



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

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

TERPEN-ESASLI JELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA ÇİMEN

DANIŞMAN: PROF. DR. EMİNE HİLAL MERT

**YALOVA
ŞUBAT 2025**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

TERPEN-ESASLI JELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA ÇİMEN

218115015

DANIŞMAN: PROF. DR. EMİNE HİLAL MERT

YALOVA
ŞUBAT 2025

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Terpen-Esaslı Jellerin Sentezi Ve Karakterizasyonu” başlıklı 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.

Kübra ÇİMEN



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, başta akademik olmak üzere desteğine ihtiyacım olduğu her anda bana destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Prof. Dr. Emine Hilal MERT'e, çalışmalarımın birçok aşamasında sabırla yol gösteren ve daima destek olan sayın hocam Doç. Dr. Burcu KEKEVİ'ye ve desteğini hiç esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Fatma Nur PARIN'a emeklerinden ötürü teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olmasının yanı sıra çok iyi bir ekip arkadaşı olduğu için Meltem SÖZBİR'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her anımda yanımda oldukları, benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri ve bana daima inandıkları için canım aileme, verdiğim kararlara saygı duyan, maddi ve manevi her anlamda destek veren, seçtiğim yolda benimle birlikte yürüyen, can dostum, sevgili eşim Samet ÇİMEN'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (BAP Proje No: 221N006) teşekkür ederim.

Yüksek lisansım sırasında 222Z192 nolu 1001 projesi kapsamında bana lisansüstü burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Şubat – 2025

Kübra ÇİMEN



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Terpenler.....	5
2.1.1. Terpenlerin Kimyasal Yapısı ve Sınıflandırılması	5
2.1.2. Terpen-Esashlı Polimerlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	7
2.2. Jeller	8
2.2.1. Polimer Jellerin Kimyasal Yapısı ve Sınıflandırılması.....	9
2.2.2. Polimer Jellerin Şişme Davranışları	10
2.3. Emülsiyonlar.....	12
2.3.1. Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (HIPEs)	17
2.3.2. HIPE'lerin Yapısı ve Kararlılığı	17
2.3.3. HIPE'lerin Polimerleştirilmesi	19
2.3.4. PoliHIPE'lerin Morfolojisi	20
2.3.5. PoliHIPE'lerin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	21
2.3.6. Terpen-Esashlı PoliHIPE'ler ile İlgili Literatür Çalışmaları	22
3. MATERYAL VE METOD	25
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.2. Terpen-Esashlı PoliHIPE Jellerin Hazırlanması.....	25
3.3. Karakterizasyon	27
3.3.1. Yapısal Özellikler	27
3.3.2. Morfolojik Özellikler	27
3.3.3. Isıl Kararlılık.....	28
3.3.4. Mekanik Özellikler	28
3.3.5. PoliHIPE Jellerin Şişme Davranışı	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31



5. SONUÇ VE ÖNERİ.....	49
6. KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ	59





SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

M_c	: Çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığı
ν	: Çapraz Bağlanma yoğunluğu
ΔG	: Gibbs serbest enerjisindeki değişim
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık
χ	: Flory-Huggins çözünürlük parametresi
ν	: Hacim fraksiyonu
V	: Molar hacim
f	: Polimerin yapısında bulunan fonksiyonel grup sayısı
δ_s	: Çözücünün Hildebrand çözünürlük parametresi
δ_p	: Polimerin Hildebrand çözünürlük parametresi
w_{max}	: Şişmiş polimerin ağırlığı
w_o	: Kuru polimerin ağırlığı
r	: Damlacık yarıçapı
$c(r)$	: Yağın sulu fazdaki çözünürlüğü
$c(\infty)$	: Sistemin sadece düzlemsel arayüzdeki çözünürlüğü
γ	: İki faz arasındaki yüzeyler arası gerilim
V_m	: Yağın molar hacmi

KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BPO	: Benzoyl Peroksit
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (Differential Thermogravimetric Analysis)
DUDMA	: Diüretan Dimetakrilat
DVB	: Divinil Benzen
EGDMA	: Etilen Glikol Dimetakrilat
FDM(PCM)	: Faz Değiştiren Malzeme (Phase Change Material)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HEMA	: 2-Hidroksietil Metakrilat
HIPE	: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)
HLB	: Hidrofil Lipofil Dengesi (Hydropilic Lipophilic Balance)
PGDx	: Geraniol-esaslı PoliHIPE
PLEx	: Linalool-esaslı PoliHIPE
PoliHIPE	: Poli(Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) (Poly(High Internal Phase Emulsion))
O/W	: Su-içinde-yağ (oil-in-water)
Pluronic®L121	: Poli(etilen glikol)-blok-poli (propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
Span®80	: Sorbitan Monooleat
St	: Stiren
TGA	: Termogravimetrik Analiz (Thermal Gravimetric Analysis)
W/O	: Yağ-içinde-su (water-in-oil)

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. HLB değerine göre emülgatörlerin sınıflandırılması	18
Tablo 3.1. Linalool-esaslı poliHIPE jel (PLEx) hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşimi	26
Tablo 3.2. Geraniol-esaslı poliHIPE jel (PGDx) hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşimi	27
Tablo 4.1. PLEx ve PGDx jellerinin ortalama kavite çapı boyutları ve BET spesifik yüzey alanı değerleri	40
Tablo 4.2. PLEx ve PGDx jellerinin ısı özellikleri	44
Tablo 4.3. PLEx ve PGDx jellerinin çapraz-bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığı (Mc), çapraz-bağ yoğunluğu (ν) ve maksimum şişme kapasitesi (%şişme) değerleri	46
Tablo 4.4. PLEx ve PGDx jellerinin basma modülü ve basma dayanımı	48



