



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**MODİFİYE PARTİKÜLLER KULLANILARAK PICKERING
EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE GELİŞMİŞ
ÖZELLİKLER GÖSTEREN POLİDİSİKLOPENTADİEN
ESASLI, MAKROGÖZENEKLİ KOMPOZİT MALZEMELERİN
HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali ESLEK

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine Hilal MERT
Ortak Danışman: Doç. Dr. Hatice Hande MERT**

**YALOVA
2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

MODİFİYE PARTİKÜLLER KULLANILARAK PICKERING
EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE GELİŞMİŞ ÖZELLİKLER
GÖSTEREN POLİDİSİKLOPENTADİEN ESASLI, MAKROGÖZENEKLİ
KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali ESLEK
195101019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine Hilal MERT
Ortak Danışman: Doç. Dr. Hatice Hande MERT

YALOVA
2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ali ESLEK



ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan, ne olursa olsun her türlü ihtiyacımı eksiksiz şekilde yerine getiren ve tecrübelerini bana aktararak birçok konuda bilgi sahibi olmamı sağlayan çok değerli hocam Prof. Dr. Emine Hilal MERT'e ve ortak danışmanım Doç. Dr. Hatice Hande MERT'e üzerimdeki emeklerinden ötürü sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca deneyim ve desteğini esirgemeyen ve araştırmalarımda bana yardımcı olan saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT'e ve Dr. Öğr. Üyesi Burcu KEKEVİ'ye çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince değerli bilgilerini bana aktaran ve bu süreçte bana yardımcı olan burada adını sayamadığım Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansın son döneminde tanıştığım tez çalışmalarımda bana yardımcı olan laboratuvar arkadaşım Meltem SÖZBİR'e destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, her zaman yanımda olduğunu hissettiren ailem çok değerli annem Necla ESLEK ve babam Namık Kemal ESLEK'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Malzeme Mühendisliği Programında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK Proje No:119N705) ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin (BAP Proje No:/2021/YL/0007) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Sağladığı araştırma ve burs desteğinden ötürü TÜBİTAK'a ve araştırma desteğinden ötürü BAP Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs-2022

Ali ESLEK



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	6
2. GENEL BİLGİLER	9
2.1. Emülsiyonlar	9
2.2. Emülsiyon Kararlılığı	11
2.2.1. Ostwald damlacık büyümesi	12
2.2.2. Koalesans	12
2.2.3. Flokülasyon	13
2.2.4. Kremalaşma (sedimentasyon)	13
2.2.5. Faz dönüşümü	13
2.3. Pickering Emülsiyonlar	14
2.4. Yüksek İç Faz Emülsiyonları (HIPE'ler)	15
2.4.1. HIPE'lerde geometri ve damlacık paketleme	15
2.4.2. HIPE'lerin reolojisi	16
2.4.3. HIPE hazırlama	17
2.4.4. HIPE'lerin uygulamaları	18
2.5. PoliHIPE	18
2.5.1. PoliHIPE uygulamaları	21
3. GEREÇ VE YÖNTEM	25
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.2. Yüzey Modifiye Partiküllerin Hazırlanması	25
3.2.1. Kalsit modifikasyonu	25
3.2.1.1. Kriyoskopik yöntemle kalsitin yüzey modifikasyonu	25
3.2.2. CNC modifikasyonu	26
3.2.2.1. Kriyoskopik yöntemle CNC'nin yüzey modifikasyonu	26



3.2.2.2. Kimyasal yüzey aşılama yöntemi ile CNC modifikasyonu	26
3.3. Pickering-PoliHIPE Monolitlerinin Sentezlenmesi	27
3.3.1. Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC kullanılarak Pickering- poliHIPE'lerin sentezi	27
3.3.2. PEG-m-CNC kullanılarak Pickering-poliHIPE'lerin sentezi	29
3.4. Karakterizasyon	31
3.4.1. Modifiye partiküllerin karakterizasyonu	31
3.4.2. Pickering-poliHIPE'lerin karakterizasyonu	32
3.5. İstatistiksel Analiz	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Yüzey Modifiye Partiküllerin Karakterizasyonu	35
4.1.1. Pluronic-kalsit	35
4.1.2. Pluronic-CNC	36
4.1.3. PEG-m-CNC	37
4.2. Pickering-PoliHIPE Karakterizasyonu	42
4.2.1. Pluronic-kalsit kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin karakterizasyonu	42
4.2.2. Pluronic-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin karakterizasyonu ..	65
4.2.3. PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin karakterizasyonu	73
4.3. İstatistiksel Analiz	84
4.3.1. Pluronic-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin istatistiksel analizi	85
4.3.2. Pluronic-kalsit kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin istatistiksel analizi	89
4.3.3. PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin istatistiksel analizi	93
5. SONUÇ	99
KAYNAKLAR	103
EKLER	115
ÖZGEÇMİŞ	151



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

μm	: Mikrometre
Cr(III)	: Krom(III) iyonu
Cr(IV)	: Krom(IV) iyonu
Cu(II)	: Bakır(II) iyonu
Fe ₂ O ₃	: Demir (III) Oksit
Fe ₃ O ₄	: Demir Oksit
g	: Gram
Hg(II)	: Cıva(II) iyonu
kN	: Kilo Newton
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
M _n	: Molekül Ağırlığı
M Pa	: Mega Pascal
nm	: Nanometre
Pd	: Paladyum
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SiO ₂	: Silisyumdioksit
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TiO ₂	: Titanyumdioksit

KISALTMALAR

AA	: Akrilik asit
AAm	: Akrilamid
APTMS	: (3-Aminopropil) Trimetoksisilan
BA	: Butil Akrilat
BET	: Branauer-Emmet-Teller
CMC	: Kritik Misel Konsantrasyonu
CNC	: Kristalin nanoselüloz (Crystalline Nanocellulose)
CNF	: Selüloz Nanofibril
CNT	: Karbon nanotüp (Carbon nanotube)
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
DCPD	: Disiklopentadien
DVB	: Divinilbenzen
EHA	: Etil Hekzil Akrilat
Epoksi-PEG	: Epoksi uç gruplu PEG
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
HEA	: 2-hidroksietil akrilat
HEMA	: 2-hidroksietil metakrilat
HIPE	: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)
HLB	: Hidrofil-Lipofil Dengesi (Hydrophilic Lipophilic Balance)
HT-XRD	: Yüksek Sıcaklık X-ışını Kırınım Ölçer
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

LIPE	: Düşük İç Fazlı Emülsiyon
MIPE	: Orta İç Fazlı Emülsiyon
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NiPAAm	: N-izopropil akrilamid
O/W	: Su-içinde-yağ
O/W/O	: Su-içinde-yağ-içinde-su
PEG-m-CNC	: Yüzeyine PEG aşılannmış CNC
PGMA	: Poli (glisidil metakrilat)
PIT	: Faz Dönüşüm Sıcaklığı
Pluronic L121:	Poli (etilen oksit)- <i>blok</i> -poli (propilen oksit)- <i>blok</i> -poli (etilen oksit)
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
PoliDCPD	: Polidisiklopentadien
PoliHIPE	: Poli (Yüksek İç Fazlı Emülsiyon)
RDH	: Rhomboidal dekahedron
ROMP	: Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
St	: Stiren
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TKDH	: Tetradekahedron
VBC	: Vinil Benzil Klorür
W/O	: Yağ-içinde-su
W/O/W	: Yağ-içinde-su-içinde-yağ
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınım Analizi



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılmak üzere seçilen deneysel parametreler ve faktör seviyeleri.....	29
Tablo 3.2. Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel tasarım matrisi	29
Tablo 3.3. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılmak üzere seçilen deneysel parametreler ve faktör seviyeleri	30
Tablo 3.4. PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel tasarım matrisi.....	31
Tablo 4.1. CNC ile PEG-m-CNC'nin elementel bileşimi.....	39
Tablo 4.2. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri	64
Tablo 4.3. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri	72
Tablo 4.4. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri	83



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Emülsiyonların sürekli ve dispers fazların durumuna göre sınıflandırılması.....	9
Şekil 2.2. Yüzey aktif madde yapısı.....	11
Şekil 2.3. Emülsiyonlardaki kararlılığın bozulmasına ilişkin olayların şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Bir Pickering emülsiyonunun ve klasik (yüzey aktif madde bazlı) bir emülsiyonun kararlılığının sağlanması: Pickering emülsiyonda yağ-su ara yüzeyinde adsorplanan katı parçacıklar, yüzey aktif madde moleküllerinin yerine damlacıkları stabilize eder [75,81]	14
Şekil 2.5. Rhomboidal dekahedron (RDH) ve ilgili paket [82]	16
Şekil 2.6. Tetradekahedron (TKDH) ve ilgili paket [82]	16
Şekil 2.7. PoliHIPE hazırlanmasına ilişkin basit bir şema.....	19
Şekil 2.8. PoliHIPE'lerin karakteristik açık hücreli morfolojisi [119]	21
Şekil 2.9. PoliHIPE'lerin karakteristik kapalı hücreli morfolojisi [151]	21
Şekil 4.1. (a) Kalsit, (b) Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) ve (c) Pluronic-kalsitin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	36
Şekil 4.2. (a) CNC, (b) Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) ve (c) Pluronic-CNC'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	37
Şekil 4.3. (a) CNC, (b) APTMS@CNC, (c) Epoksi-PEG ve (d) PEG-m-CNC'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	38
Şekil 4.4. (a) CNC'nin ve (b) PEG-m-CNC'nin XPS spektrumları.	39
Şekil 4.5. CNC'lerin ve PEG-m-CNC'lerin XRD difraktogramları	40
Şekil 4.6. CNC'lerin ve PEG-m-CNC'lerin karşılaştırmalı TGA termogramları.....	41
Şekil 4.7. (a) Modifiye edilmemiş CNC'lerin ve (b) PEG m-CNC'lerin SEM görüntüleri	41
Şekil 4.8. (a) Modifiye edilmemiş CNC'lerin ve (b) PEG-m-CNC'lerin TEM görüntüleri	42
Şekil 4.9. (a) 1-KP, (b) 2-KP, (c) 3-KP ve (d) 4-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri	45
Şekil 4.10. (e) 5-KP, (f) 6-KP, (g) 7-KP ve (h) 8-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri	46
Şekil 4.11. (i) 9-KP, (j) 10-KP, (k) 11-KP ve (l) 12-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri	47
Şekil 4.12. 1-KP, 2-KP, 3-KP ve 4-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	48
Şekil 4.13. 5-KP, 6-KP, 7-KP ve 8-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	48



Şekil 4.14. 9-KP, 10-KP, 11-KP ve 12-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	49
Şekil 4.15. (a) 1-CP, (b) 2-CP, (c) 3-CP ve (d) 4-CP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4.16. (e) 5-CP, (f) 6-CP, (g) 7-CP ve (h) 8-CP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.17. (i) 9-CP, (j) 10-CP, (k) 11-CP ve (l) 12-CP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.18. 1-CP, 2-CP, 3-CP ve 4-CP kodlu Pickering-poliHIPE'lerin gerilim-gerinim grafikleri.....	70
Şekil 4.19. 5-CP, 6-CP, 7-CP ve 8-CP kodlu Pickering-poliHIPE'lerin gerilim-gerinim grafikleri.....	70
Şekil 4.20. 9-CP, 10-CP, 11-CP ve 12-CP kodlu Pickering-poliHIPE'lerin gerilim-gerinim grafikleri.....	71
Şekil 4.21. (a) 1-P, (b) 2-P, (c) 3-P ve (d) 4-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.22. (e) 5-P, (f) 6-P, (g) 7-P ve (h) 8-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.23. (i) 9-P, (j) 10-P, (k) 11-P ve (l) 12-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	77
Şekil 4.24. (m) 13-P, (n) 14-P, (o) 15-P ve (p) 16-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.25. (r) 17-P, (s) 18-P, (t) 19-P ve (u) 20-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri.....	79
Şekil 4.26. 1-P, 2-P, 3-P ve 4-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	80
Şekil 4.27. 5-P, 6-P, 7-P ve 8-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	80
Şekil 4.28. 9-P, 10-P, 11-P ve 12-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	81
Şekil 4.29. 13-P, 14-P, 15-P ve 16-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	81
Şekil 4.30. 17-P, 18-P, 19-P ve 20-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.....	82



MODİFİYE PARTİKÜLLER KULLANILARAK PICKERING EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE GELİŞMİŞ ÖZELLİKLER GÖSTEREN POLİDİSİKLOPENTADIEN ESASLI, MAKROGÖZENEKLİ KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Gözenekli polimerler, gözenek morfolojilerinin sağladığı avantajlardan ötürü kataliz, çevre uygulamaları, sıvıların ve gazların depolanması, medikal uygulamalar, eczacılık uygulamaları, doku mühendisliği ve enerji depolama uygulamaları olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasının hedefi de ayırma, saflaştırma ve/veya enerji depolama alanlarında kullanılabilecek yüksek mekanik mukavemet ve kimyasal işlevsellik gösteren polidisiklopentadien (poliDCPD)-esaslı gözenekli monolitlerin hazırlanmasıdır.

Bu çalışmada, gözenekli polimerlerin hazırlanmasında gözenek morfolojinin kontrolüne olanak sağlaması ile ön plana çıkan yüksek iç fazlı emülsiyon (High Internal Phase Emulsion – HIPE) kalıplama yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımın temel prensibi HIPE'lerin gözenek oluşumu için bir şablon olarak kullanımına dayanmaktadır. HIPE'ler %74.05'in üzerinde iç faz hacim fraksiyonuna (ϕ) sahip emülsiyonlar olarak tanımlanır. Bir HIPE'nin sürekli fazının veya her iki fazının monomerik tür(ler) içermesi durumunda, HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile poliHIPE adı verilen makro gözenekli polimer monolitleri elde edilir. Kararlı HIPE'lerin hazırlanmasında yaygın olarak emülgatörler kullanılırken katı partiküllerin de bu amaç için kullanımı mümkündür. Partiküller ile stabilize edilen bu tür HIPE'ler, Pickering-HIPE'ler olarak adlandırılırken, bu emülsiyonlardan türetilen polimerler, Pickering-poliHIPE'ler olarak adlandırılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, emülsiyonları stabilize etmek ve elde edilen malzemelere işlevsellik kazandırmak için yüzeyi modifiye edilmiş kristalin nanoselüloz (CNC) ve kalsit partikülleri kullanılmıştır. Parçacık tipi ve yüzey modifikasyon yönteminin etkisini belirlemek için CNC ve kalsit parçacıkları farklı yaklaşımlar kullanılarak modifiye edilmiştir. Ardından, bu partiküller kullanılarak deneysel tasarım yaklaşımı ile DCPD-esaslı Pickering-HIPE'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan Pickering-HIPE'ler polimerize edilerek üç farklı Pickering-poliHIPE monolit serisi elde edilmiştir. Her bir poliHIPE monolit serisi için, deneysel parametreler ile ortalama kavite boyutu, gözenek geçidi boyutu, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, iskelet yoğunluğu, köpük yoğunluğu ve basma modülü gibi nihai malzeme özellikleri arasındaki ilişkiyi ifade etmek için matematiksel model denklemler türetilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pickering Emülsiyon, Makrogözenekli Polimer, Polidisiklopentadien, Nanokristalin Selüloz, Kalsit



PREPARATION OF PICKERING EMULSIONS BY USING SURFACE MODIFIED PARTICLES AND SYNTHESIS OF MACROPOROUS POLYDICYCLOPENTADIEN BASED COMPOSITES MATERIALS EXHIBITING IMPROVED PROPERTIES

ABSTRACT

Porous polymers are used in many areas such as catalysis, environmental applications, storage of liquids and gases, medical applications, pharmaceutical applications, tissue engineering and energy storage applications due to the advantages of their pore morphologies. The aim of this thesis is to prepare polydicyclopentadiene (polyDCPD)-based porous monoliths with high mechanical strength and chemical functionality that can be used in separation, purification and/or energy storage areas.

In this study, the High Internal Phase Emulsion (HIPE) templating approach, which stands out with its ability to control pore morphology, was used in the preparation of porous polymers. The basic principle of this approach is based on the use of HIPEs as a template for pore formation. HIPEs are defined as emulsions with an internal phase volume fraction (ϕ) of more than 74.05%. When the continuous phase or both phases of a HIPE contains monomeric species, polymerization of HIPEs results in macroporous polymer monoliths called polyHIPEs. While emulsifiers are commonly used in the preparation of stable HIPEs, it is also possible to use solid particles for this purpose. Such HIPEs stabilized with particles are called Pickering-HIPEs, while polymers derived from these emulsions are called Pickering-polyHIPEs.

In this thesis, surface modified crystalline nanocellulose (CNC) and calcite particles were used to stabilize emulsions and provide functionality to the obtained materials. In order to determine the effect of particle type and surface modification method, CNC and calcite particles were modified using different approaches. Then, DCPD-based Pickering-HIPEs were prepared with an experimental design approach using these particles. Three different Pickering-polyHIPE monolith series were obtained by polymerizing the prepared Pickering-HIPEs. For each series of polyHIPE monoliths, mathematical model equations were derived to express the relationship between the experimental parameters and the final material properties such as average cavity size, interconnected pore size, specific surface area, pore volume, skeletal density, foam density, and compression modulus.

Keywords: Pickering Emulsion, Macroporous Polymer, Polydicyclopentadien, Nanocrystalline Cellulose, Calcite



1. GİRİŞ

Gözenekli polimerler geniş yüzey alanlarının sağladığı avantaj nedeniyle kataliz, çevre uygulamaları (kirleticilerin uzaklaştırılması ve saflaştırma işlemleri), sıvıların ve gazların depolanması, medikal uygulamalar, eczacılık uygulamaları, doku mühendisliği ve enerji uygulamaları olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle de gözenekli polimerlerin teknolojik önemi her geçen gün artmaktadır [1,2]. Gözenekli polimerler gözenek boyutlarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne göre (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) gözenek boyutu 2 nm'den küçük olan polimerler mikrogözenekli, 2–50 nm aralığında olan polimerik malzemeler mezogözenekli ve 50 nm'den büyük olan polimerler ise makrogözenekli polimerler olarak tanımlanmaktadır [3,4].

Gözenekli monolitlerin hazırlanması amacıyla dondurarak kurutma yöntemi, gaz köpürtme yöntemi, partikül uzaklaştırma yöntemi, fiber bağlama yöntemi, eriyik bazlı teknolojiler, faz ayrımı yöntemi ve emülsiyon kalıplama yöntemi gibi birçok teknik geliştirilmiştir. Fakat bu tekniklerin birçoğu ile oluşturulan gözeneklilik geniş hücre boyut dağılımı ile kapalı ve düzensiz bir morfoloji göstermektedir. Emülsiyon kalıplama ise bu teknikler arasında kontrol edilebilir bir morfolojiye sahip açık hücreli gözenekli polimerlerin hazırlanmasında en etkili yaklaşım olarak ön plana çıkmaktadır [5-7].

Emülsiyon kalıplama yaklaşımının orijinal uygulaması, yüksek iç fazlı emülsiyonların (High Internal Phase Emulsion, HIPEs) polimerleştirilmesi yolu ile açık hücreli morfolojiye sahip makrogözenekli polimer monolitlerinin sentezlenmesidir. Bu polimerler poliHIPE'ler (polyHIPEs) olarak adlandırılmaktadır. Bununla birlikte ilk "poliHIPE" polimeri 1982 yılında Unilever araştırmacıları Barby ve Haq tarafından patentlenmiştir [8]. Bu amaçla genellikle yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) türündeki HIPE'ler tercih edilmektedir. Ancak su-içinde yağ (oil-in-water, o/w) türündeki HIPE'ler de kullanılabilir. Aralarındaki fark w/o sistemleri ile hidrofobik, o/w sistemleri ile ise hidrofilik yapıda poliHIPE'lerin elde edilmesidir. Emülsiyon kalıplamada polimerizasyon genellikle dış (sürekli) fazda meydana gelmektedir. Monomerlerin sürekli fazda devam eden polimerizasyonunda iç faz oluşan sürekli polimer filmi ile çevrilmekte ve gözenek oluşumu için bir şablon görevi görmektedir [9-11].

Emülsiyonlar, birbiri ile karışmayan iki sıvıdan birisinin diğeri içinde damlalar halinde dağıtılmasıyla oluşturulan heterojen karışımlardır [12]. Fazlardan birisi genellikle su iken diğeri faz ise yağdır. HIPE'ler, termodinamik olarak meta-kararlı heterojen karışımlardır. Bununla birlikte, HIPE'ler % 74'ün üzerinde bir iç faz hacim fraksiyonuna sahip emülsiyonlar olarak tanımlanmaktadır. Bu değer, belirli bir hacim içinde en verimli şekilde paketlenmiş bir dizi üniform kürenin kaplayabileceği maksimum hacmi temsil etmektedir [13,14]. Bu tür yüksek iç faz içeriklerine sahip emülsiyonlara, monodispers damlacıkların polihedralara (çok yüzlülere) deforme olmasıyla veya damlacık boyutlarının polidispers dağılımının oluşması ile ulaşılabilir. Sürekli fazın düşük oranı nedeniyle, HIPE'ler yüksek derecede viskoz olma eğilimindedir ve bunlara jel emülsiyonları da denmektedir [15,16].

PoliHIPE sentezinde kullanılan w/o türündeki HIPE'lerin sürekli fazı genellikle stiren (St) veya akrilatlar gibi monomerler, divinil benzen (DVB) gibi çapraz bağlayıcı komonomerler ve emülsiyonu stabilize etmek için de düşük HLB değerlerine (hidrofil-lipofil denge değerleri) sahip yüzey aktif madde(ler) (emülgatörler) içermektedir [17,18]. O/W türündeki HIPE'lerin sürekli fazı genellikle akrilik asit (AA), akrilamid (AAm), N-izopropil akrilamid (NiPAAm), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-hidroksietil akrilat (HEA) esaslı olup emülsiyon kararlılığını sağlamak için yüksek HLB değerlerine sahip yüzey aktif madde(ler) kullanılır [19, 20]. Genellikle kararlı bir HIPE'nin elde edilebilmesi için kullanılan emülgatör miktarının sürekli faz bileşiminin hacimce %20'si ile %50'si arasında olması gerekir [10]. Emülgatörler dışında kararlılığı partiküllerle de sağlamak mümkündür. Bu kapsamda sadece su-yağ arayüzeyindeki yüzey gerilimini azaltan partiküller tek başına kullanılarak veya düşük oranda emülgatör eşliğinde kullanılarak (hacimce maksimum %10 oranında) da kararlı HIPE'ler elde edilebilir [10]. Emülsiyon kararlılığının sağlanması amacıyla geleneksel yüzey aktif emülgatörler yerine partiküllerin kullanıldığı HIPE'ler Pickering-HIPE'ler olarak adlandırılır. Pickering-HIPE'lerin kullanılmasıyla elde edilen poliHIPE'ler Pickering-poliHIPE'ler olarak adlandırılabilir [10].

HIPE'lerin veya Pickering-HIPE'lerin monomer içeren fazının polimerizasyonun ardından yüksek orandaki iç fazın uzaklaştırılmasını takiben uygulanan kurutma işlemi genellikle iki aşamalı bir morfoloji sergileyen polimerlerin eldesine olanak sağlamaktadır. PoliHIPE'ler çoğunlukla makro boyutlu hücreler (boşluklar) ile bu

hücreleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerinden (koridorlardan) oluşan açık hücresel yapı sergilerler. Ancak gözenek geçitlerinin oluşmadığı, sadece makrogözeneklerin hakim olduğu kapalı hücre morfolojisinin oluşması da mümkündür [21-23].

PoliHIPE'lerin morfolojisi oldukça gözenekli ve birbirine bağlı olmasına rağmen, yüzey alanları büyük hücre (boşluk) boyutları ve mikro-/mezo- boyutlu gözeneklerin eksikliği nedeniyle düşüktür. PoliHIPE'lerin yüzey alanı tipik olarak yaklaşık 5 m²/g iken, boşluk boyutları 5 ile 100 µm arasında değişmektedir. Yoğunlukları ise genellikle 0.1 g/cm³'ün altındadır. Pickering-poliHIPE'lerin hücre boyutları ise 300 – 400 µm civarlarındadır ve gözeneklilik oranları poliHIPE'lere kıyasla daha düşüktür. Pickering-poliHIPE'ler partikül stabilizasyonunun bir sonucu olarak makrogözenekler arasındaki bağlantılar sınırlıdır ve kapalı hücre morfolojisi sergilerler [24,25].

PoliHIPE'ler sahip olduğu fiziksel özelliklerinin yanında sentez yöntemlerinin kolay olması ve çok yüksek bir maliyet gerektirmemesinden dolayı çok geniş bir alanda kullanıma sahiptirler [26]. Bu tür malzemeler monolit, film ve küre formunda hazırlanarak [27] adsorpsiyon [28,29], iyon değişimi [30], kromatografi [31,32], kataliz uygulamaları [152], doku mühendisliği [33,34] ve kontrollü ilaç salınımı [153] gibi birçok alanda kullanılmak üzere geliştirilmiştir.

PoliHIPE'lerin yukarıda belirttiğimiz alanlarda kullanımı yalnızca gözenek morfolojisiyle ilgili değil, bunun yanında kimyasal yapıları ile ısı ve mekanik özelliklerine de bağlıdır. Örneğin HIPE hazırlanmasında kullanılan monomerlere bağlı olarak hidrofilik veya hidrofobik karakterde poliHIPE'ler elde edilebilmektedir. Gözenekli polimerleri elde etmek farklı fonksiyonallitede monomerlerin HIPE kalıpları içinde polimerizasyonu ise serbest radikalik polimerizasyon başta olmak üzere kontrollü radikal polimerizasyon mekanizmaları, basamaklı polimerizasyon ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ring opening metathesis polymerisation, ROMP) gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir [35,36].

PoliHIPE sentezinde polimerizasyon yöntemi kullanılacak monomerlere uygun olarak belirlenmektedir. Örneğin St ve DVB gibi vinilik monomerler kullanıldığında serbest radikalik polimerizasyon [37] yöntemi ile emülsiyonlar polimerleştirilmektedir. Disiklopentadien (DCPD) veya norbornen gibi monomerler kullanıldığında ise ROMP yöntemi ile emülsiyonlar polimerleştirilmektedir [38,39]. Böylece polimer ana

zincirinde doymamış vinil grupları bulunmakta ve bunun sonucu olarak post-polimerizasyon ya da yerinde tek-adımda fonksiyonlandırma yaklaşımları ile polimere işlevsellik kazandırılabilir.

Farklı uygulamalarda kullanım için polimer yapısının fonksiyonlandırmaya uygun olması oldukça önemli bir parametredir [31,40]. PoliHIPE'lerin fonksiyonlandırılmasında iki yöntem kullanılmaktadır; bunlardan birisi fonksiyonel monomerler ile kopolimerizasyon, diğer yöntem ise reaktif gruplara sahip poliHIPE yüzeyine polimer zincirlerinin aşılmasıdır [41,42]. Fakat poliHIPE'lerin fonksiyonlandırılması için reaktif kısımları oluşturan monomerlerin sayısı polar karakterlerinden dolayı sınırlıdır [43,44].

Mekanik mukavemet pek çok uygulamada aranan önemli bir özelliktir. Ancak poliHIPE'lerin yüksek oranda boşluklardan oluşan yapısı mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Mekanik dayanımı geliştirebilmek için polimer matrise esneklik ve sağlamlık kazandıracak monomerler seçilebilir, çapraz bağlanma oranı artırılabilir, sürekli faza uygun olan takviyelendiriciler ilave edilebilir veya malzemenin yoğunluğu artırılabilir [45]. Bu yöntemlerden yoğunluğun artırılması birçok uygulamanın düşük yoğunluk gerektirmesi nedeniyle tercih edilmemektedir [43]. Diğer yandan, polimer yapısının mekanik dayanımını etkileyen en önemli parametre seçilen monomerlerdir [46]. Literatürde yer alan bazı çalışmalardan bilindiği üzere DCPD monomerinin HIPE sürekli fazında ROMP ile polimerleştirilmesi yolu ile hazırlanan poliHIPE'ler, yaygın olarak kullanılan St esaslı ve akrilik esaslı poliHIPE'lere kıyasla daha yüksek mekanik mukavemete sahiptir [47].

DCPD, nafta ve gaz yağlarının etilenle birlikte buharda parçalanmasının ucuz bir yan ürünüdür. Bu da DCPD'yi ROMP için büyük ölçekte en ucuz monomerlerden birisi yapmaktadır [48]. Polidisiklopentadien (poliDCPD), mükemmel darbe dayanımı, yüksek modül ve yüksek kimyasal dirence sahip sert, çapraz bağlı bir polimerdir. Basit formülasyonlu ve kararlı bir DCPD-esaslı HIPE'nin uygun ROMP başlatıcıları varlığında polimerizasyonu yüksek mekanik dayanım ve kolay işlevselleştirme olanağına sahip oldukça gözenekli poliHIPE monolitler vermektedir [49]. ROMP ile hazırlanan poliDCPD, olefin ilavesi veya olefin metateziyle, göreceli olarak kısa sürelerde hızla çapraz bağlanmaktadır. Bu nedenle genellikle çapraz bağlayıcı komonomerlerin kullanımına gerek duyulmamaktadır [50].

Robert Grubbs tarafından icat edilen bir polimerizasyon yöntemi olan ROMP aslında olefin metatez reaksiyonunun bir varyantıdır. Reaksiyonda, stereoregüler ve monodispers polimerler ve kopolimerler üretmek için gerilmiş halkalı olefinler kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak, monomerle ilişkili herhangi bir doymamışlık, polimere dönüştürülürken korunmaktadır. Bu, ROMP'u etilen veya propilen polimerizasyonu gibi tipik olefin katılma polimerizasyonlarından ayıran önemli bir özelliktir [51]. ROMP'un sağladığı avantajlarının yanında dezavantajları da vardır. Bunların en önemlisi polimer omurgasındaki doymamışlık polimerleri ortam koşulları altında oksidatif bozunmaya duyarlı hale getirmektedir, bu da mekanik mukavemette önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Bu sorun antioksidant katarak oksitlenme sürecini yavaşlatma yolu ile çözülebilmektedir. Düşük katkılama oranlarında ticari bir antioksidant kullanılarak nispeten yüksek oksidatif stabilite sergileyen DCPD-esaslı poliHIPE'ler elde edilebilmektedir [52].

PoliHIPE'lerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla polimer yapısının partiküller ile takviye edilmesi de en çok tercih edilen yaklaşımlardan birisidir. Ancak, mekanik özellikleri geliştirmenin yanı sıra HIPE şablonlarının parçacıklar ile birleştirilmesinin, manyetizma, iletkenlik, pH ve ışığa duyarlılık dahil olmak üzere nihai poliHIPE malzemesine birçok önemli özellik kazandırabileceği de ortaya çıkmıştır. Bu kapsamda TiO_2 [53], SiO_2 [54], Fe_2O_3 [55], karbon nanotüp (carbon nanotube, CNT) [56] ve kristalin nanoselüloz (crystalline nanocellulose, CNC) [57] gibi farklı nanopartiküllerin katkılanması ile hazırlanan poliHIPE'ler literatürde yer almaktadır.

CNC, olağanüstü mekanik performansa ve biyoyumluluğa sahip kompozitler geliştirme avantajları nedeniyle bilim insanlarının ve sanayicilerin ilgisini çekmektedir [58]. CNC'ler ilk olarak Rånby tarafından 1951 yılında üretilmiştir [59]. Odun bazlı selüloz hamurundan asit hidrolizi yolu ile elde edilen CNC, genellikle 3-5 nm civarında genişliğe ve 50 ila 300 nm arasında değişen uzunluklara sahiptir. Bununla birlikte, CNC'nin boyutu ve morfolojisi tamamen kullanılan kaynağa bağlıdır. Yüksek en-boy oranına sahip olan CNC'ler nanorodlar olarak tanımlanmaktadır [60]. CNC'ler oldukça hidrofiliktir ve takviye uygulamaları için CNC'nin fonksiyonelleştirilmesi, polimer ağının özelliklerinin geliştirilmesi açısından tartışılmaz bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, emülsiyon sistemlerinde modifiye-CNC'nin kullanılması, yağ ve su fazları

arasındaki arayüzeyde ıslanabilirliği arttırmak ve fazlar arasındaki zayıf etkileşimi geliştirmek için iyi bir yaklaşımdır [58].

Polimer yapısının özelliklerini geliştirilebilmek veya yeni özellikler kazandırılabilmesi amacıyla polimer bileşimine pek çok farklı katkı ve dolgu maddesi katılarak polimer kompozit ve nanokompozitler hazırlanabilir. Çeşitli dolgu maddeleri arasında kalsit parçacıkları hem ucuz ve ekonomik oluşu hem de doğada bol bulunması sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir [61]. Kalsit gibi inorganik partiküller matristeki iyi dağılımı nedeniyle mühendislik uygulamalarında kompozitlerin mekanik özelliklerini artırmak ve maliyetini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır [62]. Aynı zamanda kalsit, büzülmeyi azaltmak, termal kararlılığı artırmak, viskoziteyi kontrol etmek ve yüzey kalitesini artırmak için de kullanılmaktadır [63]. Kalsit partikülleri, makroskopik seviyedeki şekillerinden dolayı izotropik dolgu maddeleridir. Dolayısıyla, matrisi her yönden aynı şekilde etkilemektedirler. Araştırmacılar, kalsit dolgulu kompozitlerin mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen ana nedenlerin partikül boyutu, partiküller ve matris arasındaki yapışkan bağ ve partikül yüklemesi olduğunu belirtmiştir. F_u ve arkadaşları, parçacıklar ve matris arasındaki yapışkan bağın kompozit mukavemetini ve tokluğunu etkilediğini göstermiştir [64]. Ek olarak, kompozit sertliği partikül yüklemesinden önemli ölçüde etkilenmektedir.

1.1. Tezin Amacı

Sunulan tez çalışmasında ayırma, saflaştırma ve enerji depolama başta olmak üzere pek çok farklı alanda kullanım potansiyeli olan poliHIPE nanokompozitlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, farklı özelliklere sahip modifiye CNC ve kalsit partikülleri ile kararlılığı sağlanan w/o türündeki DCPD-esaslı Pickering-HIPE'ler gözenekli polimer matris elde etmek üzere bir şablon olarak kullanılmıştır. Bu esnada, kullanılan partiküllerin türünün ve partikül modifikasyonunda kullanılan yöntemin poliHIPE monolitlerinin son ürün özellikleri üzerindeki etkisi de ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

Partikül modifikasyonunda fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden ilki kriyoskopik yöntem diğeri kimyasal yüzey aşılama yöntemidir. İlk yöntemin esası seçilen modifikasyon ajanı ile partikül yüzeyi arasında fiziksel etkileşimlerin kurulmasına dayanmaktadır. Bu yöntem tek adımlı, pahalı reaktiflere ve katalizörlerin kullanımının gerekli olmadığı ekonomik ve hızlı bir yaklaşımdır. Bu

çerçevede, CNC'nin ve kalsitin DCPD-esaslı HIPE fazları ile uyumlu hale getirilmesi için bir tür non-iyonik yüzey aktif madde olan poli(etilen glikol)-*blok*-poli(propilen glikol)-*blok*-poli(etilen glikol) triblok kopolimeri (Pluronic® L121) yüzey modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. İkinci yaklaşımda ise CNC'nin yüzeyine epoksi son gruplu poli(etilen oksit) polimeri kimyasal yüzey aşılama yöntemi ile takılmıştır. Bu yöntem ise üç farklı ara basamakta gerçekleştirilen ve nispeten pahalı kimyasalların kullanımını gerektiren bir yaklaşımdır. Ancak, partikül yüzeyi ile modifikasyon ajanı arasında kuvvetli kimyasal bağların oluşumu ile sonuçlandığından avantaj sağlamaktadır.

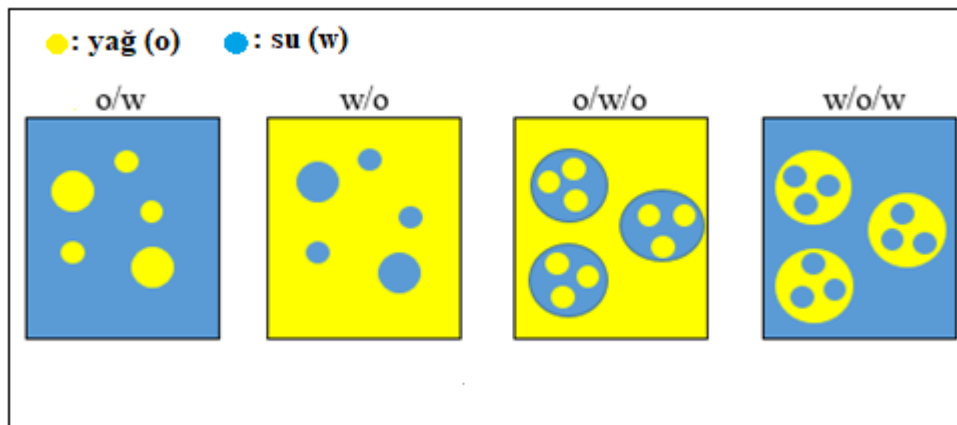
Bu tez çalışmasının diğer bir amacı ise DCPD-esaslı HIPE'lerin hazırlanmasında seçilen ve uygulanan deneysel parametrelerin elde edilen poliHIPE monolitlerinin son ürünün özellikleri üzerindeki etkisinin matematiksel olarak modellenmesidir. Bu sayede, farklı uygulama alanları için poliDCPD-esaslı poliHIPE monolitlerinin hazırlanmasına yönelik hızlı ve ekonomik bir metodoloji geliştirilmesi hedeflenmiştir. Belirlenen bu hedef doğrultusunda tüm çalışmalar deneysel tasarım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, deneysel tasarım matrisine dayalı olarak sentezlenen malzemelerin morfolojik ve fiziksel özellikleri karakterize edilerek karakterizasyon sonuçlarının istatistiksel analizi ile deneysel parametreler ve son ürün özellikleri arasındaki ilişkiler matematiksel olarak modellenmiştir. Sonuç olarak, sunulan tez çalışması ile farklı işlevsellikte, farklı morfolojik ve mekanik özelliklere sahip poliHIPE nanokompozitlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda üç farklı poliHIPE nanokompozit serisinin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin matematiksel olarak modellenmesi başarı ile tamamlamıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Emülsiyonlar

Emülsiyonlar, birbiri ile karışmayan iki sıvıdan birinin diğeri içinde herhangi bir oranda genellikle emülgatör olarak adlandırılan bir yüzey aktif madde varlığında damlalar halinde dağıtılması ile oluşan sistemlerdir [65,66]. Bu sistemlerde dağılan faz dispers veya iç faz olarak adlandırılırken damlacıkların içinde dağıldığı faz sürekli veya dış faz olarak adlandırılmaktadır. Emülsiyonlar çoğunlukla bu fazların durumuna göre sınıflandırılmaktadır. Buna bağlı olarak emülsiyonlar klasik emülsiyonlar ve ters emülsiyonlar olarak gruplandırılmaktadır. Klasik emülsiyonlar yağ damlacıklarının su fazında dağıtılmasıyla oluşturulmaktadır ve bu tür emülsiyonlar su-içinde-yag (oil-in-water, o/w) emülsiyonları olarak adlandırılmaktadır. Ters emülsiyonlar ise su damlacıklarının yağ fazında dağıtılmasıyla elde edilmektedir ve yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) emülsiyonları olarak adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.1). Bu emülsiyonların haricinde bir ön emülsiyonun ikinci bir sürekli faz içinde dağıtılması ile oluşturulduğu çoklu emülsiyon sistemleri de vardır. Bu tür emülsiyonlar ise su-içinde-yag-içinde-su (oil-in-water-in-oil, o/w/o) veya yağ-içinde-su-içinde-yag (water-in-oil-in-water, w/o/w) türünde hazırlanabilmektedir. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere o/w/o türündeki emülsiyon sistemlerinde küçük yağ damlacıklarını içeren su damlacıkları bir yağ fazında, w/o/w türündeki emülsiyon sistemlerinde ise su damlacıklarını içeren yağ damlacıkları bir su fazı içinde dağıtılmıştır [65,66].



Şekil 2.1. Emülsiyonların sürekli ve dispers fazların durumuna göre sınıflandırılması

Emülsiyonları iç ve dış faz türlerine göre sınıflandırmanın yanı sıra iç faz hacim oranına göre sınıflandırmak da mümkündür. Buna göre, düşük iç fazlı emülsiyon (low internal phase emulsion, LIPE), orta iç fazlı emülsiyon (medium internal phase emulsion, MIPE) ve yüksek iç fazlı emülsiyon (high internal phase emulsion, HIPE) olmak üzere üç farklı emülsiyon türü tanımlanabilmektedir. İç faz hacim oranının toplam emülsiyon hacmine göre %34'ten daha az olduğu emülsiyon sistemleri LIPE, iç faz hacim oranının %34 ile %74 arasında olduğu emülsiyon sistemleri MIPE, iç faz hacim oranının toplam emülsiyon hacmine göre %74'ten daha fazla olduğu emülsiyon sistemleri ise HIPE olarak adlandırılmaktadır [67]. LIPE, MIPE ve HIPE'ler hem w/o türünde hem de o/w türünde hazırlanabilmektedir. Ayrıca bu tür emülsiyonların da ikinci bir sürekli fazda dağıtılmasıyla çoklu emülsiyon türleri elde edilebilmektedir.

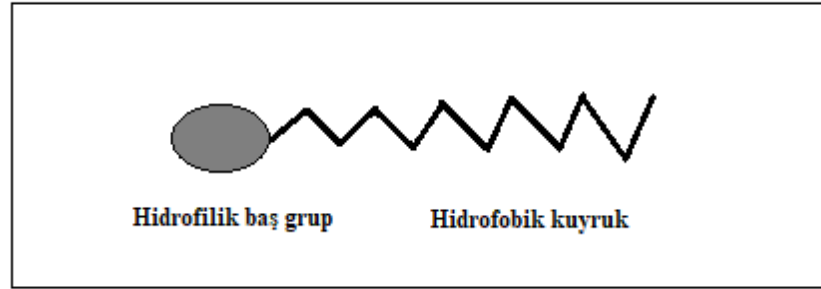
Genel olarak emülgatörler kullanılarak hazırlanan w/o ve o/w türündeki geleneksel emülsiyon sistemlerinin dışında koloidal parçacıklar kullanılarak hazırlanan emülgatörsüz emülsiyon sistemleri de vardır. Emülgatörler kullanılmadan katı partiküllerle kararlılığı sağlanan bu emülsiyonlar ise Pickering emülsiyonlar olarak adlandırılmaktadır. Pickering emülsiyonlar da geleneksel emülsiyonlar gibi hem w/o türünde hem de o/w türünde hazırlanabilmektedir [68,69]. Pickering emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan katı partiküller yağ-su arayüzeyinde güçlü bir şekilde adsorplandıklarından ötürü kararlı emülsiyon oluşumunu sağlamaktadır.

Kararlı emülsiyonların elde edilmesi amacıyla kullanılan geleneksel emülgatörler genellikle uzun zincirli yüzey aktif maddelerdir. Bunların dışında amfifilik polimerler, lipitler ve proteinler gibi yağ-su arayüzeyinde kolaylıkla adsorplanabilen ve yüzey gerilimini azaltan aktif molleküller de kararlı emülsiyonların elde edilmesi amacıyla emülgatör veya koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır.

Şekil 2.2'de görüldüğü üzere yüzey aktif maddeler hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşmaktadır [72]. Bir yüzey aktif madde suda çözündüğünde hidrofilik kısım su ile kuvvetli bir şekilde etkileşirken hidrofobik kısım suyun dışına doğru itilir. Yağ ve sudan oluşan bir emülsiyon sistemine suda çözünebilen bir yüzey aktif madde ilave edildiğinde hidrofilik kısım suya ve hidrofobik kısım yağa doğru yönelerek yağ-su arayüzeyinde adsorplanır. Bu durum sıvıların yüzey ve arayüzey özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirerek yüzey enerjisini ve yüzey gerilimini büyük ölçüde azaltır [70]. Çözünen yüzey aktif maddenin konsantrasyonu kritik misel

konsantrasyonu (critical micell concentration, CMC) [71] olarak adlandırılan kritik değerin altında olduğunda kararlı emülsiyonlar oluşmazken, bu değerin üstünde çözünen moleküller kümelenir ve misel olarak adlandırılan yapıları meydana getirirler. CMC emülsiyon sistemlerinde kullanılan emülgatörün etkinliğini gösteren önemli bir kavramdır. Eğer hazırlanan bir emülsiyon sisteminde CMC düşükse emülsiyonun kararlılığı düşük oranda yüzey aktif madde kullanılarak sağlanabilir, fakat CMC yüksek ise daha yüksek oranda yüzey aktif madde kullanılarak kararlı emülsiyonlar elde edilebilir [70].

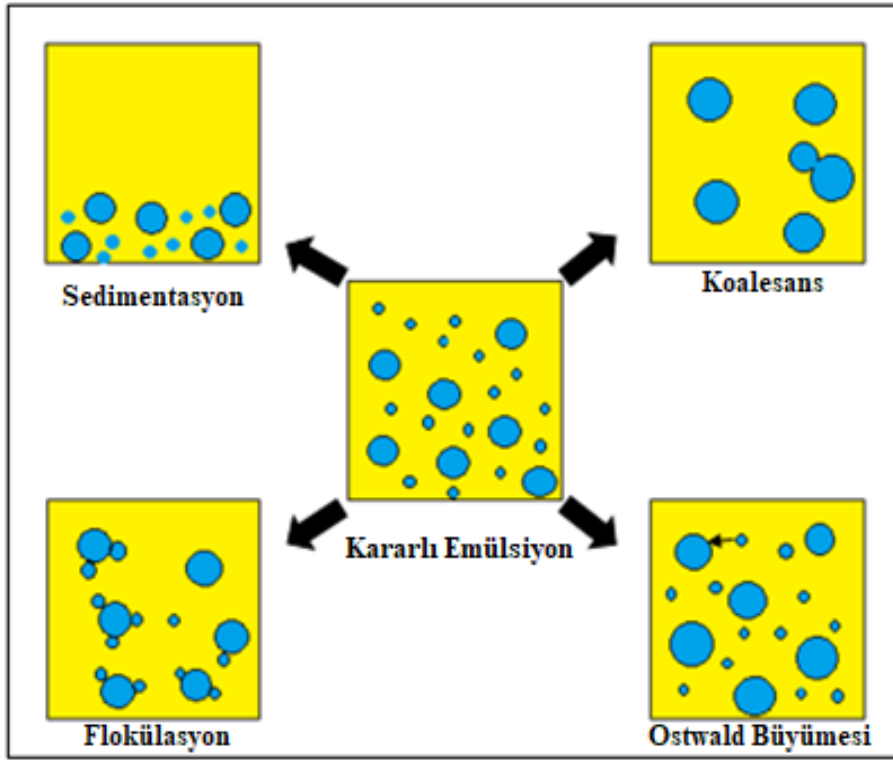
Yüzey aktif madde molekülünü meydana getiren hidrofilik ve lipofilik gruplar arasında bir denge vardır. Bu denge hidrofil-lipofil dengesi (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) olarak adlandırılmaktadır. İlk olarak Griffin [72] tarafından geliştirilen bu kavram emülgatörlerin yüzey aktifliğinin kimyasal yapıları ile olan ilişkisini açıklamak amacıyla kullanılmaktadır. Bir emülgatörün hidrofilikliği arttıkça HLB değeri de artmaktadır [70].



