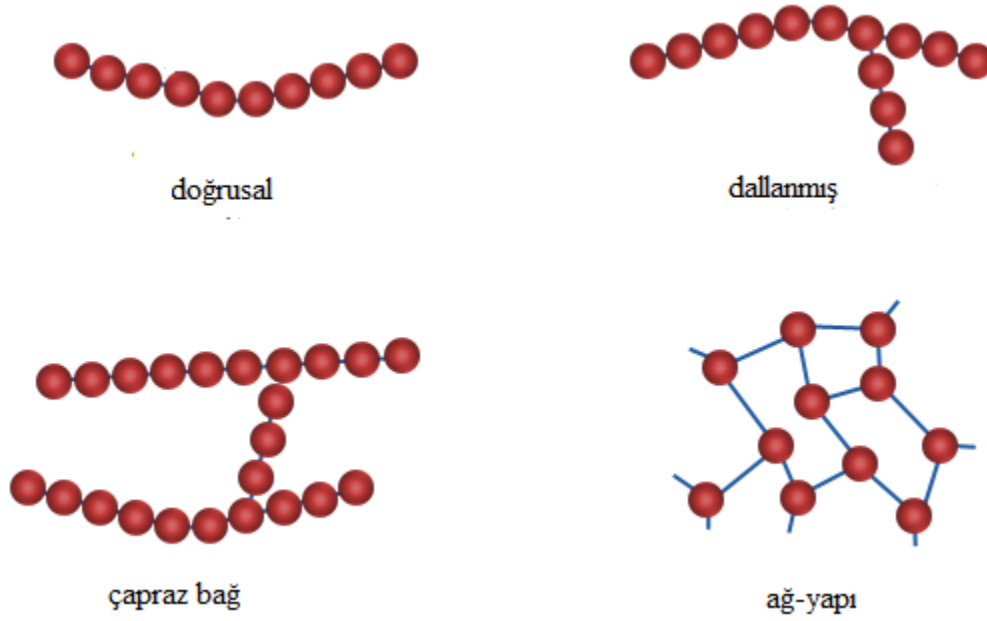
Polimerler kaynağına göre doğal polimerler, yarı sentetik polimerler ve sentetik polimerler şeklinde üç sınıfa ayrılırlar. Doğal polimerler doğada kendiliğinden var olan polimerlerdir. Yarı sentetik polimerler ise doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilerek elde edilen farklı ve gelişmiş özelliklere sahip polimerlerdir. Doğal kauçuk, proteinler ve selüloz gibi polimerler doğal polimerlere, selüloz asetat, selüloz nitrat gibi polimerler yarı sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir. Sentetik polimerler ise bir veya daha fazla sayıda monomerin çeşitli polimerizasyon prosesleri kullanılarak polimerleştirilmesi ile elde edilen yapay polimerlerdir. İlk sentetik polimer fenol ve formaldehitten yola çıkılarak sentezlenen Bakalit'tir. Günümüzde sanayide en yaygın olarak kullanılan polimerler ise polietilen, polipropilen, poli (vinil klorür) ve polistiren'dir (Pişkin,1987).

Polimerler molekül ağırlığı büyüklüğü açısından yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve düşük molekül ağırlıklı polimerler şeklinde iki gruba ayrılırlar. Kesin bir sınır olmamakla birlikte molekül ağırlığı 10000–20000'den küçük olan polimerlere düşük molekül ağırlıklı polimerler, daha büyük molekül ağırlığına sahip olan polimerlere de yüksek molekül ağırlıklı polimerler denir (Saçak, 2002).

Polimerler zincir bileşimine göre organik ve inorganik polimerler olarak sınıflandırılır. Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerir. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için en az iki değerlikli olması gerekir. Bu nedenle hidrojen ve halojenler ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı bir polimerik yapı elde edilebilmesi için sağlanması gereken ikinci koşul ise ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Örneğin karbon-karbon bağ enerjisi  $83 \text{ kcal mol}^{-1}$  olup yeterli kararlılık sağlayabildiği için birçok organik polimerde ana zincir karbon atomundan oluşur. Buna karşın oksijen-oksijen ve azot-azot bağları sırasıyla  $33 \text{ kcal mol}^{-1}$  ve  $37 \text{ kcal mol}^{-1}$  gibi düşük bir bağ enerjisine sahip oldukları için oksijen ve azot atomları polimer ana zincirinde yer almaz (Pişkin,1987). İnorganik polimerlerin ana zincirleri ise, periyodik cetvelin IV-VI gruplarında yer alan elementlerden oluşur. Örneğin silikon polimerleri inorganik polimerlere örnek olarak verilebilir.

Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz-bağlı polimerler olarak üç sınıf altında toplanabilir (Şekil 2.1). Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler. Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Dallanmış polimerler adı verilen bu polimerlerin zincirleri, polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabilir veya bu yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir. Yan gruplar yan dal değildir. Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz-bağlı polimer denilen bu polimerlerde çapraz-bağın yoğun olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir. Çapraz-bağlı polimerler çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı çapraz-bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz-bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz-bağlanmada polimer

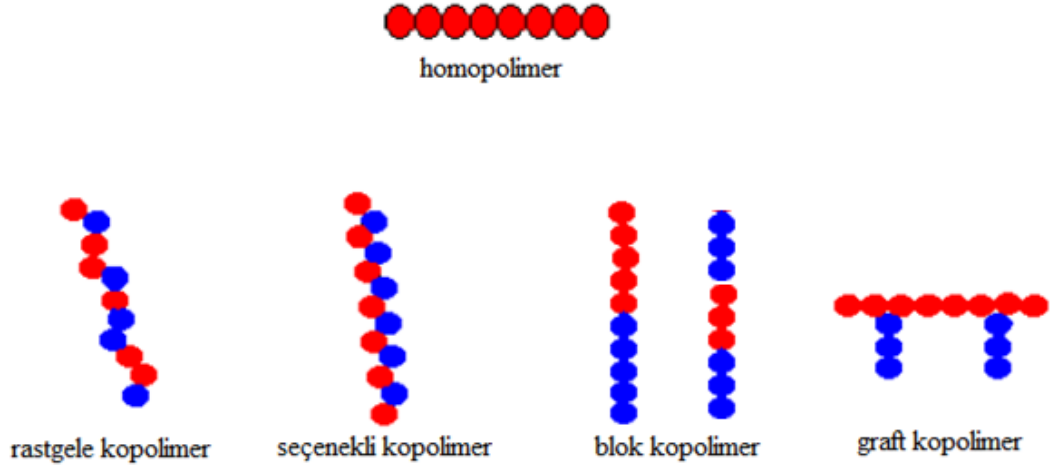
çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz-bağ kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir.



**Şekil 2.1:** Doğrusal, dallanmış, çapraz-bağlı ve ağ yapı polimerlerin yapısı

Polimerler morfolojilerine göre sınıflandırıldıklarında amorf, kristalin ve yarı-kristalin polimerler diye üç gruba ayrılır. Kristalin yapıda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristalleşmiştir. Diğer bir deyişle molekül zincirleri birbirlerine göre üç boyutlu bir düzeni andıran düzenli bir yapıdadır. Kristalin yapı genellikle polimer eriyin veya çözeltisinin soğutulmasıyla elde edilir. Kristalin yapının oluşması, molekül zincirlerinin şekline (doğrusal, dallanmış ve çapraz-bağlı) ve moleküller arasındaki kuvvetlere bağlıdır. Düzenli yapılar ya da doğrusal zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristalliği arttırmaktadır. Kristalin polimerlerde zincirler bir düzen içinde yer alırken, amorf polimerlerde ise bir yumakta olduğu gibi birbiri içine girmiş gibidirler. Yarı-kristalin polimerlerde ise yapının bir kısmı amorf, diğer kısımları ise kristalin özellik gösterir. Amorf polimerlerde zincirler hareket halinde bulduklarından, amorf bölgelerde farklı konformasyon hareketleri oluşur. Kristalin polimerlerde ise kristal hücreleri vardır ve atomlar buralarda hareketsiz halde bulunur (Şenvar, 1986). Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılabilirlik özelliği verirken, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Bu yüzden malzemenin kristallik derecesi mekanik özelliklerin belirlenmesinde oldukça etkilidir.

Polimerleri zincirlerindeki birimlere göre homopolimerler ve kopolimerler şeklinde ikiye ayırmak mümkündür (şekil 2.2). Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna homopolimer denir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna kopolimer denir. Kopolimerler kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre; seçenekli (alternatif), blok, rastgele (random) ve grafit (aşı) kopolimer olarak adlandırılır (Allcock ve Lampe,1990).



Şekil 2.2: Homopolimer ile kopolimer türlerinin gösterimi

### 2.1.2. Polimerlerin sentezi

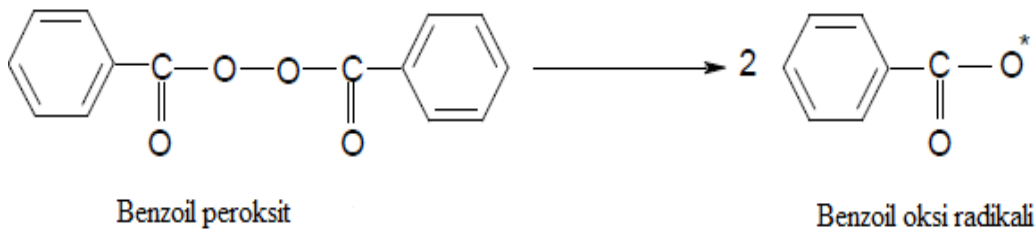
Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Polimer sentezi Carothers'in sınıflandırmasına göre; zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir. Monomerler bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Buna göre; basamaklı polimerizasyon yoluyla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere ise katılma polimerleri denir (Baysal,1994).

Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde gerek laboratuvar gerekse endüstriyel uygulamalarda basamaklı polimer üretimine en uygun olan yöntem kondenzasyondur. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine ise kondenzasyon polimeri kavramları kullanılmaktadır (Saçak, 2008).

Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır.

Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genellikle  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküller ayrılır. Burada seçilen monomerlerin en az iki fonksiyonlu gruba sahip (diol ve dikarboksilik asit gibi) olması gerekir. Böylelikle her tepkime adımında oluşan yeni molekül iki adet fonksiyonlu grup taşıyacaktır (Saçak, 2008).

Katılma polimerizasyonunda çifte bağ içeren monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılır. Hızlı zincir büyümesinin bir sonucu olarak polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnızca yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu, serbest radikalik polimerizasyon (SRP) ve iyonik polimerizasyon olmak üzere ikiye ayrılır. SRP'lerde polimerizasyonun başlatılmasında serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılmaktadır. Polimerizasyon ortamında serbest radikalleri oluşturmak için kimyasal ve fiziksel etkenlerden yararlanılabilir. Örneğin benzoil peroksit (BPO), 2,2'-Azobisisobutironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar. Şekil 2.3'te verilen eşitlik uyarınca benzoil peroksit  $70-80^\circ C$  sıcaklığa ısıtıldığı zaman parçalanarak benzoil oksid radikali verir. Daha sonra oluşan benzoil oksid radikalleri monomerin çifte bağ içeren  $\pi$ -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek birincil monomer radikalini oluşturur. Oluşan birincil monomer radikalini aktif merkezi ortamda bulunan ikinci bir monomer birimi ile benzer şekilde reaksiyona girer ve böylece polimerizasyon monomerlerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler (Karakaplan, 2008).



**Şekil 2.3:** Benzoil peroksitten benzoil oksid radikallerinin oluşumu

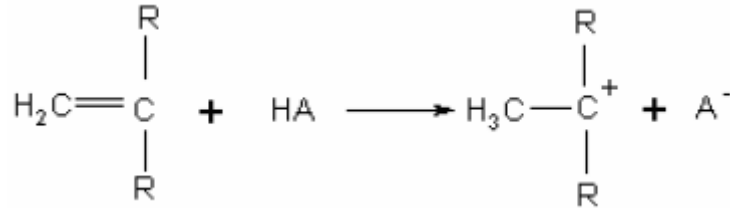
Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her molekül birbiriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilirken katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında gerçekleşir. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle



aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan, kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir. Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu) ise bir başka sonlanma türüdür (Karakaplan, 2008).

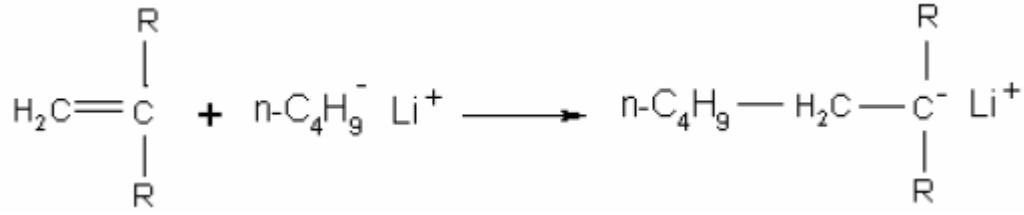
Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Katılma polimerizasyonu iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleşiyor ise iyonik katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu olmak üzere iki başlık altında incelenir (Karakaplan, 2008).

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Katyonik polimerizasyonda polimerizasyon başlatıcısı olarak genellikle protonlu asitler (HA) kullanılır. Polimerizasyon ortamında bulunan bir viniliden monomeri ile HA türündeki bir protonlu asitin reaksiyonu sonucunda monomere bir proton aktarılır ve böylece katyonik aktif merkez oluşturulur (Şekil 2.4) (Karakaplan, 2008).



**Şekil 2.4:** Katyonik aktif merkez oluşumu

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler (karbanyon) üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında polimerizasyon başlatıcısı olarak n-Butil Lityum (n-BuLi) gibi bileşikler kullanılır. Bir vinil monomerinin n-BuLi varlığında polimerleştirilmesinde anyonik merkez oluşumu Şekil 2.5’de verilmiştir (Karakaplan, 2008).



**Şekil 2.5:** Anyonik aktif merkez oluşumu

## 2.2. Polimerizasyon Prosesleri

Kullanım amacına göre istenilen özellikte polimerler elde etmek için farklı polimerizasyon teknikleri uygulanmaktadır. Polimerizasyon tekniklerinde reaksiyonlar katı, sıvı ve gaz fazında gerçekleştirilebilir. Ticari ölçekli polimerizasyonlar sıvı fazda yürütülürken birçok monomer, özellikle vinil monomerleri ve halkalı monomerler ultraviyole ışık veya  $\gamma$ -ışınları ile kristalin katı fazında polimerleştirilebilir. Ancak ilerleme reaksiyonları çok yavaş olduğundan bu metod ticari olarak kullanılmamaktadır (Baysal, 1994). Aynı şekilde, birkaç vinil ve dien monomeri de ultraviyole ışınlar yardımıyla gaz fazında polimerleştirilebilir, fakat bu metodun da ticari değeri bulunmamaktadır. Polimerizasyon reaksiyonları kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz-fazı ve katı-hal reaksiyonları olmak üzere altıya ayrılır (Saunders, 1973).

### 2.2.1. Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu monomerlerin direkt olarak veya katkı maddeleri kullanılarak polimerizasyonuna dayanmaktadır. Basamaklı polimerizasyona tabi tutulan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Kütle polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin saflık oranları oldukça yüksektir ve polimerizasyon sonucunda üretilen ürün saflaştırma işlemleri gerektirmeden doğrudan kullanılabilir. Diğer proseslere göre daha ucuz makine ve donanım gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir proses olmasına rağmen polimerizasyon sırasında ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılamayışı, yani sıcaklık kontrolünün güç olması polimerizasyonun en büyük dezavantajıdır (Billmeyer, 1962).

### 2.2.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu uygun bir çözücü ya da seyreltici içinde gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir. Çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması dolayısıyla sıcaklık

kontrolünün kolaylıkla yapılabilir olması çözelti polimerizasyonunun en büyük avantajıdır. Ancak ortama katılan çözücü zincir transfer reaksiyonlarını arttırmakla beraber maliyeti de arttırmaktadır. Zincir transfer reaksiyonlarını azaltmak için zincir transfer sabiti küçük çözücüler seçilmelidir (Baysal, 1994).

### **2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu**

Polar olmayan birçok monomerin polimerizasyonunda sulu bir dispersiyon sisteminde yapılan polimerizasyon kütle ve çözelti polimerizasyonunda ortaya çıkan sorunların birçoğunu önlemektedir. Süspansiyon polimerizasyonunda monomer sulu fazda 0.01-0.5 cm çapındaki damlacıklar halinde dağıtılır ve sisteme uygun bir stabilizatör eklenmesi ile mekanik karıştırma uygulanır. Damlaların büyümesini önlemek için stabilizatör olarak jelatin, metil selüloz, poli(vinil alkol) gibi suda çözünen organik polimerler, elektrolitler ya da kaolin, magnezyum silikatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonunda ısı denetimi oldukça kolaydır. Ancak elde edilen polimerik ürünün yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden arıtılması gerekmektedir (Baysal, 1994).

### **2.2.4. Katı-hal polimerizasyonu**

Katı-hal polimerizasyonu sanayide kondenzasyon polimerlerinin molekül ağırlıklarını yükseltmek amacıyla kullanılır. Kondenzasyon ile oluşan polimer zincirleri bir safsızlıkla veya inhibitör ile reaksiyona girmedikçe zincir sonlarında bifonksiyonel uç gruplar içerir. Bu uç gruplar polimer moleküllerinin birbirleriyle birleşmesini sağlayabilir (Beşergil, 2003).

### **2.2.5. Gaz-fazı polimerizasyonu**

Gaz-fazı polimerizasyon reaksiyonu genellikle fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılır. Yüksek molekül ağırlıklı polimer molekülleri uçucu olmadığından büyümekte olan polimer zincirlerini içeren polimer tanecikleri hemen bir sis oluşturur ve polimerizasyon reaksiyonu yoğun fazda sürdürülür. Sis içindeki polimer taneciklerinde bir tek makroradikal bulunur. Ayrıca gaz-fazı reaksiyonlarında polimerizasyon hızı genellikle gaz fazındaki monomerin absorpsiyon hızı ile denetlendiği için reaksiyon hızı sıcaklığın yükseltilmesi ile düşürülebilir. Metil metakrilat, vinil asetat, metil vinil keton, kloropren gaz-fazında

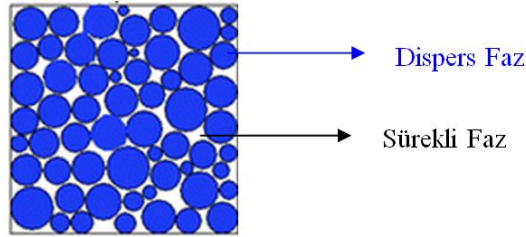
polimerleştirilen monomerlere örnek olarak verilebilir. Endüstriyel açıdan en önemli gaz-fazı polimerizasyonu ise etilenin polimerleştirilmesidir (Baysal, 1994).

### **2.2.6. Emülsiyon polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonu sulu ortamda yürütülen bir proses olup reaksiyon şartlarına bağlı olarak monomer, dağılma ortamı (su veya organik çözücü), emülgatör ve başlatıcı olmak üzere en az dört bileşen içerir. Bu bileşenlerin uygun bir şekilde belli bir sıcaklık aralığında bir reaktör içerisinde karıştırılmasıyla sürekli dağıtma ortamında monomer damlacıklarının kararlı bir emülsiyonu oluşur. Emülsiyon polimerizasyon prosesinin diğer proseslere göre birçok üstün yanı bulunmaktadır. Her şeyden önce emülsiyon prosesi kolay denetlenebilir ve polimerizasyon ısısı kolayca kontrol edilebilir. Ayrıca ortamın viskozitesi diğer polimerizasyon proseslerine oranla oldukça düşüktür. Bunun yanı sıra proses sonucu oluşan ürünler ya doğrudan doğruya veya bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir. Emülsiyon polimerizasyon prosesi Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) kinetiği ile ilerler ancak SRP ile gerçekleştirilen diğer proseslerden farklıdır. SRP’de polimerizasyon hızının artması ile elde edilen polimerin molekül ağırlığı azalırken emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon hızını azaltmaksızın elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı arttırılabilir. Bunun yanı sıra dağıtma ortamı olarak kullanılan su, maliyetinin düşük olması, kolay temin edilebilir olması, toksik etkisinin olmaması ve ısıyı kolaylıkla dağıtması nedeniyle daha sağlıklı bir çalışma ortamı sağlar (Baysal, 1994).

### 3. EMÜLSİYONLAR

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 (Binks, 1998). Bu sistemdeki sıvı fazlardan biri su gibi polar bir madde iken; diğeri apolar olan yağdır. Burada yağ terimi genel bir ifade olarak kullanılır ve suda çözünmeyen herhangi bir akışkanı temsil eder. Bir emülsiyon sisteminde ortamda damlalar halinde dağıtılan faz “süreksiz faz”, “dispers faz” veya “iç faz” olarak ifade edilirken, damlaların içinde dağıldığı faz “sürekli faz” veya “dış faz” olarak adlandırılır (Şekil 3.1).



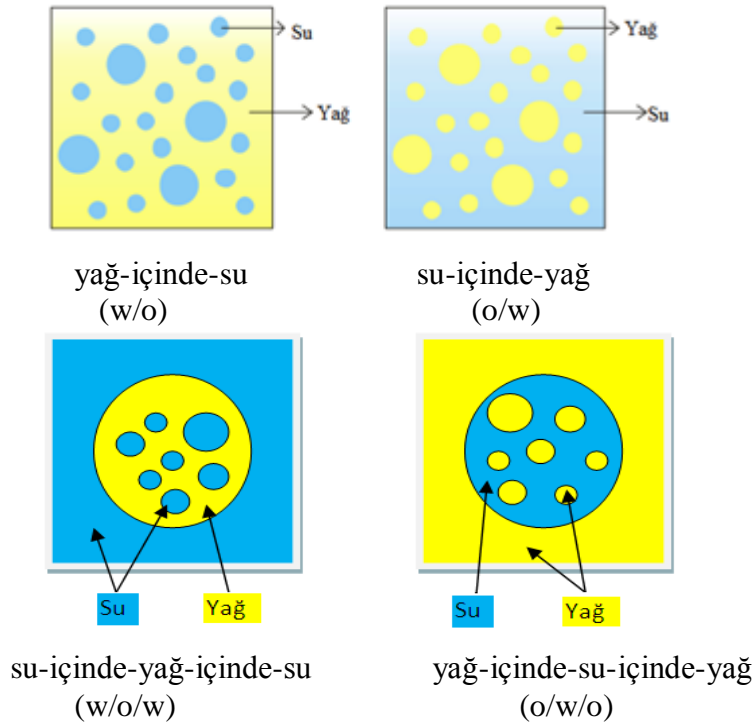
**Şekil 3.1:** Emülsiyon sistemlerindeki sürekli faz ve dispers faz

Emülsiyonlar dispers faza ve dispers fazın tanecik büyüklüğüne göre sınıflandırılabilir. Emülsiyonlar dispers fazın türüne göre üç gruba ayrılır:

- i.** Yağ-içinde-su emülsiyonları, su/yağ (water-in-oil, w/o)
- ii.** Su-içinde-yağ emülsiyonları, yağ/su (oil-in-water, o/w)
- iii.** Çoklu emülsiyonlar
  - a.** Yağ-içinde-su-içinde-yağ (oil-in-water-in-oil, o/w/o)
  - b.** Su-içinde-yağ-içinde-su (water-in-oil-in-water, w/o/w)

Yağ-içinde-su emülsiyonları (w/o), sürekli bir yağ fazında su damlacıklarının dispersiyonuna dayanan bir emülsiyon türüdür. Bu tip emülsiyonlar yağsı bir yapıya sahiptir. Su-içinde-yağ emülsiyonları (o/w), sürekli bir su fazında yağ damlacıklarının dispersiyonuna dayanan bir emülsiyon türüdür ve o/w emülsiyonları

kremsi bir yapıya sahiptirler. Çoklu emülsiyonlar ise her iki emülsiyon tipini bir arada bulduran sistemlerdir. Çoklu emülsiyonlar su-içinde-yağ-içinde-su (w/o/w) ve yağ-içinde-su-içinde-yağ (o/w/o) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Su-içinde-yağ-içinde-su emülsiyonları su fazında dağılmış bulunan yağ damlalarının kendi içinde de su damlalarını sarmasıyla oluşur. Yağ-içinde-su-içinde-yağ emülsiyonları ise yağ fazında dağılmış olan su damlalarının kendi içinde de dağılmış olan yağ damlalarını sarmasıyla oluşan sistemlerdir (Rosen, 2004). Dispers fazlarına göre emülsiyon türleri Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



**Şekil 3.2:** Dispers faz türüne göre emülsiyonlar

Emülsiyonlar dispers fazın tanecik büyüklüğüne göre sınıflandırıldıklarında ise yine üç gruba ayrılır:

- i.** Makroemülsiyonlar
- ii.** Mikroemülsiyonlar
- iii.** Miniemülsiyonlar (Nanoemülsiyonlar)

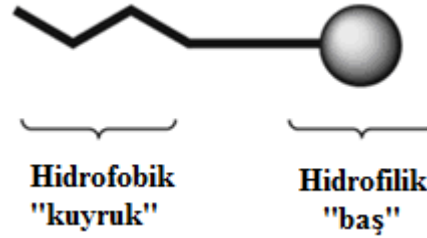
Makroemülsiyonlar 400 nm'den büyük tanecik büyüklüğüne sahip olan emülsiyonlardır. Mikroskop altında rahatlıkla görülürler ve emülsiyonların en çok bilinen türüdür. (Rosen, 2004). Bu emülsiyonlar genellikle süt beyazı rengindedir. Mikroemülsiyonlar tanecik büyüklüğü 100-400 nm aralığında olan şeffaf

emülsiyonlardır (Milton, 2004). Miniemülsiyonlar, yani bir diğer adıyla nanoemülsiyonlar ise 100 nm'den daha küçük tanecik büyüklüğüne sahiptir ve mavi-beyaz renktedir.

### 3.1. Emülsiyon Bileşimi

Klasik emülsiyon sistemlerinde genellikle fazlardan birisi yağ iken diğer faz su fazıdır. Ancak son yıllarda fazlardan birisinin süper kritik CO<sub>2</sub> olduğu emülsiyonlar da hazırlanmaktadır (Cooper, 2003). Ancak, hiçbir koşulda iki faz kendiliğinden bir emülsiyon oluşturamaz. Bu nedenle sisteme üçüncü bir bileşen olarak sıvıların arayüzeyinde bir film tabakası oluşturan, böylece arayüzey gerilimini düşürerek damlaların iç fazda kalış süresini arttıran yüzey aktif maddeler eklenir. Emülgatör olarak bilinen bu maddeler emülsiyonların kolloidal kararlılıklarını sağlar (Becher, 1966).

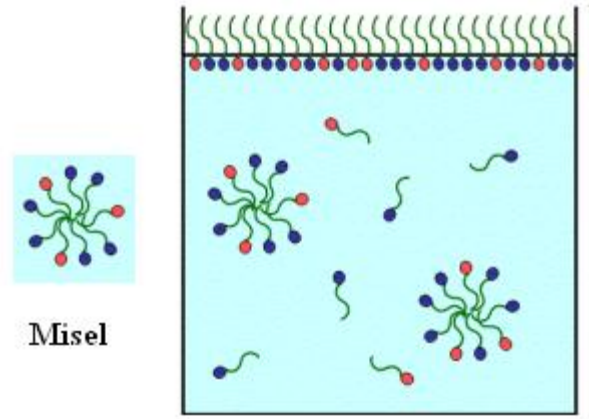
Yüzey aktif maddeler (YAM) yapısında hem hidrofil hem de hidrofob kısımlar barındıran moleküllerdir (Şekil 3.3). Hidrofilik (suyu seven) baş kısmı ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk kısmı yağ-su arayüzeyinde yönelir.



**Şekil 3.3:** YAM molekülünün genel gösterimi

Bir YAM molekülü çok düşük konsantrasyonlarda bile olsa içinde çözündüğü sıvının yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde düşürür. Diğer yandan YAM'lar sudaki konsantrasyonları bir sınır değerini aştıktan sonra suda sınırlı olarak çözünebilen ve misel olarak adlandırılan hidratlı kümeleri oluşturur (Şekil 3.4). Misel oluşumu sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zincirleri ile su arasındaki temasın azaltılmasına dayanır. Miseller genişledikçe misel içerisindeki moleküllerin öteleme enerjisi artar ve böylece serbest enerji azalır. Serbest enerji azalmasına eşlik eden enerji değişimleri çok moleküllü kümeleşmenin olduğu sistemlerde ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi daha kararlı kılar (Tharwat, 2005). Misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyon kritik misel

konsantrasyonu (Critical Micel Concentration, CMC) olarak adlandırılır. Bu değerin altında kararlı bir emülsiyon oluşmazken üstündeki konsantrasyonlarda misel oluşumu artar. Miseller bir fazı diğeri içinde dağıtarak kararlı bir yapı oluştururlar. CMC, emülgatör etkinliğinin bir ölçüsüdür ve belli bir sıcaklıkta, belli bir madde için özeldir. Düşük CMC arayüzeyi doymak ve misel oluşturmak için az miktarda emülgatörün gerektiğini gösterir. Diğer bileşenlerin oluşumu ve sıcaklık misel oluşumunu etkileyebilir (Baykut, 1986).



**Şekil 3.4:** Misel yapısı ve misel oluşumu

YAM'ların su-yağ arayüzeyinde adsorplanma derecesi molekülün yapısına ve arayüzeyde bulunan iki fazın doğasına bağlıdır. Sıvı-sıvı ara fazındaki gerilim sıvı fazların birbiriyle karışmasını engelleyen bir kuvvettir. İki sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi ne kadar büyükse bu fazlardan birisinin diğeri içinde dağılması için gerekli olan enerji de o kadar fazladır. Bundan dolayı kararlı bir emülsiyon oluşturmak için itici kuvvet misel oluşumuyla faz sınırındaki serbest enerji düşüşüdür (Becher,1966).

### 3.2. Emülgatör molekülünün seçimi

Emülgatörlerin kimyasal yapıları ile emülsiyonlaştırıcı güçleri arasındaki ilişki su ve yağ fazlarının çeşitli bileşimleri ile değişir. Kullanılan emülgatörün konsantrasyonu emülgatörün sadece emülsiyonlaştırıcı gücünü değil, oluşan emülsiyonun cinsini de belirler. Genel olarak, kararlı bir emülsiyon hazırlamak için uygun emülgatör seçimi aşağıda belirtilen hususlar göz önünde bulundurularak yapılmalıdır (Milton, 2004):

1. Emülgatör iyi bir yüzey aktivitesi göstermeli ve kullanılacağı emülsiyon sisteminde düşük yüzey gerilimi oluşturmalıdır. Sürekli fazın yapısına uygun



olmalıdır; yani iç fazda çözünmeden kalmalı ve arayüze göç etme eğiliminde olmalıdır.

2. Emülgatör molekülleri arayüzeydeki etkileşimlerden ötürü veya arayüzeyde kendiliğinden adsorplanarak bir film tabakası oluşturmalıdır. Bunun için o/w türündeki emülsiyonlarda arayüzey filmini oluşturan hidrofobik gruplar, w/o türündeki emülsiyonlar için ise hidrofilik gruplar kuvvetli yüzeysel etkileşim yapmalıdır.
3. Emülsiyonun oluşum zamanı içinde emülgatör yüzeyler arası gerilimi en düşük değere düşürecek şekilde arayüze göç etmelidir. Emülgatörün arayüze göç etme oranı su içinde veya yağ fazı içinde çözünür olmasına bağlı olarak değiştiğinden emülsiyonlaştırma davranışı emülsiyonun sürekli fazına bağlıdır.
4. Yağda çözünen emülgatörler w/o türündeki su içerisinde çözünen emülgatör ise o/w türündeki emülsiyonları oluşturur.
5. Yağ içinde çözünen emülgatörler ile su içinde çözünen emülgatörlerin karışımı bu emülgatörlerin tek başlarına oluşturacaklarından daha kararlı emülsiyonlar oluşturur.

Yağ fazının yapısı göz önüne alınarak ikili emülgatör karışımlarına üçüncü bileşenin eklenmesi de mümkündür. Eğer sürekli faz daha polarsa daha hidrofilik emülgatörler, dispers faz daha polarsa daha hidrofobik emülgatörler kullanılmalıdır. Kararlı emülsiyonların hazırlanmasında yukarıda açıklanan hususların dikkate alınmasının yanı sıra Hidrofilik Lipofilik Denge (Hydrophilic Lipophilic Balance HLB), faz dönüşüm sıcaklığı (Phase Inversion Temperature, PIT) ve Hidrofilik Lipofilik Sapma (Hydrophilic Lipophilic Deviation, HLD) yöntemleri de kullanılabilir.

