



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

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

**POLİESTER-ESASLI MAKROGÖZENEKLİ KÖPÜKLERDEN AÇIK-
HÜCRESEL YAPILI KARBONLARIN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ
DEPOLAMADA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SENA NUR YAVUZ

DANIŞMAN: PROF. DR. EMİNE HİLAL MERT

**YALOVA
TEMMUZ 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

POLİESTER-ESASLI MAKROGÖZENEKLİ KÖPÜKLERDEN AÇIK-
HÜCRESEL YAPILI KARBONLARIN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ
DEPOLAMADA KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SENA NUR YAVUZ
205101003

PROF. DR. EMİNE HİLAL MERT

YALOVA
TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; 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 çalışmasında 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.

Sena Nur YAVUZ



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren öncelikle değerli danışman hocam Prof. Dr. E. Hilal MERT'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarına katkı ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım, Doç. Dr. Hatice Hande MERT, Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT, Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ, Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur PARIN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen ve her daim destek olan değerli laboratuvar arkadaşlarım Meltem SÖZBİR ve Ali ESLEK'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen her daim yanımda olan ve desteklerini her daim omuzlarımda hissettiren değerli annem İfakat YAVUZ, babam Ebubekir YAVUZ, ablalarım Rüveyda YAVUZ ve Serap KARAKULLUKCU ve tüm aile üyelerime sonsuz teşekkür ederim.

Her koşulda her daim yanımda olan değerli yol arkadaşım Bilal DEMİRTEN'e ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 202/BAP/0016) teşekkür ederim.

Temmuz – 2023

Sena Nur YAVUZ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Isıl Enerji Depolama Sistemleri	5
2.1.1. Duyulur ısı depolama sistemleri	6
2.1.2. Termokimyasal ısı depolama sistemleri	7
2.1.3. Gizli ısı depolama sistemleri	7
2.1.4. Faz değıştiren malzemeler (FDM'ler)	9
2.1.4.1. İnorganik FDM'ler	12
2.1.4.2. Ötektik FDM'ler	12
2.1.4.3. Organik FDM'ler	13
2.1.5. Destek malzemeleri	14
2.2. Gözenekli Polimerler.....	15
2.3. Emülsiyon Kalıplama Yöntemi	16
2.4. Gözenekli Karbonlar	22
3. GEREÇ VE YÖNTEM	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2. HIPE'lerin Hazırlanması	23
3.3. Hiper-Çapraz Bağlı PoliHIPE Monolit Sentezi.....	24
3.4. Makrogözenekli Karbonların Hazırlanması	24
3.5. Kompozit FDM'lerin Hazırlanması	24
3.6. Karakterizasyon.....	25
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
4.1. PoliHIPE Monolitlerinin Karakterizasyonu	27
4.2. Hiper-Çapraz Bağlı PoliHIPE Karakterizasyonu	32



4.3. Makrogözneklı Karbonların Karakterizasyonu	35
4.4. RT-18HC'nin Monolit Matrislere İmpregnasyonu ile Kompozit FDM'lerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	36
4.5. LA'nın Monolit Matrislere İmpregnasyonu ile Kompozit FDM'lerin Hazırlanması.....	43
5. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	63





SİMGE ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Sıcaklık
µm	: Mikrometre
C ₁₀ H ₁₀	: Divinilbenzen
C ₂ H ₅ OH	: Etil alkol
C ₅ H ₁₂	: Pentan
C ₉ H ₉ Cl	: 4-Vinilbenzil klorür
CaCl ₂ .6H ₂ O	: Kalsiyum klorür heksahidrat
C _p	: Özgül Isı
dm ³	: Desimetrekare
FeCl ₃	: Demir (III) klorür
g	: Gram
H ₂	: Hidrojen
J	: Joule
Kg	: Kütle
kN	: Kilo Newton
m ²	: Metrekare
mL	: Mililitre
Mn	: Molekül Ağırlığı
N ₂	: Azot
NH ₃	: Amonyak
Nm	: Nanometre
O ₂	: Oksijen
pH	: Hidrojenin gücü (Power of hydrogen)
ppm	: Milyonda bir birim (parts per million)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SO ₂	: Kükürt dioksit
SO ₃	: Kükürt trioksit
δ _{BET}	: Spesifik yüzey alanı

KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmet-Teller
DCE	: 1,2-Dikloroetan
DPR	: Doymamış Poliester Reçine
DVB	: Divinilbenzen
FDM	: Faz Değiştiren Malzeme
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
HIPE	: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon
IUPAC	: Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
KPS	: Potasyum persülfat
LA	: Laurik Asit
o/w	: Yağ/Su (Su-İçinde-Yağ)
PEG	: Poli(Etilen Glikol)
PoliDVB	: Poli(Divinil Benzen)
PoliHIPE	: Poli(Yüksek İç Fazlı Emülsiyon)
PoliVBC	: Poli(Vinilbenzil Klorür)
poli(VBC-ko-DVB)	: Poli(Vinilbenzil Klorür-ko-Divinil Benzen)

Pluronic L121	: Poli(Etilen Oksit)-blok-Poli (Propilen Oksit)-blok-Poli(Etilen Oksit)
PS	: Polistiren
St	: Stiren
ŞS-FDM	: Şekil Stabilize Edilmiş Faz Değişiren Malzeme
VBC	: 4-Vinilbenzil klorür (4-vinyl benzyl chloride)
w/o	: Su/Yağ (Yağ-İçinde-Su)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TBC	: Tert-bütilkatekol





TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. DPR ile hazırlanan HIPE'lerin komonomer bileşimi (Farklı HIPE formülasyonları Hx olarak adlandırılmış olup burada x formülasyon numarasını göstermektedir).....	27
Tablo 4.2. PoliHIPE monolitlerinin ortalama kavite çapı, gözenek çapı ve BET spesifik yüzey alanı.	30
Tablo 4.3. PoliHIPE monolitlerinin köpük yoğunluğu ve basma modülü.....	31
Tablo 4.4. HXL-M5, CM5 ve HXL-CM5 monolitlerinin ortalama kavite çapı, gözenek çapı ve BET spesifik yüzey alanı.....	36
Tablo 4.5. M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'leri ve RT-18HC'nin DSC eğrilerinden belirlenen ısı özellikleri.....	43
Tablo 4.6. M5/LA ve HXL-M5/LA kompozit FDM'leri ve LA'nın DSC eğrilerinden belirlenen ısı özellikleri.	46



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Isıl enerji depolamanın adımları [29].....	5
Şekil 2.2. Isıl enerji depolama alanları ve malzemeleri [30].....	6
Şekil 2.3. Duyulur ısı ve gizli ısı arasındaki sıcaklık enerji diyagramı [30].....	8
Şekil 2.4. Bazı FDM'lerin erime sıcaklıkları [29]	11
Şekil 2.5. Faz değıştiren malzemelerin sınıflandırılması [59]	12
Şekil 2.6. FDM'lerin şekil stabilizasyonu için kullanılan çeşitli malzemeler [76]	15
Şekil 2.7. PoliHIPE hazırlanması [96]	17
Şekil 4.1. Yağ fazında farklı komonomer bileşimleri ile hazırlanan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde edilen monolitlerin (Mx) SEM görüntüsü: (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5, (f) M6 ve (g) M7.	29
Şekil 4.2. PoliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri.	32
Şekil 4.3. (a) M5 ve (b) HXL-M5 monolitlerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu.	34
Şekil 4.4. (a) HXL-M5 (b) CM5 (c) HXL-CM5 monolitinin SEM görüntüsü.	35
Şekil 4.5. (a) M5, (b) RT-18HC ve (c) M5/RT-18HC'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	38
Şekil 4.6. (a) HXL-M5, (b) RT-18HC ve (c) HXL-M5/RT-18HC'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.	39
Şekil 4.7. (a) HXL-CM5, (b) RT-18HC ve (c) HXL-CM5/RT-18HC'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.	40
Şekil 4.8. RT-18HC'nin DSC termogramı.....	41
Şekil 4.9. M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'lerin DSC termogramı.	42
Şekil 4.10. (a) LA, (b) M5/LA ve (c) HXL-M5/LA'nın karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	45
Şekil 4.11. M5/LA, HXL-M5/LA kompozit FDM'leri ile LA'nın DSC termogramları.	46



POLİESTER-ESASLI MAKROGÖZENEKLİ KÖPÜKLERDEN AÇIK-HÜCRESEL YAPILI KARBONLARIN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMADA KULLANILMASI

ÖZET

Bu tez çalışması, ısıl enerji depolama alanında kullanılmak üzere açık-hücreSEL yapı sergileyen makrogözenekli polimer ve karbon monolitlerin hazırlanmasını kapsamaktadır. Bu kapsamda, kullanılan yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) kalıplama yönteminin temel prensibi, morfolojik özelliklerin kontrolünü sağlamak amacıyla HIPE'leri gözenek oluşturmak için bir şablon olarak kullanımına dayanmaktadır. HIPE'ler iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74.05'ini oluşturan sistemlerdir. HIPE'lerin sürekli fazı veya her iki fazının monomer(ler) içermesi durumunda, monomer içeren faz, uygun koşullar altında polimerleştirilebilir. Ardından iç faz uzaklaştırılarak poliHIPE'ler elde edilir. PoliHIPE'ler yüksek oranda çapraz bağlı ve hiyerarşik gözenek morfolojisine sahip polimerlerdir. PoliHIPE'ler gözenekli karbonların hazırlanmasında şablon olarak kullanılabilir. Bir poliHIPE'den gözenekli bir karbon monoliti elde edebilmek için yüksek oranda çapraz bağlı poliHIPE monolitinin inert atmosfer koşullarında kontrollü olarak karbonize edilmesi gerekmektedir. Bu aşamada monolit yapısının korunması oldukça önemlidir. Karbonizasyon işlemi ile spesifik yüzey alanı belirgin oranda arttığından, yüzey alanının önemli olduğu uygulamalarda karbonize monolitlerin kullanımı belirgin bir avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada, ticari bir doymamış poliestere reçinesi ve çaprazbağlayıcı komonomerler olarak farklı oranlarda divinilbenzen (DVB) ve vinilbenzil klorür (VBC) kullanılarak yağ-içinde-su (yağ/su) türünde HIPE'ler hazırlanmıştır. Ardından, HIPE'lerin ısıl olarak kürleştirilmesi yolu ile poliestere-esaslı poliHIPE monolitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen poliHIPE monolitlerin gözenek morfolojisi incelenerek ısıl enerji depolama uygulamalarında kullanılmak üzere en uygun poliHIPE monoliti matris olarak belirlenmiştir. Ardından, seçilen poliHIPE monolitinin çapraz bağ oranının artırılması amacıyla Fridel-Crafts alkilasyonu ile aromatik halkalar üzerinden hiper-çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hiper-çapraz bağlama ile sentezlenen poliHIPE monolitinin spesifik yüzey alanı da belirgin olarak artırılmıştır. Daha sonra, sentezlenen poliHIPE matris ve hiper-çapraz bağlı matris inert koşullar altında karbonize edilerek poliHIPE türevi makrogözenekli karbonlar elde edilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında elde edilen poliHIPE monolit, hiper-çapraz bağlı monolit ve bu monolitlerden türetilen makrogözenekli karbonlar uygulama özelliklerinin saptanması amacıyla kompozit faz değiştiren malzemelerin (FDM'lerin) hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla parafin-esaslı, 18 karbonlu RT-18HC ve yağ asidi-esaslı laurik asit (LA) FDM olarak kullanılmıştır. FDM'lerin makrogözenekli matrislere impregnasyonu vakum altında impregnasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit FDM'lerin kimyasal yapısı ve ısıl enerji depolama kapasiteleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular poliestere-esaslı poliHIPE monolitlerin ve hiper-çapraz bağlı monolitlerin ısıl enerji depolama uygulamalarında umut vaat edici bir performans sergilediğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: PoliHIPE, Emülsiyon kalıplama, Makrogözenekli karbon, Isıl enerji depolama, Kompozit faz değiştiren malzeme



PREPARATION OF OPEN-CELLULAR CARBONS FROM POLYESTER-BASED MACROPOROUS FOAMS AND THEIR USE IN THERMAL ENERGY STORAGE

ABSTRACT

This thesis study encompasses the preparation of macroporous polymer and carbon monoliths exhibiting open-cellular structures for use in thermal energy storage. In this scope, the fundamental principle of the employed high internal phase emulsion (HIPE) templating method is based on using HIPEs as templates to create pores and control the morphological features. HIPEs are systems in which internal phase comprises at least 74.05% of the total emulsion volume. When the continuous phase or both phases contain monomer(s), the monomer-containing phase can be polymerized under suitable conditions. Subsequently, polyHIPEs are obtained by removing the internal phase. PolyHIPEs are highly cross-linked polymers exhibiting hierarchical pore morphology. PolyHIPEs can be used as templates for the preparation of porous carbons. In order to obtain a porous carbon monolith from a polyHIPE, the highly cross-linked polyHIPE monolith required to be carbonized in an inert atmosphere under controlled conditions. At this stage, preserving the monolithic structure is crucial. Since the specific surface area increases significantly with the carbonization process, the use of carbonized monoliths provides a significant advantage in applications where surface area is important.

In this study, oil-in-water (oil/water) type HIPEs were prepared using a commercial unsaturated polyester resin and different crosslinking co-monomers, namely divinylbenzene (DVB) and vinylbenzyl chloride (VBC). Subsequently, polyester-based polyHIPE monoliths were synthesized by thermal curing of the HIPEs. The pore morphology of the synthesized polyHIPE monoliths was examined to determine the most suitable polyHIPE monolith matrix for thermal energy storage applications. Then, to increase the cross-link density of the selected polyHIPE monolith, hyper-crosslinking reaction was carried out via Friedel-Crafts alkylation through the aromatic rings. By hyper-crosslinking, the specific surface area of the synthesized polyHIPE monolith has been also increased significantly. Later, the synthesized polyHIPE matrix and hyper-crosslinked matrix were carbonized under inert conditions to obtain polyHIPE-derived macroporous carbons.

In the final stage of the thesis study, the obtained polyHIPE monolith, hyper-crosslinked monolith, and the macroporous carbons derived from these monoliths were used to prepare composite phase change materials (PCMs) to determine their application properties. For this purpose, paraffin-based RT-18HC and fatty acid-based lauric acid (LA) were used as PCMs. Impregnation of the PCMs to macroporous matrices was achieved by using vacuum impregnation method. The chemical structure and their thermal energy storage capacities were investigated of the obtained composite PCMs. The findings revealed that polyester-based polyHIPE monoliths and hyper-crosslinked monoliths exhibited promising performance in thermal energy storage applications.

Keywords: PolyHIPE, Emulsion templating, Macroporous carbon, Thermal energy storage, Composite phase change material



1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde pek çok farklı alanda kullanım olanağına sahip olan gözenekli polimerler, gözenek boyutu bakımından, Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) tarafından önerilen sisteme göre mikro-, meso- ve makrogözenekli polimerler olarak sınıflandırılabilir. Buna istinaden, mikrogözenekliler gözenek çapı 2 nm'den küçük olan; mezogözenekliler gözenek çapı 2-50 nm arasında olan; makrogözenekliler ise gözenek çapı 50 nm'den büyük olan polimerlerdir.

Gözenekli polimerler, oldukça düzenli ve iyi tanımlanmış bir gözenekli yapının yanı sıra yüksek yüzey alanına sahip önemli bir malzeme sınıfıdır [1]. Bu malzemeler adsorpsiyon [2], kataliz [3] ve enerji depolama [4] başta olmak üzere çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamalarından dolayı dikkatleri üzerine çekmiştir. Gözenekli polimerlerin hazırlanmasına ilişkin farklı yöntemler mevcuttur. Bunlardan bazıları, dondurarak kurutma yöntemi [5], buhar birikimi [6], faz ayrımı yöntemidir. [7]. Ancak son yıllarda, özellikle hiyerarşik makrogözenekli polimerlerin sentezinde, yüksek iç fazlı emülsiyon (High Internal Phase Emulsion, HIPE) kalıplama yöntemi öne çıkmaktadır [8].

HIPE'ler iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74.05'ini oluşturan sistemlerdir [9-12]. HIPE'lerin, gözeneklilik oluşturmak üzere bir şablon olarak kullanılması yaklaşımı ile makrogözenekli polimer monolitlerin hazırlanması, gözenek morfolojisinin etkin bir şekilde kontrolünü sağlaması sebebi ile dikkat çekmektedir [10]. Uygun faz bileşenleri ile hazırlanan HIPE'ler, kontrol edilebilir açık-hücreli gözenek morfolojisine sahip termoset polimer monolitlerin sentezine olanak vermektedirler.

Bir HIPE'nin sürekli fazının veya her iki fazının monomer(ler) içermesi durumunda, uygun şartlar altında gerçekleştirilen polimerizasyon adımının ardından sırasıyla uygulanan iç fazın çıkarılması (uzaklaştırılması) ve kurutma işlemleri ile sonucunda poliHIPE olarak adlandırılan hiyerarşik makrogözenekli polimer monolitleri elde edilir [10,11]. PoliHIPE'lerin morfolojik özellikleri şablon olarak kullanılan HIPE'leri yansıtmaktadır ve emülsiyon hazırlama aşamasında deneysel parametrelerin kontrolü ile morfolojik ve fiziksel özellikler kolaylıkla kontrol edilebilmektedir [8,9,12]. PoliHIPE hazırlama süreci son derece basittir. Bu amaçla, gözenek oluşturmak için bir

şablon olarak yağ-içinde-su (yağ/su) (water-in-oil, w/o) veya tam tersi su-içinde-yağ (su/yağ) (oil-in-water, o/w) türündeki HIPE'ler kullanılabilir. Aralarındaki fark w/o sistemleri ile hidrofobik, o/w sistemleri ile ise hidrofilik yapıda poliHIPE'lerin elde edilmesidir. Ancak, hidrofobik karakterdeki monomerlerin daha kararlı emülsiyon sistemleri oluşturmamasından ötürü w/o türündeki HIPE'lerden yola çıkılarak sentezlenen hidrofobik yapıdaki poliHIPE'lere literatürde daha sık rastlanmaktadır. Emülsiyonlar birbiri ile karışmayan iki sıvıdan birisinin diğeri içinde damlalar halinde dağıtılmasıyla oluşturulan heterojen karışımlarıdır. Hidrofobik yapıdaki w/o türündeki emülsiyonlarda sürekli faz yağ fazı iken iç faz su fazıdır. Sürekli faz, monomer(ler) ile emülsiyon kararlılığını sağlamak amacı ile kullanılan yüzey aktif maddeleri (emülgatörleri) içermektedir [13-15]. Hidrofilik yapıdaki o/w türündeki emülsiyonlarda ise sürekli faz sulu fazdır. Bu tür emülsiyonlardan poliHIPE sentezinde genellikle suda çözünen monomerler tercih edilir, elde edilen malzemeler ise poliHIPE hidrojeller olarak adlandırılabilir [16,17].

PoliHIPE'ler genellikle açık-hücrel morfoloji sergiler, ancak kapalı-hücre morfolojisine sahip poliHIPE'ler de mevcuttur [10,16]. Açık-hücrel morfolojiye sahip poliHIPE'lerde hiyerarşik gözenek dağılımı mevcuttur ve yüksek gözenekli yapının bir sonucu olarak yoğunlukları çoğunlukla 0.1 g/cm^3 civarındadır [9-12]. PoliHIPE'ler gözenek morfolojilerinin sağladığı avantajlar sebebiyle adsorpsiyon [18], kromatografi [19], doku mühendisliği [20], kataliz [21] ve enerji uygulamaları [22] olmak üzere pek çok farklı alanda kullanım potansiyeline sahiptir. PoliHIPE'lerin makrogözenekli karbonların hazırlanmasında şablon olarak kullanılmaları da giderek artan bir ilgi görmektedir. Gözenekli karbonlar hazırlamak amacıyla poliHIPE'lerin karbonizasyon işlemi yüksek sıcaklıkta, inert ortamda ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir ve yapının içerisindeki gözenekliliğin karbon matriste de sürekliliği sağlanır [23]. Bununla birlikte karbonizasyon sonrasında malzemelerin spesifik yüzey alanı $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi yüksek değerlere ulaşabilmektedir [24]. Böylesine yüksek bir yüzey alanı değeri açık-hücrel morfoloji ile birleşince özellikle enerji depolama uygulamaları açısından büyük bir potansiyel sağlamaktadır [25].

PoliHIPE'lerin kontrol edilebilir gözenek morfolojisinin sunduğu avantajlar, kompozit faz değiştiren malzemelerin (FDM'lerin) (Phase Change Materials, PCMs) hazırlanmasında destek malzemeleri olarak kullanılmalarına da olanak vermektedir

[22]. FDM'ler, ısı enerjisinin gizli ısı olarak depolanmasına ve gerektiğinde ortama salınmasına izin veren malzemelerdir. FDM'ler, organik, inorganik ve ötektik olmak üzere sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, her ne kadar erime sıcaklığı ve gizli füzyon ısısı açısından çok fazla malzeme FDM kategorisine dahil edilse de çoğunluğu yeterli bir ısı enerji depolama ortamı için gerekli kriterleri karşılamamaktadır. İnorganik bileşikler, 250–400 kg/dm³ hacimsel gizli ısı depolama kapasitesi ile organik bileşiklerin (128–200 kg/dm³) neredeyse iki katına yakın ısı enerji depolayabilmektedirler. Organik FDM'ler kendi içerisinde, parafinler ve parafin olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Isı enerji depolama alanında, geniş sıcaklık aralığında kullanılabilme ve maliyet açısından parafinler çokça tercih edilmektedir. Parafinler, güvenli, öngörülebilir, aşındırıcı olmayan maddelerdir ve 500°C'nin altında kimyasal olarak inert ve kararlıdır [26,27].

Bu tez çalışmasında, ucuz ve kolay erişilebilir ticari bir poliestere reçineden yola çıkılarak emülsiyon kalıplama yöntemi ile makrogözenekli poliHIPE monolitleri hazırlanmıştır. Elde edilen poliHIPE'lerde monolit yapısının desteklemek amacıyla hiper-çapraz bağlama yaklaşımı ile poliHIPE matrisin çapraz bağ yoğunluğu artırılmıştır. Ardından hiper-çapraz bağlı poliester esaslı poliHIPE'ler uygun ortam şartlarında karbonize edilmiştir. Karbonizasyonun ardından bu malzemelere uygun parafin türleri impregne edilerek kompozit FDM'ler hazırlanmış ve elde edilen bu malzemelerin ısı enerji depolama kapasiteleri araştırılmıştır.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, ısı enerji alanında kullanılmak üzere makrogözenekli polimer ve karbon monolitlerin emülsiyon kalıplama yöntemi kullanılarak hazırlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, sürekli fazı ticari bir doymamış poliester reçinesi, divinilbenzen (DVB) ve/veya vinilbenzil klorür (VBC) monomerleri kullanılarak hazırlanan w/o türündeki HIPE'ler serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilerek poliester-esaslı poliHIPE monolitleri sentezlenmiştir. Ardından, elde edilen poliHIPE'lerin gözenek morfolojisinin değerlendirilmesi ile seçilen poliHIPE matrisin çaprazbağ yoğunluğunu ve spesifik yüzey alanını arttırmak amacıyla Friedel-Crafts alkilasyonu ile hiper-çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Gözenekli karbonlar ise seçilen poliHIPE matrisin ve hiper-çapraz bağlı poliHIPE matrisin uygun şartlar altında karbonizasyonu ile elde edilmiştir. Son aşamada ise elde

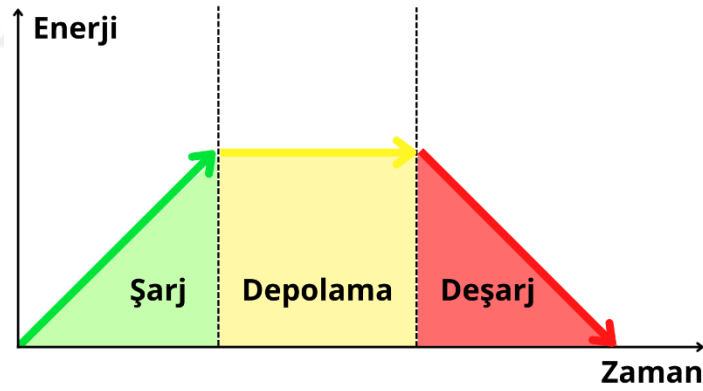
edilen poliHIPE, hiper-çapraz bağlı poliHIPE ve bu malzemelerden elde edilen gözenekli karbon monolitlere 18 karbonlu bir parafin (ticari bir FDM olan RT-18HC) ve bir tür yağ asidi olan laurik asit impregne edilerek kompozit FDM'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit FDM'lerin ısıı enerji depolama kapasiteleri ise DSC ile araştırılmıştır.