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İzopren birimlerinin baş-baş, baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk konformasyonu	5
Şekil 2.2. Bazı en bilinen terpen yapıları	6
Şekil 2.3. Linalool ve geraniolün kimyasal yapısı	7
Şekil 2.4. (a) Fiziksel çapraz bağlanan hidrojel ağ yapısı, (b) kimyasal çapraz bağlanan hidrojel ağ yapısı	10
Şekil 2.5. Çapraz bağlı bir polimerin şişmesi	12
Şekil 2.6. Emülsiyonlarda iç faz ve dış faz (sürekli faz) gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Emülsiyon türlerinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8. Koagülasyon oluşumu	15
Şekil 2.9. Flokülasyon oluşumu	15
Şekil 2.10. Ostwald damlacık büyümesi oluşumu	16
Şekil 2.11. Basit bir emülsiyonda dış faz, iç faz ve emülgatör gösterimi	18
Şekil 2.12. HIPE'lerden poliHIPE oluşumu.....	19
Şekil 2.13. Bir PoliHIPE polimerinin SEM görüntüsü; gözenek (kavite) ve gözenek geçidi (kavite geçidi)	21
Şekil 3.1. (a) Linalool, (b) geraniol, (c) HEMA, (d) EGDMA ve (e) DUDMA yapıları.....	25
Şekil 4.1. (a) HEMA, EGDMA, Linalool, (b) PLE1, PLE2, PLE3, PLE4 ve PLE5 jellerinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumları	32
Şekil 4.2. (a) HEMA, Geraniol, DUDMA, (b) PGD1, PGD2, PGD3 ve PGD4 jellerinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 4.3. Poli(linalool-ko-EGDMA) ve poli(linalool-ko-HEMA-ko-EGDMA) esaslı poliHIPE jelleri için önerilen kopolimer yapıları.....	34
Şekil 4.4. Poli(geraniol-ko-DUDMA) ve poli(geraniol-ko-HEMA-ko-DUDMA) esaslı poliHIPE jelleri için önerilen kopolimer yapıları.....	34
Şekil 4.5. PLEx jellerinin SEM görüntüsü, (a) PLE1, (b) PLE2, (c) PLE3, (d) PLE4 ve (e) PLE5	36
Şekil 4.6. PGDx jellerinin SEM görüntüsü [(A) x100 ve (B) x1000 büyütme]: (a) PGD1, (b) PGD2, (c) PGD3 ve (d) PGD4	37
Şekil 4.7. PLEx jellerinin kavite paylaşım grafiği	39
Şekil 4.8. PGDx jellerinin kavite paylaşım grafiği, (a) PGD1, (b) PGD2, (c)PGD3 ve (d) PGD4.....	40
Şekil 4.9. PLEx jellerinin TGA grafiği	41
Şekil 4.10. PLEx jellerinin DTG grafiği	42
Şekil 4.11. PGDx jellerinin TGA grafiği	42
Şekil 4.12. PGDx jellerinin DTG grafiği	43
Şekil 4.13. PLEx jellerin şişme grafiği	45



Şekil 4.14. PGDx jellerin şişme grafiği.....	45
Şekil 4.15. PLEEx jellerinin gerilim/gerinim grafiği	47
Şekil 4.16. PGDx jellerinin gerilim/gerinim grafiği	47





TERPEN-ESASLI JELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde polimer endüstrisinin karşı karşıya olduğu en temel sorunlardan ikisi fosil yakıtlardan elde edilen kaynakların tükenmesi ve çevreye verdikleri zarardır. Bu sorunu göz önünde bulundurarak polimer kaynaklarını çeşitlendirme ihtiyacı doğmuş ve bu sebeple hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda doğal polimerlerin kullanımı artmıştır.

Son on yılda, yenilenebilir polimerlerin üretimi için terpen kullanımı geniş bir araştırma alanı oluşturmıştır. Terpen esaslı polimerlerin tasarımı ve sentezi, terpen moleküllerinin yapısından faydalanarak çeşitli kimyasal stratejilerin ve polimerizasyon tekniklerinin uygulanmasını içerir. Terpenler birçok bitkinin uçucu yağlarının önemli bir bileşenidir. Bu biyo-bazlı organik bileşiklerin bitkilerin esansiyel yağlarından basit bir şekilde türetilmesi, terpenleri koku, kozmetik, gıda, ilaç ve inhalasyon ürünlerinde yaygın olarak tercih edilen sürdürülebilir malzemelerden biri haline getirmiştir.

Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPEs) iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74'ünü oluşturan konsantre emülsiyon sistemleridir. Yüksek iç fazlı emülsiyonlar genel olarak sürekli faz ve iç faz olmak üzere iki fazdan oluşur. Emülsiyon sürekli fazının veya her iki fazın polimerleştirilmesi, ardından iç fazın uzaklaştırılması ile poliHIPE'ler elde edilir.

Jeller, su içerisinde çözünmeyen homopolimer veya kopolimerlerden oluşan yapılar olarak tanımlanabilen, çapraz bağlı polimerik yapılardır. Bu yapılar suda çözünmez, ancak büyük miktarlarda suyu yapısına çekebilir ve şişebilirler. Ayrıca çevresel faktörlerin etkisi altında özellikleri değişen malzemelerdir. Bu faktörler arasında sıcaklık, pH, iyonik şiddet, elektrik ve manyetik alan gibi etkenler yer alır. Bu çevresel faktörlerde meydana gelen değişikliklere karşı jeller, geri dönüşümlü hacimsel genleşme ile tepki verirler.

Bu çalışmada, bir terpen türevi olan linalool ve geraniol ile gözenekli polimer jeller hazırlandı. Bu bağlamda, linaloolün yüksek iç faz emülsiyonlarındaki çapraz bağlanması etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılarak gerçekleştirilirken, geraniolün yüksek iç faz emülsiyonlarındaki çapraz bağlanması diüretan dimetilakrilat (DUDMA) ve HEMA kullanılarak gerçekleştirildi. Böylece gözenekli yapıya sahip poliHIPE jelleri elde edildi. Elde edilen poliHIPE jellerinin gözenek morfolojisi, termal kararlılığı, mekanik mukavemeti ve fizikokimyasal özellikleri kapsamlı bir şekilde incelendi.

Anahtar Kelimeler: Linalool, Geraniol, Terpen, PoliHIPE, Jel



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TERPENE-BASED GELS

ABSTRACT

Nowadays, the two most fundamental problems facing the polymer industry are the depletion of resources obtained from fossil fuels and the damage they cause to the environment. Considering this problem, the need to diversify polymer resources has arisen and for this reason, the use of natural polymers is increasing both in scientific research and industrial applications.

In the last decade, the use of terpenes to produce renewable polymers has constituted a broad area of research. The design and synthesis of terpene-based polymers involve the application of various chemical strategies and polymerization techniques by exploiting the structure of terpene molecules. Terpenes are an important component of the essential oils of many plants. The simple derivation of these bio-based organic compounds from essential oils of plants has made terpenes one of the widely preferred sustainable materials in fragrance, cosmetics, food, pharmaceuticals and inhalation products.