HLB metodu emülgatör seçiminde kullanılan yöntemler içerisinde en sık başvurulan metottur. HLB değeri bir emülgatör molekülünün yağda çözünen kısmıyla suda çözünen kısımlarının kantitatif oranıdır ve ilk olarak Griffin tarafından tanımlanmıştır (Milton, 2004). Bugünkü HLB sistemlerinin şekillendiği iki çeşit emülsiyon sistemi vardır. Bunlar su-içinde-yağ (o/w) ve yağ-içinde-su (w/o) emülsiyonlarıdır. Bancroft'un vurguladığı gibi bir emülgatör varlığında karışan iki fazdan başka, birbiriyle karışan iki fazın arasındaki ara yüzeyde bir film tabakası olan üçüncü bir faz emülgatör tarafından oluşur. Bancroft aynı zamanda emülgatörün en çok çözüdüğü fazın sürekli faz olduğunu ileri sürmüştür. Sürekli fazın miktarca baskın madde olmasına gerek yoktur. Dispers fazın ağırlıkça yüzdesinin sürekli

fazdan daha fazla olduğu emülsiyonlar da vardır (Bancroft, 1913). HLB değeri molekülün hidrofilik kısmının ağırlıkça yüzdesinin 5'e bölümüdür. Molekülün ağırlıkça yüzdesi ise, molekülün hidrofilik kısmının molekül ağırlığının toplam molekül ağırlığına oranıdır. Emülgatör veya emülgatör kombinasyonlarından HLB değeri emülsiyonlaştırılacak maddeninki ile neredeyse aynı değerde olan seçilir. Eğer aynı anda birden fazla madde emülsiyonlaştırılacaksa bu maddelerin karışımında kullanılan % bileşimlerine göre sahip oldukları HLB değerlerinden ortalama ağırlıklı HLB değeri hesaplanır ve emülgatör de bu HLB değerine göre seçilir. Emülsiyonlaştırılacak maddenin yerine farklı HLB değerlerinde emülgatör karışımları kullanıldığında, karışımın HLB değeri her birinin HLB değerlerinin ağırlıklı ortalamasıdır. Örneğin; ağırlıkça %20 oranda parafin (HLB=10) ve %80 mineral yağ (HLB=13) karışımı kullanıldığında emülgatör kombinasyonunun HLB'si  $HLB=(10 \times 0.20) + (13 \times 0.80) = 12.4$  şeklinde hesaplanır.

HLB metodunun kullanımının yararlı olmasına karşın bazı sınırlamaları da vardır. HLB değeri emülgatörün etkinliği hakkında belirleyici olmamasına karşın oluşacak emülsiyonun türü hakkında bilgi verir. Emülsiyonlaşma şartlarının değişmesiyle HLB değerinde bir değişme olmadığının kabul edilmesi HLB metodunun dezavantajıdır. Örneğin; sıcaklık arttığı zaman poli (oksietilen) (POE) non-iyonik emülgatörün hidrasyon derecesi azalır ve emülgatör daha az hidrofilik olur. Buna bağlı olarak HLB düşmelidir. POE non-iyonik emülgatörlerle oluşturulan o/w türündeki emülsiyonlarda sıcaklık arttırıldığında faz dönüşümü ile, w/o türündeki emülsiyonlar oluşabilir; sıcaklık düşürüldüğünde ise w/o emülsiyonu o/w emülsiyonuna dönüşebilir. Dönüşümün oluştuğu üç fazlı bölgenin ortasındaki sıcaklık faz dönüşüm sıcaklığıdır (PIT). PIT ve yağ fazlarının bulunduğu belli bir sistemde emülgatörün hidrofilik ve lipofilik eğilimlerinin dengede bulunduğu sıcaklıktır (Milton, 2004).

HLB değeri uygun emülgatörün seçiminde en çok başvurulan yöntem olsa da bu yöntemin dışında kullanılan PIT ve HLD metodu gibi yöntemler de vardır. PIT metodu temel olarak PIT sıcaklığına dayanır. Bu sıcaklıkta yağ-su ara yüzey gerilimi en düşük değerde olduğundan emülsiyonlar için en iyi (homojen) tanecik boyut dağılımı elde edilir. PIT'de tanecik boyutu minimum olmalıdır. PIT metodunda belli bir sistem için emülgatör seçiminde bu özellik temeldir. Bu metod yalnızca belli sıcaklıkta dönüşüme uğrayabilen emülsiyonlara uygulanabilir. PIT metodu ile yağ ve su fazlarının eşit miktarlarıyla ve sürekli fazın ağırlıkça %3-5'i aralığındaki oranda

kullanılan emülgatörlerle yapılan emülsiyonlar ısıtıldığında ve farklı sıcaklıklarda karıştırıldığında emülsiyonların o/w'den w/o'ya dönüştüğü veya tam tersinin olduğu sıcaklık belirlenir. O/W emülsiyonu için uygun emülgatör emülsiyonun depolanma sıcaklığından 20–60°C fazla PIT sıcaklığı vermelidir. W/O emülsiyonu için ise depolanma sıcaklığından 10- 40°C düşük olan PIT önerilir. HLD metodu ise emülgatör seçiminde kullanılan diğer bir metottur. Mikroemülsiyon formülasyonu için geliştirilen bu metod makro emülsiyonlara da uygulanabilir. HLD suyun yağa göre çözünürlük kapasitesini ölçen Winsor R oranı ile benzerlik gösterir. Emülgatörün yapısının değişimiyle bu oranın modifikasyonu sistemin sıcaklığının değişimi, yardımcı emülgatörün eklenmesi veya elektrolitlerin eklenmesi ile su, yağ veya her ikisi için de sistemin çözünürlük kapasitesini değiştirir. Emülgatör ve yardımcı emülgatör kombinasyonları Winsor R değeri 1'e yakın olacak şekilde ayarlanır. HLD değeri 0'a eşit büyük veya küçük olduğunda Winsor R oranı da 1'e eşit, büyük veya küçük olur. Kalitatif olarak HLD değeri sistemin diğer bileşenlerine (yardımcı emülgatör, alkan zincir uzunluğu, sıcaklık, emülgatörün hidrofilik ve hidrofobik grupları) bağlıdır (Milton, 2004).

### **3.3. Emülsiyon Kararlılığı**

Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsızdır. Fiziksel olarak dayanıklı bir emülsiyon raf ömrü boyunca dağılmış olan fazda hiçbir ayrılma göstermemeli, az bir çalkalama ile homojen olarak ilk durumuna gelebilmeli ve kolaylıkla akabilmelidir. Bekleme sırasında emülsiyonlarda görülen kararsızlaşma sorunları aşağıda verilmiştir (Binks,1998).

**a) Kremalaşma (sedimentasyon)**

**b) Flokülasyon**

**c) Koagülasyon**

**d) Faz ayrılması**

**e) Oswalt damlacık büyümesi**

**a) 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 ilerler ve çoğu kez

de 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. 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 dibe çöker. Bu olay, sulu iç fazın sürekli yağ fazından daha yoğun olduğu w/o emülsiyonlarında görülür. Sistemin niteliği ve 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 önlenabilir. İki durumda da işlem geri dönüşümlüdür ve sallamayla emülsiyon tekrar düzeltiler. 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 3.1’de Stokes denkleminde verildiği gibidir:

$$\eta = 2g[(d - d^1) * R^2]/9m \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

Bu denklemde  $\eta$ , 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 (Binks,1998).

**b) Flokülasyon:** Kesin bir ayrılmanın olduğu emülsiyonlarda, karşılıklı eş serbest enerji hissedilir şekilde negatif olursa arayüzeydeki kararlılığı sağlayan tabaka parçalanmaksızın emülsiyon damlalarının bir araya gelmesi olayına flokülasyon denir. Flokülasyon, damlacıklar arasındaki kuvvetlere bağlı olarak zayıf (tersinir) veya oldukça kuvvetli (tersinmez) olabilir. Flokülasyon olayı genellikle kremalaşmayı hızlandırır, çünkü topraklar etkili yarıçaplarından ötürü bağımsız damlalardan çok daha hızlı hareket ederler. Ancak konsantre emülsiyonlarda jelimsi ağ yapıların kararlılık sağlayıcı etkilerinden dolayı istisnai bir durum oluşabilir. Polidispersite flokülasyonu hızlandırır; küçük ve büyük damlaların farklı kremalaşma hızları onları monodispers sistemlerde olduğundan daha fazla birbirine yaklaştırır (Binks,1998).

**c) Koagülasyon (bir araya gelme-yığılma):** Emülsiyon damlacıklarının 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. Floküle olmuş veya olmamış emülsiyonlarda koalesansın önlenmesinde en önemli etken arayüzey bariyerinin mekanik dayanıklılığıdır (Binks,1998).

**d) 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;

- i. Damlacıklar optimum büyüklükte ve tek tipte olmalı
- ii. Dağıtıcı ortamın viskozitesi çok yüksek olmamalı
- iii. Su ve yağ fazları arasındaki hacim oranı uygun olmalıdır (Binks,1998).

Yağ/su emülsiyonlarında yağ oranının %74'den büyük olması halinde yağ damlaları çoğu kez birleşir ve emülsiyon ayrışır. Emülgatörün kararlı bir emülsiyon oluşturmadığı iç fazın bu konsantrasyon değeri “kritik nokta” olarak bilinir. Faz hacim oranı 50/50 olduğunda en kararlı emülsiyon oluşur. Faz ayrılmasıyla ve kararsızlıkla sonuçlanan bir diğer olay ise depolama şartlarının bulanıklaşma noktasından yüksek olmasıdır. Bulanıklaşma noktası suda çözünebilir bir emülgatörün sulu çözeltisinin bulanık hale geldiği sınır sıcaklıktır ve bir emülsiyonun depolama kararlılığını belirlemede önemlidir (Binks,1998).

**e) Ostwald damlacık büyümesi:** 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 3.2) küresel yapıdaki partiküllerin çözünürlüğü azalan boyutlarıyla orantılı olarak artar.

$$c(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V}{rRT}\right) \quad \text{Eşitlik 3.2}$$

Bu denklemde  $c(r)$ , yağın sulu fazdaki çözünürlüğü;  $r$ , damlacık yarıçapı;  $c(\infty)$ , sistemin sadece düzlemsel arayüzeydeki çözünürlüğü;  $\gamma$ , iki faz arasındaki yüzeyler arası gerilim;  $V_m$ , yağın molar hacmidir (Binks,1998).

Sonuç olarak küçük damlalar çözünerek sulu faza difüzyonla ve büyük damlalar üstünde yeniden yoğunlaşırlar. Bu olay emülsiyonun toplam damlacık boyutunun artması ve arayüzey alanının azalmasıyla sonuçlanır. 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

ortalama damlacık boyutunun artmasıyla birlikte damlacık büyümesinin hızı önemli ölçüde azalır. Ostwald damlacık büyümesi teorisi oldukça iyi bir temel üzerine kurulmuş da olsa Lifshitz ve Slezov (LS) (1961) ve Wagner (1961) birbirlerinden bağımsız olarak damlacık büyümesini açıklayan başka bir teori (LSW teorisi) geliştirmişlerdir. LSW teorisine göre (Eşitlik 3.3), 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 ( $\omega$ );  $D$ , çözünmüş türlerin sulu fazdaki difüzyon katsayısı;  $r_c$ , verilen zamanda (yani büyüme veya küçülme sırasında) sistemin kritik yarıçapı olmak üzere aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\omega = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8c(\infty)\gamma VD}{9RT} \quad \text{Eşitlik 3.3}$$

$r > r_c$  olduğunda damlalar küçük damlacıkların bir araya gelmesiyle büyürler (Binks,1998).

#### **4. YÜKSEK İÇ FAZLI EMÜLSİYONLAR (HIGH INTERNAL PHASE EMULSIONS, HIPE)**

Gözenekli polimerik malzemeler farklı yöntemler kullanılarak üretilebilir. Bu yöntemler içerisinde en sık başvurulanlar arasında sıvı ya da sıcak polimerler içerisinden gaz habbelerinin geçirilmesi gelmektedir. Bu yöntemde, proses sırasında gaz habbelerin büyümesinin ve kararlılığının sağlanması ve ardından soğuma ya da çapraz-bağlanma ile istenilen özellikte malzemelerin elde edilmesi amaçlanır. Gözenekli malzemeleri elde etmek için uygulanabilecek bir başka yöntem ise; polimer-tuz kompozitlerinin hazırlanması ve daha sonra kurutulan kompozit yapıdan tuz partiküllerinin uzaklaştırılmasıdır. Ancak gözenekli malzemeleri elde etmek için kullanılacak olan her iki yöntem ile de gözenekli yapıya sahip destek malzemeler elde edilse de meydana gelen ürünün morfolojik özelliklerinin kontrol edilmesi oldukça güçtür (Tamer, 2008). Yüksek gözenekli polimerlerin üretiminde son yıllarda geliştirilen yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE'lerin) bir şablon olarak kullanıldığı emülsiyon kalıplama yöntemi istenilen özelliklere sahip, açık hücreli yapıya, yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu polimerlerin üretiminde kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntem hızlı ve pratik olmasının yanı sıra morfolojik özelliklerin kontrolünü de oldukça kolaylaştırır (Hailey vd., 1990).

Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsions, HIPE'ler), sürekli bir yağ fazı içerisinde yüksek oranda su fazının (veya su fazı içerisinde yağ fazının) yada süper kritik CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>)'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-scCO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>-in-water, c/w) türündeki emülsiyonlardır. HIPE'lerin hazırlanması konusundaki çalışmaların temelini Bartl, Bonin (Bartl; Bonin, 1962) ve Lissant (Lissant, 1974) atmıştır. Bu emülsiyon sistemlerinin belirleyici özelliği iç faz hacminin en az %74 olmasıdır ve bu oran %99'lara kadar çıkarılabilmektedir. HIPE'lerde bu oran en verimli şekilde paketlenmiş, deforme olmaz üniform kürelerin maksimum hacim oranını temsil etmektedir (Lissant, 1974). HIPE'lerde dispers faz

damlacıkları hem küresel hem de polidispers yapıdadır, ancak iç faz hacmi %99'lara yaklaştığında küresel polidispers yapı deforme olarak üniform olmayan boyuttaki tetradekahedron yapısına dönüşür (Cameron, 2005).

#### **4.1. HIPE Kararlılığı**

Emülsiyon kararlılığı kinetik bir kavramdır. Kararlı bir emülsiyonda deneysel olarak öngörülen zaman süresince (birkaç saniyeden birkaç yıla kadar) damlacık sayısı, boyutu veya damlacıkların boyutsal düzenlenmesinde kayda değer bir değişim meydana gelmez (Binks,1998).

Bir HIPE'de kararlılığın sağlanması ve devamlılığı için çeşitli parametreler göz önünde bulundurulmalıdır. Bu parametrelerden en önemlisi kullanılan emülgatör türü ve oranıdır. Emülgatör türü ve oranı kadar sıcaklık ve sulu fazda kullanılan elektrolit konsantrasyonu da kararlılığı etkileyen önemli bir parametredir. Tüm bunların yanı sıra bir HIPE sisteminde seçilen monomer(lerin) ve çapraz-bağlayıcının türü de kararlılık üzerinde son derece önemlidir.

HIPE sistemlerinde kullanılan emülgatörün kararlılık üzerinde önemli bir etkisi vardır. Kararlı bir HIPE sistemi hazırlamak için öncelikle emülgatör seçimi doğru olarak yapılmalıdır. Bu kapsamda dikkat edilmesi gereken en önemli nokta hazırlanacak olan emülsiyonun türü ve sürekli fazın yapısıdır. HIPE sistemlerinde emülgatör emülsiyonun sürekli fazına uygun olarak seçilmelidir. Başka bir ifade ile HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan emülgatör molekülleri dispers faz içerisinde çözünmemeli, sürekli faz içerisinde çözünebilir olmalıdır (Ford, 1966). HIPE'lerin sürekli fazını oluşturan monomerlerin polar karakteri emülsiyon kararlılığının bozulmasına yol açan önemli etkenlerden biridir. Bu nedenle emülgatör seçimi yapılırken öncelikle sürekli fazın polaritesi saptanmalıdır. Daha sonra da uygun HLB değerine sahip olan emülgatörler belirlenmelidir. HIPE'lerin sürekli fazı dispers faza göre daha apolar olduğu zaman, seçilen emülgatörün hidrofobik karakterde olması gerekir. HLB değeri, emülgatörün hidrofilik karakterinin konsantrasyonunun hidrofobik karakterinin konsantrasyonuna olan kantitatif oranıdır. Buradan yola çıkarak HIPE'lerin hazırlanmasında hidrofobik karakterde bir sürekli faz kullanılacak olursa, kararlılığı sağlamak amacıyla kullanılacak olan emülgatörün hidrofobik karakterinin yüksek ve dolayısıyla HLB değerinin düşük olması gerekir (Cameron,1996). Örneğin, stiren gibi hidrofobik monomerlerin sürekli fazda



bulunduğu HIPE'lerin hazırlanmasında emülgatör molekülleri bu duruma uygun olarak seçilmelidir. Ancak sürekli fazın yapısı oldukça polar, yani hidrofilik olduğu zaman kullanılacak emülgatörün hidrofilik karakterinin konsantrasyonunun daha yüksek olması gerekir. Bu da daha yüksek HLB değerine sahip olan emülgatörlerin kullanılması demektir. Örneğin metil metakrilat gibi hidrofilik özellik gösteren monomerlerin sürekli fazın yapısını oluşturduğu HIPE sistemlerinde kullanılacak emülgatörün HLB değerinin yüksek olması gerekir (Cameron,1996).

HIPE'lerin hazırlanmasında seçilen emülgatörün yanı sıra kullanılan yardımcı emülgatörler de HIPE kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir (Williams 1991). Williams v.d. 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, üzerinde durulması gereken bir diğer önemli parametredir. Sıcaklığın artırılması sistemin termal enerjisini arttırdığından dispers faz damlalarının koalesans hızını artırarak emülsiyon kararlılığının azalmasına neden olur. Ayrıca, sıcaklığın artması ortalama tanecik büyüklüğünü ve buna bağlı olarak da yüzey gerilimi artırır (Pons, 1993). Yüzey gerilimin artması diğer emülsiyonlarda olduğu gibi HIPE'lerde de istenmeyen bir durumdur. Çünkü yüzeyler arası gerilimin artması ile damlaların iç fazda kalış süresi azalır ve dolayısıyla faz ayrımı görülür.

Sulu faza tuz eklenmesinin de kararlılık üzerinde büyük bir etkisi vardır. W/O türündeki emülsiyonlar genellikle tuz eklenmesi ile kararlı kılınır (Solans, 1988) ancak kararlılık arttırıcı olarak sulu fazda kullanılan tuzun yapısı büyük bir önem taşımaktadır (Kunieda, 1989). 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 indisleri, yağ fazı doğrultusunda azaltılarak komşu su damlacıkları arasındaki etkileşim kuvvetleri azaltılabilir. Her iki fazın kırılma indisleri birbirine yakın olduğunda etkileşim kuvvetleri en aza iner ve böylece kararlılığı yüksek HIPE'ler oluşur (Kiessling, 1990).

Sürekli fazın yapısı da HIPE kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Aromatik sıvılar varlığında HIPE'ler hazırlamak mümkün değildir. Alifatik yağlar kullanıldığında ise emülsiyon kararlılığı yağın kimyasal yapısına bağlı olarak değişir.

Bu durum her bir sıvının farklı HLB sıcaklığına sahip olmasından kaynaklanır (Cameron, 1996). Sürekli fazın konsantrasyonu da HIPE kararlılığını önemli ölçüde etkiler. W/O emülsiyon sistemlerinde yoğun bir yağ fazı kullanılması veya yüksek konsantrasyonda non-iyonik emülgatörler kullanılması sürekli fazın viskozitesini büyük oranda artırır. Ancak bu durum karıştırmayı zorlaştırdığından sürekli faz içerisinde su fazı tam olarak dağıtılamaz ve bir kısmı yapıdan ayrılarak ikinci bir faz oluşturur (Mert, 2010).

#### **4.2. HIPE'lerin Polimerleştirilmesi**

Sürekli fazında bir ya da daha fazla sayıda monomerik tür içeren HIPE'ler uygun şartlar altında ve bir polimerizasyon başlatıcısı varlığında polimerleştirilebilirler. Bu şekilde düşük yoğunluklu, çapraz-bağlı ve yüksek gözenekli polimerler elde edilir ve bu polimerler poliHIPE olarak adlandırılır (Barby; Haq,1985). PoliHIPE hazırlama süreci son derece basittir. Monomer(ler), çapraz-bağlayıcı ve emülgatörden oluşan sürekli faza dispers faz sabit mekanik karıştırma eşliğinde damlalar halinde ve kontrollü olarak eklenir. Karıştırma, büyük damlacıkların parçalanarak küçük damlacıkları oluşturması boyunca devam eder. İç fazın tamamı eklendikten sonra homojen bir emülsiyon elde etmek amacıyla karıştırma işlemine bir süre daha devam edilir ve ardından uygun koşullar altında elde edilen emülsiyon çapraz-bağlanır. Çapraz-bağlanmanın gerçekleşmesi sürekli veya dispers fazda uygun polimerizasyon başlatıcılarının bulunmasına bağlıdır. Çapraz-bağlanmanın ardından elde edilen malzeme soxhlet ekstraktöründe uygun bir çözücüyle (aseton, etanol, metanol) ekstrakte edilir ve daha sonra vakum altında kurutulur. Kurutma sonrası yapıdan iç fazın uzaklaştırılması ile boşluklar ve bu boşlukları birbirine bağlayan gözenek geçitleri oluşur.

PoliHIPE'lerin temeli ilk kez 1962 yılında Bartl ve Bonin'in ve 1973 yılında Lissant'ın (Lissant; Mayhan, 1973) su içeren reçine sistemlerinin yağ-içinde-su (w/o) tipindeki emülsiyonların hazırlanması konusundaki çalışmaları ile atılmıştır. Ardından 1985 yılında Unilever araştırmacıları Barby ve Haq (Barby; Haq, 1985), düzenli yapısal özellikler gösteren polimerik malzemeler sentezlemek amacıyla hidrofobik monomerler (stiren ve divinil benzen) kullanarak hazırladıkları HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile açık hücreli yapı ve yüksek gözenekli termoset polimerler elde etmeyi başarmışlardır. Barby ve Haq bu çalışmaları ile

sentezledikleri polimerlere poliHIPE adını vererek 1985 yılında bu malzemelerin patentini almışlardır (Barby, Haq, 1985).

Emülsiyon kalıplama yöntemi ile poliHIPE'lerin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan monomer stiren'dir. Stiren oldukça hidrofobik bir monomerdur, bu yüzden polistiren esaslı poliHIPE'leri oluşturmak için, w/o türünde HIPE sistemleri kullanılır. Genellikle DVB gibi hidrofobik bir çapraz-bağlayıcının çeşitli miktarları yapısal kararlılığı artırmak için eklenir. 2-etil hegzil akrilat (EHA) ve metakrilat (EHMA), bütül akrilat (BA), izobornilakrilat (IBA) gibi diğer hidrofobik monomerler de emülsiyon kalıplama yöntemi ile poliHIPE'lerin sentezlenmesinde kullanılabilirler (Cameron, 2005). Fakat metil metakrilat (MMA) gibi orta hidrofilik monomerlerin sürekli fazda kullanımı ile w/o türündeki HIPE'lerden emülsiyon kalıplama yöntemiyle poliHIPE'lerin sentezlenmesi hidrofobik monomerlerin kullanımına göre daha zordur. Bunun nedeni homojen bir poliHIPE oluşturmak için, en azından jelleşme başlayana kadar kararlı bir HIPE gerekmektedir. MMA gibi göreceli organik hidrofilik sıvılardan oluşturulmuş w/o emülsiyonları kararlı değildir ve hızlı bir şekilde faz ayırımına uğrarlar. Bu nedenle sürekli faz yeterince hidrofobik olduğu zaman w/o türündeki HIPE'lerinin kalıplanması ile hidrofobik poliHIPE'ler elde edilebilmektedir. Aynı şekilde hidrofilik poliHIPE'ler de sürekli faz yeterince hidrofilik olduğu zaman yani o/w türündeki HIPE'lerin kalıplanması ile üretilir (Cameron, 2005).

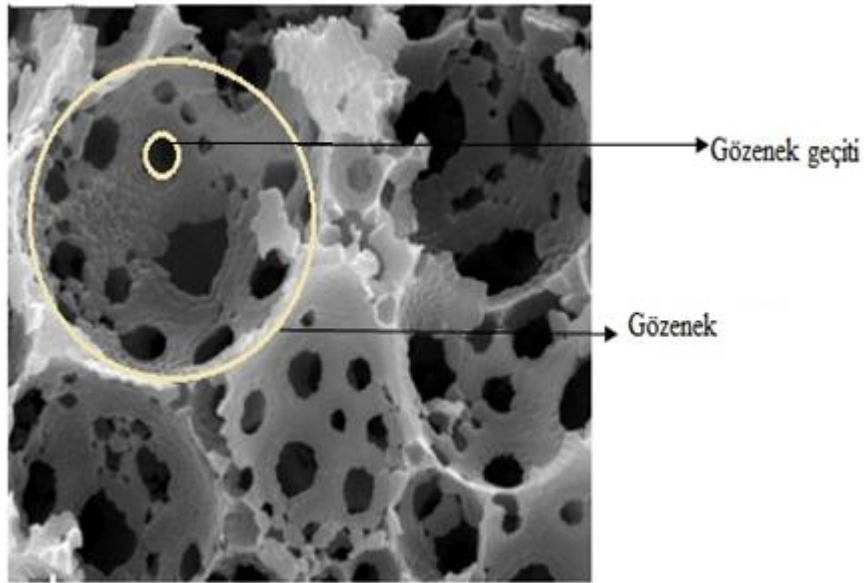
### **4.3. PoliHIPE Morfolojisi**

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal veya çatlaklara gözenek adı verilir (Sarıkaya, 2004). Gözenekli ortam, katı bir iskelet içerisinde boşlukların bulunduğu bir malzeme olarak tanımlanır. Gözenekli yapıların geliştirilmesi ve tasarımı üretimindeki ilerlemeler, yeni teknolojilerin gelişimine de katkıda bulunmuştur (Zhao, 2006). Bir malzemeye gözenekli ortam denilebilmesi için malzemenin kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük, birbiri ile bağlantılı boşluklar içermesi gerekir. Bir katı matris içinde oluşan bu boşluklarda hava, su vb. akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulunabilir. Ayrıca akışkan katı malzemenin bir ucundan girip öbür ucundan çıkabilmelidir. Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir. Gözenekli ortamın bütün makroskobik özellikleri bu düzensizlikten

etkilenir. Bu durumda makroskobik gözenek yapısı değişkenleri gözenekli malzemenin ortalama özelliklerini temsil eder.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)'ne göre 2 nm çapına kadar olan gözenekler mikrogözenek, 2–50 nm arasında olanlar mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlar ise makrogözenek olarak adlandırılmaktadır. Toplam gözenek hacminin, katının toplam hacmine oranı gözeneklilik olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya, 2004).

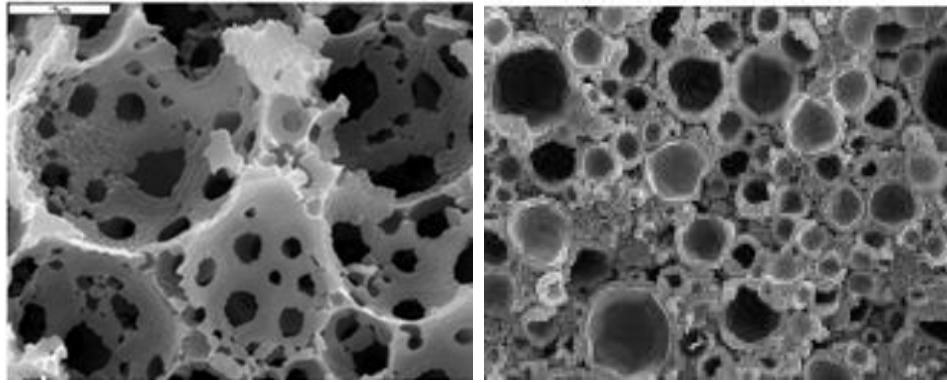
PoliHIPE'lerin morfolojik özellikleri gözenek yapılarına bağlı olarak oldukça karmaşıktır. poliHIPE'ler gözenek olarak bilinen küresel kavitelere ve bu gözenekleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerine sahiptir (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1:** PoliHIPE morfolojisindeki gözenek ve gözenek geçitleri (Cameron, 2005)

PoliHIPE'lerin morfolojilerindeki hücre yapısı, açık hücreler ve kapalı hücreler arasında çeşitlendirilebilir (Şekil 4.2). PoliHIPE'lerin hücre yapısını belirleyen faktörler Williams ve Wroblewski'nin yaptığı çalışmalar ile ortaya koyulmuştur (Williams; Wroblewski, 1988). Williams ve Wroblewski'nin çalışmalarına göre bir poliHIPE'nin morfolojik yapısını belirleyen iki temel etken iç faz oranı ile emülgatör türü ve oranıdır. PoliHIPE'lerde gözeneklilik oranını belirleyen temel etken iç faz oranıdır. Teorik gözeneklilik oranı kullanılan iç faz oranı ile eşit olarak kabul edilir. Örneğin, %90 iç faz oranında hazırlanan HIPE'de teorik gözeneklilik oranı da %90 kabul edilir. Ancak morfoloji üzerinde emülgatör oranının etkisi iç faz oranının etkisinden daha fazladır. Williams ve Wroblewski'nin S-ko-DVB poliHIPE'lerin

morfolojik özelliklerinin emülgatör oranına bağlı olarak değişimini incelediği çalışmada çok yüksek oranlarda iç faz (%97, hacimce) kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde edilen poliHIPE'lerde emülgatör oranına bağlı olarak açık veya kapalı hücre morfolojisinin oluştuğu saptanmıştır. Buna göre HIPE hazırlanırken sürekli faz bileşimine göre hacimce %5'in altındaki oranlarda emülgatör kullanıldığında kapalı hücreli ve birbiriyle bağlantısı olmayan polimerler oluşmaktadır. Su fazı ise oluşan bu kapalı hücrelerin içinde sıkışarak malzemenin yoğunluğunu artırır. Ancak, hacimce %7'nin üzerinde emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE'lerden açık hücresel yapıda ve tamamen birbiriyle bağlantılı gözeneklere sahip polimerler elde edilebilir. Bu durum artan emülgatör oranının dispers fazın komşu damlacıkları arasındaki film tabakasını inceltmesi ile açıklanabilir. Emülgatör oranı belirli bir değer üzerinde olduğunda oluşan film tabakası öyle ince bir hal alır ki polimerizasyon sırasında birbirine en yakın konumda bulunan damlacıkların temas noktasında boşluklar meydana gelir. Ancak polimerizasyon tamamlanana kadar bu ince film tabakası korunmazsa emülsiyon damlacıkları büyük oranda koagüle olur ve sonuçta kapalı hücre morfolojisi ortaya çıkar. Belli bir film kalınlığına ulaşıldığında ise polimerizasyon sırasında komşu damlacıklar arasındaki gözenek geçitleri oluşur.



(a)

(b)

**Şekil 4.2:** poliHIPE'lerde (a) açık (Cameron, 2005) ve (b) kapalı hücre morfolojisi (Krajnc, 2005)

PoliHIPE'ler açık hücresel yapılı ve yüksek gözenekli olduklarından oldukça düşük yoğunlukludurlar ve yoğunlukları genellikle  $0.1 \text{ g cm}^{-3}$ 'den daha düşüktür. PoliHIPE'lerin hücre boyutları ise 5–100  $\mu\text{m}$  aralığında değişmektedir. Ancak yüksek gözenekli yapılarına rağmen poliHIPE malzemelerin BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanları genellikle  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den daha düşüktür (Hainey, 1991).

PoliHIPE'lerin düşük yüzey alanları monomer fazı ile uyumlu porojenik çözücüler kullanılarak arttırılabilir. Porojenik bir solvent ile birlikte monomer bileşimindeki çapraz-bağlayıcı monomer oranının arttırılması da yüzey alanının arttırılmasını sağlar. Bu şekilde  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den daha büyük yüzey alanlı poliHIPE'ler sentezlenebilir (Cameron, 1996).

#### **4.4. PoliHIPE'lerin Mekanik Özellikleri**

PoliHIPE'lerin en zayıf yönleri mekanik özellikleridir ve durum poliHIPE'lerin gerçek anlamda endüstriyel kullanımlarını engellemektedir (Hoisington vd., 1996). PoliHIPE'lerin mekanik özellikleri üç farklı yöntem kullanılarak geliştirilebilir: (i) doğru monomerlerin seçimi, (ii) sürekli faza uygun takviyelendiricilerin 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. Bu yöntemler içerisinde en etkili olan uygun takviyelendiricilerin kullanılması olmuştur. Örneğin Bismarck v.d.'nin 2008 yılında yaptığı bir çalışmada emülsiyon bileşimine titanyum nanopartikülleri, karbon nanotüpler ve çimento eklenerek hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile kompozit poliHIPE'ler sentezlenmiştir (Bismarck, 2008).

Yukarıda sayılan yöntemlerin yanı sıra Bismarck v.d.'nin uyguladığı bir diğer yaklaşım ise konsantre emülsiyon sistemlerinin kalıp olarak kullanılmasıdır (Bismarck, 2010). 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 emülsiyonlar kalıp olarak kullanılmıştır (Menner, 2007). Bu yaklaşım ile poliMIPE olarak adlandırılan malzemeler elde edilmiştir. Krajnc ve Slugovc 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 sentezleyerek elde edilen poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir (Krajnc, 2012). 2012 yılında yapılan bu çalışma ile elde edilen poliHIPE'ler günümüze kadar sentezlenen poliHIPE'ler arasında en yüksek mekanik dayanımlı poliHIPE'ler olma özelliğine sahiptirler.