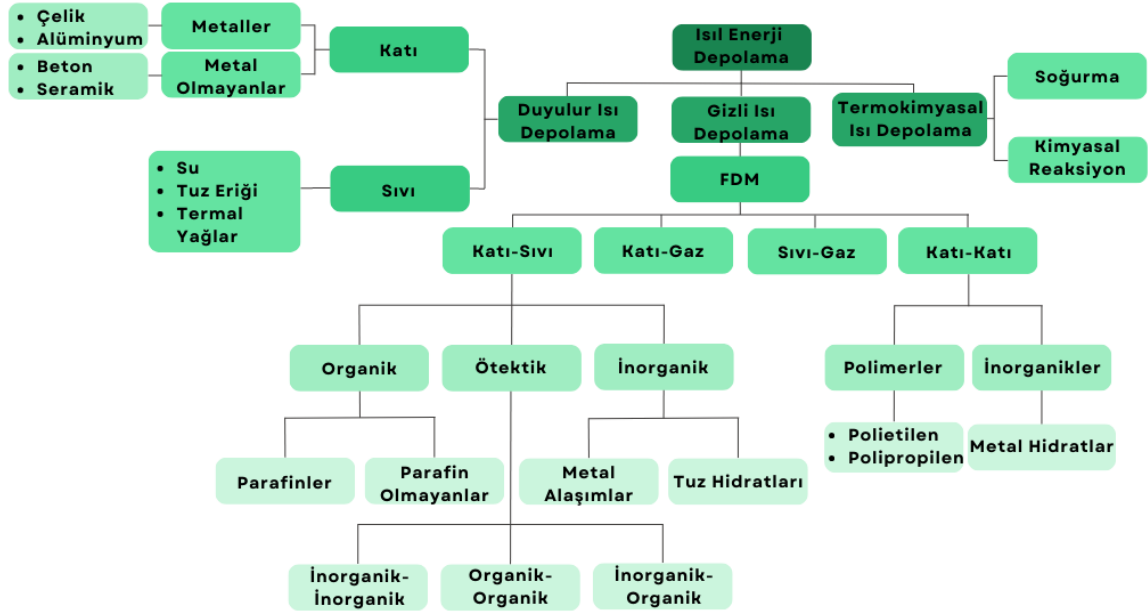
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Isıl Enerji Depolama Sistemleri

Isıl enerji depolama sistemleri, ısıyı belirli bir sıcaklık aralığında depolamak ve ihtiyaç duyulduğunda kullanmak için tasarlanmış sistemlerdir. Bu sistemler, enerji üretimi ve tüketimi arasında zaman, sıcaklık ve konum farkı ile ortaya çıkan enerji dalgalanmalarını azaltmak, dengesizlikleri düzeltmek ve enerji tasarrufu sağlamak amacıyla kullanılabilir. Bu sistemler, enerji kaynaklarının daha etkin ve verimli kullanılmasına yardımcı olabilir ve enerji tasarrufu sağlayabilir [28]. Isıl enerji depolama işlemi üç adımda gerçekleşir, şarj etme, depolama ve deşarj (Şekil 2.1). Şarj, herhangi bir harici enerji kaynağı mevcut olduğunda gerçekleşir. Deşarj ise, enerji kaynağı kullanılabilir olmadığından gerçekleşir. Bu üç işlem, şarj, depolama ve deşarj, döngüsel olarak tekrarlanır ve etkinliği, depolama ortamının termofiziksel özelliklerine bağlıdır [29]. Isıl enerji depolama alanında yaygın olarak kullanılan üç yöntem mevcuttur. Bunlar, duyulur ısı depolama, termokimyasal ısı depolama ve gizli ısı depolamadır (Şekil 2.2) [30].



Şekil 2.1. Isıl enerji depolamanın adımları [29]



Şekil 2.2. Isıl enerji depolama alanları ve malzemeleri [30]

2.1.1. Duyulur ısı depolama sistemleri

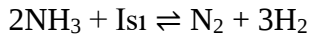
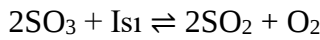
Duyulur ısı depolama sistemleri, enerjinin ısı formunda depolanması ve gerektiğinde geri kazanılması için kullanılan sistemlerdir. Bu sistemler, sıcaklık farklarını kullanarak ısı enerjisi depolayabilir ve daha sonra bu enerjiyi dönüştürmek veya ısıtmak için kullanılabilir. Duyulur ısı depolama sistemlerinde kullanılan malzemeler, ısıyı absorbe edebilen ve salabilen özelliklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda enerji depolamak için genellikle eriyik tuzlar, termal yağlar gibi malzemeler kullanılır. Daha düşük sıcaklıklarda ise su gibi malzemeler tercih edilebilir. Duyulur ısı depolama malzemeleri yüksek sıcaklıkta ısı olarak kararlıdır. Bunlar genellikle sıvı metaller ve ısı yağlar hariç düşük maliyetli malzemelerdir. Depolanan enerji miktarı, depolama malzemesinin kütlesi (kg), Özgül ısısı ($J/kg \text{ } ^\circ C$) ve sıcaklık farkına ($^\circ C$) bağlıdır [31,32]. Ayrıca, duyulur ısı depolama kapasitesi üzerinde etkili olan bazı diğer özellikler ise termal iletkenlik, stabilite, buhar basıncı, uyumluluk ve maliyettir. Pratikte en iyi mevcut örneklerden biri su olarak gösterilebilir. Su, sıcaklığının yükselmesiyle ısı enerjisi depolayabilirken, sıcaklığının düşmesiyle de ısı enerjisini serbest bırakır, ancak su faz değişimi geçirmemelidir. Gizli ısı ile karşılaştırıldığında, genel olarak malzemelerin özgül ısısı 50-100 kat daha küçüktür bu nedenle ısı enerji depolama yoğunluğu daha küçüktür. Ancak, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve yüksek yoğunlukları sebebi ile yüksek miktarda ısı enerji depolayabilirler. Bu yöntemin

dezavantajları, deşarj sırasında sıcaklık salınımı ve birim hacim başına düşen düşük depolama yoğunluğu olarak örneklendirilebilir [29,32].

2.1.2. Termokimyasal ısı depolama sistemleri

Termokimyasal ısı depolama sistemleri ısıyı termokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla depolamaya yönelik sistemlerdir. Bu sistemler, ısıyı belirli bir sıcaklık aralığında depolamak için termokimyasal reaksiyonları kullanır. Isının depolanması, tersinir endotermik reaksiyonlarla, salımı ise tersinir ekzotermik reaksiyonlarla meydana gelir. Örneğin, bazı termokimyasal sistemler sıcak havayı soğutarak ısıyı depolayabilirler. Bu amaçla, havayı bir reaksiyon kabına alınır ve reaksiyon için gerekli kimyasallar eklenir. Havanın soğuması ile ısı depolanır ve reaksiyon geri döndürülebilir hale getirilerek tekrar ısı üretilebilir. Bu yöntemin avantajları arasında yüksek enerji yoğunluğu, minimum ısı kaybı ve uzun süreli ısı kullanım sayılabilir.

Termokimyasal ısı depolama sistemlerinde kimyasal değişime eşlik eden enerji yoğunluğu, fiziksel değişime eşlik eden enerji yoğunluğuna kıyasla daha yüksektir. Ayrıca, diğer ısı depolama sistemlerine göre sıcaklık aralığı daha geniştir. Bununla birlikte, termokimyasal sistemlerin bakım maliyetleri daha yüksektir ve reaksiyon için gerekli kimyasalların maliyeti de göz önünde bulundurulmalıdır. Termokimyasal enerji üretimi için kullanılan kimyasal reaksiyonlar için aşağıdaki örnekler verilebilir [29].

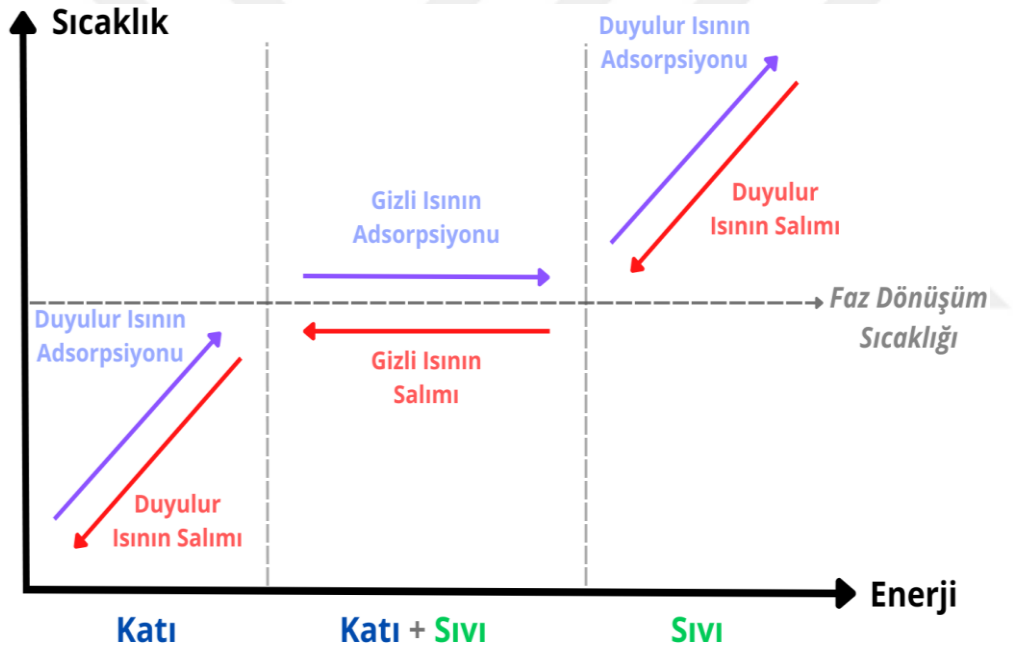


2.1.3. Gizli ısı depolama sistemleri

Bu yöntem, bir ısı kaynağından bir maddeye aktarılan ısı enerjisi ile erime veya katılaşma sırasında, maddenin kütlesinde biriken gizli ısıyı muhafaza etme ilkesine dayanır. Gizli ısı depolama sistemlerinde, malzemenin sıcaklığı neredeyse sabit kalırken sürekli faz dönüşümü mevcuttur. Depolanan ısı miktarı, malzemenin depolama kütlesine (kg), entalpi veya füzyon ısısına (J/g) bağlıdır. Gizli ısı depolama malzemelerinin özgül ısıları duyulur ısı depolama malzemelerine göre 50-100 kat daha fazladır. Bu sebeple ısı enerjisi depolama yoğunluğu ve faz dönüşüm sıcaklıkları daha yüksektir. Gizli ısıyı depolamak için yapılan faz dönüşümleri, katı-katı, katı-sıvı, katı-

gaz ve sıvı-gaz olabilir. Bununla birlikte küçük hacim değişimi ve maliyet açısından en çok kullanılan yöntem katı-sıvı faz değişimidir [33,34].

Gizli ısı depolama yönteminin, şarj ve deşarj sırasındaki izoısıl davranış, yüksek enerji depolama yoğunluğu ve FDM'lerin kapsülasyonu için pek çok elverişli yöntem mevcut olması gibi avantajları vardır. Bu sebeple, gizli ısı depolama yöntemi, ısı kontrolü, elektronik malzemelerin korunumu, fotovoltaik paneller ve çatılar, duvarlar, iç bölmeler ve pencereler gibi binalardaki pek çok alan da dahil olmak üzere geniş bir yelpazede kullanımını kapsamaktadır [35,36]. Duyulur ısı ve gizli ısı arasındaki sıcaklık enerji diyagramı Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Burada, FDM erime yönünde ilerliyorsa “erime ısı depolama” katılma yönünde ilerliyorsa “donma ısı depolama” tekniği olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.3. Duyulur ısı ve gizli ısı arasındaki sıcaklık enerji diyagramı [30]

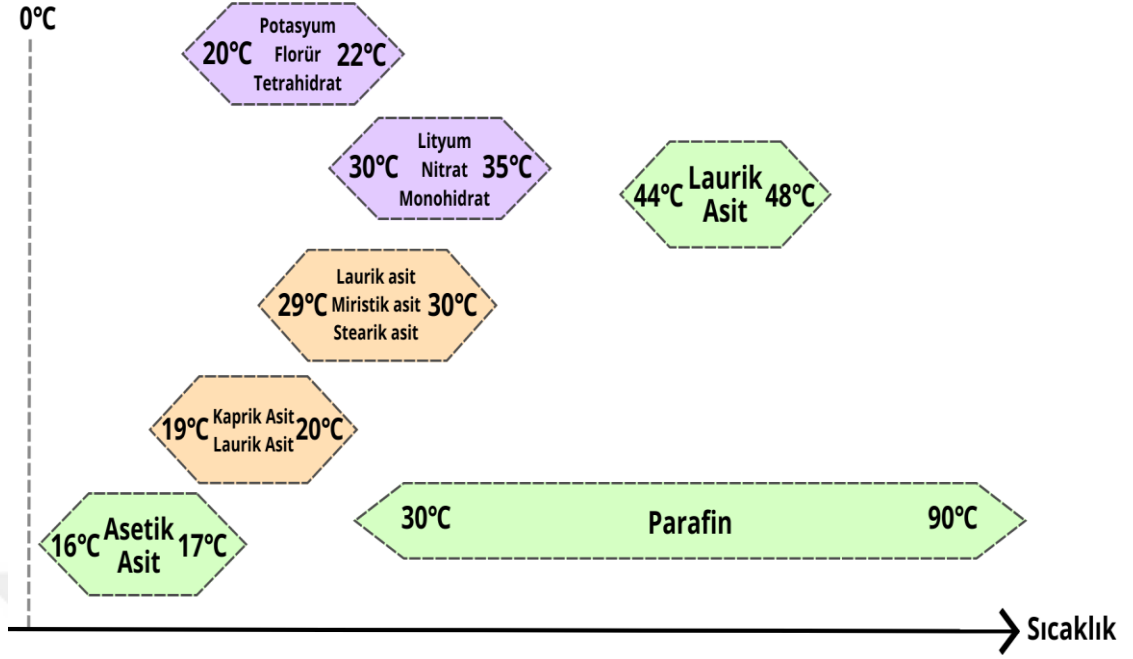
2.1.4. Faz değiştiren malzemeler (FDM'ler)

FDM'ler, katı-katı, katı-sıvı veya sıvı-katı faz geçiş süreçleri sırasında neredeyse sabit sıcaklıkta, büyük miktarda ısı depolayabilen ve salabilen malzemelerdir. Isıl enerjiyi hem duyulur ısı hem de gizli ısı formunda depolayabilirler [37]. FDM ısıtma uygulamasının tarihte ilk kez 1800'lü yıllarda İngiliz demir yollarında kullanıldığı bilinmektedir. Bu uygulamada, kış aylarında vagondaki yolcuların oturaklarını sıcak tutmak amacıyla kauçuk ya da metal paketler içine erime noktası 44,5°C olan sodyum-tiyosülfat-pentahidrat maddesi yerleştirilmiştir. Dünyada rapor edilen ilk deneysel uygulama ise 1948 yılında bir binanın güneş enerjisi ile ısıtılmasına ilişkindir. Bu çalışma Dover-Massachusetts'de Dr. Telkes tarafından gluber tuzu karışımından elde edilen FDM'le gerçekleştirilmiştir [38]. Faz değişimi ile ısı enerji depolama gücü, katı maddenin birim kg başına düşen ergime gizli ısı değerine bağlıdır. Bir FDM kütlesinin tamamı eridikten sonra sıvı faza aktarılan ısı enerjisi, maddenin özgül ısı (C_p) değerine bağlı olarak sıcaklığını arttırmaktadır. Özgül ısı genellikle maddenin erime ısısına göre oldukça küçüktür. Bu nedenle yıllar içerisinde yapılan çalışmalarda genellikle özgül ısı üzerinden enerji depolamaya devam etmenin verimsizliğe neden olduğu sonucuna varılmıştır [39]. Gizli ve duyulur ısı depolama teknikleri farklı iki yöntem olmasına rağmen her ikisini bir arada kullanarak ısı depolama verimini arttırmaya yönelik çalışmalar mevcuttur [40,41]. FDM'lerde maddenin faz değişimi sırasında aldığı ya da verdiği ısı enerji, katı-sıvı, katı-katı, sıvı-gaz ve katı-gaz faz dönüşümleri ile sağlanabilmektedir. Sıvı-gaz veya katı-gaz faz dönüşümünden oluşan sistemler büyük hacim gereksinimleri, faz geçişi ile ilişkili hacimsel değişiklikler ve sistemin ticari olarak uygun olmayan su-buhar sistemi gibi yüksek basıncı nedeniyle pratik değildir. Katı-katı FDM'lerde faz dönüşüm ısısı, katı-sıvı FDM'lere göre nispeten daha düşüktür. Bu sebeple, uygulanabilir olması açısından en çok tercih edilen dönüşüm katı-sıvı faz değişimidir [30,42]. Yüksek enerji depolama yoğunlukları, yüksek gizli ısıları ve sabit sıcaklığı koruma konusunda üstün yeteneklere sahip olması nedeniyle, pek çok alanda kullanımları konusunda dikkat çekmektedirler [43-46]. Daha yüksek ısı depolama yoğunluğu nedeniyle FDM'ler yenilenebilir güneş enerjisinin verimliliğini arttırmakla sınırlı kalmamakta, aynı zamanda akıllı liflerde, tekstillerde, farmasötik alanda, elektronik cihazların ısı regülasyonlarında, vb. alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır [47].

FDM'ler, bulunabilirlik ve maliyetin yanı sıra temel olarak termal, fiziksel, kinetik ve kimyasal özellikleriyle karakterize edilir [27]. Bu özellikler, belirli uygulamalar için kullanılacak bir FDM'nin uygunluğunu ve uygulanabilirliğini kanıtlar [48]. FDM'lerin etkili ve verimli kullanımları için aranan bazı temel özellikler vardır. Bu çerçevede, katı-sıvı FDM'ler için aranan bazı özellikler şu şekilde sıralanabilir: (i) ısııl özellikler: belirli aralıkta erime noktası, birim hacim başına yüksek gizli füzyon ısısı, katı ve sıvı fazların yüksek ısııl iletkenliği, ilave duyulur ısı depolama için yüksek özgül ısı; (ii) fiziksel özellikler: uygun faz dengesi, faz geçişi sırasında minimum hacim değişimi, düzenli faz dönüşüm karakteri, düşük buhar basıncı, yüksek yoğunluk; (iii) kinetik özellikler: donma sırasında minimum soğuma, yüksek oranda kristal büyümesi, izotermal koşullarda etkili ısı aktarımı; (iv) kimyasal özellikler: yüksek faz dönüşüm döngüsü sonrası kimyasal bozunmaya uğramaması, minimum aşındırıcı etkisi olması, toksik, yanıcı, kirletici veya parlayıcı olmaması; (v) ekonomik özellikler: düşük maliyetli olması, geri dönüşüm ve arıtma kolaylığı sağlaması, malzemenin kolay temin edilebilir olması [49,50].

FDM'lerin en büyük dezavantajlarından birisi olan düşük ısııl iletkenlik kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bununla birlikte, bazı FDM türlerinde karşılaşılan bir diğer önemli sorun kristalleşme tetikleme ve erime noktası arasındaki sıcaklık farkı olarak tanımlanan aşırı soğumadır [22,35,51,52]. Başka bir deyişle, FDM donma sıcaklığına ulaştığında sıvı kalır ve erime noktasının çok altındaki sıcaklığa yaklaştığında katılaşma süreci başlar. Bu durum aşırı soğuma olarak bilinir ve FDM'lerin ısııl performansını bozmasıyla ilgili uygulamaya bağlı olarak FDM'nin kullanımını sınırlandırır [53,54]. Aşırı soğumaya sebep olan etkenleri ortadan kaldırmak veya hafifletmek amacıyla kullanılan teknikler vardır. Bunlardan bazıları FDM'nin kapsüllenmesi veya yapıya nanokatıklar eklenmesidir [42].

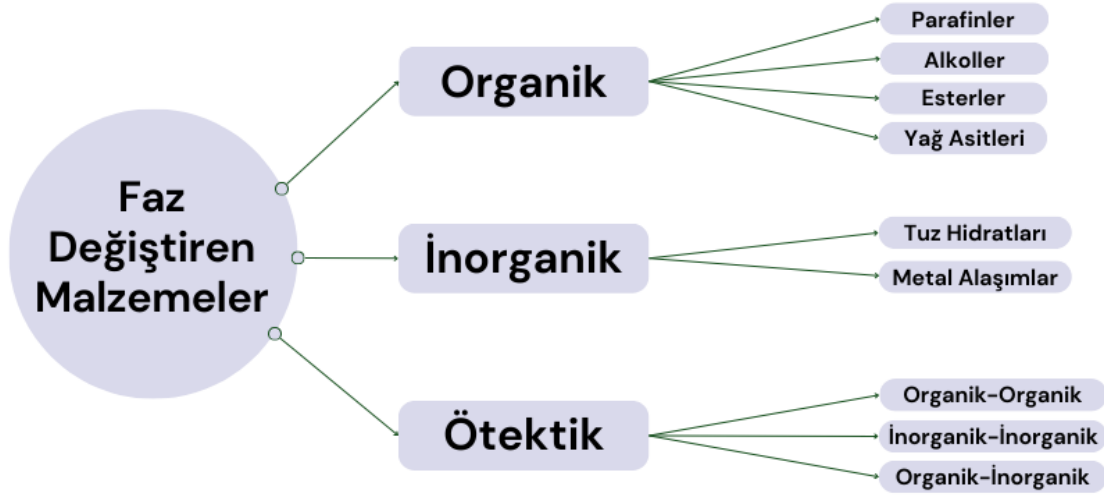
FDM'lerin kullanım alanları ve sıcaklıkları ısııl özelliklerine bağlı olarak belirlenmektedir. Bu çerçevede FDM'ler, erime sıcaklıklarına göre de sınıflandırılabilir. Erime sıcaklıklarına göre bir sınıflandırma yapıldığında erime noktası 0°C'nin altında olanlar düşük sıcaklık FDM'ler, 100°C'nin üzerinde olanlar ise yüksek sıcaklık FDM'ler, erime noktası bu iki sıcaklık aralığında olanlar ise orta sıcaklık FDM'ler olarak sınıflandırılır [55]. Şekil 2.4'te bazı FDM'lerin erime sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2.4. Bazı FDM'lerin erime sıcaklıkları [29]

FDM'ler ısıyı ne kadar hızlı emebileceklerini veya salabileceklerini belirleyen termal iletkenliklerine göre de sınıflandırılabilir. Yüksek ısı iletkenliğe sahip FDM'ler genellikle hızlı ısıl döngünün gerekli olduğu uygulamalar için tercih edilir. FDM'ler uygulamalarına göre de sınıflandırılabilir [56]. FDM'lerin bazı yaygın uygulamaları arasında bina soğutma ve ısıtma için ısıl enerji depolama [57], elektronik cihazlarda sıcaklık kontrolü için enerji depolama yer alır [58].