High internal phase emulsions (HIPEs) are concentrated emulsion systems in which the internal phase volume constitutes at least 74% of the total emulsion volume. High internal phase emulsions generally consist of two phases, the continuous phase and the internal phase. PolyHIPEs are obtained by polymerizing the emulsion continuous phase or both phases, followed by removal of the internal phase.

Gels are cross-linked polymeric structures that can be defined as structures composed of water-insoluble homopolymers or copolymers. These structures are insoluble in water, but they can absorb large amounts of water into their structure, and they are also swellable. They are also materials whose properties change under the influence of environmental factors. These factors include temperature, pH, ionic strength, electric and magnetic fields. Gels react to changes in these environmental factors by reversible volumetric expansion.

In this study, porous polymer gels were prepared with linalool and geraniol, a terpene derivative. In this context, crosslinking of linalool in high internal phase emulsions was carried out using ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), whereas crosslinking of geraniol in high internal phase emulsions was carried out using diurethane dimethylacrylate (DUDMA) and HEMA. Thus, polyHIPE gels with porous structure were obtained. The pore morphology, thermal stability, mechanical strength and physicochemical properties of the obtained polyHIPE gels were extensively investigated.

Keywords: Linalool, Geraniol, Terpene, PolyHIPE, Gel



1. GİRİŞ

Son zamanlarda, doğal kaynaklardan sürdürülebilir polimerlerin araştırılması ve geliştirilmesi hem bilim adamlarının hem de endüstrinin odağında yer almaktadır. Günümüzde fosil yakıtlardan elde edilen kaynakların tükenme riskine karşı yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler, dünyanın her yerindeki araştırma ve teknoloji tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda, terpenler ve terpenoidler sürdürülebilir polimer sentezinde bitkisel türevli yapı taşları olarak büyük ilgi çekmektedir [1].

Terpenler ve terpenoidler, doğada kendiliğinden bulunan ve birçok bitkinin uçucu yağlarının temel bileşeni olan hidrokarbon yapılarıdır [2,3]. Terpenlerin en basit birimlerinin beş karbonlu izopren yapısından oluştuğu ilk olarak Ruzicka tarafından kanıtlanmıştır ve Ruzicka Kuralı olarak literatürde yerini almıştır [4]. Ruzicka Kuralı, herhangi bir terpen molekülünün iki veya daha fazla izopren biriminin “baş-kuyruk (head-to-tail)” şeklinde birleşmesinden oluştuğunu belirtir [4]. Ruzicka’nın izopren kuralı, terpenlerin çeşitlerinin çok olmasının sebebini açıklar. İzopren birimleri, doğrusal, halkalı veya dallanmış yapılarda düzenlenerek terpenlerin asiklik, monosiklik, bisiklik ve polisiklik türlerini oluştururlar [4]. Terpenler, doymamışlık içeren hidrokarbon yapılarıyla kimyasal olarak oldukça reaktif, fiziksel olarak ise uçucu bileşenler olmaları nedeniyle dikkat çekici bileşiklerdir. Terpenlerin yapısında bulunan çifte bağlar, terpenleri polimerizasyona elverişli monomerler yaparken; terpenoidlerin yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar ise terpenlerin fonksiyonlandırılmasına olanak sağlar. Polimerizasyon reaksiyonlarında veya diğer kimyasal modifikasyonlarda çeşitli fonksiyonel grupların eklenmesine olanak sağlayan çifte bağlar, terpenlerin kullanım alanını genişletmektedir [2,3]. Terpenlerin doğal kaynaklardan elde edilebilir olmaları sürdürülebilir monomer ve bileşikler olarak kullanımına olanak sağlar [5]. Bunun yanı sıra, terpenler ve terpenoidler biyoyumlulukları nedeniyle doku mühendisliği, ilaç salınımı, biyomedikal cihaz uygulamalarından, ambalaj, kozmetik gibi birçok alanda kullanılabilir [1].

Jeller, su içerisinde çözünmeyen homopolimer veya kopolimerlerden oluşan çapraz bağlı polimerlerdir [2]. Çapraz bağlar, polimer zincirlerini birbirine bağlayan kimyasal bağlardır ve polimerin çözünürlüğünü sınırlar, jel matrisinde suyu tutarak şekil değişikliği davranışlarını kontrol altına alır [6]. Çapraz bağların yoğunluğu arttıkça, şişme kapasitesi azalır, çünkü daha sıkı çapraz bağlar polimer zincirlerinin birbirine daha yakın olmasına neden olur. Polimer jellerin şişme davranışlarını artıran diğer etkileşimler hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleridir. Hidrojen bağı, molekülde bulunan hidrojen atomunun, güçlü bir elektronegatifite

bağlı olduğu durumda meydana gelen elektrostatik çekim kuvvetidir [7]. Van der Waals kuvvetleri ise, bir bileşiğin atomlarının veya moleküllerinin arasında bulunan mesafeye bağlı olan zayıf kuvvetlerdir [8]. Bu etkileşimler, polimerin su veya diğer çözücülerle etkileşime girme kapasitesini belirleyen önemli etkileşimlerdir [9]. Jeller genel olarak fiziksel jeller, hidrojeller, organojeller, krijojeller ve emüljeller olarak sınıflandırılabilir. Fiziksel jeller, yapılarında zayıf moleküler etkileşimler bulundurlar. Fiziksel polimer jellerin yapısında bulunan hidrojen bağları, Van der Waals kuvveti gibi zayıf moleküler etkileşimler, kimyasal polimer jellere göre çevresel faktörlere karşı daha hassas olma sebepleridir. Emüljeller (jel emülsiyonlar), hidrofobik ilaçları taşımak sistemi olması amacıyla ortaya çıkmıştır. Emüljeller, bir emülsiyon sistemine jelatör (jelleştirici ajan) eklenmesiyle oluşur.

Emülsiyonların gözenekli polimerlerin üretiminde kullanılabileceği, ilk kez 1962-63 yıllarında Bartl ve Bonin [10] ile 1973 yılında Lissant ve Mayhan [11] tarafından yapılan çalışmalarla gündeme gelmiştir. Daha sonra, 1985 yılında Unilever araştırmacıları Barby ve Haq [12], yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE) geliştirmiş ve bu emülsiyonların sürekli fazının polimerleştirilmesi yoluyla makrogözenekli polimerler üretmiş ve ‘poliHIPE’ adı ile patentlenmiştir. HIPE’ler iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74’ünü oluşturan konsantre emülsiyon sistemleridir [1]. HIPE oluşturulurken iç faz hacmini %99’a kadar çıkarmak mümkündür fakat deforme olasılığı çok yüksektir [12].