Şekil 2.2. Yüzey aktif madde yapısı

2.2. Emülsiyon Kararlılığı

Bir emülsiyon kararsız olduğunda, emülsiyon damlacıkları, kaçınılmaz olarak damlacık boyutunu artıran iki temel proses olan Ostwald damlacık büyümesi veya koalesans süreçlerinden birisine veya her ikisine birden maruz kalabilmektedir. Bir emülsiyonda kararsızlık sürekli ve dispers fazın yapısına, faz hacim oranlarına, sürekli fazın viskozitesine, fazlar arasındaki yoğunluk farkına, damlacık boyutuna, emülgatörün çeşidine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. HIPE kararlılığının bozulmasına ilişkin olaylar Ostwald damlacık büyümesi, koalesans, flokülasyon, kremalaşma (sedimentasyon) ve faz dönüşümüdür [96,97].



Şekil 2.3. Emülsiyonlardaki kararlılığın bozulmasına ilişkin olayların şematik gösterimi

2.2.1. Ostwald damlacık büyümesi

Bu etki, sıvı fazların sınırlı çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Karışmaz olarak adlandırılan sıvılar, genellikle ihmal edilemeyen karşılıklı çözünürlüğe sahiptir. Genellikle polidispers olan emülsiyonlarda, daha küçük damlacıklar, daha büyük damlacıklara kıyasla (eğrilik etkilerinden dolayı) daha büyük bir çözünürlüğe sahip olmaktadır. Zamanla, daha küçük damlacıklar kaybolmaktadır ve molekülleri kütleye yayılmaktadır ve daha büyük damlacıklar üzerinde birirmektedir. Damlacık boyutu dağılımı daha büyük değerlere kaymaktadır [95,96]. Teorik olarak, Ostwald damlacık büyümesi bütün damlalar tek bir damla oluşturmak üzere birleştiği ana dek devam etmektedir.

2.2.2. Koalesans

Daha büyük damlacıklar oluşturmak için iki veya daha fazla damlanın füzyonunun meydana gelmesiyle sonuçlanan, damlacıklar arasındaki sıvı filmin inceltilmesi ve bozulması sürecini ifade etmektedir. Birleşme için sınırlayıcı durum, emülsiyonun iki farklı sıvı faza tamamen ayrılmasıdır. Birleşme için itici güç, yüzey veya film

dalgalanmalarıdır; bu, damlacıkların yakın bir yaklaşımı ile sonuçlanmaktadır, burada van der Waals kuvvetleri güçlüdür ve ayrılmalarını önlemektedir [97,98].

2.2.3. Flokülasyon

Bu işlem, damlacıkların (birincil damlacık boyutunda herhangi bir değişiklik olmaksızın) daha büyük birimler halinde toplanmasını ifade etmektedir. Tüm dağıtma sistemleri ile evrensel olan van der Waals kuvvetlerinin sonucudur. Flokülasyon, van der Waals çekiminin zayıf olduğu mesafelerde damlacıkları ayrı tutmak için yeterli itme olmadığında meydana gelmektedir. Flokülasyon, ilgili çekim enerjinin büyüklüğüne bağlı olarak güçlü veya zayıf olabilmektedir [97].

2.2.4. Kremalaşma (sedimentasyon)

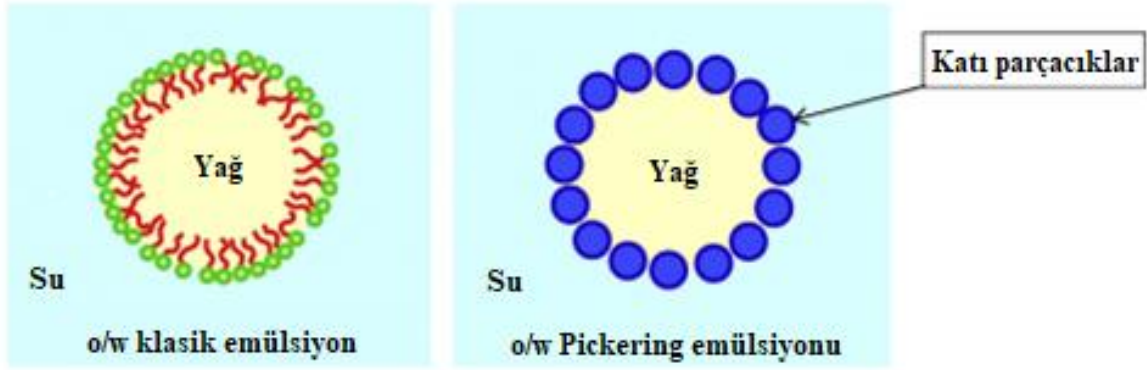
Bu süreç, genellikle yerçekimi veya merkezkaç gibi dış kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Bu tür kuvvetler damlacıkların termal hareketini (Brownian hareketi) aştığında, sistemde bir konsantrasyon gradyanı oluşmaktadır, böylece daha büyük damlacıklar emülsiyonun üstüne (yoğunlukları ortamından daha azsa) ya da altına (yoğunluğu ortamından daha büyükse) doğru hızla hareket ederek bu bölgelerde istiflenip bir tabaka oluşturmaktadır. O/W türündeki dispers fazın yoğunluğunun sürekli fazın yoğunluğundan daha düşük olduğu emülsiyon sistemlerinde dağılan yağ damlaları emülsiyon yüzeyine doğru hareket etmektedir ve burada krema benzeri bir tabaka meydana getirmektedir. Bu olay kremalaşma olarak adlandırılmaktadır. Bu olayın tam tersi ise sedimentasyon olarak adlandırılmaktadır. W/O türündeki emülsiyon sistemlerinde görülmektedir ve dispers fazın yoğunluğunun sürekli fazın yoğunluğundan büyük olmasından ötürü dispers faz emülsiyonun alt kısmına doğru hareket ederek burada birleşip bir tabaka oluşturur. Her iki olayda faz yoğunluklarına, sürekli fazın vizkozitesine, damlacıkların ağırlığına ve yarıçapına bağlıdır [97]

2.2.5. Faz dönüşümü

İç faz ile sürekli faz arasında bir değişimin meydana geldiği süreci ifade etmektedir. Örneğin, bir o/w emülsiyonu, zamanla veya koşulların değişmesiyle bir w/o emülsiyonuna dönüşebilmektedir. Çoğu durumda, faz dönüşümü birden fazla emülsiyonun üretildiği bir geçiş durumundan geçmektedir [97]

2.3. Pickering Emülsiyonlar

Geleneksel emülsiyonların aksine, Pickering emülsiyonlar olarak bilinen katı partiküllerle kararlılığı sağlanan emülsiyonlarda, geleneksel organik yüzey aktif maddelerin yerini kolloidal parçacıklar alır (Şekil 2.4) [73]. Pickering emülsiyonlarda katı parçacıkların adsorpsiyonuna bağlı olarak oluşan yüksek arayüzey kararlılığı, emülsiyon kararlılığının bozulmasında etkili olan temel süreçlere (koalesans ve Oswald damlacık büyümesi) karşı yüzey aktif maddeler kullanılarak hazırlanan emülsiyonlara göre daha etkilidir. Ayrıca, yüksek oranda yüzey aktif madde kullanımının sebep olduğu safsızlıkları elimine eder [74].



Şekil 2.4. Bir Pickering emülsiyonunun ve klasik (yüzey aktif madde bazlı) bir emülsiyonun kararlılığının sağlanması: Pickering emülsiyonda yağ-su ara yüzeyinde adsorplanan katı parçacıklar, yüzey aktif madde moleküllerinin yerine damlacıkları stabilize eder [75,81]

Pickering emülsiyonlarını elde etmek için aşağıdaki koşullar oluşturulmalıdır:

- Damlacık boyutu parçacık boyutuna kıyasla önemli ölçüde küçük olmalıdır.
- Verimli denge koşuluna ulaşmak için parçacıkların zayıf bir şekilde toplanması gerekir.
- Kullanılan partiküller, her iki emülsiyon fazı tarafından ıslatılmalıdır [76].

Pickering emülsiyonlar, yağ-su arayüzeyinde partiküllerin geri dönüşü olmayan adsorpsiyonunun fiziksel bir sınır oluşturması ve damlacıklar arasındaki temasın önlemesi nedeniyle yüksek kararlılığa sahiptir, fakat fizikokimyasal parametrelerdeki değişiklikler, örneğin iç fazın pH'si veya yağ fazının sıcaklığı kararsız bir forma yol açabilir [74,77].

2.4. Yüksek İç Faz Emülsiyonları (HIPE'ler)

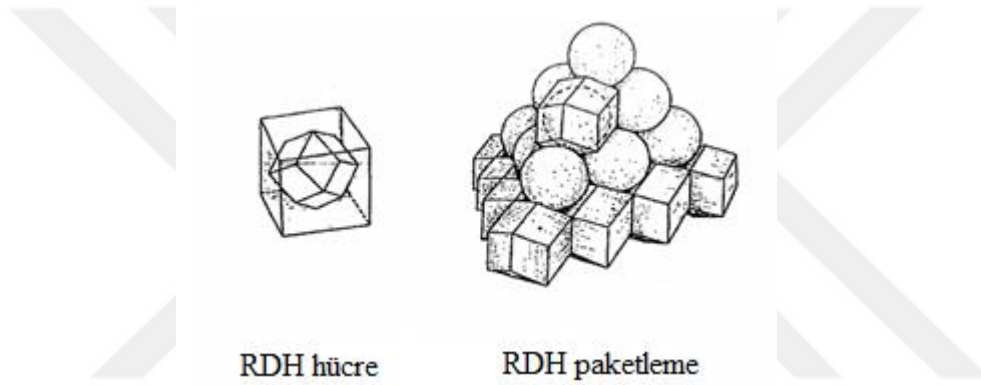
Konsantre emülsiyonlar, yüksek iç faz oranlı emülsiyonlar [78] veya jel emülsiyonları [79] olarak da bilinen HIPE'ler, Lissant'a göre %74'den daha büyük bir iç faz hacim oranına sahip emülsiyonlar olarak tanımlanmaktadır [78]. %74 ise rastgele bir oran olmayıp mükemmel bir küresel geometride maksimum paketleme verimine karşılık gelmektedir; bu oranın üzerinde ise monodispers damlacıklar polihedronlara deforme olmaktadır [80].

HIPE'ler, genellikle birbiri ile karışmayan yağ ve su fazlarından birisinin diğeri içinde, uygun bir emülgatör varlığında ve etkili bir mekanik karıştırma eşliğinde damlalar halinde kontrollü olarak dağıtılması ile hazırlanır [80]. Emülgatör, her şeyden önce emülsiyonu stabilize etmek ve faz ayrılmasını önlemek için kullanılmaktadır. Doğru emülgatör seçimi kararlılığın sağlanmasının yanı sıra, yüksek iç faz hacim oranlarında HIPE'nin o/w'den w/o emülsiyonuna dönüşümünü veya tam tersi bir faz dönüşümünü önlemek için kullanılmaktadır [14]. Emülsiyon kararlılığı uygun bir emülgatör (yüzey aktif madde) veya kolloidal partikül kullanımı ile sağlanabilmektedir. Burada kullanılan emülgatörün görevi su ve yağ fazları arasında sert bir arayüzey filmi oluşturmak, partiküllerin görevi ise damlalar yüzeyinde adsorplanarak arayüzey gerilimini düşürmek yolu ile kararlılığı sağlamaktır [14].

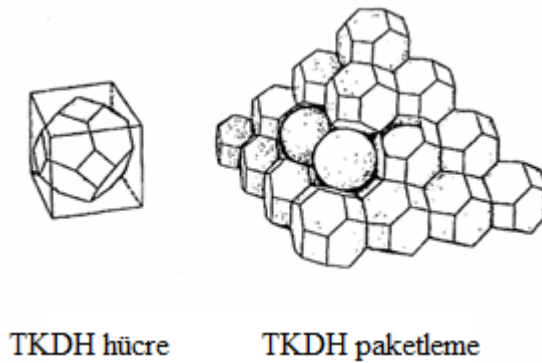
2.4.1. HIPE'lerde geometri ve damlacık paketleme

HIPE'lerin iç faz hacim fraksiyonu 0,74'ten büyüktür. Bu kritik değerin altında damlacıklar deforme olmamıştır ve küreseldir. Bununla birlikte, 0,74'ün üzerinde damlacıklar polihedronlara deforme olmaktadır ve yığın halinde sürekli fazın ince filmleri tarafından işgal edilen iki bitişik damlacık arasındaki en yakın temas alanında düzleşmektedir [78,82]. Yığın sürekli faz tarafından işgal edilen bitişik üç damlacık arasındaki alana plato sınırı denmektedir [14,82]. Lissant ve arkadaşları, HIPE'ler de dahil olmak üzere emülsiyonların geometrisi üzerine kapsamlı çalışmalar yürütmüşlerdir ve monodispers damlacıklar içeren sistemler için, iç faz damlacıklarının 0,74 ile 0,94 arasındaki hacim fraksiyonlarının rhomboidal dekahedron (RDH) paketlemeye dönüştüğünü (Şekil 2.5), 0,94'ün üzerindeki hacim fraksiyonlarının tetradekahedron (TKDH) paketlemeye (Şekil 2.6) dönüştüğünü bulmuşlardır [78,82-84]. Bununla birlikte, damlacıkların deforme olduğu maksimum hacim fraksiyonunun (0,74) iki temel emülsiyon parametresi ile değiştirilebileceğini

göstermişlerdir. Bu parametrelerden ilki komşu damlacıklar arasındaki film kalınlığı ve damlacıklar arasındaki temas açısıdır. Diğerisi ise varlığında veya yokluğunda film ile bitişik plato sınırı arasındaki basınç kuvvetleridir [85,86]. Bununla birlikte, gerçek emülsiyon sistemleri genellikle düzensiz şekilli damlacıkların rastgele dizilmesiyle, damlacık deformasyonunun derecesini azaltabilen çoklu dağılımlara sahipken HIPE'ler yakın temasta büyük damlacıklara ve büyük damlacıklar arasındaki açısal boşluklara uyan çok daha küçük, daha az deforme olmuş damlacıklara sahip olabilmektedir [14,83,87]. Polidispersite derecesi ve emülsiyon damlacıklarının yapısı, en önemlisi karıştırma (enerji girişi) olmak üzere emülsiyonlaştırma koşullarına bağlı olarak değişmektedir [14,84,87,88].



Şekil 2.5. Rhomboidal dekahedron (RDH) ve ilgili paket [82]



Şekil 2.6. Tetradekahedron (TKDH) ve ilgili paket [82]

2.4.2. HIPE'lerin reolojisi

HIPE'lerin belki de en önemli ve çarpıcı özellikleri reolojik özellikleridir. Viskoziteleri, yığınsal sıvı fazlarıyla kıyaslandığında yüksektir ve akma gerilimi; yani akışı başlatmak için gereken kayma gerilimi ile karakterize edilmektedirler [14,89].

Kayma geriliminin altındaki gerilim değerlerinde, HIPE'ler viskoelastik katılar gibi davranmaktadırlar; kayma gerilmesinin üzerinde ise, kayma-inceltici sıvılardır, yani viskozite kayma hızıyla ters orantılı değişmektedir. Başka bir deyişle, HIPE'ler Newtonian olmayan sıvılar gibi davranırlar [14,80,89]. Pal'a göre, HIPE'lerin reolojik özellikleri, sürekli fazda bulunan üç boyutlu bir ince sıvı ağı tarafından yönetilmektedir [90]. Ayrıca HIPE'ler, katı benzeri elastikiyet sergilemektedir [91]. Bununla birlikte, karıştırma işlemi ile damlacıklara uygulanan kayma geriliminin, yalnızca sürekli fazın viskozitesinden değil, yüzey aktif madde ile sürekli faz çözeltisinin reolojik özelliklerinden de etkilenmektedir [89]. HIPE viskozitesi, artan iç faz hacmi [92,93], artan yüzey aktif madde ve partikül konsantrasyonları [82,94] ve daha küçük ortalama damlacık yarıçapı ile artmaktadır [14].

2.4.3. HIPE hazırlama

Emülsiyonun damlacık boyutunu ve kararlılığını etkileyebilen çeşitli teknikler kullanarak HIPE'leri hazırlamak mümkündür. Bu teknikler; iç fazın sürekli faza yavaş eklenmesi, tüm bileşenlerin bir arada karıştırılması ve faz dönüşüm sıcaklığına (phase inversion temperature, PIT) dayalı emülsifikasyon olmak üzere üç gruba ayrılabilir. İç fazın sürekli faza yavaş eklenmesi yaklaşımında iç faz, genellikle hafif karıştırma altında, sürekli faza damla damla veya sabit bir hızda kontrollü olarak eklenir [99-101]

Tüm bileşenleri bir arada karıştırmak yaklaşımında ise yağ, su ve emülgatör kapalı bir tüp veya kapta doğru oranlarda karıştırılarak bir emülsiyon oluşturulur [102-104]. Richez ve arkadaşlarına göre [99], tek kaplık bir işlem olmasına rağmen, çoklu emülsiyon yöntemi olarak adlandırdıkları bu yöntem, sistemin çeşitli aşamalardan geçmesi nedeniyle karmaşıktır. Su fazı içindeki yağ damlacıkları, sürekli çalkalamanın ardından HIPE sistemine ulaşılmadan önce bir w/o/w emülsiyonu oluşturmak üzere sürekli fazda birleşirken emülsiyon ilk olarak tersine çevrilir [99,103]

PIT tabanlı yöntemlerle elde edilen HIPE'ler ise, yukarıda belirtilen diğer iki yönteme kıyasla daha küçük damlacık boyutlarına ve daha düşük polidispersite özellikleri ile karakterize edilirler [103,105]. Bu yöntem, sistemdeki yüzey aktif maddenin hidrofilik ve lipofilik özelliklerinin dengelendiği koşullar boyunca sıcaklığın hızla değiştirilmesini içermektedir. Solans ve arkadaşlarına göre, PIT bazlı emülsifikasyon, hazırlık için gereken zamanı ve mekanik enerjiyi azaltır [80]. Öte yandan, bu

emülsiyonlaştırma yöntemi karmaşık bir teknik olabilir, çünkü PIT'ın doğru kontrolü gereklidir.

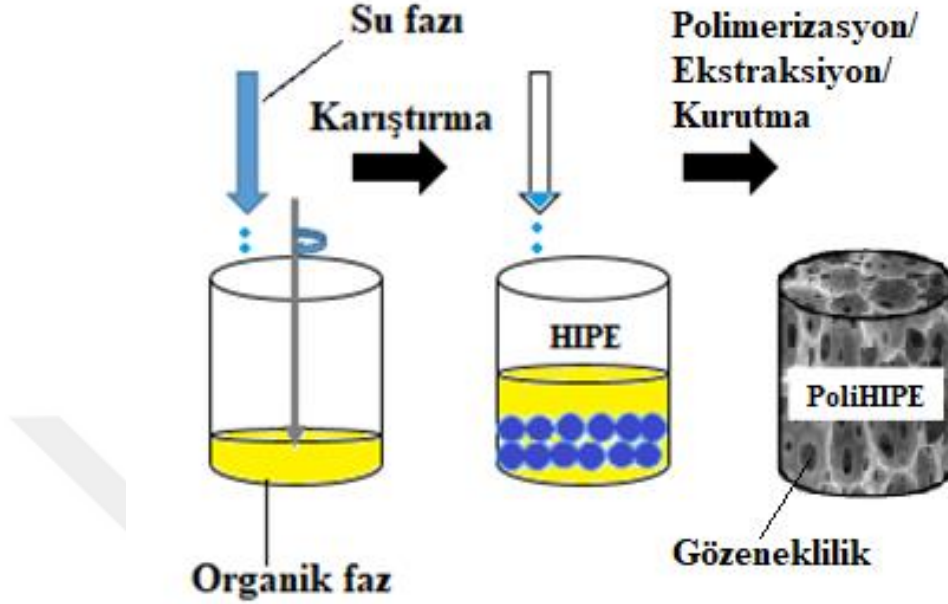
2.4.4. HIPE'lerin uygulamaları

HIPE'ler, fiziksel yapıları ve özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalar için büyük ilgi görmektedir [106]. Örneğin, HIPE'ler günlük uygulamalarda mayonez [107] olarak ve ayrıca jeller ve kremler [108] olarak karşımıza çıkmaktadır. HIPE'ler koruyucu filmler, ilaç dağıtımı [109,110] için formülasyonlar, emülsiyon patlayıcıları, havacılık yakıtları, silika mikropartiküllerinin sentezinde [111], antibiyotiklerin ve kirletici maddelerin ekstraksiyonu [112] için ve ayrıca yol yüzeyleri ve boyalarda [93] kullanılabilir. Daha da önemlisi, makrogözenekli polimerlerin sentezinde, hiyerarşik gözenekli bir morfolojisinin elde edilmesinde bir şablon olarak kullanılmaktadırlar [113,114]. Bu şekilde hazırlanan polimerler, literatürde ilk kez Barby ve Haq tarafından, stirenin w/o türündeki HIPE'lerinin çapraz-bağlanması yolu ile sentezlenmiştir [37]. Bu polimerler, HIPE'lerin sürekli fazının veya her iki fazının polimerleştirilmesi ile elde edildiklerinden poli(yüksek iç fazlı emülsiyon)'lar (poliHIPE'ler) olarak adlandırılırlar.

2.5. PoliHIPE

PoliHIPE'ler w/o veya o/w türündeki HIPE'lerin gözeneklilik oluşturmak üzere bir şablon olarak kullanılması ile sentezlenir [115,116]. Bunun için HIPE'lerin sürekli fazının veya her iki fazının monomer(ler) içermesi gerekmektedir. St, akrilat veya metakriatlar ve vinil benzil klorür (VBC) gibi monomerlerin DVB gibi çapraz-bağlayıcı bir komonomer ile birlikte Span® 80 gibi uygun bir emülgatör kullanılarak hazırlanan w/o türündeki konsantre emülsiyonlarının (HIPE)'lerin polimerleştirilmesi ile hidrofobik karakterde poliHIPE'ler sentezlenebilir. Bu amaçla, HIPE'ler ısı veya UV-ışık ile başlatılan serbest radikal (ko)polimerizasyon yolu ile çapraz bağlanır. Diğer yandan, DCPD monomeri ile düşük HLB değerine sahip emülgatör kullanılarak hazırlanan w/o türündeki HIPE'lerin ROMP yolu ile çapraz bağlanması ile de poliHIPE'ler elde edilebilir [36]. Diğer yandan, suda çözünür monomerler ve uygun HLB değerine sahip bir emülgatör kullanılarak hazırlanan o/w türündeki HIPE'lerden hidrofilik karakterde poliHIPE'ler sentezlemek de mümkündür [36]. Ayrıca, literatürde, sınırlı sayıda olmakla birlikte susuz HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde

edilen poliHIPE'ler de bildirilmiştir [115,117,118]. PoliHIPE sentezine ilişkin basit bir şema Şekil 2.7'de verilmiştir.



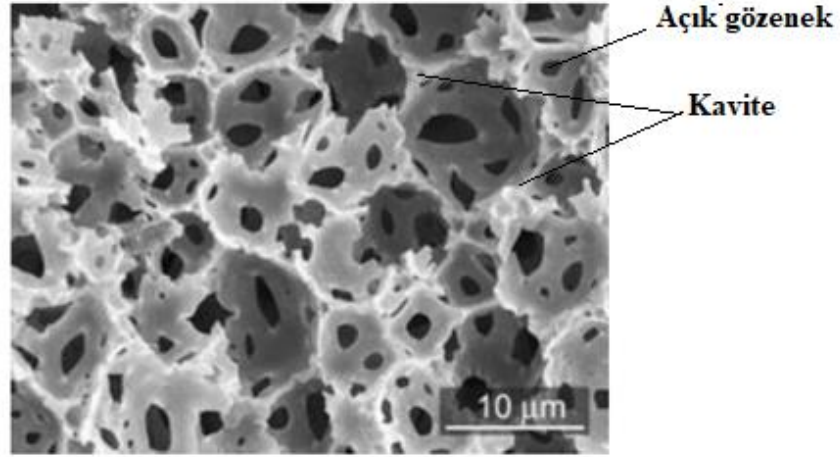
Şekil 2.7. PoliHIPE hazırlanmasına ilişkin basit bir şema

PoliHIPE'lerin açık-hücreli morfolojisi, kullanılan öncü HIPE'lerin polimerleştirilmesinin ardından emülsiyon iç fazının oluşan polimer iskeletinden uzaklaştırılmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu sebeple, polimerleştirme işleminin ardından uygulanan düşük mol kütleli alkoller ile ekstraksiyon ve bunu izleyen kurutma işlemleri önem taşımaktadır. Kullanılan öncü emülsiyonların iç faz hacim oranı da poliHIPE'lerin toplam gözenekliliği için belirleyici bir parametredir. Bununla birlikte, poliHIPE'lerde kavite geometrisi polimerizasyonun başlama bölgesine büyük oranda bağlıdır. Polimerizasyonun başlama bölgesine göre küresel veya polihedral yapılı kaviteler oluşabilmektedir [36]. PoliHIPE morfolojisinin oluşumundaki diğer bir önemli parametre de yüzey aktif maddenin (emülgatörün) konsantrasyonudur. Emülgatör türü ve konsantrasyonu kararlı bir emülsiyon hazırlanması ve bu emülsiyonun polimerizasyon esnasında, jelleşme gerçekleşene kadar kararlılığının korunmasında rol oynar. Bu kapsamda, kullanılan sürekli faz bileşimine bağlı olarak genellikle %4'ün üzerindeki oranlarda yüzey aktif maddenin kullanıldığı emülsiyonlar istenilen morfolojik özellikleri sergileyen poliHIPE'lerin elde edilmesine imkan sağlarken, bu oran %80'i aştığında kapalı gözenek morfolojisine sahip poliHIPE'ler oluşmaktadır. Ancak literatür bulguları optimum

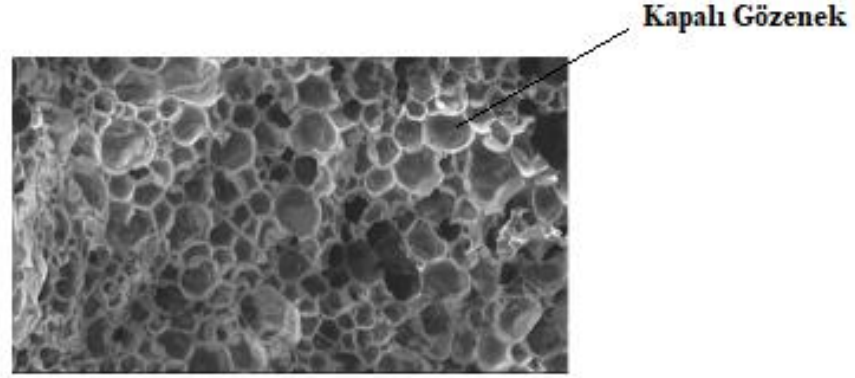
yüzey aktif madde konsantrasyonunun monomer fazına göre %20 ile %50 arasında olmasının uygun olduğu anı işaret etmektedir [36].

PoliHIPE'ler genellikle karakteristik bir açık-hücrel morfoloji sergiler. Bu karakteristik gözenek morfolojisi Şekil 2.8'de verilen Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) görüntüsünden açıkça görülebilir. Bu morfolojide kavite olarak adlandırılan büyük boşluklar gözenek geçidi olarak tanımlanan küçük gözenekler ile birbirine bağlıdır. Bununla birlikte, kapalı-hücre morfolojisine sahip poliHIPE'ler de literatürde mevcuttur (Şekil 2.9). Bu tür poliHIPE'lerin morfolojisine kaviteler hakim olmakla birlikte gözenek geçitleri yoktur veya kısıtlı sayıdadır. Açık-hücrel morfoloji genellikle w/o türündeki, kapalı-hücrel morfolojisi ise o/w türündeki HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde edilmekle birlikte bunun tam tersi de mümkündür [36]. Emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile gözenekli polimer hazırlamanın ve poliHIPE'lerin en önemli avantajı, gözenek morfolojisinin büyük oranda kontrol edilebilir olmasıdır. Bu durum, gözenekliliğin kullanılan öncü HIPE'ler vasıtası ile oluşturulmasından kaynaklanmaktadır; morfolojik özellikler öncü emülsiyonların bileşimine ve emülsiyon hazırlama parametrelerine bağlı olarak kontrol edilmektedir [87,88]. Kısacası, poliHIPE'lerde ortaya çıkan gözenek yapısının, öncü HIPE'lerin yansımasıdır. Bu bağlamda, poliHIPE morfolojisinde kaviteler (boşluklar) öncü HIPE damlacıklarına karşılık gelir. Bir HIPE genellikle 5 ila 100 μm arasında değişen çaplara sahip damlacıklardan oluştuğundan poliHIPE'lerin kaviteleri de aynı boyut aralığında değişmektedir ve bu polimerler makrogözenekli polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Makrogözenekli yapıları nedeniyle poliHIPE'lerin yoğunluğu 0,1 g/cm^3 'ün altındadır. Ancak hazırlama koşullarına bağlı olarak yoğunlukları ayarlanabilmektedir [36].

PoliHIPE'lerin bir diğer önemli özelliği de gözenekli yapıları sebebiyle yüksek miktarlarda sıvıları absorplayabilmeleridir. Absorplama işleminde poliHIPE sıvıya daldırılır ve bu işlem poliHIPE yapısında yer alan bütün boşluklar dolana kadar devam eder. Burada sıvının doğası çok önemlidir, polimer yapısı ile uyumsuz olduğunda absorplama miktarı düşük oranlarda gerçekleşir [36].



Şekil 2.8. PoliHIPE’lerin karakteristik açık hücresel morfolojisi [119]



Şekil 2.9. PoliHIPE’lerin karakteristik kapalı hücresel morfolojisi [151]

2.5.1. PoliHIPE uygulamaları

PoliHIPE’ler oldukça yüksek gözenekli yapılarının sağladığı avantajlar nedeniyle genellikle malzeme bilimi uygulamaları için kullanılır. Bununla birlikte, monolit, küre veya membran formlarında hazırlanmalarının mümkün olması da potansiyel uygulamalar açısından önemli avantajlar sağlar. Bu polimerik malzemeler, düşük yoğunlukları, açık hücresel yapıları ve yüksek absorpsiyon kapasiteleri nedeniyle ayırma ve filtrasyon işlemleri, adsorpsiyon işlemi, doku mühendisliği, kataliz, enzim immobilizasyonu, enerji depolama vb. gibi birçok mühendislik uygulamasında kullanılabilir. Bunların içinde asıl ilgi alanı ayırma uygulamaları olmakla birlikte doku mühendisliğinin de önemli bir yeri vardır. Son on yılda, enerji depolama, yeni enerji kaynaklarına artan ilgi nedeniyle poliHIPE’ler için önemli bir uygulama haline

gelmiştir. Bu nedenle, bu bölümde poliHIPE'lerin bazı önemli uygulamaları sunulmaktadır [36].

PoliHIPE'ler, mütevazı yüzey alanı ve makro gözenekler ile adsorpsiyon için istenen özellikleri sağlar ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında büyük rol oynar. PoliHIPE'lerin çoğu hidrofobik bir yapıya sahip olduğundan, özellikle yağ-esaslı türlerin adsorpsiyonu için kullanışlıdır. Hidrofobiklik özelliğinden dolayı yağ ve su içeren bir karışım içerisine yerleştirildiklerinde sadece yağlı fazı adsorbe ederek sudan istenmeyen safsızlıkların giderilmesinde sorbent olarak kullanılabilirler. Bugüne kadar, metal iyonlarının ayrılması, sudaki kirleticilerin uzaklaştırılması ve sulu çözeltilerden boyaların adsorpsiyonu için poliHIPE'ler kullanılmıştır [36]. Bu bağlamda, ağır metal iyonlarının sudan ayrılması için hümik asit ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanoparçacıklarının varlığında yüksek makrogözenekli yapı sergileyen manyetik poliHIPE'ler sentezlenmiş ve Hg(II) iyonlarının pH 4, 7 ve 10'da adsorpsiyonu araştırılmıştır [128]. Barlık ve diğerleri tarafından yapılan başka bir çalışmada, anyon değiştirici monolitler olarak kullanılmak üzere klorometilasyon ve aminasyon ile modifiye edilmiş St ve divinil bazlı poliHIPE diskleri, sulu çözeltiden Cr(VI) iyonu giderimi için tasarlanmıştır [129]. Takip çalışmasında, anyonik poliHIPE monolitleri, sulu çözeltiden nitrat iyonlarının uzaklaştırılması açısından da değerlendirilmiştir [130]. Aynı test aparatında yapılan deneylerin test sonuçlarına göre poliHIPE monolitinin bir anyon değiştirici reçine gibi davrandığı ve anyon gidermede etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Daha yakın zamanlarda, Mert ve arkadaşları tarafından poliHIPE adsorbanlarının geliştirilmesi için bir biyosorbent materyali de kullanılmıştır. Bu kapsamda, katyonik boya adsorpsiyonu için Spirulina immobilize nanokil içeren bir dizi poliHIPE nanokompoziti kullanılmıştır [131]. Lignin partikülleri ile stabilize edilmiş Pickering-HIPE'lerden hazırlanan büyük gözenekli köpükler, $CuSO_4$ 'ün sulu çözeltisinden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için de kullanılmıştır [132]. Başka bir çalışmada, atrazini sulu çözeltilerden ayırmak için piperazin parçalarını taşıyan işlevselleştirilmiş poliHIPE destekleri kullanılmıştır [133]. Yakın bir zamanda ise biyo-esaslı bir monomer kullanılarak hazırlanan poliHIPE'lerin çeşitli solventlerin gideriminde sorbent olarak kullanımı rapor edilmiştir [140]. Ayrıca, selüloz nanokristalleri (CNC) ile hazırlanan polistiren-esaslı poliHIPE monolitlerinin Nil mavisinin sulu çözeltilerden giderimindeki etkinliği [141]

ve yine CNC içeren poli(glisidil metakrilat) (PGMA)-esaslı fonksiyonel poliHIPE monolitlerinin Cr(III) giderimindeki etkinlikleri de rapor edilmiştir [142].

PoliHIPE'ler, büyük boşluklardan ve birbirine bağlı gözeneklerden oluşan yapıları sayesinde reaktanların ve solventlerin gözeneklerinden çok düşük basınçlarda geçmesine izin verir. Buna bağlı olarak membran sistemleri gibi ayırma ortamlarında kullanımları giderek artmaktadır. Bu kapsamda poliHIPE'ler kromatografik ayırma işlemlerinde de uygulanmaktadır. Örneğin, epoksi gruplarının modifikasyonundan sonra kromatografik destek olarak standart protein karışımlarının ayrılması için metakrilat bazlı poliHIPE monolitleri kullanılmıştır [134].

Doku mühendisliği, ilerleme kaydedebilmek için multidisipliner çalışmayı gerektiren önemli bir alandır. Temel amaç biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen ve sağlıklı dokuların üretilmesini sağlayan yapı iskeleleri üretmek iken, açık hücresel polimer yapı iskeleleri büyük ilgi görmektedir. Gözeneklilik doku mühendisliğinde önemli bir özelliktir çünkü matrisler besinlerin gelişen dokuya ulaşmasına izin vermek ve atık ürünlerin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak zorundadır [36]. Bu bağlamda, Busby ve diğerleri, bir HIPE'nin dış fazında bir PCL (polikaprolakton) makromonomerinin serbest radikal kopolimerizasyonu ile yüksek oranda geçirgen ve kısmen biyolojik olarak bozunabilir PCL bazlı poliHIPE'lerin hazırlanmasını tarif etmiştir [135]. Biyolojik olarak parçalanabilen poliHIPE yapı iskeleleri de birkaç grup tarafından rapor edilmiştir. Bu bağlamda, Christenson ve diğerleri, tamamen biyolojik olarak bozunabilir fumarat bazlı poliHIPE'leri potansiyel kemik greft materyalleri olarak tanımlamıştır [136].

Katalizin kimyasal proseslerde büyük önemi vardır. PoliHIPE'ler ayrıca katalitik işlemler için destek malzemeleri olarak oldukça geçirgen gözenek yapıları ile büyük avantajlar sağlar. Kimyasal reaksiyonların katalizinde poliHIPE'lere yeni uygulama alanları öneren birkaç önemli çalışma vardır. Şimdiye kadar, Pd içeren poliHIPE'ler, allil alkolün hidrojenasyonu, Suzuki-Miyaura reaksiyonu, Heck birleştirme reaksiyonu ve fenilasetilenin katalitik hidrojenasyonu için katalizörler olarak kullanılmıştır [36]. Daha yakın zamanlarda, poliDCPD-esaslı nanokompozit poliHIPE katalizörünün ileri oksidasyon proseslerinde etkinliği Yeşil ve Çetinkaya tarafından rapor edilmiştir [137]. Yüce ve arkadaşları tarafından PoliDCPD bazlı poliHIPE kompozitleri 4-nitrofenolün heterojen fotokatalitik bozunması için geliştirilmiştir [53]. Son

zamanlarda, HIPE'lerin foto-başlatılmış polimerizasyonu ile poliHIPE'nin hazırlanması da artan bir ilgi görmüştür. Bu bağlamda, Wang ve diğerleri, görünür ışık altında tekli oksijen üretimi için heterojen bir ışığa duyarlılaştırıcı olarak yüksek verimlilik gösteren bir π -konjuge poliHIPE'yi hazırlamıştır [138]. Yuan ve diğerleri, yüzeyinde hareketsizleştirilmiş altın nanoparçacıkları içeren fonksiyonel yüksek gözenekli poliHIPE monolitini hazırlamıştır ve 4-nitrofenolün katalitik indirgenmesi için katalitik performansını araştırmıştır [139].

PoliHIPE'ler son yıllarda özellikle, hidrojen depolama, faz değişim malzemelerinin şekil stabilizasyonu, vb. gibi enerji depolama uygulamaları için de destek malzemesi olarak büyük bir ilgi görmektedir. Bu çerçevede, Yi ve arkadaşları, doğrudan metanol yakıt hücresindeki uygulamalar için elektrokatalizör desteği olarak karbon bazlı poliHIPE köpükleri (carboHIPE'ler) tasarlanmıştır [143]. Kontrol edilebilir gözenekli yapı ve artırılabilir yüzey alanı, iyileştirilebilir mekanik özellikleri, enerji depolama malzemeleriyle uyumlu kimyasallardan sentez imkanı da poliHIPE'leri şekil-stabilize kompozit faz değiştiren malzemelerin (FDM) hazırlanması için çekici bir matris haline getirmiştir [144]. FDM'ler, birçok uygulamada termal konforun sürdürülebilirliği ve sistemlerin termal yönetimi için termal enerji depolama malzemeleri olarak tercih edilen gizli ısı depolama yaklaşımına dayalı fonksiyonel malzemelerdir. Eritritol ve ksilitolün FDM olarak mikroenkapsülasyonunu sağlamak için polistiren bazlı poliHIPE köpükleri kullanılmıştır. Başka bir çalışmada, emülsiyon şablonlama yaklaşımıyla bütül stearatın pullulan köpüğü üzerine kapsüllenmesi yoluyla biyo-bazlı FDM'ler hazırlanmıştır [145]. Ayrıca, yakın bir zamanda CNC ile birleştirilmiş polistiren-esaslı poliHIPE'lerin [146], selüloz nanofibril (CNF) içeren poliHIPE monolitlerinin [147], polimirsen-esaslı poliHIPE nanokompozitlerinin [148], poli(metil metakrilat) (PMMA)-esaslı Pickering-poliHIPE'lerin [149] ve çinko borat içeren poliHIPE'lerin [150] FDM'lerin şekil-stabilizasyonunda destek malzemesi olarak kullanımları bildirilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Disiklopentadien (DCPD, stabilizatör olarak BHT içerir, Sigma-Aldrich), Pluronic® L121 (poli(etilen glikol)-*blok*-poli(propilen glikol)-*blok*-poli(etilen glikol), $M_n \sim 4400$, Sigma-Aldrich), Pluronic® L121 (poli(etilen glikol)-*blok*-poli(propilen glikol)-*blok*-poli(etilen glikol), $M_n \sim 5800$, Sigma-Aldrich), Grubbs Catalyst® M204 (Umicore, Sigma-Aldrich) tamamı Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı. Kristalin Nanoselüloz (CNC, Çap: 10-20 nm, Boy: 300-900 nm) Nanografi'den (Ankara, Türkiye) satın alındı. Kalsit (Miner Madencilik), pentaeritritol tetrakis(3,5-di-tert-butil-4-hidroksihidrosinamat) (Antioksidant, Sigma-Aldrich), toluen (Sigma-Aldrich), poli(etilen glikol) metil eter ($M_n \sim 2000$, Aldrich), epiklorohidrin (sentez için, Sigma-Aldrich), bor triflorur metanol çözeltisi (metanol içinde %50 w/w) (Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, reaktif derecesi, $\geq 98\%$, pelet(susuz), Sigma-Aldrich), dietil eter (Fluka), diklorometan (susuz, $\geq 99.8\%$, stabilizatör olarak 40-150 ppm amilen içerir, Sigma-Aldrich), (3-aminopropil) trimetoksisilan (APTMS, 97%, Sigma-Aldrich), etanol % 96 (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan direkt kullanıldı. Tüm deneysel çalışmalarda ultra saf deiyonize su kullanıldı.

3.2. Yüzey Modifiye Partiküllerin Hazırlanması

3.2.1. Kalsit modifikasyonu

3.2.1.1. Kriyoskopik yöntemle kalsitin yüzey modifikasyonu

Kalsit modifikasyonunda, emülsiyon fazları ile partiküllerin uyumunun arttırılması amacı ile non-iyonik Pluronic® L121($M_n \sim 5800$) emülgatörü kullanıldı. Modifikasyon kriyoskopik yöntemle gerçekleştirildi. Bu amaçla, 1,0 g kalsit bir beher içinde 100 mL deiyonize su ile karıştırıldı. Ardından 40°C sabit sıcaklığa ayarlanmış bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek 500 rpm sabit hızla 30 dakika karıştırıldı. Hazırlanan karışıma 2,0 g Pluronic® L 121 ($M_n \sim 5800$) ilave edilerek aynı şartlar altında 24 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra karışım -40°C'deki derin dondurucuya yerleştirilerek donduruldu, 24 saat sonra liyafilizatöre alınarak kurumak üzere bırakıldı (7 gün). Elde edilen partiküller Pluronic-kalsit olarak adlandırıldı.

3.2.2. CNC modifikasyonu

3.2.2.1. Kriyoskopik yöntemle CNC'nin yüzey modifikasyonu

Kriyoskopik yöntem kullanılarak CNC'nin yüzey modifikasyonunda non-iyonik Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) emülgatörü kullanıldı. Bu amaçla, 1,0 g CNC bir beher içinde 100 mL deiyonize su ile karıştırıldı. Ardından, 40°C sabit sıcaklığa ayarlanmış bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek 500 rpm sabit hızla 30 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanan karışıma 2,0 g Pluronic® L121 ilave edilerek aynı şartlar altında 24 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra karışım -40°C'deki derin dondurucuya yerleştirilerek donduruldu, 24 saat sonra liyafilizatöre alınarak kurumak üzere bırakıldı (7 gün). Elde edilen partiküller Pluronic-CNC olarak adlandırıldı.

3.2.2.2. Kimyasal yüzey aşılama yöntemi ile CNC modifikasyonu

Kimyasal yüzey aşılama yöntemi ile CNC modifikasyonu 3 aşamada gerçekleştirildi. Bu aşamada öncelikle poli(etilen glikol) metil eterden yola çıkılarak epoksi uç gruplu PEG (Epoksi-PEG) sentezlendi. Daha sonra CNC'nin yüzeyi APTMS ajanı kullanılarak silanlandı (APTMS@CNC). Yüzeyine PEG aşılانmış CNC (PEG-m-CNC), Epoksi-PEG ile APTMS@CNC'nin reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon aşamaları aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

İlk aşamada Epoksi-PEG sentezi için 5,0 g poli(etilen glikol) metil eter ve 0,2313 g (2,5 mmol) epiklorohidrin geri soğutucu adapte edilmiş 2 boyunlu bir reaktöre yerleştirildi. Daha sonra reaktör yağ banyosuna daldırılarak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Sıcaklık 55°C'de sabitlendiğinde, reaktöre 1,0 mL bor triflorür metanol çözeltisi ilave edildi ve karıştırmaya (@700 rpm) 4 saat devam edildi. Reaktör daha sonra yağ banyosundan çıkarıldı ve reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına düşüne kadar karıştırma işlemine devam edildi. Ardından karışıma 0,1 g NaOH eklenerek karıştırma işlemi 24 saat daha sürdürüldü. 24 saat sonunda karışım üzerine 80 mL diklorometan ilave edildi ve elde edilen ürün dietil eter içinde çöktürülerek ayrıldı, 24 saat boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

İkinci aşamada, CNC'lere (3-aminopropil) trimetoksisilan (APTMS) aşılandı. Bu amaçla 10 mL APTMS, 80 mL etanol, 20 mL ultra saf deiyonize su ve 2,0 g CNC 250 mL'lik bir cam reaktörde karıştırıldı. Ardından reaktör ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı

üzerine yerleştirilerek 250 rpm sabit hızda ve oda sıcaklığında 5 saat süre ile karıştırıldı. Daha sonra ürün vakum sistemi kullanılarak süzöldü ve vakum ortamında 40°C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen partiküller, silan grupları üzerinden kendi kendine çapraz-bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için 2 saat süre ile 110 °C sabit sıcaklığa ayarlanmış hava sirkülasyonlu bir etüvde tutuldu. Daha sonra, Soxhlet ekstraktörü kullanılarak 24 saat boyunca etanol ile ekstrakte edildi. Elde edilen APTMS aşılı CNC'ler (APTMS@CNC'ler), 24 saat boyunca 40°C'de vakum altında kurutuldu.