FDM'ler için kullanılan en yaygın sınıflandırma ise FDM'nin kimyasal yapısına bağlı olarak yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre FDM'ler organik, inorganik ve ötektik olmak üzere 3 gruba ayrılır (Şekil 2.5) [59]. Parafinler [60], laurik asit (LA), asetik asit [61] gibi yağ asitleri, polialkoller, poli(etilen glikol) (PEG) gibi polimerik malzemeler organik FDM'ler sınıfında yer alırken [62-64], inorganik FDM'ler potasyum florür tetrahidrat [65], lityum nitrat monohidrat [27] gibi tuz hidratları ve metal alaşımlardan oluşur. Şekil 2.4'te verilen Kaprik asit – LA ve LA – miristik asit – stearik asit [66] ötektik FDM'ler sınıfında yer almaktadır [67].



Şekil 2.5. Faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması [59]

2.1.4.1. İnorganik FDM'ler

İnorganik FDM'ler genellikle, organik malzemelerin ısı olarak ayrışacağı yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadır. Bu tür FDM'ler yaygın olarak aşındırıcıdır, yanmaz özelliğe, yüksek füzyon ısısına, yüksek ısıl iletkenliğe ve düşük ısıl kararlılığa sahip olmakla birlikte kimyasal olarak çözünmezler ve oldukça pahalıdırlar. Bununla birlikte inorganik FDM'ler, organik FDM'lere göre daha fazla ısı depolama kapasitesine sahiptir [63]. Ayrıca inorganik FDM'ler yüksek sayıdaki erime ve donma çevriminden sonra erime ısısını koruyabilmelerine rağmen faz ayrımı problemi ve her şarj-deşarj döngüsünden sonra performansın düşmesine yol açan uyumsuz erime özelliğine sahiptirler [68,69]. Tuzlar, tuz ötektikleri, tuz hidratları, metaller ve alaşımlar inorganik FDM'ler sınıfında yer alan malzemelerdir [70].

2.1.4.2. Ötektik FDM'ler

Ötektik FDM'ler, organik-organik, inorganik-inorganik veya organik-inorganik karışımlar olabilmektedir. Bu şekilde, ölçülemez sayıda ötektik karışım üretilebilir. Bu, faz dönüşüm sıcaklığı ve gizli ısı gibi arzu edilen ısıl özelliklere sahip bir malzeme üretme fırsatı verir. Bu nedenle ötektik karışımların en önemli avantajı, bir uygulamaya uygun faz dönüşüm sıcaklığına sahip bir malzeme üretebilme yeteneğidir. Organik ötektik karışımlar, inorganik veya inorganik/organik karışımlara kıyasla bazı ekstra avantajlar göstermektedir. Bunlar, yüksek kimyasal uyumlulukları ve yüzey gerilimleri nedeniyle uzun süreli kararlılık, yüksek faz değişim entalpisi ve gözenekli destek malzemesine impregne etme kolaylığıdır. Bu tür FDM'lerin başlıca dezavantajı

ise yüksek maliyetleridir [69]. Bunun yanında, yüksek enerji depolama yoğunluğu ve düşük donma ve erime noktasına sahiplerdir [30].

2.1.4.3. Organik FDM'ler

Organik FDM'lerin katı-sıvı faz dönüşüm sıcaklığı genellikle 18 °C ile 30 °C arasında değişmektedir. Bu nedenle organik FDM'ler binalarda ve akıllı tekstil malzemelerinde ısı konfor için en çok kullanılan malzemelerdir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda ayrışır ve ısı iletkenlikleri çok zayıftır [27,30]. Organik FDM'ler kendi içerisinde, parafinler ve parafin olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Parafin olmayanlar genellikle yağ asitleri, esterler, alkol ve glikollerdir [27,29,30].

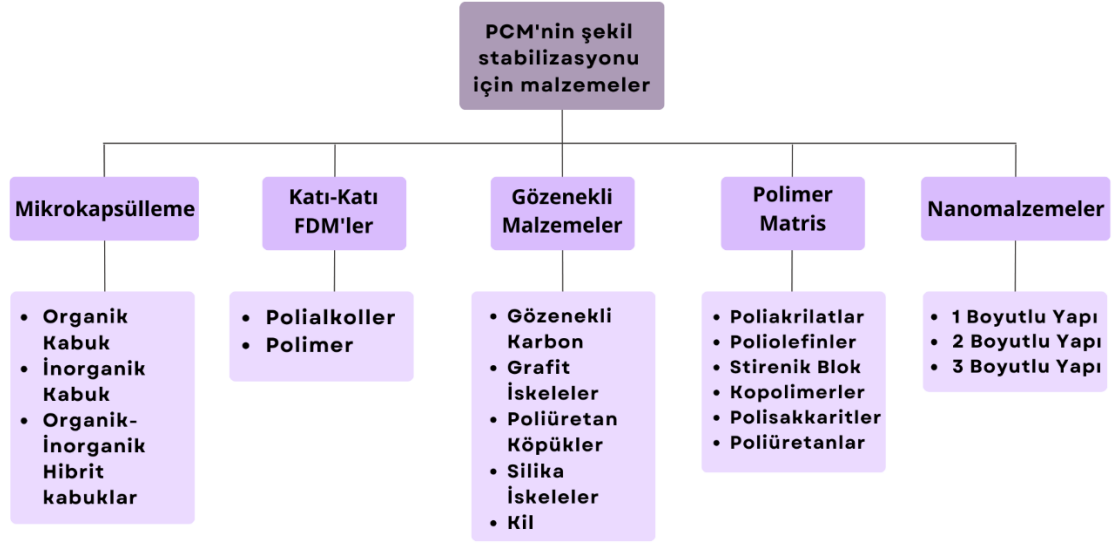
Parafinler ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$) kapalı formülüne sahip düz zincirli alkan karışımlarıdır. Parafinler, 8 ila 15 karbon atomu arasında değişen hidrokarbon zincirlerinden oluşurken, saf parafin hidrokarbon zincirleri 14 ila 40 karbon atomu arasında değişen zincirlerden oluşabilir [29,30]. Yapıdaki molekül zinciri ne kadar uzunsa gizli ısının füzyon ve erime sıcaklığı o kadar yüksektir. Isıl enerji depolama alanında geniş sıcaklık aralığında kullanılabilme ve maliyet açısından parafinler çokça tercih edilmektedir. Parafinler, güvenli, öngörülebilir, aşındırıcı olmayan, düşük maliyetli, 500°C'nin altında kimyasal olarak inert ve kararlı yapılardır [71,72].

Organik FDM'lerin en büyük dezavantajı faz dönüşümü sırasındaki sızıntı problemidir. Parafinlerin, faz dönüşümü sırasında büyük hacim değişimi, düşük yoğunluk, düşük ısı iletkenlik gibi dezavantajları bulunmaktadır [71,73]. Faz dönüşümü sırasında depolama sistemleri arasındaki büyük hacim değişimi ve olası sızıntı sorunu nedeniyle, parafinler ısı enerji depolama sistemlerinde doğrudan kullanım için uygun değildir [29]. Bu sorunların üstesinden gelmek için parafinlerin, nano-, mikro- veya makro- boyutta kapsüllenmesi pratik bir çözümdür. FDM'lerin kapsüllenmesi, ısı kararlılığın sağlanması, sızıntı sorununun önlenmesi ve ısı iletkenliğinin iyileştirilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır [73]. Sızıntı problemi, ciddi bir kirlenme hasarına veya elektronik cihaz arızasına neden olabilmektedir. Bu kritik sorunun üstesinden gelmek için kullanılan bir diğer etkili strateji FDM'lerin destekleyici bir matriste veya gözenekli yapıda sınırlandırılmasını içeren şekil stabilizasyon tekniğidir. Matris veya gözenekli yapı makro-, mikro- veya nano-ölçekte olabilir. Bu teknolojinin avantajları, sıvı faz sızıntısının sınırlandırılması, ısı iletkenliğin artırılması, erime/donma döngüleri sırasında hacim değişiminin kontrol

edilmesi, çevre ile FDM etkileşiminin azaltılması, ilave cihaz gereksiniminin ortadan kaldırılması ve ısı enerjisi depolama sisteminin kolay uygulanabilmesi için istenilen form ve ölçülerde imal edilmesi için kolaylık sağlamasıdır. Endüstriyel ölçekte bu teknik toz veya granül FDM kompozitlerin imalatına ve gerçek uygulamalar için organik FDM'lerin kapsamının genişletilmesine olanak sağlamıştır. Bununla birlikte, FDM'lerin destekleyici bir matriste şekil stabilizasyonu ekonomik bir yöntemdir [44,74,75]. Şekil stabilize edilmiş faz değişim malzemesi (ŞS-FDM), çalışma maddesi ve destek malzemesinden oluşur. Çalışma maddesi erime veya katılaşma işlemleri sırasında gizli ısıyı depolar veya serbest bırakır. Destek malzemesi olarak genellikle gözenekli malzemeler matris olarak kullanılır. Gözenekli matris içine FDM'lerin impregne edilmesi ile hazırlanan kompozit FDM'ler, faz dönüşümü gerçekleştiğinde şeklini korur ve sızıntıyı önler. Böylece FDM'lerin doğrudan kullanımının oluşturduğu dezavantaj elimine edilebilir [74-76].

2.1.5. Destek malzemeleri

Destek malzemeler, zayıf ısı iletkenliğinin iyileştirilmesi ve FDM'lerin faz dönüşümü sırasında karşılaşılan sızıntı sorununun sınırlandırılması amacı ile kullanılır. Ancak, çalışmaların çoğunda gözlemlenmiştir ki, şekil stabilize edilmiş FDM'lerin ısı enerjisi depolama kapasitesi, orijinal FDM'lere kıyasla azalmaktadır. Bunun nedeni, destekleyici malzeme moleküllerinin ısı enerjisi depolamasına katılmamasıdır [76,77]. FDM'lerin şekil stabilizasyonu için polimer-esaslı ve polimer-esaslı olmayan gözenekli malzemeleri kapsayan çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler için örnek bir sınıflandırma Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. FDM'lerin şekil stabilizasyonu için kullanılan çeşitli malzemeler [76]

2.2. Gözenekli Polimerler

Gözenek boyutuna göre polimerler, IUPAC tarafından önerilen sisteme göre sınıflandırılabilirler. Buna göre mikrogözenekli polimerler gözenek çapı 2 nm'den küçük olanlar; mezogözenekliler çapı 2-50 nm arasında gözeneklere sahip olanlar; makrogözenekliler ise 50 nm'den daha büyük gözenek çapına sahip olan polimerlerdir [1]. Gözenekli polimerlerin diğer birçok gözenekli malzemeye göre başlıca avantajları, kimyasal çeşitlilikleri ve kolay işlenebilirlikleridir. Bunların yanında, yüksek kimyasal kararlılığa ve düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu nedenle gözenekli polimerler adsorpsiyon [78-80], heterojen kataliz [81-83], elektrokimyasal enerji depolama [84-86] gibi çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulabilir. Gözenekli polimerler, boncuklar, membranlar, filmler ve monolitler gibi çeşitli şekillerde mevcuttur [87,88]. Parçacıklı olmayan formlar ise şablon oluşturmaya dayalı olan veya olmayan yaklaşımlar kullanılarak elde edilebilir. Şablonlamaya dayalı yöntemler, bir şablon malzemesi ve polimer karışımının birlikte katılaştırılmasını ve ardından şablon malzemesinin çıkarılarak gözeneklerin oluşmasını içerir. Bu yöntemler arasında tuz kristali ve diğer parçacıklı malzemelerle mikroemülsiyon hazırlama ve emülsiyon şablonlama gibi yaklaşımlar bulunur. Öte yandan, şablonsuz bir süreç, tek fazlı bir sıvı sistemle başlar ve bu sistemde faz ayrımı gerçekleşir, sonucunda katı bir matris ve akışkan bir "porojen" oluşur. Porojenin uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir malzeme elde edilir. Şablonsuz yöntemler arasında ısı olarak indüklenen faz ayrımı, çapraz bağlama sırasında faz ayrımı, gaz üfleme ve yönlendirilmiş dondurma gibi yaklaşımlar bulunur.

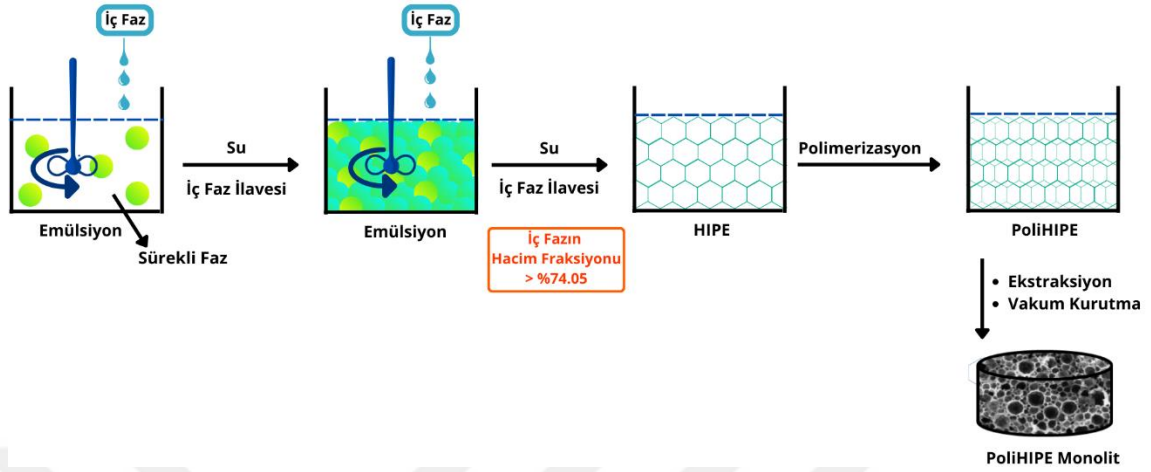
Bu şekilde, gözenekli polimerlerin hazırlanması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Ancak hepsinin ortak amacı, gözenekli bir yapı oluşturarak belirli uygulamalarda kullanılabilen özelliklere sahip polimer malzemeler elde etmektir [88,89]. Şablonlamaya dayalı yöntemler arasında emülsiyon kalıplama yöntemi iyi tanımlanmış gözenek morfolojisine sahip polimerlerin hazırlanmasına olanak sağlaması sebebiyle öne çıkmaktadır [87,90,91]. Bu sebeple bu tez kapsamında özellikle emülsiyon kalıplama yöntemi üzerinde durulmuştur.

2.3. Emülsiyon Kalıplama Yöntemi

Literatürde emülsiyon, iki veya daha fazla sıvı fazın belirli bir şekilde karıştırılmasıyla oluşan karışımlar olarak tanımlanmaktadır [92]. Emülsiyonlar, birinci fazdaki damlacıkların (dağılmış faz veya iç faz olarak bilinir) ikinci sıvı fazda (sürekli faz olarak bilinir) dağıtılmasıyla oluşturulur. Bu nedenle, emülsiyonlar genellikle fazların durumuna göre sınıflandırılır. Sulu bir faz bir yağ fazında dağılmışsa, oluşan emülsiyon yağ-içinde su (yağ/su) (water-in-oil, w/o) türünde bir emülsiyondur. Eğer bir yağ fazı bir su fazında dağılmışsa oluşan emülsiyon su-içinde yağ (su/yağ) (oil-in-water, o/w) tipi bir emülsiyondur [93]. Emülsiyon kalıplama yöntemi ise, gözenekli ve düşük yoğunluklu polimerlerin hazırlanması için konsantre emülsiyon veya yüksek iç fazlı emülsiyon (high internal phase emulsion, HIPE) olarak adlandırılan emülsiyonların kullanımını içeren bir yöntemdir [94].

HIPE'ler genellikle iç fazın (genellikle su), sürekli faz içinde (genellikle yüzey aktif madde içeren yağ fazı) damlalar halinde dağıtılması ile hazırlanır. Bu tür bir HIPE w/o türündedir. Ancak o/w türünde hazırlanan HIPE'ler de vardır. Her iki türde de kritik olan nokta kullanılan iç fazın hacim fraksiyonudur [95]. Lissant HIPE'leri, iç fazın hacim fraksiyonunun toplam emülsiyon hacminin %70'inden daha yüksek olduğu emülsiyonlar olarak sınıflandırmıştır [92]. Ancak daha spesifik olarak tanımlamak gerekirse HIPE'ler, sürekli faz içinde dağılan iç fazın hacim fraksiyonunun toplam emülsiyon hacminin %74.05'ini aştığı durumlarda oluşur. Bu oran rastgele bir oran değildir, ancak maksimum sayıda kürenin en etkili bir biçimde ve polihedral geometride paketlenmesi hacim fraksiyonuna karşılık gelir. HIPE'lerde iç faz hacim oranı %99'a kadar çıkabilmektedir [94]. Sürekli fazın bir veya daha fazla monomerik tür içerdiği bir HIPE'nin polimerleştirilmesi ve ardından iç fazın uzaklaştırılması yolu

ile yüksek oranda gözenekli polimer köpükler (poliHIPE'ler) elde edilir. Şekil 2.7'de w/o türündeki bir HIPE'den poliHIPE sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. PoliHIPE hazırlanması [96]

HIPE'lerin oluşumu ve stabilizasyonu, iç ve sürekli fazların özellikleri, kullanılan yüzey aktif maddelerin (emülgatörlerin) türü, konsantrasyonu ve homojenizasyon işlemi gibi birkaç faktöre bağlıdır. Lissant'a göre, emülsiyonun kararlılığı, içerdiği iki fazın (örneğin yağ ve su) ayrışmasını önleyerek ürünün uzun süreli depolanmasını sağlar. Emülsiyonun kararlılığı ise çoğunlukla yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimi düşürücü özellikleri sayesinde sağlanır [92]. Yüzey aktif madde molekülleri, su ve yağ arasındaki arayüzde yer alan hidrofilik (suda çözünür) ve hidrofobik (yağda çözünür) bölümlere sahiptir. Hidrofilik uçlar su ile etkileşerek su fazına doğru yönelirken, hidrofobik uçlar yağ damlacıklarına doğru yönelirler. Bu şekilde, emülgatör molekülleri yağ damlacıklarının yüzeyinde bir tabaka oluşturarak koalesansı önler. Yüzey aktif maddeler ayrıca, emülsiyonların viskozitesini azaltabilir ve bulanıklığı gidererek şeffaflık sağlayabilir [92,97].

HIPE kararlılığını etkileyen önemli faktörler arasında emülgatör türü ve konsantrasyonu, monomer ve partikül türü, sürekli fazın yapısı, sıcaklık ve sulu fazdaki tuzların varlığı bulunmaktadır. Ford ve diğerleri, ksilen-içinde-su HIPE'leri üzerinde yaptıkları deneylerde, w/o türündeki kararlı HIPE'lerin oluşması için bir emülgatörün üç temel özelliğe sahip olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu özellikler şunlardır: (i) su ve yağ arasındaki yüzey gerilimini azaltmalı, (ii) su ve yağ yüzeyleri arasında kesin bir film oluşturmalı, (iii) arayüzde hızla adsorplanmalıdır. Emülgatörün arayüzde kesin bir film oluşturabilmesi, birbirine yakın konumlanan yüzey aktif

madde moleküllerinin etkileşimiyle gerçekleşir [98]. Organik fazın polaritesi de kararlı HIPE oluşumunda önemli bir rol oynar. Hidrofilik çözücüler, daha hidrofobik yüzey aktif maddelerin kullanılmasını gerektirirken, yağ fazının hidrofobik karakterini artırmak daha hidrofilik yüzey aktif maddelerin kullanımını gerektirir. Yağ fazının yapısı da HIPE kararlılığını etkileyen bir faktördür. Aromatik sıvılar varlığında konsantre emülsiyonlar oluşturmak mümkün değildir. Alifatik yağların kullanılması durumunda ise emülsiyon kararlılığı yağ fazının kimyasal yapısına bağlı olarak değişir [104]. Sürekli fazın konsantrasyonu da HIPE kararlılığını önemli ölçüde etkiler. W/O sistemlerinde yoğun bir yağ fazının veya yüksek konsantrasyonda non-iyonik emülgatörlerin kullanılması sürekli fazın viskozitesini artırır. Bu durum, su fazının tam olarak dağıtılamamasına ve bir kısmının yapıdan ayrılarak ikinci bir faz oluşturmaya neden olabilir. Sıcaklığın artması, dağıtılan faz damlacıklarının birleşme hızını artırarak emülsiyon kararlılığının azalmasına yol açar. Ayrıca, sıcaklık artışı ortalama tanecik büyüklüğünü ve yüzeyler arası gerilimi artırır. Yerçekimsel büzülme veya kremalaşma da HIPE kararlılığını etkileyen önemli bir olaydır. Kremalaşma, fazlar arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle sürekli fazın ayrı bir tabaka oluşturmaya şeklinde gerçekleşir. Kremalaşma, yüksek iç faz hacmi, küçük damlacık boyutu, yüksek yüzeysel gerilimi ve fazlar arasındaki yoğunluk farkının azaltılmasıyla önlenabilir [99-102].

Nişasta, selüloz, kitin, pektin, karragenan, hyaluronik asit ve kondroitin sülfat gibi polisakkaritler, kararlı HIPE'lerin hazırlanmasında emülgatör veya stabilizatör olarak yaygın olarak kullanılır [103]. O/W HIPE'ler, luteini fotodegradasyondan koruduğu gösterilen bir emülgatör olarak β -siklodekstrin kullanılarak da başarıyla hazırlanmıştır [104]. Modifiye nişasta, geniş bir pH ve tuz stabilitesi aralığına sahip olan ve β -karotenin kimyasal stabilitesini artırabilen o/w HIPE'leri hazırlamak için de kullanılmıştır [105]. Ayrıca, proteinler de emülsifiye edici ve jelleştirici özellikleri nedeniyle o/w HIPE'lerde fonksiyonel bileşenler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [106]. Yer fıstığı proteinleri tarafından stabilize edilen HIPE'ler, gıda ve yumuşak doku mühendisliği uygulamalarında gelişmiş malzemeler olarak kullanılmaktadır. Proteinle stabilize edilmiş HIPE'ler için, proteinlerin izoelektrik noktasına göre pH, damlacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimlerin gücünü etkilediği için mekanik özelliklerini ve ayrılmaya karşı direncini belirlemede önemli bir rol oynar. Protein ile stabilize edilmiş HIPE'lerin, seyreltilmiş emülsiyonlardan

farklı olarak, ayrışmaya karşı direnci genellikle izoelektrik noktasına yakın pH değerlerinde artar çünkü güçlü bir üç boyutlu ağı düzenleyen birleşik damlacıklar oluşur [107].