#### 4.5. PoliHIPE Malzemelerin Uygulama Alanları

PoliHIPE'ler morfolojik özelliklerinin kazandırdığı avantajlar ile çok çeşitli uygulama alanları bulmuştur. PoliHIPE'ler yüksek gözenekli yapılarından dolayı şimdiye kadar bilinen gözenekli termoplastik malzemelere göre daha iyi sıvı absorplayabilme yeteneğine sahiptirler. Bu konuda özellikle, çevre ve tarım teknolojilerinde geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bir parça poliHIPE malzeme sıvıya daldırılırsa sıvı, hava ile yer değiştirerek havayı dışarı çıkarır ve gözenekler arasında hızlı bir sıvı absorpsiyonu sağlar. Bazı poliHIPE polimerler, sahip oldukları yüksek gözeneklilik ve bağlantılı yapı sayesinde kuru ağırlıklarının 200 katı kadar çözücü absorplayabilirler (Cameron, 2000). Ayrıca bu malzemelerin hazırlanması sırasında yapılarına katılan aktif karbon (AC) ile, aktif karbon içeren bir kompozit ürün olarak üretilirler. AC'nun değişik gazlar için önemli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasından dolayı, bu şekilde poliHIPE malzemelere farklı özellikler kazandırılmış olur (Cameron, 2005). Böylece poliHIPE'ler zehirli gazların ( $\text{SO}_2$ ), organik sıvıların, petrol atıklarının ve ağır metallerin uzaklaştırılması ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , vb.) ve tekrar geri kazanımlarına olanak sağlamaktadırlar (Mert, 2010). PoliHIPE'ler hidrofobik bir yapıya sahip olduklarından dolayı hidrofobik malzemelerin absorpsiyonunda çok kullanışlıdır. Bu özelliklerinden dolayı, suyu değil sadece yağı absorplayarak, sudan istenmeyen kirliliklerin giderilmesinde absorban olarak kullanılabilirler (Barby, 1985). Özellikle kapalı hücre morfolojisine sahip olan PoliHIPE'ler ise ses absorpsiyon işlemlerinde kullanılmaktadır. PoliHIPE'ler hazırlanırken, uygun monomer bileşimlerinin seçilmesi yoluyla, bu malzemelere bio-uygulamalar konusunda yeni kullanım alanları sağlanmıştır. Bu şekilde poliHIPE'ler, enzim ve bakteri immobilizasyonu (Yang, 2011), ilaç salım sistemleri (Zhang, 2011) gibi konularda da uygulama alanı bulmuşlardır. Ayrıca poliHIPE'ler yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı katalizör destek malzemesi olarak kullanım alanı bulmuşlardır (Krajnc, 2006). Büyük gözenek ve gözenek geçişlerine sahip olan yapıları sayesinde çok düşük basınçlarda reaktanların ve çözücülerin gözeneklerden akmasına olanak sağlar. Bundan dolayı membran sistemleri gibi ayırma ortamlarında kullanımları gittikçe artmaktadır (Normatow; Silverstein, 2007).





## 5. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ

Kompozit malzemenin içerdiği dolgu maddelerinin tanecik boyutunun nanometre derecesinde ( $10^{-9}$  m) olduğu malzemeler nanokompozit olarak adlandırılırlar. Kil-polimer nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin “organiklerin ve minerallerin” birlikte biçimlendirilmesidir (Köroğlu, 2004). İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen bu organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir. Elde edilen nanokompozitin (nylon-montmorillonit) pratikte ilk uygulaması Toyota Camry otomobilinde zamanlamalı emniyet kemeridir. Bu nanokompozit elastik modül, gerginlik ve ısı direncinde yüksek artışlar gösterirken, su duyarlılığında, gaz geçirgenliğinde ve termal genişleme katsayısında düşüşler göstermiştir. Bütün bu özelliklerine rağmen geleneksel kompozitlerin tersine polimerin berraklığında bir değişiklik gözlenmemiştir. İlerleyen çalışmalarda bu nanokompozitin polimerin saf halinde olmayan ateşe dayanıklılık ve UV ışınlarını daha az geçirme gibi bazı özellikler de kazandırdığı gözlenmiştir. Kil ve polimer kompozit oluşturma çalışmalarının tarihsel gelişimine bakıldığında 1930’larda kilin basal tabakalarının su ile genişlediği, 1950’ler de ise bu genişlemenin kuatern amonyum tuzlarıyla daha da fazla olduğu gözlenmiştir. 1950’de Carter vd. (Carter, 1950) elastomerik lateks içine organokil karıştırmış, 1961’de ise Blumstein (Blumstein, 1961) organokil ortamında vinil monomerlerini polimerize etmiştir. 1963’de Nahin ve Backlund (Nahin; Backlund, 1963) gama ışını bağlayıcısı olarak kili düşük yoğunluklu polietilene birebir oranında ilave ederek çalışmada tabakalanma yöntemi, sıcak karıştırma, nanokompozit kavramları tartışılmıştır. 1976’da Fujiwara ve Sakamoto (Fujiwara; Sakamoto, 1976) amonyum tuzuyla tabakalar arasını genişletilmiş kili monomer ile karıştırdıktan sonra polimerizasyonu başlatmış ve ilk kil-polimer nanokompozitini üretmiştir. Birkaç yıl sonra Toyota araştırma grubu birkaç vinil monomerinin polimerizasyonu ile ürettiği kil-polimer nanokompozitinin polimere göre mekanik dayanıklılığının arttığını bulmuş ve patent

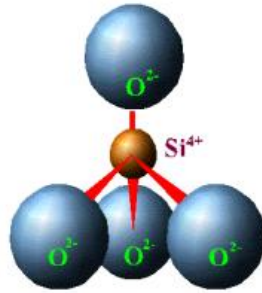
almıştır. Takip eden yıllarda kilin ilavesi azaltılarak yapılan çalışmalar dikkat çekmiştir (Hussain, 2005).

### 5.1. Kil ve Yapısı

Kilin yapısında kil mineralleri dışında en çok kalker, silis, mika ve demiroksit bulunur. Killer tabakalı yapıya sahiptirler. Kimyasal analiz sonuçlarının L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları difraksiyonu çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin kristal yapılarının tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki temel birimden oluştuğu bulunmuştur (Grim, R.E, 1969).

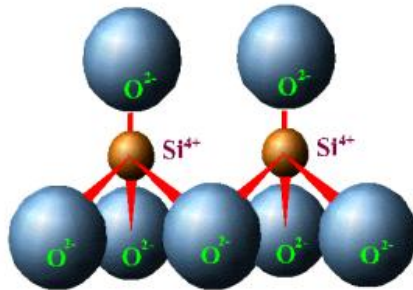
#### Tetrahedral Birim

Merkezinde bir silisyum atomu bulunan ve bu atomun dört oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün dörtyüzlü şeklidir. Merkez atomu olan silisyum, yükünü oksijen atomlarıyla eşit olarak paylaşarak kendisini çevreleyen atomların negatif yüklü olmalarını sağlamaktadır. Oluşan  $\text{SiO}_4^{4-}$  anyonu, alkali ve toprak alkali iyonlarıyla etkileşime açıktır (Koroğlu, 2004).



Şekil 5.1: Silisyum tetrahedrali (Koroğlu, 2004)

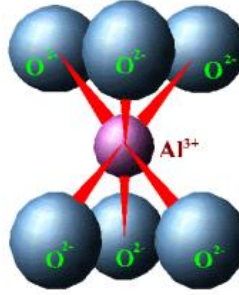
Şekil 5.1'de görüldüğü gibi tek oksijen atomu iki silisyum atomuyla bağ yapabilir. Köşede bulunan oksijen iyonları bir silisyum atomuyla bağ yaparak yapıyı iki yönde genişleterek silikat tetrahedron tabakasının oluşması sağlanır. Oluşacak tabaka büyümesi şekil 5.2'de gösterilmiştir (Koroğlu, 2004).



Şekil 5.2: Bağlanmış silisyum tetrahedralleri (Koroğlu, 2004)

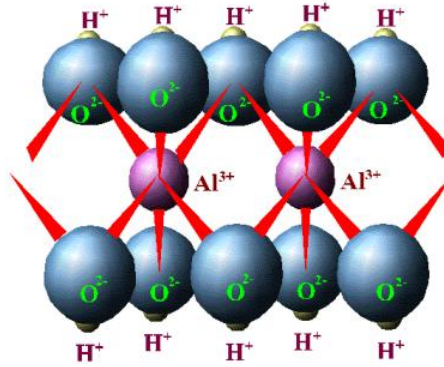
### Oktahedral Birim

Merkezinde bir alüminyum atomu bulunan ve bu atomun dört ya da altı oksijen atomu ile çevrilmesiyle oluşmuş düzgün sekizyüzlü şeklidir. Merkezde bulunan alüminyum dört ya da altı oksijen iyonu ile bağ yapabilir ancak silikat yapılarında alüminyum altı bağla daha kararlı haldedir (Şekil 5.3) (Köroğlu, 2004).



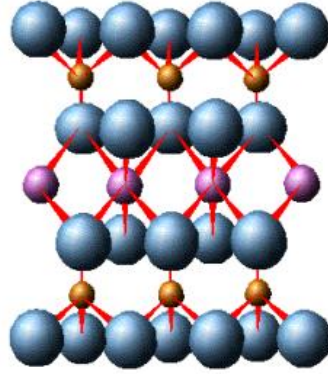
Şekil 5.3: Alüminyum oktahedrali (Köroğlu, 2004)

Oktahedral tabakalar da tetrahedral tabakalar gibi birleştirilebilirler. Birleşme sonucu oluşan negatif yüklü parçacıklar, pozitif yüklü hidrojenlerle dengelenmektedirler. Böylece tetrahedral tabakasının oluşturulduğu yaklaşımla bir oktahedral tabakası elde edilmiş olur (Şekil 5.4) (Köroğlu, 2004).



Şekil 5.4: Bağlanmış alüminyum oktahedralleri (Köroğlu, 2004)

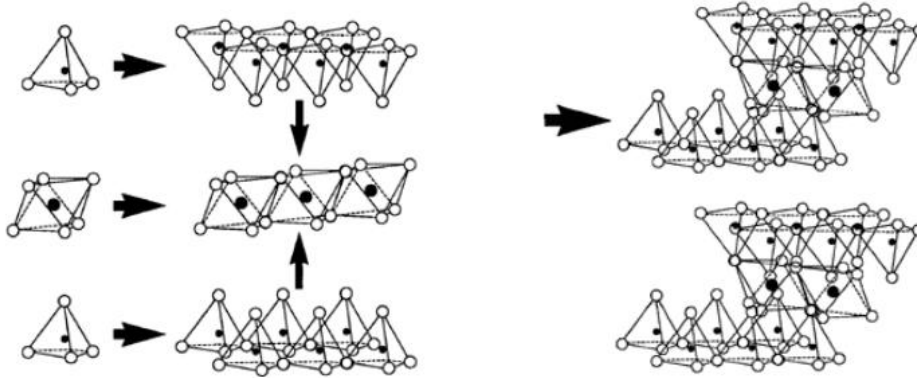
Oktahedral tabakasının dış yüzeylerinde oluşan negatif yükü dengelemenin bir yolu daha vardır. Bu da negatif yüklü oktahedral tabakanın iki yüzeydeki oksijenlerin silikat tabakasındaki oksijenlerle ortak kullanımının sağlanmasıyla gerçekleşir. Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) yapılar Şekil 5.5'deki gibi birleşerek yük dengesi sağlanmış olur.



**Şekil 5.5:** TOT yapı (Köroğlu, 2004)

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi kristal yapılarının birleşmesi sonucu oluşan yapı bir kil tabakasıdır. Her bir yapının baş harfinin sırasıyla yazılmasıyla TOT şeklinde adlandırılır (Köroğlu, 2004).

Oluşan çok sayıda birim tabaka üst üste gelerek büyür ve kil taneciklerini oluştururlar (Şekil 5.6). Tabakaların arasına alkali ya da toprak alkali katyonları bulunmaktadır.



**Şekil 5.6:** Kil taneciklerinin oluşumu (Köroğlu, 2004)

### **Killerin Sınıflandırılması**

Killer yapısal özelliklerine göre 3 ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar Kaolin, Smektit (montmorillonit) ve İlit mineralleridir. Kaolin çok az şişme özelliği gösteren silika-alümina tabakasından oluşur. Smektit bir diğer adıyla montmorillonit yüksek şişme özelliği gösterir ve silika-alümina-silika tabasından oluşur. İlit ise çok az şişme özelliği gösteren silika-alümina-silika tabakasından oluşur. Kilin yapısındaki su miktarı diğer özellikleri de ciddi anlamda etkilediği için şişme özelliği büyük önem taşır (Köroğlu, 2004). Montmorillonit özellikle çok yüksek şişme özelliği gösterdiği için en çok kullanılan kil türüdür. İlk olarak 1847 yılında Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuştur ve adını bu bölgeden almaktadır. Montmorillonit iki

silisyum tetrahedralinin arasında bir alüminyum oktahedrali ile oluşan, TOT yapısında bir kil mineralidir. Birim yapılar Wan der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdırlar. Bu nedenle oldukça yumuşak bir yapıya sahiptirler. Montmorillonit minerali, yaklaşık  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  değeri ile çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu özelliğiyle diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir. Bünyesindeki su miktarı arttıkça kil akışkan hale geçer. Akış tipi ve viskozite gibi özellikler kazanır. Su miktarındaki ufak bir artış ya da azalma bu özelliği doğrudan etkiler. Montmorillonit, reolojik özellikleri sayesinde petrol sondajında delici başların soğutma sıvısı olarak kullanılmaktadır. Montmorillonit tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum katyonları bulunmaktadır. Bu katyonlara değişebilen katyonlar denir. Yer değiştirme tepkimesi sonucu bu katyonlar, başka maddelerle yerlerini değiştirebilmektedirler (Köroğlu, 2004).

Uzun yıllardır bilinen ve birçok alanda kullanılan killer, son yıllarda nanoteknolojide kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan tanıma göre en az bir boyutu nanometre boyutunda olan maddeler nanopartikül olarak görülmektedir. Montmorillonit ise, tabaka kalınlığının 1nm olması nedeniyle bir nanopartikül olmakta ve nanoteknolojide kullanılmaktadır (Köroğlu, 2004).

Killerin neredeyse bütün özellikleri en bilinen inorganik akışkan madde olan su ile tanımlanır. Bunun nedeni killerin hidrofilik yani suyu seven yapıda olmalarıdır. Killerin polimer nanokompozit sentezinde kullanılmaları hidrofilik özellikleri nedeniyle doğada buldukları şekilde olanaksızdır. Bu yüzden bazı işlemler sonucunda killerin organokillere dönüşerek daha farklı özelliklere sahip olmaları gerekmektedir (Köroğlu, 2004).

### **Organokiller**

Killer doğada tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonlarıyla bulunur ve hidrofilik yani suyu seven yapıdadırlar. Su fazında oldukça iyi dağılım gösterirler ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Killerin organokillere dönüşmeleri, basit bir yer değiştirme tepkimesi ile gerçekleşir. Tepkime sonrasında kilin yüzeyi organofilik özellik kazanır ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olur (Köroğlu, 2004).

Uygun şartlar altında kil mineralinin bir alkil amonyum tuzuyla yer değiştirme tepkimesi sonucunda organokil elde edilir. Kullanılan yüzey aktif maddeler farklı yapılara sahip amonyum tuzları olabilirler. Uzun zincirli, kısa zincirli ya da halkalı

bir yüzey aktif madde kullanılması elde edilecek organokilin adsorpsiyon kapasitesi, tabakalar arası uzaklık değeri ve hidrofobiklik derecesi gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Tepkimede kullanılacak yüzey aktif madde miktarı her kil için farklıdır. Bu miktar kilin Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ile belirlenir (Köroğlu, 2004).

Organokiller, normal killere oranla daha yüksek tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir. Büyük organik moleküllerin sodyum ve kalsiyum katyonları yerine yüzeylere tutunması sonucu tabakalar arası uzaklık artar. Bu özellik polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi için büyük öneme sahiptir. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, tepkime sırasında oluşan polimerin tabakaların arasında daha rahat ilerlemesini ve kompozitin uygun bir şekilde sentezlenebilmesini sağlar. Tabakalar arası uzaklığın yüksek olması ve organofilik davranış, organokilleri normal killerden ayıran iki temel özelliktir (Köroğlu, 2004).

## **5.2. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Sentezi**

Polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır ve yapılan çalışmalar birçok yöntemle gerçekleştirilmiştir. Tabakalı killere varlığında eş-zamanlı gerçekleşen polimerizasyon (In-stu polymerization), çözelti ortamında arayı açma (intercalation in solution) ve erime ile arayı açma (melt intercalation) yöntemleri polimer-kil nanokompozitlerini hazırlama yöntemleridir (Ray, 2003).

### **5.2.1. Eş-zamanlı (In-stu) polimerizasyon metodu**

Bu yöntem ile polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi polimer zincirlerinin büyümesi ile birlikte eş-zamanlı olarak nanopartiküllerin de dağılması esasına dayanır (Zou, 2008). Nanopartiküller monomer(ler) ile karıştırıldıktan sonra polimerizasyon ısı, UV ya da radikal başlatıcıları ile polimerizasyon başlatılabilir. Büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküller dağılır. Bu yöntem polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesine ve tabakalar arası mesafenin artmasına olanak sağlar. Yerinde polimerizasyon nanopartiküllerin moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerinin sentezinde kullanılır. Nanokompozitlerin hazırlandığı bu polimerizasyon yöntemi termoset polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasına imkan veren tek yöntemdir (Tolle, 2002). Ayrıca eş-zamanlı (in-stu) polimerizasyon yöntemi, termoplastik polimer kompozitlerinin hazırlanmasında

partikül-polimer ıslanabilirliğini iyileştirmesi ve partikül dağılımını kolaylaştırması gibi avantajlar da sağlamaktadır (Tjong, 2006).

### **5.2.2. Çözeltide harmanlama metodu**

Bu yöntemde organokil önceden bir çözücü içerisinde (su, kloroform, toluen gibi) dağıtılır. Aynı şekilde polimer de aynı cins çözücü içerisinde çözülür ve sonra bu iki sistem karıştırılır, polimer zincirleri yapı tabakaları arasına yerleşir. Çözücünün sistemden çıkarılmasıyla kil-polimer nanokompozit oluşur. Bu yöntemin esası, nanopartikül ve çözücü arasındaki etkileşim sonucu nanopartiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin zayıflaması ve bu durumun polimer zincirlerinin nanopartiküller arasındaki difüzyonunu kolaylaştırmasıdır. Bu metot sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için geçerlidir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, karıştırma koşulları, çözelti viskozitesi, polimer-çözücü-nanopartikül etkileşimi gibi parametreler nanopartikül dağılımı ve nanokompozitin özelliklerini etkilemektedir (Wang, 2002).

### **5.2.3. Eriyik harmanlama (Melt intercalation) metodu**

Bu yöntem kompozit malzemelerin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Yumuşama noktasının üzerinde olan polimerlerle organokiller karıştırılır. Bu yöntemin çözünmeyen ya da polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit hazırlanmasını sağlaması gibi büyük avantajları vardır. Son zamanlarda kil-polimer nanokompozit hazırlanırken kullanılan standart yoldur. Sistem çözücü içindeyken killer çözücüye çok fazla absorpladıkları için polimerler kil tabakaları arasına çok fazla giremez. Kil tabakaları arasına giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdan çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistem içerisinde gezerek sistemin entropisinin değişmesine neden olur. Bu yüzden çözücü hazırlamadan nanokompozit hazırlamak daha kullanışlı bir yöntemdir. Yalnız bu metotta iki zorunluluk söz konusudur: (i) nanokompozit formasyonu için optimum tabaka aralığı ve yüzey aktif zinciri kullanılmalıdır, (ii) polimer dağılımı için polimer ile organokil arasında polar etkileşme olmalıdır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve nanopartikül konsantrasyonunun yüksek olduğu nanokompozitler için dağılım iyi olmadığından uygun bir yöntem değildir. Ticari olarak Nylon-6, polistiren, polipropilen ile kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan bir yöntemdir (Dennis, 2001; Gopakumar, 2002).



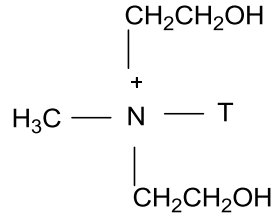


## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 6.1. Materyal ve Metot

#### 6.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Doymamış poliester reçinesi (Pes, Ece Boya Erco E-81), stiren (S, %99, Merck), glisidil metakrilat (GMA, %97, Aldrich), divinil benzen (DVB, %80, Aldrich), butandiol dimetakrilat (BDDMA, %98, Aldrich), trietanolamin (TEA,  $\geq$ %99), sorbitan monooleat (Span 80, Aldrich), poli(etilenoksit-blok-propilenoksit-blok-etilenoksit) (PEO-blok-PPO-blok-PEO,  $\overline{M}_w = 4400$  (Pluronic L121, Aldrich) ve  $\overline{M}_w = 2200$  (Pluronic L81, Aldrich)), nanokil (ağırlıkça %25-30 metil dihidroksietil hidrojene amonyum tuzu (tallow) ile yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit, Aldrich) (Şekil 6.1) hiçbir işlem uygulanmadan ve 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN) etanolden kristallendirilerek kullanıldı.



T:Hidrojene Tallow

Şekil 6.1: Nanokilin yapısındaki modifiye grubun yapısı (Chivrac, 2006)

#### 6.1.2. Karakterizasyon yöntemleri

##### 6.1.2.1. Yapısal özelliklerin karakterizasyonu

##### Jel geçirgenlik kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC):

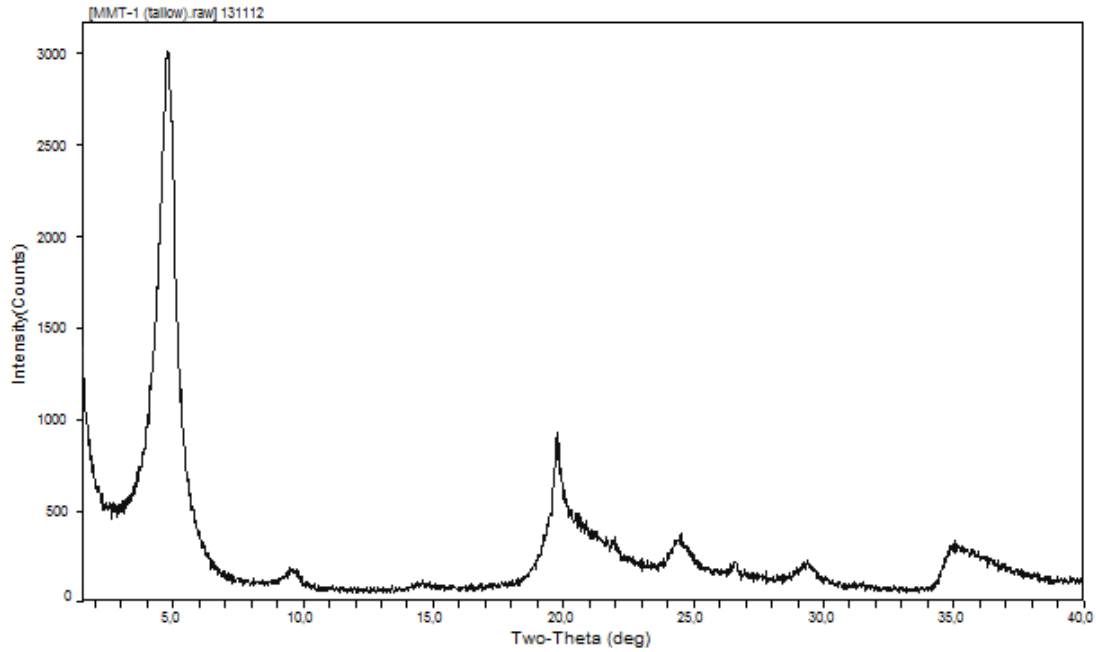
Kullanılan ticari doymamış poliester reçinesinin molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerlerini belirlemek için kullanıldı. GPC ölçümlerinde üç adet yüksek çözünürlüklü kolon 106, 105 ve 103 A° 5 µm 8 x 300 mm SDV kolonları (Polymer

Standart Service), Thermo Separation Products model P1000 pompası ve UV dedektörü (UV1000,  $\lambda=260$  nm) ile Shodex RI-71 model bir refraktif indeks (RI) dedektörü kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1’de verildi.

**Tablo 6.1:** Doymamış poliester reçinesinin (Pes) ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi (polidispersite indeksi) değerleri

Dedektör		
Ortalama Molekül Ağırlığı	UV(260 nm)	Kırılma İndisi (RI)
$M_n$	$1.708 \times 10^3$	$1.862 \times 10^3$
$M_w$	$5.599 \times 10^3$	$5.568 \times 10^3$
$M_z$	$1.790 \times 10^4$	$1.718 \times 10^4$
HI	3.279	2.990

**X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD):** Kullanılan nanokilin tabakalar arası uzaklığının belirlenmesinde ise Rigaku’nun D/Max-Ultima+/PC model XRD cihazı kullanıldı ve nanokilin tabakalar arası mesafesi  $18.39 \text{ \AA}$  olarak belirlendi.



Peak Search Report (7 Peaks, Max P/N = 22,0)  
[MMT-1 (tallow).raw] 131112  
PEAK: 35-pts/Parabolic Filter, Threshold=3,0, Cutoff=0,0%, BG=3/1,0, Peak-Top=Summit

2-Theta	d(Å)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(Å)
4,800	18,3947	606	2417	100,0	91652	100,0	0,645	125
9,735	9,0775	85	83	3,4	2530	2,8	0,518	157
19,759	4,4895	166	760	31,4	30194	32,9	0,675	121
24,516	3,6281	182	190	7,9	6093	6,6	0,545	152
26,581	3,3507	148	68	2,8	764	0,8	0,191	502
29,399	3,0356	117	101	4,2	3016	3,3	0,508	165
35,081	2,5559	67	265	11,0	15177	16,6	0,974	86

**Şekil 6.2:** Nanokilin XRD analiz sonuçları

### **6.1.2.2. Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu**

**Yoğunluk Ölçüm Kiti:** Malzemelerin yoğunluklarının saptanmasında Sartorius yoğunluk kitli hassas terazi kullanıldı.

**Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM):** Malzemelerin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde FEI-Philips XL30 ESEM-FEG SEM cihazı kullanıldı.

**Brunauer-Emmet-Teller (BET):** Malzemelerin yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve hacminin saptanması amacı ile Quantachrome Corporation Autosorb-6 yüzey karakterizasyon cihazı kullanıldı.

### **6.1.2.3. Termal özelliklerin karakterizasyonu**

**Termo Gravimetrik Analiz (TGA):** Malzemelerin ısı karşısındaki kütle kayıplarının saptanması amacı ile Exstar SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanıldı.

**Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):** Malzemelerin geçiş sıcaklıklarının saptanması amacı ile Exstar SII DSC 7020 model DSC cihazı kullanıldı.

### **6.1.2.4. Mekanik özelliklerin karakterizasyonu**

**Mekanik test cihazı:** Malzemelerin yük altındaki davranışlarının saptanması amacı ile Zwick Roell Xforce P mekanik test cihazı kullanıldı.

## **6.2. PoliHIPE ve PoliMIPE'lerin Sentezi**

PoliHIPE'ler ve poliMIPE'ler sırasıyla nominal olarak %80, %75 ve %55 gözeneklilik derecesi ile hazırlandı. Bu amaçla monomer ve çapraz-bağlayıcı (Pes ve DVB, GMA ve BDDMA veya S ve DVB) içeren sürekli faza emülgatör (sürekli faz bileşimine göre TEA, Synperonic L121, L81 veya Span 80) ve başlatıcı (AIBN) eklendi. Ardından sabit karıştırma eşliğinde (300 rpm) iç faz (deiyonize su) damlalar halinde ilave edildi. İç fazın tamamı eklendikten sonra homojen bir emülsiyon elde etmek amacı ile karıştırma işlemine 15 dak. daha devam edildi. Ardından viskoz, krem benzeri emülsiyonlar ağzı kapaklı polietilen kalıplara aktarıldı ve bu kalıplar emülsiyonların çapraz-bağlanması için 24s süre ile 90°C'deki etüvde bekletildi. Bu sürenin sonunda kalıptan çıkarılan polimerler soxhlet ekstraktöründe etanol ile 24s süreyle ekstrakte edildi. Ekstraksiyonun ardından polimerler sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde 50°C'de kurutuldu ve böylece poliHIPE ve poliMIPE'ler elde

edildi. PoliHIPE ve poliMIPE nanokompozitleri ise aynı yöntem ile, ancak sürekli faza monomer, çapraz-bağlayıcı, emülgatör ve başlatıcının yanı sıra ağırlıkça %1-5 aralığında değişen oranlarda nanokil katılarak hazırlandı. Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin hazırlanmasına ilişkin örnek bir reçete Tablo 6.2'de verilmiştir.

**Tablo 6.2:** Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'ler hazırlamakta kullanılan standart reçete

Örnek Kodu	Sürekli Faz <sup>a</sup>		Emülgatör <sup>b</sup>	Nanokil <sup>b</sup>	Başlatıcı <sup>b</sup>	İç faz <sup>a</sup>
	Pes <sup>b</sup>	DVB <sup>b</sup>				
H1	40	60	30	-	1	80
H2	40	60	30	1	1	80
H3	40	60	30	3	1	80
H4	40	60	30	5	1	80
M1	40	60	30	-	1	55
M2	40	60	30	1	1	55
M3	40	60	30	3	1	55
M4	40	60	30	5	1	55

a: Toplam emülsiyon miktarına göre ağırlıkça %

b: Sürekli faza göre ağırlıkça %

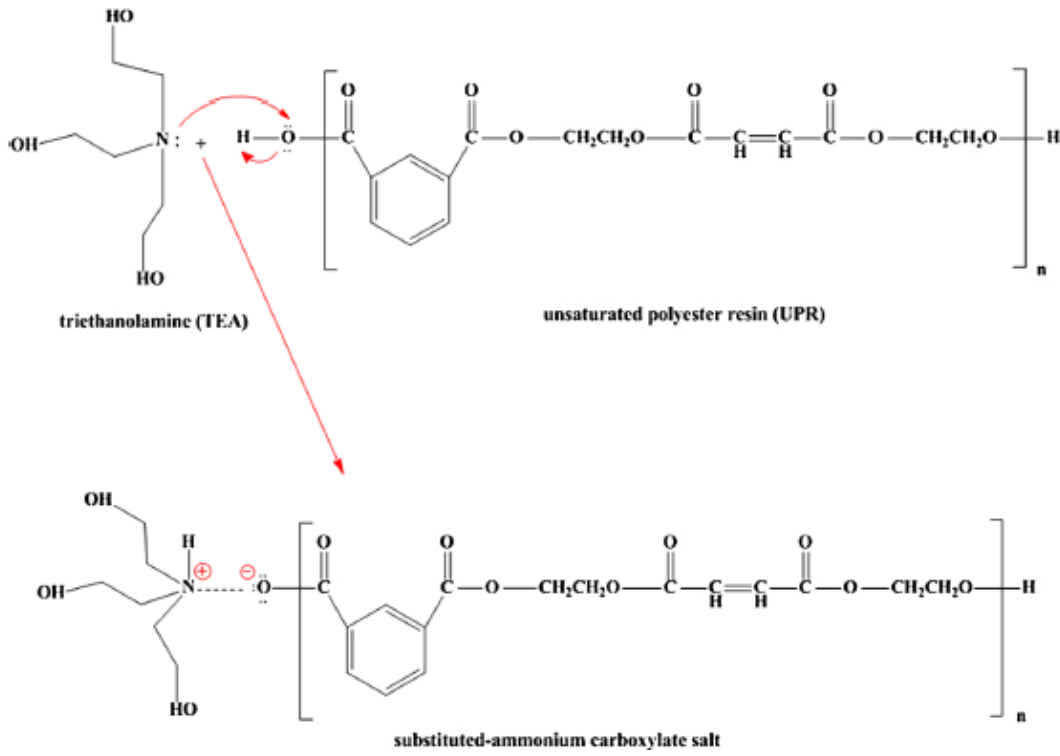
## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1. Pes-ko-DVB PoliHIPE ve PoliMIPE'lerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Pes ile stirenin w/o türündeki emülsiyonlarda kopolimerizasyonu ilk kez 1968 yılında Horie v.d. tarafından araştırıldı. Bu araştırma sonucunda poliester ve stiren ile w/o türündeki kararlı emülsiyonların hazırlanmasının emülsiyonlaştırıcı olarak pKa değeri 6'dan büyük olan bazik bileşiklerin kullanılması ile mümkün olduğu bulundu (Horie v.d., 1968). Doymamış poliesterin GMA ile w/o türündeki yüksek iç fazlı emülsiyonlarda kopolimerizasyonu ise emülsiyonlaştırıcı olarak trietanolamin (TEA) kullanılarak ilk kez Mert v.d. tarafından araştırıldı (Mert, 2010; 2012).