Üçüncü adımda, Epoksi-PEG ve APTMS@CNC'ler arasındaki reaksiyonla PEG-m-CNC'ler elde edildi. Bu amaçla 1,0 g APTMS@CNC, geri soğutucu ile donatılmış iki boyunlu bir cam reaktör içine tartıldı. Ardından üzerine 50 ml ultra saf deiyonize su eklendi. Daha sonra reaktör, ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosuna yerleştirildi ve sıcaklık 65 °C'ye ayarlandı. Karışım, sabit sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0,5 g Epoksi-PEG ilave edildi ve 24 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Ardından elde edilen reaksiyon karışım bir diyaliz membranı kullanılarak 2 gün boyunca deiyonize suya karşı diyaliz edildi. Daha sonra bu karışım bir behere aktarıldı ve 2 saat boyunca -40°C 'deki derin dondurucuda bekletilerek donduruldu. Sonunda donmuş karışım 48 saat boyunca dondurularak kurutuldu ve PEG-m-CNC'ler elde edildi.

3.3. Pickering-PoliHIPE Monolitlerinin Sentezlenmesi

3.3.1. Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC kullanılarak Pickering-poliHIPE'lerin sentezi

Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC kullanılarak Pickering-poliHIPE'lerin sentezi deneysel tasarım yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla, Pickering-poliHIPE'ler için öncü şablon olarak kullanılacak HIPE formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılmak üzere deneysel tasarım planının oluşturulmasında, son malzeme özellikleri için belirleyici olan 3 temel deneysel parametre (dolgu miktarı [Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC], emülgatör oranı ve iç faz oranı) ile her parametre için 3 farklı seviye (düşük [-1], orta [0] ve yüksek [+1]) belirlendi (Tablo 3.1). Diğer parametreler ise (monomer miktarı, katalizör miktarı, karıştırma hızı ve süresi gibi) deneyler sırasında sabit tutuldu. Deneysel tasarım matrisi ise Windows için Minitab®

21.1©2021 (Minitab, LLC) İstatistiksel Yazılım Programı kullanılarak oluşturuldu. Pickering-poliHIPE kompozitlerini sentezlemek için, yazılım programından alınan ve Tablo 3.2'de sunulan deneysel tasarım matrisine göre öncü HIPE formülasyonu oluşturuldu.

Tipik bir deneyde DCPD, Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC partikülleri, emülgatör (Pluronic L®121) ve antioksidant (pentaeritriol tetrakis (3,5-di-tert-butyl-4-hidroksihidrosinamat) (DCPD'ye göre ağırlıkça %0,2) dijital bir mekanik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam reaktöre yerleştirildi. Daha sonra reaktör kontakt termometreli bir ısıtıcı üzerinde 25°C'ye sabitlenmiş bir yağ banyosuna daldırıldı ve bileşenlerin homojen bir karışımı elde edilene kadar sürekli karıştırma (@400 rpm) uygulandı. Ardından iç faz hazırlanan yağ fazı karışımı üzerine, sabit karıştırma altında bir peristaltik pompa kullanılarak (@50 rpm pompalama hızı ile) damla damla ilave edildi. İç fazın eklenmesi tamamlandıktan sonra 1 saat daha karıştırma işlemine devam edilerek homojen bir emülsiyon oluşturuldu. Son aşamada ise DCPD'ye göre %1 mol oranında Grubbs katalizörü 1 mL toluen içinde çözüldü ve elde edilen HIPE'ye eklendi. Daha sonra, elde edilen HIPE hızlı bir şekilde silindirik cam şişelere aktarıldı ve çapraz bağlanmayı sağlamak için 80°C sabit sıcaklıktaki hava sirkülasyonlu bir etüvde 3 saat tutuldu. Elde edilen polimerler Soxhlet aparatı kullanılarak 24 saat boyunca etanol ile ekstrakte edildi ve sabit tartım elde edilene kadar 25°C'de vakum altında kurutuldu. Elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin oksidasyonunu önlemek için tüm numuneler inert atmosferde saklandı.

Deneysel tasarım matrisine göre formülasyonlar değiştirilerek her bir sette 12 adet numune olmak üzere 2 set Pickering-poliHIPE sentezi gerçekleştirildi. Bu setlerden ilki dolgu olarak Pluronic-kalsit kullanılarak kararlılığı sağlanan öncü emülsiyonların polimerleştirilmesi ile elde edilen Pickering-poliHIPE numunelerini; ikincisi ise Pluronic-CNC kullanılarak hazırlanan öncü emülsiyonlardan elde edilen numuneleri kapsamaktadır.

Pluronic-kalsit kullanılarak hazırlanan numuneler x-KP, Pluronic-CNC kullanılarak hazırlananlar ise x-CP olarak adlandırılmıştır; burada x, deneysel tasarım matrisine göre kullanılan formülasyonun sıra numarasını (Tablo 3.2'de sunulan StdOrder) belirtir. Her iki sette de x=9-12 aralığında değişen toplam 8 adet numune (9-KP, 10-

KP, 11-KP ve 12-KP ile 9-CP, 10-CP, 11-CP ve 12-CP) aynı formülasyon kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneyleri ile sentezlenmiştir. Her bir set için bu örnekler için elde edilen verilerin varyasyonu, deneycinin neden olduğu hatayı yansıtmak ve deneylerin doğruluğunu göstermek için kullanılır.

Tablo 3.1. Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılmak üzere seçilen deneysel parametreler ve faktör seviyeleri

	A	B	C
	Emülgatör Oranı (% hacimce)	Dolgu Miktarı (% ağırlıkça)	İç Faz Oranı (% hacimce)
-1	3	1	75
0	4	3	80
1	5	5	85

Tablo 3.2. Pluronic-kalsit veya Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel tasarım matrisi

StdOrder	CenterPt	Blocks	A	B	C
1	1	1	-1	-1	-1
2	1	1	1	-1	-1
3	1	1	-1	1	-1
4	1	1	1	1	-1
5	1	1	-1	-1	1
6	1	1	1	-1	1
7	1	1	-1	1	1
8	1	1	1	1	1
9	1	1	0	0	0
10	1	1	0	0	0
11	1	1	0	0	0
12	1	1	0	0	0

3.3.2. PEG-m-CNC kullanılarak Pickering-poliHIPE'lerin sentezi

Emülsiyon kararlılığının sağlanması amacıyla PEG-m-CNC kullanılması yolu ile Pickering-poliHIPE'lerin sentezlenmesinde de Bölüm 3.3.1.'de tarif edilen yöntemin bir benzeri kullanıldı. Bu amaçla, Pickering-poliHIPE'ler için öncü şablon olarak kullanılacak HIPE formülasyonlarının hazırlanması amacıyla deneysel tasarım planının oluşturulmasında, son malzeme özellikleri için belirleyici olan 4 temel deneysel parametre (dolgu miktarı [PEG-m-CNC], emülgatör oranı, iç faz oranı ve karıştırma hızı) ile her parametre için 3 farklı seviye (düşük [-1], orta [0] ve yüksek [+1]) belirlendi (Tablo 3.3). Diğer parametreler ise (monomer miktarı, katalizör

miktarı, karıştırma hızı ve süresi gibi) deneyler sırasında sabit tutuldu. Deneysel tasarım matrisi ise Windows için Minitab® 21.1©2021 (Minitab, LLC) İstatistiksel Yazılım Programı kullanılarak oluşturuldu. Pickering-poliHIPE kompozitlerini sentezlemek için, yazılım programından alınan ve Tablo 3.4'de sunulan deneysel tasarım matrisine göre öncü HIPE formülasyonu oluşturuldu. Tablo 3.4'de sunulan deneysel tasarım matrisi esas alınarak Bölüm 3.3.1.'de sunulan deney yönteminin kullanılması ile 20 farklı Pickering-poliHIPE numunesi hazırlandı. Elde edilen Pickering-poliHIPE'ler x-P olarak adlandırıldı; burada x yine deneysel tasarım matrisine göre kullanılan formülasyonun sıra numarasını (Tablo 3.4'de sunulan StdOrder) belirtir. Elde edilen numuneler içinde x=17-20 aralığında değişen toplam 4 adet numune (17-P, 18-P, 19-P ve 20-P) aynı formülasyon kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneyleri ile sentezlenmiştir. Bu örnekler için elde edilen verilerin varyasyonu, deneycinin neden olduğu hatayı yansıtmak ve deneylerin doğruluğunu göstermek için kullanılır.

Tablo 3.3. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılmak üzere seçilen deneysel parametreler ve faktör seviyeleri

Faktörler			Faktör Seviyesi		
			[-1]	[0]	[1]
A	X ₁	Emülgatör Oranı (% hacim)	3	4	5
B	X ₂	PEG-m-CNC Oranı (% ağırlık)	0,5	0,75	1
C	X ₃	İç Faz Oranı (% hacim)	75	80	85
D	X ₄	Karıştırma Hızı (rpm)	500	1000	1500

Tablo 3.4. PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel tasarım matrisi

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	A	B	C	D
1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
2	2	1	1	1	-1	-1	-1
3	3	1	1	-1	1	-1	-1
4	4	1	1	1	1	-1	-1
5	5	1	1	-1	-1	1	-1
6	6	1	1	1	-1	1	-1
7	7	1	1	-1	1	1	-1
8	8	1	1	1	1	1	-1
9	9	1	1	-1	-1	-1	1
10	10	1	1	1	-1	-1	1
11	11	1	1	-1	1	-1	1
12	12	1	1	1	1	-1	1
13	13	1	1	-1	-1	1	1
14	14	1	1	1	-1	1	1
15	15	1	1	-1	1	1	1
16	16	1	1	1	1	1	1
17	17	0	1	0	0	0	0
18	18	0	1	0	0	0	0
19	19	0	1	0	0	0	0
20	20	0	1	0	0	0	0

3.4. Karakterizasyon

3.4.1. Modifiye partiküllerin karakterizasyonu

Elde edilen modifiye partiküllerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile incelendi. Bu amaçla, Platinum ATR'li Bruker ALPHA FT-IR spektrometresi kullanıldı. Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) elektron spektroskopisi için bir SPECS FlexMod sabit X-ray UHV modülü kullanılarak X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri yapıldı. X-ışını kırınım analizi (XRD) ise Malvern Panalytical Empyrean Yüksek Sıcaklık X-ışını Kırınım Ölçer (HT-XRD) kullanılarak gerçekleştirildi.

Partiküllerin ısı karakterizasyonu Termogravimetrik Analiz (TGA) ile gerçekleştirildi. Bu amaçla Seiko TG/DTA 6300 termal analiz ekipmanı (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) kullanıldı. TGA termogramları, 30°C ile 650°C arasında 10°C /dk ısıtma hızında inert atmosfer altında kaydedildi.

Partikül morfolojisi ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile incelendi. Görüntüler FEI Quanta FEG 250 SEM kullanılarak kaydedildi. TEM görüntüleri ise, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) lantan hekzaborid (LaB6) elektron tabancası ile donatılmış Hitachi HT-7700 mikroskobu kullanılarak kaydedildi.

3.4.2. Pickering-poliHIPE'lerin karakterizasyonu

Elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM (ZEISS Supra 40 VP) ile araştırıldı. Ölçüm öncesinde tüm numuneler vakum altında altın ile kaplandı. SEM ile elde edilen farklı büyütmelerdeki görüntüler ortalama kavite çaplarının (R1) ve birbirine bağlı gözenek çaplarının (R2) hesaplanması için kullanıldı. Bu amaçla, R1 ve R2 hesaplanmadan önce her numuneden en az 50 ölçüm alındı ve her ölçüm düzeltme faktörü ($2/3^{1/2}$) ile çarpılarak düzeltildikten sonra her polimer numunesi için R1 ve R2'nin aritmetik ortalaması ve istatistiksel hata hesaplandı [188].

Numunelerin spesifik yüzey alanını (R3) belirlemek için basınç altında gaz adsorpsiyon/desorpsiyon analizi gerçekleştirildi ve elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer–Emmet–Teller (BET) denklemi uygulandı. Bu amaçla bütün numunelere öncelikle Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degas System (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) kullanılarak bir gaz giderme prosedürü uygulandı. Gaz giderme işlemi oda sıcaklığında ve 24 saat süre ile gerçekleştirildi. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ise Micromeritics Gemini VII 2390t Genel Otomatik Yüzey Alanı ve Porozite Analiz Cihazın (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) kullanılarak kaydedildi. Numunelerin iskelet yoğunluğu (R4) ve ortalama gözenek hacmi (R5) Helyum gazı piknometresi (Micromeritics AccuPyc II 1340 V1.05) kullanılarak belirlendi. Analiz öncesinde bütün numuneler atmosferik koşullarda 5 gün bekletildi, ardından analitik değirmen (IKA / A 10 basic) kullanılarak sıvı azot içinde toz haline getirildi. Numunelerin köpük yoğunluğu (R6), yoğunluk belirleme kiti entegre edilmiş bir analitik terazi (Weightlab WSA224T) kullanılarak Arşimet ilkesine göre hesaplandı. Numunelerin R3, R4, R5 ve R6 ile kodlanan özelliklerinin belirlenmesinde tüm ölçümler her numune için farklı numuneler kullanılarak 3 kez tekrarlandı ve her özellik için 3 ölçümün aritmetik ortalaması hesaplandı.

Numunelerin basma modülü (R7), 10 kN yük hücresi ile donatılmış ZwickRoell Z020 Universal Test Cihazı (Zwick GmbH&Co.KG, Almanya) kullanılarak belirlendi. Bu amaçla ~25 mm çapında ve ~10 mm yüksekliğinde hazırlanan silindir şeklindeki numuneler kullanıldı. Tek-eksenli basma testleri ASTM D1621'e (Sert Hücresel Plastiklerin Basınç Özellikleri için Standart Test Yöntemi) göre gerçekleştirildi. Her numune için 5 farklı numune kullanılarak testler 5 kez tekrarlandı. Gerilim-gerinim grafikleri testXpert II orijinal yazılımından (ZwickGmbH&Co.KG, Almanya) alınan veriler ile oluşturuldu. Basma modülü değerleri (R7) ise, testXpert II orijinal yazılımı (ZwickGmbH&Co.KG, Almanya) kullanılarak tespit edildi. Her numune için 5 farklı ölçüm sonucunda belirlenen basma modülü değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak her numune için R7 hesaplandı.

3.5. İstatistiksel Analiz

Deney sonuçlarının istatistiksel analizi, Windows için Minitab® 21.1© 2021 (Minitab, LLC) İstatistik Yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla malzeme karakterizasyonu ile elde edilen veriler Tablo 3.2 ve Tablo 3.4'de sunulan tasarım matrisi sırasına göre Minitab® 21.1 yazılımına girilerek istatistiksel analiz gerçekleştirildi.



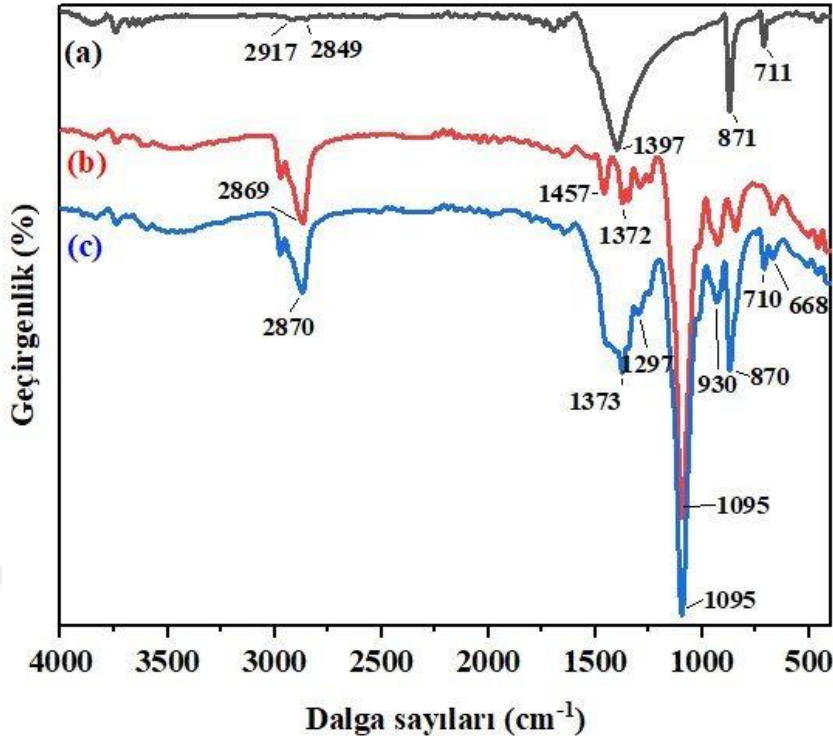
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yüzey Modifiye Partiküllerin Karakterizasyonu

4.1.1. Pluronic-kalsit

Sentezlenen Pluronic-kalsit partiküllerinin kimyasal yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Bu amaçla Pluronic-kalsit partiküllerinin FT-IR spektrumu kalsit ve yüzeyi modifiye etmek amacıyla kullanılan Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) blok kopolimerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldı. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.1’de sunuldu.

Şekil 4.1a’da sunulan spektrumlarda 2917 ve 2849 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler stearik asidin C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 710 , 871 ve 1397 cm^{-1} ’de gözlemlenen pikler ise sırasıyla O–C–O düzlemsel bükülme ve asimetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [120]. Pluronic® L121’in Şekil 4.1b’de sunulan spektrumunda ise 2869 cm^{-1} ’de görülen pik C-H bağlarından gelmektedir. Bununla birlikte, 1457 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pik CH_3 asimetric deformasyonundan, 1372 cm^{-1} ’de ve 1095 cm^{-1} ’de gözlemlenen pikler ise sırasıyla C-C bağlarından ve C-O-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır [53]. Şekil 4.1’de verilen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında kriyoskopik yöntemle elde edilen Pluronic-kalsit’in hem Pluronic L121’e hem de kalsite ait karakteristik adsorpsiyon bandlarını sergilediği görülmektedir. Bu durum modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir.



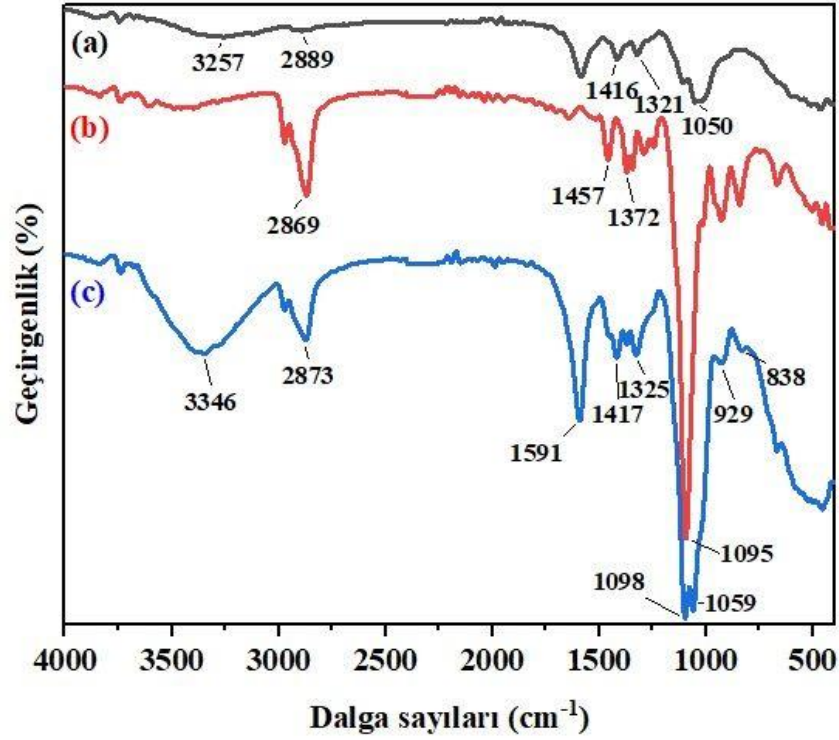
Şekil 4.1. (a) Kalsit, (b) Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) ve (c) Pluronic-kalsitin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

4.1.2. Pluronic-CNC

Sentezlenen Pluronic-CNC partiküllerinin kimyasal yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Bu amaçla Pluronic-CNC partiküllerinin FT-IR spektrumu CNC ve yüzeyi modifiye etmek amacıyla kullanılan Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) blok kopolimerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldı. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de sunuldu.

CNC spektrumunda (Şekil 4.2a) gözlemlenen karakteristik pikler incelendiğinde 3000 ila 3600 cm^{-1} aralığında görünen geniş bandlar selülozun O-H gruplarının gerilme titreşimlerine, 2889 cm^{-1} ’de görülen pik ise C-H bağlarına atfedilebilir. 1416 cm^{-1} ve 1321 cm^{-1} ’deki pikler ise sırasıyla CH_2 ve CH bükülmelerine aittir. Bununla birlikte 1050 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik C-O-C gerilmelerine atfedilebilir [121]. Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) blok kopolimerinin Şekil 4.2b’de sunulan spektrumunda ise 2869 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pik C-H bağlarından, 1457 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik CH_3 asimetrik deformasyondan, 1372 ile 1290 cm^{-1} aralığında görülen pikler ise C-C bağlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1245 ile 1095 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler C-O-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır [53]. Şekil 4.2’de verilen FTIR spektrumları

karşılaştırıldığında kriyoskopik yöntemle elde edilen Pluronic-CNC'in hem Pluronic L121'e hem de CNC'ye ait karakteristik adsorpsiyon bandlarını sergilediği görülmektedir. Bu durum modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir.



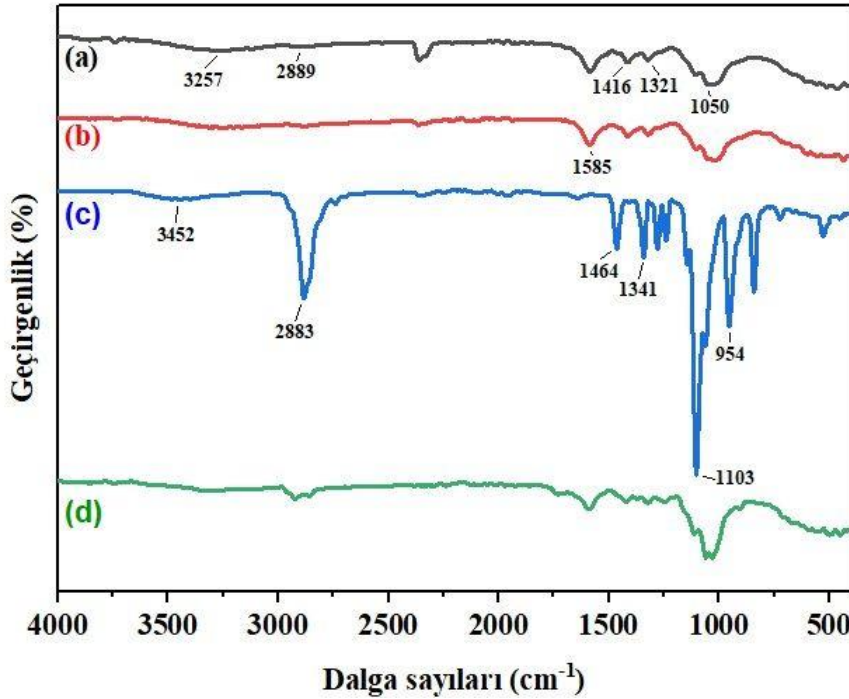
Şekil 4.2. (a) CNC, (b) Pluronic® L121 ($M_n \sim 5800$) ve (c) Pluronic-CNC'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

4.1.3. PEG-m-CNC

PEG-m-CNC'lerin kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelenerek yüzey aşılama yöntemi ile modifikasyon işleminin gerçekleştiği doğrulandı. APTMS@CNC, Epoksi-PEG ve PEG-m-CNC'ler için kaydedilen karşılaştırmalı FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de sunuldu.

CNC'lerin karakteristik pikleri incelendiğinde (Şekil 4.3a), 3000 ile 3600 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş pik selülozun O-H gruplarının gerilme titreşimlerine, 2889 cm^{-1} 'de görülen pik ise C-H bağlarına atfedilebilir. 1416 ve 1321 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler ise, sırasıyla CH_2 ve CH bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, 1050 cm^{-1} gözlenen tepe noktası, C–O–C asimetrik titreşimlerine atfedilebilir [121]. Şekil 4.3b'de sunulan APTMS@CNC'ye ait spektrumunda ise 1585 cm^{-1} 'de gözlemlenen düşük yoğunluklu tepe, NH_2 gruplarının bükülme titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır ve APTMS gruplarının CNC yüzeyine başarılı bir şekilde aşılandığını göstermektedir [122,123]. Şekil 4.3c'de sunulan spektrumda 3400 – 3600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan geniş bant O-H bağlarına atfedilebilir. 2883 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla CH ve CH_2 gruplarından kaynaklanırken, 1341 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} 'deki pikler C-O gruplarından kaynaklanmaktadır [124]. Ek olarak, 954 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik, terminal epoksi grubuna atfedilebilir. PEG-m-CNC'lerin spektrumunda (Şekil 4.3d), 954 cm^{-1} 'de epoksi zirvesinin kaybolması, Epoksi-PEG'nin APTMS@CNC'lerin yüzeyi üzerine başarılı bir şekilde aşılandığını gösterir.



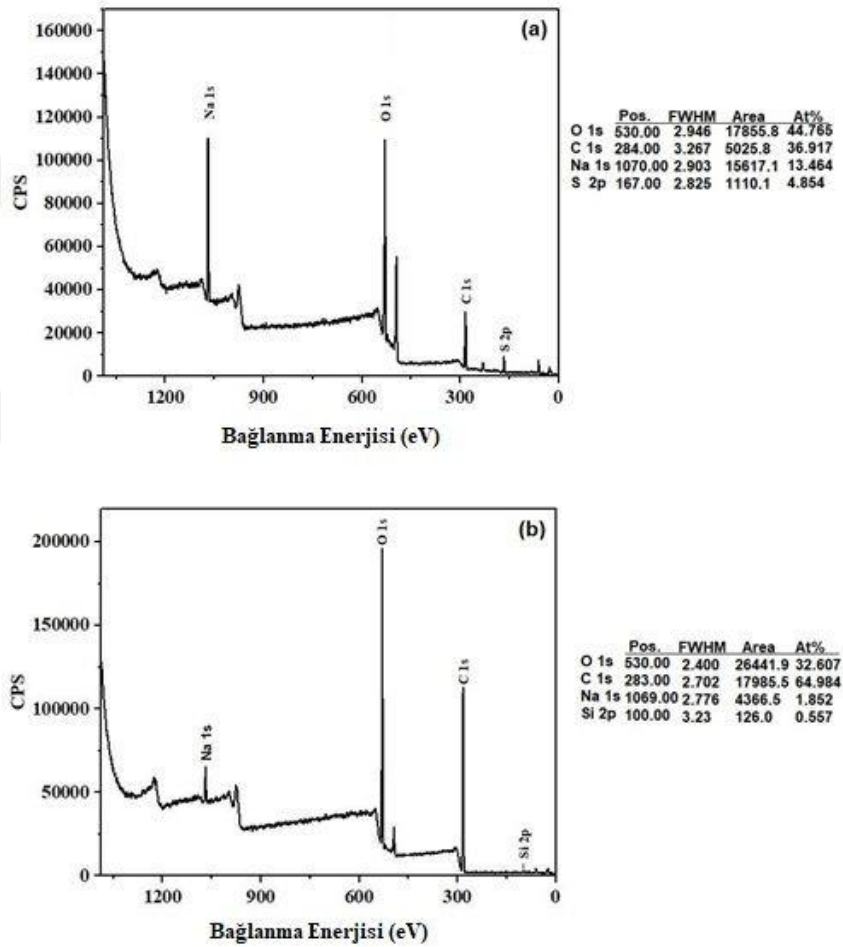
Şekil 4.3. (a) CNC, (b) APTMS@CNC, (c) Epoksi-PEG ve (d) PEG-m-CNC'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

PEG-m-CNC'nin kimyasal yüzey aşılama yöntemiyle modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği geniş taramalı XPS analiziyle araştırıldı. Şekil 4.4'de verilen spektrumlar ve Tablo 4.1 'de verilen elemental bileşimler CNC'de Na, O, C ve S, PEG-m-CNC de ise bu elementlere ek olarak Si olduğunu göstermektedir. CNC'nin Epoksi-PEG ile modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği PEG-m-CNC yüzeyinde Si ortaya çıkması ile desteklenmiştir. CNC süspansiyonlarındaki Na'nın temeli, anyonik yüzey gruplarıyla ilişkili karşı iyonlardır. Bir karşı iyon görevi gören Na, CNC'yi suda dengelemektedir. Ayrıca, Tablo 4.1'e bakıldığında PEG-m-CNC'nin Na oranının da azaldığı görülmektedir. Bu durum modifikasyon sonucunda Na'nın ayrıldığına bir

göstergesidir. Tüm bunlara ek olarak modifikasyon elemental bileşimde de bir değişim meydana getirmiştir; modifikasyon sonrasında CNC ile kıyaslandığında PEG-m-CNC'nin bağıl C miktarı artarken O miktarı azalmıştır [125].

Tablo 4.1. CNC ile PEG-m-CNC'nin elemental bileşimi

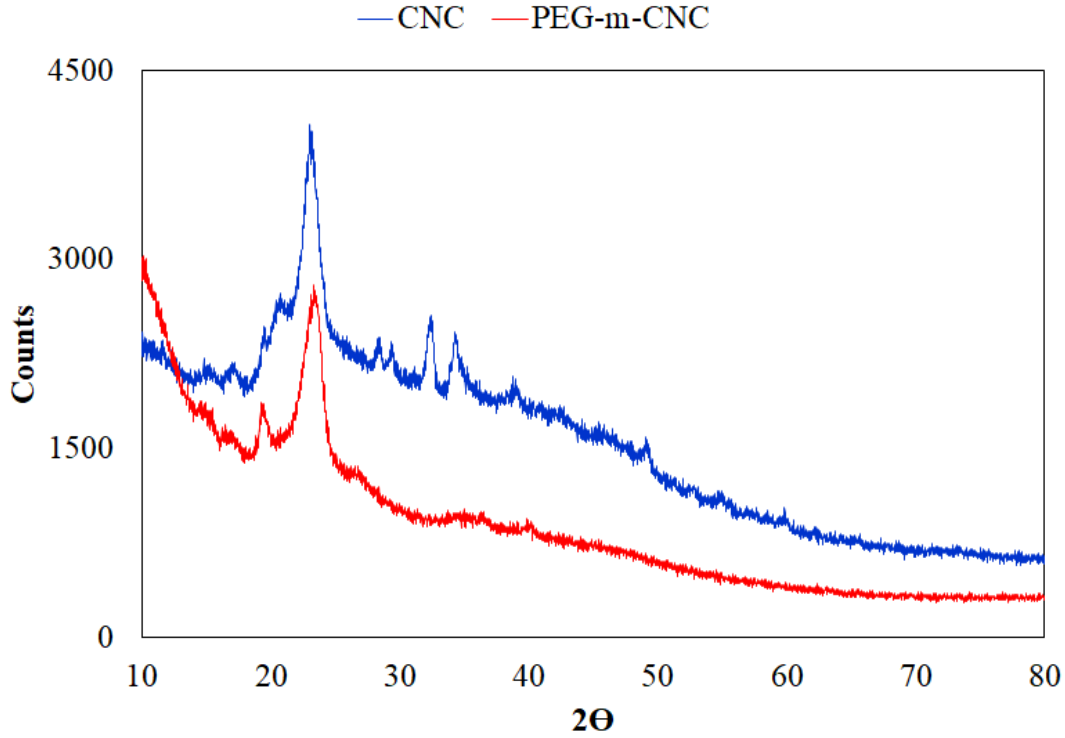
	C 1s	O 1s	O/C	S 2p	Na 1s	Si 2p
CNC	36.92	44,76	1.21	4.85	13.46	0
PEG-m-CNC	64.98	32.61	0.50	0	1.85	0.56



Şekil 4.4. (a) CNC'nin ve (b) PEG-m-CNC'nin XPS spektrumları

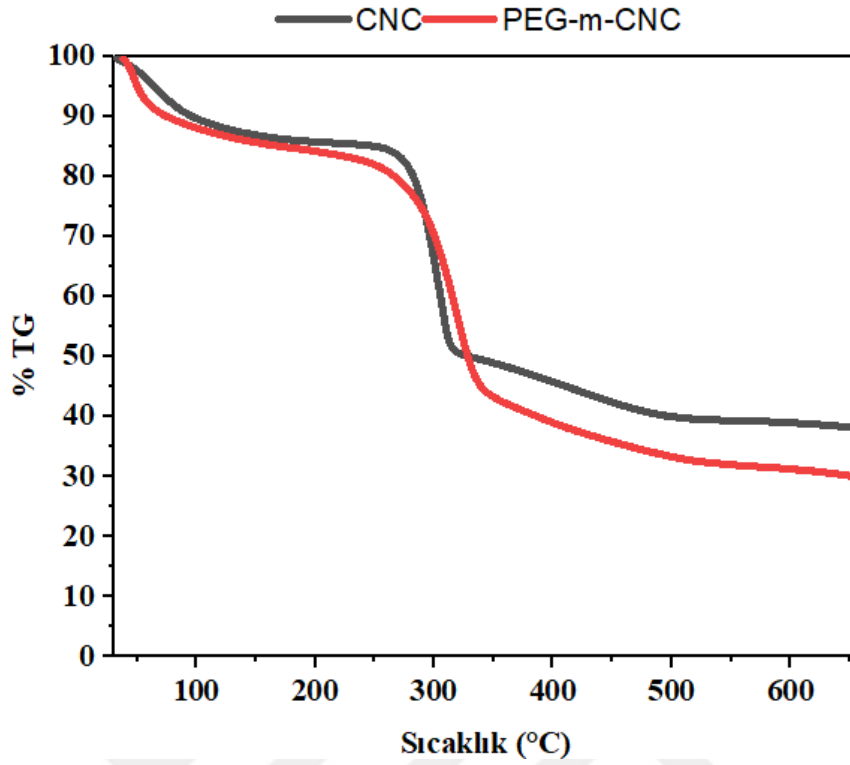
PEG-m-CNC'nin yapısının doğrulanması amacıyla kaydedilen XRD difraktogramları modifiye edilmemiş CNC'nin difraktogramı ile karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmemiş CNC'lerin Şekil 4.5'de sunulan XRD modellerinde 17° , 23° ve 34.2° 'de gözlemlenen pikler, sırasıyla tipik selüloz (101), (002) ve (040) kristalografik düzlemlerine aittir [126]. PEG-m-CNC'nin XRD modeli incelendiğinde 17° ve 23° 'deki piklerin daha

düşük yoğunluklarla ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca, 34.2°deki pik, büyük olasılıkla yüzey fonksiyonlandırılmasının bir sonucu olarak kristal fazların yıkımı nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır.



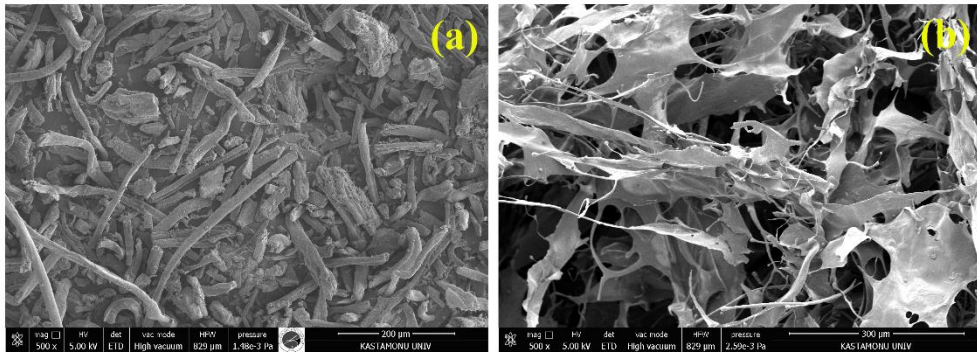
Şekil 4.5. CNC'lerin ve PEG-m-CNC'lerin XRD difraktogramları

Şekil 4.6'da sunulan karşılaştırmalı TGA termogramlarına göre hem modifiye edilmemiş hem de modifiye edilmiş CNC'ler benzer ayrışma profilleri sergilemiştir. Her iki partikülün bozunma termogramları incelendiğinde bozunmanın ilk aşamasının yaklaşık 100°C'ye kadar devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu bozunma adımı suyun yapıdan uzaklaştırılmasına atfedilebilir. Buna ek olarak, ~100 – 250°C aralığında ikincil kütle kaybı gözlenmiş ve bunu 250 – 350°C aralığındaki yoğun kütle kaybı izlemiştir. TGA eğrilerinden Epoksi-PEG modifiyeli CNC'lerin (PEG-m-CNC) modifiye edilmemiş CNC'lere kıyasla daha yoğun bir kütle kaybı sergilediği sonucuna varılabilir. Bu sonuç, CNC yüzeylerinde yüzey aşılı organik grupların bozulmasına bağlanabilir. TGA analizine göre, modifiye edilmemiş CNC'lerin 650°C'ye kadar toplam kütlelerinin %61,6'sını kaybederken, PEG-m-CNC'lerin %69,5'ini kaybettiği saptanmıştır; ortaya çıkan ağırlıkça %7,9'luk fark, CNC yüzeylerine aşılınmış polimer gruplarıyla ilişkilendirilebilir.

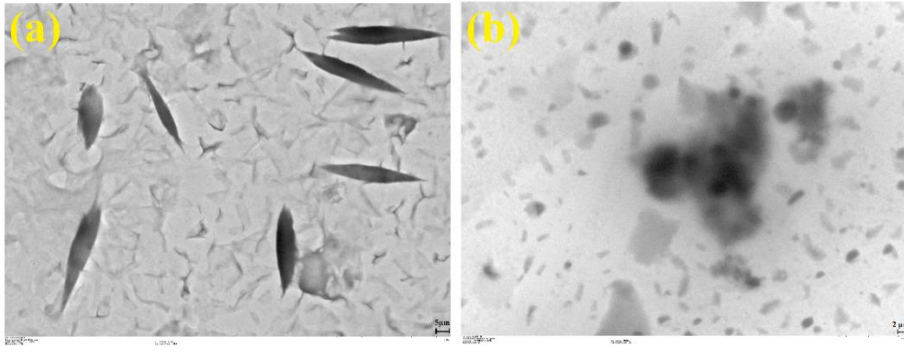


Şekil 4.6. CNC'lerin ve PEG-m-CNC'lerin karşılaştırmalı TGA termogramları

Şekil 4,7'de sunulan modifiye edilmemiş CNC'lerin ve PEG-m-CNC'lerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması, CNC yüzeyinin tamamen Epoksi-PEG ile kaplandığını göstermektedir. Bu sonuç TEM analizi ile de desteklenmektedir. Şekil 4.8'de sunulan modifiye edilmemiş CNC'lerin ve modifiye edilmiş CNC'lerin karşılaştırmalı TEM görüntüleri, CNC'nin Epoksi-PEG ile yüzey modifikasyonunun nanoparçacıkların dağılımını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. (a) Modifiye edilmemiş CNC'lerin ve (b) PEG m-CNC'lerin SEM görüntüleri



Şekil 4.8. (a) Modifiye edilmemiş CNC'lerin ve (b) PEG-m-CNC'lerin TEM görüntüleri

4.2. Pickering-PoliHIPE Karakterizasyonu

4.2.1. Pluronic-kalsit kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin karakterizasyonu

Pluronic-kalsit kullanılarak kararlılığı sağlanan DCPD esaslı HIPE'lerden ROMP ile sentezlenen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik yapısı SEM ile incelendi ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de sunuldu. Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de sunulan SEM görüntüleri Pickering-poliHIPE'lerin tipik açık gözenekli morfolojisini göstermektedir. SEM görüntüleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda bu numunelere ait ortalama kavite çaplarının (R1) 3,9113 ile 19,7488 μm arasında değiştiği, birbirine bağlı gözenek çaplarının (R2) ise 1,1495 ile 5,8270 μm arasında değiştiği saptandı (Tablo 4.2). Buna ek olarak, aynı formülasyon kullanılarak sentezlenen 9-KP ve 12-KP arasındaki kontrol numuneleri için ortalama kavite çapları (R1) sırasıyla 8,2609, 8,8946, 8,2362 ve 9,8123 μm olarak belirlenirken, birbirine bağlı gözenek çapları (R2) sırasıyla 5,5308, 5,0585, 5,3100 ve 5,7769 μm olarak bulundu (Tablo 4.2). Kontrol numuneleri için elde edilen bu değerler yapılan deneylerde istatistiksel hata oranının düşük olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

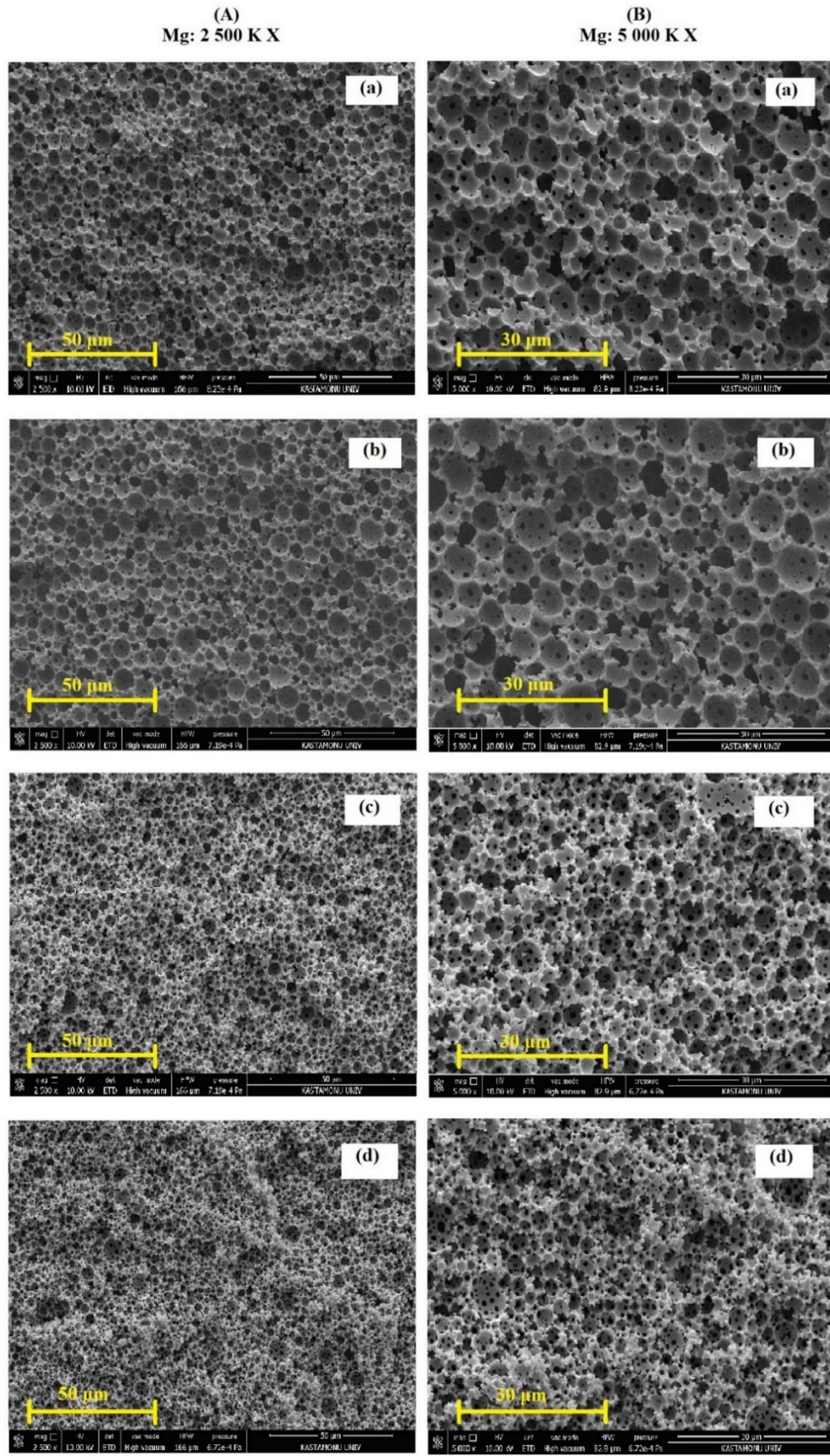
Pluronic-kalsit kullanılarak hazırlanan DCPD esaslı Pickering-poliHIPE monolitlerinin yüzey alanı (S_{BET}) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu uygulanarak hesaplandı, elde edilen veriler Tablo 4.2'de spesifik yüzey alanını ifade eden R3 kolonunda sunuldu. Tablo 4.2'ye göre Pickering-poliHIPE'lerin spesifik yüzey alanı değerleri 2,4567 ile 5,7004 m^2/g arasında

değişmektedir. Bununla birlikte, 9-KP ve 12-KP arasındaki kontrol numunelerinin spesifik yüzey alanı değerlerinin birbirine yakın olduğu ve 3,1974 ile 4,0656 m²/g arasında değiştiği saptandı. Gerçekleştirilen gaz piknometresi analizleri ile elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin iskelet yoğunluğu (R4) değerlerinin 1,0766 ile 1,3773 g/cm³ arasında değiştiği bulundu (Tablo 4.2). Bununla birlikte, en düşük iskelet yoğunluğunun 1,0766 g/cm³ değeri ile hacimce %80 iç faz kullanılarak ve sürekli faza ağırlıkça %3 Pluronic-kalsit ilavesiyle hazırlanan HIPE formülasyonundan elde edilen 11-KP örneğine ait olduğu belirlendi. 9-KP ile 12-KP arasındaki kontrol numunelerinin ise 1,0766 ile 1,1503 g/cm³ aralığında değişen büyüklüklerde birbirine yakın iskelet yoğunlukları sergilediği saptandı. Öte yandan, Pickering-poliHIPE monolitlerinin Archimed prensibine göre tayin edilen köpük yoğunluklarının (R6) 0,2782 ile 0,6338 g/cm³ arasında değiştiği bulundu (Tablo 4.2). Bununla birlikte, en düşük ve en yüksek yoğunlukları sergileyen iki numune (sırasıyla 8-KP ile 4-KP) farklı iç faz oranına sahip olan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde edilmiştir: 4-KP, %75 iç faz oranı ile hazırlanırken, 8-KP, %80 iç faz oranı ile hazırlanan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile sentezlenmiştir. Tüm bunlara ek olarak, Tablo 4.2, elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin ortalama gözenek hacimlerinin (R5) 0,6350 ile 1,1234 cm³ arasında değiştiğini ortaya koymaktadır. En düşük ve en yüksek gözenek hacimleri 0,6350 cm³ (5-KP) ve 1,1234 cm³ (9-KP) iken, bu iki numune emülgatör oranı, dolgu miktarı oranı ve iç faz oranı gibi deneysel parametreler açısından birbirinden farklılık göstermektedir.