Yüksek iç fazlı emülsiyonlar genel olarak sürekli faz ve iç faz olmak üzere iki fazdan oluşurlar. Fazlardan birisinin (veya her ikisinin) monomer türleri içermesi durumunda HIPE’lerden polimer malzemelerin elde edilmesine olanak sağlanır [12].

Emülsiyon kalıplama yaklaşımı kullanılarak, açık hücreli yapı, yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu polimerlerin sentezlenebilir. Bu şekilde sentezlenen polimerde istenilen morfolojik özellikleri kontrol etmek mümkündür. Bu tez çalışmasında, bir terpen türeviden linalool ve geraniol ile gözenekli jel polimerleri hazırlandı. Bu kapsamda, linaloolün yüksek iç fazlı emülsiyonlarda çapraz bağlanması etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı komonomeri ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) komonomeri kullanılarak, geraniolün yüksek iç fazlı emülsiyonlarda çapraz bağlanması diüretan dimetakrilat (DUDMA) çapraz bağlayıcı komonomeri ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) komonomeri kullanılarak gerçekleştirildi. Böylece gözenekli yapıya sahip poli(yüksek iç fazlı emülsiyon) - poliHIPE jeller elde edildi. Bu tez çalışmasında polimerler iki seri halinde sentezlendi. PLE serisi ve PGD serisi olmak üzere iki seri halinde sentezlenen poliHIPE jellerin monomer, çapraz bağlayıcı,

emülgatör oranının değişmesiyle veya yapıya komonomer eklenmesi ile gözenek morfolojisi ve fizikokimyasal özellikleri kapsamlı olarak incelendi.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, sürdürülebilir bir bakış açısı ile yola çıkılarak terpen esaslı poliHIPE jellerin sentezlenmesi ve karakterizasyon çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir. İki aşamada gerçekleşen tez çalışmasının ilk aşamasında terpen esaslı poliHIPE jellerin sentezi serbest radikal kopolimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, monomer/komonomer oranı değiştirilerek, monomer bileşiminin poliHIPE jel sentezine ve jellerin nihai özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Terpen-esaslı poliHIPE jellerin sentezi linalool ve geraniol olmak üzere iki farklı terpenoid bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Linalool-esaslı poliHIPE jellerin sentezinde çapraz-bağlayıcı komonomer olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılırken geraniol-esaslı poliHIPE jellerin sentezinde çapraz-bağlayıcı komonomer olarak diüretan dimetakrilat (DUDMA) ve HEMA kullanılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında elde edilen jellerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yapı tayininde Fourier Dönüşümü Transform Kızılötesi (Fourier Transform Infrared, FT-IR) spektrofotometresi kullanılmıştır. Gözenek yapısının aydınlatılmasında Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanılırken ısı kararlılığın belirlenmesi için TGA/DTG (Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jellerin mekanik özellikleri basma testi ile belirlenmiştir. PoliHIPE jellerin çapraz bağ oranı şişme testi ile, spesifik yüzey alanları ise N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi uygulanarak tayin edilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Terpenler

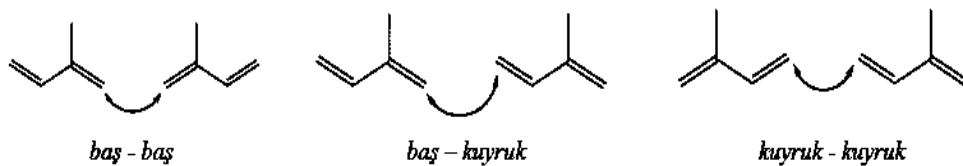
Günümüzde fosil yakıtlardan elde edilen kaynakların tükenme riskine karşı proteinler, bitkisel yağlar veya terpenler gibi biyo-esaslı sürdürülebilir hammaddeler, dünyanın her yerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Sürdürülebilir polimerler doğal polimerler ve sentetik biyo-esaslı polimerler olarak ayrıldığında terpenler ikinci sınıfa girmektedir.

Doğal polimerler, doğada bulunan organizmalardan üretilen, yapılarında karbon, hidrojen, azot ve oksijen elementleri bulunan polimerlerdir. Doğal polimerlere örnek olarak, nişasta, selüloz, kitin, keratin ve doğal kauçuk (lateks) verilebilir. Sentetik biyo-esaslı polimerler ise biyolojik kaynaklardan elde edilen monomerlerden türetilen polimerlerdir. Bitkilerin uçucu yağları (terpenler), furan türevleri, yağ asitleri ve amino asitler ise sentetik biyo-esaslı polimerlerdir. Bu noktada, sürdürülebilir yapıya sahip monomerlerden yola çıkarak, farklı özelliklere sahip sürdürülebilir yeni polimerler elde etmek oldukça önemlidir [13].

Yenilenebilir monomer bileşiklerinin en önemli örneklerinden biri olan terpenler ve terpenoidler sürdürülebilir polimer sentezinde bitkisel türevli yapı taşları olarak büyük ilgi çekmektedir.

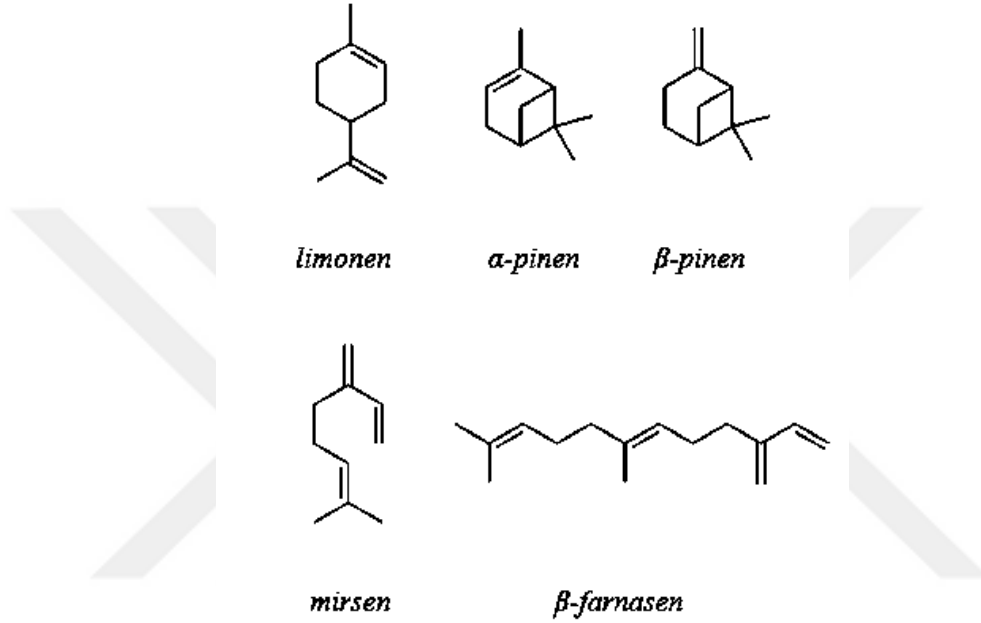
2.1.1. Terpenlerin Kimyasal Yapısı ve Sınıflandırılması