HIPE'lerin hazırlanmasında da kararlılık sağlayıcı olarak katı partiküllere başvurulabilir. Partikül esaslı kararlılık sağlama ilk kez Pickering tarafından 1907'de kullanılmıştır. Bu tür emülsiyonlar Pickering emülsiyonlar olarak adlandırılır [108]. Partiküllerin emülsiyon damlacıklarını stabilize etmesi, kısmi çift ıslanabilirlik özelliklerine sahip olmalarından kaynaklanır. Bu durum, partiküllerin yağ-su arayüzeyinde kendiliğinden birikmesine yol açar. Partiküller, hem o/w emülsiyonlarını hem de w/o emülsiyonlarını stabilize edebilir. Birçok diğer emülsiyon sistemleri gibi, Pickering emülsiyonlarda da faz çevrimi olabilir, yani o/w emülsiyon w/o emülsiyonuna dönüşebilir. Bu durum, dağılan faz hacmi kritik bir oranı aştığında meydana gelir. Finkle ve diğerleri 1923 yılında partiküllerin ıslanabilirlikleriyle emülsiyonları stabilize etme yetenekleri arasındaki ilişkiyi ilk kez tanımladılar. Bu ilişkiye Finkle kuralı denir [109]. Bu kurala göre, yağ-partikül-su arayüzeyindeki temas açısına bağlı olarak yağ-su veya su-yağ damlacık sisteminden biri tercih edilecektir. Temel fikir, partikülün çoğunlukla bulunduğu arayüzeyin sürekli faz olacağıdır ve 90°'lik bir temas açısının faz tersine dönüş noktasına karşılık geldiği ve emülsiyon fazlarının partikül ve çözelti özelliklerine bağlı olarak her iki tür emülsiyonu da üretebileceği şeklindedir. Deneysel çalışmalar, emülsiyonun yağ içeriğinin değiştirilmesi ile Pickering emülsiyonlarda faz çevriminin gerçekleştirilebileceğini göstermiştir [110].

Emülsiyon stabilizatörleri olarak partiküller, formülatörlerin formülasyon tasarım alanını genişletmesine ve küçük moleküler ağırlıklı yüzey aktif maddelerin emülsiyon reçetelerinden indirgenmesine veya çıkarılmasına yardımcı olmasına olanak sağlamıştır [111]. HIPE'lerin hazırlanmasında emülgatörlerin mi yoksa katı partiküllerin mi kullanacağı bileşenlerin özelliklerine, hedeflenen poliHIPE'nin uygulama amaçlarına ve diğer faktörlere bağlı olarak belirlenmelidir [91]. Ancak, partiküllerin kullanımı hem daha yüksek kararlılık davranışı sergileyen HIPE'ler vermekte, hem de HIPE'lerden yola çıkılarak sentezlenen poliHIPE'lerin özelliklerini etkilemektedir. Örneğin, silika nanopartikülleri [112,113] veya karbon nanotüpler [114], poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini ve ısıl kararlılığını artırabilir. Bunula,

birlikte magnetik nanopartiküllerin kullanımı poliHIPE'lere magnetik özellik kazandırabilir [115].

HIPE'lerin polimerizasyonu ile sürekli fazda yer alan monomer birimleri polimer zincirlerine dönüştürülür. Polimerizasyon süreci, polimerizasyon başlatıcıları ve/veya çapraz bağlayıcı komonomerler varlığında sürdürülür [10]. PoliHIPE sentezinde, monomer seçimi, polimerin özelliklerini ve uygulama alanını belirler. Hidrofobik poliHIPE'ler için, hidrofobik monomerler tercih edilir. Örnek olarak stiren (St), metakrilat türevleri, vinil benzen, DVB ve benzeri hidrofobik monomerler kullanılabilir. St ve DVB, şu ana kadar poliHIPE sentezinde en yaygın olarak kullanılan monomer sistemidir. Polistiren (PS) esaslı poliHIPE'ler ise ilk kez 1982'de Unilever araştırmacılar Barby ve Haq tarafından geliştirilerek patentlenmiştir [116]. Hidrofilik poliHIPE'ler elde etmek için ise hidrofilik karakteri yüksek olan monomerler tercih edilmelidir. Akrilik asit [117], N,N'-metilenbisakrilamid [118], 2-hidroksietil akrilat [119] gibi hidrofilik monomerler bu kategoride yer alır.

PoliHIPE'ler, iki aşamalı ve özel bir gözenek morfolojisine sahip olan polimerlerdir. Bu malzemelerde, küresel yapıda olan birinci düzeydeki hücreler (kaviteler) veya boşluklar daha büyük boyuttadır. İkinci düzeyde ise hücreleri birbirine bağlayan daha küçük boyutlu gözenek geçitleri veya pencereler bulunur. Bu nedenle, bu özel polimerlerde açık hücresel bir yapı sergilenir ve bu malzemeler düşük yoğunluğa sahiptir. PoliHIPE'lerde, küresel kavitelerin çapları genellikle öncü HIPE kalıplarının damla boyutlarıyla hemen hemen aynıdır. Bu durum, polimer jel fazının sürekli fazdan ayrılması ve emülsiyon fazının ayrılması arasındaki termodinamik dengeyi ve damlacık stabilizasyonunu yöneten mükemmel bir dengeye dayanır [10,120,121]. Bu denge, öncü HIPE'lerin hazırlanması sırasında kullanılan deneysel parametreler (örneğin, faz oranları, karıştırma hızı, emülgatör oranı) tarafından belirlenir. Bununla birlikte poliHIPE'lerin morfolojik, mekanik ve diğer fiziksel özellikleri de bu deneysel parametrelerin değişmesi ile değişim gösterir [10,12,121]. PoliHIPE'lerin genellikle düşük yoğunluğa ve yüksek gözenekliliğe sahip olması, malzemenin hafif olmasını sağlar. Mekanik dayanıklılık, polimerin özelliklerine, gözeneklilik derecesine ve yoğunluğuna bağlı olarak değişebilir, ancak genellikle düşüktür [122]. PoliHIPE'lerin spesifik yüzey alanı ise yapıya makrogözeneklerin hakim olması, mikro- ve mezogözeneklerin eksikliği sebebi ile genellikle düşüktür ve $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $20 \text{ m}^2/\text{g}$

arasında değişmektedir [120,123]. Bununla birlikte, öncü HIPE formülasyonuna bir porojen eklenmesi, polimerizasyon sonrası (post-polimerizasyon) çapraz bağlama veya hiper-çapraz bağlama gibi deneysel yaklaşımlar kullanılarak yüzey alanını iyileştirmek mümkündür [96].

Sürekli faza bir porojen ekleyerek yüzey alanını artırmanın temel ilkesi, polimerizasyon sırasında meydana gelen erken veya geç faz ayrımı yoluyla mezogözenekliliğin desteklenmesine dayanır [124]. Bu bağlamda, Barbetta ve Cameron bir porojen kullanarak $703 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar yüksek yüzey alanına sahip poliDVB tabanlı poliHIPE'ler elde etmeyi başarmışlardır [125]. Post-polimerizasyon çapraz bağlama, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla mezo- ve mikro- boyutlu gözeneklerin oluşturulmasına dayanan bir yöntemdir [126,127]. Bu yöntemde polimer zincirleri bir çözücü içinde dağıtılır ve zincirler arasında yeni köprüler oluşturulur. Polimer zincirleri, hiper-çapraz bağlama boyunca güçlü bir şekilde solvatize olduğundan, faz ayrımı gerçekleşemez [96]. Polimerizasyon sonrası hiper-çapraz bağlanma için etkili bir yol Friedel-Crafts alkilasyonu ile klorometillenmiş PS'nin klorometil grupları arasında yeni köprüler oluşturmaktır. Doğrusal PS'nin hiper-çapraz bağlanması, sert bağlantılardan oluşan bir polimer ağına yol açar. Bu, harici çapraz bağlayıcı ve Lewis asit katalizörü varlığında Friedel-Crafts alkilasyonu ile elde edilir [127]. Hiper-çapraz bağlı polimer ağlarının sentezlenmesi için başka bir pratik yaklaşım, poli(vinilbenzil klorür) (poliVBC) veya poli(vinilbenzil klorür-ko-divinilbenzen) (poli(VBC-ko-DVB)) zincirlerinde Friedel-Crafts alkilasyonunu yürütmektir.

Yukarıda belirtilen yaklaşımlarda, harici çapraz bağlayıcı, nihai hiper-çapraz bağlı polimer ürününün sertliği ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. En çok kullanılan katalizör FeCl_3 iken en çok tercih edilen çözücü 1,2-dikloroetandır (DCE). Polimerizasyon sonrası hiper-çapraz bağlamanın gerçekleştirilmesiyle, polimerlerin yüzey alanı, ek çapraz bağların oluşumuyla yaratılan mikrogözeneklilik nedeniyle önemli ölçüde artırılabilir. Öncü polimer halihazırda mikrogözeneklilik sergiliyorsa, elde edilen hiper-çapraz bağlı polimer ayrıca mikrogözeneklilik ve tek modlu gözenek boyut dağılımı sergiler. Oysa, bir öncü poliHIPE'nin Friedel-Crafts alkilasyonu ile hiper-çapraz bağlanması, makro gözenekli yapıya mikro- ve mezogözeneklerin dahil edilmesinden dolayı çift modlu gözenek boyutu dağılımına neden olur. Ek olarak,

poliHIPE'lerin morfolojisi, hiper-çapraz bağlamadan sonra değişmeden kalır. Literatürde ultra geniş yüzey alanına sahip hiper-çapraz bağlama ile sentezlenen poliHIPE'ler birkaç grup tarafından 1100 m²/g [128] ve 1200 m²/g [129] gibi oldukça yüksek spesifik yüzey alanları ile rapor edilmiştir.

2.4. Gözenekli Karbonlar

Gözenekli karbonlar, geniş yüzey alanının yanında, düşük yoğunluğa ve yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahip olan önemli bir malzeme sınıfını temsil eder. Bu malzemeler, karbon bazlı öncüllerin termal veya kimyasal bozunması yoluyla elde edilen karbon yapısına sahiptir. Hindistan cevizi kabuğu gibi doğal malzemelerin karbonizasyonu ve gözenekli polimerler gibi sentetik malzemelerin karbonizasyonu gibi birçok yol, yüksek yüzey alanına sahip karbon esaslı malzemelerin elde edilmesi için geliştirilmiştir [130]. Gözenekli karbonlar genellikle biyokütleden ve atık üründen elde edilir ve bu nedenle daha ucuzdur, toksik değildir ve yaygın olarak bulunur [131]. Üstün özelliklerinden dolayı bunlar, süper kapasitör [132] yakıt hücresi [133], lityum-iyon pillerin [134] hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır. Gözenekli karbonların gözenek boyutları ve dağılımı, kullanılan karbon öncüsünün türüne, kullanılan sentez yöntemine ve işlem parametrelerine bağlı olarak değişir. Bununla birlikte karbon bazlı gözenekli malzemeler, düşük yoğunluk, esnek morfoloji, mükemmel ısı kararlılık ve yüksek elektronik iletkenlik gibi özelliklerinden ötürü kompozit FDM'lerin hazırlanmasında da destek malzemesi olarak geniş bir ilgi uyandırmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Doymamış poliestere reçine (DPR, E81-00-0000 Cila Tipi Polyester, Ece Boya) Ece Boya Kimya San. ve Tic. A.Ş tarafından çalışmalarımızda kullanılmak üzere hibe edilmiştir, 4-vinilbenzil klorür (VBC, 90%, stabilizer olarak 500 ppm tert-bütilkatekol TBC içerir, Sigma-Aldrich), divinilbenzen (DVB, stabilizör olarak 4-tert bütill pirokatekol içerir, Merck), poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) (Pluronic® L121, $M_n \sim 4400$, non-iyonik yüzey aktif madde, Sigma-Aldrich), pentan (%98, Sigma-Aldrich), kalsiyum klorür heksahidrat ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich), potasyum persülfat (KPS, Sigma-Aldrich), $FeCl_3$ ($\geq 99,99\%$, susuz, toz, Sigma-Aldrich), etanol (teknik), 1,2-dikloroetan (DCE, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), RT-18HC (Saf FDM, Rubitherm GmbH), laurik asit (LA, $\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich). Tüm deneysel çalışmalarda ultra saf deiyonize su kullanılmıştır.

3.2. HIPE'lerin Hazırlanması

Emülsiyon hazırlanmasında dijital mekanik karıştırıcı ile peristaltik pompa adapte edilmiş 2-boyunlu ve yuvarlak dipli cam reaktör kullanıldı. Her durumda, w/o türündeki HIPE'ler %80 iç faz hacim oranı ile hazırlandı. Bu amaçla deiyonize su içinde ağırlıkça %1 oranında $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 'nun ve toplam yağ fazının ağırlıkça %1'i kadar KPS'nin çözünmesi ile hazırlanan iç faz peristaltik pompa vasıtası ile sürekli karıştırma altında (300 rpm) yağ fazına eklendi. İç fazın sürekli yağ fazına eklenmesinin tamamlanmasının ardından karıştırma işlemine 30 dak daha devam edildi. Homojen, viskoz bir emülsiyonun elde edilmesinin ardından hazırlanan emülsiyon kapaklı cam tüplere aktararak 60°C'de sabit sıcaklıktaki hava sirkülasyonlu bir etüve yerleştirilerek polimerizasyonun gerçekleşmesi için 24 sa burada tutuldu. Daha sonra tüplerden çıkarılan polimerler 24 sa boyunca Soxhlet ekstraktöründe etanol ile ekstrakte edildi ve sabit tartıma ulaşılan kadar 40°C'deki vakum etüvünde kurutuldu. HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan sürekli yağ fazında DPR'nin oranı her durumda toplam yağ fazının ağırlıkça %40'ına ve non-iyonik yüzey aktif maddenin (Pluronic® L121) oranı da ağırlıkça %30'una tekabül edecek oranda sabit tutuldu. Diğer yandan, yağ fazında çapraz bağlayıcı komonomer olarak

kullanılan VBC ve DVB'nin ağırlıkça oranı (VBC:DVB) 60:0 ile 0:60 aralığında değiştirildi. Ayrıca yağ fazı hazırlanırken çözücü olarak 5 mL pentan kullanıldı.

Sonuç olarak, 7 farklı formülasyon oluşturularak 7 farklı HIPE hazırlandı. Hazırlanan HIPE'ler, x formülasyon numarasını göstermek üzere, H x olarak adlandırıldı. Hazırlanan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ve ardından iç fazın uzaklaştırılarak kurutulması ile 7 farklı poliHIPE monoliti elde edildi. PoliHIPE monolitleri ise, x poliHIPE sentezinde kullanılan HIPE'nin formülasyon numarasını göstermek üzere, M x olarak adlandırıldı.

3.3. Hiper-Çapraz Bağlı PoliHIPE Monolit Sentezi

PoliHIPE monolitin hiper-çapraz bağlama işlemi Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonuna dayanan polimerizasyon sonrası hiper-çapraz bağlama yöntemi ile gerçekleştirildi. Bu amaçla ~15 g monolit numunesi termometre ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış 3-boyunlu, yuvarlak dipli cam reaktöre koyularak üzerine 200 mL DCE eklendi ve oda sıcaklığında 2 saat şişmeye bırakıldı. Daha sonra reaktör buz banyosuna alındı ve sıcaklığın 4°C'ye düşmesi için beklenildi. Ardından reaktör kontakt termometreli ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konumlandırılmış bir yağ banyosuna yerleştirildi ve karışıma monolit yapısındaki VBC birimlerinin hesaplanan teorik miktarına göre 1:1 oranında FeCl₃ eklendi, reaktör sıcaklığı 80°C'ye yükseltildi ve 20 sa boyunca 300 rpm sabit hızla karıştırmaya devam edildi. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından hiper-çapraz bağlanan monolitler filtrasyon yolu ile reaksiyon ortamından ayrıldı ve önce %1 (hacim/hacim) sulu hidroklorik asit çözeltisi ile, ardından deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra 24 saat boyunca bir Soxhlet ekstraktöründe etanol ile ekstrakte edildi ve sabit tartıma ulaşılan dek 40°C'deki vakum etüvünde kurutuldu. Hiper-çapraz bağlı poliHIPE monoliti HXL-M x olarak adlandırıldı.

3.4. Makrogöznekli Karbonların Hazırlanması

PoliHIPE monolitlerin karbonizasyonu yatay silindirik fırında, oda sıcaklığından, 700 °C'ye azot atmosferi altında 5°C dak⁻¹ ısıtma hızında ısıtılıp, ardından 700°C'de 2 saat bekletilmesi ve sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulması yolu ile gerçekleştirildi.

3.5. Kompozit FDM'lerin Hazırlanması

Kompozit FDM'lerin impregnasyonu, sentezlenen monolitler içinden seçilen matrislere FDM'in vakum emdirilmesi yoluyla hazırlandı. Bu amaçla RT-18HC ve LA FDM olarak seçildi. Her iki FDM'nin impregnasyonu da aynı deneysel prosedür izlenerek gerçekleştirildi. Örnek bir vakum impregnasyon işlemi şu şekilde gerçekleştirildi: belirli miktarda FDM (RT-18HC veya LA) 250 mL'lik şilifli bir erlen içerisinde tartılarak üzerine ~100 mL etanol eklendi ve manyetik karıştırıcı üzerinde 30 dak boyunca 300 rpm hız ile karıştırıldı. Ardından bu karışıma belirli miktarda monolit numunesi eklendi ve 30 dk ultrasonik banyoda bekletildikten sonra 24 sa boyunca sabit hızla (300 rpm) karıştırma işlemine devam edildi. Bu süre sonunda karışım 40°C'deki vakum etüvüne alındı ve impregnasyonun tamamlanması için 48 saat boyunca burada tutuldu.

3.6. Karakterizasyon

PoliHIPE monolitlerinin gözenek morfolojisi ZEISS/Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak araştırıldı. Monolitlerin ortalama kavite ve gözenek geçidi çapları da SEM görüntüleri kullanılarak hesaplandı. Bu amaçla her monolit örneğinin belirli büyütmedeki SEM görüntüsü kullanılarak kavitelerin çapını hesaplamak üzere ~200 ölçüm alınırken gözenek geçitlerinin ortalama çapının hesaplanmasında kullanmak üzere ~80 ölçüm alındı. Ardından kaydedilen herbir değer bir düzeltme faktörü ile $(2/3^{1/2})$ çarpıldı [125]. Daha sonra kaviteler ve gözenek geçitleri için ayrı ayrı ortalama değerler hesaplandı.

Elde edilen monolitlerin mekanik dayanımları Zwick Universal Test Cihazı kullanılarak 10 kN basma kuvveti altında basma modüllerinin ölçülmesi yolu ile saptandı. Uygulanan basma kuvveti altında numunelerin gerilim-gerinim davranışı Intelligent Testing Testing software testXpert® II ile kaydedildi. Numunelerin basma modülü ise kaydedilen gerilim-gerinim eğrilerinin lineer bölgesinden hesaplanan eğim kullanılarak saptandı. Her monolit örneği için testler 3 farklı özdeş numune kullanılarak tekrarlandı. 3 numune için hesaplanan modül değerlerinden ortalama basma modülü bulundu.

PoliHIPE monolitlerinin köpük yoğunluğu Archimed prensibine göre weightlab WSA-224T yoğunluk kiti entegre edilmiş hassas terazi kullanılarak belirlendi. Her monolit örneği için testler 3 farklı özdeş numune kullanılarak tekrarlandı. 3 numune için kaydedilen yoğunluk değerlerinden ortalama köpük yoğunluğu hesaplandı.

PoliHIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanı Micromeritics Gemmini VI Yüzey Alanı ve Gözeneklilik tayin cihazı kullanılarak ölçüldü. Bu amaçla cihazın orijinal yazılımı ile kaydedilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi uygulanarak BET spesifik yüzey alanı (δ_{BET}) belirlendi. Ölçümden önce tüm numuneler Micromeritics FlowProp060 degaz istasyonunda azot akışı altında 100°C’de 24 sa boyunca degaz edildi. Her örnek için ölçümler 3 farklı özdeş numune kullanılarak tekrarlandı ve ölçülen değerlerin ortalaması alındı.

PoliHIPE monolitlerinin, hiper-çapraz bağlı poliHIPE monolitinin, karbonize monolitlerin, FDM’lerin ve kompozit FDM’lerin kimyasal yapısı Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile incelendi.

Elde edilen monolitlerin ısııl özellikleri Differansiyel Taramalı Kalorimetre (TA Instrument/DSC25) ile -40 ile 100 °C aralığında ve azot atmosferi altında ısıtma-soğutma adımlarının kaydedilmesi ile belirlendi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. PoliHIPE Monolitlerinin Karakterizasyonu

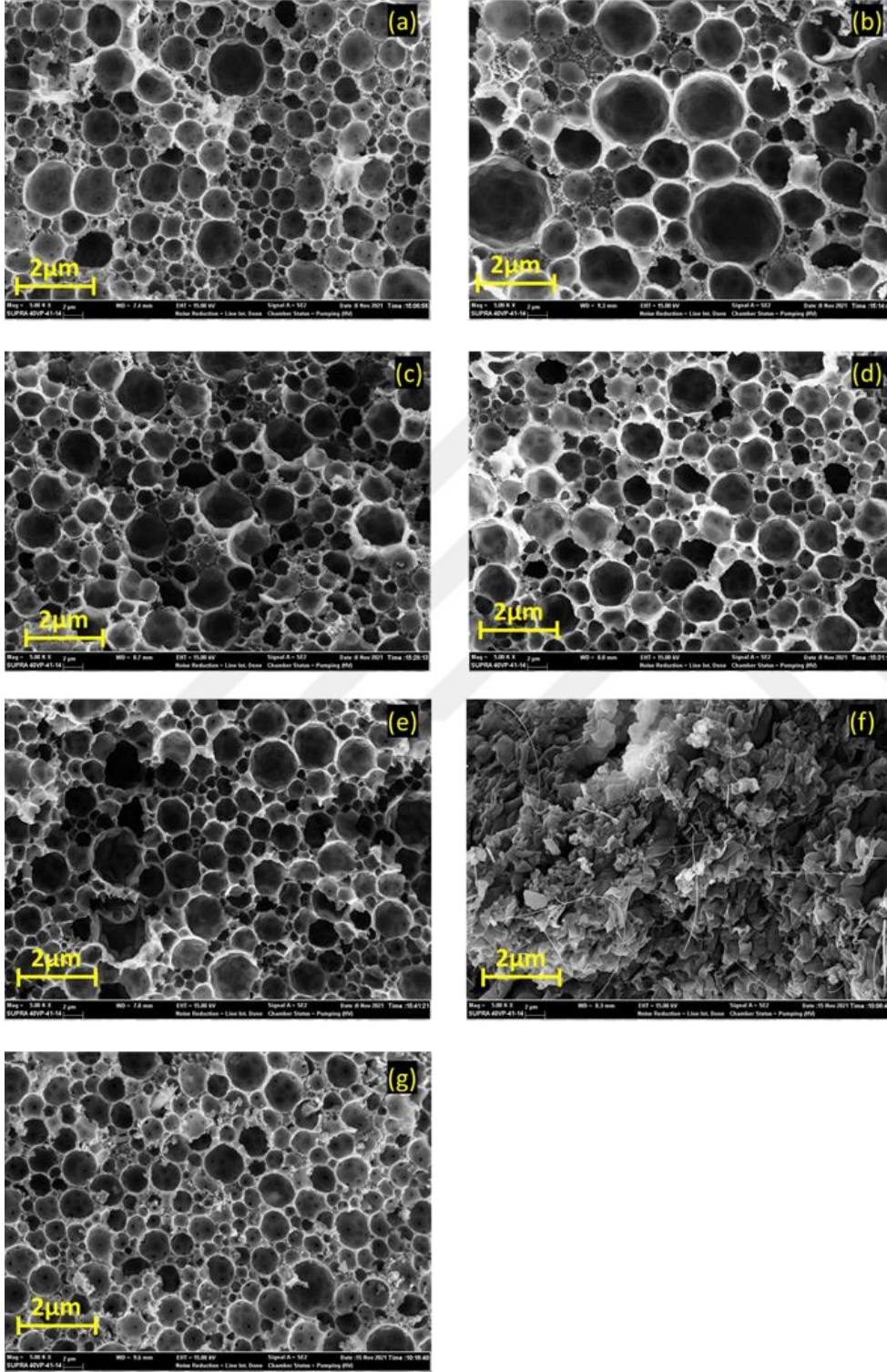
PoliHIPE monolitlerinin sentezinde Tablo 4.1’de verilen formülasyonlar kullanılarak hazırlanan HIPE’ler kullanılmıştır. Hazırlanan HIPE’lerin polimerleştirilmesi ile 7 farklı monolit sentezlenmiştir. Sentezlenen monolitler Mx olarak adlandırılmış olup burada x kullanılan HIPE’nin formülasyon numarasına karşılık gelmektedir. Sentezlenen monolitlerin gözenek morfolojisi SEM ile araştırılmış ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1’de sunulmuştur.