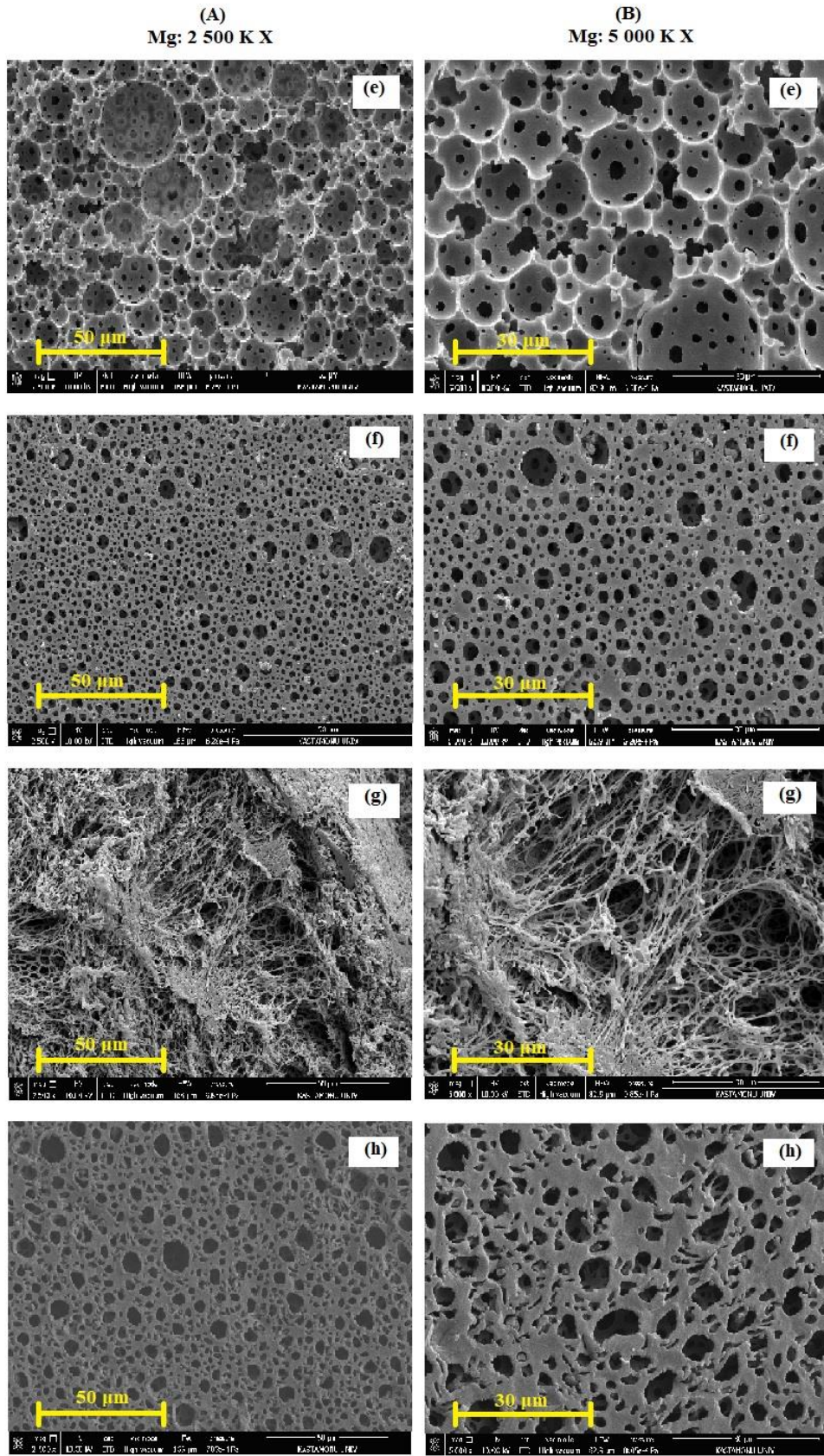
Elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin mekanik dayanımları, oda sıcaklığında gerçekleştirilen basma testleri ile belirlendi. Test cihazının orijinal yazılımdan elde edilen veriler kullanılarak çizilen gerilim-gerinim grafikleri Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te, Pickering-poliHIPE'lerin basma modülü değerleri ise Tablo 4.2'de sunuldu. Karakterizasyon sonuçları, deneysel parametrelerin varyasyonu ve parametrelerin etkileşimi dolayısıyla elde edilen malzemelerin mekanik dayanımlarının da değiştiğini gösterdi (Tablo 4.2). Yapılan testler sonucunda en yüksek mekanik dayanıma sahip numunenin 130,0 MPa'lık basma modülü değerine sahip 2-KP olduğu, en zayıf mekanik mukavemet sergileyenin ise 6,9 MPa'lık basma modülü değeri ile 6-KP olduğu belirlendi. Kontrol numunelerinin (9-KP, 10-KP, 11-KP ve 12-KP) basma modülü değerlerinin ise beklenildiği gibi birbirine yakın olduğu saptandı (31,3-37,9 MPa aralığında). Tüm bunlara ek olarak, Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te sunulan gerilim-

gerinim grafiklerinin değerlendirilmesi sonucunda tüm numunelerin basma kuvveti altında benzer deformasyon davranışı sergilediği gözlemlendi.

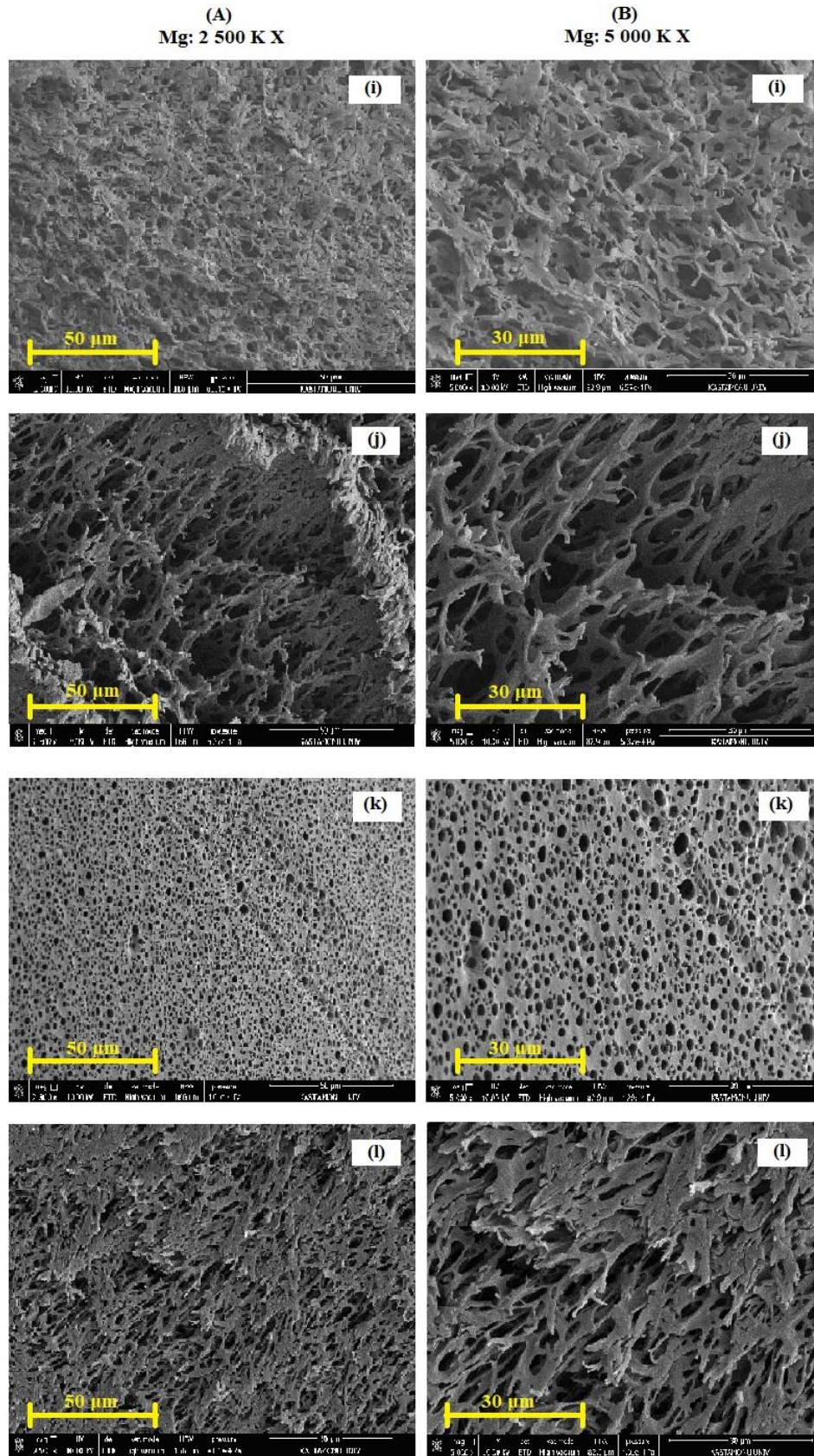




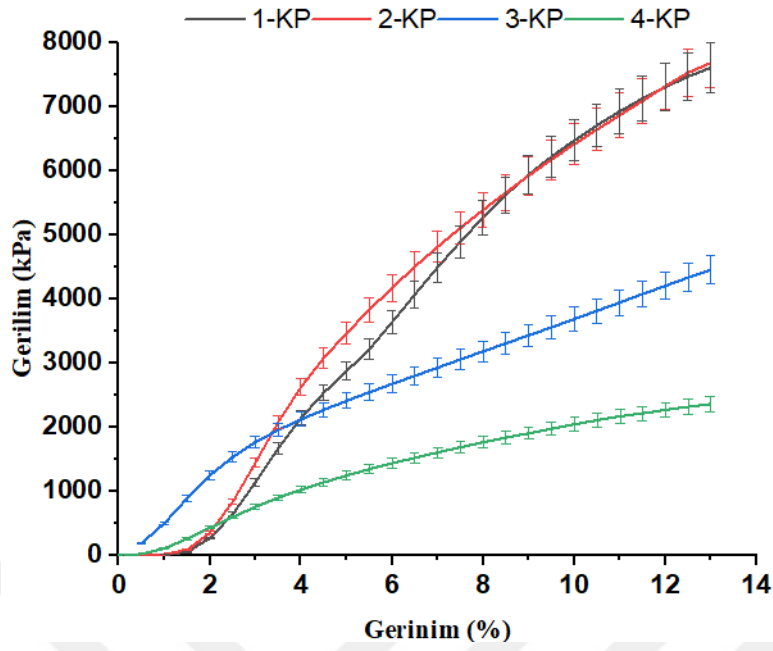
Şekil 4.9. (a) 1-KP, (b) 2-KP, (c) 3-KP ve (d) 4-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



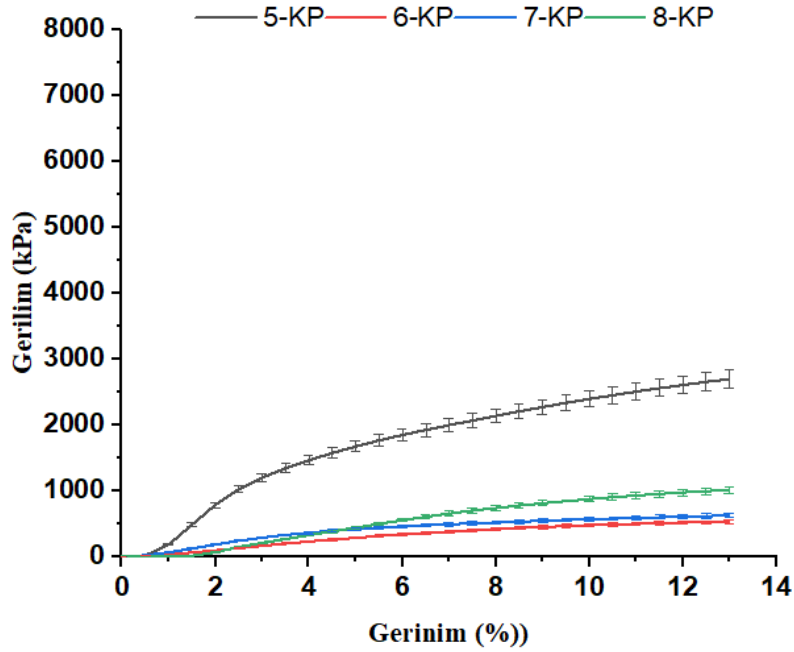
Şekil 4.10. (e) 5-KP, (f) 6-KP, (g) 7-KP ve (h) 8-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



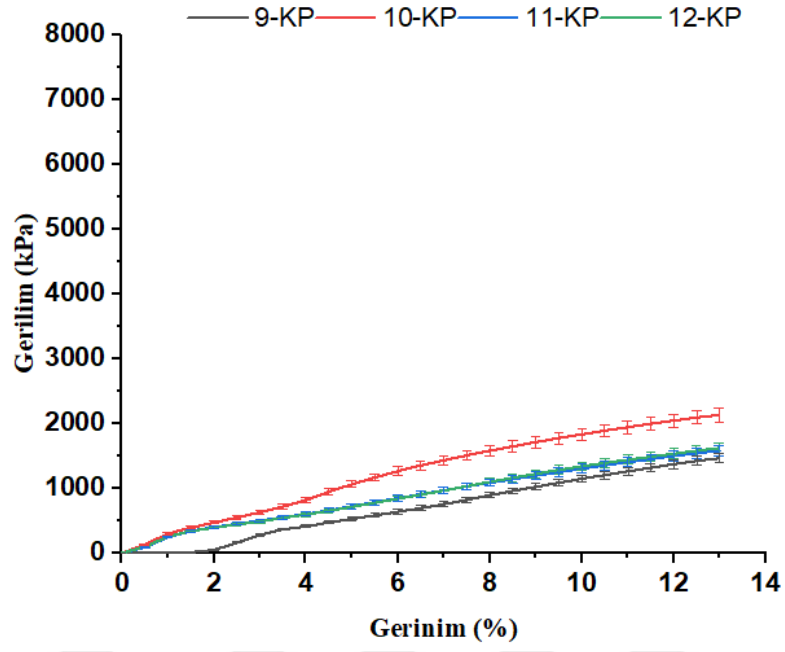
Şekil 4.11. (i) 9-KP, (j) 10-KP, (k) 11-KP ve (l) 12-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.12. 1-KP, 2-KP, 3-KP ve 4-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.13. 5-KP, 6-KP, 7-KP ve 8-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.14. 9-KP, 10-KP, 11-KP ve 12-KP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri

Tablo 4.2. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE’lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri

	R1 (μm)	R2 (μm)	R3 (m ² /g)	R4(g/cm ³)	R5 (cm ³)	R6 (g/cm ³)	R7 (MPa)
ÖRNEK	Kavite Boyutu	Birbirine bağlı gözenek boyutu	Spesifik Yüzey Alanı	İskelet Yoğunluğu	Gözenek Hacmi	Köpük Yoğunluğu	Basma Modülü
1-KP	7,5629	1,7495	2,4615	1,3198	0,9827	0,5443	107,0
2-KP	7,2818	1,4193	2,8109	1,3773	0,9383	0,6174	130,0
3-KP	4,8078	1,2466	4,0967	1,3424	0,9632	0,6145	80,0
4-KP	3,9113	1,1495	4,7375	1,3067	0,8199	0,6338	34,1
5-KP	19,7488	4,8364	2,4567	1,2994	0,6350	0,4664	62,4
6-KP	5,1660	3,5710	4,5394	1,2816	0,7828	0,5642	6,9
7-KP	5,6300	3,3751	5,7004	1,3229	0,7957	0,5750	12,4
8-KP	9,3504	5,8270	3,7499	1,1048	1,0203	0,2782	16,5
9-KP	8,2609	5,5308	4,0656	1,0873	1,1234	0,3315	34,9
10-KP	8,8946	5,0585	3,2918	1,0791	1,0266	0,3254	37,9
11-KP	8,2300	5,3100	3,8616	1,0766	0,9658	0,4227	32,5
12-KP	9,8123	5,7769	3,1974	1,1503	0,9815	0,3876	31,3

4.2.2. Pluronic-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin karakterizasyonu

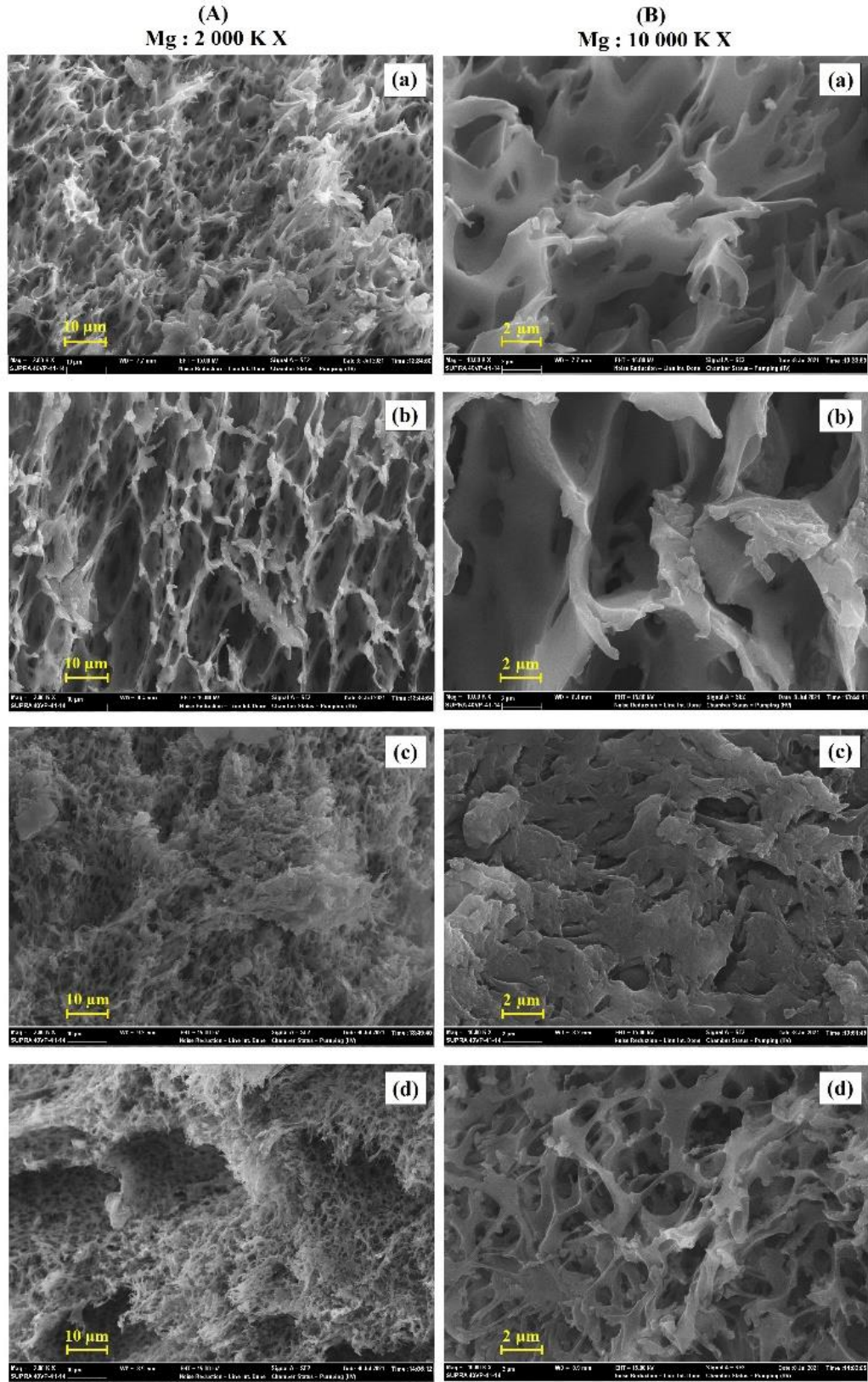
Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan DCPD esaslı HIPE'lerin ROMP ile polimerleştirilmesi ile hazırlanan DCPD esaslı Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik yapısı SEM ile incelendi ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'de sunuldu. Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17'de sunulan SEM görüntüleri Pickering-poliHIPE'lerin tipik açık gözenekli yapısını göstermektedir. SEM görüntüleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen Pickering-poliHIPE monolitleri için ortalama kavite çaplarının (R1) 3,0778 ile 9,0742 μm arasında değiştiği bulundu (Tablo 4.3). Birbirine bağlı gözenek çaplarının ise (R2) 1,6831 ile 3,5721 μm arasında değiştiği görüldü (Tablo 4.3). Aynı HIPE formülasyonu kullanılarak hazırlanan 9-CP, 10-CP, 11-CP ve 12-CP kodlu kontrol numunelerinin ortalama kavite çapları ise sırasıyla 5,0661, 6,1898, 4,9266 ve 5,0661 μm olarak belirlenirken, birbirine bağlı gözenek çapları sırasıyla 2,2640, 2,9721, 2,3302 ve 2,2640 μm olarak bulundu (Tablo 4.3). Kontrol numuneleri için elde edilen sayısal olarak birbirine yakın değerler deneysel hatanın minimum düzeyde olduğunu göstermektedir.

Pluronic-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan DCPD esaslı HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile hazırlanan Pickering-poliHIPE monolitlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile saptanan spesifik yüzey alanı değerleri (R3) Tablo 4.3'te sunuldu. Buna göre, Pickering-poliHIPE'lerin spesifik yüzey alanı değerlerinin 2,1671 ile 9,4554 m^2/g arasında değiştiği belirlendi. Ayrıca, kontrol numuneleri (9-CP, 10-CP-, 11-CP ve 12-CP) için de spesifik yüzey alanının 5,7813 ile 7,7109 m^2/g arasında değiştiği gözlemlendi.

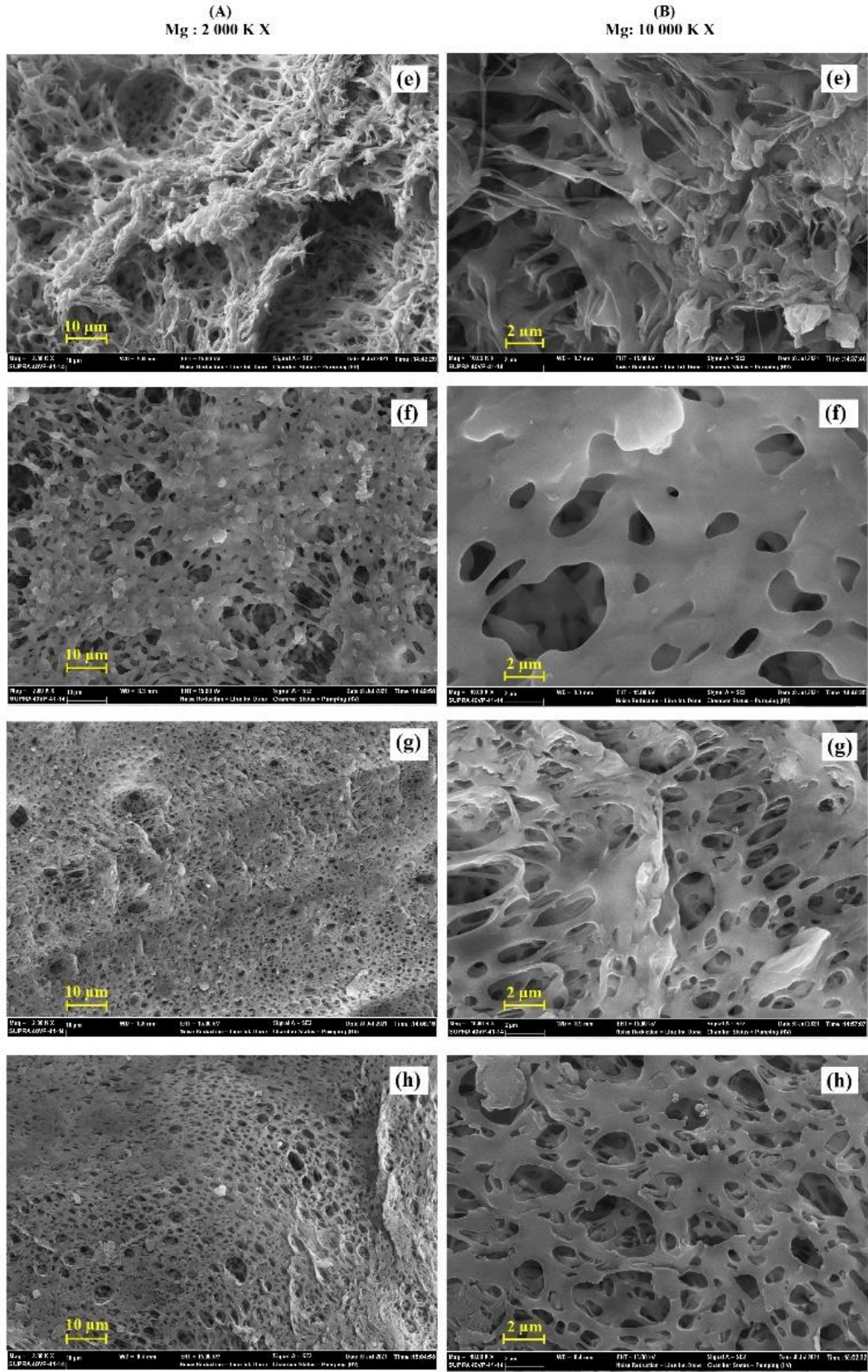
Elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin iskelet yoğunluğu (R4) 1,2813 ile 1,3495 g/cm^3 arasında bulundu (Tablo 4.3). En düşük iskelet yoğunluğuna sahip numunenin, hacimce %85 iç faz oranı ile hazırlanarak ağırlıkça %5 Pluronic-CNC katkılanması yoluyla kararlılığı sağlanan HIPE formülasyonundan elde edilen 7-CP numunesi (R4: 1,2813 g/cm^3) olduğu saptandı. Buna ek olarak kontrol numunelerinin iskelet yoğunluğu değerlerinin de sayısal olarak birbirine yakın olduğu gözlemlendi (1,3133 ile 1,3422 g/cm^3 arasında). Öte yandan elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin köpük yoğunluklarının (R6) 0,2675 ile 0,4284 g/cm^3 arasında değiştiği bulundu (Tablo 4.3). En düşük ve en yüksek yoğunlukları sergileyen iki numunenin (sırasıyla 8-CP ile 1-

CP) hazırlanması için kullanılan öncü HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan nanopartikül yükleme oranı, iç faz hacim oranı ve emülgatör oranı ise birbirinden farklı saptandı. Buna göre: 1-CP, %3 oranında emülgatör ilavesi, %1 oranında Pluronic-CNC yüklemesi ve %75 iç faz oranı ile; 8-CP, %85 iç faz oranı ve %5 oranında emülgatör ve Pluronic-CNC yüklemesi ile hazırlandı. Gözenekli malzemeler için önemli olan bir diğer karakteristik özellik olan ortalama gözenek hacmi (R5) değerlerinin ise elde edilen Pickering-poliHIPE'ler için 0,7615 ile 1,2137 cm³ arasında değiştiği belirlendi (Tablo 4.3). En düşük ve en yüksek gözenek hacmi değerlerinin de yine farklı HIPE formülasyonlarının polimerleştirilmesi ile elde edilen 8-CP (R5: 0,7615 cm³) ve 4-CP (R5: 1,2137 cm³) numunelerine ait olduğu gözlemlendi.

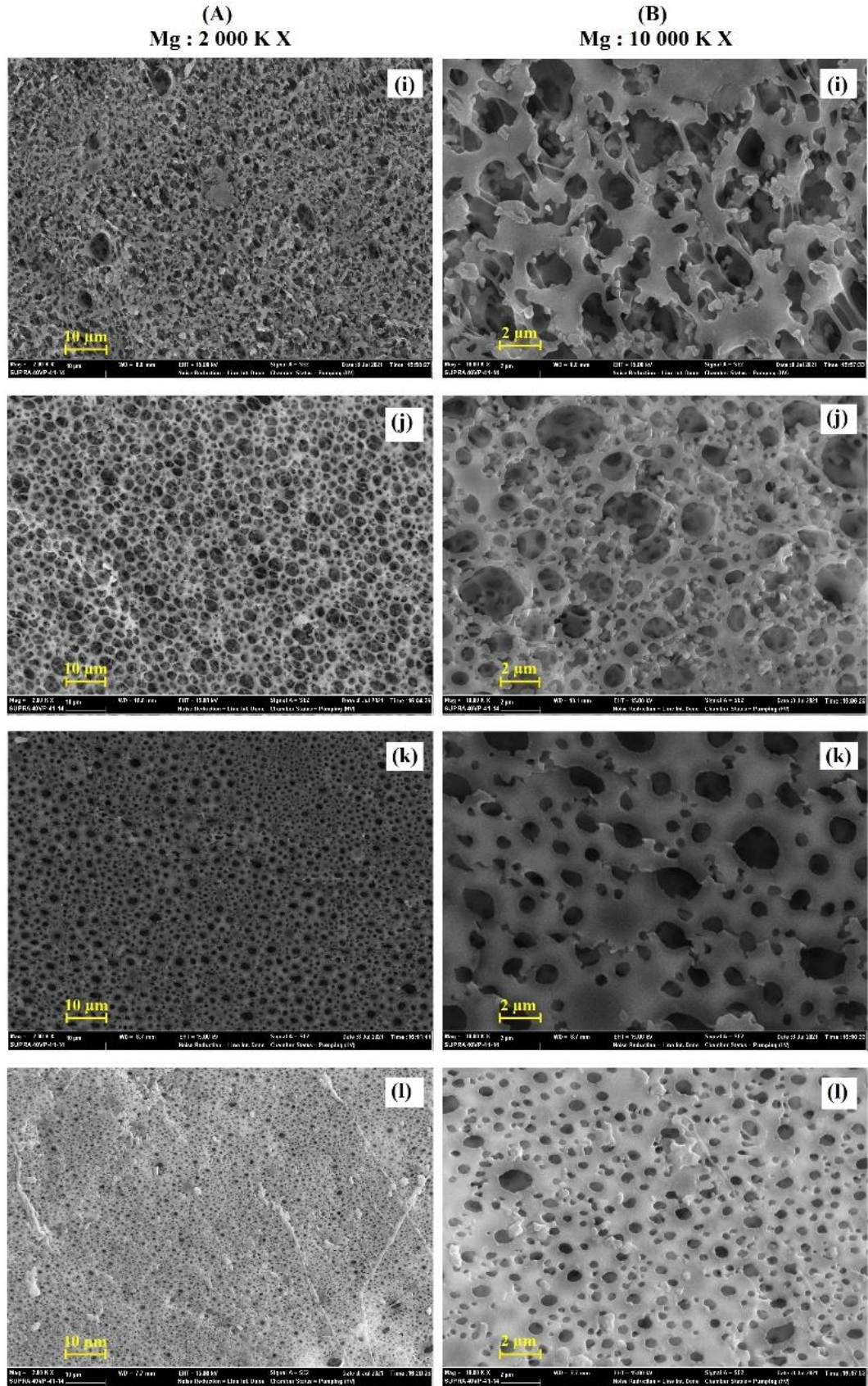
Pickering-poliHIPE'lerin tek eksenli basma testleri ile belirlenen basma modülü değerleri (R7) Tablo 4.3'te sunulurken, Universal test cihazının orijinal yazılımından elde edilen veriler kullanılarak çizilen gerilim-gerinim grafikleri de Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de sunuldu. Gerilim-gerinim grafiklerinin değerlendirilmesi sonucunda tüm numunelerin basma kuvveti altında benzer deformasyon davranışı sergilediği gözlemlendi. Basma modülü değerleri incelendiğinde en yüksek basma modülüne sahip olan numunenin 2-CP (R7: 56,8 MPa), en düşük basma modülünü sahip olan numunenin ise 6-CP (R7: 5,3 MPa) olduğu saptandı. Bu iki numunenin hazırlanması sırasında kullanılan öncü HIPE formülasyonundaki fark ise iç faz hacim oranından kaynaklanmaktadır. 2-CP numunesi düşük iç faz hacim oranı ile hazırlanmıştır ve beklenildiği gibi nominal gözenekliliği daha düşük olduğundan dolayı daha yüksek mekanik mukavemet sergilemiştir. Kontrol numunelerinin (9-CP, 10-CP, 11-CP ve 12-CP) ise basma modülü değerlerinin sayısal olarak birbirine yakın olduğu ve 6,9 – 11,3 MPa aralığında değiştiği belirlendi.



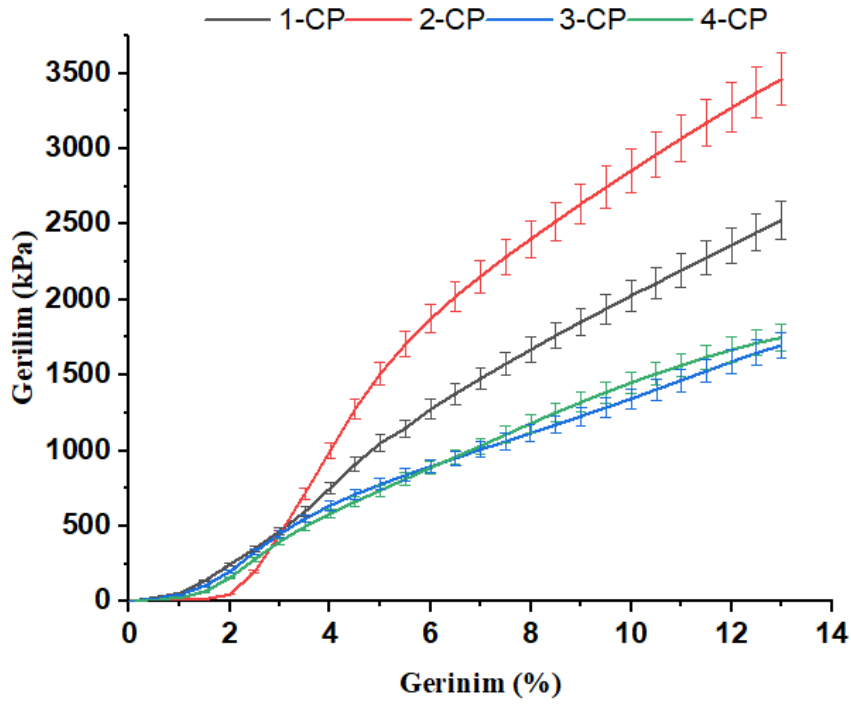
Şekil 4.15. (a) 1-CP, (b) 2-CP, (c) 3-CP ve (d) 4-CP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



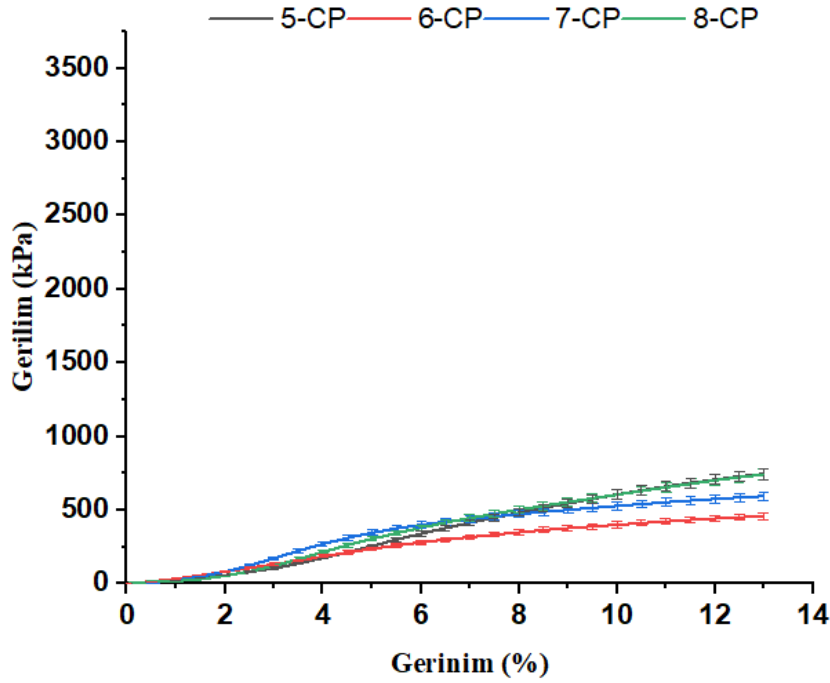
Şekil 4.16. (e) 5-CP, (f) 6-CP, (g) 7-CP ve (h) 8-CP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



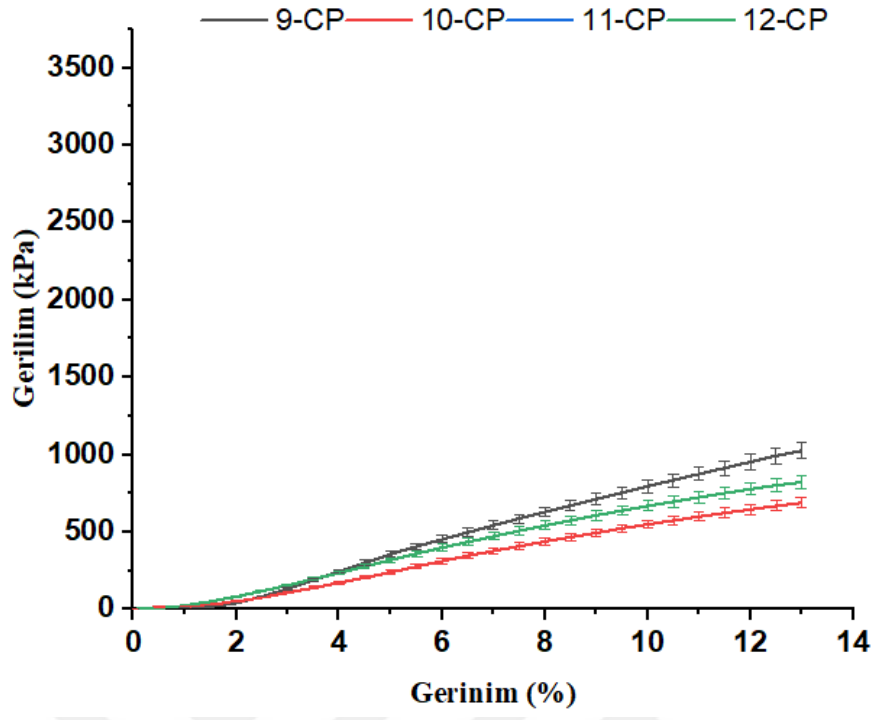
Şekil 4.17. (i) 9-CP, (j) 10-CP, (k) 11-CP ve (l) 12-CP kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.18. 1-CP, 2-CP, 3-CP ve 4-CP kodlu Pickering-poliHIPE’lerin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.19. 5-CP, 6-CP, 7-CP ve 8-CP kodlu Pickering-poliHIPE’lerin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.20. 9-CP, 10-CP,11-CP ve 12-CP kodlu Pickering-poliHIPE’lerin gerilim-gerinim grafikleri

Tablo 4.3. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri

ÖRNEK	R1 (μm) Kavite Boyutu	R2 (μm) Birbirine bağlı gözenek boyutu	R3 (m^2/g) Spesifik Yüzey Alanı	R4 (g/cm^3) İskelet Yoğunluğu	R5 (cm^3) Gözenek Hacmi	R6 (g/cm^3) Köpük Yoğunluğu	R7 (MPa) Basma Modülü
1-CP	5,6327	2,8097	3,8872	1,3358	0,9671	0,4284	31,1
2-CP	9,0742	3,5721	2,1671	1,3495	1,1609	0,3489	56,8
3-CP	4,6626	2,2144	5,8288	1,3205	1,1019	0,4001	27,6
4-CP	3,0778	1,6831	5,3382	1,3293	1,2137	0,3864	25,3
5-CP	6,5338	3,5504	4,6101	1,3198	1,1095	0,3839	8,5
6-CP	7,5195	3,5045	6,4771	1,3189	0,9257	0,3948	5,3
7-CP	4,1749	2,0553	9,4554	1,2813	1,0641	0,3725	10,0
8-CP	3,4698	1,8321	8,7083	1,3122	0,7615	0,2675	9,6
9-CP	5,0661	2,2640	5,9665	1,3422	1,0247	0,2981	11,3
10-CP	6,1898	2,9721	7,7109	1,3133	0,9802	0,2825	6,9
11-CP	4,9266	2,3302	5,7813	1,3274	0,9751	0,2938	8,2
12-CP	5,0661	2,2640	5,9665	1,3422	1,0247	0,2981	11,3

4.2.3. PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin karakterizasyonu

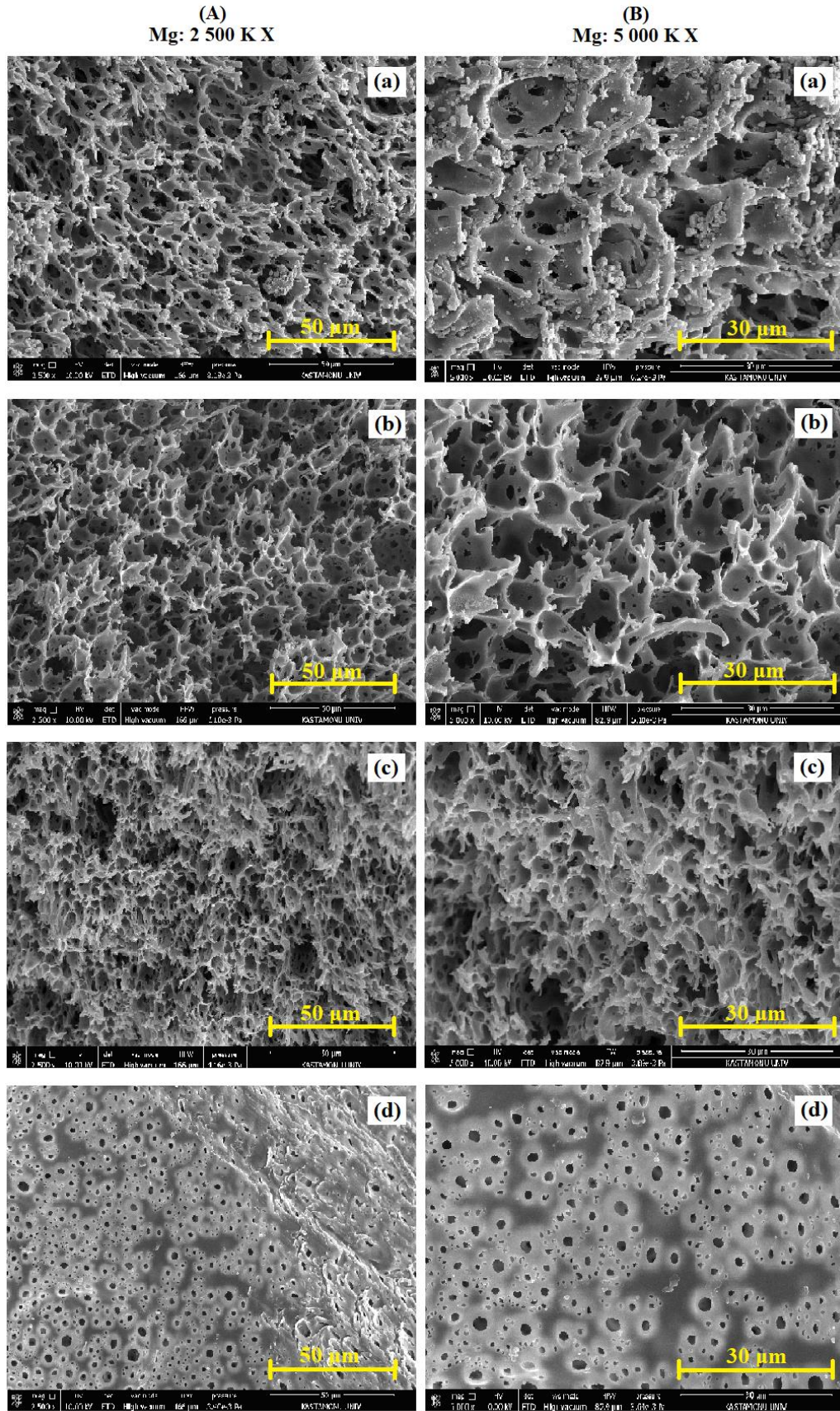
PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin ROMP yolu ile polimerizasyonu ile sentezlenen poliDCPD esaslı Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik yapısı SEM ile incelendi ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'de sunuldu. Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'de sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin tamamının açık gözenekli bir morfoloji sergilediği belirlendi. Elde edilen SEM görüntüleri kullanılarak her bir numunenin ortalama kavite çapı ve birbirine bağlı gözenek çapı hesaplandı ve hesaplama sonucunda elde edilne veriler Tablo 4.4'te sunuldu. Yapılan hesaplamalar sonucunda R1 ve R2'nin sırasıyla 4,8511 – 14,5168 μm ve 1,7478 – 5,3451 μm arasında değiştiği tespit edildi (Tablo 4.4). Bununla birlikte, aynı HIPE formülasyonu kullanılarak hazırlanan ve birbirini tekrar eden deneylerden elde edilen kontrol numunelerinin (17-P, 18-P, 19-P ve 20-P) ortalama kavite çaplarının sırasıyla 9,1091, 6,7100, 6,5900 ve 7,5500 μm olduğu, birbirine bağlı gözenek çaplarının ise sırasıyla 4,2259, 4,2700, 4,0800 ve 5,1500 μm olduğu saptandı (Tablo 4.4).