Terpenler ve terpenoidler hidrokarbon yapılı bileşiklerdir [3]. En basit birimleri beş karbonlu izopren yapısıdır ki bu yapı ilk olarak 1920'li yıllarda Ruzicka tarafından kanıtlanmış ve Ruzicka Kuralı olarak literatürde yerini almıştır [4]. Kural, terpen molekülünün iki veya daha fazla izopren biriminin “baş-kuyruk (head-to-tail)” şeklinde birleşmesinden oluştuğunu belirtir. [4]. O yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi düzenli yapıya sahip terpen bileşiği ‘baş-kuyruk’ konformasyonundan meydana gelirken, düzensiz yapıya sahip terpenlerin ‘baş-baş’ veya ‘kuyruk-kuyruk’ konformasyonu ile meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 2.1. İzopren birimlerinin baş-baş, baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk konformasyonu [4]

Ruzicka'nın izopren kuralı, terpenlerin çeşitlerinin çok olmasının sebebini açıklamaktadır. İzopren birimleri, doğrusal, halkalı veya dallanmış yapılarda düzenlenerek terpenlerin asiklik, monosiklik, bisiklik ve polisiklik türevlerini oluşturmaktadır [4]. Terpenler, molekülde bulunan izopren birimi sayısına göre hemiterpenler (C_5), monoterpenler (C_{10}), seskiterpenler (C_{15}), diterpenler (C_{20}), triterpenler (C_{30}), tetraterpenler (C_{40}) ve politerpenler (C_n) olacak şekilde sınıflandırılır. Şekil 2.2'de en yaygın kullanılan ve bilinen terpenler olan limonen, α -pinen, β -pinen, β -mirsen ve β -farnasenin yapıları verilmektedir.



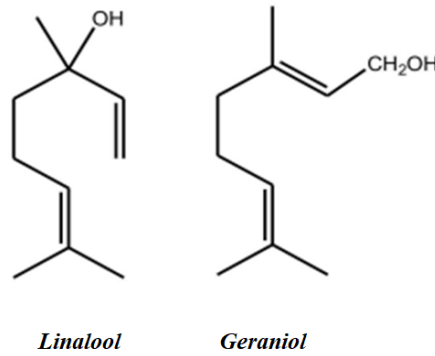
Şekil 2.2. Bazı en bilinen terpen yapıları [13]

Hidrokarbon yapılu bileşikler olan terpenlerin oksijen içeren türevlerine terpenoidler adı verilir [13]. Terpenoidleri terpenlerden ayıran temel fark, terpenlerin basit hidrokarbonlar olması, terpenoidlerin ise farklı fonksiyonel gruplar ve oksitlenmiş metil grupları içeren modifiye terpenler olmasıdır [13]. Terpenoidler oluşumlarına göre basit ve kompleks terpenoidler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Basit terpenoidler, bitkilerin ve ağaçların uçucu yağlarından elde edilir. Kompleks terpenoidler ise, uçucu olmayıp bitkilerin reçinelerinden elde edilir [14]. Terpenoidler de terpenler gibi izopren birimi sayısına göre sınıflandırılır. Hemiterpenoidler, terpenoidler arasında en basit yapıya sahip olanlarıdır. Bitkilerde bulunan hemiterpenoidler, izoamil alkol ile çeşitli doğal asit türlerinin birleşmesinden oluşan bileşiklerdir. Monoterpenoidler asiklik, monosiklik ve bisiklik olmak üzere üç gruba ayrılır. Yaygın alifatik monoterpen bileşiklerine sitral, geraniol ve linalool örnek olarak verilebilir [14]. Yapıda bulunan izopren birim sayısına göre sınıflandırıldığında diğer terpenoidler; seskiterpenoidler

(C₁₅), diterpenoidler (C₂₀), triterpenoidler (C₃₀), tetraterpenoidlerler (C₄₀) ve politerpenoidler (C_n) şeklindedir.

Bu çalışmada kullanılan linalool, bir monoterpenin oksijen içeren türevi olarak monoterpenoid sınıfına girer [13]. Kimyasal formülü C₁₀H₁₈O olan bu bileşik, çiçeksi, tatlı ve hafif odunsu bir kokuya sahiptir. Linalool, özellikle lavanta, fesleğen, gül, mercanköşk, limon otu ve turunçgiller gibi aromatik bitkilerde bulunur [13].

Çalışmada kullanılan diğer terpenoid olan geraniolün kimyasal formülü C₁₀H₁₆O olup, tatlı gül kokusuna sahiptir. Özellikle gül, lavanta, kekik, adaçayı ve narenciye türleri gibi birçok bitkinin uçucu yağında bulunur [13]. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere, bu çalışmada kullanılan linalool ve geraniolün yapısında bulunan doymamış gruplar (C=C) polimerleşmeye olanak sağlarken; hidroksil grupları (-OH) fonksiyonel gruplar arasındaki çapraz bağlanmayı sağlayarak kopolimerizasyon ve ileri polimerizasyona olanak sağlar.



Şekil 2.3. Linalool ve geraniolün kimyasal yapısı

2.1.2. Terpen-Esaslı Polimerlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Terpenler, polimer hazırlamada polimerin temel bileşeni monomer olarak veya polimer karışımları ve kopolimer sentezinde fonksiyonel bir biyolojik bileşen olarak kullanılmıştır. Bu durumun temel nedeni, birçok terpenin kimyasal yapısında polimer sentezi ve işlevselleştirilmesinde kullanılabilecek konjuge çift bağlar, hidroksil veya karboksil grupları gibi reaktif bölgelerin bulundurmasıdır [15].