Pes'in yapısında amin bileşikleri ile reaksiyon verme yatkınlığına sahip karboksil grupları bulunur. Karboksil grupları, alkil grupları içeren tersiyer amin bileşikleri ile reaksiyona girerek amfilik karakterde amin tuzları oluşturur. Bu tuzların hidrofilik kısımları su yüzeyinde tek katlı bir film tabakası veya çözelti içerisinde miseller oluşturarak emülsiyon kararlılığını sağlarlar. Bu çalışmada TEA'nın Pes ve GMA içeren emülsiyon sistemlerindeki kararlılık sağlayıcı etkisinin Pes'in yapısında bulunan karboksil gruplarının amin bileşikleri ile reaksiyon verme yatkınlığından kaynaklandığı ortaya konuldu. Buna göre; Pes'in karboksil gruplarının alkil grupları içeren tersiyer amin bileşikleri ile reaksiyonu sonucunda amfilik karakterdeki amin tuzları oluşur. Oluşan bu amin tuzlarının hidrofilik kısımları su yüzeyine yönelerek su-yağ arayüzeyinde tek katlı bir film tabakası veya çözelti içerisinde miseller oluşturarak kararlılık sağlar (Mert, 2012)

Bu tez çalışmasında doymamış poliester esaslı poliHIPE ve poliMIPE'lerin hazırlanması ve morfolojik, mekanik, ısıl özellikleri üzerine etki eden temel etmenlerin saptanması amacı ile emülgatör türü ve oranının, iç faz oranının, sürekli faz bileşimi ve sürekli faza katılan takviyelendirici (nanokil) oranının etkisi incelendi.



Şekil 7. 1: TEA ile sübtitüe amonyum karboksilat tuzlarının oluşumu (Mert, 2012)

### 7.1.1. Morfolojik özellikler

#### Emülgatör türü ve oranının etkisi

Pes-ko-DVB yüksek gözenekli polimerlerinin sentezi için kararlı yüksek ve orta iç fazlı emülsiyon (HIPE ve MIPE) kalıplarının hazırlanması gerekir. Bu kapsamda öncelikle uygun emülgatör türünün saptanması amacı ile TEA ve PEO ile PPO'in tiritblok kopolimeri (PEO-blok-PPO-blok-PEO) olan Pluronic L81 ( $\overline{M}_w=2200$ ) ve Pluronic L121 ( $\overline{M}_w=4400$ ) kodlu ticari emülgatörler kullanıldı. Emülgatör türünün saptanması için yapılan deneylerde emülsiyonların iç faz oranı toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %75'i ve sürekli fazın monomer bileşimi (Pes/DVB) ağırlıkça 40/60 olarak belirlendi. Ardından sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %15'i ile 50'si aralığında değişen oranlarda TEA, Pluronic L81 veya Pluronic L121 kullanılarak Pes ile DVB'nin w/o türündeki HIPE'lerinin emülsifikasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %15-50'si aralığında değişen oranlarda TEA kullanılarak hazırlanan HIPE'lere uygulanan ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen kararlılık testlerinde sürekli faza katılan TEA oranı arttıkça emülsiyonların oda sıcaklığında kararlı kalma süresinin arttığı belirlendi. Buna göre; ağırlıkça %15 oranında TEA içeren emülsiyonların oda sıcaklığında ortalama 2 saat,

%20–25 oranında TEA içeren emülsiyonların ise oda koşullarında 2 – 24 saat aralığında kararlılıklarını koruduğu ve faz ayrılmasına uğramadıkları saptandı. Ağırlıkça %30–50 oranında TEA içeren emülsiyonların oda sıcaklığında kararlı kalma sürelerinin >24 s olduğu gözlemlendi ve bu emülsiyonların çapraz-bağlanma koşullarında (90°C’de) ortalama 2 s içerisinde faz ayrılmasına uğradıkları belirlendi. Sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %20, 25 ve 30’u oranlarında Pluronic L81 ve Pluronic L121 kullanılarak hazırlanan HIPE’lere uygulanan ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen kararlılık testlerinde Pluronic L121 ile hazırlanan emülsiyonların oda sıcaklığında kararlılığını Pluronic L81 ile hazırlanan emülsiyonlara göre daha uzun süre koruduğu saptandı. Buna göre Pluronic L81 ile hazırlanan emülsiyonların oda sıcaklığında kararlı kalma süresinin 2–20 saat aralığında değiştiği, ancak bu emülsiyonların çapraz-bağlanma sırasında ani faz ayrılmalarına maruz kaldığı ve böylece kararlılıklarını kaybettiği saptandı. Diğer yandan Pluronic L121 ile hazırlanan emülsiyonların oda sıcaklığında kararlı kalma sürelerinin >24 s olduğu ve bu emülsiyonların çapraz-bağlanma koşullarında da (90°C’de) kararlılıklarını koruduğu gözlemlendi. Pluronic L121 ile yapılan deneylerde emülsiyon kararlılığının emülgatör oranının artması ile doğru orantılı olarak arttığı saptandı. Buna göre, sürekli faza göre ağırlıkça %20, 25 ve 30 oranlarında emülgatör kullanılarak hazırlanan emülsiyonların oda sıcaklığında ve çapraz-bağlanma koşullarında (90°C’de) uzun süre kararlı kaldığı ve çapraz-bağlanma için gerekli olan süre boyunca meydana gelen faz ayrılması yüzdesinin kullanılan emülgatör oranı ile ters orantılı olarak değiştiği belirlendi. Emülsiyonların çapraz-bağlanması süresince meydana gelen faz ayrılmasının miktarı (%f) çapraz-bağlanma öncesi emülsiyon ağırlığı  $m_1$ , çapraz-bağlanma sonrası emülsiyon ağırlığı  $m_2$  olmak üzere Eşitlik 7.1’de verilen denklem kullanılarak hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça %20 oranında Pluronic L121 ile hazırlanan emülsiyonlarda %f’in 33.8, %25 ile 30 oranında Pluronic L121 ile hazırlanan emülsiyonlarda ise sırasıyla 30.5 ve 21.9 olduğu saptandı.

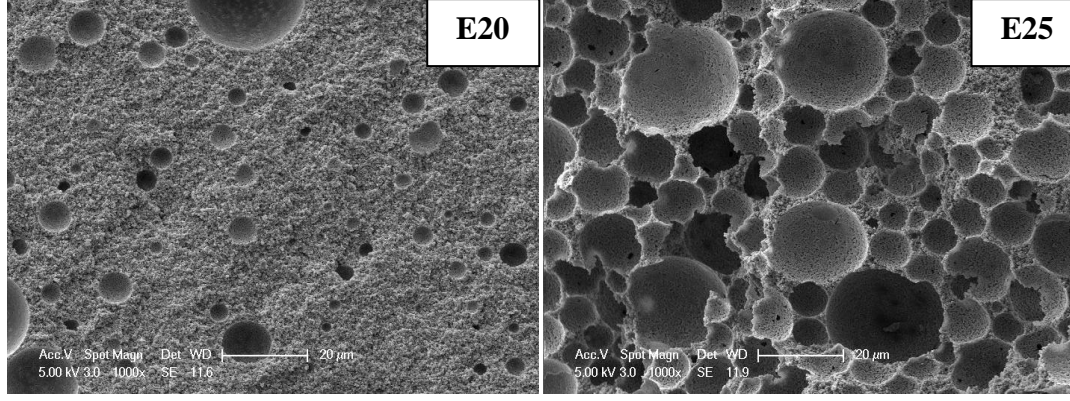
$$\%f = (m_1 - m_2) / m_1 * 100$$

#### **Eşitlik 7.1**

Emülgatör türünün belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda Pes ve DVB esaslı kararlı HIPE’lerin hazırlanması için en uygun emülgatörün Pluronic L121 olduğu saptandı. Pes ile DVB esaslı HIPE’lerin çapraz-bağlanması ile hazırlanan Pes-ko-DVB poliHIPE’lerin morfolojik özellikleri üzerine emülgatör oranının etkisini

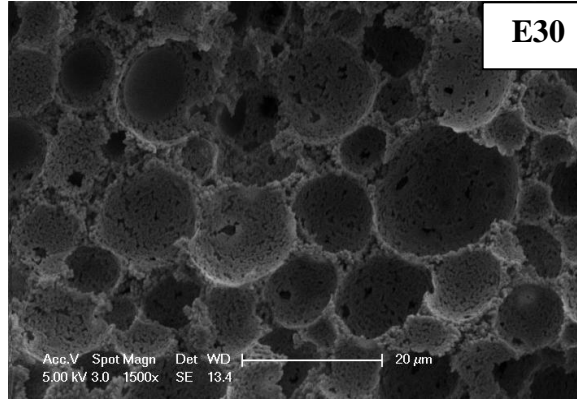
belirlemek ve optimum emülgatör oranını saptamak amacıyla monomer bileşimi ağırlıkça %40 oranında Pes ve %60 oranında DVB'den oluşan ve sürekli fazın ağırlıkça %20, 25 ve 30'u oranlarında Pluronic L121 kullanılarak, dispers faz oranı toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %75'i olan emülsiyon sistemleri hazırlandı. Hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM ile araştırıldı. Şekil 7.2'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde kullanılan her üç emülgatör oranında da açık hücreli yapı ve klasik poliHIPE morfolojisine sahip polimerler elde edildiği gözlemlendi. Ancak SEM incelemeleri sonucunda sürekli fazın ağırlıkça %20'si oranında hazırlanan poliHIPE'lerde (E20) gözenek boyut dağılımının homojen olmadığı ve yapıda hem makro ve hem de mikro boyutlu gözeneklerin bulunduğu belirlendi. Emülgatör oranı arttırıldığında ise gözenek çapının arttığı ve gözenek boyut dağılımının daha homojen olduğu belirlendi. Buna göre sürekli fazın ağırlıkça %25'i ve %30'u oranlarında emülgatör kullanılarak hazırlanan poliHIPE'lerde gözenek çaplarının daha büyük olduğu saptandı. Ancak sürekli faza göre ağırlıkça %30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin (E30) gözeneklerinin en homojen boyut dağılımını sergilediği belirlendi. Emülgatör oranının saptanması için yapılan denemeler sonucunda optimum emülgatör oranı sürekli fazın ağırlıkça %30'u olarak saptandı.





(a)

(b)



(c)

**Şekil 7.2:** Sürekli faza göre ağırlıkça (a) %20, (b) %25, (c) %30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen Pes-ko-DVB poliHIPE'lerinin SEM görüntüleri.

### Sürekli faz bileşiminin etkisi

Emülsiyon kalıplama yöntemi ile çapraz-bağlı ve yüksek gözenekli polimerlerin (poliHIPE ve poliMIPE'lerin) hazırlanmasında, emülsiyon bileşiminin gerek yapısal ve morfolojik, gerekse mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkisi vardır. Bu kapsamda sürekli faz/iç faz oranının yanı sıra sürekli fazın kimyasal bileşimi de özelliklerin varyasyonu yönünden büyük bir önem taşımaktadır. Sürekli fazın kimyasal bileşiminin elde edilen polimerlerin özellikleri üzerindeki etkisi iki yönden ele alınabilir; (i) monomer(ler) ile çapraz-bağlayıcı oranının sürekli fazın polaritesini değiştirmesine bağlı olarak ortaya çıkan kararlılık sorunu, (ii) monomer(ler) ile çapraz-bağlayıcının kimyasal yapısına bağlı olarak son ürünün yapısal özelliklerinin değişimi. Bunlardan ilki, yani emülsiyon kararlılığının bozulması polimerlerin morfolojik özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Emülsiyon kalıplama yöntemi ile sentezlenen polimerlerin beklenen özellikleri sergilemesi için öncelikli koşul emülsiyon kalıplarının (HIPE ve MIPE'lerin) oda koşullarında ve çapraz-bağlanma

esnasında kararlılıklarını korumasıdır. Diğer yandan sürekli faz bileşiminin değişimine bağlı olarak polimerlerin fiziksel özellikleri de dolaylı olarak değişmektedir. Bunun nedeni ise morfolojik özelliklerin değişiminin polimerlerin fiziksel özelliklerini (yoğunluk, mekanik özellikler) belirleyen önemli bir etken olmasıdır. Sürekli faz bileşiminin ikinci etkisi ise monomer(ler) ile çapraz-bağlayıcının, elde edilen termoset polimerlerin yapısındaki bulunma oranlarının değişimine bağlı olarak son ürünün mekanik özelliklerinin de değişim göstermesidir. 2008 yılında Livshin v.d. tarafından yapılan bir çalışma da bunu desteklemektedir. Bu çalışmaya göre; çapraz-bağlayıcı olarak EGDMA yerine DVB kullanılması ile son ürünün esnekliği önemli ölçüde değişmektedir (Livshin, 2008).

Tez çalışmasının bu aşamasında Pes-ko-DVB esaslı poliHIPE ve poliMIPE'lerin morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine sürekli faz bileşiminin etkisini incelemek amacıyla sürekli fazda bulunan Pes'in oranı toplam monomer miktarının ağırlıkça %90'ı ile %30'u aralığında değiştirilerek HIPE'ler hazırlandı ve hazırlanan emülsiyon kalıplarının çapraz-bağlanması ile poliHIPE'ler elde edildi. İç faz oranı toplam emülsiyon miktarına göre ağırlıkça %75, emülgatör oranı ise sürekli fazın toplam ağırlığına göre %30 alınarak hazırlanan emülsiyonlarda sürekli fazda toplam monomer bileşiminin ağırlıkça %40'ın üzerinde Pes içermesi durumunda HIPE kalıplarının kararlılıklarını kaybettikleri ve çapraz-bağlanma sırasında faz ayrılmasına uğradıkları gözlemlendi. Sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça %40 ve %40'dan daha az oranda Pes bulunması durumunda elde edilen HIPE'lerin ise çapraz-bağlanma sırasında kararlı kalmaya devam ettiği saptandı. Ancak hazırlanan HIPE formülasyonlarında DVB miktarının yüksek olmasının (sürekli fazda toplam monomer bileşiminin ağırlıkça %60 ve %60'ından daha fazla oranda) bir sonucu olarak elde edilen polimerlerin daha kırılkan olduğu ve mekanik özelliklerinin zayıfladığı saptandı. Sürekli faz bileşiminin saptanması amacı ile yapılan denemeler sonucunda optimum Pes/DVB oranı 40/60 olarak belirlendi.

### **İç faz oranının etkisi**

Emülsiyon kalıplama yöntemiyle çapraz-bağlı ve yüksek gözenekli polimerlerin sentezinde hem mekanik hem de morfolojik özelliklere, polimerlerin elde edildiği emülsiyonların bileşiminin etkisi de son derece önemlidir. Kısacası iç faz oranının etkisi de en az sürekli fazın bileşiminin ve oranının etkisi kadar önem taşımaktadır. Emülsiyon kalıplama yönteminde gözenekliliğin yapıdaki iç fazın uzaklaştırılması yoluyla oluşturulduğu göz önünde bulundurulacak olursa, iç faz oranı ile son ürünün

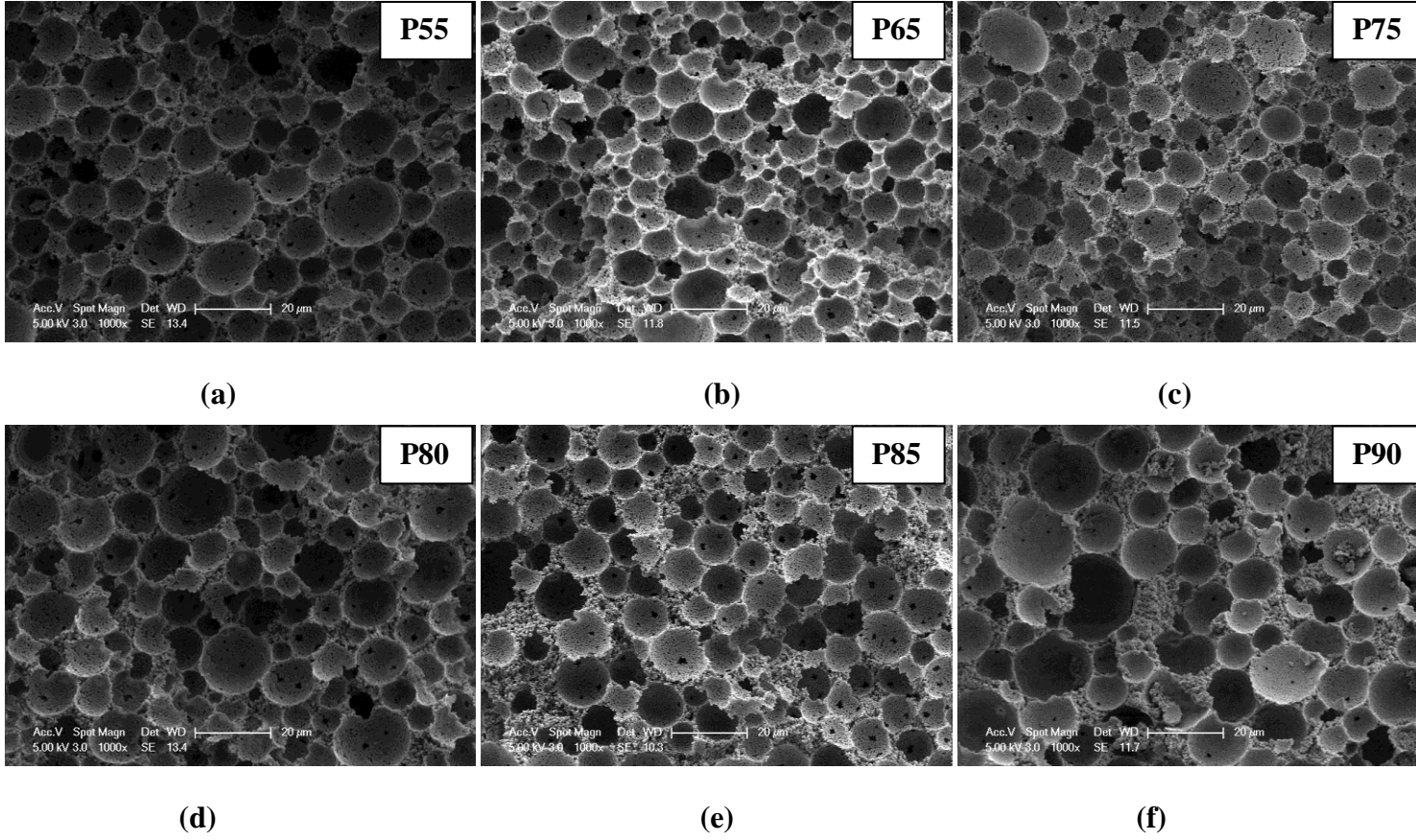
morfolojik özelliklerinin direkt olarak ilişkili olduğu söylenebilir. Emülsiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan poliHIPE ve poliMIPE'lerde iki morfoloji türü söz konusudur; bunlardan ilki açık hücresel yapı iken, diğeri kapalı hücresel yapıdır. Açık hücresel yapı hem HIPE hem de MIPE kalıplarının kullanılması ile ortaya çıkan morfolojik bir özellik olup, iç faz oranının artırılmasının temel etkisi gözeneklerin birbirine bağlılık derecesinin yani gözenek geçitlerinin sayısının artırılmasıdır. Ancak iç faz oranı malzemenin morfolojisini belirleyen tek parametre değildir, bununla birlikte emülgatör türü ve oranı da morfolojik yapının varyasyonunda son derece önemlidir. Örneğin, HIPE kalıpları kullanılarak hazırlanan poliHIPE'lerde %95 gibi çok yüksek bir iç faz oranında bile %5'in altında emülgatör kullanılması durumunda beklenenin aksine açık değil, birbiri ile bağlantılı olmayan gözeneklerden oluşan kapalı hücre morfolojisine sahip polimerler oluşur.

Tez çalışmasının bu bölümünde emülsiyon kalıplama yöntemi ile sentezlenen yüksek gözenekli Pes-ko-DVB esaslı polimerlerinin morfolojik özelliklerine iç faz oranının etkisi iki aşamalı olarak araştırıldı. İlk aşamada kararlı HIPE'lerin meydana geldiği maksimum iç faz oranı incelenirken ikinci aşamada kararlı MIPE'lerin oluştuğu minimum iç faz oranı incelendi. Her iki aşamada da emülsiyonların sürekli fazını oluşturan Pes ile DVB'nin oranı (Pes/DVB) ağırlıkça 40/60 ve emülgatör oranı ise %30 (toplam monomer bileşimine göre, ağırlıkça) olarak alındı. İlk aşamada iç faz oranı toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %75-95 aralığında değiştirilerek hazırlanan HIPE'lerin oda koşullarındaki ve çapraz-bağlanma koşullarındaki (90°C) kararlılıkları incelendi. Ardından çapraz-bağlanan HIPE kalıplarından elde edilen poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM ve BET ile araştırıldı. Yapılan çalışmalarda Pes-ko-DVB poliHIPE'lerin sentezlenmesinde kullanılan HIPE kalıplarının iç faz oranının ağırlıkça %90'a kadar artırılabilirdiği, bu oranın üzerinde ise hazırlanan HIPE'lerin oda sıcaklığında kararlılıklarını uzun süre korumalarına rağmen çapraz-bağlanma sırasında meydana gelen ani faz ayrılmaları ile kararlılıklarını kaybettiği belirlendi.

İç faz oranının emülsiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan Pes ve DVB esaslı polimerlerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmasının ikinci aşamasında ise toplam emülsiyon bileşimini ağırlıkça %74'ünden daha düşük oranlarda iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE'lerin çapraz-bağlanması ile poliMIPE'ler sentezlendi. MIPE kalıplarının hazırlanmasında iç faz oranı toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %40-74'ü aralığında değiştirilerek iç faz oranının

emülsiyon kararlılığı üzerindeki etkisi incelendi. Yapılan çalışmalarda ağırlıkça %55'in altındaki iç faz oranlarında hazırlanan emülsiyonların (MIPE'lerin) oda sıcaklığında uzun süre kararlı kalmalarına rağmen çapraz-bağlanma sırasında ani faz ayrılmalarıyla kararlılıklarını kaybettiği belirlendi. Buna bağlı olarak iç faz oranı ağırlıkça %55–74 olan ve kararlılıklarını hem oda koşullarında hem de çapraz-bağlanma koşullarında koruyan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile poliMIPE'ler elde edildi ve elde edilen poliMIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM ve BET ile araştırıldı.

Şekil 7.3'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde farklı iç faz oranlarında hazırlanan emülsiyon kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE ve poliMIPE'lerin açık hücreli yapı sergiledikleri, ancak iç faz oranı arttıkça gözenek boyut dağılımının genişlediği saptandı. Bu sonuç iç faz oranının artmasına bağlı olarak değişen emülsiyon viskozitesi ile açıklanabilir: viskozite arttıkça su damlacıkları sürekli faz içerisinde daha homojen olarak dağıtılır ve su damlacıklarının sürekli faz içerisinde oluşturduğu homojen dispersiyonların kararlılığı daha kolay sağlanır. Ancak belirli bir viskozite değerine ulaşıncaya uygulanacak mekanik karıştırma ile büyük su damlacıklarının parçalanarak, sürekli faz içerisinde daha küçük ve homojen olarak dağıtılmaları güçleşir ve buna bağlı olarak da gözenek boyut dağılımı genişler. Bu durumun morfolojik özellikler üzerindeki etkisi SEM görüntülerinin yanı sıra BET sonuçları ile de desteklenmektedir. BET analizlerinin sonuçları incelendiğinde, sürekli faz içerisindeki su damlacıklarının homojen dispersiyonlarının oluşumunun ve kararlılığının sağlanmasının güçlüğüne bağlı olarak, iç faz oranı arttıkça beklenen aksine elde edilen polimerlerin yüzey alanlarının azaldığı saptandı. Buna göre %80 (P80) ve %85 (P85) iç faz oranları ile hazırlanan poliHIPE'lerde iç faz oranının yüzey alanını belirgin bir şekilde değiştirmediği ve bu polimerlerin yüzey alanlarının sırasıyla 59.87 ve 61.18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olduğu belirlendi. Ancak iç faz oranı azaldıkça yüzey alanının arttığı ve özellikle toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %65 (P65) ve %55 (P55) oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE'lerde yüzey alanının dikkat çekici bir şekilde arttığı ve bu polimerlerin yüzey alanlarının sırasıyla 65.53 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 96.77 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olduğu saptandı (Tablo 7.1).



**Şekil 7.3:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça (a) %55, (b) %65 iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin ve (c) %75, (d) %80, (e) %85 ve (f) %90 iç faz kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin SEM görüntüsü.

### **Nanokil oranının etkisi**

Literatürde mevcut olan araştırmalardan da bilindiği gibi nanokompozit polimerler söz konusu olduğunda kimyasal bileşim, konsantrasyon, partikül boyutu ve partiküllerin ıslatma özelliği doğrudan emülsiyon kararlılığını ve son ürünün morfolojik özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir (Mert, 2013; Menner 2008; Zhang, 2009). Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsızdır; sürekli faza nanopartikül katılması ile partikül koagülasyonu ve aglomerasyonu sonucunda faz ayrılmaları ve faz dönüşümleri ortaya çıkabilir, buna bağlı olarak özellikle yüksek sıcaklıklarda emülsiyonlar kararlılığını kaybedebilir. Bu nedenle emülsiyon kalıplama yöntemi ile yüksek gözenekli polimer kompozitlerinin ve nanokompozitlerinin sentezinde kullanılan nanokilin emülsiyonun sürekli fazı içerisinde homojen olarak dağıtılabilmesi için uygun bileşikler ile modifiye edilmesi gerekir. Bu noktada yüksek orandaki su fazının yağ fazı içerisinde homojen olarak dağıtılarak emülsifikasyonun gerçekteştirilmesinde, emülsiyon kararlılığının sağlanması (oda sıcaklığında ve çapraz-bağlanma sıcaklığında) ve son ürünün özelliklerinin belirlenmesinde nanokil modifikasyonunda kullanılan organik modifiye edici ajanların önemli bir etkisi vardır. Bu tez çalışmasında kullanılan yüzey modifiye nanokilin modifikasyon amacıyla kullanılan organik grupların sürekli faz ile mükemmel uyum göstermesine bağlı olarak nanokil oranının emülsiyon kararlılığı üzerinde olumsuz bir etkisi saptanmadı, her durumda yüksek kararlılık gösteren emülsiyonlar ve bu emülsiyonların çapraz-bağlanması ile açık hücreli yapı polimerler elde edildi.

Yüksek oranda iç faz ile hazırlanan emülsiyonlarda iç faz oranının artmasının en büyük etkisi viskozitede meydana gelen büyük artıştır. Bu tür emülsiyon sistemlerinde ortam viskozitesinin artışı optimum bir noktaya kadar emülsiyon kararlılığını olumlu yönde etkilerken bir eşik değeri aşıldığı zaman karıştırma etkinliğinin azalmasına bağlı olarak su damlacıklarının sürekli faz içerisinde kararlı ve homojen olarak dağıtılması engellenir. Buna bağlı olarak da oda sıcaklığında kararlı olan emülsiyonlar çapraz-bağlanma sırasında kısmi faz dönüşümlerine uğrar. Faz dönüşümünün en büyük etkisi morfolojinin deformasyonudur. Faz dönüşümünün ortaya çıktığı bölgelerde açık hücreli yapı deforme olur ve gözenekler ile bu gözenekleri birbirine bağlayan gözenek geçitleri oluşmayabilir. Buna bağlı olarak da malzemenin toplam yüzey alanında net bir azalma ortaya çıkar.

Tez çalışmasının bu aşamasında nanokil oranının morfolojik özellikler üzerindeki etkisinin saptanması amacı ile Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin sentezinde kullanılan HIPE ve MIPE sürekli fazına monomer bileşiminin ağırlıkça %1-3-5'i oranlarında nanokil eklendi ve hazırlanan HIPE ve MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelendi. Elde edilen verilerden nanokil içermeyen, toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 (H1) ve %55 (M1) oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliHIPE ve poliMIPE örnekleri ile aynı iç faz oranlarında ancak sürekli faza belirli oranlarda nanokil katılması ile hazırlanan poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin Şekil 7.5'de verilen SEM görüntüleri ile tespit edilen morfolojik özellikleri kıyaslandığında, iç faz oranı yüksek olan örneklerde (%80) meydana gelen faz dönüşümleri açıkça görülmektedir. Faz dönüşümün bu örneklerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi BET analizleri ile de desteklenmektedir. Buna göre BET analizleri sonucunda toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE kalıbının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'nin (M1) yüzey alanı  $96.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak bulunurken, toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan HIPE'nin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE örneğinde (H1) toplam yüzey alanının  $59.87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar düştüğü belirlendi.

Elde edilen polimerlerin SEM analizleri ile yüksek emülsiyon viskozitesine ek olarak nanokil oranının da artması ile birlikte, su damlacıklarının homojenizasyonunun güçleşmesine bağlı olarak hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen polimerlerin hücresel yapılarının da kısmen deforme olduğu saptandı. Şekil 7.5'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde sürekli fazın ağırlıkça %1-3-5'i oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan, ağırlıkça 40/60 oranında Pes/DVB, sürekli faza göre ağırlıkça %30 oranında emülgatör ve toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %80'i oranında iç faz içeren HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerde ve toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerde sürekli faza katılan nanokil oranına bağlı olarak gözenek boyutunun ve boyut dağılımının dikkat çekici bir şekilde değiştiği saptandı. SEM görüntüleri incelendiğinde sürekli faza göre ağırlıkça %80 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliHIPE (H1) örneğinde ve sürekli faza göre ağırlıkça %1,3 ve 5 oranlarında nanokil içeren poliHIPE nanokompozitlerinde (H2, H3 ve H4) nanokil

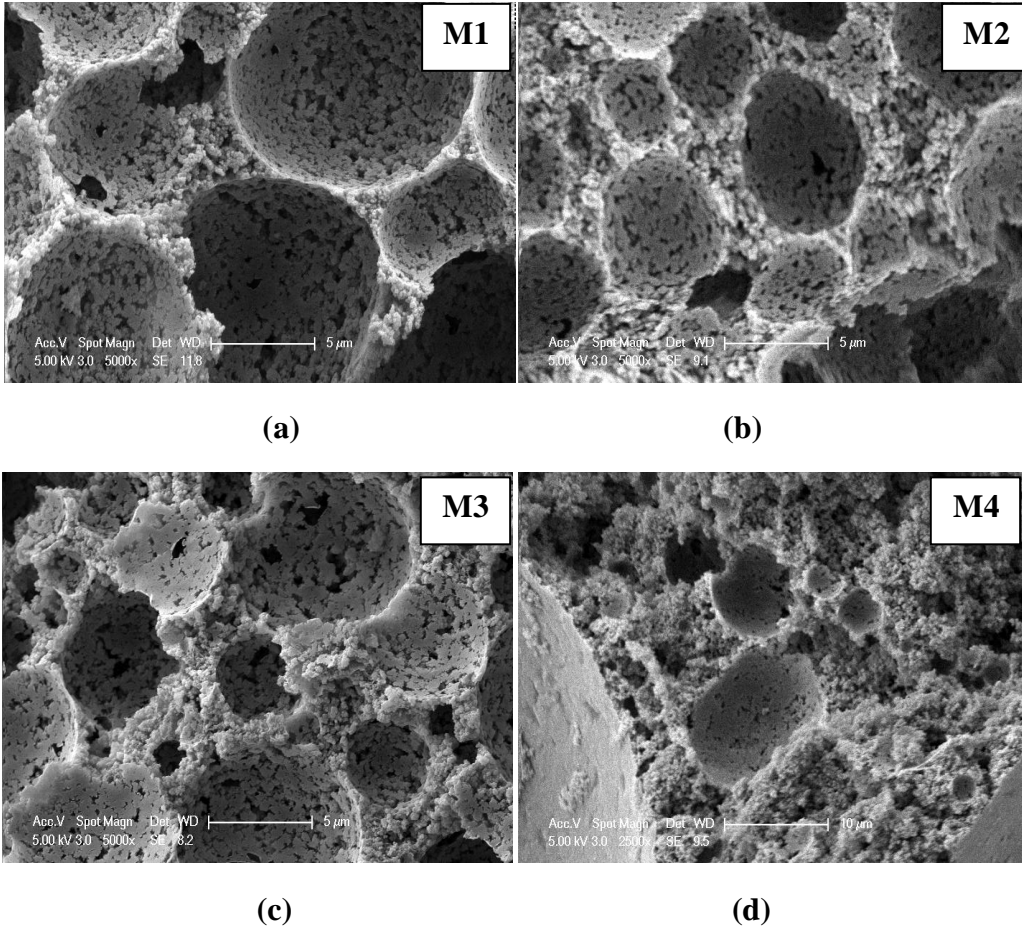
oranı arttıkça yapının deforme olduğu, gözenek boyut dağılımının değiştiği ve hem mikro hem de makro boyutlu gözeneklerin oluştuğu belirlendi. Yapılan BET analizi sonucunda nanokil içermeyen örneklerde  $59.87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak ölçülen yüzey alanının sürekli faza nanokil katılması ile birlikte önemli ölçüde arttığı saptandı. Nanokil katılması ile birlikte örneklerin yüzey alanında meydana gelen bu artışı iki ayrı yönden ele alarak açıklamak mümkündür: (i) kil tabakalarının arasındaki  $18.39 \text{ \AA}$ 'luk mesafenin polimer zincirlerini birbirinden uzaklaştırmasına bağlı olarak yüzey alanının artması, (ii) kil modifikasyonunda kullanılan organik modifiye edici grubun yapısına bağlı olarak nanokil partiküllerinin aglomerasyonu sonucunda emülsiyonun kararsızlaşması ve kısmi faz dönüşümlerinin meydana gelmesi ile toplam yüzey alanının azalması. Buna göre sürekli fazın monomer bileşiminin %1'i oranında nanokil içeren poliHIPE nanokompozitinin (H2) yüzey alanının, nanokil içermeyen poliHIPE örneği ile kıyaslandığında yaklaşık 3 katı artış gösterdiği ve  $161.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'ye ulaştığı saptandı (Tablo 7.1). Ancak nanokil oranının artması ile birlikte, nanokil modifikasyonunda kullanılan organik modifiye edici grubun yapısına bağlı olarak, elde edilen poliHIPE nanokompozitlerinin yüzey alanlarının keskin bir azalma gösterdiği ve monomer bileşimine göre ağırlıkça %3 ile %5 oranlarında nanokil içeren örneklerin yüzey alanlarının sırasıyla  $115.00$  ve  $101.60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak değiştiği saptandı.