PEG-m-CNC kullanılarak hazırlanan DCPD esaslı HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile tayin edilen spesifik yüzey alanı (R3) (S_{BET}) değerlerinin 2,2792 ile 8,0140 m^2/g arasında değiştiği, ancak kontrol deneyleri ile sentezlenen numunelerin (17-P, 18-P, 19-P ve 20-P) birbirine yakın yüzey alanı değerlerine (3,9271 ile 4,2635 m^2/g arasında değişen) sahip olduğu belirlendi (Tablo 4.4). Elde edilen Pickering-poliHIPE'lerin iskelet yoğunluğu (R4) değerlerinin ise 1,0541 ile 1,1110 g/cm^3 arasında değiştiği bulundu (Tablo 4.4). En düşük iskelet yoğunluğuna sahip numunenin 19-P kodlu Pickering-poliHIPE monoliti (R_4 : 1,0541 g/cm^3) olduğu gözlemlendi. Bu numune hacimce %80 iç faz, hacimce %4 emülgatör ve ağırlıkça %0,75 oranında PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan ve 1000 rpm karıştırma hızıyla hazırlanan öncü HIPE'nin polimerleştirilmesi ile elde edilmiştir. Buna ek olarak, kontrol numunelerinin (17-P, 18-P, 19-P ve 20-P) 1,0541 ile 1,1110 g/cm^3 arasında değişen ve sayısal olarak birbirine yakın iskelet yoğunluklarına sahip olduğu tespit edildi. Öte yandan elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin köpük yoğunluklarının (R_6) 0,2553 ile

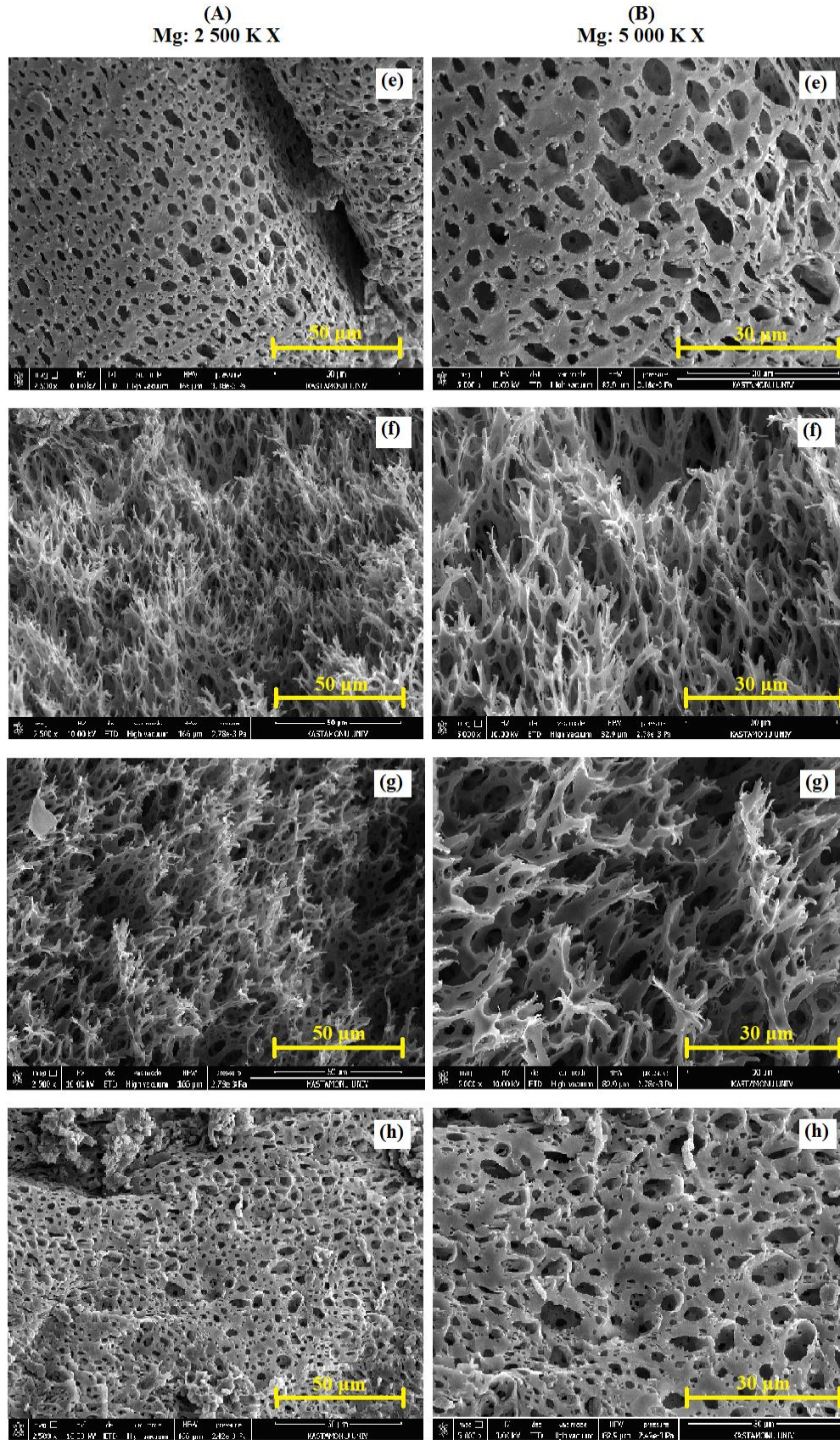
0,4002 g/cm³ arasında deđiřtiđi bulundu (Tablo 4.4). Bu seride en dűřűk ve en yűksek yođunlukları sergileyen iki numunenin (sırasıyla 6-P ile 4-P) iű faz oranı ve PEG-m-CNC yűkleme oranı aűısından birbirinden farklı olduđu belirlendi. Buna gűre; 6-P kodlu numune %85 iű faz oranı ve ađırlıkűa %0.5 PEG-m-CNC yűkleme oranı ile hazırlanırken, 4-P kodlu numune %75 iű faz oranı ve ađırlıkűa %1 PEG-m-CNC yűkleme oranı ile hazırlanan űncű HIPE’lerden tűretildi.

Elde edilen Pickering-poliHIPE’lerin Tablo 4.4’te sunulan ortalama gűzenek hacmi deđerleri (R5) karřılařtırıldıđında, R5’in 0,6372 ile 1,0959 cm³ arasında deđiřtiđi gűzlemlendi. En dűřűk ve en yűksek gűzenek hacmi deđerlerinin ise sırasıyla 7-P (R5: 0,6372 cm³) ve 11-P (R5: 1,0959 cm³) numunelerine ait olduđu saptandı. Bu iki numunenin hazırlanmasında kullanılan űncű HIPE forműlasyonlarındaki iű faz hacim oranları farklı olmakla birlikte eműlsiyonlar farklı karıřtırma hızı uygulanarak hazırlanmıřtır.

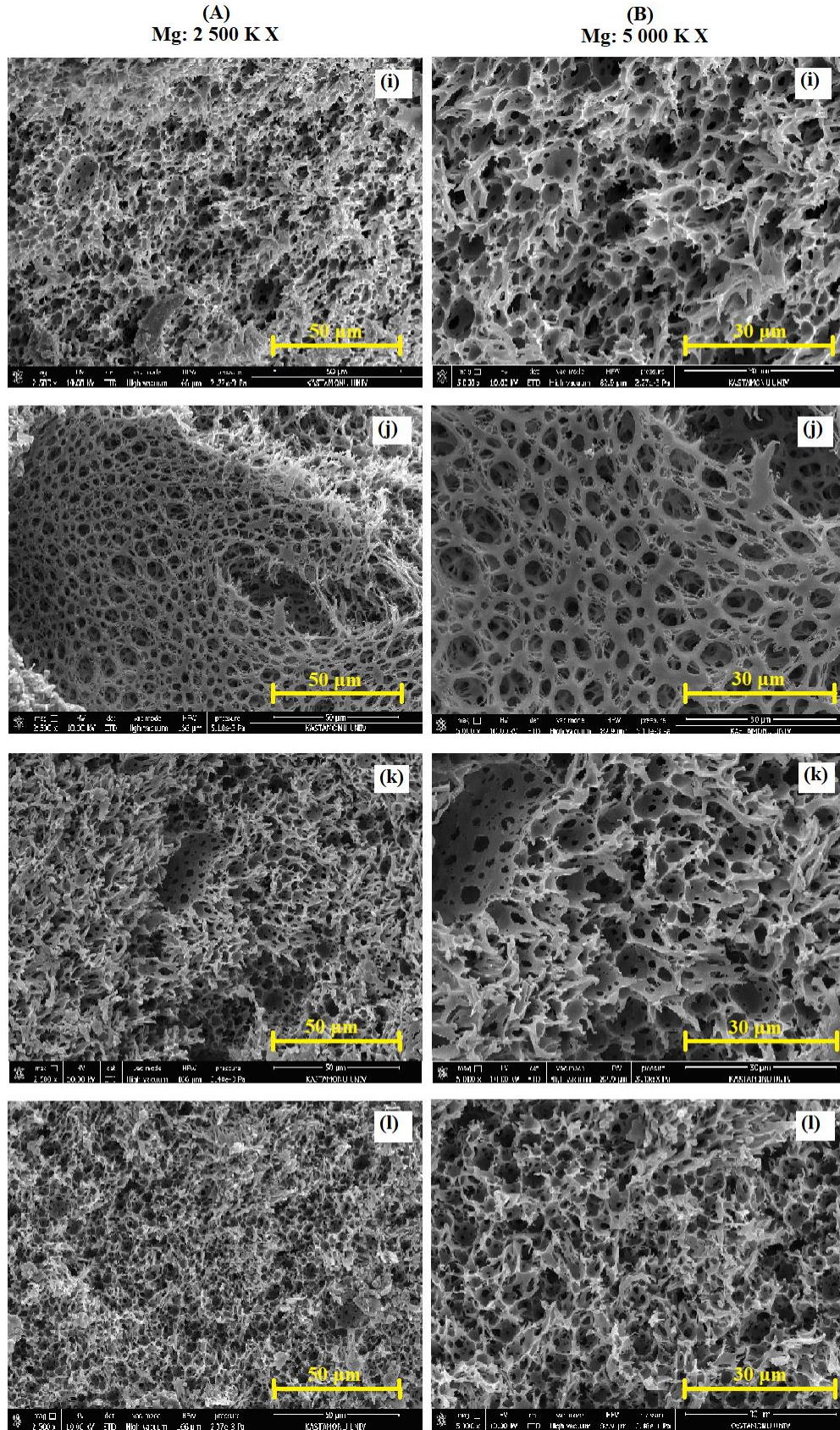
PEG-m-CNC kullanılarak kararlılıđı sađlanan HIPE’lerden tűretilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin basma testi sonuűlarına gűre en yűksek mekanik mukavemete sahip olan numunenin en yűksek basma modűlű (R7) ile 4-P kodlu monolit olduđu saptandı (R7: 62,0 MPa). Bununla birlikte, en dűřűk basma modűlűne sahip olan numunenin 6-P kodlu monolit olduđu tespit edildi (R7: 7,2 MPa) gűstermiřtir. Kontrol numunelerinin (17-P, 18-P, 19-P ve 20-P) ise basma modűlű deđerlerinin beklenildiđi gibi birbirine yakın olduđu ve 24,0 – 30,4 MPa aralıđında deđiřtiđi belirlendi. Tek eksenli basma testleri sonucunda cihazın orijinal yazılımına kaydedilen veriler kullanılarak oluřturulan ve řekil 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30 'da sunulan gerilim-gerinim grafiklerinin deđerlendirilmesi sonucunda tűm numunelerin basma kuvveti altında benzer deformasyon davranıřı sergilediđi gűzlemlendi.



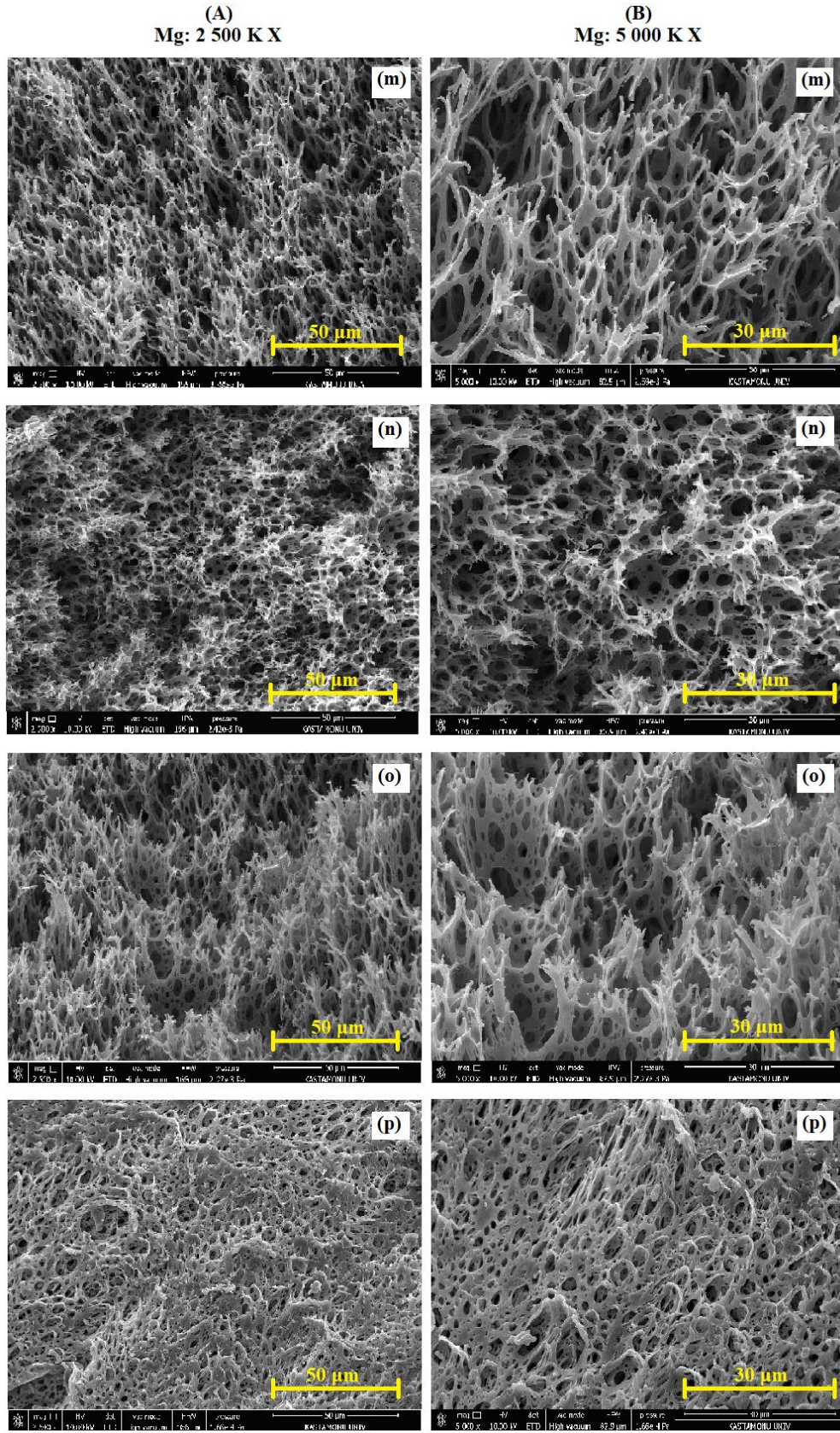
Şekil 4.21. (a) 1-P, (b) 2-P, (c) 3-P ve (d) 4-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



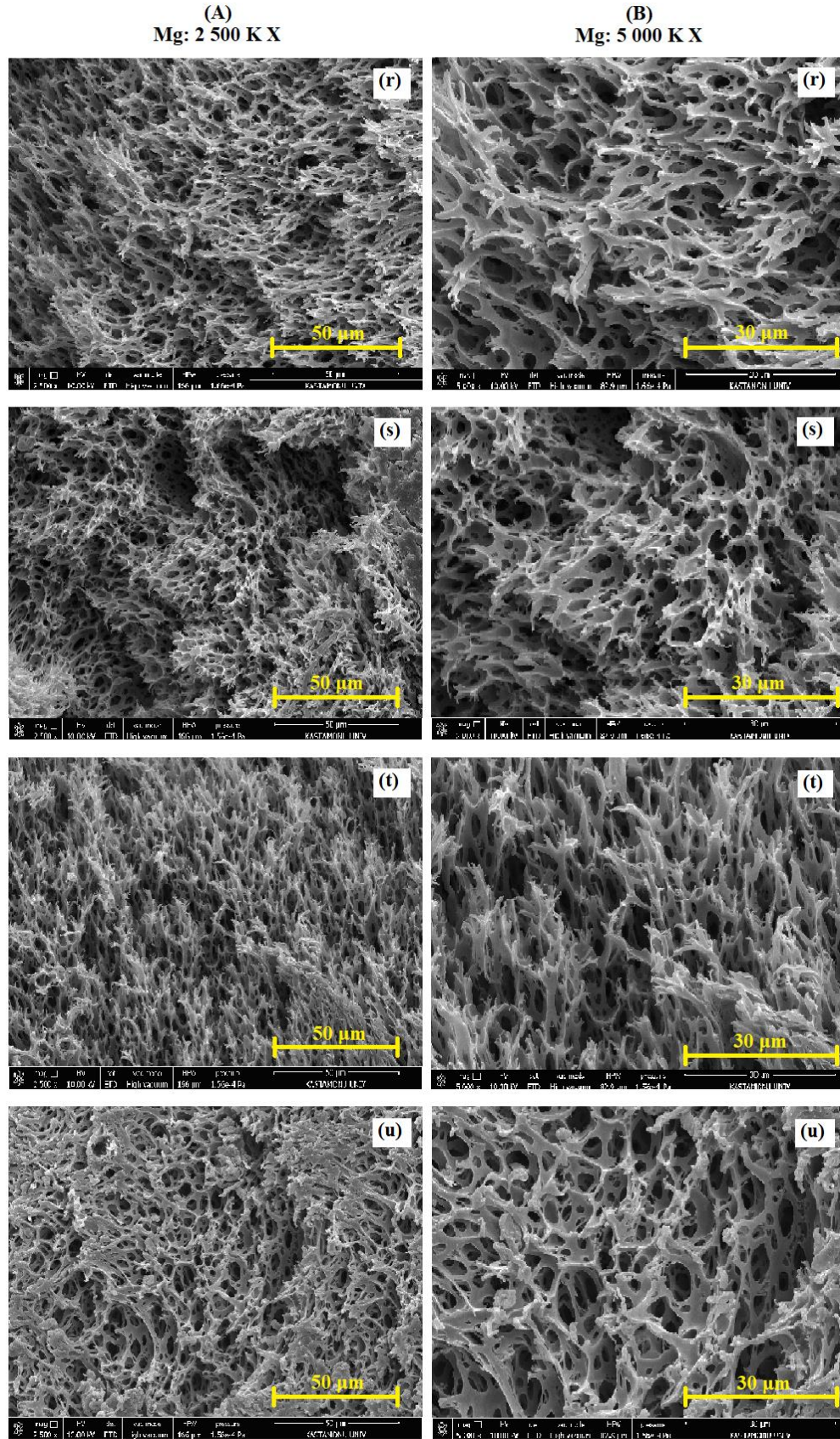
Şekil 4.22. (e) 5-P, (f) 6-P, (g) 7-P ve (h) 8-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



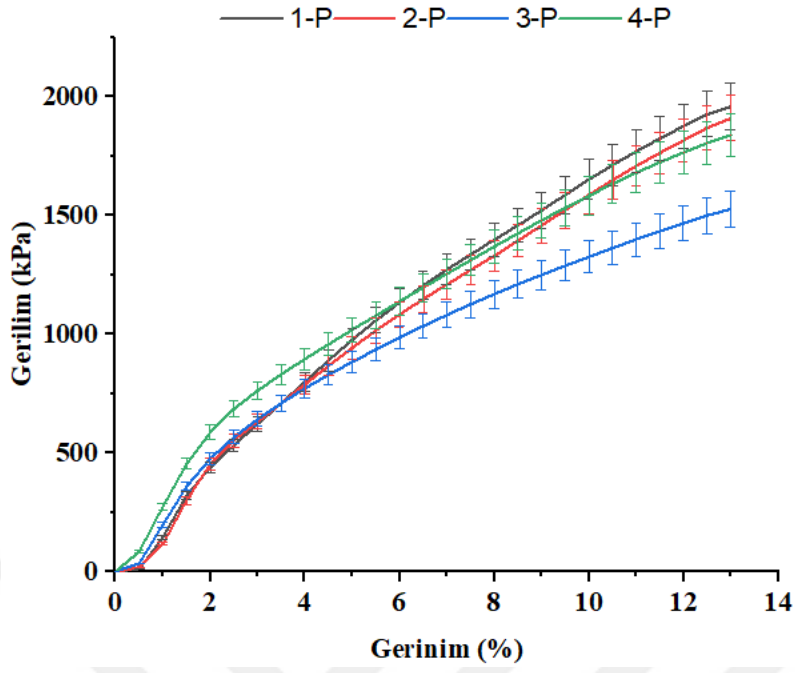
Şekil 4.23. (i) 9-P, (j) 10-P, (k) 11-P ve (l) 12-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



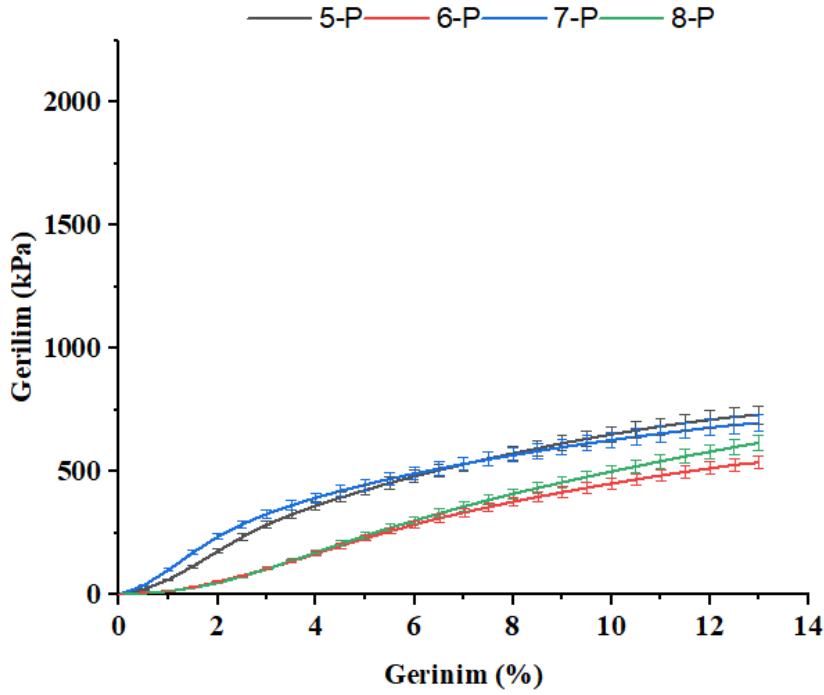
Şekil 4.24. (m) 13-P, (n) 14-P, (o) 15-P ve (p) 16-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



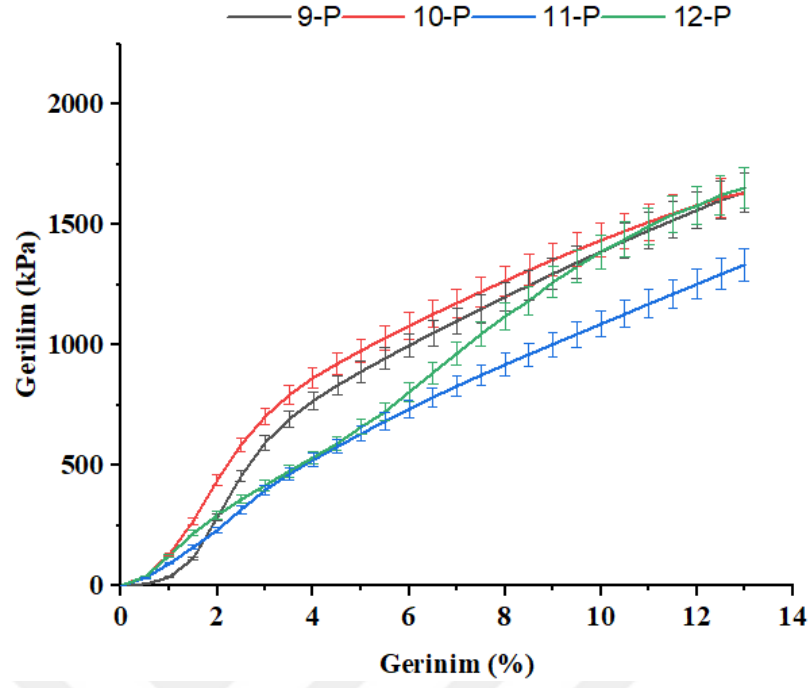
Şekil 4.25. (r) 17-P, (s) 18-P, (t) 19-P ve (u) 20-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin SEM görüntüleri



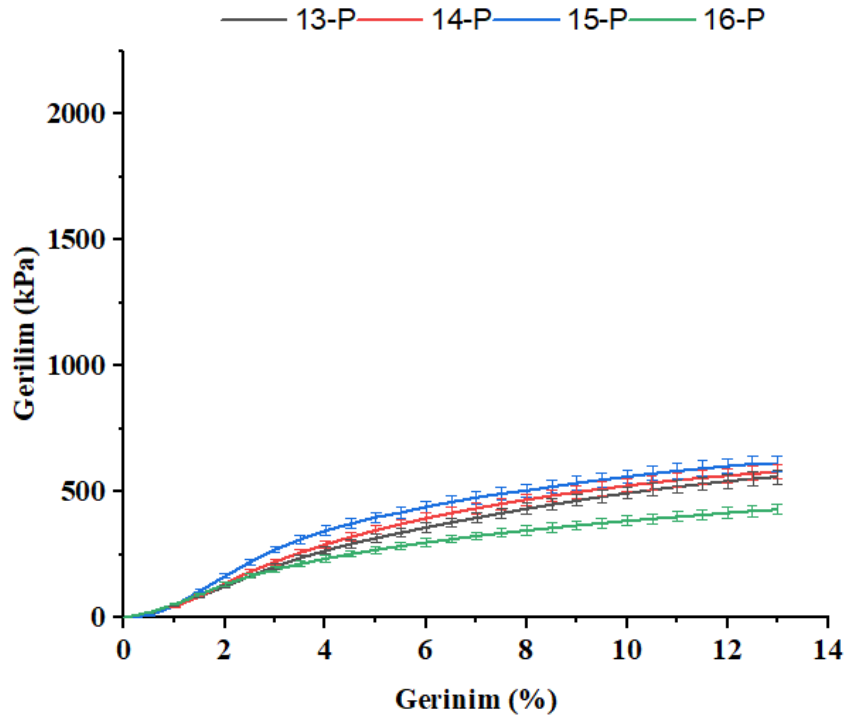
Şekil 4.26. 1-P, 2-P, 3-P ve 4-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri



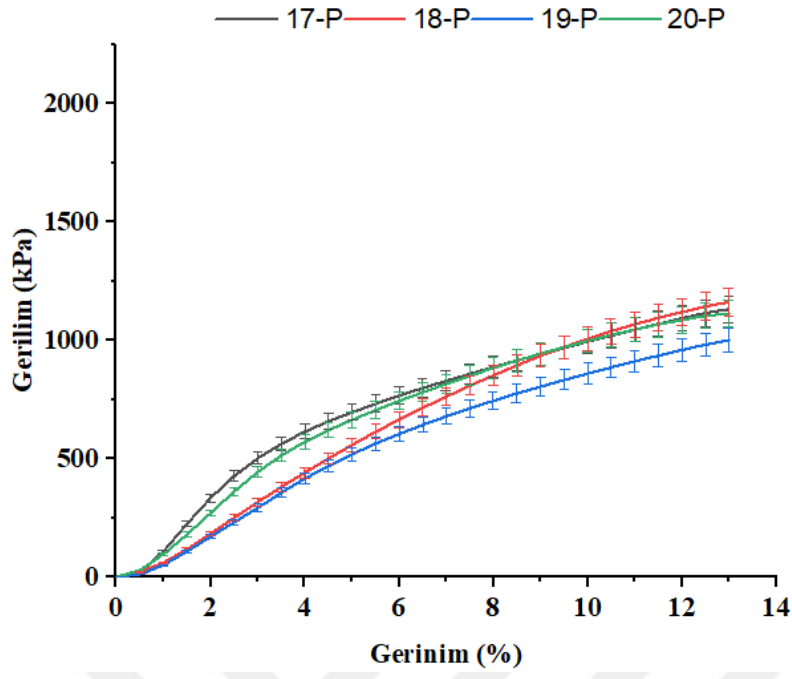
Şekil 4.27. 5-P, 6-P, 7-P ve 8-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.28. 9-P, 10-P, 11-P ve 12-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.29. 13-P, 14-P, 15-P ve 16-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.30. 17-P, 18-P, 19-P ve 20-P kodlu Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri

Tablo 4.4. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri

	R1 (μm)	R2 (μm)	R3 (m ² /g)	R4 (g/cm ³)	R5 (cm ³)	R6 (g/cm ³)	R7 (MPa)
ÖRNEK	Kavite Boyutu	Birbirine bağlı gözenek boyutu	Spesifik Yüzey Alanı	İskelet Yoğunluğu	Gözenek Hacmi	Köpük Yoğunluğu	Basma Modülü
1-P	12,6642	5,3451	2,5049	1,0980	0,9790	0,3595	59,0
2-P	14,5168	3,8864	2,2792	1,0899	0,9325	0,3546	58,3
3-P	7,8985	2,6332	2,9225	1,0871	0,9191	0,3874	54,0
4-P	4,8511	2,3731	3,0713	1,0840	1,0262	0,4002	62,0
5-P	7,7126	3,8037	4,1406	1,0758	0,6862	0,3282	17,2
6-P	6,8356	4,0348	5,3068	1,0932	0,7527	0,2553	7,2
7-P	7,9656	4,6580	4,2635	1,1196	0,6372	0,2639	18,8
8-P	8,4696	4,0944	5,0304	1,0697	0,7124	0,2654	9,3
9-P	6,6409	2,4718	3,6521	1,0796	1,0296	0,3561	48,0
10-P	7,9407	3,9634	4,7159	1,0769	1,0727	0,3999	38,3
11-P	7,1998	2,6188	3,8599	1,0739	1,0959	0,3668	17,6
12-P	5,0666	1,7478	6,0295	1,0980	1,0859	0,3764	26,7
13-P	5,9592	3,0723	5,6060	1,0941	0,7838	0,2644	8,7
14-P	5,9417	3,2204	7,2428	1,1104	0,6768	0,2922	12,1
15-P	6,8264	4,4889	5,4334	1,0846	0,7338	0,2618	15,3
16-P	6,9267	2,5673	8,0140	1,0684	0,7295	0,2873	9,6
17-P	9,1091	4,2259	3,9271	1,0633	0,8662	0,3715	30,4
18-P	6,7100	4,2700	3,9696	1,0732	0,8807	0,2844	25,0
19-P	6,5900	4,0800	4,2635	1,0541	0,9666	0,2882	27,0
20-P	7,5500	5,1500	4,2194	1,1110	0,9354	0,3058	24,0

4.3. İstatistiksel Analiz

Deneyisel sonuçlar arasındaki farklılaşma, sonuçların değerlendirilmesinde temel etkiler dışında deneyisel parametrelerin karşılıklı ve sinerjik etkileşimlerinin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Bu bağlamda, deneyisel parametrelerin ortalama kavite boyutu, birbirine bağlı gözenek boyutu, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, iskelet yoğunluğu, köpük yoğunluğu ve basma modülü gibi poliHIPE'lerin çeşitli uygulamaları için önemli olan özellikleri üzerindeki etkileri istatistiksel yaklaşımla araştırıldı. Kontrol faktörlerinin ana ve bileşik etkileri Minitab® 21.1© 2021 (Minitab, LLC) İstatistik Yazılımı kullanılarak %95 güven düzeyinde ($\alpha = 0.05$) belirlendi.

Pluronic-CNC ve Pluronic-kalsit partikülleri ile kararlılığı sağlanan HIPE'ler için Tablo 3.1'de sunulan deneyisel parametrelerin (emülgatör oranı [A], Pluronic-CNC veya Pluronic-kalsit oranı [B], iç faz hacim oranı [C]) varyasyonunun; PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'ler içinse Tablo 3.3'de sunulan deneyisel parametrelerin (emülgatör oranı [A], PEG-m-CNC oranı [B], iç faz hacim oranı [C] ve karıştırma hızı [D]) varyasyonunun elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin ortalama kavite boyutu (R1), birbirine bağlı gözenek boyutu (R2), spesifik yüzey alanı (R3), iskelet yoğunluğu (R4), gözenek hacmi (R5), köpük yoğunluğu (R6) ve basma modülü (R7) değerlerinin belirlenmesi üzerindeki etkisi istatistiksel yaklaşımla incelendi. Pluronic-CNC ve Pluronic-kalsit partikülleri ile hazırlanan HIPE'lerden türetilen Pickering-poliHIPE'ler için kontrol faktörlerinin seçilen yanıtlar üzerindeki etkileri Denklem (4.1a)'da verilen yanıt yüzeyi tasarımına dayalı matematiksel model denklem aracılığıyla ifade edildi ve Denklem (4.2-4.15)'de sunuldu. Kimyasal aşılama yolu ile sentezlenen PEG-m-CNC partikülleri ile hazırlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitleri için ise kontrol faktörlerinin seçilen yanıtlar üzerindeki etkileri Denklem (4.1b)'de verilen yanıt yüzeyi tasarımına dayalı matematiksel model denklem aracılığıyla ifade edildi. Bu model denklem kullanılarak R1-R7 yanıtları için türetilen matematiksel eşitlikler Denklem (4.16-4.22)'de sunuldu. Denklem (4.1a) ve Denklem (4.1b)'de β_0 denklemdaki sabit terimi ifade ederken β_i ana etkilere ve birleşik etkilere karşılık gelen regresyon katsayılarını göstermektedir. CtPt ise merkez noktalara karşılık gelir. Bir faktöre ait etki değerinin pozitif değere sahip olması, o faktörün düşük seviyeden (-1), yüksek seviyeye (+1) değişirken elde

edilen cevabın artmasını gösterirken, negatif değere sahip olması incelenen faktöre bağlı olarak elde edilen cevabın sayısal değerinin azaldığını göstermektedir.

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 A * B + \beta_5 A * C + \beta_6 B * C + \beta_7 A * B * C + \beta_8 Ct Pt \quad (4.1a)$$

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D + \beta_5 A * B + \beta_6 A * C + \beta_7 A * D + \beta_8 B * C + \beta_9 B * D + \beta_{10} C * D + \beta_{11} A * B * C + \beta_{12} A * B * D + \beta_{13} A * C * D + \beta_{14} B * C * D + \beta_{15} A * B * C * D + \beta_{16} Ct Pt \quad (4.1b)$$

4.3.1. Pluronic-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin istatistiksel analizi

Pluronic-CNC partikülleri kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin ve kontrol faktörlerinin bu emülsiyonların polimerleştirilmesi ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin fiziksel ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri Denklem (4.1a)'da verilen yanıt yüzeyi tasarımına dayalı matematiksel model denklem kullanılarak ifade edildi. Her bir özellik için seçilen 7 farklı yanıt (R1-R7) Denklem (4.1a) kullanılarak türetilen ve Denklem (4.2-4.8)'de sunulan model denklemler aracılığı ile matematiksel olarak ifade edildi. Bununla birlikte, her bir cevap için regresyon katsayıları, standart hatalar, t ve p değerleri Ek.1 – Ek.7'de, R-sq ve R-sq(adj) değerleri ise Ek.8 – Ek.14'te verilmiştir. Ayrıca, deneysel parametrelerin yanıtlar (R1-R7) üzerindeki ana etkilerinin ve birleşik etkilerin büyüklüğü de Student t-testi uygulanarak belirlenerek her yanıt için Pareto çizelgeleri Ek.15-Ek.18'de sunulmuştur. Bu çizelgelerde t-değeri, %95 güven düzeyi için kırmızı kesikli çizgi ile ifade edilir ve incelenen yanıt üzerindeki ana etkilerin ve birleşik etkilerin istatistiksel önemini belirtir. Pareto grafiğindeki belirli bir yatay sütun t-değerinin üzerindeyse, karşılık gelen etki istatistiksel olarak anlamlı olarak ifade edilebilir.

$$R1 = 5.518 + 0.267 A - 1.672 B - 0.094 C - 0.840 A * B - 0.197 A * C + 0.070 B * C + 0.417 A * B * C - 0.206 Ct Pt \quad (4.2)$$

$$R2 = 2.653 - 0.005 A - 0.706 B + 0.083 C - 0.184 A * B - 0.063 A * C - 0.085 B * C + 0.140 A * B * C - 0.195 Ct Pt \quad (4.3)$$

$$R3 = 5.809 - 0.136 A + 1.524 B + 1.504 C - 0.173 A * B + 0.416 A * C + 0.245 B * C - 0.480 A * B * C + 0.547 Ct Pt \quad (4.4)$$

$$R4 = 1.32091 + 0.00656 A - 0.01009 B - 0.01286 C + 0.00336 A * B + 0.00094 A * C - 0.00121 B * C + 0.00459 A * B * C + 0.01036 Ct Pt \quad (4.5)$$

$$R5 = 1.03805 - 0.02260 A - 0.00275 B - 0.07285 C - 0.02510 A * B - 0.09900 A * C - 0.04965 B * C - 0.00460 A * B * C - 0.0369 Ct Pt \quad (4.6)$$

$$R6 = 0.37281 - 0.02341 A - 0.01619 B - 0.01814 C - 0.00626 A * B - 0.00011 A * C - 0.01849 B * C - 0.02271 A * B * C - 0.07969 Ct Pt \quad (4.7)$$

$$R7 = 21.775 + 2.475 A - 3.650 B - 13.425 C - 3.150 A * B - 3.375 A * C + 5.100 B * C + 3.850 A * B * C - 12.35 Ct Pt \quad (4.8)$$

Denklem (4.2)'de sunulan ortalama kavite boyutuna (R1'e) ait model denkleme bakıldığında regresyon katsayılarına dayanarak, ana etkilerin büyüklüğünün R1 cevabı üzerindeki etkisi için sıralama şu şekilde yazılabilir: $B > A > C$. Verilen model denkleme göre (Denklem 4.2), Pickering emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan Pluronic-CNC oranı (B) ortalama kavite boyutunun (R1'in) belirlenmesinde en büyük öneme sahiptir ve bunu emülgatör oranı (A) takip etmektedir. Buna göre; B'deki artış R1'i azaltırken, A'daki artış, R1'i arttırmaktadır. Ancak, iç faz oranının (C) R1 yanıtı üzerindeki etkisi regresyon katsayısı dikkate alındığında ihmal edilecek düzeydedir. Denklem (4.2)'de sunulan model denklemden de anlaşılacağı gibi, R1'in belirlenmesinde sadece ana etkiler değil ikili ve üçlü etkiler de önemlidir. Birleşik

etkilerin sırası ise regresyon katsayılarına göre şu şekilde yazılabilir: $A*B > A*B*C > A*C > B*C$. Bununla birlikte, Ek.15'de sunulan R1 yanıtının Pareto grafiği, yalnızca B ana etkisinin ve $A*B$ ikili etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Denklem (4.3)'de verilen R2 model denklemi C dışındaki deneysel parametrelerin birbirine bağlı gözenek boyutu (R2) üzerinde azaltıcı bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Buna göre; hazırlanan poliHIPE monolitlerinde R2 değeri sadece C arttıkça artmaktadır. Diğer yandan, R2 model denklemdeki regresyon katsayıları göz önüne alındığında, ana etkilerin büyüklüğü şu şekilde sıralanabilir: $B > C > A$. Sunulan denklemde en büyük regresyon katsayısının B parametresine ait olması, birbirine bağlı gözenek boyutunun belirlenmesinde kritik parametrenin Pickering-emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan Pluronic-CNC oranı olduğunu işaret etmektedir. Birleşik etkiler de göz önünde bulundurulduğunda ise, R2 model denklemine en önemli katkıların $A*B$ ikili etkisinin negatif katkısı ile $A*B*C$ üçlü etkisinin pozitif katkısı olduğu görülmektedir. R2 yanıtına ilişkin Ek.15' verilen Pareto grafiği ise sadece B'nin katkısının istatistiksel olarak anlamlı olduğunu doğrulamaktadır.

Elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanının (R3'ün) belirlenmesinde deneysel parametrelerin ana etkileri ve birleşik etkiler Denklem (4.4)'de sunulan R3 model denklemi ile ifade edilir. Sunulan denklem dikkate alındığında regresyon katsayılarına göre ana etkilerin büyüklüğü $B > C > A$ şeklinde sıralanabilirken, seçilen parametrelerin birleşik etkilerinin de dikkate değer bir öneme sahip olduğu görülmektedir. Diğer yandan, regresyon katsayıları göz önünde bulundurulduğunda A haricindeki diğer ana etkilerin de R3 yanıtına pozitif katkı sağladığı görülmektedir. Sonuç olarak; Pickering-emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan Pluronic-CNC oranı ve iç faz hacim oranı Pickering-poliHIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanını (R3) arttırmaktadır. Regresyon katsayıları baz alınarak birleşik etkiler değerlendirildiğinde ise sıralamanın $A*B*C > A*C > B*C$ ve $> A*B$ olduğu görülmektedir. Ancak, Ek.16'da sunulan R3 yanıtının Pareto grafiği, bu özelliğin belirlenmesinde sadece B ve C ana etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı bir katkısı olduğunu ortaya koymaktadır.

İskelet yoğunluğunun (R4'ün) deneysel parametrelere bağımlılığı da istatistiksel olarak araştırılmış ve Denklem (4.5)'de sunulan R4 model denklemi türetilmiştir.

Denklem incelendiğinde iskelet yoğunluğunun belirlenmesinde deneysel parametrelerin ana etkilerinin büyüklüğü $C > B > A$ şeklinde sıralanmaktadır ve sadece A'nın denkleme pozitif katkı sağladığı görülmektedir. Birleşik etkiler değerlendirildiğinde ise etki düzeyleri $A*B*C > A*B > B*C > A*C$ olarak sıralanmaktadır. Ancak Denklem (4.5)'den de görüleceği üzere tüm ana ve birleşik etkiler için regresyon katsayılarının sayısal değeri çok düşüktür. Ek olarak, Ek.16'da sunulan R4 yanıtının Pareto grafiği de hem ana etkilerin hem de birleşik etkilerin hiçbirinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını göstermektedir. Bu sonucun hazırlanan Pickering-poliHIPE monolitlerinin yüksek oranda oksidasyona maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İskelet yoğunluğu ölçümleri toz halindeki numunelere uygulanabilmektedir. Ancak bu tez çalışması kapsamında hazırlanan poliDCPD bazlı poliHIPE monolitleri yüksek mukavemet sergilediğinden yeni sentezlenmiş numunelerin toz haline getirilmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle hazırlanan monolitler atmosferik koşullar altında oksidasyona maruz bırakıldıktan sonra toz haline getirilmek üzere öğütülmüştür ve ardından iskelet yoğunlukları ölçülmüştür. Bilindiği gibi oksidatif bozunma polimerlerde kimyasal yapı değişikliklerine yol açmaktadır: polimer molekül ağırlığı, zincirlerin kırılması veya çapraz bağlanma ve/veya zincir dallanması nedeniyle değişmektedir. Tüm bu yapısal değişiklikler, polimerik malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini de değiştirmektedir [127]. Bu çalışmada da oksidasyonun neden olduğu yapısal değişiklikler istatistiksel olarak anlamlı bir analiz yapılabilmesinin önüne geçmiştir.

Denklem (4.6)'da sunulan ve gözenek hacmini ($R5$ 'i) ifade eden model denklemin regresyon katsayıları incelendiğinde, $R5$ 'in belirlenmesinde en önemli ana etkinin C olduğu ve bunu sırasıyla A ve B'nin izlediği görülmektedir. Verilen model denkleme göre: bütün ana etkiler Pickering-poliHIPE monolitlerinin gözenek hacmini azaltmaktadır. Ancak en önemli katkı C'ye aittir. Diğer yandan birleşik etkiler değerlendirildiğinde katkı sıralamasının $A*C > B*C > A*B$ ve $>A*B*C$ olduğu görülmektedir. Regresyon katsayılarının negatif olmasından ötürü birleşik etkilelerin de $R5$ 'in sayısal değerini azalttığı görülmektedir. $R5$ yanıtının Ek.17'de verilen Pareto grafiğine bakıldığında ise $R5$ 'in belirlenmesinde C ana etkisinin ve $A*C$ ve $B*C$ ikili etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu ifade edilebilir.

Denklem (4.7)'de sunulan ve köpük yoğunluğunu ifade eden R6 model denkleminin regresyon katsayılarından anlaşılacağı üzere R6'nın belirlenmesinde en önemli ana parametre A, yani emülgatör oranıdır. Diğer yandan en önemli birleşik etki $A*B*C$ üçlü etkisidir. Denklemde (4.7)'de sunulan regresyon katsayılarının negatif olmasından ötürü, ana ve ikili etkilerin tümünün R6'nın sayısal değerini azaltıcı etki gösterdiği ifade edilebilir. R6'nın Ek.17'de verilen Pareto grafiğine bakıldığında ise köpük yoğunluğunun belirlenmesinde hem A, B, C ana etkilerinin hem de $A*B*C$, ve $B*C$ birleşik etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

Denklem (4.8)'de verilen R7 model denklemine göre, Pickering-poliHIPE monolitlerinin mekanik mukavemetini gösteren basma modülü (R7) hem ana etkilere hem de birleşik etkilere güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu bağlamda ana etkilerin büyüklüğü $C > B > A$ şeklinde sıralanırken, birleşik etkilerin büyüklüğü $B*C > A*B*C > A*C > A*B$ olarak sıralanabilir. Bununla birlikte, Ek.18 'de verilen R7 yanıtının Pareto grafiği A ana etkisi, yani emülgatör oranı, haricinde diğer bütün etkilerin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ortaya koymaktadır.

4.3.2. Pluronic-kalsit kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin istatistiksel analizi

Pluronic-kalsit partikülleri kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin ve kontrol faktörlerinin bu emülsiyonların polimerleştirilmesi ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin fiziksel ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri Denklem (4.1a)'da verilen yanıt yüzeyi tasarımına dayalı matematiksel model denklem kullanılarak ifade edildi. Her bir özellik için seçilen 7 farklı yanıt (R1-R7) Denklem (4.1a) kullanılarak türetilen ve Denklem (4.9-4.15)'de sunulan model denklemler aracılığı ile matematiksel olarak ifade edildi. Ayrıca, her bir özellik (R1'den R7'ye tüm yanıtlar) için regresyon katsayıları, standart hatalar ile t ve p değerleri Ek.19 – Ek.25'de, R-sq ve R-sq(adj) değerleri ise Ek.26 – Ek.32'de sunuldu. Deneysel parametrelerin yanıtlar (R1-R7) üzerindeki ana etkilerinin ve birleşik etkilerinin büyüklüğü Student t-testi uygulanarak saptandı ve her yanıt için pareto çizelgeleri Ek.33-Ek.36'da sunuldu.

$$R1 = 7.932 - 1.505 A - 2.007 B + 2.041 C + 2.211 A * B - 1.211 A * C - 0.476 B * C + 2.365 A * B * C + 0.867 Ct Pt \quad (4.9)$$

$$R2 = 2.897 + 0.095 A + 0.003 B + 1.506 C + 0.494 A * B + 0.202 A * C + 0.196 B * C + 0.436 A * B * C + 2.522 Ct Pt \quad (4.10)$$

$$R3 = 3.819 + 0.140 A + 0.752 B + 0.292 C - 0.468 A * B - 0.107 A * C - 0.138 B * C - 0.541 A * B * C - 0.215 Ct Pt \quad (4.11)$$

$$R4 = 1.2944 - 0.0268 A - 0.0252 B - 0.0422 C - 0.0367 A * B - 0.0322 A * C - 0.0132 B * C - 0.0134 A * B * C - 0.1960 Ct Pt \quad (4.12)$$

$$R5 = 0.8672 + 0.0231 A + 0.0325 B - 0.0588 C - 0.0028 A * B + 0.0700 A * C + 0.0670 B * C + 0.0220 A * B * C + 0.1571 Ct Pt \quad (4.13)$$

$$R6 = 0.5367 - 0.0133 A - 0.0113 B - 0.0658 C - 0.0561 A * B - 0.0364 A * C - 0.0330 B * C - 0.0426 A * B * C - 0.1699 Ct Pt \quad (4.14)$$

$$R7 = 56.16 - 9.29 A - 20.41 B - 36.61 C - 1.16 A * B - 3.56 A * C - 10.31 B * C + 16.06 A * B * C - 22.01 Ct Pt \quad (4.15)$$

Denklem (4.9)'da sunulan ve ortalama kavite boyutunun (R1'in) deneysel parametrelerle değişimini veren model denklem değerlendirildiğinde R1'in belirlenmesinde üzerinde ana etkilerin etkisinin $C > B > A$ sırası ile değiştiği belirlendi. Elde edilen model denklem iç faz oranındaki (C) artışın R1'i arttırırken, emülgatör oranı (A) ve Pluronic-kalsit oranındaki (B) artışın R1'i azalttığını göstermektedir. Buna ek olarak Denklem (4.9)'da yer alan regresyon katsayıları dikkate alındığında R1'in sayısal değerinin sadece ana etkilere değil ikili ve üçlü etkilere de bağlı olarak değiştiği görülmektedir. En anlamlı birleşik etkilerin katkısı ise regresyon katsayılarına göre şu şekilde sıralanabilir: $A*B*C > A*B > A*C > B*C$. Bu durum ortalama kavite boyutunun büyük ölçüde deneysel parametrelerin sinerjik

etkileşimi ile belirlendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, R1 yanıtı için Ek.33 'de sunulan Pareto grafiğine göre B*C ikili etkisi haricinde diğer bütün birleşik etkiler R1'in belirlenmesinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahiptir.