Terpenlerin yapısında bulunan C=C (karbon-karbon çift bağları) bağları sebebiyle, ilk araştırmalar terpenlerin serbest radikal veya katyonik polimerizasyon yoluyla polimerleştirilmesine yöneliktir [16]. Çift bağların elektronları katyonik, serbest radikal ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) gibi çeşitli polimerizasyon yöntemleri için uygun reaktif merkezler olarak kullanılır. Ayrıca, çift bağlar, hidrojenasyon, epoksidasyon ve

hidroksilasyon gibi çeşitli reaksiyonlarla modifiye edilebilir [16]. Bu modifikasyonlar, polimerin termal stabilitesi, mekanik dayanımı ve kimyasal özelliklerini optimize etmek için kullanılır. Terpenlerin polimerizasyonunda kullanılan en yaygın polimerizasyon yöntemleri serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyon yöntemleridir. Bu yöntemlerin dışında anyonik polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu (Ring Opening Polymerization, ROP) [17], halka açılma metatez polimerizasyonu (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP) [18], tiyol-en polimerizasyonu gibi yöntemlerle de terpenlerin polimerizasyon gerçekleştirilir [18]. ROP ve ROMP yöntemleri ile daha kontrollü polimerizasyon gerçekleştirildiğinden yaygın kullanımı mevcuttur.

Terpen-esaslı polimerler, monomer olarak terpen ve terpen türevlerinden oluşmaktadır. Yaygın kullanılan limonen, mirsen ve pinen gibi terpen monomerlerinin yapısında bulunan çift bağlar ve fonksiyonel gruplar terpenleri polimerizasyona elverişli hale getirir. Doğada çözünme kabiliyetleri sayesinde çevre dostu olan bu polimerler, biyobozunur olarak ambalaj malzemelerinde ve gaz geçirgenliğini sınırlayıcı özellikleriyle gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılır [19]. Biyo-uyumlu özellikleri ile yara iyileştirici hidrojel, ilaç taşıyıcı sistemler ve doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılır [20]. Yapı malzemelerinde, esnek ve dayanıklı elastomerler veya hidrofobik kaplama malzemeleri olarak hem dayanıklılığı artırır hem de yüzeyleri korurlar. Elektronik malzemelerde, düşük dielektrik sabiti, termal dayanımıyla ve aynı zamanda hafifliğiyle yalıtkan materyaller olarak tercih edilirler. Çevresel uygulamalarda, gözenekli yapıları sayesinde petrol sızıntılarında absorban olarak veya organik kirleticileri temizlemek için katalizör taşıyıcı olarak kullanılırlar [21]. Doğal kauçuk, stiren-bütadien ve stiren-izopren kauçuklar, akrilikler ve poliolefinler (etilen-vinil asetat dahil) gibi yaygın elastomerlerle uyumlu olduklarından, yüksek kaliteli, sıcak eriyik ve basınca duyarlı yapıştırıcılarda katkı maddesi veya yapışkanlığı arttırıcı bileşen olarak kullanılırlar [22].

Kozmetik ve parfüm endüstrisinde [23] ise terpen esaslı polimerler, doğal içerikleriyle güvenli ve sürdürülebilir seçenek sunarlar. Bu özellikler, terpen esaslı polimerlerin hem endüstriyel hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir malzeme sınıfı haline gelmesini sağlamaktadır.

2.2. Jeller

Jel kelimesi kökeninin ‘jelatin’ kelimesine dayandığı ve Latince donma veya birleşme anlamına gelen ‘gelu’ kelimesinden geldiği bilinir [24]. Tanım olarak jel, sıvı ortamda şişen çapraz bağlı polimerler olarak kabul edilir. Polimer jeller, bir veya birden fazla polimerden oluşan yumuşak

veya katı benzeri sistemler olarak adlandırılır [25]. Genel olarak polimer jeller makromoleküllerden oluşan üç boyutlu ağ yapısına sahip çözücülerini tutmayı sağlayan polimer-çözücü sistemleridir [26]. Polimer jeller sonsuz moleküler ağırlık, çözünmeme ve geri dönüşümlü hacimsel genleşme özelliklerinden en az birine sahip olmalıdır.

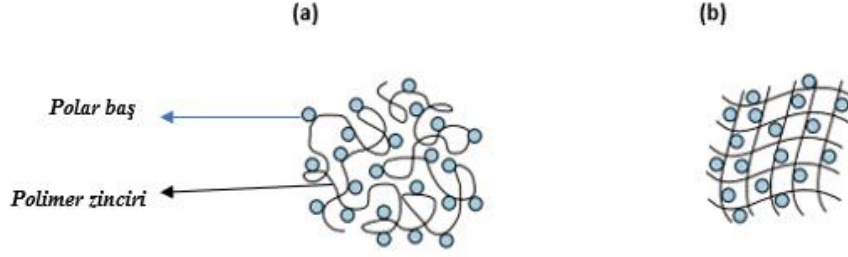
2.2.1. Polimer Jellerin Kimyasal Yapısı ve Sınıflandırılması

Jel malzemeler kimyasal yapılarına, temel yapısal bileşenlerine, şişme kapasitelerine ve tepki verme davranışlarına göre sınıflandırılır [24]. Kimyasal polimer jellerin yapısı kovalent bağlar ile bağlıdır. Yapıda bulunan kimyasal bağlar polimer jellerin etkileneceği çevresel faktörlere dayanıklılığı artırır. Fiziksel polimer jeller ise yapılarında zayıf moleküler etkileşimler bulundurulur. Fiziksel polimer jellerin yapısında bulunan Hidrojen bağları, Van der Waals kuvveti gibi zayıf moleküler etkileşimler, fiziksel polimer jellerin kimyasal polimer jellere göre çevresel faktörlere karşı daha hassas olmalarına sebep olur [27].

Polimer jeller yapısal bileşenlerine göre sınıflandırıldığında doğal ve sentetik olarak iki gruba ayrılırlar. Doğal polimer jellerin hammaddeleri doğal kaynaklardır. Doğal polimer jeller genellikle toksik olmayan, çevre dostu, doğada yok olabilen malzemelerdir.