Tablo 4.1. DPR ile hazırlanan HIPE’lerin komonomer bileşimi (Farklı HIPE formülasyonları Hx olarak adlandırılmış olup burada x formülasyon numarasını göstermektedir)

HIPE Formülasyonu	VBC (%)	DVB (%)
H1	10	50
H2	20	40
H3	30	30
H4	40	30
H5	50	10
H6	60	0
H7	0	60

SEM görüntülerinin incelenmesi ile elde edilen monolitlerden 6 tanesinin (M1, M2, M3, M4, M5 ve M7) makrogözenekli morfoloji sergilediği saptanmıştır. Buna rağmen M6 kodlu numunede makro boyutlu kavite oluşumunun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Diğer yandan, makrogözeneklilik sergileyen 6 numuneden sadece M7 kodlu monolitinin, makrokavitelerin daha küçük çaplı gözenek geçitleri ile bağlandığı açık hücreli morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer monolit numunelerinde ise saptanmıştır. HIPE’lerin hazırlanması sırasında karıştırma hızı ve iç faz ekleme hızının sabit tutulmasının yanı sıra toplam iç faz hacmi, emülgatör oranı ve yağ fazında bulunan doymamış poliester reçinesinin oranının sabit tutulduğundan, farklı gözenek morfolojisine sahip monolitlerin elde edilmesi HIPE şablonlarının yağ

fazında kullanılan komonomer (VBC ve DVB) oranlarının değişimine bağlı olarak açıklanabilir.



Şekil 4.1. Yağ fazında farklı komonomer bileşimleri ile hazırlanan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile elde edilen monolitlerin (Mx) SEM görüntüsü: (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5, (f) M6 ve (g) M7

PoliHIPE monolitlerinde ortaya çıkan kavitelerin monolit sentezinde kullanılan HIPE'lerin damlacık fazının bir yansıması olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte kavite çaplarının küçülmesi ve kavite boyut dağılımının daralması artan emülsiyon kararlılığına işaret etmektedir [135]. HIPE'ler polimerleşirken damlacıkların etrafını saran yağ fazı sürekli bir polimer filmi oluşturmaktadır. Polimerizasyonun ardından uygulanan ekstraksiyon ve kurutma işlemleri ile de damlacık fazı uzaklaştırılmaktadır. Böylece kaviteleşme meydana gelmektedir. Emülsiyon kararlılığının artması ile damlacıkların boyutu küçüldüğünden elde edilen kaviteleşmelerin çapları da küçülmektedir [88]. Ayrıca, kaviteleşmelerin etrafını saran polimer filmin çapraz bağ oranının artması da kavite boyutlarını daraltmaktadır. Sentezlenen monolitlerin SEM görüntüleri kullanılarak hesaplanan ve Tablo 4.2'de sunulan kavite boyutları ve Şekil (a-e)'de sunulan SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde komonomer bileşimindeki DVB oranının azalması ile ortalama kavite çapının 2,68 μm 'den 3,92 μm 'ye çıktığı ancak komonomer karışımında eşit miktarlarda DVB ve VBC kullanılmasıyla tekrar 2,80 μm 'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu durum çapraz bağlanma oranının artmasının bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Ancak komonomer karışımındaki DVB oranı azaldıkça ortalama kavite çapı tekrar artmıştır. Sırası ile %20 ve %10 oranında DVB kullanılarak hazırlanan M4 ve M5 monolitlerinin ortalama kavite çapları ise 3,29 μm ve 3,27 μm olarak bulunmuştur. Komonomer karışımında en yüksek oranda DVB (%60) kullanılarak hazırlanan M7 monolitinin ortalama kavite çapının ise bir miktar azalarak 3,08 μm 'ye düştüğü saptanmıştır.

Emülsiyonlar hem kinetik hem de termodinamik olarak kararsız sistemler olduğundan emülsiyon fazlarının hidrofilik/hidrofobik karakteri kararlılık üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada sürekli yağ fazında hidrofilik gruplara sahip doymamış poliester reçinesi bir prepolimer olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlanmanın sağlanması amacıyla kullanılan komonomerlerden DVB ise oldukça hidrofobik karakterde olup VBC ise polar bir komonomerdir. Sonuç olarak komonomer bileşiminin değişmesi sürekli yağ fazının toplam polaritesini değiştirdiğinden emülsiyon kararlılığını da etkilemektedir. Tüm bunlara ek olarak, Tablo 4.2'den elde edilen monolitlerde

gözenek çapının 0,26 μm ile 0,38 μm arasında değiştiği ancak bu değişimin yağ fazı bileşimindeki komonomer oranları ile ilişkili olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, M7 kodlu numune dışındaki monolitlerde gözenek geçitlerinin oldukça sınırlı olması (kısmen açık gözenekli olması) ve açık gözenekli morfolojinin sadece M7 monolitinde gözlemlenmesine bağlanabilir. PoliHIPE'ler, gözenek morfolojisine makrogözeneklerin hakim olmasına ek olarak mikro- ve mezogözeneklerin eksikliğinden ötürü genellikle düşük spesifik yüzey alanına sahiptir [120,123]. Tablo 4.2'de sunulan monolitlere ilişkin BET spesifik yüzey alanı değerleri incelendiğinde, makrogözenekliliğe, kapalı hücreli yapıya ve geniş kavite boyut dağılımına bağlı olarak BET spesifik yüzey alanı değerlerinin de beklenildiği gibi düşük olduğu belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı değeri ise açık gözenekli M7 monoliti için kaydedilmiştir (29,39 m^2/g).

Tablo 4.2. PoliHIPE monolitlerinin ortalama kavite çapı, gözenek çapı ve BET spesifik yüzey alanı

PoliHIPE Monolit	Ortalama Kavite Çapı (μm)	Ortalama Gözenek Çapı (μm)	BET Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
M1	2,86 $\pm$ 0,09	0,31 $\pm$ 0,01	21,61
M2	3,92 $\pm$ 0,13	0,38 $\pm$ 0,01	8,57
M3	2,80 $\pm$ 0,09	0,29 $\pm$ 0,01	14,42
M4	3,29 $\pm$ 0,09	0,28 $\pm$ 0,01	10,46
M5	3,27 $\pm$ 0,07	0,26 $\pm$ 0,01	4,80
M6	-	-	0,32
M7	3,08 $\pm$ 0,08	0,31 $\pm$ 0,01	29,39

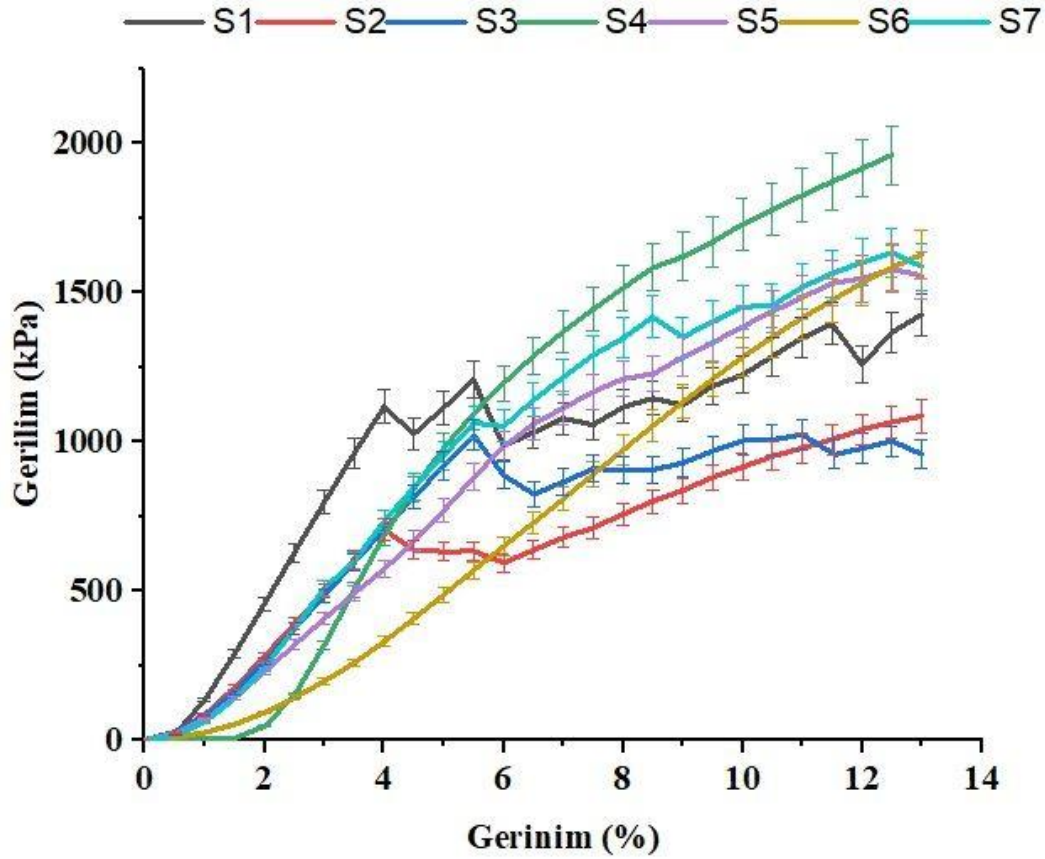
PoliHIPE monolitlerinde makro boyuttaki kavitelerin ve çoğu durumda yüksek gözenekliliğin neden olduğu en önemli dezavantaj düşük mekanik dayanımdır [136]. Ancak mekanik dayanım pek çok malzeme için uygulama özelliklerini belirleyen önemli bir parametredir. Bu kapsamda, sentezlenen monolitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla tek-eksenli basma testleri gerçekleştirilerek gerilim-gerinim eğrileri çizilmiş ve bu eğriler aracılığı ile basma modülü değerleri belirlenmiştir. Monolitlere ilişkin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.2'de, basma modülü değerleri ise Tablo 4.3'te sunulmuştur. Ayrıca sentezlenen tüm monolitlerin Archimed

prensibine göre belirlenen köpük yoğunlukları ve basma modülü değerlerinin köpük yoğunluğuna oranından hesaplanan spesifik basma modülü değerleri de Tablo 4.3'te sunulmuştur.

Tablo 4.3. PoliHIPE monolitlerinin köpük yoğunluğu ve basma modülü

PoliHIPE Monolit	Köpük Yoğunluğu (g/cm³)	Basma Modülü (MPa)	Spesifik Basma Modülü (MPa cm³/g)
M1	0,24	35,53	148,04
M2	0,24	22,92	99,50
M3	0,23	23,03	100,13
M4	0,26	40,10	154,23
M5	0,28	20,10	71,78
M6	0,96	32,97	34,34
M7	0,26	28,72	110,461

Şekil 4.2'de verilen gerilim-gerinim grafiği değerlendirildiğinde bütün monolitlerin basma kuvveti altında benzer gerinim davranışı sergilediği görülebilir. Bununla birlikte kaydedilen gerilim-gerinim eğrilerinin lineer bölgesinin eğimi ve bu eğrilerden orijinal yazılım kullanılarak belirlenen basma modülü değerleri karşılaştırıldığında en yüksek basma modülünün M4 monoliti için (40.1 MPa), en düşük basma modülünün ise M5 monoliti için (20,1 MPa) kaydedildiği saptandı. Bu durum elde edilen monolitlerin gözenek morfolojisi (Şekil 4.1) ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, köpük yoğunluğu da gözenekli polimerlerde mekanik dayanımı etkileyen önemli bir özelliktir. Malzemedeki boşluk miktarı arttıkça mekanik dayanımın azaldığı bilinmektedir. Bu nedenle elde edilen monolitlerin köpük yoğunluğu kullanılarak spesifik basma modülü değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 4.3'te sunulan değerlere göre en yüksek spesifik basma modülü M4 monoliti için (154,23 MPa g⁻¹ cm³/g) hesaplanırken en düşük değer M6 monoliti için (34,34 MPa g⁻¹ cm³/g) belirlenmiştir. Ancak M6 monoliti için bulunan sonuç, bu numune karakteristik poliHIPE özelliklerini sergilemediğinden (kavite ve gözenek geçitleri oluşmadığından) beklenen bir sonuçtur.



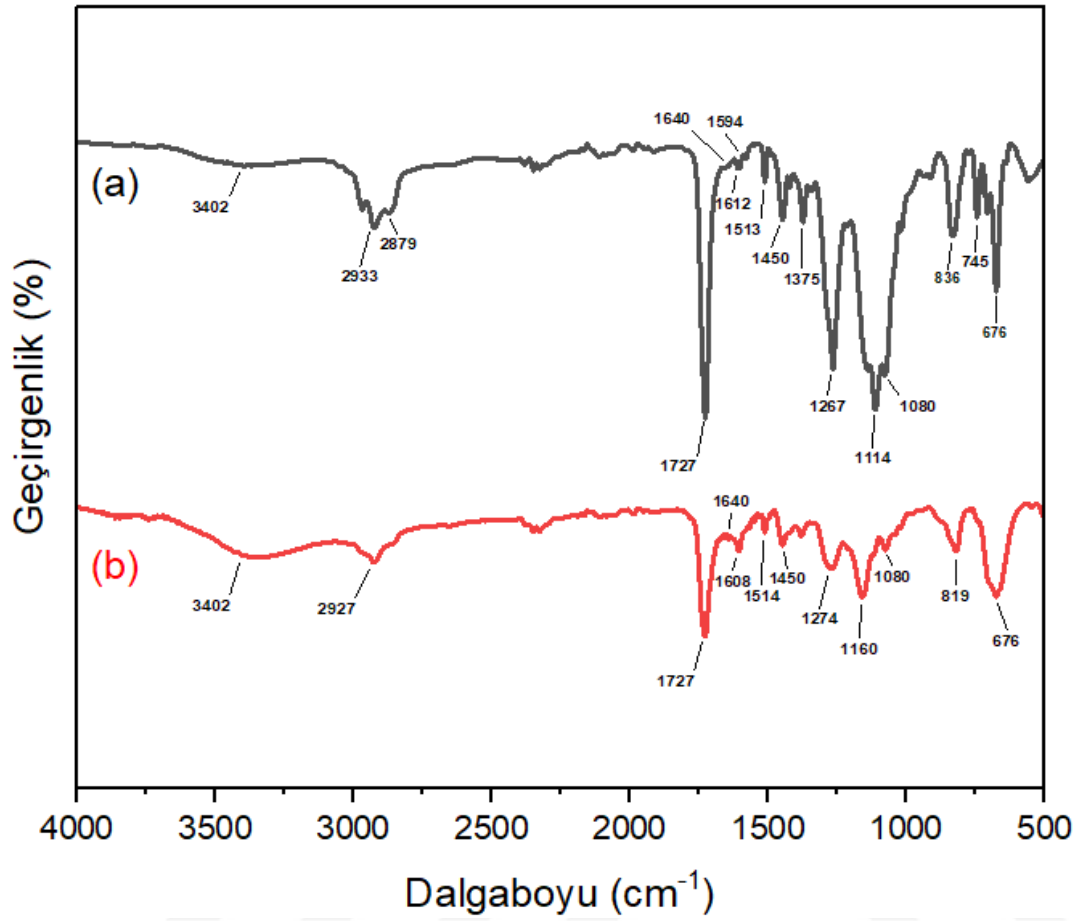
Şekil 4.2. PoliHIPE monolitlerinin gerilim-gerinim grafikleri

4.2. Hiper-Çapraz Bağlı PoliHIPE Karakterizasyonu

Elde edilen poliHIPE monolitlerinin sentezinde kullanılan HIPE'lerin yağ fazı bileşimi ve gözenek morfolojisi göz önünde bulundurularak M5 monolitinin hiper-çapraz bağlanması ile hiper-çapraz bağlı M5 (HXL-M5) monolitinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Friedel-Craft alkilasyonu ile hiper-çapraz bağlama reaksiyonun VBC birimleri kullanıldığından yağ fazı bileşiminde ağırlıkça %50 oranında VBC bulunan H5 kodlu HIPE'nin polimerleştirilmesi ile sentezlenen bu monolit seçilmiştir. Hiper-çapraz bağlama reaksiyonun gerçekleştiği FTIR spektroskopisi ile ispat edilmiştir. M5 ve HXL-M5 monolitlerine ilişkin karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 4.3'te sunulmuştur.

Şekil 4.3'te verilen FTIR spektrumları değerlendirildiğinde her iki spektrumda da $\sim 2935-2850 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler asimetric $-\text{CH}_2$, simetric $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 1727 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin pik poliester reçinesinin $\text{C}=\text{O}$ grubuna atfedilebilir. 1600 cm^{-1} civarında ve

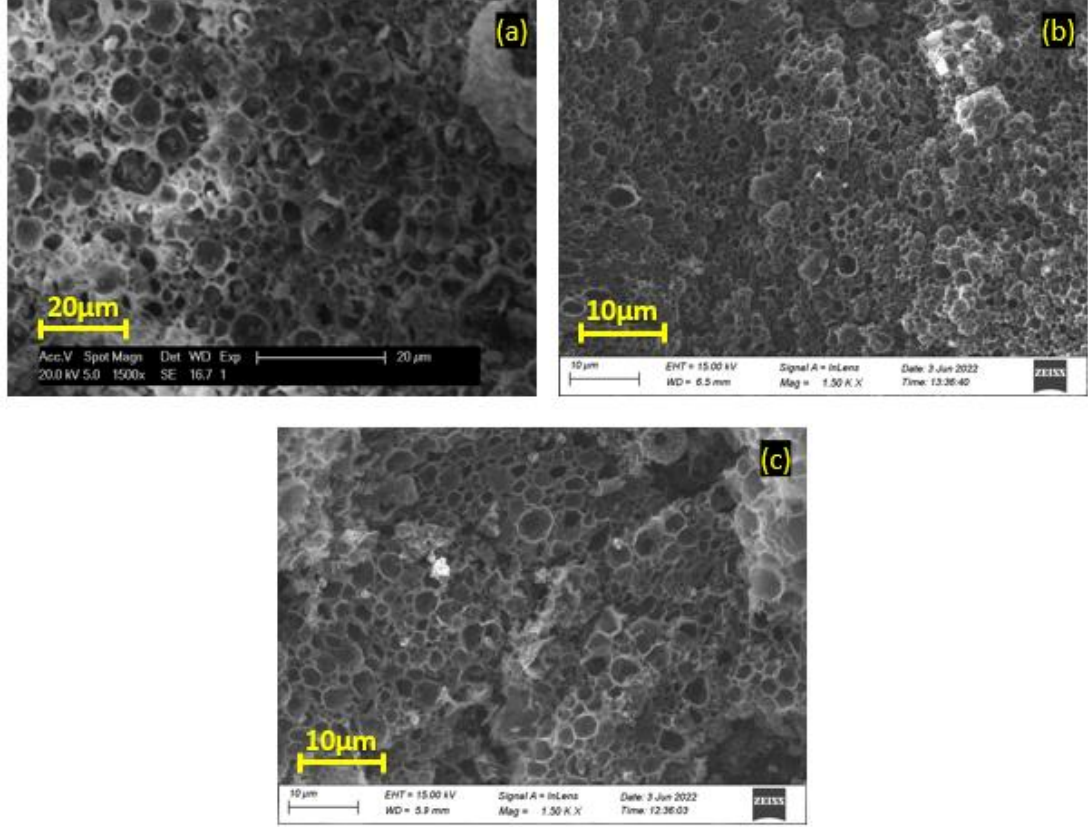
1450 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler ise aromatik halkanın karakteristik C-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1114-1000 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler ise aromatik halkadan kaynaklanan C-H düzlem içi bükülme titreşimlerinin bir sonucudur. Ancak, HXL-M5 monolitinin spektrumundan (Şekil b), hiper-çapraz bağlanma sonucunda 1114 cm^{-1} 'deki pikin 1160 cm^{-1} 'e kaydığı ve 1114-1000 cm^{-1} aralığında gözlemlenen piklerin şiddetinin belirgin olarak azaldığı açıkça görülmektedir. Pik şiddetinde gözlemlenen bu azalma, fenil gruplarının çapraz bağlanması ile açıklanabilir. 900-676 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan pikler ise yine aromatik halkanın C-H düzlem dışı titreşimlerden kaynaklanmaktadır. M5 monolitine ait spektrumda (Şekil a) 3400 cm^{-1} civarında gözlemlenen geniş bant yapıda bulunan neme atfedilebilir. HXL-M5 monolitinin spektrumunda ise 3400 cm^{-1} civarındaki bu bandın şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu durum fenil gruplarının çapraz bağlanmasına veya reaksiyon sırasında klorometil/diklorometil gruplarının oksijen içeren gruplara oksidasyonunun bir sonucu olarak değerlendirilebilir [137]. Tüm bunlara ek olarak, hiper-çapraz bağlanmanın bir diğer göstergesi M5 monolitinin spektrumunda gözlemlenen ve VBC'nin $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubuna ait olan 1267 cm^{-1} 'deki pikin HXL-M5 monolitinde 1274 cm^{-1} 'e kaydığı ve şiddetinin HXL-M5 monolitinde dikkat çekici oranda azalmasıdır.