Denklem (4.10)'da verilen ve birbirine bağlı gözenek boyutunu (R2'yi) matematiksel olarak ifade eden model denkleme ait regresyon katsayılarının sıralaması, deneysel parametrelerin ana etkilerinin ve birleşik etkilerinin tamamının R2'ye pozitif bir katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Denklem (4.10)'daki regresyon katsayıları göz önüne alındığında, ana etkilerin R2'nin belirlenmesindeki önem sıralaması şu şekilde yazılabilir: $C > A > B$. Ancak, sunulan denklemde A ve B parametrelerine ilişkin regresyon katsayıları emülgatör oranı ve Pluronic-kalsit yükleme oranının R2'nin belirlenmesinde ihmal edilebilir düzeyde bir etkisi olduğunu göstermektedir ve Ek.33'de sunulan Pareto grafikleri de bu durumu desteklemektedir. Öte yandan, birleşik etkiler incelendiğinde, R2'nin belirlenmesinde en önemli katkının A*B birleşik etkisi ile oluştuğu görülmektedir. Ek.33'de verilen R2'nin Pareto grafiği de ana etkilerde C'nin, birleşik etkilerde ise A*B ikili ve A*B*C üçlü etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanının (R3'ün) belirlenmesinde etkili olan ana etkilerin ve birleşik etkilerin katkısı Denklem (4.11)'de verilen R3 model denklemleri ile ifade edilir. Bu denkleme göre ana etkilerin spesifik yüzey alanının belirlenmesi üzerindeki katkısının önem düzeyi $B > C > A$ şeklinde değişirken, seçilen deneysel parametrelerin birleşik etkileri de dikkate değer bir öneme sahiptir. Birleşik etkilerin katkısının önem düzeyi $A*B*C > A*B > B*C$ ve $> A*C$ şeklinde sıralanabilir. Denklem (4.11)'den de görüldüğü gibi Pluronic-kalsit oranı (B) spesifik yüzey alanının belirlenmesindeki en etkili parametredir. Bununla birlikte, ana etkilerin tamamının bu yanıt üzerindeki katkısı pozitif değere sahiptir ve emülgatör oranı, partikül katkı miktarı ve iç faz hacim oranı arttıkça spesifik yüzey alanı artmaktadır. Ayrıca, deneysel parametrelerin sinerjik etkisinin spesifik yüzey alanını üzerinde negatif etkiye sahip olduğu da görülmektedir. Tüm bunlara ek olarak, R3 yanıtının Ek.34'de verilen Pareto grafiğine göre ana ve birleşik etkilerden sadece B ve A*B*C üçlü etkisi R3 yanıtı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahiptir.

Elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin iskelet yoğunluğunun (R4'ün) deneysel parametrelere bağımlılığı da istatistiksel olarak araştırılmış ve Denklem

(4.12)'de verilen R4 model denklemi türetilmiştir. Bu denkleme göre; ana etkilerin R4'ün belirlenmesindeki önem düzeyi $C > A > B$ şeklinde sıralanmaktadır. Regresyon katsayıları dikkate alındığında bu yanıt için ana etkiler içindeki en önemli parametrenin iç faz hacim oranı (C) olduğu görülmektedir. Ana etkilere ait regresyon katsayılarının negatif olması ise bu parametrelerin tamamının sayısal değerinin artması ile R4'ün değerinin azaldığını göstermektedir. Bu yanıt için deneysel parametrelerin birleşik etkileri değerlendirildiğinde ise katkı düzeylerinin $A*B > A*C > A*B*C > B*C$ olarak sıralandığı görülmektedir. Ancak gerek ana etkiler gerekse birleşik etkiler için regresyon katsayıları değerlendirildiğinde bu deneysel parametreler içinde sadece C parametresinin göreceli olarak daha belirleyici bir katkısı olduğu değerlendirilmesi yapılabilir. Bu durum Ek.34 'te sunulan R4 yanıtının Pareto grafiği ile de desteklenmektedir: Pareto grafiği yalnızca C'nin katkısının istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Ancak Bölüm 4.3.1'de de açıklandığı gibi, R4 yanıtı için istatistiksel analiz sonucunda anlamlı olmayan veriler elde edilmesi poliDCPD esaslı matrisin yüksek oranda oksidatif bozunmaya uğranmasına atfedilebilir.

Denklem (4.13)'de sunulan ve gözenek hacmini ifade eden (R5) model denklemin regresyon katsayıları incelendiğinde, ana etkiler arasında R5'in belirlenmesinde en önemli etkinin iç faz oranı (C) olduğu görülmektedir. Ana etkilerde yalnızca C'nin regresyon katsayısının negatif olmasından ötürü, C'nin artmasıyla R5'in azalacağı yorumu yapılabilir. Birleşik etkilerin model denkleme katkısı incelendiğinde ise önem sıralamasının $A*C > B*C > A*B*C > A*B$ şeklinde olduğu görülmektedir. Ancak R5 yanıtı için Ek.35'de verilen Pareto grafiğine bakıldığında, R5'in belirlenmesinde hem ana etkilerin hem de birleşik etkilerin istatistiksel olarak anlamlı bir katkısı olmadığı görülmektedir. Bu sonuç da yine polimer matrisin oksidatif bozunması ile açıklanabilir.

Ana etkilerin ve birleşik etkilerin köpük yoğunluğunun (R6'nın) belirlenmesi üzerindeki etkisini ifade eden ve Denklem (4.14)'de sunulan R6 model denklemi incelendiğinde, ana etkilerin etkisi $C > A > B$ olarak sıralanırken birleşik etkilerin etkisi $A*B > A*B*C > A*C > B*C$ şeklinde sıralanmaktadır. Denklem (4.14)'de verilen regresyon katsayılarından anlaşılabileceği üzere R6'nın belirlenmesinde en önemli parametre iç faz hacim oranı C'dir. Regresyon katsayılarının negatif olmasından ötürü, ana ve birleşik etkilerin köpük yoğunluğunu azaltıcı etki gösterdiği ifade edilebilir.

Ek.35’de verilen Pareto grafiği ise, C ana etkisinin ve A*B ikili R6’nın belirlenmesinde istatistiksel olarak anlamlı bir katkı sağladığı görölmektedir.

Denklem (4.15)’de verilen R7 model denklemine göre, elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin mekanik mukavemetlerinin bir ölçüsü olan basma modülü hem ana etkilere hem de birleşik etkilere güçlü bir şekilde bağıdır. Bu bağlamda ana etkilerin R7 denklemi üzerindeki önem sıralaması $C > B > A$ şeklinde ifade edilirken, ikili ve üçlü etkilerin katkı düzeyleri $A*B*C > B*C > A*C > A*B$ şeklinde sıralanabilir. Buna ek olarak, regresyon katsayılarına bakıldığında A*B*C üçlü etkisi haricindeki tüm ana ve birleşik etkilerin de R7’ye negatif bir etkisi olduğu görölmektedir. Ayrıca, Ek.36’da verilen Pareto grafiği de A*B haricinde diğer bütün ana ve birleşik etkilerin R7 denklemi üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir katkısının olduğunu ortaya koymaktadır.

4.3.3. PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan HIPE’lerin polimerizasyonu ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin istatistiksel analizi

Kimyasal aşılama yolu ile sentezlenen PEG-m-CNC partikülleri ile kararlılığı sağlanan HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin ve kontrol faktörlerinin (Tablo 3.3) bu emülsiyonların polimerleştirilmesi ile elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin fiziksel ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri Denklem (4.1b)’de verilen yanıt yüzeyi tasarımına dayalı matematiksel model denklem kullanılarak ifade edildi. Her bir özellik için seçilen 7 farklı yanıt (R1-R7) Denklem (4.1b) kullanılarak türetilen ve Denklem (4.16-4.22)’de sunulan model denklemler aracılığı ile matematiksel olarak ifade edildi. Ayrıca, her bir özellik (R1’den R7’ye tüm yanıtlar) için regresyon katsayıları, standart hatalar ile t ve p değerleri Ek.37 – Ek.43’de, R-sq ve R-sq(adj) değerleri Ek.44 – Ek.50’de sunuldu. Deneysel parametrelerin yanıtlar (R1-R7) üzerindeki ana etkilerinin ve birleşik etkilerinin büyüklüğü de Student t-testi uygulanarak belirlendi. Her yanıt için elde edilen Pareto çizelgeleri Ek.51-Ek.54’te sunuldu.

$$\begin{aligned}
R1 = & 7.714 - 0.145 A - 0.813 B - 0.634 C - 1.151 D - 0.427 A * \\
& B + 0.109 A * C + 0.051 A * D + 1.280 B * C + 0.755 B * D + \\
& 0.485 C * D + 0.614 A * B * C + 0.013 A * B * D + 0.006 A * C * \\
& D - 0.759 B * C * D - 0.171 A * B * C * D - 0.224 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
R2 = & 3.436 - 0.200 A - 0.289 B + 0.306 C - 0.417 D - 0.252 A * \\
& B - 0.063 A * C + 0.056 A * D + 0.498 B * C + 0.125 B * D + \\
& 0.012 C * D - 0.106 A * B * C - 0.302 A * B * D - 0.236 A * C * \\
& D - 0.144 B * C * D + 0.143 A * B * C * D + 0.995 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
R3 = & 4.6295 + 0.5817 A + 0.1985 B + 1.0001 C + 0.9396 D + \\
& 0.1266 A * B + 0.1871 A * C + 0.3497 A * D - 0.1429 B * C + \\
& 0.0665 B * D + 0.0047 C * D - 0.0585 A * B * C + 0.1296 A * B * \\
& D - 0.0641 A * C * D + 0.0275 B * C * D + 0.0382 A * B * C * D - \\
& 0.5347 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned}
R4 = & 1.08770 - 0.00139 A - 0.00204 B + 0.00177 C - \\
& 0.00196 D - 0.00425 A * B - 0.00266 A * C + 0.00407 A * D - \\
& 0.00186 B * C - 0.00247 B * D + 0.00186 C * D - 0.00822 A * B * \\
& C + 0.00354 A * B * D + 0.00000 A * C * D - 0.00650 B * C * D + \\
& 0.00081 A * B * C * D - 0.0123 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.19}$$

$$\begin{aligned}
R5 = & 0.8658 + 0.0078 A + 0.0017 B - 0.1518 C + 0.0352 D + \\
& 0.0132 A * B - 0.0040 A * C - 0.0175 A * D - 0.0125 B * C + \\
& 0.0086 B * D - 0.0182 C * D + 0.0007 A * B * C - 0.0070 A * B * \\
& D - 0.0141 A * C * D + 0.0029 B * C * D + 0.0188 A * B * C * D + \\
& 0.0464 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
R6 = & 0.3262 + 0.0027 A - 0.0001 B - 0.0489 C - 0.0006 D + \\
& 0.0035 A * B - 0.0050 A * C + 0.0106 A * D - 0.0077 B * C - \\
& 0.0025 B * D - 0.0003 C * D + 0.0055 A * B * C - 0.0080 A * B * \\
& D + 0.0050 A * C * D + 0.0083 B * C * D - 0.0016 A * B * C * D - \\
& 0.0137 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.21}$$

$$\begin{aligned}
R7 = & 28.881 - 0.944 A - 2.219 B - 16.606 C - 6.844 D + \\
& 1.181 A * B - 1.781 A * C + 0.581 A * D + 3.194 B * C - 2.519 B * \\
& D + 5.944 C * D - 2.256 A * B * C + 0.031 A * B * D + 1.569 A * \\
& C * D + 2.569 B * C * D - 1.231 A * B * C * D - 2.28 Ct Pt
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Denklem (4.16)'da verilen R1 model denklemi, deneysel parametrelerin ana etkilerinin ortalama kavite boyutunun (R1) belirlenmesinde negatif bir katkıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Regresyon katsayılarına dayanarak, ana etkilerin önem sırası şu şekilde yazılabilir: $D > B > C > A$. Buna ek olarak, Denklem (4.16)'dan R1'in varyasyonu için sadece ana etkilerin değil ikili ve üçlü birleşik etkilerin de önemli olduğu görülmektedir. Birleşik etkilerin R1'e katkısı regresyon katsayıları esas alınarak şu şekilde sıralanabilir: $B * C > B * C * D > B * D > A * B * C > C * D > A * B$. R1 yanıtının Ek.51 'de sunulan Pareto grafiği ise R1'in belirlenmesinde sadece $B * C$ ikili etkisinin ve D ana etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Denklem (4.17)'de verilen R2 model denklemi ise C dışındaki deneysel parametrelerin ana etkilerinin birbirine bağlı gözenek boyutu (R2) üzerinde azaltıcı bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu da iç faz hacim oranı (C) arttıkça poliHIPE monolitlerinde R2'nin artmasına neden olmaktadır. Denklem (4.17)'deki regresyon katsayıları göz önüne alındığında, ana etkilerin büyüklüğü şu şekilde sıralanabilir: $D > C > B > A$. Birleşik etkiler göz önünde bulundurulduğunda ise R2'nin belirlenmesinde en önemli katkının B ve C'nin ikili etkisi ($B * C$) olduğu görülmektedir ve bunu karıştırma hızı (D) takip etmektedir. R2 için Ek.51'de verilen Pareto grafiği de R2'nin belirlenmesinde D ve $B * C$ 'nin katkısının istatistiksel olarak anlamlı olduğunu doğrulamaktadır.

Elde edilen Pickering-poliHIPE monolitleri için deneysel parametrelerin spesifik yüzey alanının (R3'ün) belirlenmesindeki rolü Denklem (4.18)'de verilen R3 model

denklemleri ile matematiksel olarak ifade edilebilir. Bu denklemlere göre ana etkilerin önem düzeyi $C > D > A > B$ şeklinde yazılabilir. Ayrıca regresyon katsayılarına göre ikili birleşik etkiler de R3'ün belirlenmesinde göreceli olarak önemli bir katkıya sahiptir ve bu birleşik etkilerin önem sırası şu şekilde yazılabilir: $A*D > A*C > A*B > B*C > B*D > C*D$. Tüm bunlara ek olarak, R3 için elde edilen Pareto grafiği (Ek.52) A, B, C ve D ana etkilerinin ve $A*D$, $A*C$ ve $B*C$ birleşik etkilerinin R3 üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir katkısı olduğunu ortaya koymaktadır.

İskelet yoğunluğunun (R4'ün) ve gözenek hacminin (R5'in) deneysel parametrelere bağımlı olarak değişimi de istatistiksel olarak araştırılmış ve sırasıyla Denklem (4.19) ve Denklem (4.20)'de sunulan model eşitlikleri türetilmiştir. Gerek R4 gerekse R5 yanıtına ilişkin model denklemlerde yer alan regresyon katsayıları ana ve birleşik etkilerin katkısının ihmal edilebilecek düzeyde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, R4 model denklemleri için R-sq ve R-sq(adj) değerleri sırasıyla %65,4 ve %0,0 olarak bulunmuştur (Ek.47). Bu durum türetilen model denklemin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını bir ispatıdır. Ek olarak, R4 için Ek.52 'de sunulan Pareto grafiği de ana etkilerin ve birleşik etkilerin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını doğrulamaktadır. Benzer bir sonuç Denklem (4.20)'de sunulan R5 model denklemleri için de gözlemlenmiştir. R5 için Ek.53'de sunulan Pareto grafiğine göre gözenek hacminin belirlenmesinde sadece iç faz hacim oranı (C) istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahiptir. R4 ve R5 yanıtları için elde edilen bu istatistiksel analiz sonuçları daha önce Bölüm 4.3.1 ve 4.3.2'de de açıklandığı gibi yüksek oranda oksidatif bozunmaya maruz kalmış polimer matrisine atfedilebilir.

Denklem (4.21)'de sunulan ve köpük yoğunluğunu (R6) ifade eden model denklemleri değerlendirildiğinde iç faz hacim oranını temsil eden C dışındaki tüm parametreler için hem ana hem de birleşik etkilerin denklemlerdeki regresyon katsayılarının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görülmektedir. Buna göre R6'nın belirlenmesinde etkili olan tek deneysel parametrenin C olduğu değerlendirilmesi yapılabilir. Bu durum Pareto grafiği (Ek.53) ile de desteklenmektedir. Denklem (4.21)'e göre HIPE'lerin hazırlanması sırasında C'nin artırılması, beklendiği gibi Pickering-poliHIPE monolitleri için R6'nın sayısal değerini azaltır.

Denklem (4.22)'de verilen R7 model denklemlerine göre basma modülü, deneysel parametrelerin hem ana etkilerine hem de birleşik etkilerine güçlü bir şekilde bağlıdır.

R7'nin belirlenmesinde ana etkilerin önem sıralaması $C > D > B > A$ şeklinde yazılırken, ikili ve üçlü etkilerin katkısı $C*D > B*C > B*C*D > B*D > A*B*C > A*C*D$ ve $A*B*C*D$ şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, ana etkilerin R7 üzerinde negatif bir etkisi vardır ve C, D, B ve A'nın artması ile birlikte basma modülü azalmaktadır. Bununla birlikte, Ek.54'te Pareto grafiği R7'nin belirlenmesinde A, A*C, A*C*D ve A*B*C*D'nin istatistiksel bir önemi olmadığını göstermektedir.





5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, deneysel tasarım yaklaşımı kullanılarak poliDCPD-esaslı Pickering-poliHIPE'ler geliştirilmiştir. Bu amaçla CNC ve kalsit partikülleri farklı yaklaşımlar kullanılarak modifiye edilerek emülsiyon fazları ile uyumluluğu arttırılmış ve Pickering-HIPE'lerin kararlılığının sağlanmasında kullanılmıştır. Bu çerçevede, partikül modifikasyonunda kullanılan yaklaşımın, hazırlanan Pickering-poliHIPE monolitlerinin özellikleri üzerindeki etkilerinin ortaya çıkarılması amacıyla CNC'ler epoksi uç grulu PEG ile kimyasal yüzey aşılama yolu ile veya PEG-blok-PPG-blok-PEG kopolimeri (Pluronic® L121) kullanılarak kriyoskopik yöntem ile (fiziksel bağlanma sağlanarak) modifiye edilmiştir. Elde edilen farklı yüzey gruplarına sahip modifiye CNC partikülleri (PEG-m-CNC ve Pluronic-CNC) HIPE'lerin kararlılığını sağlanmasında kullanılarak iki farklı Pickering-poliHIPE monolitleri serisi hazırlanmıştır. Buna ek olarak, kullanılan partikül türünün Pickering-poliHIPE monolitlerinin özellikleri üzerindeki etkisini göstermek amacıyla kalsit partiküllerinin de kriyoskopik yöntem kullanılarak PEG-blok-PPG-blok-PEG kopolimeri (Pluronic® L121) ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve bu partiküller (Pluronic-kalsit) de benzer şekilde emülsiyon kararlılığının sağlanmasında kullanılmış ve üçüncü bir monolit serisi hazırlanmıştır. PoliHIPE'lerin hazırlanmasında deneysel tasarım yaklaşımı kullanılarak emülsiyon hazırlama koşullarının ve emülsiyon bileşenlerinin elde edilen monolitlerin son ürün özellikleri üzerindeki etkileri önemli düzeyde zaman, enerji ve hammadde tasarrufu yapılarak incelenmiştir. Deneysel tasarım metodolojisi temelinde her bir poliHIPE monolit serisi için deneysel parametrelerin nihai malzeme özellikleri arasındaki ilişkisini ifade etmek için 7 farklı matematiksel model denklem (toplam 21 adet yeni model denklem) türetilmiştir. Bu model denklemler ile gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında hazırlanan yenilikçi poliHIPE monolitlerinin potansiyel uygulamaları için kritik öneme sahip olan özelliklerinin (ortalama kavite boyutu, gözenek geçidi boyutu, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, iskelet yoğunluğu, köpük yoğunluğu ve basma modülü) optimizasyonuna ilişkin matematiksel bir yaklaşım ortaya çıkarılmıştır. Bu kapsamda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

Pluronic-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan Pickering-HIPE'ler kullanılarak hazırlanan Pickering-poliHIPE monolitleri için ortalama kavite boyutunun

belirlenmesinde istatistiksel olarak anlamlı katkısı olan deneysel parametrelerin Pluronic-CNC oranının tekli etkisi ile emülgatör oranı ile Pluronic-CNC oranının ($A*B$) birleşik etkisi olduğu saptanmıştır. Birbirine bağlı gözenek boyutlarının belirlenmesinde ise istatistiksel olarak anlamlı tek katkının Pluronic-CNC oranı (B) tarafından sağlandığı belirlenmiştir. Bu monolit serisinin spesifik yüzey alanının ise Pluronic-CNC oranı (B) ve iç faz oranının (C) tekli etkilerine bağlı olarak belirlendiği gözlemlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları gözenek hacminin belirlenmesinde emülgatör oranı ile iç faz oranının ($A*C$) birleşik etkisinin, iç faz oranının (C) tekli etkisinin ve Pluronic-CNC oranı ile iç faz oranının ($B*C$) birleşik etkisinin anlamlı olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte köpük yoğunluğunun ve basma modülünün belirlenmesinde hem ana etkilerin hem de birleşik etkilerin istatistiksel olarak anlam taşıdığı saptanmıştır. Ancak köpük yoğunluğu için emülgatör oranı (A), basma modülü içinse iç faz oranı (C) en etkili parametreler olarak belirlenmiştir. Tüm bunlara ek olarak, iskelet yoğunluğu için türetilen model denklem bu özellik ile deneysel parametreler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olmadığını göstermiştir.

Pluronic-kalsit kullanılarak hazırlanan Pickering-HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde edilen monolitlerin ortalama kavite boyutunun hem birleşik hem de ana etkilere bağlı olarak belirlendiği saptanmıştır. Ancak bu özelliğin belirlenmesinde istatistiksel olarak en anlamlı katkının emülgatör oranı*Pluronic-kalsit oranı*iç faz oranı ($A*B*C$) birleşik etkisi tarafından sağlandığı, bunu emülgatör oranı*Pluronic-kalsit oranının ($A*B$) birleşik etkisinin takip ettiği belirlenmiştir. Ana etkilerde ise en etkili parametrelerin iç faz oranı (C) ve Pluronic-kalsit oranı (B) olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, birbirine bağlı gözenek boyutlarının belirlenmesinde istatistiksel olarak en anlamlı ve önemli katkının iç faz oranı (C) olduğu gözlemlenmiştir. Bu nanokompozit serisi için spesifik yüzey alanının ise büyük oranda Pluronic-kalsit oranının (B) ana etkisi ile belirlendiği gözlemlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları iskelet yoğunluğunun belirlenmesinde sadece iç faz oranının (C) tekli etkisinin anlamlı bir katkısı olduğunu ortaya koymakla birlikte gözenek hacminin belirlenmesinde hem ana etkilerin hem de birleşik etkilerin istatistiksel olarak anlamlı bir katkısı olmadığını göstermiştir. Diğer yandan köpük yoğunluğu için en önemli katkıların iç faz oranının (C) tekli etkisi ve emülgatör oranı*Pluronic-kalsit oranının ($A*B$) birleşik etkisi tarafından sağlandığı belirlenmiştir. Bu monolit serisi için emülgatör oranı*Pluronic-

kalsit oranının ($A*B$) birleşik etkisi haricindeki tüm birleşik etkilerin ve ana etkilerin basma modülünün belirlenmesinde etkili olduğu saptanmıştır.

PEG-m-CNC kullanılarak kararlılığı sağlanan Pickering-HIPE'ler kullanılarak hazırlanan Pickering-poliHIPE monolitlerinin ortalama kavite boyutunun ve birbirine bağlı gözenek boyutlarının belirlenmesindeki en etkili parametrenin ise karıştırma hızı (D) olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, bu monolit serisinde spesifik yüzey alanının belirlenmesinde hem ana etkilerin hem de birleşik etkilerin istatistiksel olarak anlamlı katkı sağladığı ancak en önemli parametrenin iç faz oranı (C) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hem iskelet yoğunluğunun hem de gözenek hacmi için elde edilen model denklemlerde yer alan regresyon katsayıları ana ve birleşik etkilerin bu özellikler üzerindeki katkısının ihmal edilebilecek düzeyde olduğunu ortaya koymuştur. Tüm bunlara ek olarak bu nanokompozit serisinde köpük yoğunluğunun ve basma modülünün belirlenmesinde iç faz oranının (C) tekli etkisinin istatistiksel olarak anlamlı bir katkı sağladığı saptanmıştır.

Sonuç olarak; tez çalışması kapsamında ulaşılan bulgular elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerinin gerek kimyasal bileşimleri ve özellikleri gerekse morfolojik ve mekanik özellikleri yönünden literatürde yer alan benzerleri ile rekabet edebilir düzeyde olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte hazırlanan monolitler sulu çözeltilerden organik boyar maddelerin ve ağır metallerin giderilmesinde etkin olarak kullanılabilecekleri gibi ısı enerji depolama uygulamalarında destek malzemesi olarak da büyük bir potansiyel taşımaktadırlar. Bu çerçevede, gelecek çalışmalarda Pickering-poliHIPE monolitlerinin belirtilen bu alanlardaki uygulama özelliklerinin saptanması üzerine yoğunlaşacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] S. D. Kimmins ve N. R. Cameron, “Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances,” *Advanced Functional Materials*, 21(2), 211–225, 2010.
- [2] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He ve K. Matyjaszewski, “Design and Preparation of Porous Polymers,” *Chemical Reviews*, 112(7), 3959–4015, 2012.
- [3] S. Das, T. Ben ve S. Qiu, “Shaping of Porous Polymers,” *Polymer*, 207, 122928, 2020.
- [4] J. Wu, F. Xu, S. Li, P. Ma, X. Zhang, Q. Liu ve D. Wu, “Porous Polymers as Multifunctional Material Platforms toward Task-Specific Applications,” *Advanced Materials*, 31, 1802922, 2018.
- [5] J. Tu, Z. Du, H. Li ve C. Zhang, “Development and characterization of porous epoxy monoliths via pore-initiated polymerization,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375(1-3), 68–75, 2011.
- [6] L. Qian ve H. Zhang, “Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(2), 172–184, 2010.
- [7] J. L. Ratcliffe, M. Walker, A. M. Eissa, S. Du, S. A. Przyborski, A. L. Laslett ve N. R. Cameron, “Optimized peptide functionalization of thiol-acrylate emulsion-templated porous polymers leads to expansion of human pluripotent stem cells in 3D culture,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57, 1974-1981, 2019.
- [8] D. Barby ve Z. Haq, Eur. Patent 0060138, 1982.
- [9] I. Pulko ve P. Krajnc, “High Internal Phase Emulsion Templating - A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers,” *Macromolecular Rapid Communications*, 33(20), 1731–1746, 2012.
- [10] T. Zhang, R. A. Sanguramath, S. Israel ve M. S. Silverstein “Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond,” *Macromolecules*, 52(15), 5445–5479, 2019.
- [11] R. Butler, C. M. Davies ve A. I. Cooper, “Emulsion Templating Using High Internal Phase Supercritical Fluid Emulsions,” *Advanced Materials*, 13(19), 1459–1463, 2001.
- [12] H. Zhang ve A. I. Cooper, “Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials,” *This journal is _ The Royal Society of Chemistry*, 1, 107–113, 2005.
- [13] A. Menner ve A. Bismarck, “New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in Polymerising High Internal Phase Emulsions or Why polyHIPEs

- Have an Interconnected Pore Network Structure,” *Macromolecular Symposia*, 242(1), 19–24, 2006.
- [14] N. R. Cameron ve D. C. Sherrington, “High internal phase emulsions (HIPEs) — Structure, properties and use in polymer preparation,” *Advances in Polymer Science*, 126, 163–214, 1996.
- [15] A. Barbetta, R. J. Carnachan, K. H. Smith, C. Zhao, N. R. Cameron, R. Katak, ve M. Swan, “Porous Polymers by Emulsion Templating,” *Macromolecular Symposia*, 226(1), 203–212, 2005.
- [16] G. Sun, Z. Li ve T. Ngai, “Inversion of Particle-Stabilized Emulsions to Form High-Internal-Phase Emulsions,” *Angewandte Chemie International Edition*, 49(12), 2163–2166, 2010.
- [17] K. Haibach, A. Menner, R. Powell ve A. Bismarck, “Tailoring mechanical properties of highly porous polymer foams: Silica particle reinforced polymer foams via emulsion templating,” *Polymer*, 47(13), 4513–4519, 2006.
- [18] V. O. Ikem, A. Menner ve A. Bismarck, “High Internal Phase Emulsions Stabilized Solely by Functionalized Silica Particles,” *Angewandte Chemie International Edition*, 47(43), 8277–8279, 2008.
- [19] H. Tan, Z. Tu, H. Jia, X. Gou ve T. Ngai, “Hierarchical Porous Protein Scaffold Templated from High Internal Phase Emulsion co-Stabilized by Gelatin and Gelatin Nanoparticles” *Langmuir*, 34(16), 4820–4829, 2018.
- [20] M. S. Silverstein, N. R. Cameron ve M. A. Hillmyer, “Porous Polymers,” Wiley, 2011.
- [21] Z. Li, T. Ming, J. Wang ve T. Ngai, “High Internal Phase Emulsions Stabilized Solely by Microgel Particles,” *Angewandte Chemie*, 121(45), 8642–8645, 2009.
- [22] N. R. Cameron, “High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers,” *Polymer*, 46(5), 1439–1449, 2005.
- [23] M. S. Silverstein ve N. R. Cameron, “PolyHIPEs - Porous Polymers from High Internal Phase Emulsions,” *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2010.
- [24] S. Melle, M. Lask ve G. G. Fuller, “Pickering Emulsions with Controllable Stability,” *Langmuir*, 21(6), 2158–2162, 2005.
- [25] A. Menner, R. Verdejo, M. Shaffer ve A. Bismarck, “Particle- Stabilized Surfactant- Free Medium Internal Phase Emulsions as Templates for Porous Nanocomposite Materials: poly- Pickering- Foams,” *Langmuir*, 23(5): 2398–2403, 2007.
- [26] L. Ling, C. Wong, O. Vivian, A. Menner ve A. Bismarck, “Macroporous Polymers with Hierarchical Pore Structure from Emulsion Templates Stabilised

- by Both Particles and Surfactants,” *Macromolecular Rapid Communications*, 32(19), 1563-1568, 2011.
- [27] S. Kovacic, F. Preishuber-Pflügl ve C. Slugovc, “Macroporous Polyolefin Membranes From Dicyclopentadiene High Internal Phase Emulsions Preparation and Morphology Tuning,” *Macromolecular Materials and Engineering*, 299, 843-850, 2014.
- [28] D. W. O’Connell, C. Birkinshaw ve T. F. O’Dwyer, “Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review,” *Bioresource Technol*, 99, 6709-6724, 2008.
- [29] A. Duran, M. Soylak ve S. A. Tuncel, “Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal,” *Journal of Hazardous Materials*, 155, 114-120, 2008.
- [30] A. Mercier, H. Deleuze ve O. Mondain- Monval, “Preparation And Functionalization of (Vinyl) Polystyrene Polyhipec: Short Routes to Binding Functional Groups Through A Dimethylene Spacer,” *React. Funct. Polym.*, 46(1), 67-79, 2000.
- [31] P. Krajnc, N. Leber, D. Stefanec, S. Kontrec ve A. Podgornik, “Preparation and Characterisation of Poly (High Internal Phase Emulsion) Methacrylate Monoliths And Their Application As Separation Media,” *J Chromatogr A.*, 1065(1), 69-73, 2005.
- [32] A. Jungbauer ve R. Hahn, “Polymethacrylate Monoliths for Preparative and Industrial Separation of Biomolecular Assemblies,” *J Chromatogr A.*, 1184(1-2), 62-79, 2008.
- [33] E. M. Christenson, W. Soofi, J. L. Holm, N. R. Cameron ve A. G. Mikos, “Biodegradable Fumarate-Based PolyHIPEs as Tissue Engineering Scaffolds,” *Biomacromolecules*, 8(12), 3806-3814, 2007.
- [34] F. Çira ve E. H. Mert, “PolyHIPE/ Pullulan Composites Derived From Glycidyl Methacrylate and 1,3-Butendiol Dimethacrylate-Based High Internal Phase Emulsions,” *Polymer Engineering and Science*, 55(11), 2636-2642, 2015.
- [35] S. Kovacic, “Ring Opening Metathesis Polymerisation (ROMP) As a Tool for PolyHIPEs With Extraordinary Mechanical Properties,” *Acta Chimica Slovenica*, 60(2), 448-454, 2013.
- [36] H. H. Mert, E. H. Mert, “Emulsion Templated Hierarchical Macroporous Polymers,” *Advanced Functional Porous Materials*, 43-86, 2022.
- [37] D. Barby ve Z. Haq, US Pat. 4522953, 1985.
- [38] S. Kovacic, P. Krajnc ve C. Slugovc, “Inherently Reactive PolyHIPE Material from Dicyclopentadiene,” *Chemical Communications*, 46, 7504-7506, 2010.

- [39] E. H. Mert, C. Slugovc ve P. Krajnc, "Tailoring the mechanical and thermal properties of dicyclopentadiene polyHIPEs with the use of a comonomer," *Express Polymer Letters*, 9, 344-353, 2015.
- [40] A. Akelah ve A. Moet, *Functionalized Polymers and Applications*, Chapman and Hall, New York. 1990.
- [41] P. Hainey, "Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene-Divinylbenzene PolyHIPE Polymers," *Macromolecules*, 24(1), 117-121, 1991.
- [42] A. J. Gray, M. H. Wilkerson ve J. M. Williams, "Emulsion Stability and Rigid Foams from Styrene or Divinylbenzene Water-in-Oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams from Cross- Linked Polystyrene," *Langmuir*, 6(2), 437-444, 1990.
- [43] A. Barbetta, M. Dentini, L. Leandri, G. Ferraris, A. Coletta ve M. Bernabei, "Synthesis and Characterization of Porous Glycidylmethacrylate-Divinylbenzene Monoliths Using The High Internal Phase Emulsion Approach," *React. Funct. Polym.*, 69(9), 724-736, 2009.
- [44] E. H. Mert ve H. Yıldırım, "Porous Functional Poly (Unsaturated Polyester- co- Glycidyl Methacrylate- co- Divinylbenzene) PolyHIPE Beads Through W/O/W Multiple Emulsions: Preparation, Characterization And Application," *e-Polymers*, 14(1), 65-73, 2014.
- [45] A. Menner, M. Sagueiro, M. S. P. Shaffer ve A. Bismarck, "Nanocomposite Foams Obtained by Polymerization of High Internal Phase Emulsions," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46(16), 5708-5714, 2008.
- [46] R. Wu, A. Menner ve A. Bismarck, "Tough Interconnected Polymerized Medium and High Internal Phase Emulsions Reinforced by Silica Particles," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48(9), 1979-1989, 2009.
- [47] F. Çıra, E. Berber, S. Şen ve E. H. Mert, "Preparation of PolyHIPE/Clay Composites by Using a Reactive Intercalant," *J. Appl. Polym. Sci.*, 132(4), 41333, 2014.
- [48] S. Kovacic ve C. Slugovc, "Ring-opening Metathesis Polymerisation derived poly(dicyclopentadiene) based materials," *Materials Chemistry Frontiers*, 4, 2235-2255, 2020.
- [49] I. Njoroge, P. A. Kempler, X. Deng, S. T. Arnold ve G. K. Jennings, "Surface-Initiated Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene from the Vapor Phase," *Langmuir*, 33(49), 13903-13912, 2017.
- [50] T. A. Davidson, K. B. Wagener ve D. B. Priddy, "Polymerization of Dicyclopentadiene: A Tale of Two Mechanisms," *Macromolecules*, 29(2), 786-788, 1996.

- [51] W. Jeong, "ROMP-based polymer composites and biorenewable rubbers," Graduate Theses and Dissertations, Iowa State University, The Graduate Institute, Ames, 2009, 967070.
- [52] E. Yüce, P. Krajnc, H. H. Mert ve E. H. Mert, "Influence of nanoparticles and antioxidants on mechanical properties of titania/polydicyclopentadiene polyHIPEs: A statistical approach," *Journal of Applied Polymer Science*, 136(7), 46913, 2018.
- [53] E. Yüce, E. H. Mert, P. Krajnc, F. N. Parın, N. San, D. Kaya ve H. Yıldırım, "Photocatalytic Activity of Titania/Polydicyclopentadiene PolyHIPE Composites," *Macromol. Mater. Eng.*, 302, 1700091, 2017.
- [54] L. Toledo ve B. F. Urbano, "Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based porous hydrogel: Influence of surfactant and SiO₂ nanoparticles on the morphology, Swelling and thermal properties," *European Polymer Journal*, 81, 316-326, 2016.
- [55] M. T. V. Macias, C. L. R. Colmenares, J. B. P. Vazquez, S. G. Salazar, F. C. Ramos, J. F. S. Martinez, M. V. Lepe, J. D. M. Morales ve M. G. P. Garcia, "Macroporous Polyacrylamide γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Composites as Methylene Blue Dye Adsorbents," *ACS Appl. Nano Mater.*, 3(6), 5794-5806, 2020.
- [56] M. Maleki, P. T. Ahmadi, H. Mohammadi, H. Karimian, R. Ahmadi ve H. B. M. Emrooz, "Photo-thermal conversion structure by infiltration of paraffin in three dimensionally interconnected porous polystyrene-carbon nanotubes (PS-CNT) polyHIPE foam," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 191, 266-274, 2019.
- [57] B. Kekevi, A. Eslek ve E. H. Mert, "Macroporous thermoset monoliths from glycidyl methacrylate (GMA)-based high internal phase emulsions (HIPEs): Effect of cellulose nanocrystals (CNCs) as filler- Functionalization and removal of Cr (III) from aqueous solutions." *Environmental Research and Technology*, 4(4), 358-368, 2021.
- [58] H. H. Mert, M. R. Moghbeli, S. Sajad ve E. H. Mert, "Functionalized cellulose nanocrystals (fCNCs) reinforced PolyHIPEs: Tailoring morphological, mechanical and thermal properties," *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104572, 2020.
- [59] M. L. Sanyang ve M. Jawaid, "Bio-based Polymers and Nanocomposites (Preparation, Processing, Properties & Performance)," *Springer*, 49-67, 2019.
- [60] K. Chi, "Modifaciton Of Crystalline Nanocellulose For Improved Sustalnable Biocomposites," Graduate Theses and Dissertations, The Pennsylvania State University, The Graduate School, Pennsylvania, 2017, 28213083.
- [61] Ç. Özes, S. Sayer, Ç. Yeni ve E. Taşkıran, "Effect of high filling ratio on the weld strength of hot plate welded calcite filled polypropylene and its comparison with talc filling," *Materialwiss Werkst.*, 27(4), 351-359, 2016.

- [62] K. J. Kim, J. L. White, S. E. Shim ve S. Choe, "Effects of stearic acid coated talc, CaCO₃, and mixed Talc/CaCO₃ particles on the rheological properties of polypropylene compounds," *J Appl Polym Sci*, 93(5), 2105–2113, 2004.
- [63] N. G. Karsli, T. Yilmaz, A. Aytac ve G. Ozkoc, "Investigation of erosive wear behavior and physical properties of SGF and/or calcite reinforced ABS/PA6 composites," *Compos B Eng.*, 44(1), 85–93, 2013.
- [64] S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Lauke ve Y. W. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites," *Compos B Eng.*, 39(6), 933–961, 2008.
- [65] Th. F. Tadros ve B. Vincent, *Encyclopedia of Emulsion Technology* (ed. Becher, P.), Marcel Dekker, New York, 1983,
- [66] Th. F. Tadros, *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005:
- [67] N. Graeber, "A Study of Fundamentals in Emulsion Templating for the Preparation of Macroporous Polymer Foams", Imperial College London.
- [68] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7, 21–41, 2002.
- [69] Z. G. Cui, L. L. Yang, Y. Z. Cui, ve B. P. Binks, "Effects of Surfactant Structure on the Phase Inversion of Emulsions Stabilized by Mixtures of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant", *Langmuir*, 26, 7, 4717–4724, 2010.
- [70] P. Raffa, D. A. Z. Wever, F. Picchioni ve A. A. Broekhuis, "Polymeric Surfactants: Synthesis, Properties, and Links to Applications", *Chem. Rev.*, 115(16), 8504–8563, 2015.
- [71] C. C. West ve J. H. Harwell, "Surfactants and subsurface remediation", *Environ. Sci. Technol.*, 26(12), 2324–2330, 1992.
- [72] W. C. Griffin, "Calculation of HLB values of non-ionic surfactants", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 5 , 249-256, 1954.
- [73] E. Castaneda, Y. Garcia, H., L. Beltran, D. Medina, G. Dominguez ve G. Lopez, "Pickering emulsions stabilized with native and lauroylated amaranth starch," *Food Hydrocolloids*, 80, 177-185, 2018.
- [74] B. Lyu, H. Wang, J. Ma, D. Gao ve P. Jin, "Preparation and application of castor oil/nano-TiO₂ composite fatliquoring agent via a pickering emulsion method," *Journal of Cleaner Production*, 126, 711-716, 2016.
- [75] Y. Chevalier ve M. Bolzinger, "Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23-34, 2013.

- [76] M. Chen, J. Lu, F. Liu, J. Nsor-Atindana, F. Xu, H. Goff ve F. Zhong, "Study on the emulsifying stability and interfacial adsorption of pea proteins," *Food Hydrocolloids*, 88, 247-255, 2019.
- [77] D. Liu ve Y. He, "Separation procedure using the droplets of oil-in-water pickering emulsions as medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 380, 341–344, 2011.
- [78] K. J. Lissant, "The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions," *J Colloid interface Sci*, 22(5), 462-468, 1966.
- [79] C. Solans, R. Pons ve H. Kunieda, "Gel emulsions-relationship between phase behaviour and formation," *Modern aspects of emulsion Science*, 367-394, 1998.
- [80] C. Solans, J. Esquena ve N. Azemari, "Highly concentrated (gel) emulsions, versatile reaction media," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(2), 156-163, 2003.
- [81] M. Salguero, "Preparation and characterisation of novel open porous polymer foams: polyHIPEs," Imperial college Msc dissertation. 2006.
- [82] K. J. Lissant, "Geometry of Emulsions," *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 21(3), 141-&, 1970.
- [83] K. J. Lissant, "Emulsions and emulsion technology Part 1," *Marcel Dekker Inc.*, Newyork. 1974.
- [84] K. J. Lissant, B. W. Peace, S. H. Wu ve K. G. Mayhan, "Structure of highinternal-phase-ratio emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(2), 416-423, 1974.
- [85] H. M. Princen, "Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems," *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(1), 55-66, 1979.
- [86] H. M. Princen, M. P. Aronson ve J. C. Moser, "Highly concentrated emulsions. II. Real systems the effect of film thickness and contact-angle on the volume fraction in creamed emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(1), 246-270, 1980.
- [87] H. M. Princen ve A. D. Kiss, "Osmotic-pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column," *Langmuir*, 3(1), 36- 41, 1987.
- [88] H. H. Mert, M. S. Mert, E. H. Mert, "A statistical approach for tailoring the morphological and mechanical properties of polystyrene PolyHIPEs: looking through experimental design," *Materials Research Express*, 6, 115306, 2019.
- [89] A. Menner, R. Powell ve A. Bismarck, "A new route to carbon blackfilled polyHIPEs," *Soft Matter*, 2(4), 337-342, 2006.