Çözücülerine göre polimer jeller hidrojjeller ve organojeller olarak sınıflandırılır. Hidrojel tanımı ilk olarak 1894 yılında van Bemmelen tarafından ortaya çıkarılmıştır [28]. Daha sonra, Wichterle ve Lim, kontakt lenslerin, ilaç taşıma sistemlerinin ve bazı hastalıkların tedavisinde uygulanabilen HEMA-esaslı çapraz bağlı hidrojjelleri ürettir [29]. Hidrojjeller üç boyutlu ağ yapıları ile bol miktarda suyu absorplama özelliğine sahiptir [2]. Hidrojjeller suda çözünmezler, kendi ağırlıklarının yaklaşık iki katı kadar suyu absorplayarak şişme davranışı gösterir [25].

Fiziksel çapraz bağlı hidrojjellerde çapraz bağlanma Şekil 2.4 (a)'da görüldüğü üzere, kovalent bağlar yerine hidrojen bağları, iyonik etkileşimler ve hidrofobik etkileşimlerle sağlandığından, yapının mekanik dayanımı kimyasal olarak çapraz bağlı polimerlere göre daha düşüktür [30]. Fiziksel çapraz bağlı hidrojjellerde çapraz bağlayıcı ajanların kullanılmaması üretim kolaylığı sağladığından; gıda, farmasötik ve biyomedikal alanlarda yaygın olarak tercih edilmesini sağlamaktadır [30]. Farklı polimer zincirleri arasında kovalent bağlarla sağlanan çapraz bağlanma, oldukça kararlı yapılar oluşturur. Bu yapılar, çapraz bağ noktaları koparılmadığı sürece herhangi bir çözücü içinde çözünmezler [30]. Fiziksel olarak çapraz bağlı hidrojjellere kıyasla daha kararlı bir ağ yapısına sahiptirler ve çapraz bağlardaki kimyasal bağların türüne bağlı olarak, kararlılıklarını uzun süre koruyabilirler.



Şekil 2.4. (a) Fiziksel çapraz bağlanan hidrojel ağ yapısı, (b) kimyasal çapraz bağlanan hidrojel ağ yapısı

Organojeller, organik çözücülerin üç boyutlu ağ yapılarında fiziksel veya kimyasal olarak hapsedilmesiyle oluşan yarı katı malzemelerdir. Organojeller yapı ajanı olan oleojelatörlerin, yağ içerisinde çözündürülmeleri ile oluşur [31] ve yüksek çözücü tutma kapasitesi ile dikkat çeker. Yapısal kararlılıklarının yanı sıra fonksiyonel özellikleri, organojelleri geniş bir uygulama yelpazesinde kullanıma uygun hale getirmektedir. İlaç taşıma sistemleri, gıda endüstrisi, kozmetik ürün formülasyonları ve elektronik malzeme üretimi gibi alanlarda organojellerin kullanımları yaygındır. Ayrıca, termal ve mekanik dirençleri, çevresel ve endüstriyel süreçlerde üstün performans sergilemelerini sağlamaktadır.

2.2.2. Polimer Jellerin Şişme Davranışları

Jeller, su içerisinde çözünmeyen homopolimer veya kopolimerlerden oluşan çapraz bağlı polimerlerdir [2]. Çapraz bağlar, polimer zincirlerini birbirine bağlayan kimyasal bağlardır. Çapraz bağlar, polimerin çözünürlüğünü sınırlayarak jel matrisinde suyu tutma ve şekil değişikliği davranışlarını kontrol altına alırlar [6]. Polimer jellerdeki şişme davranışı birçok bilim insanı tarafından araştırılmış fakat en temel yaklaşımı Paul J. Flory geliştirmiştir ve günümüzde şişme davranışını geliştirmek için Flory'nin yaklaşımları kullanılır. P.J. Flory, çözücü içine daldırılan ve şişmesiyle dengeye ulaşmasına izin verilen çapraz bağlı polimer jellerin yalnızca iki zıt kuvvete maruz kaldığını belirtir [32]. Bu kuvvetlerden biri, polimer ile çözücü arasındaki etkileşimden kaynaklanan şişme kuvvetidir. Diğeri ise, çapraz bağlanma derecesine bağlı oluşan elastik kuvvettir. Bu iki kuvvet eşit olduğunda, şişme denge hali oluşur [32]. Flory Rehner teorisinin en temel unsuru olan 'toplanabilirlik varsayımları (additivity assumptions)' şişme süresince Gibbs enerji değişiminin ($\Delta G_{swelling}$), karışımın serbest enerjisindeki değişim (ΔG_{mix}) ve elastik deformasyonun serbest enerjisindeki değişimin (ΔG_{el}) toplamından oluştuğunun ifade edilmesidir (Denklem 2.1).

$$\Delta G_{swelling} = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’de verilen ΔG_{mix} , çözücü molekülleri ile polimer zincirinin karışmasının serbest enerji değişimidir ve Denklem 2.2 ile açıklanır;

$$\Delta G_{mix} = RT \cdot [n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2] \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de bulunan R , evrensel gaz sabitini ($1.987 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T sıcaklığı (Kelvin); n , sırasıyla mol sayısını; v , hacim fraksiyonunu (1 polimerin, 2 çözücünün); χ , Flory-Huggins çözünürlük parametresini verir. Denklem 2.3’de bulunan $\bar{v}$, kuru polimer ağının birim hacmindeki polimer zincirlerinin mol sayısını verir [33].

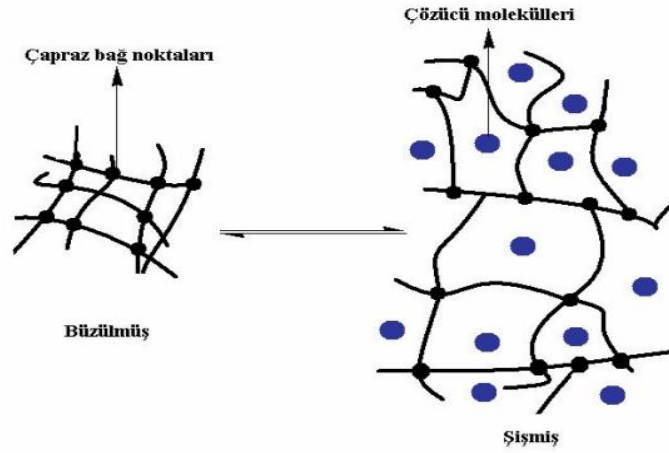
$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2} \bar{v} RT \left[\left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} \right] \quad (2.3)$$

Bir bileşenin kimyasal potansiyeli, serbest enerjinin o bileşenin mol sayısına göre kısmi türevi olarak tanımlandığından, çözücünün fazla kimyasal potansiyeli, toplam şişme serbest enerjisinin ($\Delta G_{swelling}$), çözücü moleküllerinin mol sayısına (n) göre türevi alınarak hesaplanabilir (Denklem 2.4).