Şekil 4.3. (a) M5 ve (b) HXL-M5 monolitlerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

Hiper-çapraz bağlamanın ardından sentezlenen HXL-M5 numunesinin gözenek morfolojisi SEM ile incelenmiş ve Şekil 4.4(a)'da sunulmuştur. Şekil 4.4'te verilen SEM görüntüsü kullanılarak HXL-M5 monolitinin ortalama kavite çapı ve gözenek çapı da hesaplanmış ve Tablo 4.4'te verilmiştir. Buna göre, M5 monoliti ile hiper-çapraz bağlama ile elde edilen HXL-M5 monolitinin ortalama kavite çapları sırası ile 3,27 μm (Tablo 4.2) ve 3,61 μm (Tablo 4.4) olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, hiper-çapraz bağlama ile kavite boyutunun, beklenildiği üzere değişmediğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, hiper-çapraz bağlama sonucunda elde edilen HXL-M5 monolitinin ortalama gözenek çapının 0,30 μm (Tablo 4.4) olarak hesaplanmıştır. Hiper-çapraz bağlanma ile aromatik halkalar arasında kurulan köprüler aracılığı ile çapraz bağlanma gerçekleştiğinden yapıya mikro- ve mezogözenekler katılmaktadır. Bunun en belirgin ispatı ise BET spesifik yüzey alanında gözlemlenen artıştır. Hiper-çapraz bağlama öncesinde M5 numunesinin BET spesifik yüzey alanı 4,80 m^2/g iken

HXL-M5 numunesinin BET spesifik yüzey alanı 271,85 m²/g olarak bulunmuştur. Buna göre, hiper-çapraz bağlama BET spesifik yüzey alanını ~57 kat arttırmıştır.



Şekil 4.4. (a) HXL-M5 (b) CM5 (c) HXL-CM5 monolitinin SEM görüntüsü

4.3. Makrogözenekli Karbonların Karakterizasyonu

Makrogözenekli karbonların elde edilmesi amacıyla hiper-çapraz bağlama reaksiyonunda kullanılan M5 monoliti ve hiper-çapraz bağlı HXL-M5 monoliti inert atmosfer koşullarında kontrollü olarak karbonize edilmiştir. Ardından elde edilen monolitlerin SEM görüntüleri kaydedilerek gözenek morfolojileri incelenmiştir. M5 monolitten türetilen makrogözenekli karbon monolit (CM5) ve HXL-M5 monoliti ile bundan türetilen karbon monolit (HXL-CM5) karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 4.4(b) ve (c)'de sunulmuştur. Verilen karşılaştırmalı SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, M5 ve HXL-M5 monolitlerinin karbonizasyonunun ardından elde edilen karbon malzemelerde makrogözenekli morfolojinin korunduğu açıkça görülmektedir. SEM görüntüleri kullanılarak hesaplanan ortalama kavite ve gözenek çapları ise Tablo 4.4'te sunulmuştur. Sunulan değerler incelendiğinde ortalama kavite çaplarının

karbonizasyon ile azaldığı görülmektedir. Bu durum, polimer ağının karbonizasyonu sonucu gerçekleşen hacim büzülmesine bağlanabilir. Diğer yandan, ortalama gözenek çaplarında ortaya çıkan değişim ihmal edilebilir düzeydedir. Bununla birlikte, CM5 ve HXL-CM5'in BET spesifik yüzey alanı ölçümleri de gerçekleştirilmiş ve karbonizasyon işleminin yüzey alanını etkilediği saptanmıştır. Buna göre, Tablo 4.4'te verildiği üzere CM5'in BET spesifik yüzey alanı 128,10 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu durum M5 monolitinin oldukça düşük olan spesifik yüzey alanının (4,70 m²/g) (Tablo 4.2) karbonizasyon ile belirgin olarak arttırıldığını göstermektedir. Ancak, HXL-M5 monolitinin karbonizasyonu ile sentezlenen HXL-CM5 monolitinin spesifik yüzey alanı 213,21 m²/g olarak kaydedilmiştir (Tablo 4.4). Buna göre, hiper-çapraz bağlı monolitten elde edilen karbona (HXL-CM5: 271,85 m²/g) kıyasla M5 monolitinden elde edilen karbonun (CM5) BET spesifik yüzey alanı daha dardır (128,10 m²/g). Bu sonuç, hiper-çapraz bağlama reaksiyonu ile aromatik halkalar arasında kurulan çapraz bağların bir kısmının karbonizasyon işlemi ile kırılmasına bağlanabilir.

Tablo 4.4. HXL-M5, CM5 ve HXL-CM5 monolitlerinin ortalama kavite çapı, gözenek çapı ve BET spesifik yüzey alanı

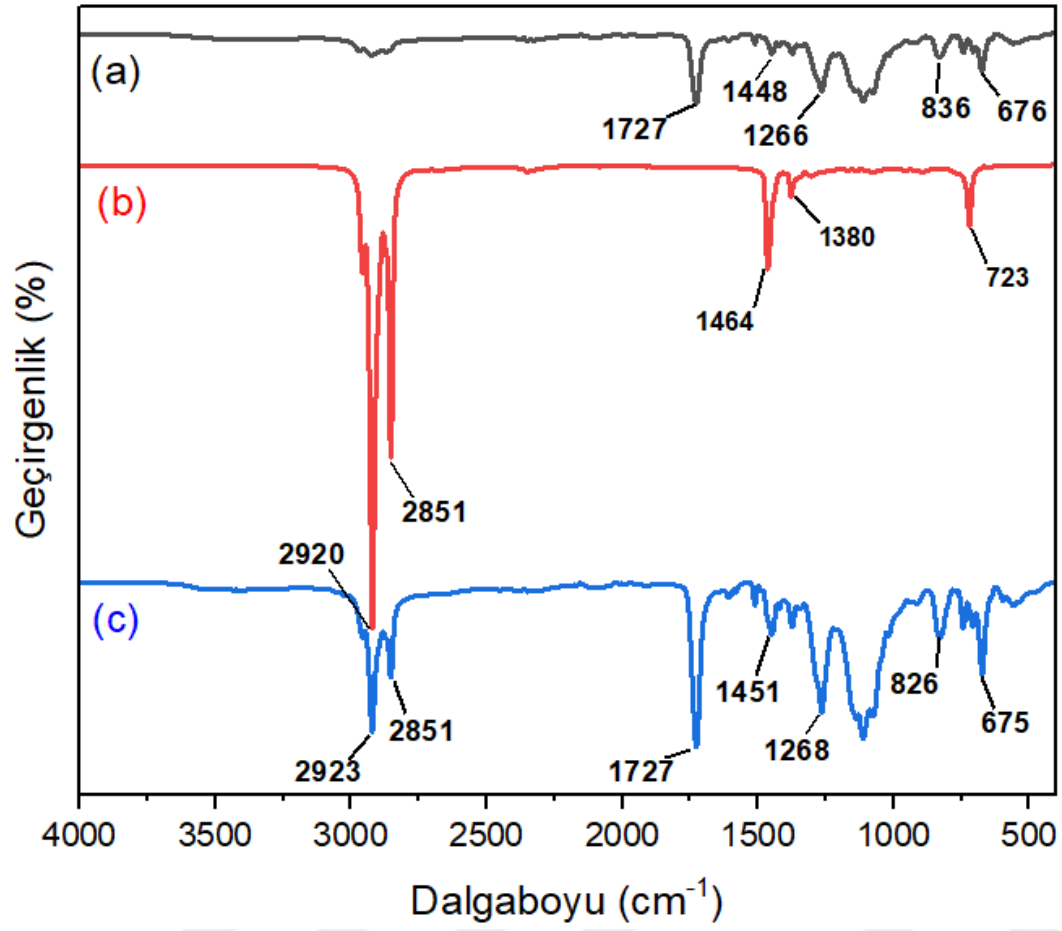
PoliHIPE Monolit	Ortalama Kavite Çapı (μm)	Ortalama Gözenek Çapı (μm)	BET Spesifik Yüzey Alanı (m²/g)
HXL-M5	3,61±0,12	0,30±0,01	271,85
CM5	1,22±0,14	0,27±0,01	128,10
HXL-CM5	2,89±0,33	0,34±0,01	213,21

4.4. RT-18HC'nin Monolit Matrislere İmpregnasyonu ile Kompozit FDM'lerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

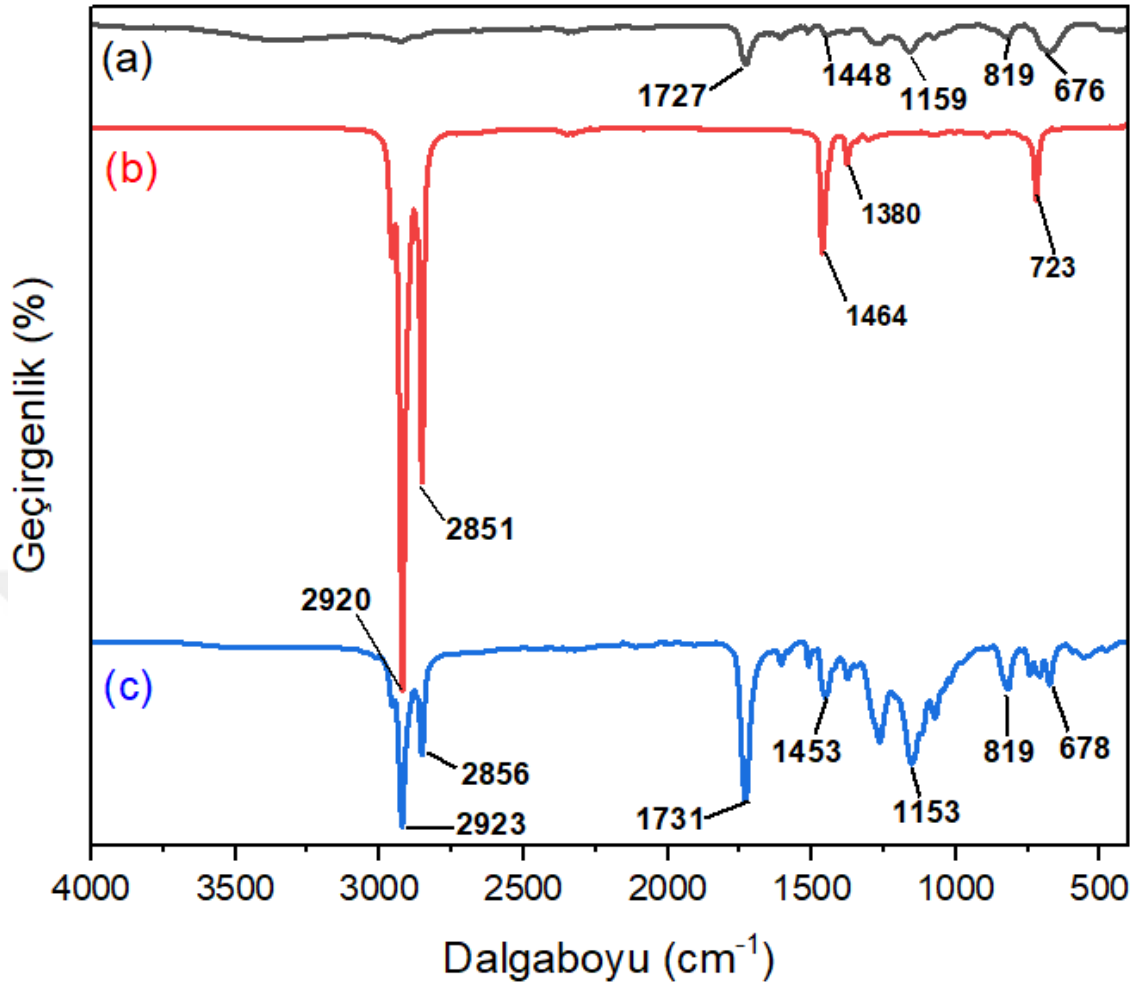
Sentezlenen M5, HXL-M5 ve HXL-CM5 monolitlerine vakum altında impregnasyon yaklaşımı ile parafin-esaslı FDM olarak seçilen RT-18HC impregne edilerek kompozit FDM'ler hazırlanmıştır. FDM'lerin makrogözenekli matrislere impregnasyonunu doğrulamak için ise FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. M5, HXL-M5 ve HXL-CM5 monolitleri kullanılarak hazırlanan M5/RT-18HC, HXL-M5/RT-18HC ve HXL-

CM5/RT-18HC kompozit FDM'lerinin, RT-18HC ile karşılaştırmalı FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'da sunulmuştur.

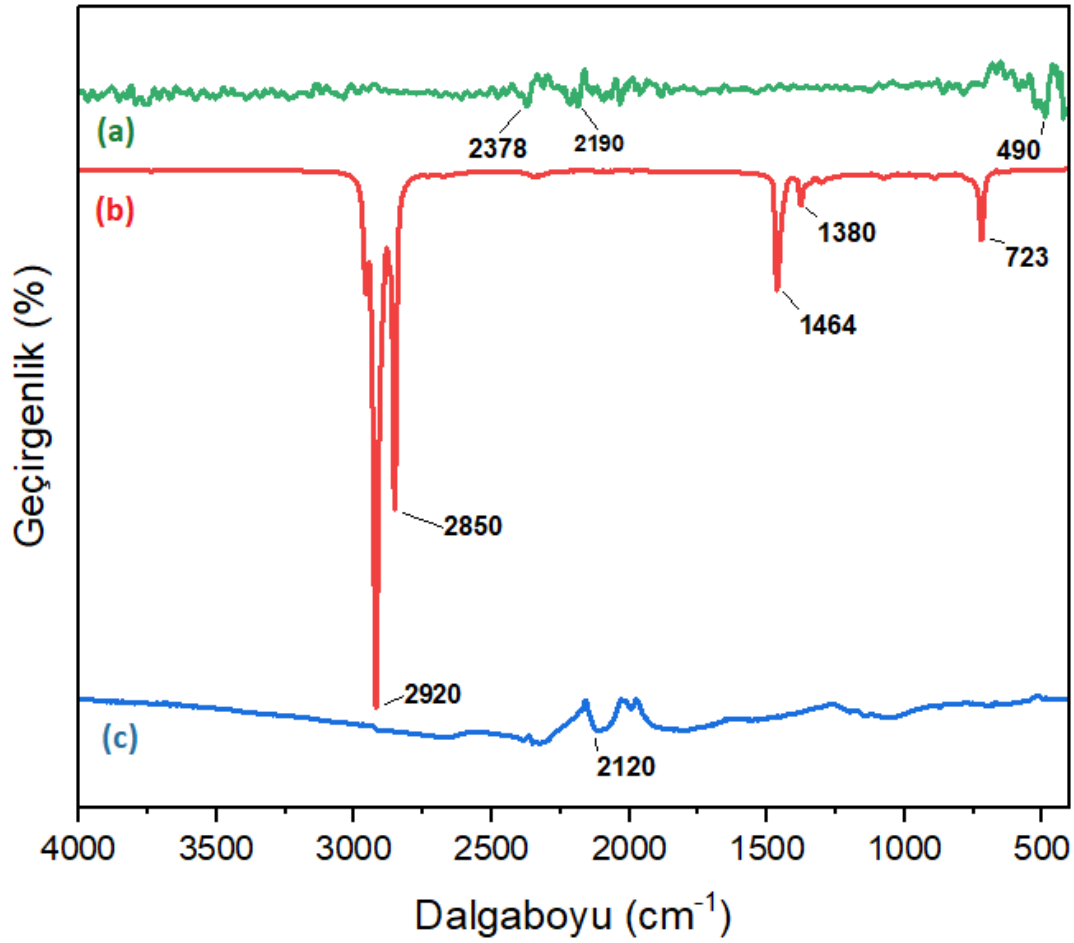
Şekil 4.5'te sunulan karşılaştırmalı FTIR spektrumlarının incelenmesi ile Şekil (a)'da verilen spektrumun $\sim 2930-2850 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede ve $\sim 1450 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede yer alan piklerin impregnasyon sonrasındaki değişimi (Şekil (c)'de verilen spektrum) araştırılmıştır. Şekil (b)'de 2920 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} 'de gözlemlenen şiddetli pikler RT-18HC'nin asimetrik $-\text{CH}_2$, simetrik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1464 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} de ortaya çıkan pikler ise $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ burulma titreşimlerinden ötürü ortaya çıkmaktadır. Şekil (c)'de verilen kompozit FDM'nin FTIR spektrumunda her iki bölgede ortaya çıkan piklerin şiddetinin Şekil (a)'da verilen saf M5 monolitine kıyasla belirgin olarak arttığı görülmektedir. Bu durum, RT-18HC'nin başarılı bir şekilde M5 monolitinin gözeneklerine impregne edildiğini göstermektedir. Benzer bir bulgu Şekil 4.6'de verilen karşılaştırmalı FTIR spektrumunun incelenmesi sonucunda da saptanmış ve RT-18HC'nin HXL-M5 monolitine impregnasyonunun da başarıyla gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Ancak Şekil 4.7'da verilen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında HXL-CM5 monolitine RT-18HC impregnasyonunun gerçekleşmediği açıkça görülmektedir. Bu durum, karbonize olan monolit matrisinde organik grupların eksikliğinden ötürü RT-18HC ile moleküller arası etkileşimin zayıf olmasına bağlanabilir.



Şekil 4.5. (a) M5, (b) RT-18HC ve (c) M5/RT-18HC'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları



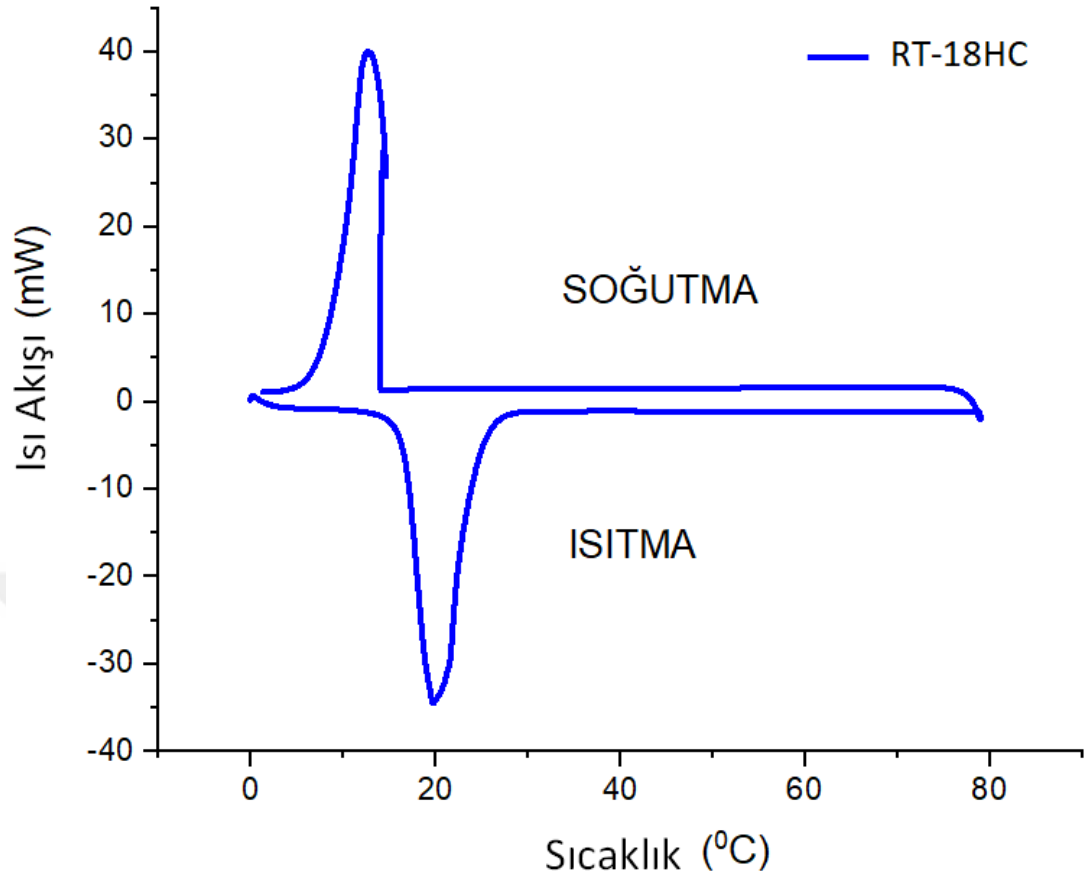
Şekil 4.6. (a) HXL-M5, (b) RT-18HC ve (c) HXL-M5/RT-18HC'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları



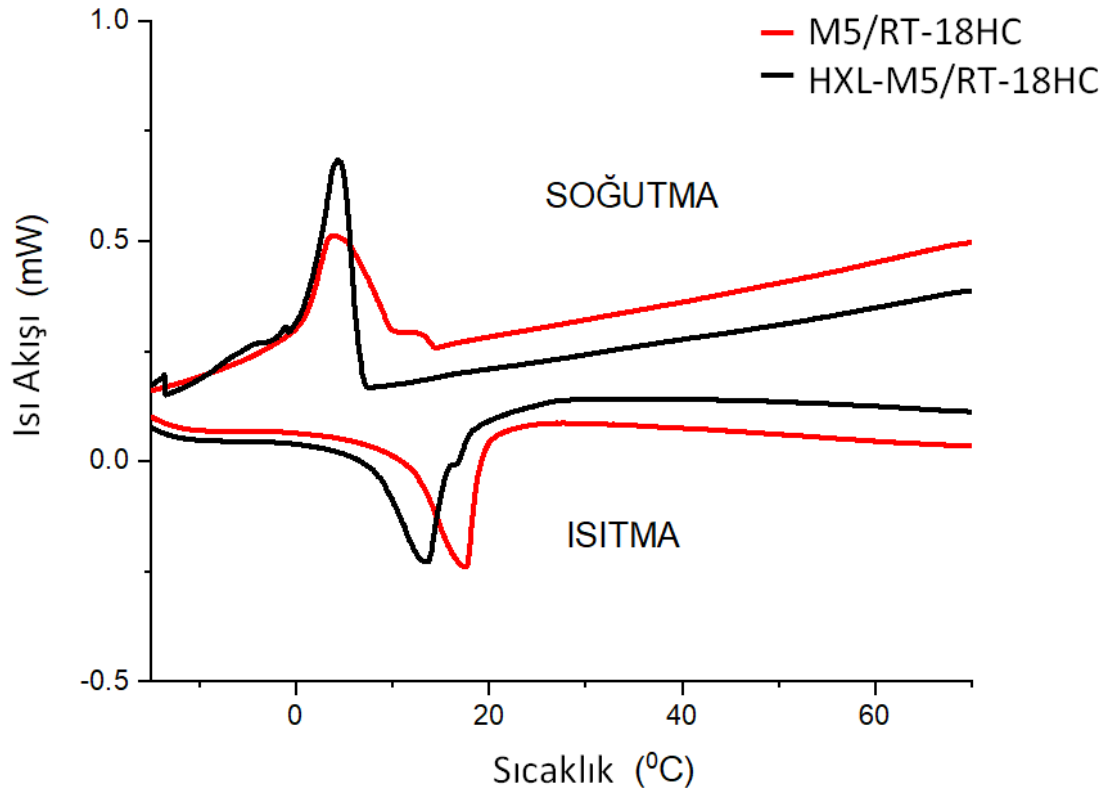
Şekil 4.7. (a) HXL-CM5, (b) RT-18HC ve (c) HXL-CM5/RT-18HC'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları

RT-18HC'nin impregnasyonu ile M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'lerinin eldesinin doğrulanmasının ardından RT-18HC, M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC'nin ısı özellikleri DSC ile araştırılmıştır. RT-18HC ve kompozit FDM'ler için kaydedilen DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'de sunulmuştur. DSC eğrilerinden elde edilen veriler Tablo 4.4'te sunulmuştur. M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'lerin impregnasyon oranları ise DSC eğrilerinden elde edilen veriler kullanılarak Denklem 1 aracılığı ile hesaplanmıştır. Verilen denklemde $\Delta H_{erime (kompozit FDM)}$, kompozit FDM'nin erime gizli ısısını, $\Delta H_{erime (FDM)}$ ise FDM'nin erime gizli ısısını göstermektedir. Denklem (4.1) aracılığı ile hesaplanan impregnasyon oranları Tablo 4.5'te sunulmuştur.

$$\text{İmpregnasyon Oranı (\% ağırlık)} = \left[\frac{\Delta H_{erime (kompozit FDM)}}{\Delta H_{erime (FDM)}} \right] \times \%100 \quad (4.1)$$



Şekil 4.8. RT-18HC'nin DSC termogramı



Şekil 4.9. M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'lerin DSC termogramı

Tablo 4.5'te sunulan DSC verileri incelendiğinde hazırlanan kompozit FDM'lerin erime gizli ısıları değerlerinin RT-18HC'ye kıyasla belirgin olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum, RT-18HC'nin monolit matrislere impregnasyon oranının oldukça düşük olduğuna işaret etmektedir. Tablo 4.5'te sunulan impregnasyon oranları ise bunu doğrulamaktadır. Bu sonuç, RT-18HC FDM'si ile makrogözenekli matris olarak kullanılan M5 ve HXL-M5 monolitleri arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimlerine atfedilebilir. Bununla birlikte, HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'sinin impregnasyon oranının M5/RT-18HC'ye kıyasla ~2 kat daha fazla olması büyük ihtimalle hiper-çapraz bağlı matrisin geniş spesifik yüzey alanının bir sonucu olarak açıklanabilir.