- [90] C. F. Welch, G. D. Rose, D. Malotky ve S. T. Eckersley, "Rheology of high internal phase emulsions," *Langmuir*, 22(4), 1544-1550, 2006.
- [91] R. Pal, "Yield stress and viscoelastic properties of high internal phase ratio emulsions," *Colloid & Polymer Science*, 277(6), 583-588, 1999.
- [92] T. G. Mason, "New fundamental concepts in emulsion rheology," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(3), 231-238, 1999.
- [93] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn ve F. Leal-Calderon, "Materials based on solid-stabilized emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 659-664, 2004.
- [94] A. Menner, K. Haibach, R. Powell ve A. Bismarck, "Tough reinforced open porous polymer foams via concentrated emulsion templating," *Polymer*, 47(22), 7628-7635, 2006.
- [95] A. K. Das, D. Mukesh, V. Swayambunathan, D. D. Kotkar ve P. K. Ghosh, "Concentrated Emulsions. 3. Studies on the Influence of Continuous-Phase Viscosity, Volume Fraction, Droplet Size, and Temperature on Emulsion Viscosity," *Langmuir*, 8(10), 2427-2436, 1992.
- [96] B. P. Sinks ve S. O. Lumsdon, "Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica," *Langmuir*, 16(6), 2539-2547, 2000.
- [97] M. G. Freire, A. M. Dias, A. Z. Coelho, J. A. Coutinho ve I. M. Marrucho, *Journal of Colloid and Interface Science*, 224-232, 2005.
- [98] T. F. Tadros, "Emulsions Science and Technology," Wiley, 978-983, 2009.
- [99] A. Richez, H. Deleuze, P. Vedrenne ve R. Colher, "Preparation of ultra-low density microcellular materials," *Journal of Applied Polymer Science*, 96(6), 2053-2063, 2005.
- [100] R. Pons, P. Erra, C. Solans, J. C. Ravey ve M. J. Stebe, "Viscoelastic Properties of Gel-Emulsions - Their Relationship with Structure and Equilibrium Properties," *Journal of Physical Chemistry*, 97(47), 12320-12324, 1993.
- [101] J. C. Ravey, M. J. Stebe ve S. Sauvage, "Fluorinated Gel-Emulsions," *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, 91(3), 259-292, 1994.
- [102] H. Kunieda, C. Solans, N. Shida ve J. L. Parra, "The formation of gel-emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system," *Colloids and Surfaces*, 24(2-3), 225-237, 1987.
- [103] R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda ve C. Solans, "Novel preparation methods for highly concentrated water-in-oil emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 259-266, 1994.
- [104] C. Solans, R. Pons, S. Zhu, H. T. Davis, D. F. Evans, K. Nakamura ve H. Kunieda, "Studies on Macrostructures and Microstructures of Highly

- Concentrated Water-in-Oil Emulsions (Gel Emulsions),” *Langmuir*, 9(6), 1479-1482, 1993.
- [105] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama ve C. Solans, “Spontaneous Formation of Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions (Gel-Emulsions),” *Langmuir*, 12(9), 2136-2140, 1996.
- [106] V. G. Babak ve M. J. Stebe, “Highly concentrated emulsions: Physicochemical principles of formulation,” *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(1-3), 1-22, 2002.
- [107] A. C. J. Bamfield, P. Becher ve Ed. Marcell Dekker, *Encyclopedia of emulsion technology*, 3, 381, 1988.
- [108] N. Jager-Lezer, J. F. Tranchant, V. Alard, C. Vu, P. C. Tchoreloff, J. L. Grossiord, “Rheological analysis of highly concentrated w/o emulsions,” *Rheologica Acta*, 37(2), 129-138, 1998.
- [109] M. P. Krafft ve J. G. Riess, “Stable Highly Concentrated Fluorocarbon Gels,” *Angewandte Chemie*, 33(10), 1100-1101, 1994.
- [110] S. Rocca, S. Muller ve M. J. Stebe, “Release of a model molecule from highly concentrated fluorinated reverse emulsions: Influence of composition variables and Temperature,” *Journal of Controlled Release*, 61(3), 251-265, 1999.
- [111] J. Esquena ve C. Solans, “Phase changes during silica particle formation in water in-oil emulsions,” *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 183, 533-540, 2001.
- [112] G. J. Lye ve D. C. Stuckey, “Structure and stability of colloidal liquid aphrons,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131(1-3), 119-136, 1998.
- [113] A. Barbetta, N. R. Cameron ve S. J. Cooper, “High internal phase emulsions (HIPEs) containing divinylbenzene and 4-vinylbenzyl chloride and the morphology of the resulting PolyHIPE materials,” *Chemical Communications*, 3, 221-222, 2000.
- [114] P. Hainey, I. M. Rowatt, B. Huxham, D. C. Sherrington ve L. Tetley, “Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene Divinylbenzene Polyhipe Polymers,” *Macromolecules*, 24(1), 117-121, 1991.
- [115] M. G. P. Garcia, M. C. Gutierrez, J. D. M. Morales, G. L. Barcenas ve F. del Monte, “Synthesis of Biodegradable Macroporous Poly(l-lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) Blend Using Oil-in-Eutectic-Mixture High-Internal-Phase Emulsions as Template”, *Macromolecules*, 48(18), 6489–6498, 2015.
- [116] K. Mathieu, C. Jerome ve A. Debuigne, “Influence of the Macromolecular Surfactant Features and Reactivity on Morphology and Surface Properties of Emulsion-Templated Porous Polymers”, *Macromolecules*, 48(18), 6489–6498, 2015.

- [117] M. G. P. Garcia, A. Carranza, J. E. Puig, J. A. Pojman, F. del Monte, G. L. Barcenar ve J. D. M. Morales, "Porous monoliths synthesized via polymerization of styrene and divinyl benzene in nonaqueous deep-eutectic solvent-based HIPEs", *RSC Adv.*, 5, 23255-23260, 2015.
- [118] A. Carranza, K. Song, J. F. A. S. Martinez, Q. Wu, J. A. Pojman ve J. D. M. Morales, "On the stability and chemorheology of a urea choline chloride deep-eutectic solvent as an internal phase in acrylic high internal phase emulsions", *RSC Adv.*, 6, 81694-81702, 2016.
- [119] M. S. Silverstein, "PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers," *Progress in Polymer Science*, 39(1), 199-234, 2014.
- [120] S. Hajji, T. Turki, A. Boubakri, M. B. Amor ve N. Mzoughi, "Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design," *Desalination and Water Treatment*, 1-12, 2017.
- [121] F. Rafieian, M. Jonoobi, Q. Yu, "A novel nanocomposite membrane containing modified cellulose nanocrystals for copper ion removal and dye adsorption from water," *Springer*, 26, 3359-3373, 2019.
- [122] M. Jonoobi, A. Ashori, V. Siracusa, "Characterization and properties of polyethersulfone/ modified cellulose nanocrystals nanocomposite membranes," *Polymer Testing*, 76, 333-339, 2019.
- [123] H. G. Lee, G. H. Kim, C. S. Ha, "Polyimide/amine-functionalized cellulose nanocrystal nanocomposite films," *Materials Today Communications*, 13, 275–281, 2017.
- [124] Y. Yin, J. Ma, X. Tian, X. Jiang, H. Wang ve W. Gao, "Cellulose nanocrystals functionalized with amino-silane and epoxy-poly(ethylene glycol) for reinforcement and flexibilization of poly(lactic acid): material preparation and compatibility mechanism," *Cellulose*, 25, 6447–6463, 2018.
- [125] A. Kaboorani ve B. Riedl, "Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant", *Industrial Crops and Products*, 65, 45–55, 2015.
- [126] H. H. Mert, M. Moghbeli, S. Sajad ve E. H. Mert, "Functionalized cellulose nanocrytals (fCNCs) reinforced PolyHIPEs: Tailoring morphological, mechanical and thermal properties," *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104572, 2020.
- [127] J. Izdebska, "Aging and degradation of printed materials," *Printing on Polymers*, 353-370, 2016.
- [128] E. H. Mert, H. Yıldırım, A. T. Üzümcü ve H. Kavas, Synthesis and characterization of magnetic polyHIPEs with humic acid surface modified magnetic iron oxide nanoparticles, *Reactive and Functional Polymers*, 73, 175, 181, 2013.

- [129] N. Barlık, B. Keskinler, M. M. Kocakerim ve G. Akay, "Surface modification of monolithic PolyHIPE polymers for anionic functionality and their ion exchange behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42286, 2015.
- [130] N. Barlık, B. Keskinler, M. M. Kocakerim ve G. Akay, "Functionalized PolyHIPE polymer monoliths as an anion-exchange media for removal of nitrate ions from aqueous solutions", *Desalin. Water Treat.*, 57, 26440–26447, 2016.
- [131] H. H. Mert, E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay ve S. Sen, "Adsorptive polyHIPE composites based on biosorbent immobilized nanoclay: effects of immobilization techniques", *Polym. Eng. Sci.*, 58, 1229–1240, 2018.
- [132] Y. Yang, Z. Wei, C. Wang ve Z. Tong, "Lignin-based Pickering HIPEs for macroporous foams and their enhanced adsorption of copper(II) ions", *Chem. Commun.*, 49, 7144–7146, 2013.
- [133] I. Pulko, M. Kolar ve P. Krajnc, "Atrazine removal by covalent bonding to piperazine functionalized polyHIPEs", *Sci. Total Environ.*, 386, 114–123, 2007.
- [134] P. Krajnc, N. Leber, D. Štefanec, S. Kontrec ve A. Podgornik, "Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media", *J. Chrom. A*, 1065, 69–73, 2005.
- [135] W. Busby, N. R. Cameron ve C. A. B. Jahoda, "Emulsion-derived foams (polyHIPEs) containing poly(ϵ -caprolactone) as matrixes for tissue engineering", *Biomacromol.*, 2, 154–164, 2001.
- [136] E. M. Christenson, W. Soofi, J. L. Holm, N. R. Cameron ve A. G. Mikos, "Biodegradable fumarate-based polyHIPEs as tissue engineering scaffolds", *Biomacromol.*, 8, 3806–3814, 2007.
- [137] R. Yeşil ve S. Çetinkaya, "Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanocomposites as an efficient catalyst for oxidative degradation of phenol", *J. Nanopart. Res.*, 22, 198, 2020.
- [138] Z. J. Wang, K. Landfester ve K. A. I. Zhang, "Hierarchically porous p-conjugated polyHIPE as a heterogeneous photoinitiator for free radical polymerization under visible light", *Polym. Chem.*, 5, 3559–3562, 2014.
- [139] W. Yuan, X. Chen, Y. Xu, C. Yan, Y. Liu, W. Lian, Y. Zhou ve Z. Li, "Preparation and recyclable catalysis performance of functional macroporous polyHIPE immobilized with gold nanoparticles on its surface", *RSC Adv.*, 8, 5912–5919, 2018.
- [140] B. Kekevi ve E. H. Mert, "Development of terpene based sorbents via emulsion templating: Synthesis and swelling behavior", *Reactive and Functional Polymers*, 164, 104912, 2021.
- [141] A. Eslek, B. Kekevi, H. H. Mert ve E. H. Mert, "Emulsion templated polymer monoliths containing cellulose nanocrystals: Synthesis and adsorption properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 51802, 2022.

- [142] B. Kekevi, A. Eslek ve E. H. MERT, “Macroporous thermoset monoliths from glycidyl methacrylate (GMA)-based high internal phase emulsions (HIPEs): Effect of cellulose nanocrystals (CNCs) as filler - Functionalization and removal of Cr(III) from aqueous solutions”, *Environmental Research and Technology*, 4, 358 - 368, 2021.
- [143] F. Yi, Y. Gao, H. Li, L. Yi, D. Chen ve S. Lu, “Nitrogen- and oxygen codoped porous carbonaceous foam templated from high internal emulsion as PtRu catalyst support for direct methanol fuel cell”, *Electrochim. Acta*, 211, 768–776, 2016.
- [144] H. H. Mert, “PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage”, *International Journal of Energy Research*, 1-12, 2020.
- [145] J. A. M. Balderrama, M. A. Dourges, A. Magueresse, L. Maheo, H. Deleuze ve P. Glouannec, “Emulsion-templated pullulanmonoliths as phase change materials encapsulatingmatrices”, *Mater. Today Commun.*, 17, 466–473, 2018.
- [146] Z. Türkoğlu, H. H. Mert, E. H. Mert, H. Ocak ve M. S. Mert, “Cellulose nanocrystals supported—PolyHIPE foams for low-temperature latent heat storage applications”, *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 51785, 2022.
- [147] Z. Kanlı, H. H. Mert, E. H. Mert ve M. S. Mert, “Selüloz Nanofibril İçeren Emülsiyon Şablonlu Gözenekli Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Gizli Isıl Enerji Depolama Uygulamaları”, *Bilecik Seyh Edebali University Journal of Science*, 8(2), 855 - 867, 2021.
- [148] H. H. Mert, B. Kekevi, E. H. MERT ve M. S. Mert, “Development of composite phase change materials based on n-tetradecane and β myrcene based foams for cold thermal energy storage applications”, *Thermochimica Acta*, 707, 179116, 2022.
- [149] H. H. Mert, A. Eslek, M. S. Mert ve E. H. Mert, “Preparation of Pickering-polyHIPEs from surface modified pumice stabilized high internal phase emulsions as supporting materials for lauric acid impregnation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 51892, 2022.
- [150] H. H. Mert, H. Okay, M. S. Mert, “Form-stable n-hexadecane/zinc borate composite phase change material for thermal energy storage applications in buildings”, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 50, 101836, 2022.
- [151] M. S. Silverstein, “PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers”, *Progress in Polymer Science*, 39(1), 199-234, 2014.
- [152] C. M. A. Parlett, K. Wilson ve A. F. Lee, “Hierarchical porous materials: catalytic applications”, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3876-3893, 2013.
- [153] S. Simovic, D. Losica ve K. Vasilev, “Controlled drug release from porous materials by plasma polymer deposition”, *Chem. Commun.*, 46, 1317-1319, 2010.

EKLER

Ek.1. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait ortalama boşluk çapı (R1) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		5,518	0,208	26,51	0,000
A	0,534	0,267	0,208	1,28	0,290
B	-3,344	-1,672	0,208	-8,03	0,004
C	-0,187	-0,094	0,208	-0,45	0,683
A*B	-1,679	-0,840	0,208	-4,03	0,027
A*C	-0,394	-0,197	0,208	-0,95	0,414
B*C	0,139	0,070	0,208	0,34	0,760
A*B*C	0,834	0,417	0,208	2,00	0,139
Ct Pt		-0,206	0,361	-0,57	0,608

Ek.2. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait birbirine bağlı gözenek çapı (R2) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		2,653	0,122	21,78	0,000
A	-0,009	-0,005	0,122	-0,04	0,971
B	-1,413	-0,706	0,122	-5,80	0,010
C	0,166	0,083	0,122	0,68	0,545
A*B	-0,368	-0,184	0,122	-1,51	0,228
A*C	-0,125	-0,063	0,122	-0,51	0,643
B*C	-0,171	-0,085	0,122	-0,70	0,534
A*B*C	0,279	0,140	0,122	1,15	0,335
Ct Pt		-0,195	0,211	-0,93	0,423

Ek.3. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait BET spesifik yüzey alanı (R3) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		5,809	0,321	18,11	0,000
A	-0,273	-0,136	0,321	-0,43	0,699
B	3,047	1,524	0,321	4,75	0,018
C	3,007	1,504	0,321	4,69	0,018
A*B	-0,346	-0,173	0,321	-0,54	0,627
A*C	0,833	0,416	0,321	1,30	0,285
B*C	0,491	0,245	0,321	0,77	0,500
A*B*C	-0,961	-0,480	0,321	-1,50	0,231
Ct Pt		0,547	0,556	0,99	0,397

Ek.4. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait iskelet yoğunluğu (R4) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		1,32091	0,00490	269,44	0,000
A	0,01312	0,00656	0,00490	1,34	0,273
B	-0,02017	-0,01009	0,00490	-2,06	0,132
C	-0,02572	-0,01286	0,00490	-2,62	0,079
A*B	0,00673	0,00336	0,00490	0,69	0,542
A*C	0,00188	0,00094	0,00490	0,19	0,861
B*C	-0,00242	-0,00121	0,00490	-0,25	0,821
A*B*C	0,00917	0,00459	0,00490	0,94	0,418
Ct Pt		0,01036	0,00849	1,22	0,310

Ek.5. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait gözenek hacmi (R5) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		1,03805	0,00963	107,77	0,000
A	-0,04520	-0,02260	0,00963	-2,35	0,101
B	-0,00550	-0,00275	0,00963	-0,29	0,794
C	-0,14570	-0,07285	0,00963	-7,56	0,005
A*B	-0,05020	-0,02510	0,00963	-2,61	0,080
A*C	-0,19800	-0,09900	0,00963	-10,28	0,002
B*C	-0,09930	-0,04965	0,00963	-5,15	0,014
A*B*C	-0,00920	-0,00460	0,00963	-0,48	0,666
Ct Pt		-0,0369	0,0167	-2,21	0,114

Ek.6. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait köpük yoğunluğu (R6) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		0,37281	0,00260	143,12	0,000
A	-0,04683	-0,02341	0,00260	-8,99	0,003
B	-0,03237	-0,01619	0,00260	-6,21	0,008
C	-0,03628	-0,01814	0,00260	-6,96	0,006
A*B	-0,01252	-0,00626	0,00260	-2,40	0,096
A*C	-0,00022	-0,00011	0,00260	-0,04	0,968
B*C	-0,03698	-0,01849	0,00260	-7,10	0,006
A*B*C	-0,04542	-0,02271	0,00260	-8,72	0,003
Ct Pt		-0,07969	0,00451	-17,66	0,000

Ek.7. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait basma modülü (R7) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		21,775	0,788	27,63	0,000
A	4,950	2,475	0,788	3,14	0,052
B	-7,300	-3,650	0,788	-4,63	0,019
C	-26,850	-13,425	0,788	-17,03	0,000
A*B	-6,300	-3,150	0,788	-4,00	0,028
A*C	-6,750	-3,375	0,788	-4,28	0,023
B*C	10,200	5,100	0,788	6,47	0,007
A*B*C	7,700	3,850	0,788	4,88	0,016
Ct Pt		-12,35	1,37	-9,05	0,003

Ek.8. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait ortalama boşluk çapı (R1) için varyans analizi

R-sq		%96.70			
R-sq(adj)		%87.91			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	30,4961	3,8120	11,00	0,037
Linear	3	23,0029	7,6676	22,12	0,015
A	1	0,5710	0,5710	1,65	0,290
B	1	22,3617	22,3617	64,50	0,004
C	1	0,0702	0,0702	0,20	0,683
2-Way	3	5,9893	1,9964	5,76	0,092
Interactions					
A*B	1	5,6399	5,6399	16,27	0,027
A*C	1	0,3105	0,3105	0,90	0,414
B*C	1	0,0389	0,0389	0,11	0,760
3-Way	1	1,3907	1,3907	4,01	0,139
Interactions					
A*B*C	1	1,3907	1,3907	4,01	0,139
Curvature	1	0,1132	0,1132	0,33	0,608
Error	3	1,0400	0,3467		
Total	11	31,5361			

Ek.9. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait birbirine bağlı gözenek boyutu (R2) için varyans analizi

R-sq		%92.91			
R-sq(adj)		%74.01			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	4,66541	0,58318	4,92	0,109
Linear	3	4,04798	1,34933	11,37	0,038
A	1	0,00018	0,00018	0,00	0,971
B	1	3,99286	3,99286	33,66	0,010
C	1	0,05495	0,05495	0,46	0,545
2-Way	3	0,36010	0,12003	1,01	0,496
Interactions					
A*B	1	0,27048	0,27048	2,28	0,228
A*C	1	0,03128	0,03128	0,26	0,643
B*C	1	0,05835	0,05835	0,49	0,534
3-Way	1	0,15579	0,15579	1,31	0,335
Interactions					
A*B*C	1	0,15579	0,15579	1,31	0,335
Curvature	1	0,10153	0,10153	0,86	0,423
Error	3	0,35590	0,11863		
Total	11	5,02131			

Ek.10. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait BET spesifik yüzey alanı (R3) için varyans analizi

R-sq		%94.39			
R-sq(adj)		%79.44			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	41,5634	5,1954	6,31	0,079
Linear	3	36,8097	12,2699	14,91	0,026
A	1	0,1487	0,1487	0,18	0,699
B	1	18,5721	18,5721	22,56	0,018
C	1	18,0889	18,0889	21,98	0,018
2-Way	3	2,1083	0,7028	0,85	0,550
Interactions					
A*B	1	0,2396	0,2396	0,29	0,627
A*C	1	1,3866	1,3866	1,68	0,285
B*C	1	0,4821	0,4821	0,59	0,500
3-Way	1	1,8467	1,8467	2,24	0,231
Interactions					
A*B*C	1	1,8467	1,8467	2,24	0,231
Curvature	1	0,7987	0,7987	0,97	0,397
Error	3	2,4695	0,8232		
Total	11	44,0328			

Ek.11. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait iskelet yoğunluğu (R4) için varyans analizi

R-sq		%84.08			
R-sq(adj)		%41.62			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	0,003046	0,000381	1,98	0,310
Linear	3	0,002482	0,000827	4,30	0,131
A	1	0,000345	0,000345	1,79	0,273
B	1	0,000814	0,000814	4,23	0,132
C	1	0,001324	0,001324	6,88	0,079
2-Way	3	0,000109	0,000036	0,19	0,897
Interactions					
A*B	1	0,000090	0,000090	0,47	0,542
A*C	1	0,000007	0,000007	0,04	0,861
B*C	1	0,000012	0,000012	0,06	0,821
3-Way	1	0,000168	0,000168	0,88	0,418
Interactions					
A*B*C	1	0,000168	0,000168	0,88	0,418
Curvature	1	0,000286	0,000286	1,49	0,310
Error	3	0,000577	0,000192		
Total	11	0,003623			

Ek.12. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait gözenek hacmi (R5) için varyans analizi

R-sq		%98.57			
R-sq(adj)		%94.76			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	0,153568	0,019196	25,86	0,011
Linear	3	0,046604	0,015535	20,93	0,016
A	1	0,004086	0,004086	5,51	0,101
B	1	0,000060	0,000060	0,08	0,794
C	1	0,042457	0,042457	57,20	0,005
2-Way	3	0,103169	0,034390	46,33	0,005
Interactions					
A*B	1	0,005040	0,005040	6,79	0,080
A*C	1	0,078408	0,078408	105,64	0,002
B*C	1	0,019721	0,019721	26,57	0,014
3-Way	1	0,000169	0,000169	0,23	0,666
Interactions					
A*B*C	1	0,000169	0,000169	0,23	0,666
Curvature	1	0,003626	0,003626	4,89	0,114
Error	3	0,002227	0,000742		
Total	11	0,155795			

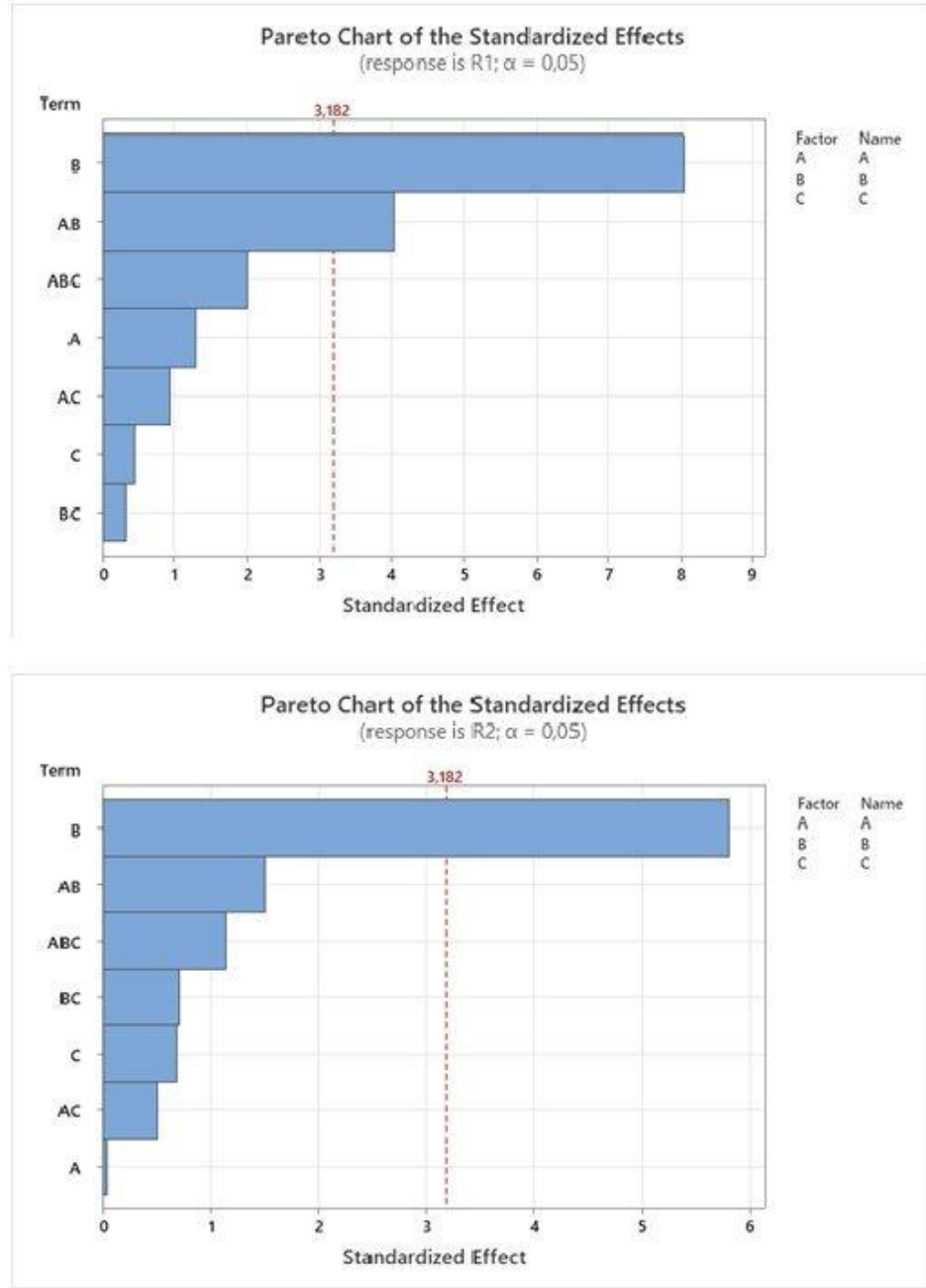
Ek.13. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait köpük yoğunluğu (R6) için varyans analizi

R-sq		%99.51			
R-sq(adj)		%98.21			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	0,033222	0,004153	76,50	0,002
Linear	3	0,009113	0,003038	55,96	0,004
A	1	0,004385	0,004385	80,78	0,003
B	1	0,002096	0,002096	38,62	0,008
C	1	0,002632	0,002632	48,48	0,006
2-Way	3	0,003048	0,001016	18,72	0,019
Interactions					
A*B	1	0,000314	0,000314	5,78	0,096
A*C	1	0,000000	0,000000	0,00	0,968
B*C	1	0,002734	0,002734	50,37	0,006
3-Way	1	0,004127	0,004127	76,03	0,003
Interactions					
A*B*C	1	0,004127	0,004127	76,03	0,003
Curvature	1	0,016934	0,016934	311,95	0,000
Error	3	0,000163	0,000054		
Total	11	0,033385			

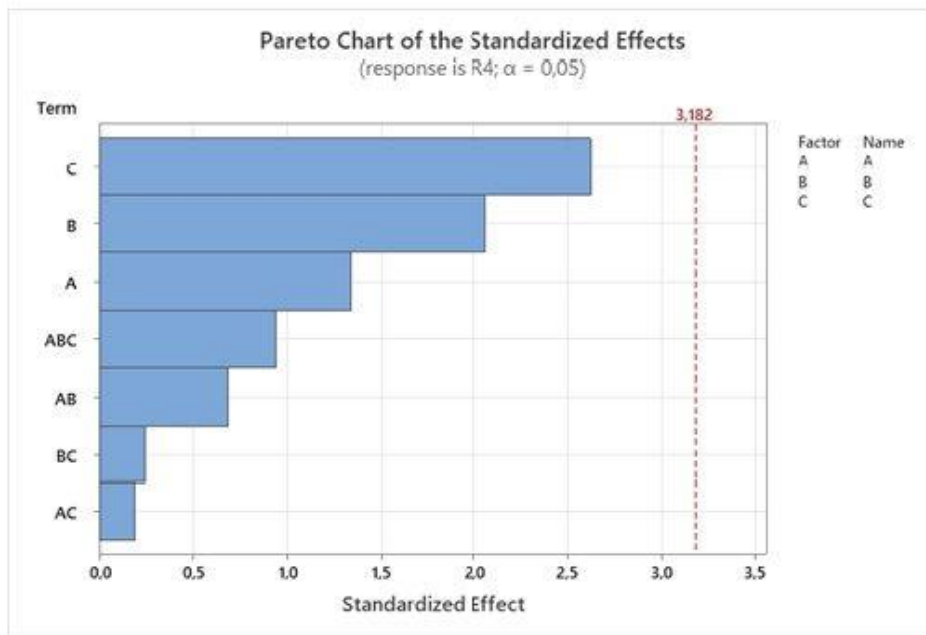
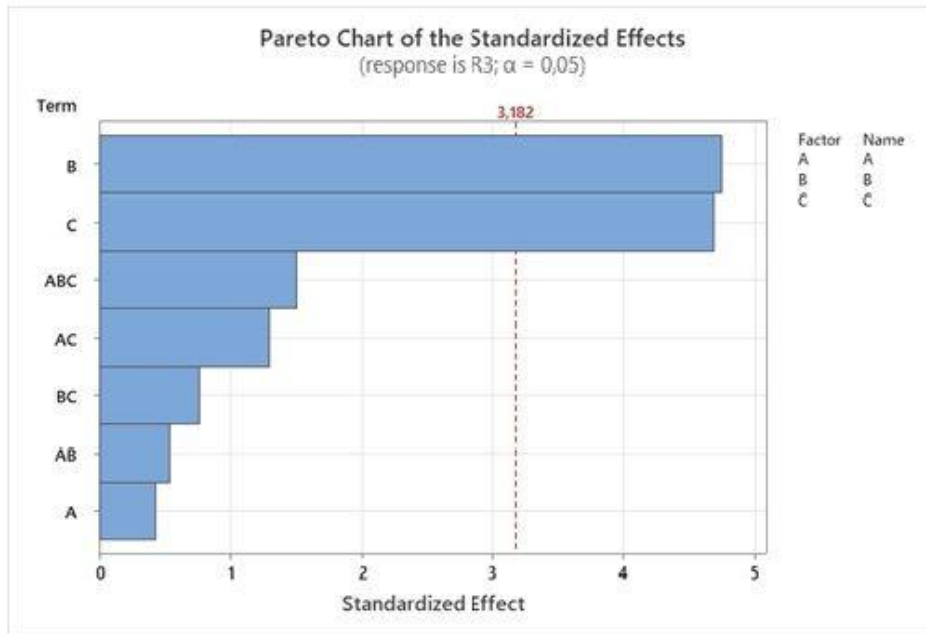
Ek.14. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait basma modülü (R7) için varyans analizi

R-sq		%99.41			
R-sq(adj)		%97.83			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	2501,32	312,67	62,92	0,003
Linear	3	1597,43	532,48	107,16	0,002
A	1	49,00	49,00	9,86	0,052
B	1	106,58	106,58	21,45	0,019
C	1	1441,85	1441,85	290,16	0,000
2-Way	3	378,59	126,20	25,40	0,012
Interactions					
A*B	1	79,38	79,38	15,97	0,028
A*C	1	91,12	91,12	18,34	0,023
B*C	1	208,08	208,08	41,87	0,007
3-Way	1	118,58	118,58	23,86	0,016
Interactions					
A*B*C	1	118,58	118,58	23,86	0,016
Curvature	1	406,73	406,73	81,85	0,003
Error	3	14,91	4,97		
Total	11	2516,23			

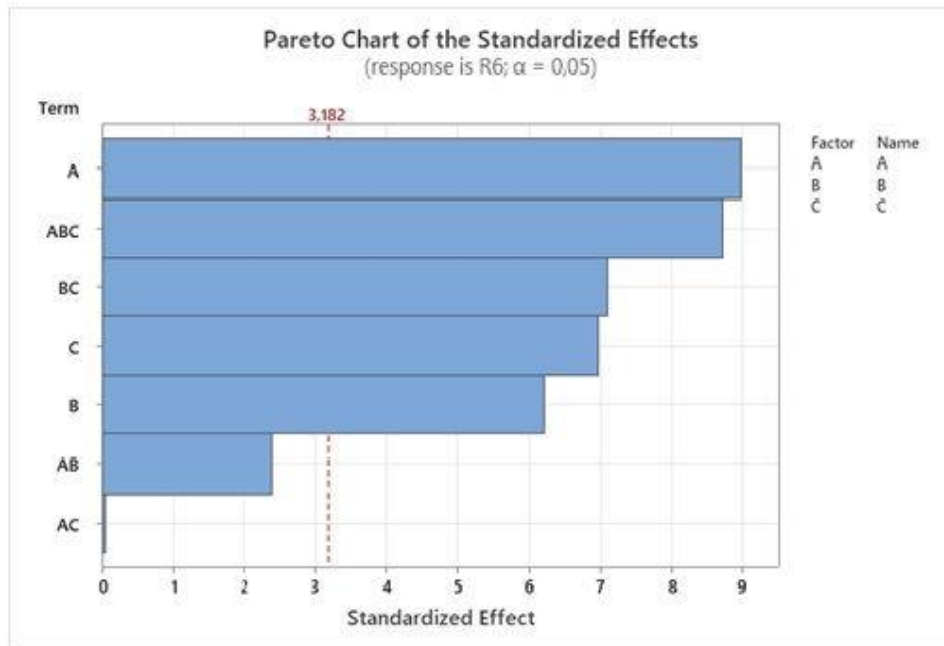
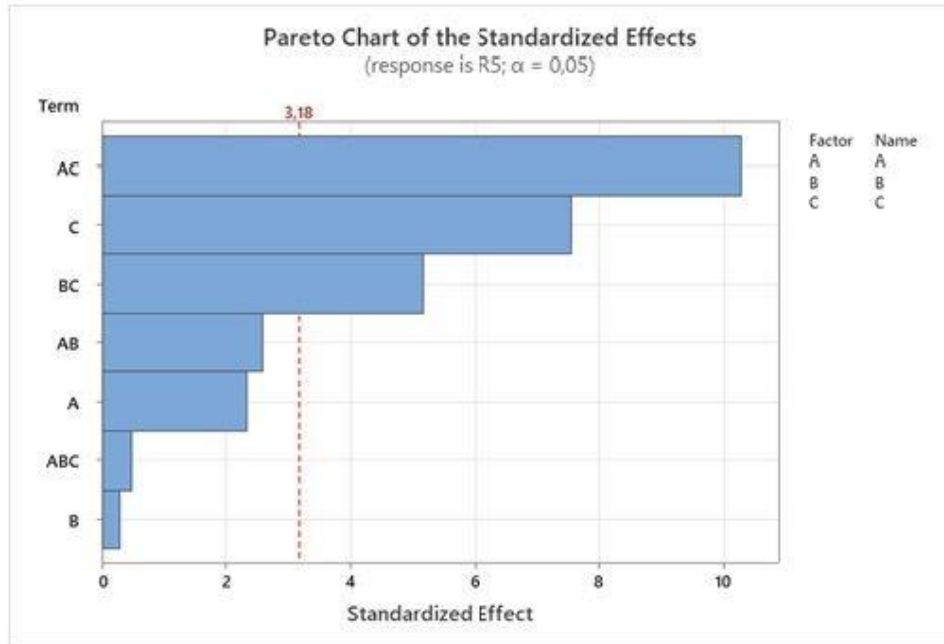
Ek.15. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R1 ve R2 yanıtının Pareto grafiği



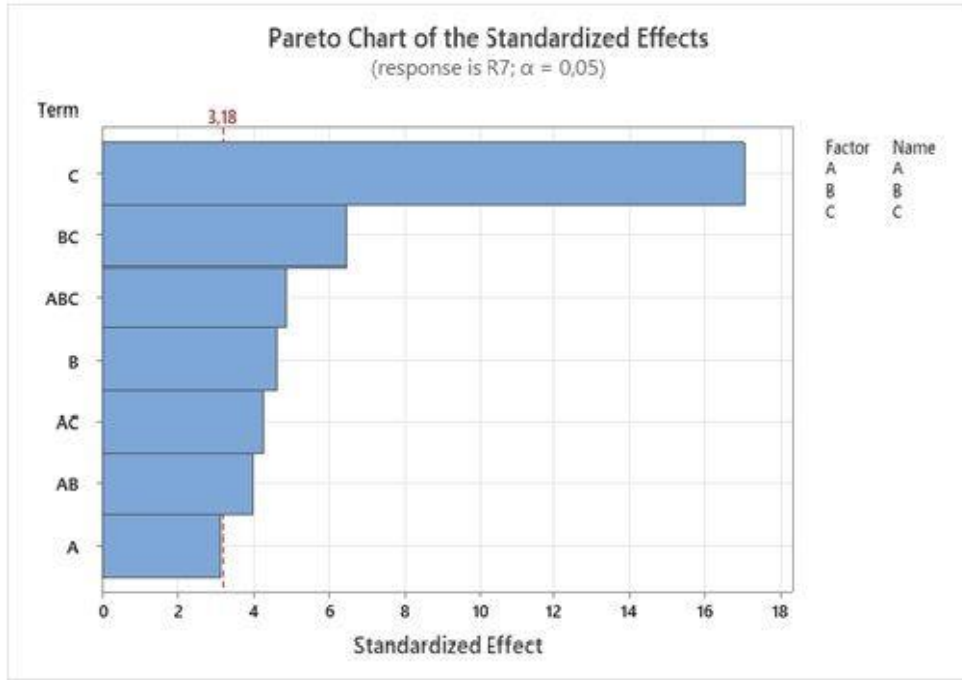
Ek.16. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R3 ve R4 yanıtının Pareto grafiği



Ek.17. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R5 ve R6 yanıtının Pareto grafiği



Ek.18. Pluronic-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R7 yanıtının Pareto grafiği



Ek.19. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait ortalama boşluk çapı (R1) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		7,932	0,262	30,26	0,000
A	-3,010	-1,505	0,262	-5,74	0,010
B	-4,015	-2,007	0,262	-7,66	0,005
C	4,083	2,041	0,262	7,79	0,004
A*B	4,422	2,211	0,262	8,43	0,003
A*C	-2,421	-1,211	0,262	-4,62	0,019
B*C	-0,952	-0,476	0,262	-1,82	0,167
A*B*C	4,730	2,365	0,262	9,02	0,003
Ct Pt		0,867	0,454	1,91	0,152

Ek.20. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait birbirine bağlı gözenek çapı (R2) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		2,897	0,108	26,70	0,000
A	0,190	0,095	0,108	0,87	0,446
B	0,005	0,003	0,108	0,03	0,981
C	3,011	1,506	0,108	13,88	0,001
A*B	0,988	0,494	0,108	4,55	0,020
A*C	0,403	0,202	0,108	1,86	0,160
B*C	0,392	0,196	0,108	1,81	0,169
A*B*C	0,871	0,436	0,108	4,01	0,028
Ct Pt		2,522	0,188	13,42	0,001

Ek.21. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait BET spesifik yüzey alanı (R3) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		3,819	0,150	25,41	0,000
A	0,281	0,140	0,150	0,93	0,419
B	1,504	0,752	0,150	5,00	0,015
C	0,585	0,292	0,150	1,95	0,147
A*B	-0,935	-0,468	0,150	-3,11	0,053
A*C	-0,215	-0,107	0,150	-0,71	0,527
B*C	-0,277	-0,138	0,150	-0,92	0,425
A*B*C	-1,081	-0,541	0,150	-3,60	0,037
Ct Pt		-0,215	0,260	-0,83	0,469

Ek.22. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait iskelet yoğunluğu (R4) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		1,2944	0,0124	104,75	0,000
A	-0,0535	-0,0268	0,0124	-2,17	0,119
B	-0,0503	-0,0252	0,0124	-2,04	0,135
C	-0,0844	-0,0422	0,0124	-3,41	0,042
A*B	-0,0734	-0,0367	0,0124	-2,97	0,059
A*C	-0,0644	-0,0322	0,0124	-2,61	0,080
B*C	-0,0263	-0,0132	0,0124	-1,07	0,365
A*B*C	-0,0268	-0,0134	0,0124	-1,08	0,358
Ct Pt		-0,1960	0,0214	-9,16	0,003

Ek.23. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait gözenek hacmi (R5) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		0,8672	0,0251	34,60	0,000
A	0,0462	0,0231	0,0251	0,92	0,425
B	0,0651	0,0325	0,0251	1,30	0,285
C	-0,1176	-0,0588	0,0251	-2,35	0,101
A*B	-0,0055	-0,0028	0,0251	-0,11	0,919
A*C	0,1400	0,0700	0,0251	2,79	0,068
B*C	0,1340	0,0670	0,0251	2,67	0,075
A*B*C	0,0439	0,0220	0,0251	0,88	0,445
Ct Pt		0,1571	0,0434	3,62	0,036

Ek.24. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait köpük yoğunluğu (R6) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		0,5367	0,0165	32,57	0,000
A	-0,0266	-0,0133	0,0165	-0,81	0,478
B	-0,0227	-0,0113	0,0165	-0,69	0,540
C	-0,1316	-0,0658	0,0165	-3,99	0,028
A*B	-0,1121	-0,0561	0,0165	-3,40	0,042
A*C	-0,0728	-0,0364	0,0165	-2,21	0,114
B*C	-0,0660	-0,0330	0,0165	-2,00	0,139
A*B*C	-0,0852	-0,0426	0,0165	-2,59	0,081
Ct Pt		-0,1699	0,0285	-5,95	0,009

Ek.25. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait basma modülü (R7) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		56,16	1,03	54,52	0,000
A	-18,58	-9,29	1,03	-9,02	0,003
B	-40,82	-20,41	1,03	-19,81	0,000
C	-63,23	-31,61	1,03	-30,69	0,000
A*B	-2,33	-1,16	1,03	-1,13	0,341
A*C	-7,12	-3,56	1,03	-3,46	0,041
B*C	20,62	10,31	1,03	10,01	0,002
A*B*C	32,13	16,06	1,03	15,59	0,001
Ct Pt		-22,01	1,78	-12,34	0,001

Ek.26. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait ortalama boşluk çapı (R1) için varyans analizi

R-sq		%99.11			
R-sq(adj)		%96.73			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	183,089	22,8861	41,63	0,005
Linear	3	83,700	27,9000	50,75	0,005
A	1	18,120	18,1202	32,96	0,010
B	1	32,240	32,2404	58,65	0,005
C	1	33,339	33,3393	60,65	0,004
2-Way	3	52,645	17,5484	31,92	0,009
Interactions					
A*B	1	39,107	39,1073	71,14	0,003
A*C	1	11,724	11,7244	21,33	0,019
B*C	1	1,813	1,8134	3,30	0,167
3-Way	1	44,739	44,7392	81,38	0,003
Interactions					
A*B*C	1	44,739	44,7392	81,38	0,003
Curvature	1	2,005	2,0049	3,65	0,152
Error	3	1,649	0,5497		
Total	11	184,738			

Ek.27. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait birbirine bağlı gözenek boyutu (R2) için varyans analizi

R-sq		%99.29			
R-sq(adj)		%97.38			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	39,2716	4,9090	52,14	0,004
Linear	3	18,2062	6,0687	64,46	0,003
A	1	0,0720	0,0720	0,77	0,446
B	1	0,0001	0,0001	0,00	0,981
C	1	18,1340	18,1340	192,62	0,001
2-Way	3	2,5833	0,8611	9,15	0,051
Interactions					
A*B	1	1,9507	1,9507	20,72	0,020
A*C	1	0,3255	0,3255	3,46	0,160
B*C	1	0,3071	0,3071	3,26	0,169
3-Way	1	1,5175	1,5175	16,12	0,028
Interactions					
A*B*C	1	1,5175	1,5175	16,12	0,028
Curvature	1	16,9647	16,9647	180,20	0,001
Error	3	0,2824	0,0941		
Total	11	39,5540			

Ek.28. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait BET spesifik yüzey alanı (R3) için varyans analizi

R-sq		%94.77			
R-sq(adj)		%80.82			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	9,8224	1,22780	6,79	0,071
Linear	3	5,3658	1,78861	9,90	0,046
A	1	0,1575	0,15747	0,87	0,419
B	1	4,5240	4,52403	25,03	0,015
C	1	0,6843	0,68433	3,79	0,147
2-Way	3	1,9955	0,66517	3,68	0,156
Interactions					
A*B	1	1,7501	1,75013	9,68	0,053
A*C	1	0,0920	0,09202	0,51	0,527
B*C	1	0,1533	0,15335	0,85	0,425
3-Way	1	2,3378	2,33777	12,93	0,037
Interactions					
A*B*C	1	2,3378	2,33777	12,93	0,037
Curvature	1	0,1233	0,12330	0,68	0,469
Error	3	0,5422	0,18074		
Total	11	10,3646			

Ek.29. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait iskelet yoğunluğu (R4) için varyans analizi

R-sq		%97.61			
R-sq(adj)		%91.22			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	0,149404	0,018675	15,29	0,023
Linear	3	0,025033	0,008344	6,83	0,074
A	1	0,005730	0,005730	4,69	0,119
B	1	0,005065	0,005065	4,15	0,135
C	1	0,014238	0,014238	11,66	0,042
2-Way	3	0,020455	0,006818	5,58	0,096
Interactions					
A*B	1	0,010768	0,010768	8,82	0,059
A*C	1	0,008301	0,008301	6,80	0,080
B*C	1	0,001386	0,001386	1,13	0,365
3-Way	1	0,001434	0,001434	1,17	0,358
Interactions					
A*B*C	1	0,001434	0,001434	1,17	0,358
Curvature	1	0,102482	0,102482	83,90	0,003
Error	3	0,003665	0,001222		
Total	11	0,153068			

Ek.30. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait gözenek hacmi (R5) için varyans analizi

R-sq		%92.47			
R-sq(adj)		%72.40			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	0,185245	0,023156	4,61	0,118
Linear	3	0,040382	0,013461	2,68	0,220
A	1	0,004264	0,004264	0,85	0,425
B	1	0,008470	0,008470	1,68	0,285
C	1	0,027648	0,027648	5,50	0,101
2-Way	3	0,075200	0,025067	4,99	0,110
Interactions					
A*B	1	0,000061	0,000061	0,01	0,919
A*C	1	0,039214	0,039214	7,80	0,068
B*C	1	0,035925	0,035925	7,15	0,075
3-Way	1	0,003859	0,003859	0,77	0,445
Interactions					
A*B*C	1	0,003859	0,003859	0,77	0,445
Curvature	1	0,065804	0,065804	13,09	0,036
Error	3	0,015080	0,005027		
Total	11	0,200325			

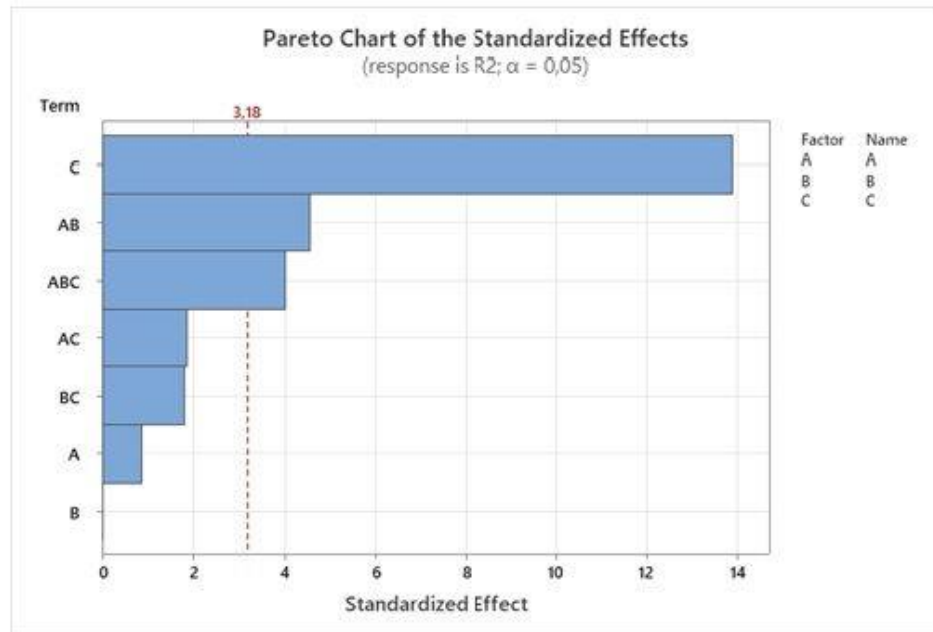
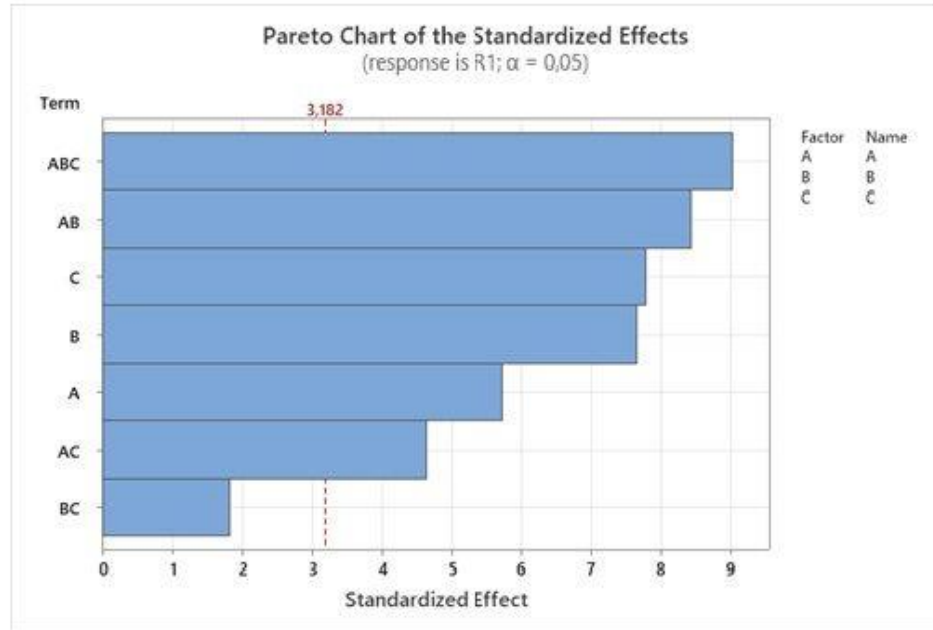
Ek.31. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait köpük yoğunluğu (R6) için varyans analizi