Yüzey modifiye edilmiş nanokil hem su fazını hem de yağ fazını seven gruplar içerir (Şekil 6.1). Nanokilin yapısındaki metil dihidroksietil grupları su fazına yönelmeyi tercih ederken hidrojene amonyum tuzu (tallow) yağ fazına yönelir. Nanokil oranının artması ile birlikte nanokilin hidrofilik gruplarının konsantrasyonu da artar ve yüksek oranda su fazı içeren oldukça hidrofilik karakterdeki emülsiyon sistemi içerisinde su fazına yönelmeyi tercih eden nanokil partikülleri bu fazda aglomere olur. Su fazında aglomere olmuş nanopartiküller emülsiyonların faz ayrılması yoluyla kararsızlaşmasına yol açar. Bunun sonucunda bu emülsiyonlardan elde edilen polimerlerin hücresel yapıları deformasyona uğrar. Ancak nanokil yapısına bağlı olarak HIPE ve MIPE'lerden elde edilen polimerlerin morfolojik yapılarındaki farklılaşma, iç fazın daha düşük olduğu yani daha hidrofobik sistemlerde burada açıklanan durumun tam tersi olarak ortaya çıkar. Bu durum toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE'lerde de (M1, M2, M3 ve M4) açık olarak görülmektedir.



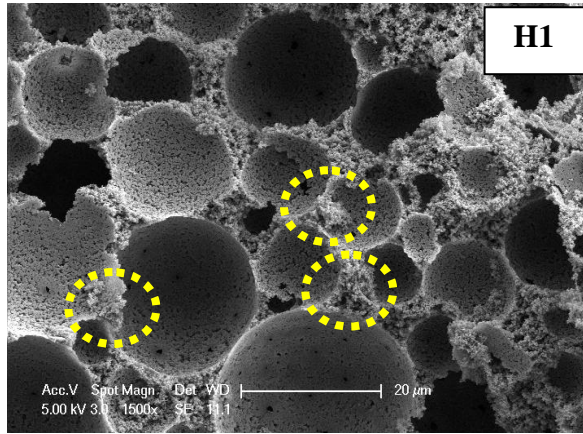
Yapılan araştırmalar sonucunda toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz kullanılarak hazırlanan ve monomer bileşiminin ağırlıkça %1-3-5'i oranlarında nanokil içeren poliMIPE nanokompozitlerinin morfolojik zelliklerinin BET ile incelenmesi sonucunda, yapıya nanokil katılmasının toplam yüzey alanını önemli ölçüde azalttığı saptandı. Montmorillonit kimyasal yapısına bağlı olarak oldukça hidrofilik karakterdedir, fakat yüzey modifiye edilmiş nanokil hem su fazını hem de yağ fazını seven gruplar içerir. Nanokilin yapısındaki metil dihidroksietil grupları su fazına yönlenmeyi tercih ederken hidrojene amonyum tuzu (tallow) yağ fazına yönlenir. Nanokil yüzeyinde bulunan amin gruplarının Pes ile etkileşimi emülsiyon kararlılığında göreceli bir değişime neden olur. Kararlılıktaki bu değişimin etkisi ile morfolojik özelliklerde de göreceli bir değişim meydana gelir. Bu durum elde edilen polimerlerin BET analizleri ile açıkça ortaya koyulmuştur (Tablo 7.1). Tablo 7.1'de sunulan sonuçlara göre toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE örneğinin (M1) yüzey alanı  $96.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  iken aynı MIPE bileşiminin sürekli fazına monomer bileşiminin ağırlıkça %1-3-5'i oranlarında nanokil katılarak hazırlanan örneklerde (M2, M3, M4) yüzey alanı sırasıyla 55.99, 63.11,  $75.55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Bu sonuca göre nanokil katkısı emülsiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan Pes-ko-DVB poliMIPE'lerin toplam yüzey alanını önce ani bir Şekilde azalttığı katılan nanokil oranının artması ile birlikte ise toplam yüzey alanının kademeli olarak tekrar arttığı saptandı. Sürekli faza monomer bileşimine göre ağırlıkça %1 oranında nanokil katılması ile toplam yüzey alanının azalması, nanokilin yapısında bulunan hidrofilik grupların su fazına yönlenmesine bağlı olarak nanokil partiküllerinin su fazına kaçışına neden olması ve su damlacıklarının sürekli faz içerisinde homojen dispersiyonlar oluşturmasını kısmen engellemesi ile açıklanabilir. Su damlacıklarının sürekli faz içerisindeki kararlılığının bozulması ile son ürünün (M2) morfolojik özellikleri önemli ölçüde etkilenir ve sürekli faza nanokil katılarak hazırlanan polimerlerin yüzey alanı nanokil katılmayan rnelere kıyasla daha dardır. Ancak sürekli faza monomer bileşiminin ağırlıkça %3' ve %5'i oranlarında nanokil eklenmesi durumunda artan nanokil oranına bağlı olarak nanokilin yapısında bulunan hidrofobik grupların sayısının da artması ile nanokil partiküllerinin sürekli faz ile etkileşimi artar. Bunun sonucunda su damlacıklarının sürekli faz içerisinde kararlı ve homojen dispersiyonlar oluşturma eğilimi de artar ve sonuç olarak yüzey alanında da artış meydana gelir.

Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE örneğinin (M1) ve poliMIPE nanokompozitlerinin (M2, M3, M4) SEM ile araştırılan morfolojik yapıları karşılaştırıldığında (Şekil 7.4) belirli bir nanokil oranına kadar gözenekleri birbirine bağlayan geçitlerin boyutlarının arttığı ve sürekli faza monomer bileşiminin ağırlıkça %1'i ve %3'ü oranlarında nanokil katılarak hazırlanan nanokompozitlerde (sırasıyla M2 ve M3) gözenek boyutunun da arttığı saptandı. Bu durumun kullanılan nanokilin toplayıcı emülsiyonlarda olduğu gibi kararlılık sağlayıcı etki yaratmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak tüm bunlara rağmen sürekli fazda monomer bileşiminin ağırlıkça %5'i oranında nanokil içeren örneğin (M4) SEM görüntüsü incelendiğinde; büyük ve kapalı gözenekleri, küçük ve birbirine bağlı gözeneklerin çevrelediği bir yapının hakim olduğu gözlemlendi. Bunun yanı sıra, artan nanokil miktarı ile birlikte aglomerasyon meydana geldiği ve oluşan aglomerlerin gözenek geçitlerini kısmen kapattığı belirlendi.

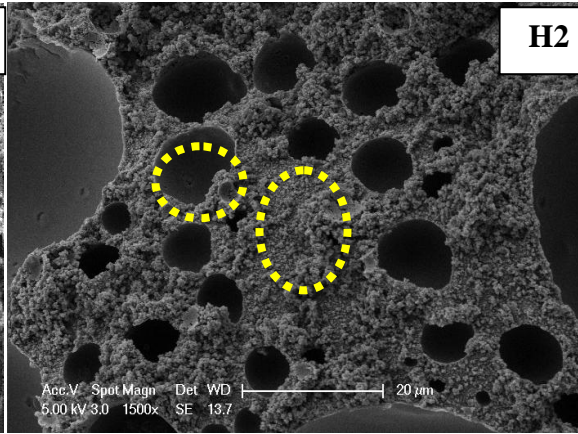


**Şekil 7.4:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz ve sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %3 ve (d) %5'i

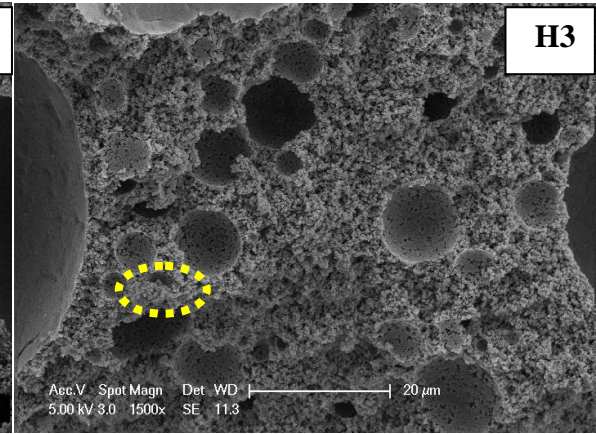
oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının apraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin SEM gruntüsü.



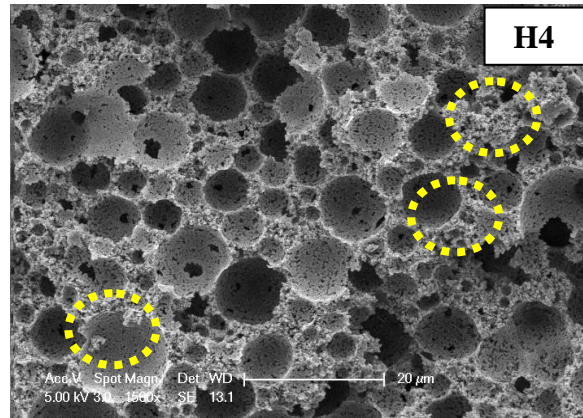
(a)



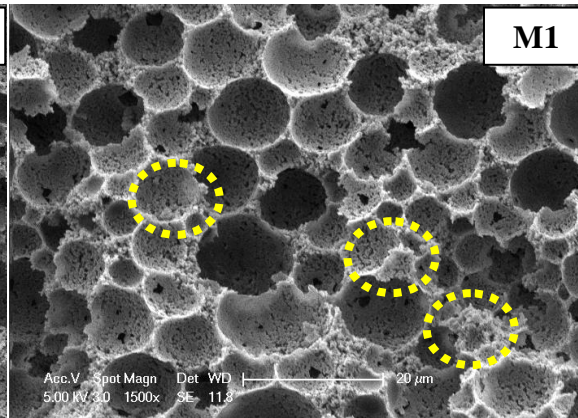
(b)



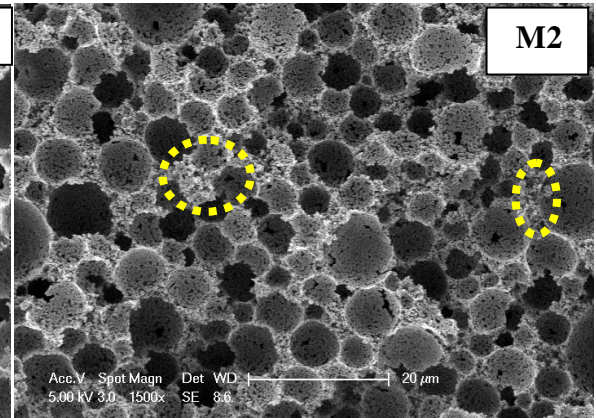
(c)



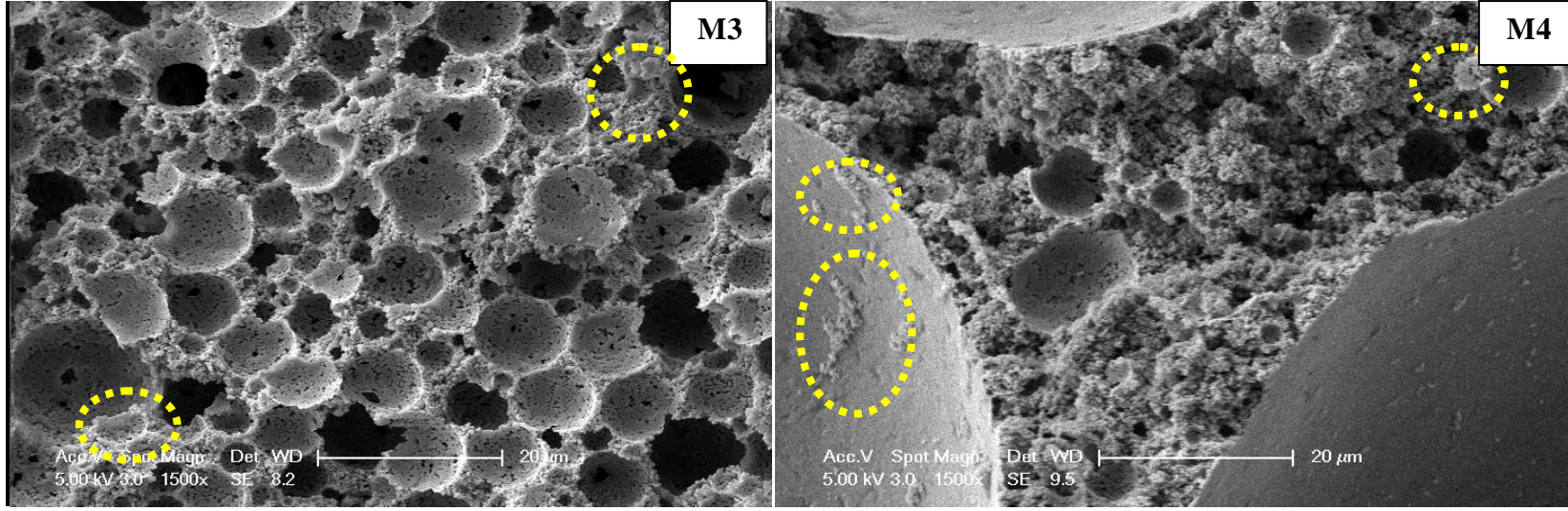
(d)



(e)



(f)



(g)

(h)

**Şekil 7.5:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz ve sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %3 ve (d) %5 oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin; toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz ve sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça (e) %0, (f) %1, (g) %3, (h) %5 oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin SEM görüntüsü.

**Tablo 7.1:** Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yoğunlukları

Örnek kodu	Nominal porozite	Nanokil miktarı (monomer bileşimine göre ağırlıkça % )	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Gözenek boyutu (Å <sup>0</sup> )	Gözenek hacmi (mL g <sup>-1</sup> )	Yoğunluk (g mL <sup>-1</sup> )
H1	80	-	59.87	12.57	1.10x10 <sup>-1</sup>	0.20
H2	80	1	161.20	10.04	1.92x10 <sup>-1</sup>	0.36
H3	80	3	115.00	10.15	1.97x10 <sup>-1</sup>	0.29
H4	80	5	101.60	11.62	1.66x10 <sup>-1</sup>	0.23
M1	55	-	96.77	11.43	1.58x10 <sup>-1</sup>	0.63
M2	55	1	55.99	12.59	1.07x10 <sup>-1</sup>	0.73
M3	55	3	63.31	10.28	1.33x10 <sup>-1</sup>	0.30
M4	55	5	75.55	9.989	1.56x10 <sup>-1</sup>	0.20

### 7.1.2. Mekanik özellikler

PoliHIPE'ler gibi adsorpsiyon, filtrasyon ve iyon değişimi uygulamalarında sorbent ve endüstriyel organik proseslerde katalizör destek malzemesi olarak kullanılan yüksek gözenekli polimerlerin mekanik özellikleri bu malzemelerin tekrar tekrar kullanılabilirliği için büyük önem taşımaktadır. Bu noktadan hareketle Pes-ko-DVB poliHIPE (toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan HIPE'lerden sentezlenen) ve poliMIPE'ler (toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan MIPE'lerden sentezlenen) mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, emülsiyon kalıplarının (HIPE ve MIPE'lerin) sürekli fazına toplam monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-3-5 oranında nanokil (ağırlıkça %25-30 metil dihidroksietil hidrojene amonyum tuzu (tallow) ile yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit) katılarak hazırlandı. Hazırlanan emülsiyonların kararlılığının ve bu emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin nanokil miktarına bağlı olarak değişimi araştırıldı. Bu amaçla, hazırlanan kompozitlerin mekanik özellikleri basma modüllerinin mekanik test cihazı ile ölçülmesi ile saptandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.2'de sunuldu.

Emülsiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan nanokil katkılı gözenekli polimerlerde morfolojik özelliklerde olduğu kadar mekanik özellikler üzerinde de nanokilin gözenekli polimer matrisini oluşturan polimer duvarları içerisinde eşit ve homojen olarak dağılması etkilidir. Nanokilin polimer duvarları içerisinde homojen olarak dağıtılamamasına bağlı olarak mekanik mukavemeti ifade eden ortalama değerlerde (basma modülü, basma dayanımı) düşüş gözlenebilir. Bunun nedeni nanokilin, emülsiyonların sürekli fazı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasının zorlaşmasına bağlı olarak partiküllerin aglomerasyonunun başlamasıdır. Bu olay ile birlikte gözenekli yapıyı oluşturan polimer matrisi içerisinde agregatların yoğun olduğu bölgelerde daha yüksek basma modül değerleri gözlenirken, yoğunluğun az olduğu bölgelerde daha düşük basma modül değeri gözlenebilir. Sonuç olarak; nanokil katkısı basma modülünü artırır ancak yüksek oranda nanokil içeren örneklerde nanokilin polimer duvarlarında homojen olarak dağıtılamaması önemli bir hata kaynağıdır. Bu nedenle mekanik özellikleri ifade eden değerlerde hatalara bağlı olarak önce artış daha sonra azalma gözlenebilir. Ancak kullanılan nanokil miktarının artmasına bağlı olarak, nanokillerin homojen dağıtılamamasından

kaynaklanan hataya rağmen polimer duvarlarında dağıtılan takviyelendirici miktarının artması genel olarak mekanik mukavemeti artırır (Bismarck, 2010).

Mekanik özelliklerin saptanması amacıyla yapılan analizler sonucunda toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz ve sürekli fazın %1-3-5'i oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin mekanik mukavemetinin nanokil içermeyen poliHIPE örneğine göre yaklaşık 3 katı kadar bir artış gösterdiği saptandı. Buna göre nanokil içermeyen poliHIPE örneğinde (H1) basma modülü 6.89 MPa iken sürekli faza göre ağırlıkça %1-3-5 oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan poliHIPE nanokompozitlerinde (sırasıyla H2, H3 ve H4) basma modülünün sırasıyla 7.34, 8.14 ve 16.4 MPa olduğu belirlendi. Ardından basma modüllerinin nanokil içermeyen poliHIPE örneğinin ve poliHIPE nanokompozitlerinin yoğunluklarına bölünmesi ile spesifik modül değerleri hesaplandı. Mekanik test ölçümleri ile elde edilen veriler Tablo 7.2'de ve Şekil 7.6'da sunuldu. Tablo 7.2'de sunulan verilerden de açıkça görüldüğü gibi poliHIPE nanokompozitlerinin basma modülünün nanokil oranındaki artışla orantılı olarak arttığı ve bu artışın spesifik modül değerlerindeki artışla orantılı olduğu saptandı.

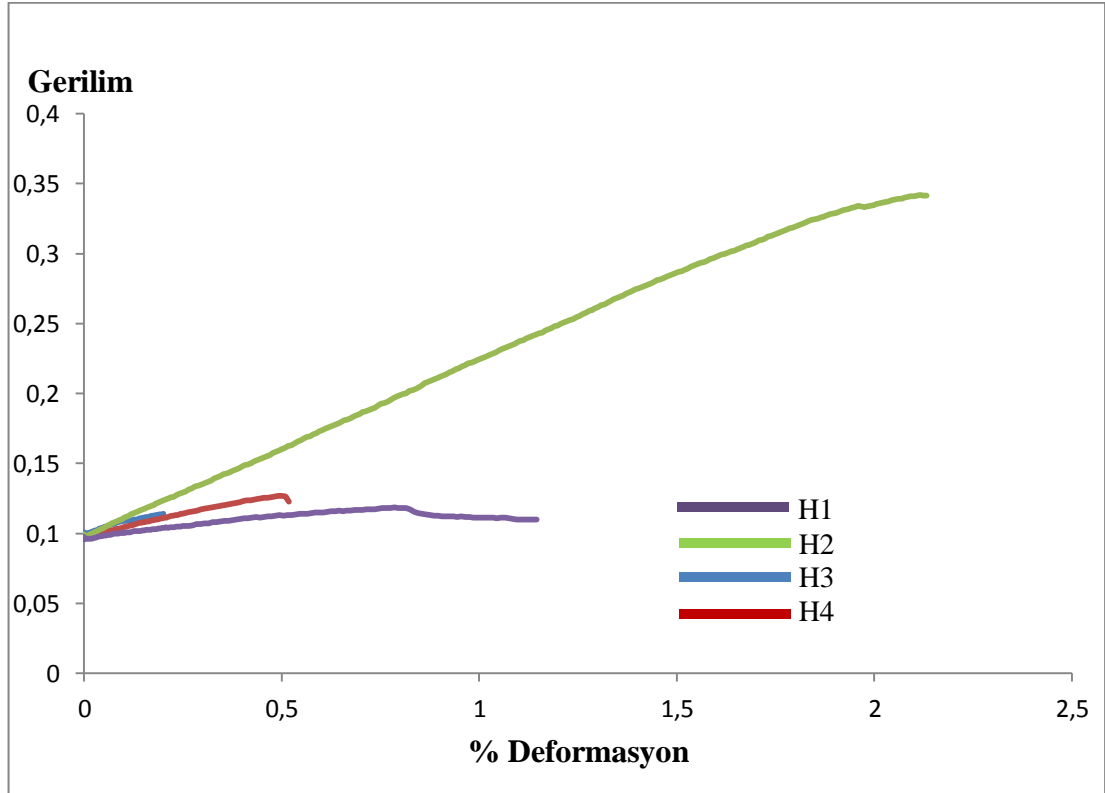
Emülsiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan yüksek gözenekli polimerlerde gözeneklilik ve gözeneklerin birbirine bağlılık derecesi iç faz oranı ile değişmektedir. İç faz oranının azaltılması gözeneklerin birbirine bağlılık derecesini düşürdüğünden ve malzemenin yoğunluğunu arttırdığından aynı sürekli faz bileşimine sahip olsalar bile iç faz oranı düşük olan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen malzemelerin mekanik dayanımlarının daha yüksek olması beklenir. Tablo 7.2'de sunulan verilerden de görüldüğü gibi toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE'lerin basma modüllerinin, toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliHIPE'lerin basma modülleri ile kıyaslandığında beklenildiği gibi, daha yüksek olduğu saptandı. Diğer yandan toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz ve sürekli fazın %1-3-5'i oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE nanokompozitlerinin basma modüllerinin nanokil içermeyen poliMIPE örneğinin basma modülünden yaklaşık 2 katı kadar daha yüksek olduğu belirlendi. Nanokil içermeyen poliMIPE örneğinde (M1) basma modülü 19.9 MPa iken sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-3-5 oranlarında nanokil kullanılarak



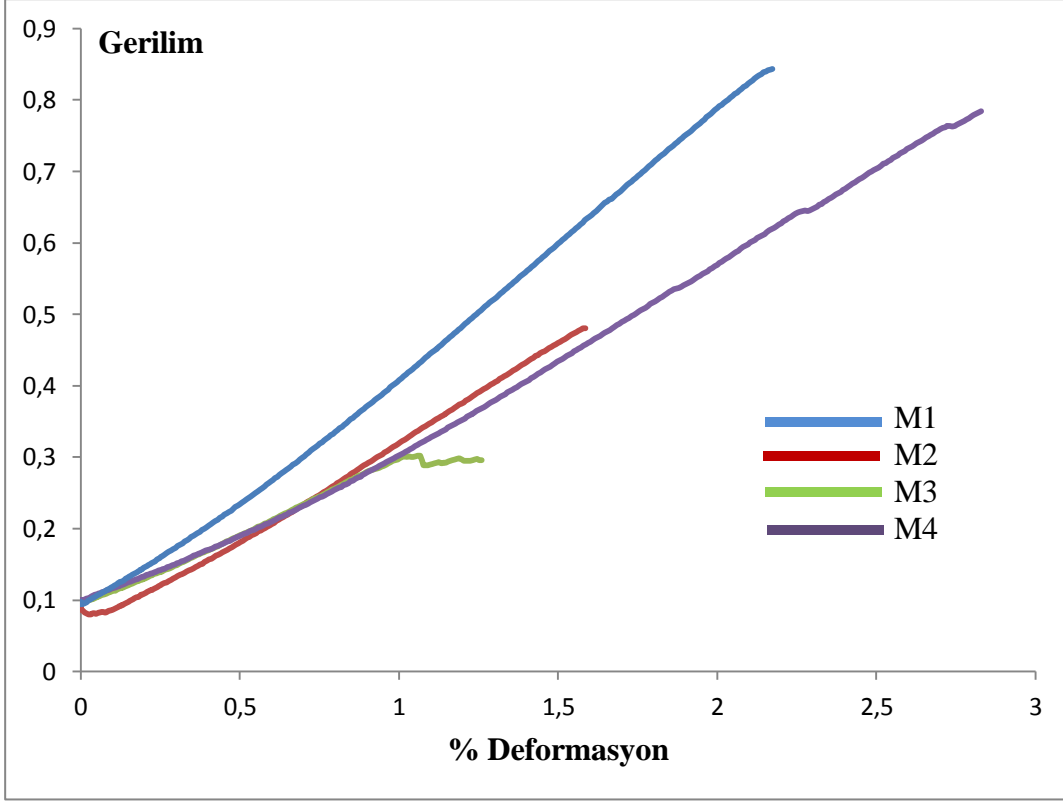
hazırlanan poliMIPE nanokompozitlerinin (sırasıyla M2, M3, M4) basma modüllerinin nanokil oranı ile orantılı olarak arttığı ve basma modüllerinin sırasıyla 22.2, 28.3 ve 38.3 MPa olduğu belirlendi.

**Tablo 7.2:** Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin mekanik özellikleri

Örnek kodu	Nominal porozite	Nanokil miktarı (ağırlıkça %)	Basma modülü (MPa)	Spesifik modül (Nm g <sup>-1</sup> )	Basma dayanımı (MPa)
H1	80	-	6.89	39.17	0.135
H2	80	1	7.34	47.86	0.119
H3	80	3	8.14	29.42	0.127
H4	80	5	16.40	57.20	0.342
M1	55	-	19.90	31.43	0.497
M2	55	1	22.20	17.89	0.302
M3	55	3	28.30	93.38	0.807
M4	55	5	38.30	187.43	0.844



(a)



(b)

**Şekil 7.6:** Pes-ko-DVB poliHIPE (a) ve poliMIPE'lerinin (b) basma kuvveti altındaki deformasyonları.

### 7.1.3. Isıl özellikler

Emülsiyon kalıplama yöntemi ile yüksek gözenekli polimer kompozitlerinin ve nanokompozitlerinin hazırlanmasında nanokilin gözenekli polimer matrisini oluşturan polimer duvarları içerisinde eşit ve homojen olarak dağıtılamaması morfolojik ve mekanik özelliklerde olduğu gibi termal özelliklerde de bir hata kaynağıdır. Ancak bu hatanın etkisi termal özellikler üzerinde daha baskın olarak ortaya çıkar. Nanopartiküllerin polimer duvarları içerisinde homojen olarak dağıtılamamasına bağlı olarak elde edilen malzemenin her bölgesinde aynı yapısal özelliği göstermemesinin bir sonucu olarak ısıl bozunma hızı ve sıcaklığı değerlerinde, emülsiyonların sürekli fazında dağıtılan nanokil miktarı ile açıklanamayan düşüş veya artışlar gözlenebilir. Bu durum yüksek oranda iç faz kullanılarak hazırlanan emülsiyon kalıplarının (HIPE'lerin) çapraz-bağlanması ile elde edilen polimerlerde, daha düşük oranda iç faz kullanılarak hazırlanan emülsiyon kalıplarının (MIPE'lerin) çapraz-bağlanması ile elde edilen polimerlerdekenden daha etkilidir. Bunun nedeni MIPE'lerde iç faz oranının daha düşük olmasının bir sonucu

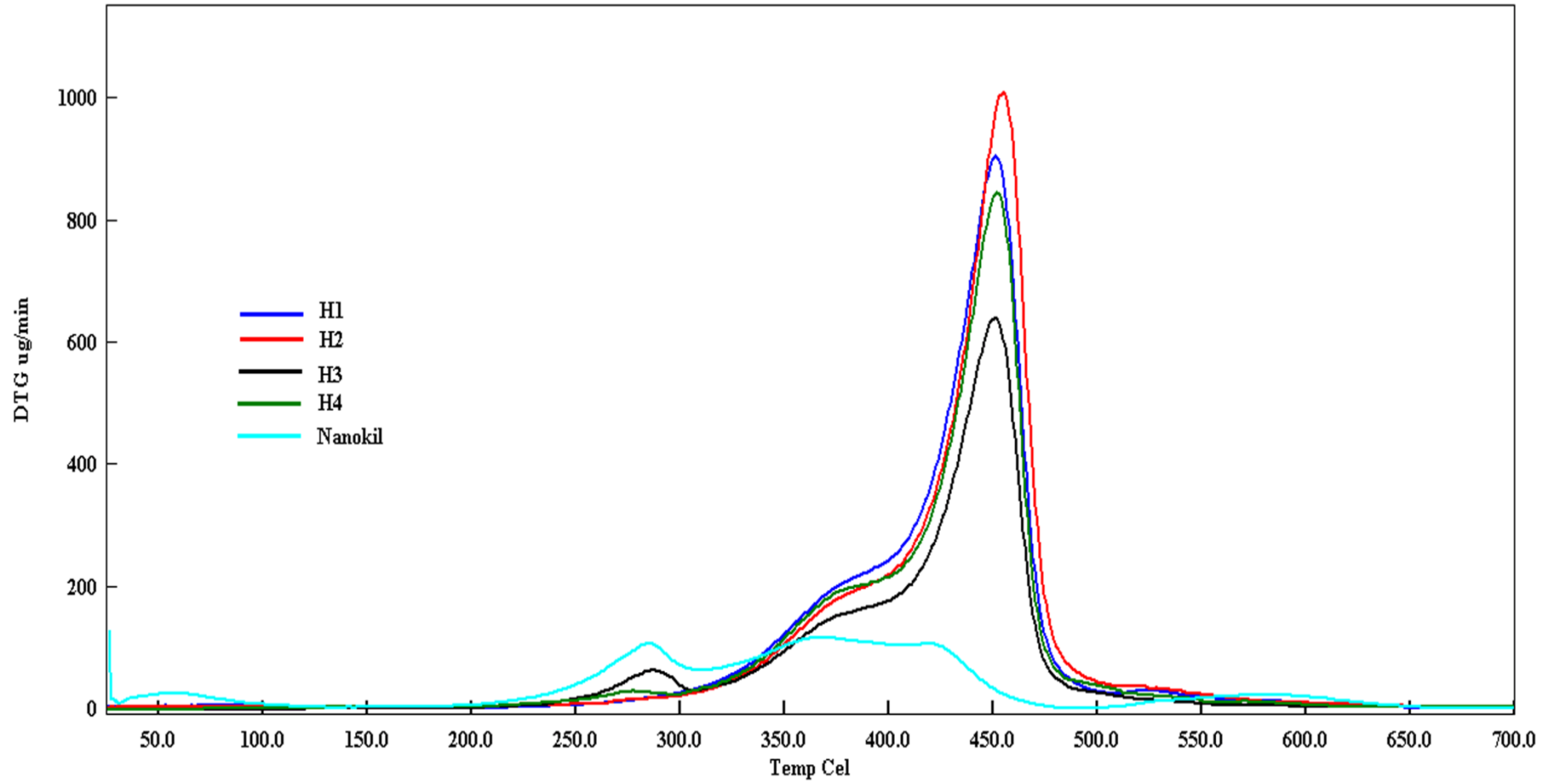
olarak emülsiyon kararlılığının daha kolay sağlanması ve kullanılan nanokillerin toplayıcı emülsiyonlarda olduğu gibi bir tür ko-emülgatör etkisi göstermesidir.

PoliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin ısı özellikleri üzerinde nanokil oranının saptanması amacı ile toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %80 ve %55'i oranlarında iç faz kullanılarak hazırlanan (sırası ile HIPE ve MIPE) ve sürekli fazdaki monomer oranı (Pes/DVB) ağırlıkça 40/60, emülgatör oranı ağırlıkça %30 olan emülsiyon kalıplarının çapraz-bağlanması ile poliHIPE (H1), poliMIPE (M1) ve bu emülsiyon kalıplarının sürekli fazına nanokil eklenmesi ile poliHIPE nanokompozitleri (H2, H3, H4) ve poliMIPE nanokompozitleri (M2, M3, M4) hazırlandı. Hazırlanan bu polimerlerin ısı özellikleri DSC ve TGA ile belirlendi (Şekil 7.7). Buna göre Şekil 7.7'de verilen TGA termogramları incelendiğinde toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz ile nanokil katılmadan hazırlanan poliHIPE örneğinin (H1) ve sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-3-5 oranlarında nanokil katılarak hazırlanan poliHIPE nanokompozitlerinin (H2, H3, H4) bozunma sıcaklık aralıklarının aynı olduğu, nanokil oranının nanokompozitlerin bozunma sıcaklığını arttırmadığı saptandı. Bu nanokompozitlerde 250–300<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında nanokilin yapısındaki organik gruplardan kaynaklanan bir bozunma adımı olduğu gözlemlendi. Nanokil içermeyen poliHIPE örneğinin (H1) ısı bozunma hızının, aynı sürekli faz bileşimi ile ancak monomer bileşimine göre ağırlıkça %3 ve %5 oranlarında nanokil katılarak hazırlanan poliHIPE nanokompozitlerinin (H3 ve H4) ısı bozunma hızından daha yüksek olduğu belirlendi. Buna göre; monomer bileşiminin ağırlıkça %3 ve %5'i oranlarında nanokil içeren poliHIPE'lerde nanokil ilavesinin ısı bozunma hızını düşürdüğü belirlendi. Ancak sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça %1 oranında nanokil katkısının poliHIPE'lerin ısı bozunma sıcaklığını arttırmadığı veya ısı bozunma hızını düşürmediği görüldü. Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %80'i oranında iç faza sahip, monomer oranı 40/60, emülgatör oranı sürekli faza göre ağırlıkça %30 olan poliHIPE'lerde ısı özelliklerinin nanokil oranı ile orantılı olarak değişmediği saptandı. Isı bozunma sıcaklıklarında ve hızlarında dağıtılan nanokil miktarıyla açıklanamayan artış ve azalışların olduğu görüldü. Bu artış ve azalışların nanokilin polimer duvarları içerisinde homojen olarak dağıtılamamasından ve nanokil partiküllerinin bir araya gelerek agregatlar oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanopartiküllerin agregasyonu poliHIPE'lerin yapısının heterojen olmasına neden olduğundan ısı bozunma

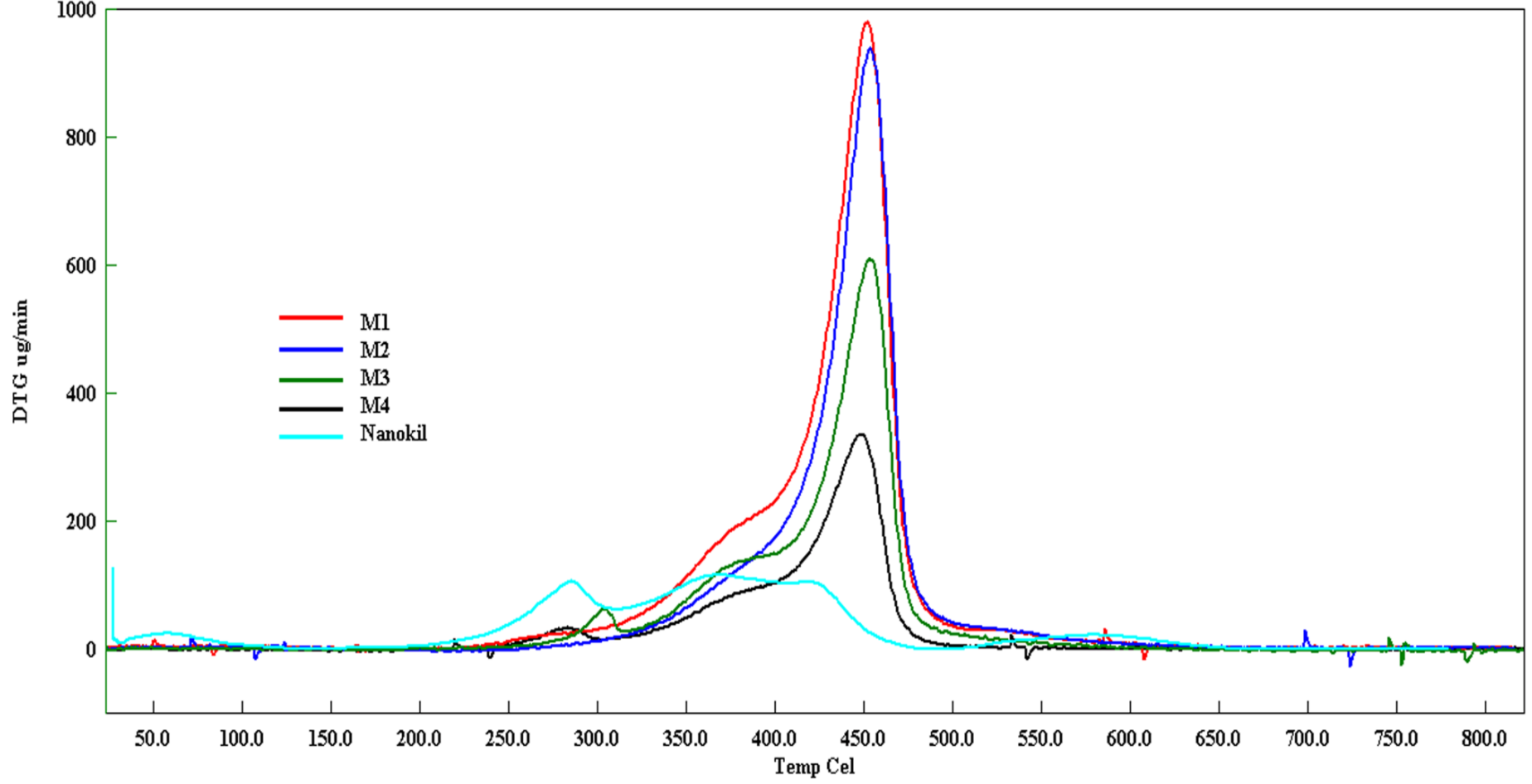
sıcaklığı ve hızı bölgesel nanopartikül yoğunluğuna göre değişim gösterir; nanopartiküllerin daha yoğun olduğu bölgelerde ısıl bozunma daha güç gerçekleşirken, daha az yoğun olduğu bölgelerde daha kolay gerçekleşir.

Şekil 7.8’de verilen TGA termogramları incelendiğinde toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE örneğinin (M1) ve poliMIPE nanokompozitlerinin (M2, M3, M4) aynı sürekli faz bileşimine sahip ancak ağırlıkça %80 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliHIPE’lerde de (H1, H2, H3 ve H4) olduğu gibi ısıl bozunma sıcaklık aralıklarının hemen hemen aynı olduğu yani nanokil ilavesinin nanokompozitlerin bozunma sıcaklığını değiştirmediği saptandı. Bu poliMIPE’lerde de 250–300°C sıcaklık aralığında nanokilin yapısındaki organik gruplardan kaynaklanan bir bozunma adımı olduğu belirlendi. Ayrıca nanokil içermeyen poliMIPE örneğinin (M1) ısıl bozunma hızının, sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-3-5 oranlarında nanokil eklenmesi ile hazırlanan poliMIPE nanokompozitlerinin (M2, M3 ve M4) bozunma hızından daha yüksek olduğu belirlendi. Nanokil katkısının ısıl bozunma sıcaklığını değiştirmediği ancak ısıl bozunma hızını düşürdüğü belirlendi. Sürekli fazın bileşimine göre ağırlıkça en yüksek oranda (%5) nanokil içeren poliMIPE nanokompozitinin (M4) en düşük ısıl bozunma hızına sahip olduğu görüldü. İç faz oranı toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %55, sürekli fazın monomer oranı (Pes/DVB) 40/60, emülgatör oranı ise sürekli faza göre ağırlıkça %30 olan poliMIPE’lerde ısıl davranışların nanokil oranı ile orantılı olarak değiştiği saptandı. Bu durum daha düşük iç faz oranında nanokilin polimer duvarları içerisinde daha homojen olarak dağıtılabilmesi ile açıklanabilir.

HIPE ve MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile sentezlenen Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE’lerinin Tg’leri DSC ile araştırıldı. Ancak geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarında gözlenemedi. Bu durumun polimerlerin çapraz-bağ yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 7.7:** Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %80'i oranında iç faz ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça H1: %0, H2: %1, H3: %3 ve H4: %5 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin TGA termogramları.



**Şekil 7. 8:** Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %55'i oranında iç faz ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça; M1: %0, M2: %1, M3: %3 ve M4: %5 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'lerin TGA termogramları.

**Tablo 7.3:** Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin TGA ile belirlenen ısı özellikleri

Örnek kodu	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%50 Bozunma sıcaklığı (°C)	% Kül miktarı
H1	451.40	440.70	12.60
H2	455.10	444.40	10.30
H3	451.30	439.90	16.20
H4	452.30	441.00	15.40
M1	451.60	441.70	12.30
M2	453.10	446.90	13.10
M3	453.80	444.50	19.20
M4	447.50	441.50	25.50

## 7.2. GMA-ko-BDDMA PoliHIPE'lerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

GMA aminler gibi nükleofilik gruplarla kolaylıkla reaksiyon veren epoksi gruplarına sahip olan bir monomerdur. Bu reaktivitesi sayesinde GMA kullanılarak çok farklı uygulamalar için (biyomoleküllerin ayrıştırılması (Afeyan, 1991; Zhou, 2007), enzim immobilizasyonu (Yang, 2011), protein saflaştırılması gibi (Krajnc, 2005)) fonksiyonlu polimerler sentezlenebilir. Bu kapsamda literatürde GMA ile birlikte çapraz-bağlayıcı olarak EGDMA (Livshin, 2008), EHA (Silverstein, 2007) ve DVB (Barbetta, 2009) kullanılarak poliHIPE'lerin hazırlanmasına ilişkin çalışmalar mevcuttur.

Bu tez çalışmasında literatürde mevcut olan GMA esaslı poliHIPE'lerden gerek kimyasal bileşim gerekse mekanik ve morfolojik özellikler bakımından daha farklı bir polimer hazırlanması hedeflendi. Bu hedef doğrultusunda öncelikle yapısında bulunan diol grupları ve bu grupların polimer yapısına kazandıracak esneklik göz önünde bulundurularak çapraz-bağlayıcı olarak BDDMA seçildi. Ayrıca biyoygulamalarda kullanılmak üzere sentezi planlanan bu malzemelerde, bu uygulamaların çoğunlukla düşük yoğunluk gerektirmesi nedeni ile HIPE'lerin iç faz oranının emülsiyonların maksimum kararlılık gösterdiği en yüksek oran kullanılarak hazırlanması planlandı. Diğer yandan sentezlenen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin biyolojik uygulamalarda etkin olarak kullanılabilmesi için polimer

bileşiminde fonksiyonlandırmaya açık olan grupların, yani epoksi gruplarının oranının artırılması amacı ile sürekli fazı oluşturan monomerlerin ağırlıkça oranı (GMA/BDDMA) 90/10 olarak belirlendi. Ardından GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin hazırlanması ve morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri üzerine etki eden temel etmenlerin saptanması amacı ile emülgatör türü ve oranının ve sürekli faza katılan takviyelendirici (nanokil) oranının etkisi incelendi.

### **7.2.1. Morfolojik özellikler**

GMA göreceli olarak hidrofilik bir monomerdur. Bu nedenle GMA esaslı poliHIPE'lerin sentezi düşük HLB (0.5) değerine sahip emülgatörler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu kapsamda kararlı HIPE'lerin elde edilebilmesi için gerekli olan optimum koşulları sağlayan emülgatör oranı ve sürekli faz oranı araştırıldı. Sentezlenen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin mekanik mukavemetini arttırmak amacı ile emülsiyonların sürekli fazına takviyelendirici olarak monomer bileşimi ile uyumlu nanokil partikülleri katıldı. Sentezlenen poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM ve BET ile araştırıldı.

### **Emülgatör oranının etkisi**

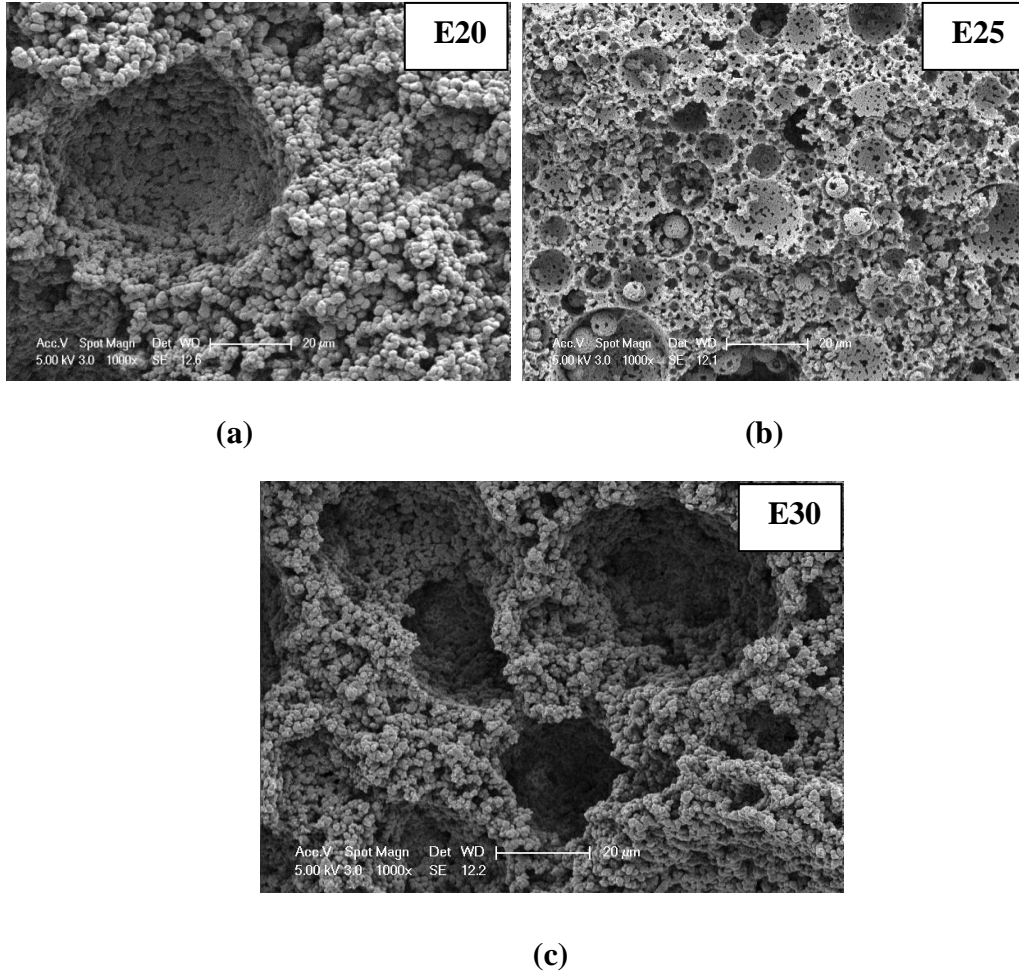
Literatürden de bilindiği gibi GMA esaslı poliHIPE'lerin sentezinde GMA oranının artması bilinen morfolojide (klasik poliHIPE morfolojisi) polimerler elde edilmesini engeller (Barbetta, 2009). Ancak bu çalışmada yüksek fonksiyonallığa sahip poliHIPE nanokompozitleri hazırlanması amacı ile son ürünün yapısında bulunan epoksi gruplarının sayısını maksimum düzeyde tutmak için GMA/BDDMA oranı ağırlıkça 90/10 olarak belirlendi. GMA oranının yüksek olmasına bağlı olarak hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması esnasında kararsızlaşma sorunları ortaya çıktığından elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin fiziksel deformasyona uğradığı ve çapraz-bağlanma esnasında büzülme meydana geldiği gözlemlendi. Bu nedenle optimum emülgatör oranı belirlenirken çapraz-bağlanan ürünlerin sadece morfolojik özellikleri değil fiziksel özellikleri de göz önünde bulunduruldu.

Göreceli olarak hidrofilik yapıya sahip GMA ve BDDMA ile kararlı HIPE'lerin hazırlanması amacı ile PEO ile PPO'un triblok kopolimeri olan ve HLB değeri 5.0 olan Pluronic L121 ( $\overline{M}_w = 4400$ ) kullanıldı. Optimum emülgatör oranını saptamak amacı ile sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça %15-20-25-30 oranlarında Pluronic L121 kullanılarak HIPE'ler hazırlandı ve hazırlanan emülsiyonlara oda sıcaklığında



kararlılık testleri uygulandı. Kararlılık testleri sonucunda sürekli faz bileşiminin ağırlıkça %15'i oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan GMA ve BDDMA esaslı emülsiyonların oda koşullarında kararlılıklarını 24s'ye kadar koruduğu ancak çapraz-bağlamak amacıyla 90°C'de 24s süre ile etüvde bekletilen emülsiyonlarda çapraz-bağlanmanın gerçekleşmediği gözlemlendi. Sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça %20–25–30 oranlarında emülgatör kullanılarak hazırlanan emülsiyonların da benzer şekilde oda koşullarında 24s'den uzun süre kararlılığını koruduğu gözlemlendi. Ayrıca bu emülsiyonların çapraz-bağlanma koşullarında da (90°C, 24s) kararlı kaldığı ve çapraz-bağlanmanın öngörülen süre (24s) içerisinde tamamlandığı saptandı. Hazırlanan emülsiyon kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM ile incelendi ve SEM görüntüleri Şekil 7.9'da sunuldu. Şekil 7.9'da verilen ve sürekli fazda bileşimine göre ağırlıkça %20–25–30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin SEM görüntüleri incelendiğinde sürekli fazdaki emülgatör oranının ağırlıkça %5'lik artış ve azalmalarının morfolojik özellikleri belirgin olarak değiştirdiği saptandı. Buna göre kararlı emülsiyonların oluşturulması için sınır değer olarak belirlenen oranda (sürekli faza göre ağırlıkça %20 oranında) emülgatör kullanılarak hazırlanan poliHIPE'ler ile %30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan poliHIPE'lerin morfolojik özelliklerinin büyük benzerlik gösterdiği gözlemlendi. Diğer yandan sürekli fazın ağırlıkça %25'i oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin (E25) iyi tanımlanmış klasik poliHIPE morfolojisine en yakın karakterde olduğu saptandı. Sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça %20 oranında emülgatör içeren GMA-ko-BDDMA poliHIPE örneğinde (E20) ise monomerin aglomerasyonuna bağlı olarak gözeneklerin monomer ve çapraz-bağlayıcının oluşturduğu mikrojellerin aglomerasyonu ile meydana gelen küçük küreciklerin çok sıkı bir şekilde paketlenmesi ile oluştuğu saptandı ve emülgatör oranının artırılması ile aglomerasyonun büyük ölçüde engellendiği gözlemlendi. Buna bağlı olarak sürekli fazın ağırlıkça %25'i oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan poliHIPE örneğinde (E25) kısmi faz dönüşümlerine rağmen gözenekleri meydana getiren hücrelerin ve bu hücreleri birbirine bağlayan geçitlerin oluştuğu belirlendi. Ancak emülgatör oranının daha da artırılmasının yapıyı deforme ettiği ve yine bu durumda da mikrojellerin aglomerasyonunun morfolojik yapının belirlenmesinde temel etken olduğu saptandı. Monomer oranı ağırlıkça 90/10 olan ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça %30

oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin de (E30) mikrojellerin aglomerasyonu ile oluşan küçük küreciklerin sıkı istiflenmesi ile meydana geldiği gözlemlendi. Bu bulgular doğrultusunda GMA-ko-BDDMA poliHIPE'leri için optimum emülgatör oranı belirlenirken hem gözenekli bir yapının oluştuğu hem de fiziksel deformasyonun minimum olduğu koşullar dikkate alındı ve sürekli faz bileşiminin ağırlıkça %30'u oranında emülgatör kullanılmasının optimum şartları sağladığı saptandı.



**Şekil 7.9:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %75 oranında iç faz içeren ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %20, (b) %25, (c) %30 oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin SEM görüntüsü.

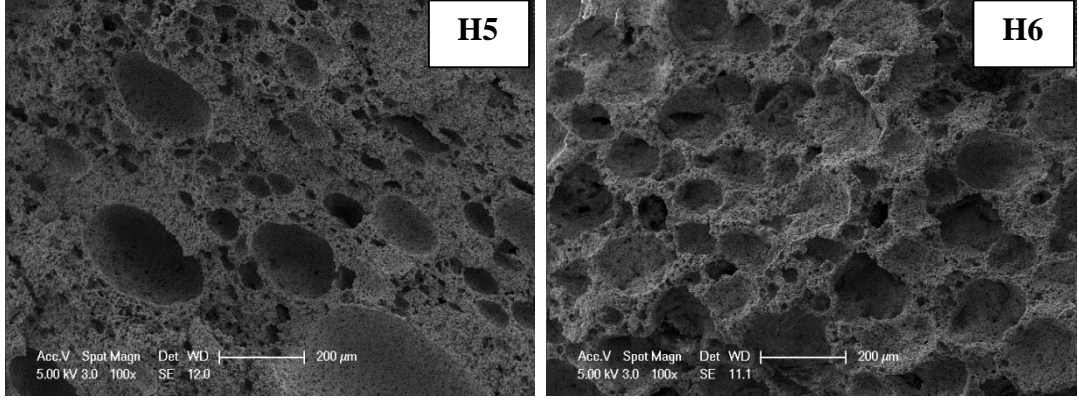
### Nanokil oranının etkisi

Tez çalışmasının bu bölümünde GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerini sentezlemek için kalıp olarak kullanılan ve monomer oranı (GMA/BDDMA) ağırlıkça 90/10, emülgatör oranı sürekli faza göre ağırlıkça %30 olan HIPE'lerin sürekli fazına

toplam monomer bileşiminin ağırlıkça %1–3–5'i oranlarında nanokil katılması ile elde edilen emülsiyonların çapraz-bağlanması ile sentezlenen poliHIPE nanokompozitlerinin morfolojik özelliklerinin toplam nanokil oranı ile değişimi araştırıldı. Bu kapsamda sentezlenen nanokompozitlerin morfolojik yapıları SEM ile incelendi ve yüzey alanları ve gözenek boyutları BET yöntemi ile ölçüldü. SEM ve BET analizleri sonucunda elde edilen bulgular Şekil 7.10 ile Tablo 7.4'de sunuldu. Şekil 7.10'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde sürekli faza nanokil katılarak hazırlanan nanokompozitlerde, nanokil partiküllerinin morfolojik yapıyı belirgin olarak değiştirdiği saptandı. Buna göre nanokil katkısının en büyük etkisinin gözenek boyut dağılımı üzerinde olduğu gözlemlendi. Nanokil içermeyen poliHIPE örneğinin (H5) SEM görüntüsü incelendiğinde malzeme morfolojisinde hem makro hem de mikro boyutta gözeneklerin meydana geldiği saptandı. Aynı sürekli faz bileşimine, sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %1'i oranında nanokil katılarak hazırlanan poliHIPE nanokompozitinde (H6) gözenek boyut dağılımının nanokil içermeyen (H5) poliHIPE örneğine göre daha homojen olduğu görüldü. Artan nanokil oranına bağlı olarak gözenek boyut dağılımının daha homojen bir yapı oluşturduğu ve özellikle sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %5'i oranında nanokil içeren (H8) nanokompozitin gözenek boyut dağılımının oldukça dar olduğu saptandı. Bu durum ko-emülgatör etkisi göstererek sürekli faza katılan nanokil partiküllerinin, monomerin su fazına kaçışını ve aglomerasyona bağlı mikrojel oluşumunu önlemesi ile açıklanabilir. Nanokil oranının artışı sonucunda ortaya çıkan bir diğer önemli nokta da mikrojuellerin neden olduğu sert ve kırılğan yapının yerini daha yumuşak ve dayanıklı bir yapıya bırakmasıdır. Bu durum da Şekil 7.10'da verilen SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

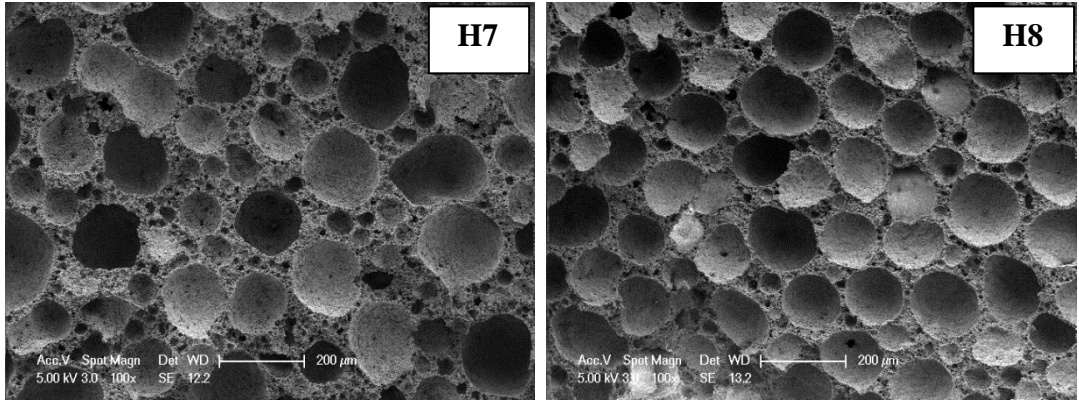
Tez çalışmasının bu aşamasında GMA-ko-BDDMA poliHIPE nanokompozitlerinin hazırlanması sırasında emülsiyon kalıplarının sürekli fazına nanokil katılması ile emülsiyon kararlılığının artması ile birlikte, nanokil oranı arttıkça morfolojik özelliklerin de artan nanokil oranı ile belirgin olarak değiştiği belirlendi. SEM ile yapılan incelemeler sonucunda sürekli faz monomer bileşiminin ağırlıkça %1'i oranında nanokil eklenmesi ile açık hücre morfolojisine sahip nanokompozitlerin (H6) oluştuğu ancak nanokil oranının artması ile açık hücre morfolojisinin bozulduğu ve kapalı gözeneklerin de yapıda hakim olduğu bir morfolojinin meydana geldiği saptandı. Buna göre sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %3'ü oranında nanokil içeren nanokompozitlerin (H7) açık ve kapalı hücrelerden (yarı-

açık), ağırlıkça %5 oranında nanokil içerenlerin (H8) ise tamamen kapalı hücrelerden oluştuğu gözlemlendi. Tablo 7.4’de verilen BET analizi sonuçları incelendiğinde ise bu sonuçların da Şekil 7.9’da verilen SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu belirlendi. Buna göre sürekli faza eklenen nanokil oranının beklenildiği gibi poliHIPE nanokompozitlerinin yüzey alanını arttırdığı saptandı. Sürekli faz bileşimine nanokil katılmadan hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE örneğinde emülsiyon kararsızlığının bir sonucu olarak morfolojik yapının deformasyonunun düşük yüzey alanına ve göreceli olarak yüksek gözenek boyutuna yol açtığı belirlendi. Ancak sürekli faza nanokil katılması ile ve nanokil oranının artırılması ile hücresel yapıdaki (açık, yarı-açık ve kapalı hücresel yapı) değişimin yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerlerini de değiştirdiği gözlemlendi. Buna göre; (i) açık hücresel yapıya sahip poliHIPE nanokompozitinde (H6) ortalama gözenek boyutu ve hacmindeki artışa yüzey alanındaki artışın eşlik ettiği, (ii) yarı-açık morfolojiye sahip poliHIPE nanokompozitinde (H7) gözenek boyutunun ve hacminin azalması ile birlikte toplam yüzey alanının değişmediği, (iii) kapalı hücre morfolojisine sahip poliHIPE nanokompozit örneğinde (H8) ise hem gözenek boyutundaki hem de gözenek hacmindeki artışın yarı-açık morfoloji ile kıyaslandığında toplam yüzey alanını yine değiştirmedeği saptandı.



(a)

(b)



(c)

(d)

**Şekil 7.10:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %75 iç faz, sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %3 ve (d) %5 oranında nanokil içeren HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin SEM görüntüsü.

**Tablo 7.4:** GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yoğunlukları

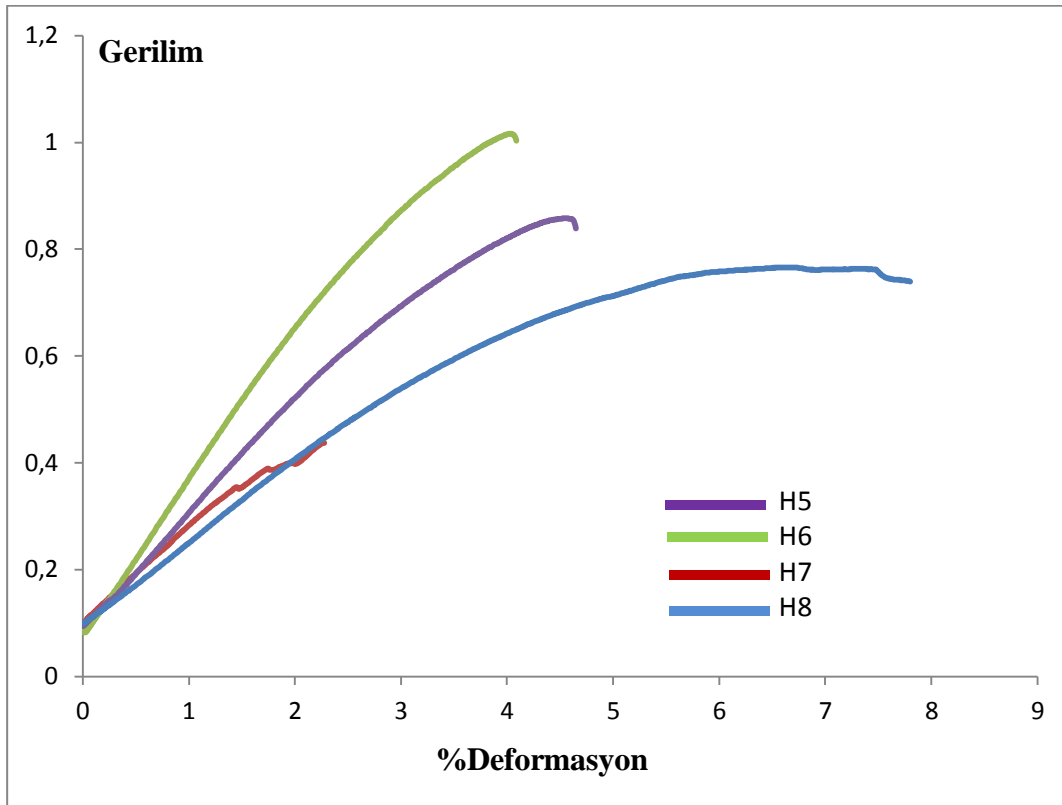
Örnek kodu	Nominal porozite	Nanokil miktarı (monomer bileşimine göre ağırlıkça %)	Yüzey alanı ( $m^2 g^{-1}$ )	Gözenek boyutu ( $A^0$ )	Gözenek hacmi ( $mL g^{-1}$ )	Yoğunluk ( $g mL^{-1}$ )
H5	75	-	3.96	17.51	$9.89 \times 10^{-3}$	0.79
H6	75	1	6.81	35.04	$15.79 \times 10^{-3}$	0.29
H7	75	3	6.01	13.34	$9.52 \times 10^{-3}$	0.21
H8	75	5	6.90	31.37	$13.51 \times 10^{-3}$	0.24

### 7.2.2. Mekanik özellikler

Yüksek gözenekli polimerlere tekrar tekrar kullanılabilen malzemeler özelliği kazandırılabilmesi için mekanik özelliklerin geliştirilmesi gerekir. PoliHIPE'lerin mekanik özellikleri Bölüm 4.3'de de anlatıldığı gibi üç yaklaşım ile iyileştirilebilir. Bu kapsamda, GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin mekanik özelliklerinin sürekli faz bileşimine katılan nanokil oranı ile değişiminin saptanması amacı ile monomer oranı (GMA/BDDMA) ağırlıkça 90/10 olan ve sürekli faz bileşiminin ağırlıkça %30'u oranında emülgatör ile %1-3-5'i oranlarında nanokil kullanılarak hazırlanan emülsiyon kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen GMA-ko-BDDMA poliHIPE nanokompozitlerinin mekanik özellikleri basma modüllerinin ve basma dayanımlarının ölçülmesi ile saptandı ve elde edilen bulgular Tablo 7.5'te sunuldu. Tablo 7.5'te verilen mekanik test sonuçları incelendiğinde sürekli faza katılan nanokil oranının mekanik özellikleri belirgin bir şekilde değiştirdiği ve nanokil oranının artması ile birlikte GMA-ko-BDDMA poliHIPE nanokompozitlerinin basma modüllerinin nanokil içermeyen poliHIPE örneğine göre göreceli olarak yaklaşık 2 katı bir artış gösterdiği saptandı. Buna göre sürekli faza katılan nanokil oranı arttıkça basma modülünün önce arttığı ancak daha sonra tekrar azaldığı, fakat her durumda basma modülü değerlerinin nanokil içermeyen poliHIPE'den (H5) daha yüksek olduğu belirlendi. Bu durum sürekli faz içerisinde dağıtılan nanokil oranının artmasına bağlı olarak artan emülsiyon kararlılığı ve bunun sonucunda dolaylı olarak değişen morfolojik yapı ile açıklanabilir. Bir önceki bölümde de tartışıldığı gibi artan nanokil oranı monomer damlacıklarının aglomerasyonunu önemli ölçüde azaltarak aglomere olan monomerlerin oluşturduğu mikrojel yapılarını engeller, mikrojel yapılarının istiflenmesi ile oluşan sert ve kırılğan yapının yerini daha yumuşak ve dayanıklı bir yapı alır. Fakat nanokil katkısının emülsiyon kararlılığı üzerindeki etkisi belirli bir orana kadar daha fazla iken yüksek nanokil oranlarında bu etki azalır. Bunun nedeni yüksek oranda nanokil kullanılması durumunda emülsiyon viskozitesinin artması ve sürekli faz içerisinde su damlacıklarının homojen bir şekilde dağıtılamamasına bağlı olarak gözenekleri birbirine bağlayan geçitlerin oluşumunun engellenmesi ile yapıda kapalı gözenek morfolojisinin hakim olmasıdır.