Tablo 4.5. M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC kompozit FDM'leri ve RT-18HC'nin DSC eğrilerinden belirlenen ısı özellikleri

Numune	Isıtma		Soğutma		İmpregnasyon Oranı (% ağırlık)
	T _{pik erime} (°C)	ΔH _{erime} (J/g)	T _{pik donma} (°C)	ΔH _{donma} (J/g)	
M5/RT-18HC	17,57	6,12	3,85	5,96	2,85
HXL-M5/RT-18HC	13,66	9,91	4,31	12,132	4,62
RT-18HC	19,78	214,38	12,73	-216,47	-

4.5. LA'nın Monolit Matrislere İmpregnasyonu ile Kompozit FDM'lerin Hazırlanması

Sentezlenen M5 ve HXL-M5 monolitlerine LA'nın impregnasyonu da bir önceki bölümde olduğu gibi yine vakum altında impregnasyon yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Ardından hazırlanan kompozit FDM'lerin yapısı FTIR spektroskopisi aracılığı ile doğrulanmıştır. Elde edilen M5/LA ve HXL-M5/LA kompozit FDM'lerinin, LA ile karşılaştırmalı FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.10'de sunulmuştur.

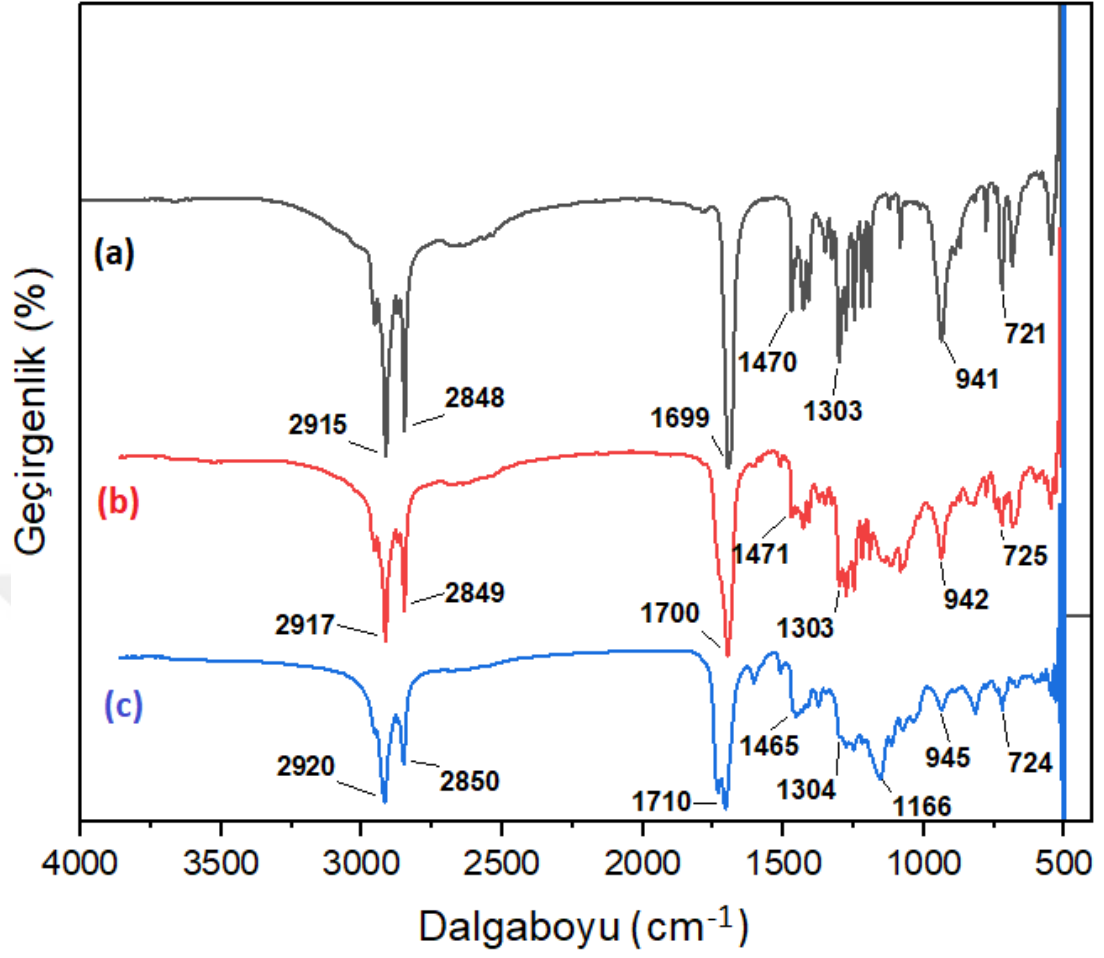
Şekil (a)'da verilen LA spektrumunda asimetrik -CH₂, simetrik -CH₃ ve -CH₂ gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler 2915 cm⁻¹ ile 2848 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir. 1699 cm⁻¹'deki pik ise C=O pikidir. 1350 cm⁻¹ – 1470 cm⁻¹ arasındaki bölgede ortaya çıkan pikler ise -CH₂ ve -CH₃ bükülme pikleridir. Şekil (b) ve (c)'de LA'nın impregnasyonu ile hazırlanan kompozit FDM'lerin spektrumlarına bakıldığında, LA spektrumunda gözlemlenen piklerin kompozit FDM'lerde de ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Bu durum, her iki monolit matrisine de LA'nın başarılı bir şekilde impregne edildiğini göstermektedir.

LA'nın M5 ve HXL-M5 monolit matrislerine impregnasyonunun elde edilen kompozit FDM'lerin ısı özelliklerine etkisi kompozit FDM'lerin ve LA'nın ısı özelliklerinin DSC ile araştırılması yoluyla saptanmıştır. Ayrıca, hazırlanan kompozit FDM'lere LA'nın impregnasyon oranı Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

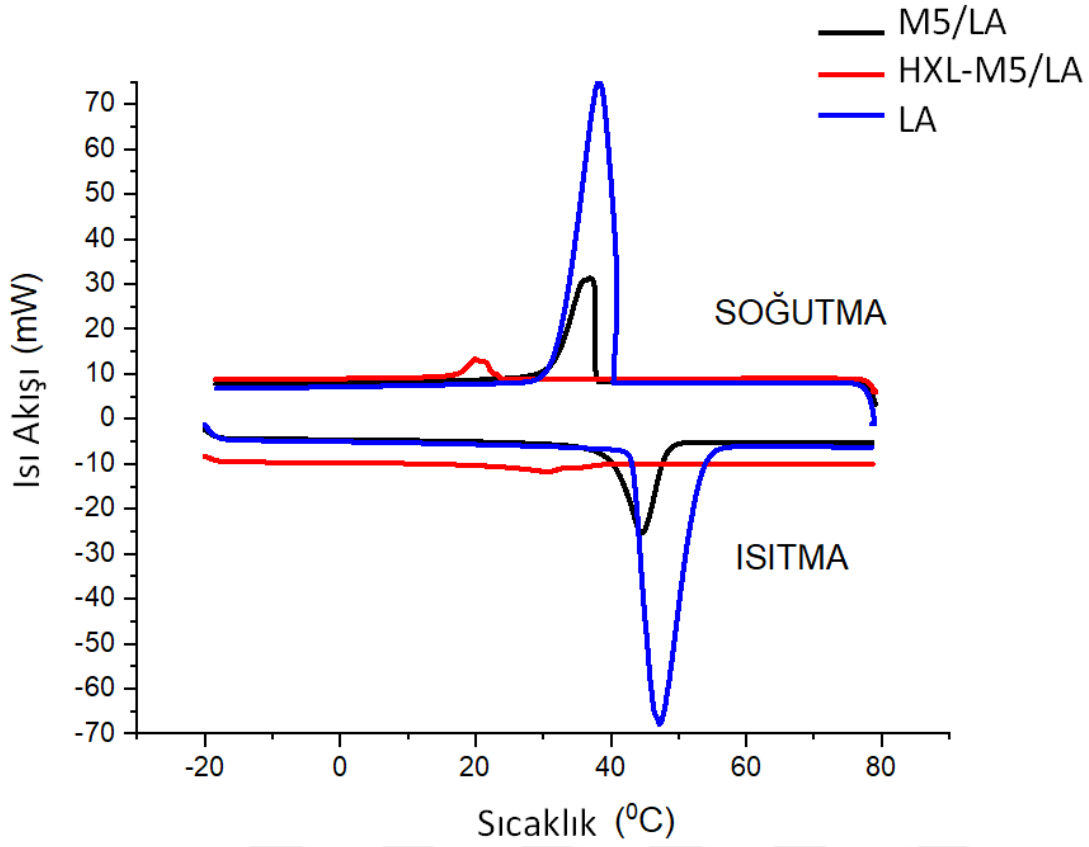
Elde edilen DSC termogramları Şekil 4.11'de sunulmuş ve DSC termogramlarından elde edilen ısı özellikler ise Tablo 4.6'te sunulmuştur. Tablo 4.6'te verilen ısı özellikler incelendiğinde LA'nın monolit matrislerine impregnasyonu ile erime gizli

ısının azaldığı, ancak erime gizli ısısındaki bu azalmanın HXL-M5/LA kompozit FDM’de daha fazla olduğu görülmektedir. Bununla ilişkili olarak M5/LA kompozit FDM’nin impregnasyon oranının (%49,33) da HXL-M5/LA kompozit FDM’ye (%19,01) göre daha yüksek olduğu Tablo 4.6’ten görülebilir.

Bu sonuç, çapraz bağlı ağların çözücü alma kapasitesi ile ilişkili olarak açıklanabilir. Termodinamik olarak kötü çözücüler (su, etanol, metanol, vb.) [138] varlığında, çapraz bağlı polimerlerin şişme kapasitesi azalır. Hiper-çapraz bağlama reaksiyonu poliHIPE’lerde ek çapraz bağlar oluşturduğundan HXL-M5 monolitinin, M5 monolitine kıyalsa çapraz bağ oranı belirgin oranda yüksektir. Kompozit FDM, destekleyici matrislerin etanol ile şişirilmesi ve ardından etanol/LA asit çözeltisi ile muamele edilmesi ile hazırlanmıştır. Etanol, özellikle hiper-çapraz bağlı poliHIPE matrisler için termodinamik açıdan kötü bir çözücü olarak kabul edilebilir. Hiper-çapraz bağlanma reaksiyonu ile artan çapraz bağ yoğunluğu nedeni ile kullanılan HXL-M5 matrisinin gözeneklerine etanol molekülleri yeterince nüfus edememiş ve beklenen seviyede şişme gerçekleşmemiştir. Bu nedenle, LA gözeneklere yeterli düzeyde tutunamamıştır.



Şekil 4.10. (a) LA, (b) M5/LA ve (c) HXL-M5/LA'nın karşılaştırmalı FTIR spektrumları



Şekil 4.11. M5/LA, HXL-M5/LA kompozit FDM'leri ile LA'nın DSC termogramları

Tablo 4.6. M5/LA ve HXL-M5/LA kompozit FDM'leri ve LA'nın DSC eğrilerinden belirlenen ısı özellikleri

Numune	Isıtma		Soğutma		İmpregnasyon Oranı (% ağırlık)
	T _{pik erime} (°C)	ΔH _{erime} (J/g)	T _{pik donma} (°C)	ΔH _{donma} (J/g)	
M5/LA	44,41	91,07	36,73	-90,67	49,33
HXL-M5/LA	30,68	35,10	19,98	-32,20	19,01
LA	46,99	184,61	38,12	-189,80	-

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile vernik tipi ticari bir doymamış poliester reçinesi ile VBC ve/veya DVB çapraz bağlayıcı komonomerlerinden oluşan yağ fazı karışımları kullanılarak w/o türünde HIPE'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile öncelikle poliHIPE monolitlerinin sentezi gerçekleştirilmiş, ardından en uygun gözenek morfolojisini sergileyen monolit, hiper-çapraz bağlı monolit ve makrogözenekli karbon elde etmek üzere matris olarak seçilmiştir. Seçilen matrisin hiper-çapraz bağlanması Fridel-Crafts alkilasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Fridel-Craft alkilasyonu ile makrogözenekli morfoloji korunarak aromatik halkalar arasında köprüler kurulması yolu ile malzemeye ek gözeneklilik kazandırılmıştır.

Çalışmanın devamında hem matris olarak seçilen poliHIPE monolit hem de hiper-çapraz bağlı monolit karbonize edilerek yine makrogözenekli monolit yapısının korunduğu karbon malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen makrogözenekli karbon monolitlerde, hacim büzülmesinin bir sonucu olarak makrokavite çaplarının bir miktar azaldığı saptanmıştır.

Matris olarak seçilen poliHIPE monolitinin (M5), hiper çapraz-bağlı monolitinin (HXL-M5), matris monolitten türetilen karbon monolitinin (CM5) ve hiper-çapraz bağlı monolitten türetilen karbon monolitinin (HXL-CM5) BET spesifik yüzey alanları sırasıyla 4,80 m²/g, 271,85 m²/g, 128,10 m²/g ve 213,85 m²/g olarak bulunmuştur. Buna göre, hem hiper-çapraz bağlama hem de karbonizasyon poliHIPE monolitinin BET spesifik yüzey alanını belirgin olarak iyileştirmiştir. Ancak en geniş yüzey alanına hiper-çapraz balı monolitte (HXL-M5) ulaşılmıştır. Buna ek olarak hiper-çapraz bağlı monolitten türetilen karbonun (HXL-CM5), yapıya kazandırılan ek çapraz bağların karbonizasyon sırasındaki hacim büzülmesini nispeten önlemesinin bir sonucu olarak, matris monolitten türetilen karbona (CM5) kıyasla daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğu da belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen poliHIPE, hiper-çapraz bağlı poliHIPE ve bu malzemelerden türetilen makrogözenekli karbon monolitler kompozit FDM'lerin hazırlanmasında destek malzeme olarak kullanılmıştır. Bu amaçla vakum impregnasyon yöntemi ile parafin-esaslı ve yağ asidi-esaslı iki farklı FDM ile kompozit FDM'ler hazırlanmıştır. Parafin-esaslı FDM olarak 18 karbonlu ticari bir

FDM olan RT-18HC kullanılırken yağ asidi-esaslı FDM olarak LA kullanılmıştır. Bu kapsamda RT-18HC, poliHIPE monolitine (M5), hiper-çapraz bağlı monolite (HXL-M5) ve bundan türetilen karbon monolite (HXL-CM5) impregne edilmiştir. Ancak, elde edilen kompozit FDM'lerin kimyasal yapılarının aydınlatılması ve ısı özelliklerinin incelenmesi sonucunda RT-18HC'nin karbon monolite impregnasyonunun, büyük olasılıkla yapıdaki organik grupların eksikliğinden dolayı, başarısız olduğu saptanmıştır. Ancak, RT-18HC'nin kullanılan polimer matrislere (M5 ve HXL-M5'e) başarı ile impregne edildiği saptanmıştır. Buna rağmen, M5 ve HXL-M5'ten hazırlanan kompozit FDM'lerin (sırasıyla M5/RT-18HC ve HXL-M5/RT-18HC) ısı özellikleri incelendiğinde impregnasyon oranlarının sırasıyla 2,85% ve 4,62% olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, RT-18HC ile polimer matrisler arasındaki uyumun düşük olmasına ve zayıf Van de Waals etkileşimlerine atfedilebilir.

Tez çalışmasının son aşamasında LA'nın polimer-esaslı monolitlere (M5 ve hiper-çapraz bağlı HXL-M5) impregne edilmiştir. Yapılan kimyasal yapı analizi impregnasyonun başarı ile gerçekleştirildiğini gösterirken elde edilen kompozit FDM'lerin (sırasıyla M5/LA ve HXL-M5/LA) ısı özelliklerinin incelenmesi sonucunda impregnasyon oranları sırasıyla %49,33 ve %19,01 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre yağ-asidi esaslı bir FDM olan LA, polimer matris ile daha yüksek bir uyum sergilemiştir. Bununla birlikte, hiper-çapraz bağlı monolit (HXL-M5) çok daha geniş bir yüzey alanına sahip olmasına rağmen hazırlanan kompozit FDM'nin impregnasyon oranının poliHIPE monolitine (M5) kıyasla çok daha düşük olması, hiper-çapraz bağlanma ile artan çapraz bağ yoğunluğunun LA moleküllerinin matris içine nüfus etmesini engellemine bağlı olarak açıklanabilir.

Sonuç olarak; bu tez kapsamında, doymamış poliester reçinesi-esaslı poliHIPE monolitlerinin Fridel-Crafts alkilasyonu yolu ile gerçekleştirilen hiper-çapraz bağlama yaklaşımı ile yüzey alanlarının iyileştirilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen poliHIPE ve hiper-çapraz bağlı poliHIPE'lerin makrogözenekli karbon monolitlerin elde edilemesinde şablon görevi görebileceği de ortaya koyulmuştur. Tüm bunlara ek olarak, elde edilen monolitlerin ısı enerji depolama uygulamalarında kullanılmak üzere kompozit FDM'lerin hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan M5/LA kompozit FDM, 91,07

J/g'lık entalpi değeri ve %49,33'lük impregnasyon oranı ile ısı enerji depolama uygulamaları için umut vaat etmektedir.





KAYNAKLAR

- [1] H. P. Hentze, M. Antonietti, "Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications," *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90 (1), 27–53, 2002.
- [2] W. Lu, D. Yuan, J. Sculley, D. Zhao, R. Krishna, H. Zhou, "Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO₂ adsorption at low pressure," *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (45) 18126–18129, 2011.
- [3] R. L. Albright, "Porous polymers as an anchor for catalysis," *React. Poly. Ion Exchang. Sorb.*, 4 (22), 155-174, 1986.
- [4] F. Vilela, K. Zhang, M. Antonietti, "Conjugated porous polymers for energy applications," *Energy Environ. Sci.*, 5, 7819-7832, 2012.
- [5] Q. Hou, D. W. Grijpma, J. Feijen, "Preparation of interconnected highly porous polymeric structures by a replication and freeze-drying process," *J. Biomed. Mat. Resear. B. App. Biomat.*, 67B (2), 732-740, 2003.
- [6] N. Huo, S. Ye, A. J. Ouderkirk, W. E. Tenhaeff, "Porous polymer films with tunable pore size and morphology by vapor deposition," *ACS Appl. Polym. Mater.*, 4, (10) 7300–7310, 2022.
- [7] J. Liu, X. Xiao, Y. Shi, C. Wan, "Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation," *Applied Surface Science*, 297, 33-39, 2014.
- [8] E. H. Mert, F. Cira, E. Berber, "Preparation of Porous Polyester Composites via Emulsion Templating: Investigation of the Morphological, Mechanical, and Thermal Properties," *Polymer Composites*, 37 (5), 1531-1538, 2014.
- [9] E. H. Mert, H. H. Mert, "Preparation of polyHIPE nanocomposites: Revealing the influence of experimental parameters with the help of experimental design approach," *Polymer Composites*, 42 (2), 724-738, 2021.
- [10] I. Pulko, P. Krajnc, "High Internal Phase Emulsion Templating - A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers," *Macromolecular Rapid Communications*, 33 (20), 1731–1746, 2012.
- [11] H. Zhang ve A. I. Cooper, "Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials," *Soft Matter*, 1, 107–113, 2005.
- [12] H. H. Mert, M. S. Mert, E. H. Mert, "A statistical approach for tailoring the morphological and mechanical properties of polystyrene PolyHIEs: looking through experimental design," *Materials Research Express*, 6, 115306, 2019.
- [13] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, "Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica," *Langmuir*, 16 (6), 2539-2547, 2000.

- [14] D. Stefanec, P. Krajnc, "4-Vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water-in-oil-in-water emulsions," *React. Funct. Polym.*, 65 (1-2), 37-45, 2005.
- [15] J. M. Williams, A. J. Gray, M. H. Wilkerson, "Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions," *Langmuir* 6 (2), 437-44, 1990.
- [16] C. T. Desire, A. Khodabandeh, T. L. Schiller, R. Wilson, R. D. Arrua, S. A. F. Bon, E. F. Hilder, "Preparation of highly interconnected hydrophilic polymers from emulsion templates with improved mechanical properties," *European Polymer Journal*, 102, 56-67, 2018.
- [17] S. Liu, M. Jin, Y. Chen, H. Gao, X. Shi, W. Cheng, L. Ren, Y. Wang, "High internal phase emulsions stabilised by supramolecular cellulose nanocrystals and their application as cell-adhesive macroporous hydrogel monoliths," *J. Mater. Chem. B*, 5 (14), 2671-2678, 2017.
- [18] M. Alikhani, M.R. Moghbeli, "Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies," *Chem. Eng. J.*, 239, 93-104, 2014.
- [19] S. Choudhury, L. Fitzhenry, B. White, D. Connolly, "Polystyrene-co-divinylbenzene polyHIPE monoliths in 1.0 mm column formats for liquid chromatography," *Materials*, 9 (3), 212, 2016.
- [20] A. Barbetta, M. Dentini, E. M. Zannoni, M. E. De Stefano, "Tailoring the porosity and morphology of gelatin-methacrylate polyHIPE scaffolds for tissue engineering applications," *Langmuir*, 21 (26), 12333-12341, 2005.
- [21] W. Yuan, X. Chena, Y. Xua, C. Yana, Y. Liu, W. Lian, Y. Zhou, Z. Li, "Preparation and recyclable catalysis performance of functional macroporous polyHIPE immobilized with gold nanoparticles on its surface," *RSC Adv.*, 8, 5912-5919, 2018.
- [22] H. H. Mert, "PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage," *Int J Energy Res.*, 44 (8), 6583-6594, 2020.
- [23] W. Hu, F. Xie, Y. Li, Z. Wu, K. Tian, M. Wang, L. Pan, L. Li, "Hierarchically porous carbon derived from polyHIPE for supercapacitor and deionization applications," *Langmuir*, 33 (46), 13364-13375, 2017.
- [24] S. I. Tsyganova, I. V. Korol'kova, N. V. Chesnokov, B. N. Kuznetsov, "Formation of the Porous Structure of Carbon Materials during Carbonization of Microcrystalline Cellulose Modified by Phosphoric Acid and Potassium Hydroxide," *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 37, 809-813, 2011.
- [25] K. Zhang, M. Liu, T. Zhang, X. Min, Z. Wang, L. Chaiab, Y. Shi, "High-performance supercapacitor energy storage using a carbon material derived from lignin by bacterial activation before carbonization," *J. Mater. Chem. A*, 7, 26838-26848, 2019.