R-sq		%96.37			
R-sq(adj)		%86.69			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	0,173038	0,021630	9,96	0,042
Linear	3	0,037062	0,012354	5,69	0,094
A	1	0,001420	0,001420	0,65	0,478
B	1	0,001031	0,001031	0,47	0,540
C	1	0,034611	0,034611	15,93	0,028
2-Way	3	0,044459	0,014820	6,82	0,075
Interactions					
A*B	1	0,025133	0,025133	11,57	0,042
A*C	1	0,010614	0,010614	4,89	0,114
B*C	1	0,008712	0,008712	4,01	0,139
3-Way	1	0,014518	0,014518	6,68	0,081
Interactions					
A*B*C	1	0,014518	0,014518	6,68	0,081
Curvature	1	0,076999	0,076999	35,44	0,009
Error	3	0,006517	0,002172		
Total	11	0,179555			

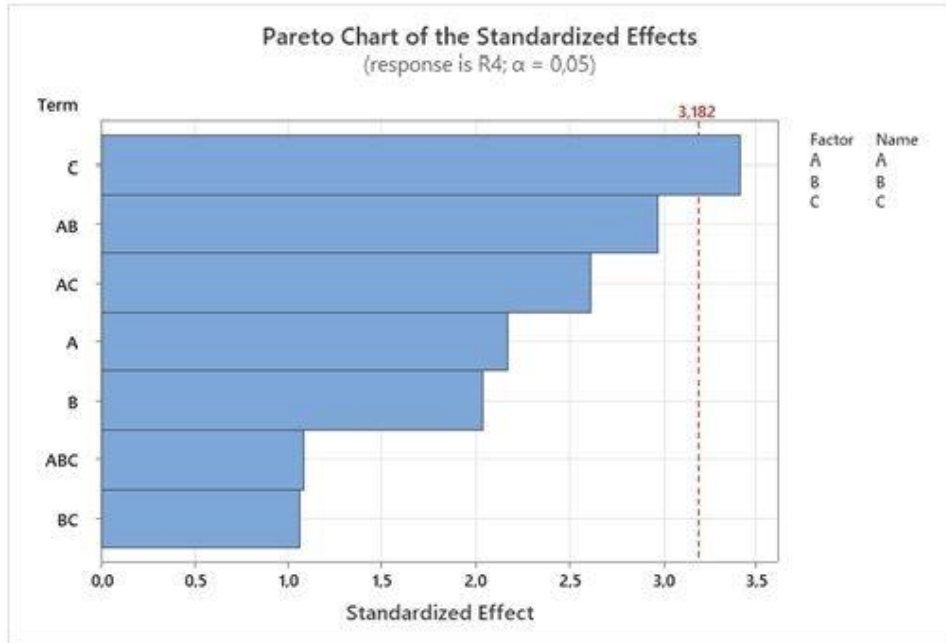
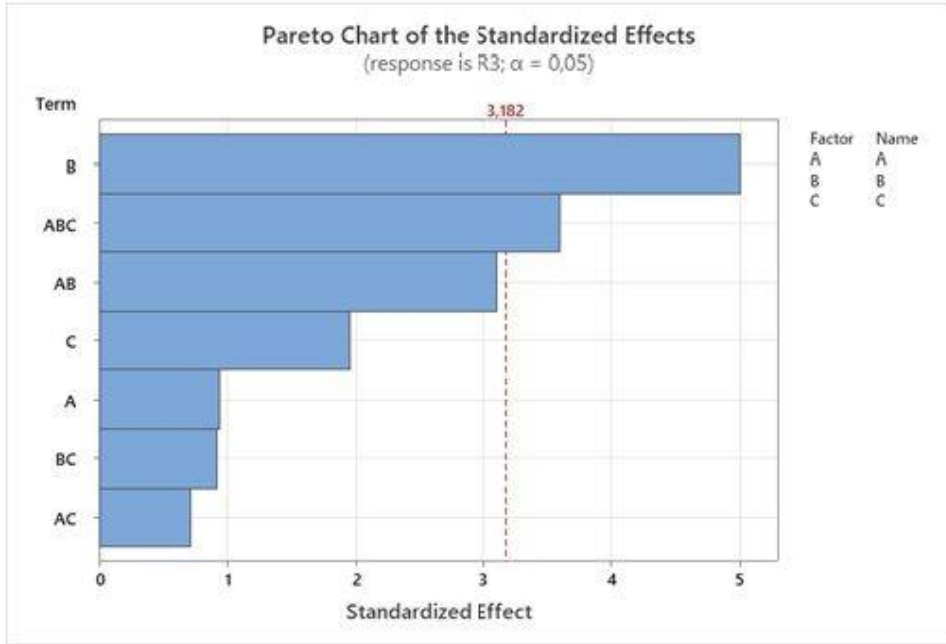
Ek.32. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait basma modülü (R7) için varyans analizi

R-sq		%99.84			
R-sq(adj)		%99.43			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	16337,5	2042,19	240,54	0,000
Linear	3	12018,2	4006,07	471,86	0,000
A	1	690,1	690,06	81,28	0,003
B	1	3333,4	3333,36	392,62	0,000
C	1	7994,8	7994,80	941,67	0,000
2-Way	3	963,1	321,04	37,81	0,007
Interactions					
A*B	1	10,8	10,81	1,27	0,341
A*C	1	101,5	101,53	11,96	0,041
B*C	1	850,8	850,78	100,21	0,002
3-Way	1	2064,0	2064,03	243,11	0,001
Interactions					
A*B*C	1	2064,0	2064,03	243,11	0,001
Curvature	1	1292,1	1292,13	152,19	0,001
Error	3	25,5	8,49		
Total	11	16363,0			

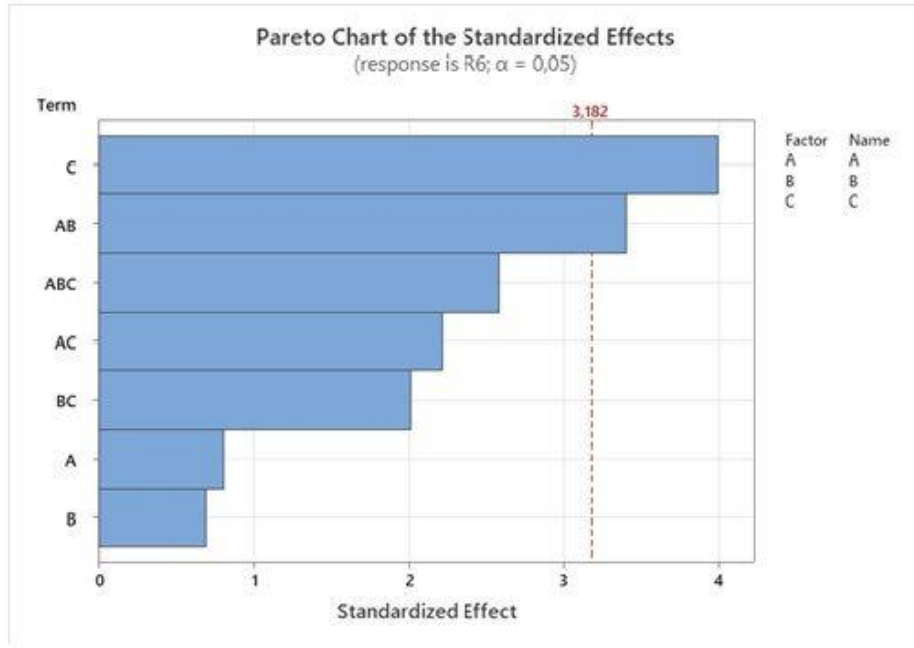
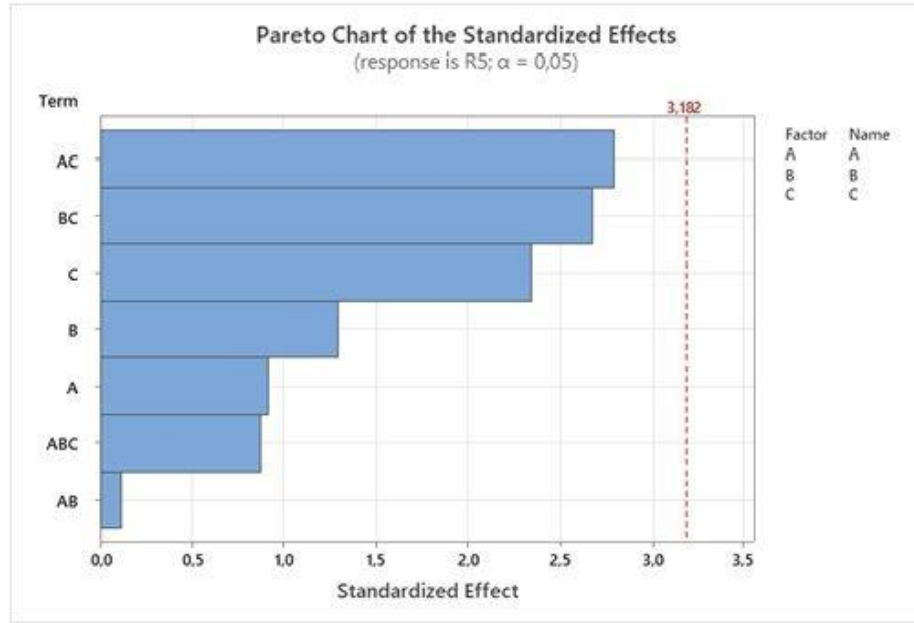
Ek.33. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R1 ve R2 yanıtının Pareto grafiği



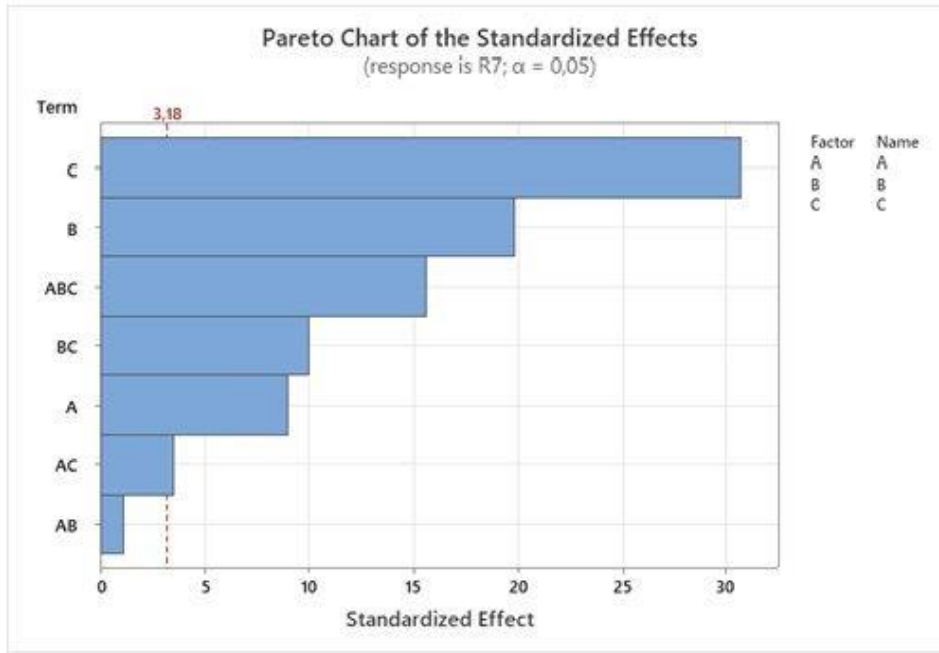
Ek.34. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R3 ve R4 yanıtının Pareto grafiği



Ek.35. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R5 ve R6 yanıtının Pareto grafiği



Ek.36. Pluronic-kalsit ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R7 yanıtının Pareto grafiği



Ek.37. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait ortalama boşluk çapı (R1) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		7,714	0,290	26,58	0,000
A	-0,290	-0,145	0,290	-0,50	0,652
B	-1,626	-0,813	0,290	-2,80	0,068
C	-1,268	-0,634	0,290	-2,18	0,117
D	-2,301	-1,151	0,290	-3,96	0,029
A*B	-0,854	-0,427	0,290	-1,47	0,237
A*C	0,217	0,109	0,290	0,37	0,733
A*D	0,102	0,051	0,290	0,18	0,872
B*C	2,561	1,280	0,290	4,41	0,022
B*D	1,510	0,755	0,290	2,60	0,080
C*D	0,969	0,485	0,290	1,67	0,194
A*B*C	1,229	0,614	0,290	2,12	0,125
A*B*D	0,025	0,013	0,290	0,04	0,968
A*C*D	0,012	0,006	0,290	0,02	0,985
B*C*D	-1,519	-0,759	0,290	-2,62	0,079
A*B*C*D	-0,341	-0,171	0,290	-0,59	0,598
Ct Pt		-0,224	0,649	-0,34	0,753

Ek.38. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait birbirine bağlı gözenek çapı (R2) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		3,436	0,121	28,29	0,000
A	-0,401	-0,200	0,121	-1,65	0,198
B	-0,577	-0,289	0,121	-2,38	0,098
C	0,613	0,306	0,121	2,52	0,086
D	-0,835	-0,417	0,121	-3,44	0,041
A*B	-0,504	-0,252	0,121	-2,07	0,130
A*C	-0,126	-0,063	0,121	-0,52	0,640
A*D	0,112	0,056	0,121	0,46	0,675
B*C	0,996	0,498	0,121	4,10	0,026
B*D	0,251	0,125	0,121	1,03	0,378
C*D	0,024	0,012	0,121	0,10	0,927
A*B*C	-0,213	-0,106	0,121	-0,87	0,446
A*B*D	-0,605	-0,302	0,121	-2,49	0,089
A*C*D	-0,473	-0,236	0,121	-1,95	0,147
B*C*D	-0,288	-0,144	0,121	-1,19	0,321
A*B*C*D	0,286	0,143	0,121	1,18	0,324
Ct Pt		0,995	0,272	3,66	0,035

Ek.39. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait BET spesifik yüzey alanı (R3) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		4,6295	0,0428	108,26	0,000
A	1,1634	0,5817	0,0428	13,60	0,001
B	0,3970	0,1985	0,0428	4,64	0,019
C	2,0003	1,0001	0,0428	23,39	0,000
D	1,8793	0,9396	0,0428	21,97	0,000
A*B	0,2531	0,1266	0,0428	2,96	0,060
A*C	0,3743	0,1871	0,0428	4,38	0,022
A*D	0,6993	0,3497	0,0428	8,18	0,004
B*C	-0,2858	-0,1429	0,0428	-3,34	0,044
B*D	0,1330	0,0665	0,0428	1,55	0,218
C*D	0,0094	0,0047	0,0428	0,11	0,919
A*B*C	-0,1170	-0,0585	0,0428	-1,37	0,265
A*B*D	0,2593	0,1296	0,0428	3,03	0,056
A*C*D	-0,1283	-0,0641	0,0428	-1,50	0,231
B*C*D	0,0551	0,0275	0,0428	0,64	0,566
A*B*C*D	0,0765	0,0382	0,0428	0,89	0,437
Ct Pt		-0,5347	0,0956	-5,59	0,011

Ek.40. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait iskelet yoğunluğu (R4) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		1,08770	0,00625	174,16	0,000
A	-0,00277	-0,00139	0,00625	-0,22	0,838
B	-0,00407	-0,00204	0,00625	-0,33	0,766
C	0,00355	0,00177	0,00625	0,28	0,795
D	-0,00393	-0,00196	0,00625	-0,31	0,774
A*B	-0,00850	-0,00425	0,00625	-0,68	0,545
A*C	-0,00533	-0,00266	0,00625	-0,43	0,699
A*D	0,00815	0,00407	0,00625	0,65	0,561
B*C	-0,00373	-0,00186	0,00625	-0,30	0,785
B*D	-0,00495	-0,00247	0,00625	-0,40	0,718
C*D	0,00373	0,00186	0,00625	0,30	0,785
A*B*C	-0,01645	-0,00822	0,00625	-1,32	0,279
A*B*D	0,00707	0,00354	0,00625	0,57	0,611
A*C*D	0,00000	0,00000	0,00625	0,00	1,000
B*C*D	-0,01300	-0,00650	0,00625	-1,04	0,374
A*B*C*D	0,00162	0,00081	0,00625	0,13	0,905
Ct Pt		-0,0123	0,0140	-0,88	0,443

Ek.41. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait gözenek hacmi (R5) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		0,8658	0,0117	73,81	0,000
A	0,0155	0,0078	0,0117	0,66	0,556
B	0,0033	0,0017	0,0117	0,14	0,896
C	-0,3036	-0,1518	0,0117	-12,94	0,001
D	0,0703	0,0352	0,0117	3,00	0,058
A*B	0,0265	0,0132	0,0117	1,13	0,341
A*C	-0,0079	-0,0040	0,0117	-0,34	0,758
A*D	-0,0351	-0,0175	0,0117	-1,49	0,232
B*C	-0,0250	-0,0125	0,0117	-1,06	0,365
B*D	0,0172	0,0086	0,0117	0,73	0,516
C*D	-0,0365	-0,0182	0,0117	-1,56	0,218
A*B*C	0,0014	0,0007	0,0117	0,06	0,957
A*B*D	-0,0141	-0,0070	0,0117	-0,60	0,591
A*C*D	-0,0282	-0,0141	0,0117	-1,20	0,316
B*C*D	0,0058	0,0029	0,0117	0,25	0,821
A*B*C*D	0,0376	0,0188	0,0117	1,60	0,207
Ct Pt		0,0464	0,0262	1,77	0,175

Ek.42. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait köpük yoğunluğu (R6) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		0,3262	0,0101	32,27	0,000
A	0,0054	0,0027	0,0101	0,27	0,807
B	-0,0001	-0,0001	0,0101	-0,01	0,995
C	-0,0978	-0,0489	0,0101	-4,84	0,017
D	-0,0012	-0,0006	0,0101	-0,06	0,956
A*B	0,0069	0,0035	0,0101	0,34	0,754
A*C	-0,0099	-0,0050	0,0101	-0,49	0,657
A*D	0,0213	0,0106	0,0101	1,05	0,370
B*C	-0,0153	-0,0077	0,0101	-0,76	0,504
B*D	-0,0050	-0,0025	0,0101	-0,24	0,822
C*D	-0,0006	-0,0003	0,0101	-0,03	0,979
A*B*C	0,0111	0,0055	0,0101	0,55	0,622
A*B*D	-0,0161	-0,0080	0,0101	-0,80	0,485
A*C*D	0,0099	0,0050	0,0101	0,49	0,658
B*C*D	0,0166	0,0083	0,0101	0,82	0,471
A*B*C*D	-0,0031	-0,0016	0,0101	-0,15	0,888
Ct Pt		-0,0137	0,0226	-0,61	0,586

Ek.43. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait basma modülü (R7) için tahmini etkiler ve katsayılar

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant		28,881	0,706	40,91	0,000
A	-1,888	-0,944	0,706	-1,34	0,274
B	-4,438	-2,219	0,706	-3,14	0,052
C	-33,212	-16,606	0,706	-23,52	0,000
D	-13,687	-6,844	0,706	-9,69	0,002
A*B	2,362	1,181	0,706	1,67	0,193
A*C	-3,563	-1,781	0,706	-2,52	0,086
A*D	1,163	0,581	0,706	0,82	0,471
B*C	6,388	3,194	0,706	4,52	0,020
B*D	-5,037	-2,519	0,706	-3,57	0,038
C*D	11,987	5,994	0,706	8,49	0,003
A*B*C	-4,512	-2,256	0,706	-3,20	0,049
A*B*D	0,062	0,031	0,706	0,04	0,967
A*C*D	3,137	1,569	0,706	2,22	0,113
B*C*D	5,137	2,569	0,706	3,64	0,036
A*B*C*D	-2,462	-1,231	0,706	-1,74	0,179
Ct Pt		-2,28	1,58	-1,45	0,244

Ek.44. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait ortalama boşluk çapı (R1) için varyans analizi

R-sq	95.99%				
R-sq(adj)	74.58%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	96,683	6,0427	4,48	0,121
Linear	4	38,526	9,6315	7,15	0,069
A	1	0,336	0,3359	0,25	0,652
B	1	10,575	10,5745	7,85	0,068
C	1	6,428	6,4277	4,77	0,117
D	1	21,188	21,1876	15,72	0,029
2-Way Interactions	6	42,258	7,0431	5,23	0,101
A*B	1	2,919	2,9191	2,17	0,237
A*C	1	0,189	0,1888	0,14	0,733
A*D	1	0,042	0,0417	0,03	0,872
B*C	1	26,229	26,2293	19,46	0,022
B*D	1	9,123	9,1225	6,77	0,080
C*D	1	3,757	3,7570	2,79	0,194
3-Way Interactions	4	15,273	3,8181	2,83	0,209
A*B*C	1	6,042	6,0415	4,48	0,125
A*B*D	1	0,003	0,0026	0,00	0,968
A*C*D	1	0,001	0,0006	0,00	0,985
B*C*D	1	9,228	9,2279	6,85	0,079
4-Way Interactions	1	0,466	0,4659	0,35	0,598
A*B*C*D	1	0,466	0,4659	0,35	0,598
Curvature	1	0,160	0,1602	0,12	0,753
Error	3	4,043	1,3478		
Total	19	100,726			

Ek.45. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait birbirine bağlı gözenek boyutu (R2) için varyans analizi

R-sq	96.21%				
R-sq(adj)	76.00%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	17,9797	1,12373	4,76	0,112
Linear	4	6,2616	1,56540	6,63	0,076
A	1	0,6417	0,64168	2,72	0,198
B	1	1,3319	1,33195	5,64	0,098
C	1	1,5007	1,50075	6,36	0,086
D	1	2,7872	2,78723	11,81	0,041
2-Way Interactions	6	5,3533	0,89222	3,78	0,151
A*B	1	1,0143	1,01425	4,30	0,130
A*C	1	0,0635	0,06348	0,27	0,640
A*D	1	0,0504	0,05045	0,21	0,675
B*C	1	3,9713	3,97125	16,82	0,026
B*D	1	0,2516	0,25155	1,07	0,378
C*D	1	0,0024	0,00235	0,01	0,927
3-Way Interactions	4	2,8684	0,71709	3,04	0,194
A*B*C	1	0,1807	0,18071	0,77	0,446
A*B*D	1	1,4618	1,46180	6,19	0,089
A*C*D	1	0,8932	0,89321	3,78	0,147
B*C*D	1	0,3326	0,33264	1,41	0,321
4-Way Interactions	1	0,3267	0,32667	1,38	0,324
A*B*C*D	1	0,3267	0,32667	1,38	0,324
Curvature	1	3,1698	3,16975	13,43	0,035
Error	3	0,7081	0,23605		
Total	19	18,6879			

Ek.46. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait BET spesifik yüzey alanı (R3) için varyans analizi

R-sq	99.78%				
R-sq(adj)	98.64%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	40,6859	2,5429	86,90	0,002
Linear	4	36,1758	9,0439	309,08	0,000
A	1	5,4138	5,4138	185,02	0,001
B	1	0,6305	0,6305	21,55	0,019
C	1	16,0044	16,0044	546,95	0,000
D	1	14,1271	14,1271	482,79	0,000
2-Way Interactions	6	3,1704	0,5284	18,06	0,019
A*B	1	0,2562	0,2562	8,76	0,060
A*C	1	0,5603	0,5603	19,15	0,022
A*D	1	1,9562	1,9562	66,85	0,004
B*C	1	0,3266	0,3266	11,16	0,044
B*D	1	0,0707	0,0707	2,42	0,218
C*D	1	0,0004	0,0004	0,01	0,919
3-Way Interactions	4	0,4016	0,1004	3,43	0,169
A*B*C	1	0,0547	0,0547	1,87	0,265
A*B*D	1	0,2689	0,2689	9,19	0,056
A*C*D	1	0,0658	0,0658	2,25	0,231
B*C*D	1	0,0121	0,0121	0,41	0,566
4-Way Interactions	1	0,0234	0,0234	0,80	0,437
A*B*C*D	1	0,0234	0,0234	0,80	0,437
Curvature	1	0,9147	0,9147	31,26	0,011
Error	3	0,0878	0,0293		
Total	19	40,7737			

Ek.47. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait iskelet yoğunluğu (R4) için varyans analizi

R-sq	65.40%				
R-sq(adj)	0.00%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	0,003540	0,000221	0,35	0,928
Linear	4	0,000209	0,000052	0,08	0,982
A	1	0,000031	0,000031	0,05	0,838
B	1	0,000066	0,000066	0,11	0,766
C	1	0,000050	0,000050	0,08	0,795
D	1	0,000062	0,000062	0,10	0,774
2-Way Interactions	6	0,000877	0,000146	0,23	0,938
A*B	1	0,000289	0,000289	0,46	0,545
A*C	1	0,000113	0,000113	0,18	0,699
A*D	1	0,000266	0,000266	0,43	0,561
B*C	1	0,000056	0,000056	0,09	0,785
B*D	1	0,000098	0,000098	0,16	0,718
C*D	1	0,000056	0,000056	0,09	0,785
3-Way Interactions	4	0,001959	0,000490	0,78	0,604
A*B*C	1	0,001082	0,001082	1,73	0,279
A*B*D	1	0,000200	0,000200	0,32	0,611
A*C*D	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
B*C*D	1	0,000676	0,000676	1,08	0,374
4-Way Interactions	1	0,000011	0,000011	0,02	0,905
A*B*C*D	1	0,000011	0,000011	0,02	0,905
Curvature	1	0,000484	0,000484	0,78	0,443
Error	3	0,001872	0,000624		
Total	19	0,005412			

Ek.48. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait gözenek hacmi (R5) için varyans analizi

R-sq	98.46%				
R-sq(adj)	90.26%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	0,423032	0,026439	12,01	0,032
Linear	4	0,389397	0,097349	44,21	0,005
A	1	0,000963	0,000963	0,44	0,556
B	1	0,000045	0,000045	0,02	0,896
C	1	0,368601	0,368601	167,40	0,001
D	1	0,019789	0,019789	8,99	0,058
2-Way Interactions	6	0,016982	0,002830	1,29	0,452
A*B	1	0,002806	0,002806	1,27	0,341
A*C	1	0,000250	0,000250	0,11	0,758
A*D	1	0,004918	0,004918	2,23	0,232
B*C	1	0,002498	0,002498	1,13	0,365
B*D	1	0,001185	0,001185	0,54	0,516
C*D	1	0,005325	0,005325	2,42	0,218
3-Way Interactions	4	0,004113	0,001028	0,47	0,762
A*B*C	1	0,000007	0,000007	0,00	0,957
A*B*D	1	0,000794	0,000794	0,36	0,591
A*C*D	1	0,003178	0,003178	1,44	0,316
B*C*D	1	0,000134	0,000134	0,06	0,821
4-Way Interactions	1	0,005651	0,005651	2,57	0,207
A*B*C*D	1	0,005651	0,005651	2,57	0,207
Curvature	1	0,006888	0,006888	3,13	0,175
Error	3	0,006606	0,002202		
Total	19	0,429638			

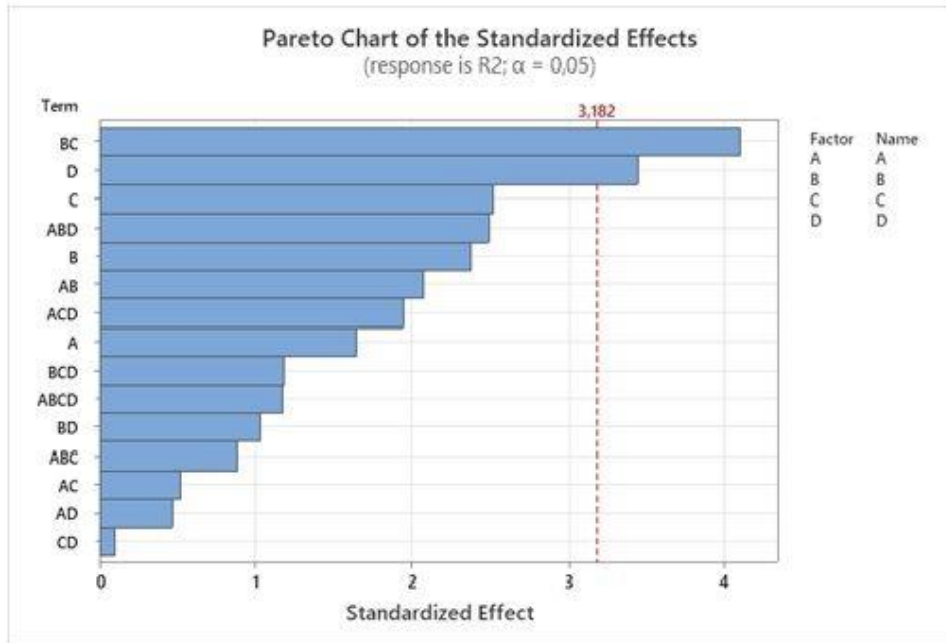
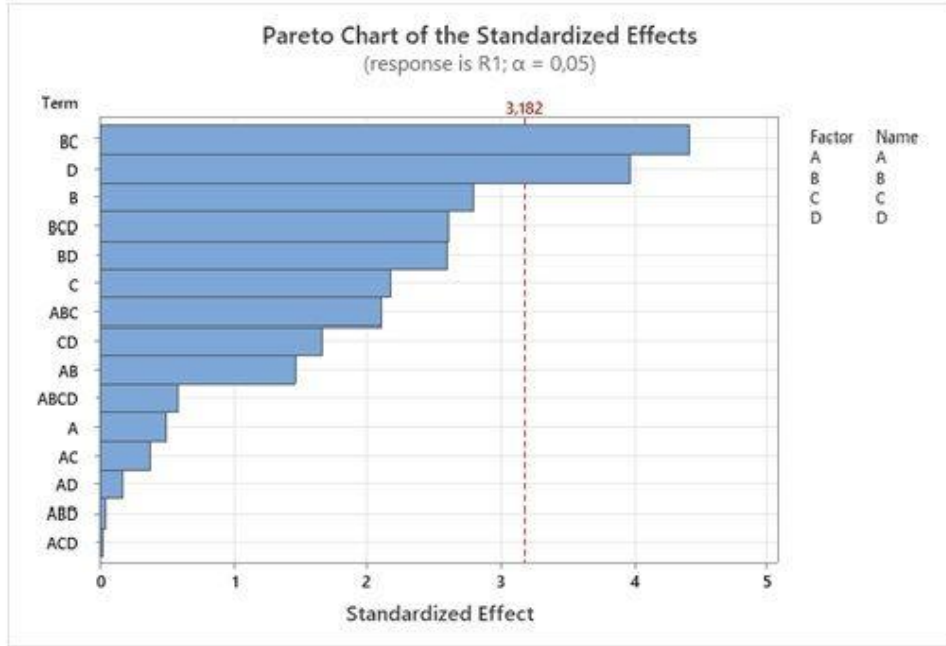
Ek.49. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait köpük yoğunluğu (R6) için varyans analizi

R-sq	90.26%				
R-sq(adj)	38.33%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	0,045479	0,002842	1,74	0,361
Linear	4	0,038382	0,009595	5,87	0,089
A	1	0,000117	0,000117	0,07	0,807
B	1	0,000000	0,000000	0,00	0,995
C	1	0,038259	0,038259	23,40	0,017
D	1	0,000006	0,000006	0,00	0,956
2-Way Interactions	6	0,003433	0,000572	0,35	0,873
A*B	1	0,000193	0,000193	0,12	0,754
A*C	1	0,000394	0,000394	0,24	0,657
A*D	1	0,001811	0,001811	1,11	0,370
B*C	1	0,000936	0,000936	0,57	0,504
B*D	1	0,000098	0,000098	0,06	0,822
C*D	1	0,000001	0,000001	0,00	0,979
3-Way Interactions	4	0,003022	0,000755	0,46	0,765
A*B*C	1	0,000491	0,000491	0,30	0,622
A*B*D	1	0,001034	0,001034	0,63	0,485
A*C*D	1	0,000392	0,000392	0,24	0,658
B*C*D	1	0,001106	0,001106	0,68	0,471
4-Way Interactions	1	0,000038	0,000038	0,02	0,888
A*B*C*D	1	0,000038	0,000038	0,02	0,888
Curvature	1	0,000604	0,000604	0,37	0,586
Error	3	0,004906	0,001635		
Total	19	0,050385			

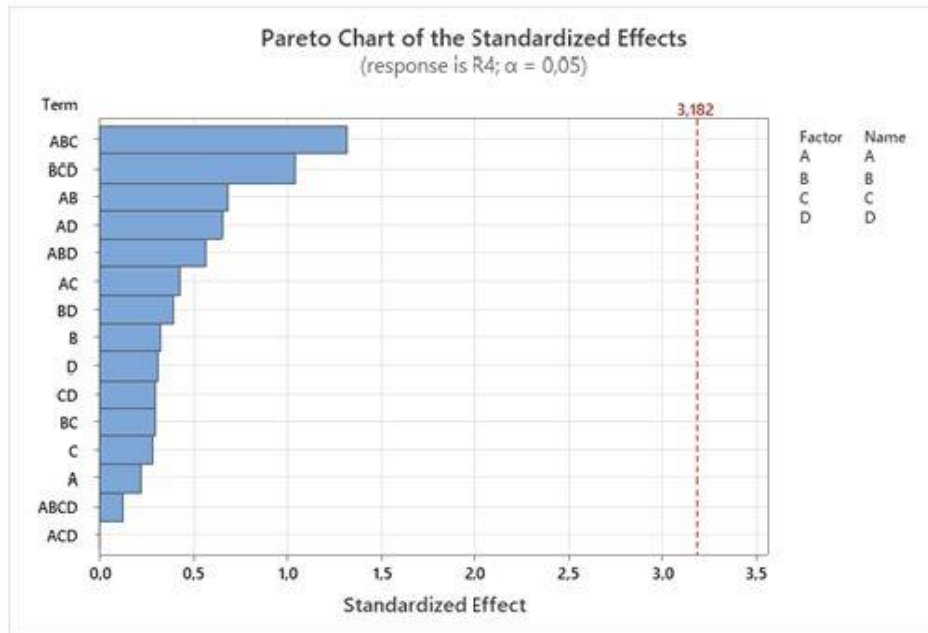
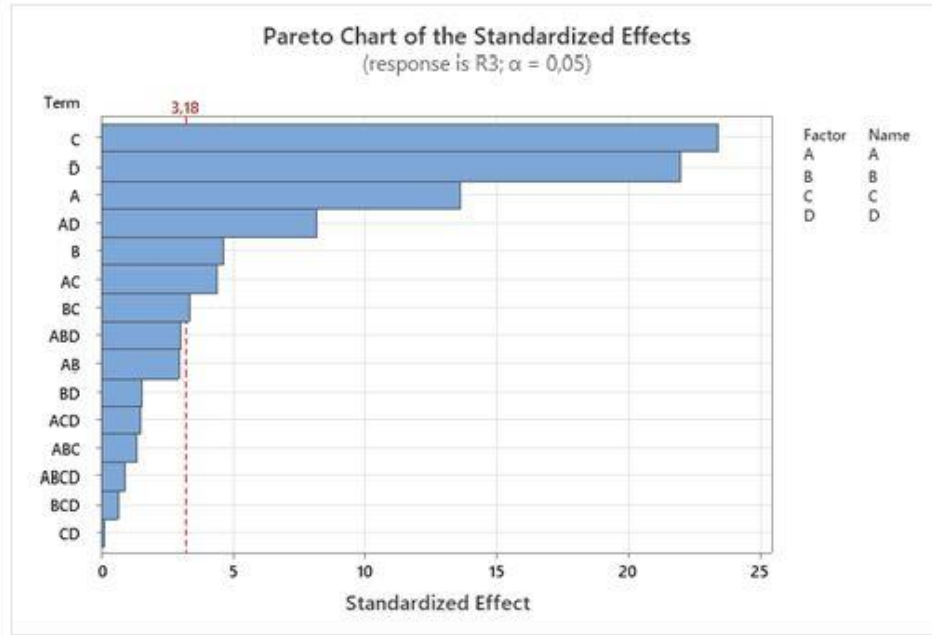
Ek.50. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait basma modülü (R7) için varyans analizi

R-sq	99,63%				
R-sq(adj)	97,66%				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	6440,02	402,50	50,48	0,004
Linear	4	5254,69	1313,67	164,76	0,001
A	1	14,25	14,25	1,79	0,274
B	1	78,77	78,77	9,88	0,052
C	1	4412,28	4412,28	553,38	0,000
D	1	749,39	749,39	93,99	0,002
2-Way Interactions	6	918,00	153,00	19,19	0,017
A*B	1	22,33	22,33	2,80	0,193
A*C	1	50,77	50,77	6,37	0,086
A*D	1	5,41	5,41	0,68	0,471
B*C	1	163,20	163,20	20,47	0,020
B*D	1	101,51	101,51	12,73	0,038
C*D	1	574,80	574,80	72,09	0,003
3-Way Interactions	4	226,42	56,60	7,10	0,070
A*B*C	1	81,45	81,45	10,22	0,049
A*B*D	1	0,02	0,02	0,00	0,967
A*C*D	1	39,38	39,38	4,94	0,113
B*C*D	1	105,58	105,58	13,24	0,036
4-Way Interactions	1	24,26	24,26	3,04	0,179
A*B*C*D	1	24,26	24,26	3,04	0,179
Curvature	1	16,65	16,65	2,09	0,244
Error	3	23,92	7,97		
Total	19	6463,94			

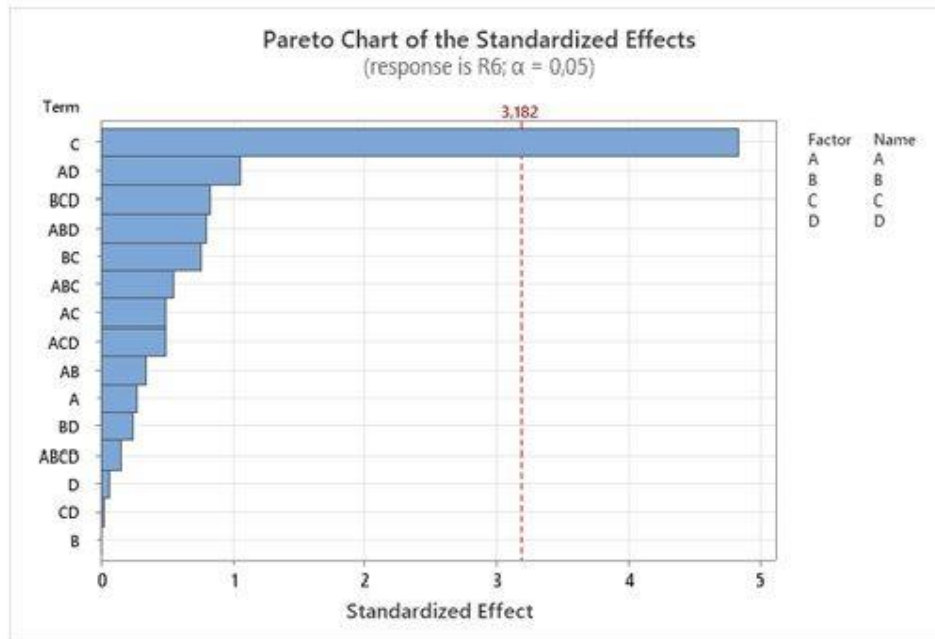
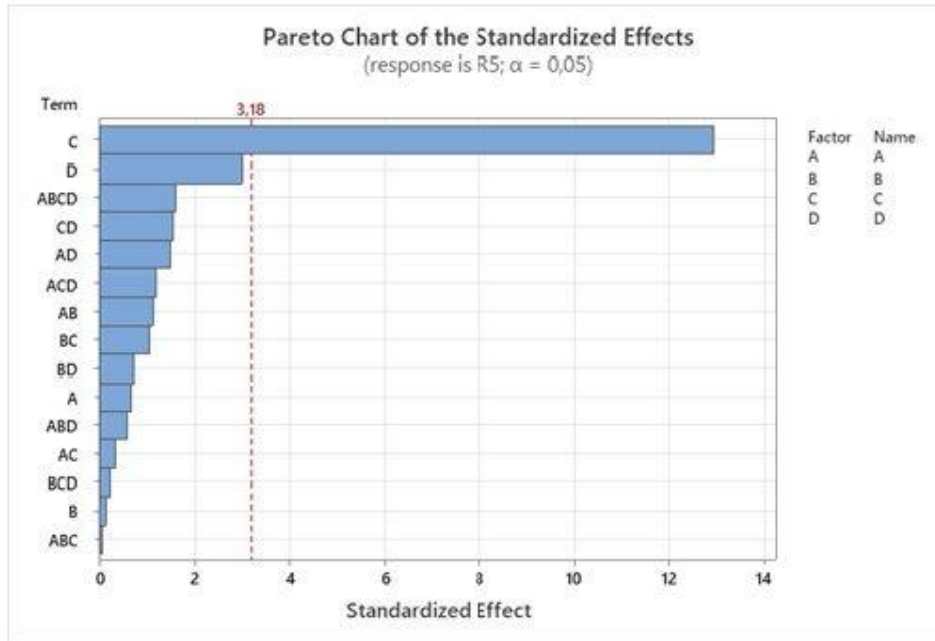
Ek.51. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R1 ve R2 yanıtının Pareto grafiği



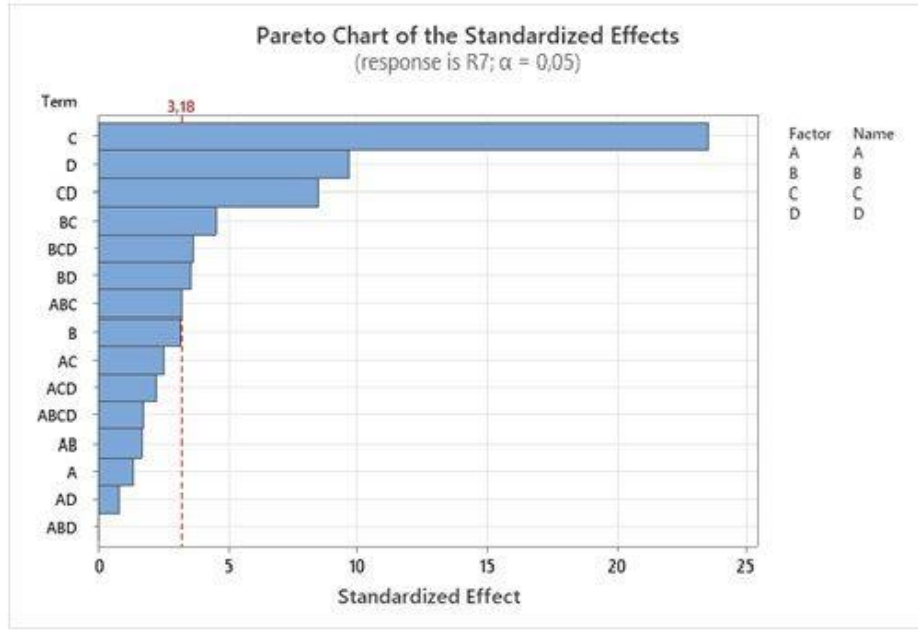
Ek.52. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R3 ve R4 yanıtının Pareto grafiği



Ek.53. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R5 ve R6 yanıtının Pareto grafiği



Ek.54. PEG-m-CNC ile kararlılığı sağlanan HIPE'lerden elde edilen Pickering-poliHIPE monolitlerine ait R7 yanıtının Pareto grafiği





ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2015 yılında girdiği Uşak Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümünden 2019 yılında mezun oldu. 2019 yılında Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı programında tezli yüksek lisans öğrenimine başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Uluslararası Hakemli Konferanslarda Sunulan Sözlü Bildiriler

1. **Ali ESLEK**, Hatice Hande MERT, Emine Hilal MERT, “Preparing Pickering-High Internal Phase Emulsion Templated Polymers by using Surface Modified Calcite and CNCs”, *4th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2021)*, (24.11.2021-26.11.2021).

DİĞER YAYIN VE ESERLER

SCI&SCI-E Kapsamındaki Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. H. H. MERT, **A. ESLEK**, M. S. MERT ve E. H. MERT, “Preparation of Pickering-polyHIPEs from surface modified pumice stabilized high internal phase emulsions as supporting materials for lauric acid impregnation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 51892, 2021.
2. **A. ESLEK**, B. KEKEVİ, H. H. MERT ve E. Hilal MERT, “Emulsion templated polymer monoliths containing cellulose nanocrystals”: Synthesis and adsorption properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 51802, 2022.

Ulusal Hakemli (TR-Dizin) Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. B. KEKEVİ, **A. ESLEK** ve E. H. MERT, “Macroporous thermoset monoliths from glycidyl methacrylate (GMA)-based high internal phase emulsions (HIPEs): Effect of cellulose nanocrystals (CNCs) as filler - Functionalization and removal of Cr(III) from aqueous solutions”, *Environmental Research and Technology*: 4, 358-368, 2021.

Uluslararası Hakemli Konferanslarda Sunulan Sözlü Bildiriler

1. **Ali ESLEK**, Emine Hilal MERT, Hatice Hande MERT, Mehmet Selçuk MERT “Using Surface Modified Pumice for the Preparation of PolyHIPE Materials”, *4. International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC'21)*, (26.05.2021).