**Tablo 7.5:** GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerin mekanik özellikleri

Örnek kodu	Nanokil miktarı (ağırlıkça %)	Basma modülü (MPa)	Spesifik modül ( $\text{Nm g}^{-1}$ )	Basma dayanımı (MPa)
H5	-	14.20	18.50	0.766
H6	1	19.10	65.19	0.858
H7	3	29.90	142.95	1.02
H8	5	18.30	75.57	0.437



**Şekil 7.11:** GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin basma kuvveti altında deformasyonu.

### 7.2.3. Isıl Özellikler

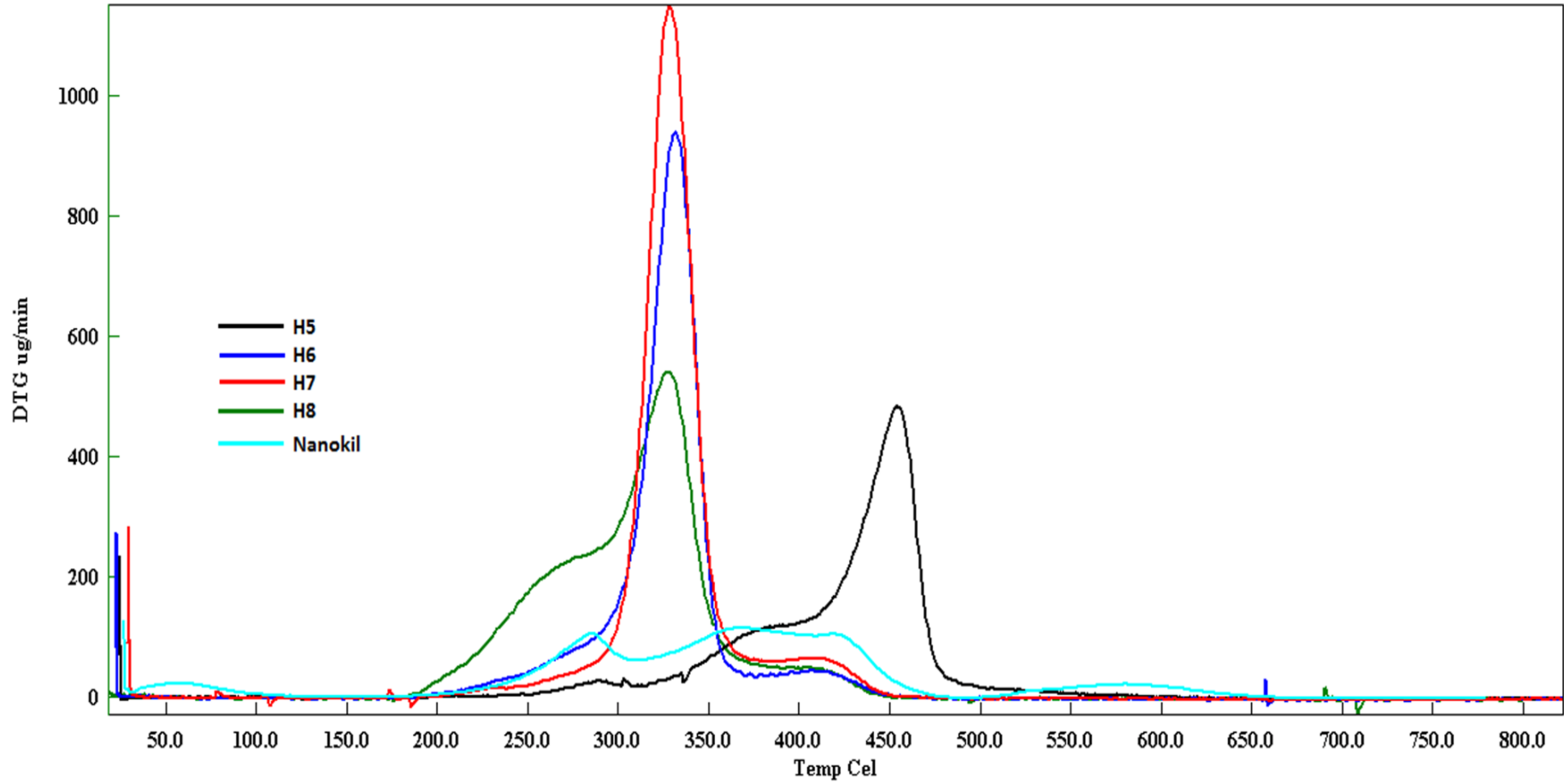
Nanokilin gözenekli polimer matrisini oluşturan polimer duvarları içerisinde eşit ve homojen olarak dağıtılamaması emülsiyon kalıplama yöntemi ile yüksek gözenekli polimerlerin hazırlanmasında morfolojik ve mekanik özelliklerde olduğu gibi termal özelliklerde de bir hata kaynağıdır. Ancak nanokil partiküllerinin homojen olarak dağıtılamamış olması morfolojik ve mekanik özelliklerden çok termal özellikler üzerinde baskın olarak ortaya çıkar. Nanopartiküllerin polimer duvarları içerisinde



homojen olarak dağıtılamamasına bağlı olarak elde edilen malzemenin her bölgesinde aynı yapısal özelliği göstermemesinden ısı bozunma hızı ve sıcaklığı değerlerinde emülsiyonların sürekli fazında dağıtılan nanokil miktarı ile açıklanamayan düşüş veya artışlar gözlenebilir.

Tez çalışmasının bu bölümünde GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin ısı özelliklerinin saptanması amacı ile TGA ve DSC analizleri yapıldı ve bu analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 7.6'da verildi. Tablo 7.6'daki verilerden ve Şekil 7.11'den GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerini hazırlamak için kalıp olarak kullanılan HIPE'lerin sürekli fazına eklenen nanokil miktarının malzemenin ısı kararlılığını olumsuz olarak etkilediği, nanokil içermeyen poliHIPE (H5) örneğinin bozunma sıcaklığının daha yüksek iken, nanokil katkısı ile birlikte beklenilen aksine ısı bozunmanın daha düşük bir sıcaklıkta meydana geldiği saptandı.

Sentezlenen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile DSC analizleri yapıldı ve elde edilen veriler Tablo 7.6'da sunuldu. Tablo 7.6'daki verilerden GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerini hazırlamak için kalıp olarak kullanılan HIPE'lerin sürekli fazına nanokil katılması ile hazırlanan poliHIPE nanokompozitlerinin Tg değerlerinin nanokil içermeyen poliHIPE örneğine göre 4-16°C daha düşük olduğu belirlendi.



**Şekil 7.12:** Toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %75'i oranında iç faz ve sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça; H5: %0, H6: %1, H7: %3 ve H8: %5 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin TGA termogramları.

**Tablo 7.6:** GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin TGA ve DSC ile ölçülen ısı özellikleri

Örnek kodu	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%50 bozunma sıcaklığı (°C)	% Kül miktarı	Tg (°C)
H5	453.80	441.50	14.10	101.00
H6	330.50	328.10	7.00	97.10
H7	327.20	326.90	3.50	85.10
H8	326.70	311.80	3.90	91.20

#### 7.4. S-ko-DVB PoliHIPE ve PoliMIPE'lerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Stiren ve DVB esaslı gözenekli polimerler ilk kez Unilever araştırmacılarından Barby ve Haq tarafından sentezlenmiştir (Barby; Haq, 1985). Barby ve Haq Bartl, Bonin (Bartl; Bonin, 1962) ve Lissant'ın (Lissant, 1974) temellerini attığı yüksek iç fazlı emülsiyonların polimerleştirilmesi üzerine çalışmalar yapmıştır ve çalışmaları sonucunda elde ettiği yüksek gözenekli, açık hücreli yapıya sahip polimer köpüklerine poliHIPE adıyla patent almıştır (Barby; Haq, 1985). Barby ve Haq çalışmalarında sürekli fazın monomer bileşiminde S ve çapraz-bağlayıcı olarak DVB kullanarak poli (S-ko-DVB) poliHIPE'lerini hazırlamıştır (Barby; Haq, 1985). Bu tez çalışmasında tebeşirimsi ve kırılmalı yapıdaki S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlandı. Bu kapsamda sürekli faz bileşimine belirli oranlarda nanokil katılarak poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitleri hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik ve mekanik özelliklerine etki eden parametreler kapsamlı olarak araştırıldı.

##### 7.4.1. Morfolojik özellikler

Yüksek gözenekli polimerlerin morfolojik özellikleri üzerinde emülgatör türü ve oranı, nanokil oranı, iç faz oranı, monomer bileşimi ve oranı gibi çeşitli parametreler etkilidir. S-ko-DVB polimerlerinin sentezi konusunda literatürde çok fazla sayıda çalışma vardır (Barby, 1985; Williams, 1990; Hainey, 1990; Cameron, 1996; Desforges, 2002; Cameron, 2005). Bu çalışmalar da dikkate alınarak, tez çalışmasının bu bölümünde, S-ko-DVB poliHIPE'lerinin sentezi gerçekleştirildi ve bu malzemeleri sentezlemek için kalıp olarak kullanılan emülsiyon sistemlerinin

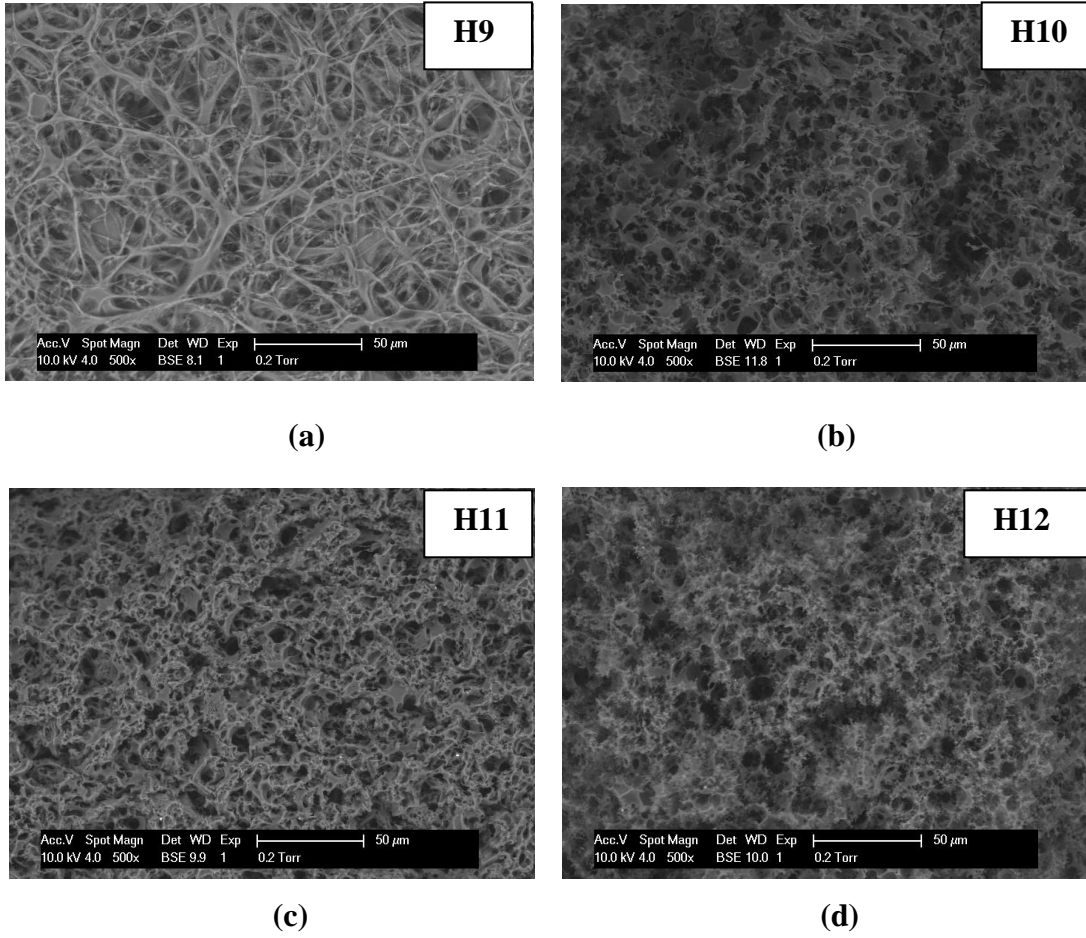
sürekli fazının bileşimine nanokil eklenerek S-ko-DVB poliHIPE nanokompozitleri elde edildi.

Polimerleştirilmeleri ile poliHIPE ve poliMIPE'lerin elde edildiği HIPE ve MIPE sistemlerinin kararlılığının sağlanması için emülgatör seçimi HLB değeri dikkate alınarak yapıldı. S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerini sentezlemek için kullanılan HIPE ve MIPE'lerin sürekli fazı hidrofobik karakterdedir. Sürekli fazı hidrofobik karakterde olan bu emülsiyonların kararlılığının sağlanması için kullanılacak olan emülgatörün bu faz ile uyumlu olması gerekir. Dolayısıyla seçilen emülgatörün yapısındaki hidrofobik birimlerin konsantrasyonu yüksek olmalı ve HLB değeri düşük olmalıdır. Buradan hareketle tez çalışmasının bu bölümünde S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerini sentezlemek için kalıp olarak kullanılmak üzere kararlı HIPE ve MIPE'leri oluşturmak amacıyla HLB değeri 4.3 olan Sorbitan monooleat (Span 80) emülgatör olarak kullanıldı.

Bugüne kadar literatürdeki çok sayıda çalışmada S-ko-DVB poliHIPE'lerin sentezi için kullanılacak olan HIPE sistemlerinin özellikleri ele alınmıştır. Bu kapsamda özellikle monomer bileşiminin ve emülgatör oranının morfolojik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda S ve DVB esaslı HIPE sistemlerinde en uygun monomer/çapraz-bağlayıcı oranı hacimce 90/10 ve emülgatör oranı ise sürekli faz bileşimine göre hacimce %30 olarak belirlenmiştir (Barby; Haq, 1985, Hainey, 1990; Cameron, 1996, Williams, 1990). Bu tez çalışmasında da sürekli fazın monomer bileşimi S/DVB oranı ağırlıkça 90/10, emülgatör oranı %30 ve iç faz oranı ise toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 ve %50 olarak belirlenerek sırasıyla HIPE ve MIPE kalıpları hazırlandı. Her iki iç faz oranında da HIPE bileşimlerine sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %1–2–3'ü oranlarında nanokil katılarak hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik özellikleri SEM analizi ve BET ölçümleri ile, mekanik özellikleri basma testleri ile ve ısı özellikleri TGA ve DSC ile araştırıldı.

Şekil 7.13'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde nanokil içermeyen S-ko-DVB poliHIPE örneğinin (H9) açık hücreli yapıya ve lif morfolojisine sahip olduğu saptandı. Lif morfolojisi çok yüksek oranda iç faz ile oluşturulan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile hazırlanan polimerlerde, gözenek duvarlarının nanometre mertebesinde olduğu ve gözenekler ile bu gözenekleri birbirine bağlayan geçitlerin ayrımının ortadan kalktığı yapılarda ortaya çıkar. Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz ile hazırlanan ve sürekli fazın monomer bileşiminin

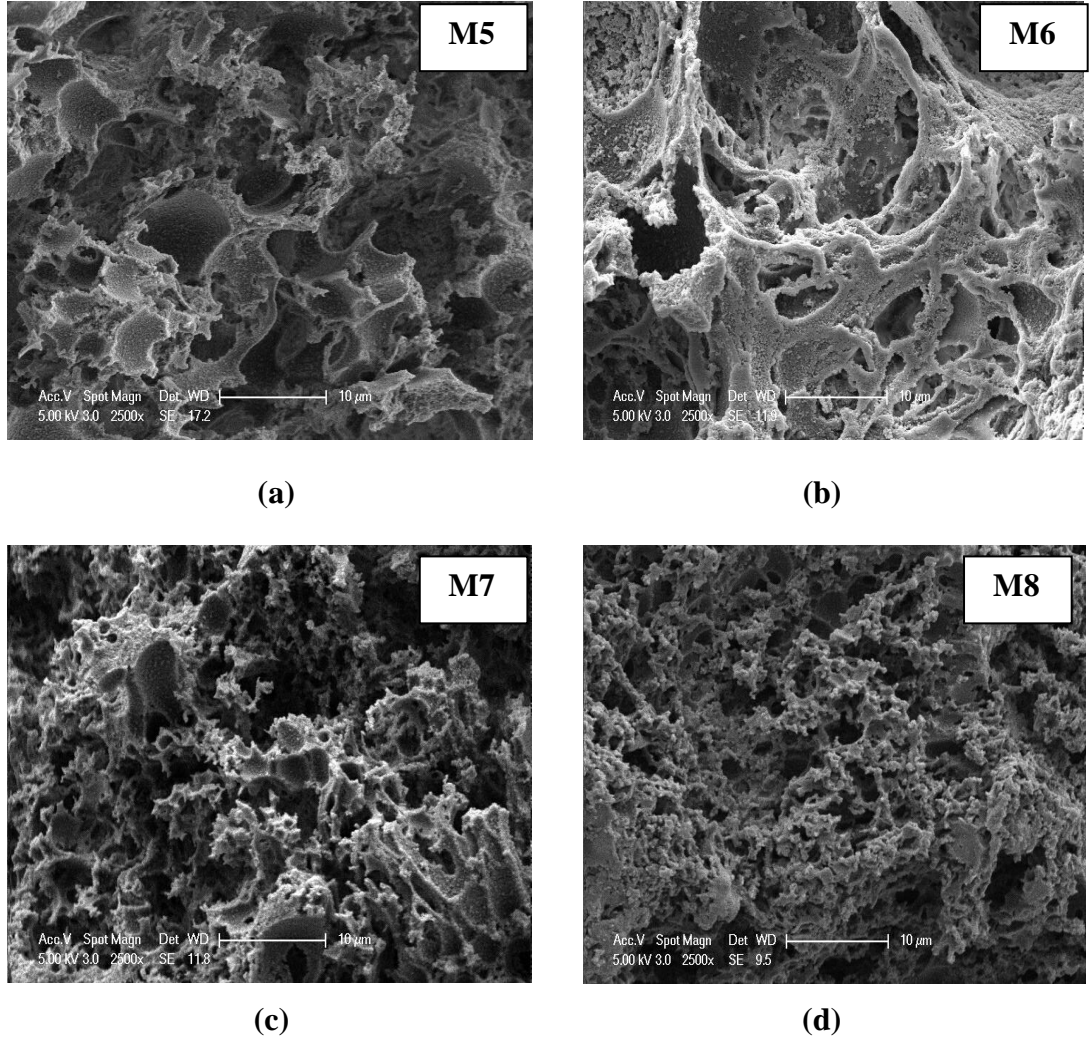
ağırlıkça %1'i oranında nanokil içeren poliHIPE nanokompozitinde (H10) nanokil içermeyen poliHIPE örneğinde (H9) malzemede gözlenen lif morfolojisinin deforme olduğu belirlendi. Buna rağmen bu nanokompozitin de açık hücreli yapıya sahip olduğu ve klasik poliHIPE morfolojisi sergilediği saptandı. Yapılan deneyler sırasında sürekli faza katılan nanokil oranının artmasına bağlı olarak emülsiyon viskozitesinin önemli ölçüde artış gösterdiği saptandı. Viskozite artışının morfolojik yapı üzerindeki etkisi SEM analizleri ile ispatlandı. Buna göre, emülsiyonların hazırlanması sırasında su damlacıklarının yağ fazı içerisinde homojen olarak karıştırılmasının kısmen engellenmesi sonucunda çapraz-bağlı ürünlerde yerel yapı deformasyonlarının ortaya çıktığı görüldü. Morfolojik yapının deformasyonunun sürekli fazın monomer bileşiminin ağırlıkça %2'si oranında nanokil katılarak hazırlanan poliHIPE nanokompozitinde (H11) gözenekleri meydana getiren duvarların kalınlaşması sonucunda gözenek geçitlerinin azalması ile ortaya çıktığı belirlendi. Sürekli fazın ağırlıkça %3'ü oranında nanokil katılarak hazırlanan nanokompozitte (H12) ise deformasyonun heterojen gözenek yapısının hakim olduğu bir morfolojik düzen ile ortaya çıktığı belirlendi. Bu durum hazırlanan emülsiyonların viskozitesinin çok yüksek olmasına bağlı olarak büyük su damlacıklarının etkin olarak karıştırılamaması ve küçük damlacıklara ayrıştırılamaması nedeni ile dispers fazın sürekli fazın her bölgesinde homojen olarak dağıtılamaması ile açıklanabilir. Bütün bunların yanı sıra emülsiyonların sürekli fazına nanokil katılması ile hazırlanan poliHIPE nanokompozitlerinde kullanılan nanokilin kimyasal yapısının sürekli faz ile uyumlu olması da emülsiyonun kararlılığı ve bu emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen polimerlerin morfolojisini de önemli ölçüde etkiler. S-ko-DVB poliHIPE'leri sentezlemek için kalıp olarak kullanılan emülsiyonun sürekli fazı oldukça hidrofobik karakterdedir. Nanokilin kendisi, yani montmorillonit oldukça hidrofilik yapıdadır, ayrıca yüzey modifikasyonunda kullanılan organik gruplar hem hidrofilik metil dihidroksietil grupları hem de hidrofobik hidrojene amonyum tuzu (tallow) içerir. Nanokilin hidrofobik grupları sürekli faz ile uyumlaştırıcı görevi görürken hidrofilik kısım su fazına yönelir. Sürekli fazda nanokil oranı arttıkça bu hidrofilik gruplar nanokillerin su fazına yönelenerek burada aglomere olmalarına neden olur. Sonuç olarak artan nanokil oranının emülsiyon kararlılığını bozarak morfolojiyi deforme etmesi bu olay ile de açıklanabilir.



**Şekil 7.13:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 iç faz, sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %2 ve (d) %3 oranında nanokil içeren HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen S-ko-DVB poliHIPE'lerin SEM görüntüsü.

Sürekli fazın bileşimine göre emülgatör oranı ağırlıkça %30, S/DVB oranı ağırlıkça 90/10 ve iç faz oranı toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %50'si olan poliMIPE örneğini (M5) hazırlamak için kalıp olarak kullanılan MIPE bileşimi referans alınarak sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça %1–2–3 oranlarında nanokil katılarak hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile poliMIPE nanokompozitleri (M6, M7, M8) sentezlendi. Bu nanokompozitlerin morfolojik yapıları SEM ile incelenerek nanokil katılmadan hazırlanan poliMIPE (M5) örneği ile karşılaştırıldı. Şekil 7.14'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen poliMIPE'lerin beklenen klasik poliHIPE morfolojisini göstermediği belirlendi ve S ve DVB esaslı MIPE'lerin kalıplanması ile elde edilen poliMIPE'lerde iç faz oranının azalması ile gözeneklilik derecesinin önemli ölçüde azaldığı saptandı. PoliMIPE'lerin yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacimleri BET ile araştırıldı ve sonuçlar Tablo 7.8'de verildi. Tablo 7.8'de verilen sonuçlar

incelendiğinde nanokil oranının artmasının morfolojik özellikler üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı saptandı.



**Şekil 7.14:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %50 iç faz, sürekli faz bileşimine göre ağırlıkça (a) %0, (b) %1, (c) %2 ve (d) %3 oranında nanokil içeren MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen S-ko-DVB poliMIPE'lerin SEM görüntüsü.

**Tablo 7.7:** S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yoğunlukları

Örnek kodu	Nominal porozite	Nanokil miktarı (monomer bileşimine göre ağırlıkça %)	Yüzey alanı ( $m^2 g^{-1}$ )	Gözenek boyutu ( $\text{Å}$ )	Gözenek hacmi ( $cc g^{-1}$ )	Yoğunluk ( $g mL^{-1}$ )
H9	80	-	21.84	22.49	$1.45 \times 10^{-1}$	0.12
H10	80	1	13.05	19.95	$4.02 \times 10^{-1}$	0.14
H11	80	2	13.69	12.66	$2.95 \times 10^{-1}$	0.27
H12	80	3	8.118	19.96	$5.47 \times 10^{-1}$	0.13
M5	50	-	19.74	15.61	$5.63 \times 10^{-1}$	0.27
M6	50	1	23.04	12.67	$7.63 \times 10^{-1}$	0.64
M7	50	2	18.21	11.95	$5.60 \times 10^{-1}$	0.20
M8	50	3	12.27	15.63	$3.50 \times 10^{-1}$	0.36



#### **7.4.2. Mekanik özellikler**

S-ko-DVB poliHIPE'leri son derece zayıf mekanik özellikli polimerlerdir (Moghbeli, 2011). Bu polimerlerin mekanik özellikleri iyileştirilmeden mekanik mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilmesi mümkün değildir. Mekanik özellikler Bölüm 4.3'de de anlatıldığı gibi üç yaklaşımla iyileştirilebilir. Ayrıca MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliMIPE'ler de nominal porozitenin ve açık hücresel yapının temelini oluşturan gözenek geçitlerinin azalmasına bağlı olarak poliHIPE'lere göre çok daha yüksek mekanik dayanım gösterirler.

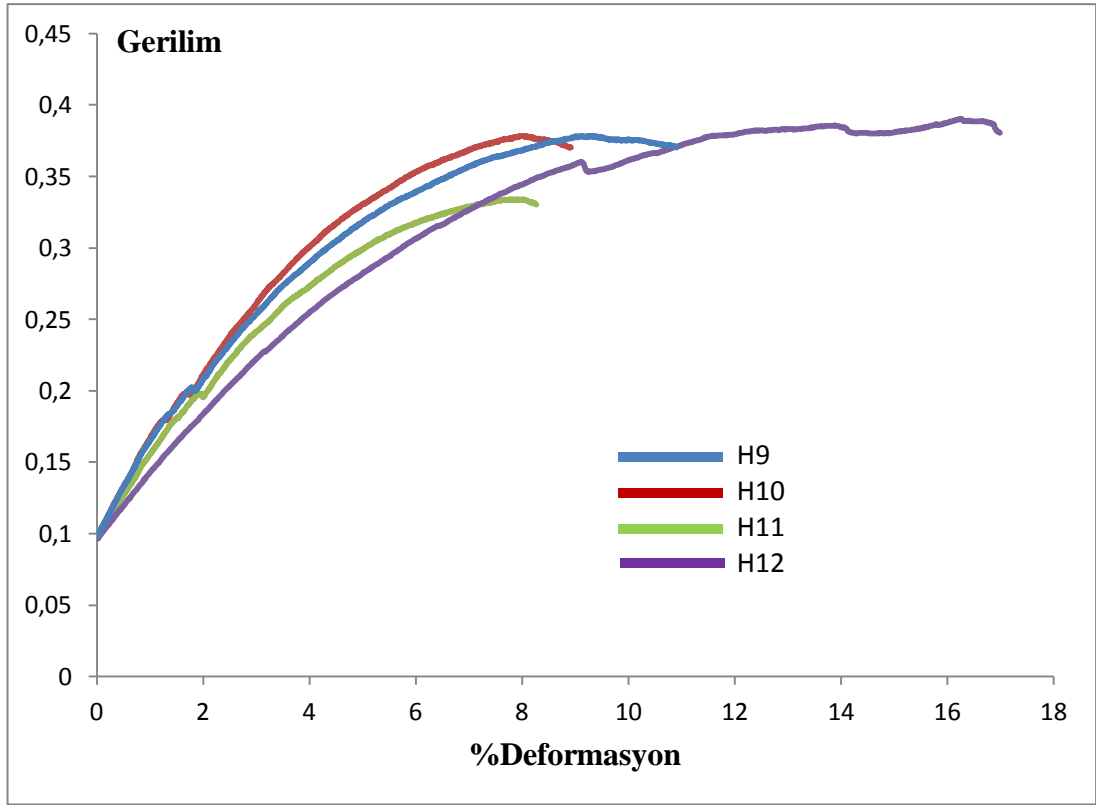
#### **Nanokil oranının mekanik özellikler üzerine etkisi**

S-ko-DVB poliHIPE'leri kırılğan ve tebeşirimsi özellik gösterirler (Moghbeli, 2011). Sürekli fazın yapısıyla uyumlu nanokil katkısının polimerlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sağladığı teorik olarak bilinmektedir (Hussain, 2005). Buradan yola çıkarak S-ko-DVB poliHIPE'lerinin sentezinde kalıp olarak kullanılan emülsiyonların sürekli fazına toplam monomer bileşimine göre ağırlıkça %1–3–5 oranlarında nanokil (ağırlıkça %25–30 metil dihidroksietil hidrojene amonyum tuzu ile yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit) katılarak hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri nanokil oranına bağlı olarak araştırıldı. Bu amaçla hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE ve poliMIPE'lerin mekanik özelliklerinin nanokil miktarına bağlı olarak değişimi basma modüllerinin ölçülmesi ile incelendi. Elde edilen bulgular Tablo 7.8'de sunuldu. Tablo 7.8'de sunulan bulgular incelendiğinde toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %80'i oranında iç faz kullanılarak hazırlanan S-ko-DVB poliHIPE'lerin mekanik mukavemetlerinin, aynı sürekli faz bileşimine sahip fakat toplam emülsiyon bileşiminin ağırlıkça %50'si oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE'lerin mekanik mukavemetlerine göre oldukça düşük olduğu saptandı. Tablo 7.8'de sunulan verilerden toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %50 oranında iç faz içeren poliMIPE'lerde basma modülünün nanokil oranının artması ile nanokil içermeyen poliMIPE örneğine göre yaklaşık 5 katı ve nanokil içermeyen poliHIPE örneğine göre yaklaşık 8 katı kadar bir artış gösterdiği saptandı. Nanokil katkısının HIPE'lerin kalıplanması ile hazırlanan poliHIPE'lerin mekanik mukavemetini beklenen oranda arttırmamasına rağmen MIPE'lerin kalıplanması ile hazırlanan poliMIPE'lerde beklenenin üzerinde bir artış göstermesi nanokilin yapısı ile açıklanabilir. Nanokilin kendisi, yani montmorillonit oldukça hidrofilik yapıdadır,

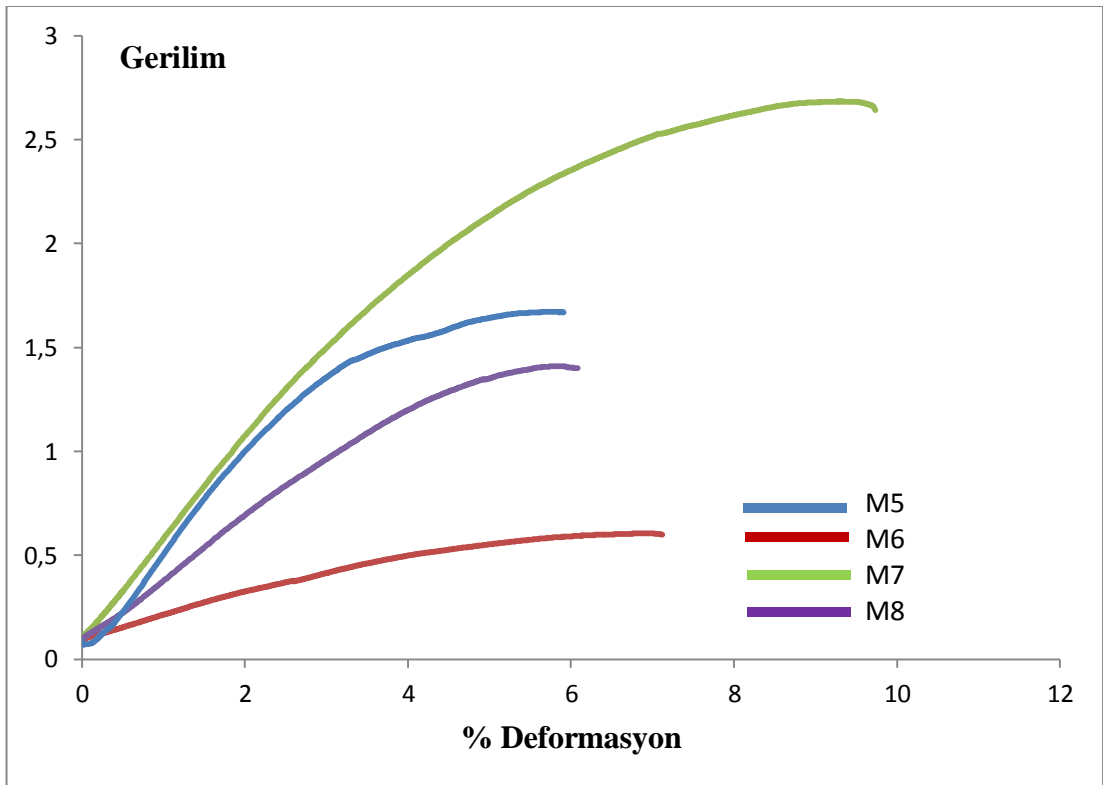
ancak nanokilin yüzeyini modifiye etmek amacı ile kullanılan organik gruplar hem hidrofilik metil dihidroksietil grupları hem de hidrofobik hidrojene amonyum tuzu (tallow) içerir. Nanokilin hidrofobik grupları sürekli faz ile uyumlaştırıcı görevi görürken hidrofilik kısım su fazına yönelir. Artan su miktarı ile birlikte nanokilin su fazında aglomerasyonuna bağlı olarak gerçekleşen morfolojik bozukluklar mekanik özelliklerin beklenildiği gibi iyileşmesini engeller.