- [26] H. H. Mert, E. H. Mert, M. S. Mert, “N-hekzadekan/montmorillonit kompozit faz değıştiren maddelerin hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesi,” *Journal of Engineering Sciences and Design*, 229-239, 2020.
- [27] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2), 318–345, 2009.
- [28] I. Dinçer, M.A. Rosen, “Energy Storage Systems,” *Thermal Energy Storage: Systems And Applications*, 3rd ed., Ontario, 2010, pp. 83–190.
- [29] P. K. S. Rathore, S. K. Shukla, “Enhanced thermophysical properties of organic PCM through shape stabilization for thermal energy storage in buildings: A state of the art review,” *Energy & Buildings*, 236, 110799, 2021.
- [30] V. Podara, I. A. Kartsonakis, C. A. Charitidis, “Towards phase change materials for thermal energy storage: classification, improvements and applications in the building sector,” *Appl. Sci.* 11 (4), 1490, 2021.
- [31] H. Inaba, “New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids,” *Int J Therm Sci*, 39 (9-11), 991–1003, 2000.
- [32] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, et al., “State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), 31-55, 2010.
- [33] H. H. Mert, A. Eslek, E. H. Mert, M. S. Mert, “Preparation and characterization of shape-stable bio-based composite phase change materials for thermal energy storage: coconut oil / activated carbon from cherry stones doped composites,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44 (2), 5381-5397, 2022.
- [34] R. Sharma, P. Ganesan, V. Tyagi, H. Metselaar, S. Sandaran, “Developments in organic solid– liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage,” *Energy Conversion and Management*, 95, 193-228, 2015.
- [35] H. B. Ghadim, K. Shahbaz, R. Al-Shannaq, M. M. Farid, “Binary mixtures of fatty alcohols and fatty acid esters as novel solid-liquid phase change materials,” *Int. J. Energy Res.*, 43 (14), 8536-8547, 2019.
- [36] A. Abhat, “Low temperature latent heat thermal energy storage materials,” *Solar Energy*, 30 (4), 313-332, 1983.
- [37] Wang, L. Feng, W. Li, J. Zheng, W. Tian, X. Li, “Shape-stabilized phase change materials based on polyethylene glycol/porous carbon composite: the influence of the pore structure of the carbon materials,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 105, 21–26, 2012.
- [38] A. Karaipekli, “Yağ asidi ötektik karışımları/yapı malzemeleri kompozitlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve ısı enerjisi depolama performanslarının

- belirlenmesi,” Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2010, 266290.
- [39] H. Ağustos, “Faz değiştiren malzeme ile ısı depolamanın sayısal modellenmesi,” Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2020, 689551.
- [40] B. He, V. Martin, M. Rydstrand, F. Setterwall “Designing Paraffin Waxes Phase Change Material (PCM) Cool Storage System for Peak Shaving in District Cooling Systems,” *1st International Energy Conversion Engineering Conference*, Portsmouth – Virginia, 2003.
- [41] H. Mehling, L. F. Cabeza, S. Hippeli, S. Hiebler, “PCM-Module to improve hot water heat stores with stratification,” *Renewable Energy*, 28 (5), 699- 711, 2003.
- [42] H. Nazir, M. Batool, F. J. B. Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, A. M. Kannan, “Recent developments in phase change materials for energy storage applications,” *A review International Journal of Heat and Mass Transfer*, 129, 491–523, 2019.
- [43] A. Stamatiou, M. Obermeyer, L. J. Fischer, P. Schuetz, J. Worlitschek, “Investigation of unbranched, saturated, carboxylic esters as phase change materials,” *Renew Energy*, 108, 401-409, 2017.
- [44] M. Teggari, M. Arıcı, M. S. Mert, S. S. M. Ajarostaghi, H. Niyas, E. Tunçbilek, K. A. R. Ismail, Z. Younsi, A. T. Benhouia, E. H. Mezaache, “A comprehensive review of micro/nano enhanced phase change materials,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 3989–4016, 2022.
- [45] P. B. Salunkhe, P.S. Shembekar, “A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (8), 5603–5616, 2012.
- [46] G. Fang, H. Li, F. Yang, X. Liu, S. Wu, “Preparation and characterization of nanoencapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage,” *Chem. Eng. J.*, 153 (1–3), 217–221, 2009.
- [47] R. Zeinelabdein, S. Omer, G. Gan, “Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82 p. 3, 2843–2868, 2018.
- [48] H. P. Garg, S.C. Mullick, A.K. Bhargava, *Solar thermal energy storage*, 1st ed., D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1985.
- [49] M. K. Rathod, “Thermal stability of phase change material,” *Phase change materials and their applications*, Chap. 3, 2018.
- [50] V. P. Katekar, S. S. Deshmukh, “A review of the use of phase change materials on performance of solar stills,” *Journal of Energy Storage*, 30, 101398, 2020.

- [51] H. Badenhorst, "A review of the application of carbon materials in solar thermal energy storage," *Sol. Energy*, 192, 35-68, 2019.
- [52] J. Lu, T. Zhang, Z. Xu, X. Yin, Y. Zhao, "PolyHIPE composites for latent heat storage: flexibility and enhanced light to heat conversion," *ACS Appl. Polym. Mater.*, 4, (11) 8083–8091, 2022.
- [53] A. Safari, R. Saidur, F.A. Sulaiman, Y. Xu, J. Dong, "A review on supercooling of phase change materials in thermal energy storage systems," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 70, 905–919, 2017.
- [54] S. A. Angayarkanni, J. Philip, "Review on thermal properties of nanofluids: recent developments," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 225, 146–176, 2015.
- [55] S. Srinivasan, M. S. Diallo, S. K. Saha, O. A. Abass, A. Sharma, G. Balasubramanian, "Effect of temperature and graphite particle fillers on thermal conductivity and viscosity of phase change material n-eicosane," *Int J Heat Mass Transf*, 114, 318–323, 2017.
- [56] S. Wu, T. Yan, Z. Kuai, W. Pan, "Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: a review," *Energy Storage Mater*, 25, 251–295, 2020.
- [57] Y. Zhang, G. Zhou, K. Lin, Q. Zhang, H. Di, "Application of latent heat thermal energy storage in buildings: state-of-the-art and Outlook," *Build Environ*, 42 (6), 2197–2209, 2007.
- [58] M. Gumus, "Reducing coldstart emission from internal combustion engines by means of thermal energy storage system," *Appl Therm Engng*, 29 (4), 652-660, 2009.
- [59] S. L. Tariq, H. M. Ali, M. A. Akram, Muhamma, M. Janjua, M. Ahmadlouydarab, "Nanoparticles enhanced phase change materials (NePCMs)-A recent review," *Applied Thermal Engineering*, 176, 115305, 2020.
- [60] D.N. Nkwetta, F. Haghighat, "Thermal energy storage with phase change material-A state-of-the art review," *Sustain. Cities Soc.*, 10, 87–100, 2014.
- [61] J. P. Cunha, P. Eames, "Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – a review," *Appl. Energy. Elsevier Ltd.*, 177, 227–238, 2016.
- [62] S. S. Magendran, F. S. A. Khan, N.M. Mubarak, M. Vaka, R. Walvekar, M. Khalid, E. C. Abdullah, S. Nizamuddin, R. R. Karri, "Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: a review," *Nano Struct Nano Obj.*, 20, 100399, 2019.
- [63] Y. Lin, G. Alva, G. Fang, "Review on thermal performances and applications of thermal energy storage systems with inorganic phase change materials," *Energy*, 165, 685–708, 2018.

- [64] N.R. Jankowski, F.P. McCluskey, "A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering," *Appl. Energy*, 113, 1525–1561, 2014.
- [65] T. Khadiran, M. Z. Hussein, Z. Zainal, R. Rusli, "Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 57, 916–928, 2016.
- [66] N. Zhu, S. Li, P. Hu, S. Wei, R. Deng, F. A. Lei, "Review on applications of shape-stabilized phase change materials embedded in building enclosure in recent ten years," *Sustain. Cities Soc.*, 43, 251–264, 2018.
- [67] H. Ke, "Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy," *Appl. Therm. Eng.*, 113, 1319–1331, 2017.
- [68] S. A. Mohamed, F. A. Al-Sulaiman, N. I. Ibrahim, M. H. Zahir, A. Al-Ahmed, R. Saidur, B. S. Yılbaş, A. Sahin, "A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1072-1089, 2017.
- [69] S. R. L. da Cunha, J. L. B. de Aguiar, "Phase change materials and energy efficiency of buildings: A review of knowledge," *J. Energy Storage*, 27, 101083, 2020.
- [70] P. Verma, Varun, S. K. Singal, "Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (4), 999-1031, 2008.
- [71] Guruprasad, L. Yaxue, F. Guiyin, "An overview of thermal energy storage systems," *Energy Rev. Elsevier Ltd.*, 144 341-378, 2018.
- [72] B. He, F. Setterwall, "Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation," *Energy Convers Manag.*, 43 (13), 1709-1723, 2002.
- [73] A. N. Keshteli, M. Sheikholeslami, "Nanoparticle enhanced PCM applications for intensification of thermal performance in building: A review," *J. Mol. Liq.*, 274, 516–533, 2019.
- [74] G. Fang, F. Tang, L. Cao, "Preparation, thermal properties and applications of shape-stabilized thermal energy storage materials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 237-259, 2014.
- [75] C. C. Ramírez, F. Jaramillo, M. Gómez, "Systematic review of encapsulation and shape-stabilization of phase change materials," *Journal of Energy Storage*, 30, 101495, 2020.
- [76] M. M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, "Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review," *Applied Energy*, 235, 846-873, 2019.

- [77] P. Singh, R.K. Sharma, M. Khalid, R. Goyal, A. Sari, V.V. Tyagi, "Evaluation of carbon based-supporting materials for developing form-stable organic phase change materials for thermal energy storage: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 246, 111896, 2022.
- [78] H. H. Mert, E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, S. Sen, "Adsorptive PolyHIPE composites based on biosorbent immobilized nanoclay: effects of immobilization techniques," *Polym Eng Sci*, 58 (8), 1225-1455, 2018.
- [79] H. H. Mert, S. Sen, "Synthesis and characterization of polyHIPE composites containing halloysite nanotubes," *E-Polymers*, 16 (6), 419-428, 2016.
- [80] G. Kyriakopoulos, D. Doulia, E. Anagnostopoulos, Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Science*, 60 (4), 1177-1186, 2005.
- [81] Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, L. Wang, F. S. Xiao, "Task-Specific Design of Porous Polymer Heterogeneous Catalysts beyond Homogeneous Counterparts," *ACS Catal.*, 5, (8) 4556–4567, 2015.
- [82] P. Puthiaraj, Y. R. Lee, S. Zhang, W. S. Ahn, "Triazine-based covalent organic polymers: design, synthesis and applications in heterogeneous catalysis," *J. Mater. Chem. A*, 4, 16288- 16311, 2016.
- [83] Y. Zhang, S. N. Riduan, "Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis," *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2083-2094, 2012.
- [84] S. B. Alahakoon, C. M. Thompson, G. Occhialini, R. A. Smaldone, "Design Principles for Covalent Organic Frameworks in Energy Storage Applications," *Chem. Sus. Chem.*, 10 (10), 2116-2129, 2017.
- [85] X. Zhan, Z. Chen, Q. Zhang, "Recent progress in two-dimensional COFs for energy-related applications," *J. Mater. Chem. A*, 5 (28), 14463-14479, 2017.
- [86] A. K. Mandal, J. Mahmood, J. Baek, "Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Optoelectronics and Energy Storage," *Chem. Nano Mat.*, 3 (6), 373-391, 2017.
- [87] S. D. Kimmins, N. R. Cameron, "Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances," *Adv. Funct. Mater*, 21 (2), 211–225, 2011.
- [88] M. S. Silverstein, "PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers", *Prog. Polym. Sci.*, 39 (1), 199-234, 2014.
- [89] Q. Liu, Z. Tang, B. Ou, L. Liu, Z. Zhou, S. Shen, Y. Duan, "Design, preparation, and application of ordered porous polymer materials," *Materials Chemistry and Physics*, 144, 213-225, 2014.
- [90] M. S. Silverstein, "Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations," *Polymer*, 126, 261–282, 2017.

- [91] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, "High internal phase emulsions (HIPEs) - Structure, properties and use in polymer preparation," *Advances in Polymer Science*, Springer, 1996, 126, pp. 163–214.
- [92] K. J. Lissant, *Emulsions and Emulsion Technology*, 120 (2), New York, August 1975.
- [93] T. F. Tadros, *Emulsions*, De Gruyter, Berkshire, U. K., 2016.
- [94] N. R. Cameron, "High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers," *Polymer*, 46 (5), 1439–1449, 2005.
- [95] C. Liu, Z. Zheng, Y. Shi, Y. Zhang, Y. Liu, "Development of low-oil emulsion gel by solidifying oil droplets: Roles of internal beeswax concentration," *Food Chemistry*, 345, 128811, 2021.
- [96] A. Koler, I. Pulko P. Krajnc, "Post Polymerisation Hypercrosslinking with Emulsion Templating for Hierarchical and Multi-Level Porous Polymers," *Acta Chim. Slov.*, 67, 349–360, 2020.
- [97] H. Gao, L. Ma, C. Cheng, J. Liu, R. Liang, L. Zou, W. Liu, D. J. McClements, "Review of recent advances in the preparation, properties, and applications of high internal phase emulsions," *Trends in Food Science & Technology*, 112, 36–49, 2021.
- [98] R. E. Ford, C. G. L. Furmidge, "Studies at Phase Interfaces: II. The Stabilization of Water-in-Oil Emulsions Using Oil-Soluble Emulsifiers," *J. Coll. Interf. Sci.*, 22 (4), 331–341, 1966.
- [99] H. Kunieda, C. Solans, N. Schida, J. L. Parra, "The Formation of Gel-emulsions in a Water/Nonionic Surfactant/Oil System," *Coll. Surf.*, 24 (2-3), 225–237, 1987.
- [100] H. Kunieda, D. F. Evans, C. Solans, M. Yoshida, "The Structure of Gel-emulsions in A Water/ Nonionic Surfactant/Oil System," *Coll. Surf.*, 47, 35–43, 1990.
- [101] R. Pons, J. C. Ravey, S. Sauvage, M. J. Stébé, P. Erra, C. Solans, "Structural studies on gel emulsions," *Coll. Surf. Physchem. Eng. Asp.*, 76, 171–177, 1993.
- [102] E.H. Mert, "Poliester esaslı, çapraz bağlı, gözenekli yapı içeren poliHIPE malzemelerin sentezi, modifikasyonu ve karakterizasyonu," Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [103] L. Dai, S. F. Yang, Y. Wei, C. X. Sun, D. J. McClements, L. K. Mao, et al., "Development of stable high internal phase emulsions by pickering stabilization: Utilization of zein-propylene glycol alginate-rhamnolipid complex particles as colloidal emulsifiers," *Food Chemistry*, 275, 246–254, 2019.

- [104] Z. Liu, S. Geng, Z. Jiang, B. Liu, "Fabrication and characterization of foodgrade Pickering high internal emulsions stabilized with β -cyclodextrin," *LWT*, 134, 110134, 2020.
- [105] C. Yan, D. J. McClements, L. Zou, W. Liu, "A stable high internal phase emulsion fabricated with OSA-modified starch: An improvement in beta-carotene stability and bioaccessibility," *Food & Function*, 10 (9), 5446–5460, 2019.
- [106] W. Liu, H. Gao, D. J. McClements, L. Zhou, J. Wu, L. Zou, "Stability, rheology, and β -carotene bioaccessibility of high internal phase emulsion gels," *Food Hydrocolloids*, 88, 210–217, 2019.
- [107] L. Ma, L. Zou, D. J. McClements, W. Liu, "One-step preparation of high internal phase emulsions using natural edible Pickering stabilizers: Gliadin nanoparticles/gum Arabic," *Food Hydrocolloids*, 100, 105381, 2020.
- [108] S. U. Pickering, M. A., F. R. S., "CXCVI.—Emulsions," *J. Chem. Soc., Trans.*, 91, 2001-2021, 1907.
- [109] P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, "The theory of emulsification," *Journal of the American Chemical Society*, 45 (12), 2780-2788, 1923.
- [110] T. N. Hunter, et al., "The role of particles in stabilising foams and emulsions," *Advances in Colloid and Interface Science*, 137 (2), 57-81, 2008.
- [111] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, "Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica," *Langmuir*, 16 (6), 2539-2547, 2000.
- [112] I. Gurevitch, M. S. Silverstein, "Polymerized pickering HIPEs: Effects of synthesis parameters on porous structure," *Polymer Chemistry*, 48 (7), 1516-1525, 2010.
- [113] D. G. Kim, H. N. Lee, H. Yoon, D. G. Oh, K. H. Kim, "Stabilization of high internal phase Pickering emulsions with millimeter-scale droplets using silica particles," *Soft Matter*, 19, 3841-3848, 2023.
- [114] X. Jiang, G. Ruan, H. Deng, Z. Gan, W. Zhang, F. Du, Z. Chen, "Synthesis Of Amphiphilic And Porous Copolymers Through Polymerization Of High Internal Phase Carboxylic Carbon Nanotubes Emulsions And Application As Adsorbents For Triazine Herbicides Analysis," *Chemical Engineering Journal*, 415, 129005, 2021.
- [115] S. Kovacic, G. Ferk, M. Drofenik, P. Krajnc, "Nanocomposite polyHIPEs with magnetic nanoparticles: Preparation and heating effect, Reactive & Functional Polymers," *Reactive & Functional Polymers*, 72 (12), 955–961, 2012.
- [116] D. Barby ve Z. Haq, Eur. Patent 0060138, 1982.

- [117] A. S. Hayward, N. Sano, S. A. Przyborski, N. R. Cameron, "Acrylic-Acid-Functionalized PolyHIPE Scaffolds for Use in 3D Cell Culture," *Macromolecular Rapid Communications*, 34 (23-24), 1844-1849, 2013.
- [118] S. Mezhouda, M. Paljevac, A. Koler, B. L. Droumaguet, D. Grande, P. Krajnc, "Novel hypercrosslinking approach toward high surface area functional 2-hydroxyethyl methacrylate-based polyHIPEs," *React. Func. Polym.*, 132, 51–59 2018.
- [119] B. Beiler, Á. Vincze, F. Svec, Á. Sáfrány, "Poly(2-hydroxyethyl acrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate) monoliths synthesized by radiation polymerization in a mold," *Polymer*, 48 (11), 3033–3040, 2007.
- [120] H. H. Mert, E. H. Mert, "Emulsion Templated Hierarchical Macroporous Polymers" in *Advanced Functional Porous Materials*, A. Uthaman, S. Thomas, T. Li, H. Maria, Eds. Switzerland, Springer Cham, 2022, pp. 43-86.
- [121] T. Zhang, R. A. Sanguramath, S. Israel, M. S. Silverstein, "Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond," *Macromolecules*, 52 (15), 5445–5479, 2019.
- [122] Y. Zhao, Z. Zhao, J. Zhang, M. Wei, X. Jiang, L. Hou, "Gemini surfactant mediated HIPE template for the preparation of highly porous monolithic chitosan-g-polyacrylamide with promising adsorption performances," *European Polymer Journal*, 112, 809-816, 2019.
- [123] N. R. Cameron, P. Krajnc, M. S. Silverstein, "Colloidal templating," *Porous Polymers*, M. S. Silverstein, N. R. Cameron, M. A. Hillmyer, Wiley, New Jersey, 2011, 119–172.
- [124] A. Guyot, P. Hodge, D. C. Sherrington, H. Widdecke, "Recent studies aimed at the development of polymer-supported reactants with improved accessibility and capacity," *Reactive Polymers*, 16 (3), 233-259, 1992.
- [125] A. Barbetta, N. R. Cameron, "Morphology and surface area of emulsion-derived (polyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: three-component surfactant system," *Macromolecules*, 37 (9), 3202–3213, 2004.
- [126] V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, "Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials," *React. Funct. Polym.*, 53 (2-3), 193–203, 2002.
- [127] V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, "Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene—the first representative of a new class of polymer networks," *React. Polym.*, 13 (1-2), 27–42, 1990.
- [128] I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N.R. Cameron, "Ultra-high surface area functional porous polymers by emulsion templating and hypercrosslinking: efficient nucleophilic catalyst supports," *Chem. Eur. J.*, 16 (8), 2350–2354, 2010.

- [129] M. G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, N. Klein, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, B. Schmitz, M. Hirscher, S. Kaskel, "High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system," *Soft Matter*, 5, 1055–1059, 2009.
- [130] I. A.W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, "Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.*, 154 (1-3), 337-346, 2008.
- [131] Tan B, Huang Z, Yin Z, Min X, Y L, Fang M. "Preparation and thermal properties of shape-stabilized composite phase change materials based on polyethylene glycol and porous carbon prepared from potato," *RSC Adv.*, 6, 15821-15830, 2016.
- [132] H. Jin, J. Li, Y. Yuan, J. Wang, J. Lu, S. Wang, "Recent progress in biomass derived electrode materials for high volumetric performance supercapacitors," *Adv. Energy Mater.*, 8 (23), 1801007, 2018.
- [133] X. Wang, Y. Feng, H. Wang, Y. Qu, Y. Yu, N. Ren, et al., "Bioaugmentation for electricity generation from corn stover biomass using microbial fuel cells," *Environ. Sci. Technol.*, 43 (15), 6088–6093, 2009.
- [134] Y. Yao, F. Wu, "Naturally derived nanostructured materials from biomass for rechargeable lithium/sodium batteries," *Nano Energy.*, 17, 91–103, 2015.
- [135] N. R. Cameron, A. Barbetta, "The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly (divinylbenzene) PolyHIPE foams," *J. Mater. Chem.*, 10 (11), 2466–2471, 2000.
- [136] H. H. Mert, M. R. Moghbeli, S. Sajad, E. H. Mert, "Functionalized cellulose nanocrystals (fCNCs) reinforced PolyHIPEs: Tailoring morphological, mechanical and thermal properties," *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104572, 2020.
- [137] F. Li, Y. Cao, X. Hong, B. Chen, M. Xu, "A facile synthesis of hyper-cross-linked polystyrene resins for phenol removal," *Reactive and Functional Polymers*, 167, 105018, 2021.
- [138] Q. Q. Liu, L. Wang, A. G. Xiao, H. J. Yu, Q. H Tan, "A hyper-cross-linked polystyrene with nano-pore structure," *European Polymer Journal*, 44 (8) 2516-2522, 2008.



ÖZGEÇMİŞ

İlk okul öğrenimini İsviçre’de, orta okul ve Lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2014 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden 2019 yılında mezun oldu. 2020 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisansa başladı ve bunun yanında 2021 yılından beri Validasyon Danışmanı olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Uluslararası Hakemli Konferanslarda Sunulan Sözlü Bildiriler

Sena Nur YAVUZ, Emine Hilal MERT, Mehmet Selçuk MERT, Hatice Hande MERT, Ömer Faruk DİLMAÇ, “Preparation of open-cellular carbons from polyester-based foams,” *5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2022)*, 23.11.2022-25.11.2022.