**Tablo 7.8:** S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin mekanik test sonuçları

Örnek kodu	Nominal porozite	Nanokil miktarı (ağırlıkça % )	Basma modülü (MPa)	Spesifik modül ( $\text{Nm g}^{-1}$ )	Basma Dayanımı (MPa)
H9	80	-	7.36	3.15	0.378
H10	80	1	8.24	2.40	0.334
H11	80	2	8.65	3.71	0.390
H12	80	3	8.34	3.01	0.378
M5	50	-	12.00	2.21	0.606
M6	50	1	23.20	4.19	2.68
M7	50	2	31.70	6.95	1.41
M8	50	3	55.50	4.60	1.67



(a)



(b)

**Şekil 7.15:** S-ko-DVB poliHIPE (a) ve poliMIPE'lerinin (b) basma kuvveti altında deformasyonu

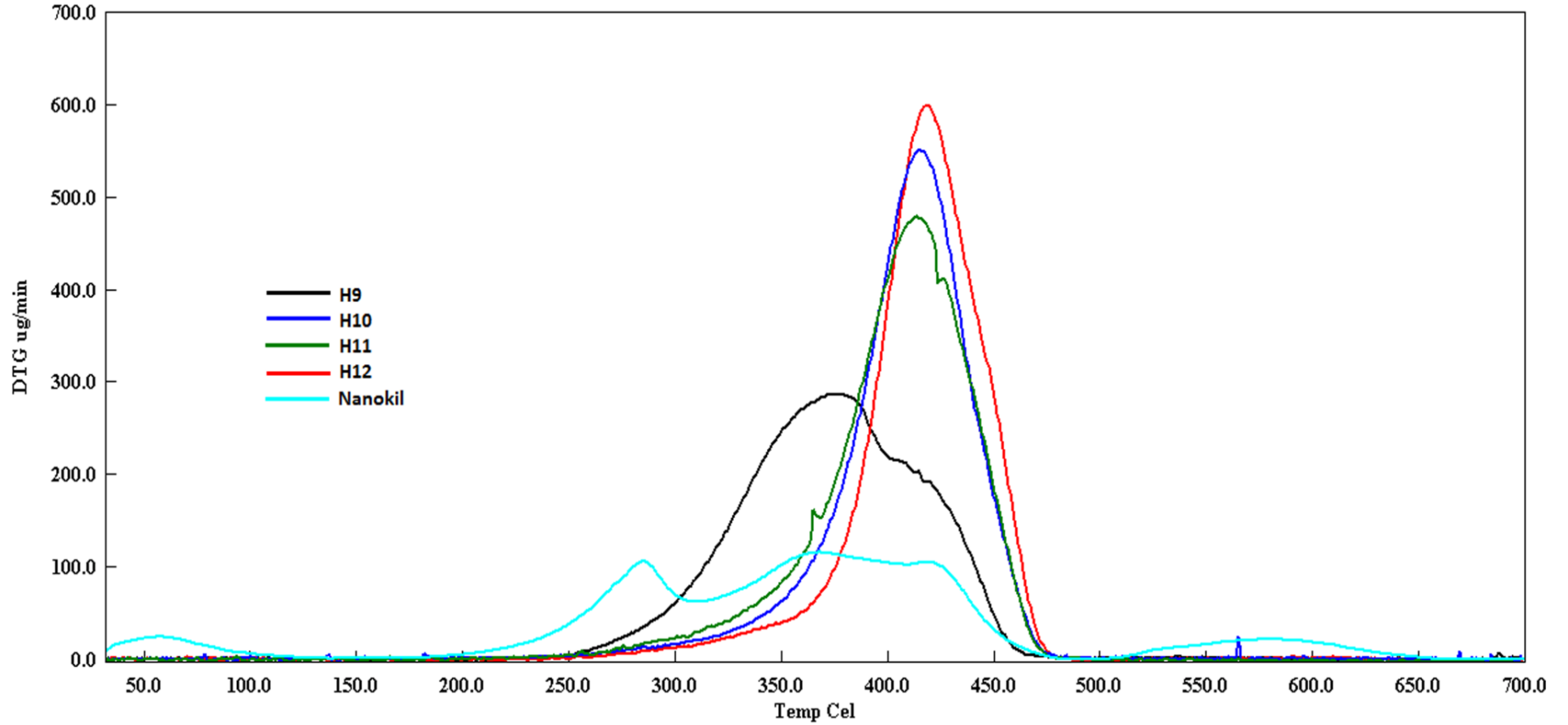
### 7.4.3. Isıl özellikler

Emülsiyon kalıplama yöntemi ile yüksek gözenekli polimerlerin hazırlanmasında nanokilin gözenekli polimer matrisini oluşturan polimer duvarları içerisinde homojen olarak dağıtılması termal özelliklerin saptanmasında bir hata kaynağı olmaması açısından son derece önemlidir. Nanokilin polimer duvarları içerisinde eşit ve homojen olarak dağıtılamaması malzemenin her bölgesinde aynı yapısal özelliği göstermemesine bağlı olarak ısıl bozunma hızı ve sıcaklığı değerlerinde nanokil oranı ile açıklanamayan düşüş ve artışlar gözlemlenebilir.

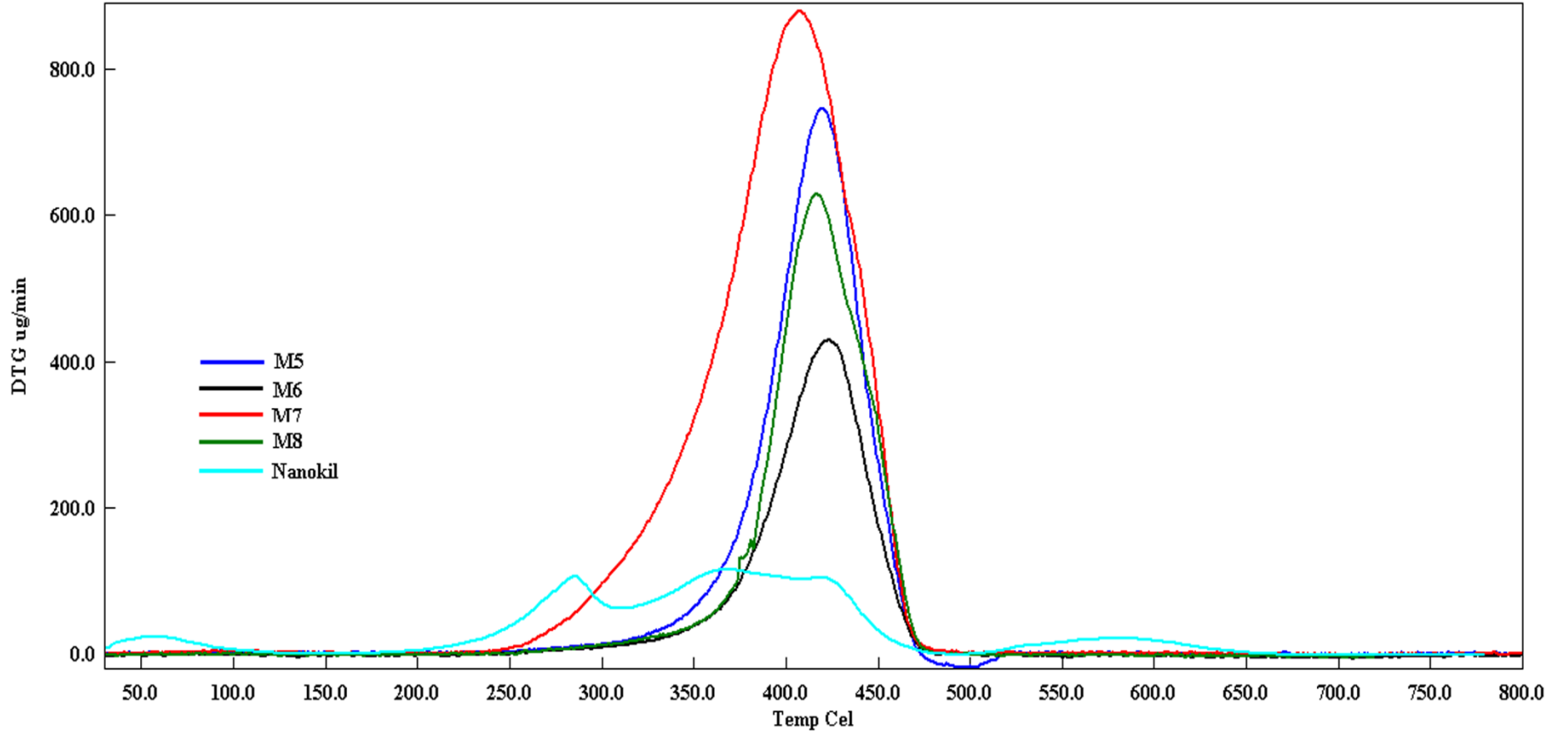
Tez çalışmasının bu aşamasında S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin ısıl özellikleri TGA ve DSC analizleri ile araştırıldı. Bu kapsamda toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan ve nanokil içermeyen poliHIPE (H9) örneği ve bu polimeri sentezlemek için kalıp olarak kullanılan HIPE'lerin sürekli fazına monomer bileşimine göre ağırlıkça %1–2–3 oranlarında nanokil eklenerek hazırlanan poliHIPE nanokompozitlerinin (H10, H11 ve H12) ısıl davranışları Şekil 7.16'da verildi. TGA termogramları incelendiğinde nanokil katılarak hazırlanan nanokompozitlerin nanokil içermeyen poliHIPE örneğine (H9) göre daha yüksek bir sıcaklıkta ısıl bozunmaya uğradığı saptandı. Ancak nanokil içeren poliHIPE nanokompozitlerinin (H10, H11, H12) nanokil içermeyen poliHIPE örneğine (H9) göre daha yüksek sıcaklıkta bozunmasına rağmen bozunma hızlarının daha yüksek olduğu belirlendi. Fakat nanokil oranı ile bozunma hızı arasında doğrusal bir ilişki kurulamadı. Bu durum artan nanokil miktarı ile birlikte nanokilin yapı içerisinde homojen olarak dağıtılmasının zorlaşmasına bağlı olarak ortaya çıkan agregatların yapıda heterojen olarak dağılması ve sonuç olarak elde edilen nanokompozitlerin her bölgede aynı özelliği göstermemesi ile açıklanabilir.

Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %50 oranında iç faz kullanılarak hazırlanan poliMIPE (M5) örneğinin ve bu örneği sentezlemek için kalıp olarak kullanılan MIPE'nin sürekli fazına monomer bileşiminin ağırlıkça %1–2–3'ü oranlarında nanokil eklenerek hazırlanan poliMIPE nanokompozitlerinin (M6, M7 ve M8) ısıl davranışlarını belirlemek için yapılan TGA analizlerinin sonuçları Şekil 7.17'deki TGA termogramları ile sunuldu. Şekil 7.17'den nanokil içermeyen poliMIPE örneği (M5) ile nanokil içeren poliMIPE nanokompozitlerinin ısıl bozunma sıcaklıklarının çok yakın olduğu, nanokil katkısının malzemenin bozunma sıcaklığında belirgin bir değişime yol açmadığı görüldü. Diğer yandan

poliMIPE'lerin ısı bozunma hızlarının birbirlerinden farklı olduğu ancak bozunma hızının nanokil oranı ile orantılı olmadığı saptandı. Nanokil içermeyen poliMIPE nanokompozitinin bozunma hızının sürekli fazın monomer bileşimine göre ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında nanokil içeren poliMIPE nanokompozitlerine (M6 ve M8) göre daha yüksek, ağırlıkça %2 oranında nanokil içeren poliMIPE nanokompozitine (M7) göre daha düşük olduğu belirlendi. Nanokil miktarı ile orantılı olmayan bu artış ve azalışların nanokilin homojen olarak dağıtılamamasına bağlı olarak malzemenin her bölgesinde aynı özelliği göstermemesinden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Elde edilen poliHIPE ve poliMIPE'lerin ısı geçişleri ise DSC analizleri ile araştırıldı (Tablo 7.9). DSC analizleri sonucunda nanokil oranının artması ile birlikte Tg değerlerinin hem poliHIPE hem de poliMIPE nanokompozitlerinde arttığı, ancak MIPE kalıbının sürekli fazına ağırlıkça %3 oranında nanokil katılarak hazırlanan poliMIPE nanokompozitlerinin Tg değerlerinde ani bir düşüş meydana geldiği saptandı.



**Şekil 7.16:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %80 iç faz ve sürekli faza göre ağırlıkça; H9: %0, H10: %1, H11: %2 ve H12: %3 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile sentezlenen elde edilen S-ko-DVB poliHIPE'lerinin TGA termogramları



**Şekil 7.17:** Toplam emülsiyon bileşimine göre ağırlıkça %50 iç faz ve sürekli faza göre ağırlıkça; M5: %0, M6: %1, M7: %2 ve M8: %3 oranında nanokil kullanılarak hazırlanan MIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen S-ko-DVB poliMIPE'lerinin TGA termogramları

**Tablo 7.9:** S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin TGA ve DSC sonuçları

<b>Örnek kodu</b>	<b>Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)</b>	<b>%50 Bozunma sıcaklığı (°C)</b>	<b>% Kül miktarı</b>	<b>Tg (°C)</b>
H9	415.30	410.00	2.50	-
H10	418.50	411.00	0.40	118.90
H11	412.80	408.00	3.50	168.40
H12	418.40	410.20	5.10	120.50
M5	419.00	413.10	2.30	137.50
M6	421.30	415.40	1.20	138.50
M7	407.50	397.50	2.40	139.30
M8	416.60	416.00	2.20	132.60



## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 8.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında emülsiyon kalıplama yöntemi ile Pes-ko-DVB, GMA-ko-BDDMA, S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla öncelikli olarak istenilen özelliklere sahip poliHIPE ve poliMIPE'lerin elde edilebilmesi için kararlı HIPE ve MIPE kalıplarının hazırlanması için gerekli olan koşullar araştırıldı. Bu kapsamda öncelikle emülsiyon kalıplarının sürekli faz oranı, iç faz oranı ve emülgatör oranı gibi parametrelerinin hem kararlılık hem de morfolojik özellikler üzerindeki etkisi incelendi. Ayrıca poliHIPE ve poliMIPE'lerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için kalıp olarak kullanılan kararlı HIPE ve MIPE'lerin sürekli fazına monomer fazına göre ağırlıkça %1-5 aralığında değişen oranlarda nanokil katılarak, nanokil oranının hazırlanan poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin mekanik, morfolojik ve ısıl özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki bulgular elde edildi:

#### 8.1.1. Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin özellikleri

- i. Pes-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin hazırlanmasında kalıp olarak kullanılan emülsiyonların (HIPE ve MIPE) kararlılığı farklı emülgatör türleri kullanılarak araştırıldı. Bu amaçla TEA ile Synperonic L81 ve Synperonic L121 ticari emülgatörleri kullanıldı ve beklenen kararlılığın Synperonic L121 ile sağlandığı saptandı. Optimum emülgatör oranının saptanması amacı ile yapılan çalışmalar sonucunda sürekli fazın ağırlıkça %30'u oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan emülsiyon kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE ve poliMIPE'lerin beklenen morfolojik yapıya sahip olduğu belirlendi.
- ii. HIPE ve MIPE'lerin sürekli fazına monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-3-5 oranlarında nanokil katılarak hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri nanokil oranına bağlı olarak basma testleri ile incelendi ve beklenildiği gibi artan

nanokil oranıyla birlikte poliHIPE ve poliMIPE'lerinin mekanik mukavetlerinin de iyileştiği saptandı. Ayrıca poliMIPE nanokompozitlerinin poliHIPE nanokompozitlerine göre daha yüksek mekanik mukavemete sahip olduğu saptandı.

iii. Isıl özelliklerin belirlenmesi amacı ile yapılan TGA analizleri sonucunda nanokilin polimer duvarları içerisinde homojen bir şekilde dağıtılamamasına bağlı olarak ısıl bozunma hızı ve sıcaklığının katılan nanokil miktarı ile orantılı olarak değişmediği saptandı.

### **8.1.2. GMA-ko-BDDMA poliHIPE ve poliMIPE'lerin özellikleri**

- i. GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin hazırlanmasında kalıp olarak kullanılan emülsiyonların (HIPE'lerin) kararlılığının sağlanmasında en uygun emülgatörün Synperonic L121 olduğu saptandı. Optimum emülgatör oranının saptanması amacı ile yapılan çalışmalar sonucunda sürekli fazın ağırlıkça %30'u oranında emülgatör kullanılarak hazırlanan HIPE kalıplarının çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE'lerin en uygun morfolojide olduğu belirlendi.
- ii. GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerini hazırlamak için kalıp olarak kullanılan HIPE'lerin sürekli fazına monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-3-5 oranlarında nanokil katılarak mekanik özelliklerinin değişimi incelendi ve nanokil katkısının mekanik özelliklerde yaklaşık 2 katlık bir iyileşme sağladığı saptandı. Ayrıca nanokil katkısının morfolojiyi belirgin şekilde değiştirdiği görüldü. Nanokil katılmadan morfolojide hem makro hem de mikro gözeneklerin bulunduğu, artan nanokil oranı ile birlikte gözeneklerin oldukça homojen olduğu saptandı.
- iii. Isıl özelliklerin belirlenmesi amacı ile yapılan TGA analizleri sonucunda nanokilin polimer duvarları içerisinde homojen olarak dağıtılamamasına bağlı olarak ısıl bozunma hızı ve sıcaklığı değerlerinde nanokil miktarı ile orantılı olmayan artış ve azalışların olduğu belirlendi. Ayrıca nanokilin poliHIPE'lerin ısıl kararlılığını olumsuz olarak etkilediği; nanokil içermeyen poliHIPE'lerin daha yüksek sıcaklıkta ısıl bozunmaya uğrarken nanokil içeren poliHIPE'lerin beklenilenin aksine daha düşük sıcaklıkta bozunduğu belirlendi. Bunun yanı sıra sentezlenen GMA-ko-BDDMA poliHIPE'lerinin  $T_g$  değerlerinin belirlenmesi amacı ile yapılan DSC analizleri sonucunda, GMA-ko-BDDMA nanokompozitlerinde nanokil katkısının  $T_g$  değerlerini 4–16°C kadar düşürdüğü saptandı.

### 8.1.3. S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerin özellikleri

- i. S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin hazırlanmasında kalıp olarak kullanılan kararlı HIPE ve MIPE'lerin hazırlanması için emülgatör olarak ağırlıkça %30 oranında Span 80 kullanıldı ve sürekli fazın ağırlıkça %30'u optimum emülgatör oranı olarak belirlendi.
- ii. HIPE ve MIPE kalıplarının sürekli fazına monomer bileşimine göre ağırlıkça %1-2-3 oranlarında nanokil katılarak hazırlanan S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin beklenildiği gibi nanokil içermeyen poliHIPE ve poliMIPE'lere göre daha yüksek olduğu saptandı. Bununla birlikte nanokil katkısının poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini belirgin olarak değiştirmedeği, ancak poliMIPE'lerin basma modül değerlerinde yaklaşık 5 katlık bir artışa yol açtığı saptandı.
- iii. S-ko-DVB poliHIPE ve poliMIPE'lerinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan TGA analizleri sonucunda poliHIPE ve poliMIPE'lerin ısıl bozunma hızı ve sıcaklığı değerlerinin, katılan nanokilin polimer duvarları içinde homojen olarak dağıtılamamasından dolayı nanokil miktarı ile orantılı olarak değişmediği saptandı. Elde edilen poliHIPE ve poliMIPE'lerin ısıl geçiş sıcaklıkları DSC analizleri ile araştırıldı. DSC analizleri sonucunda nanokil oranının artması ile birlikte  $T_g$  değerlerinin hem poliHIPE'lerde hem de poliMIPE'lerde arttığı ancak, %3 oranında nanokil katılarak hazırlanan poliMIPE nanokompozitinin  $T_g$  değerinin belirgin olarak düştüğü saptandı.



## KAYNAKLAR

**Allcock, H.R. ve Lampe, F.W.**,1990: Contemporary Polymer Chemistry, PrenticeHall, Englewood Cliffs, New Jersey.

**Bancroft, W.D.**, 1913: J. Phys. Chem., 17: 514

**Barbetta, A., Dentini, M., Leandri, L., Ferrais, G., Coletta, A.**, 2009: Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate–divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach, Reactive and Functional Polymers, 69: 724-736.

**Barby, D. ve Haq, Z.**,1985: Low Density Porous Cross-linked Polymeric Materials and Their Preparation and Use as Carriers for Included Liquids, U.S. Patent 4,522,953.

**Bartl, H., Bonin**, 1963, W., Makromol. Chem. 66, 151.

**Baysal, B., Polimer Kimyası**, 1994: ODTÜ Yayınları, 2. Baskı, Ankara

**Baykut, S., Biran,M.**, 1986: Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

**Becher, P.**, 1966: Emulsions: Theory and Practice, Reinhold Publishing Corporation, NewYork.

**Beşergil, B.**, 2003: Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi

**Billmeyer, F. W.**, 1962: Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers, New York

**Binks, B.P.**, 1998, Modern Aspects of Emulsion Science, RSC, Cambridge.

**Bismarck A., Menner, A., Haibach, K., Powell, R.**, 2006: Tough reinforced open porous polymer foams via concentrated emulsion templating, Polymer 47, 7628-7635.

**Bismarck, A., Menner, A., Salgueiro, M., Shaffer, M. S. P.**, 2008: Nanocomposite Foams Obtained by Polymerization of High Internal Phase Emulsions, Journal of Polymer Science, 46: 5708-5714

**Bismarck, A., Menner, A., Wu, R.**, 2010: Tough Interconnected Polymerized Medium and High Internal Phase Emulsions Reinforced by Silica Particles, Journal of Polymer Science, 48:1979-1989

**Blumstein, A.**, 1961: Bull. Soc. Chim. France, 889-905.

**Cameron, N.R., Sherrington, D.C., Ando, I. ve Kurosu, H.**, 1996: Chemical Modification of Monolithic Poly(styrene/divinylbenzene) PolyHIPEMaterials, J. Mat.Chem., 6 : 719-726.

- Cameron, N.R. ve Sherrington, D.C.**, 1996: High Internal Phase Emulsions (HIPEs)-Structure, Properties and Use in Polymer Preparation, *Adv. Polym. Sci.*, 126:163-214.
- Cameron, N.R., Barbetta, A.**, 2000: The Influence Of Porogen Type On The Porosity, Surface Area And Morphology Of Poly(Divinylbenzene) PolyHIPE Foams, *J. Materials Chem.*, 10:2466-2471.
- Cameron, N.R.**, 2005: Emulsion Templating as a Route to Well-defined Porous Polymers, *Polymer*, 46:1439-1449.
- Carter L., Hendricks J.G., Bolley D.S.**, 1950: US 2,531,396 (assigned to National Lead Co).
- Chivrac, F., Kadlecova, Z., Pollet, Eric, Averous, L.**, 2006: Aromatic copolyester based nano-biocomposites: Elaboration, structural characterization and properties, *J Polym Environ* 33:9
- Cooper, A.I., Butler, R., Hopkinson, I.**, 2003: Synthesis of Porous Emulsion-Templated Polymers Using High Internal Phase CO<sub>2</sub>-in-Water Emulsions, *Jacs Article*, 125:47.
- Deleuze, Moine, H. L., Maillard, B.**, 2003: *Tetrahedron Lett.* 44, 7813.
- Desfoges, A., Arpontet, M., Deleuze, H. ve Mondain-Monval, O.**, 2002: Synthesis and Functionalisation of PolyHIPE® Beads , *React. Funct. Polym.*, 53:183-192.
- Edwards CJC, Gregory DP, Sharples M.**, 1987: *Eur Pat Appl* 239360.
- Fujiwara, S., Sakamoto, T.**, 1976: Japanese Patent no: JPA51-10998.
- Ford, R.E. ve Furmidge, C.G.L.**, 1966: Studies at Phase Interfaces, II. The Stabilization of Water-in-Oil Emulsions Using Oil-Soluble Emulsifiers, *J. Coll. Interf. Sci.*, 22:331-341.
- Gopakumar, T.G., Lee, J. A., Kontopoulou, M ve Parent, J. S.**, 2002: Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, 43, 5483-5491.
- Grim, R.E.**, 1969: *Clay minerology*, 2nd ed., McGrawHill, New York.
- Hainey, P., Huxham, I.M., Rowatt, B. ve Sherrington, D.C.**, 1990: Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers, *Macromol.* 24: 117-121.
- Horie, K., Mita, I. ve Kambe, H.** 1968: Water-containing Resin Based on Unsaturated Polyester”, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12:13-21.
- Hussain, F.**, 2005: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview, 40:17.
- Karakaplan, M.**, 2008: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Kiessling, J. ve Kronberg, B.**, 1990: On the Formation and Stability of Concentrated Waterin- Oil Emulsions, *Aphron, Coll. Surf.*, 50:131-140.
- Köroğlu, F.N.** 2004: Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Krajnc, P., Leber, N., Stefanec, D., Kontrec, S., Podgornik, A.,** 2005: Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media, *Journal of Chromatography A*,1065: 69-73.
- Kranjc, P., Leber, N., Brown, J. F. and Cameron, N. R.,** 2006: *React. Funct. Polym.* 6, 81.
- Krajnc P., Pulko I.,** 2008: Open cellular reactive porous membranes from high internal phase emulsions, *Chem. Commun.*, 4481–4483.
- Krajnc, P., Kovacic, S., Jerabek, K., Slugovc, C.,** 2012: Ring opening metathesis polymerisation of emulsion templated dicyclopentadiene giving open porous materials with excellent mechanical properties, *Journal of Polymer Royal Society of Chemistry*, 3:325-328
- Kunieda, H., Solans, C., Schida, N. ve Parra, J.L.,** 1987: The Formation of Gel-emulsions in a Water/Nonionic Surfactant/Oil System, *Coll. Surf.*, 24:225-237.
- Kunieda, H., Yano, N. ve Solans, C.,** 1989: The Stability of Gel-emulsions in a Water/Nonionic Surfactant/Oil System, *Coll. Surf.*, 36:313-322.
- Kunieda, H., Evans, D.F., Solans, C. ve Yoshida, M.,** 1990: The Structure of Gel-emulsions in A Water/ Nonionic Surfactant/Oil System, *Coll. Surf.*, 47:35-43.
- Lissant, K.J. ve Mahyan, K.G.,** 1973: A Study of Medium and High Internal Phase Ratio Water/Polymer Emulsions ”, *J. Coll. Intref. Sci.*, 42:201-208.
- Lissant, K.J.,**1974: *Emulsions and Emulsion Technology*, Marcel Dekker, Inc., NewYork.
- Livshin, S., ve Silverstein M.S.,** 2008: Cross-linker flexibility in porous crystalline polymers synthesized from long side-chain monomers through emulsion templating ”, *Soft Matter*, 4:1630-1638
- Menner, A., Salgueiro,M., Shaffer, S.P., Bismarck, A.,** 2008: Nanocomposite Foams Obtained by Polymerization of High Internal Phase Emulsions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46.
- Mert, E.H,** 2010: Poliester Esaslı, Çapraz Bağlı, Gözenekli Yapı İçeren Polihipe Malzemelerin Sentezi, Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mert E.H et al.,** 2012: Preparation and Characterization of Polyester-Glycidyl Methacrylate PolyHIPE Monoliths to Use in Heavy Metal Removal”, *Designed Monomers and Polymers*, 15:113-126
- Mert, E.H., Yıldırım, H., Üzümcü, A.T., Kavas, H.,** 2013: Synthesis and characterization of magnetic polyHIPEs with humic acid surface modified magnetic iron oxide nanoparticles, *Reactive and Functional Polymers*, 73: 175-181.
- Milton J. R.,** 2004: *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, NewYork.
- Moghbeli, M.R., Shahabi, M.,** 2011: Morphology and Mechanical Properties of an Elastomeric PolyHIPE Nanocomposite Foam Prepared via an Emulsion Template, *Iranian Polymer Journal*, 20(5): 343-355.
- Nahin, P.G. and Backlund, P.S.,** 1963: Organoclay Polyolefin Compositions, US Patent 3084117, Union Oil Co.

- Normatov, J. ve Silverstein, M.S.**, 2007, Porous Interpenetrating Network Hybrids Synthesized Within High Internal Phase Emulsions, *Polymer*, 48:6648-6655.
- Pişkin, E.**, 1987: Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitabevi Yayın Sanayi ve Tic., 108-113.
- Pons, R., Ravey, J.C., Sauvage, Stèbè, M.J., Erra, P. ve Soalns, C.**, 1993: Structural Studies on Gel Emulsions, *Coll. Surf.*, 76:171-177.
- Ray, S.S., Okamoto, M.**, 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28 1539-1641.
- Rosen, M. J.**, 2004: Surfactants and Interfacial Phenomena, Chapter 1, Characteristic Features of Surfactants, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication, New Jersey.
- Saçak, M.**, 2002: Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Fersa Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Sti., 483s. Ankara.
- Saçak, M.**, 2008: Polimer Kimyası, Dördüncü baskı, Gazi Kitabevi, 525s., Ankara.
- Sarıkaya, Y.** 2004: Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara
- Saunders, K. J.**, 1973: Organic Polymer Chemistry, Chapman and Hall, London
- Silverstein, M. S., Normatov, J.**, 2007: Porous interpenetrating network hybrids synthesized within high internal phase emulsions, *Polymer* 48:6648-6655
- Şenvar, C.**, 1986: Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Yayını, 435/1, İstanbul.
- Tamer, Y.B.**, 2008: Doymamış Poliester Esaslı PoliHIPE Malzemelerinin Özellikleri Üzerine Reaksiyon Koşullarının Etkilerinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tharvat F. Tadros**, 2005: Applied surfactants: Principles and Applications, Wiley VCH Verlag GmbH&Co
- Thunhorst KL, Gehlsen MD, Wright RE, Nelson EW, Koecher SD, Gold D.**, 2001: *PCT Int Appl* 0121693.
- Tjong, S. C.**, 2006: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng., R*, 53, 73-197.
- Tolle, T.B. ve Anderson, D.P.**, 2002: Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 62, 1033-1041
- Wang, D.Y., Zhu, J., Yao, Q. ve Wilkie, C.A.**, 2002: A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methylmethacrylate) clay nanocomposites , *Chem. Mater.*, 14, 3837-3843
- Williams, J.M. ve 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: 656–662.



**Williams, J.M., Gray, A.J. ve Wilkerson, M.H.,** 1990: Emulsion Stability and Rigid Foams from Styrene or Divinylbenzene Water-in-Oil Emulsions, *Langmuir*, 6:437-444.

**Williams, J.M. ve Langmuir** 1991: High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions: Influence of Surfactants and Cosurfactants on Emulsion Stability and Foam Quality, 7:1370-1377.

**Zhang, S.,** 2009: Stability of high internal phase emulsions with sole cationic surfactant and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions, *Polymer* 50: 1723–1731.

**Zhao, Q. and Samulski, E.T.** 2005: A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide, *Polymer* 47, 663–671.

**Zhou, W.Q., Gu, T.Y., Su, Z.G., Ma, G.H,** 2007: Synthesis of macroporous poly(glycidyl methacrylate) microspheres by surfactant reverse micelles swelling method, *European Polymer Journal*, 43: 4413-4502.



## ÖZGEÇMİŞ

<b>Doğum Tarihi</b>	28.08.1989	
<b>Doğum Yeri</b>	Zonguldak	
<b>Lise</b>	2003-2007	Oktay Olcay Yurtbay Anadolu Lisesi
<b>Lisans</b>	2007-2011	İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
<b>Yüksek Lisans</b>	2011-2013	Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programı