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{swelling}}{\partial n_1} \right)_{T,P} = \Delta \mu_1 \quad (2.4)$$

Jeller ΔG ’ye karşılık gelen üç bileşenin toplamı olarak ifade edilen şişme basıncına maruz kalır. Denge koşulu şişme basıncının sıfıra eşit olduğu anlarda sağlanır [33]. Bu denklemler Flory-Rehner denklemi olarak adlandırılır ve şişme derecesi, çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığını, çapraz bağlanma yoğunluğu gibi özellikleri hesaplamak için kullanılır.

Çapraz bağlı bir polimerin şişmesi Şekil 2.5’te gösterilmiştir. Polimer jellerin şişme özellikleri, çözücü ve ağ arasındaki etkileşimlerden etkilenir. Jel uygun çözücüde büyük ölçüde şişerken, zayıf bir çözücüde büzülür. Şişmeye, çözücünün polimer ağına difüzyonundan ziyade polimer ağının çözücü içindeki difüzyonu eşlik eder. Bu nedenle hem jel esnekliği hem de polimer ağı ile çözücü arasındaki etkileşim jelin şişmesini belirler [10].



Şekil 2.5. Çapraz bağlı bir polimerin şişmesi [25]

Çapraz bağların yoğunluğu arttıkça, jelin şişme kapasitesi azalır, çünkü daha sıkı çapraz bağlar polimer zincirlerinin birbirine daha yakın olmasına neden olarak yapının içerisine çözücü moleküllerin girmesini engeller. Polimer jellerin şişme davranışlarını artıran diğer etkileşimler hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleridir. Hidrojen bağı, molekülde bulunan hidrojen atomunun, güçlü bir elektronegatif atoma bağlı bulunması durumunda meydana gelen elektrostatik çekim kuvvetidir [7]. Van der Waals kuvvetleri ise, bir bileşiğin atomlarının veya moleküllerinin arasında bulunan mesafeye bağlı olan zayıf kuvvetlerdir [8]. Bu etkileşimler, polimerin su veya diğer çözücülerle etkileşime girme kapasitesini belirleyen önemli etkileşimlerdir [9].

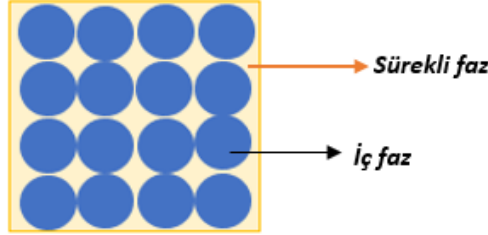
Polimer jellerin en temel iki bileşeninden bahsedildiğinde bu bileşikler jelin yapısında bulunan polimer ağları ve ortam sıvısı olur [34]. Ortamda bulunan sıvı polimer ağları sayesinde tutulur ve sızmamaları sağlanır. Polimer jelin yapısında bulunan polimer ağları ne kadar kuvvetli ise çözünme o kadar düşük orandadır.

Ayrıca jeller çevresel faktörlerin etkisi altında özellikleri değişen malzemelerdir. Bu faktörler arasında sıcaklık, pH, iyonik şiddet, elektrik ve manyetik alan gibi etkenler yer alır [27]. Bu çevresel faktörlerde meydana gelen değişikliklere karşı jeller, geri dönüşümlü hacimsel genleşme ile tepki verirler. Geri dönüşümlü hacimsel genleşme, jellerin sıcaklık, pH, iyonik şiddet, elektrik ve manyetik alanlar gibi etkenlerden etkilendiği anda hacimlerinin artışı, bu etkiler ortadan kalktığında ise eski haline dönme durumudur [27].

2.3. Emülsiyonlar

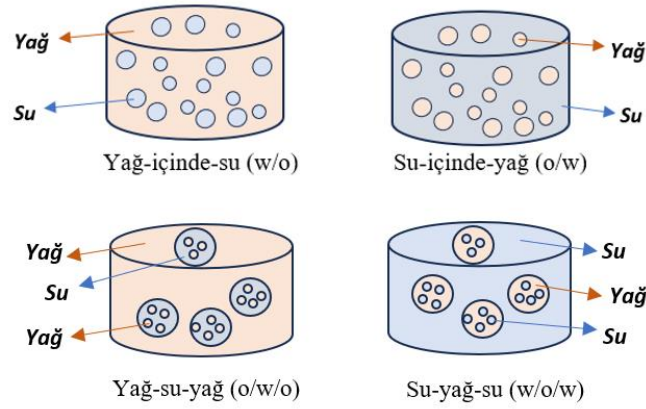
Gözenekli polimerlerin üretiminde emülsiyonların kullanılabileceği, ilk kez 1962-63 yıllarında Bartl ve Bonin [11] ile 1973 yılında Lissant ve Mayhan [2] tarafından yapılan çalışmalarla

gündeme gelmiştir. Emülsiyonlar, birbiri içerisinde karışmayan iki sıvının birbirleri içerisinde damlalar halinde dağıtılmasıyla oluşan termodinamik olarak kararsız heterojen sistemlerdir. Emülsiyon karışımında bulunan sıvı fazlardan biri su veya su benzeri polar kısım; diğeri ise suda çözünmeyen apolar karakterli kısım (Şekil 2.6). Emülsiyon sisteminde damlalar halinde eklenen sıvı faz iç faz olarak ifade edilirken, damlaların içinde dağıldığı faz sürekli faz olarak adlandırılır.



Şekil 2.6. Emülsiyonlarda iç faz ve dış faz (sürekli faz) gösterimi

Bir emülsiyon sisteminde temel bileşenler sürekli faz, iç faz (dispers faz) ve fazlar arasında kararlılık sağlayıcı yüzey aktif maddelerdir (emülgatörler). Emülsiyon sisteminde yer alan her fazın fiziksel özellikleri ayrıntılı şekilde belirtilmelidir. Bu sebeple, emülsiyonların sınıflandırılması genellikle dağılan fazın türüne ve tanecik boyutuna bağlı olarak iki farklı şekilde yapılır. Dağılan fazın türüne göre yapılan sınıflandırmada emülsiyonlar; suyun yağ içerisinde dağıldığı emülsiyonlar (yağ-içinde-su, water-in-oil, w/o) ve yağın su içerisinde dağıldığı emülsiyonlar (su-içinde yağ, oil-in-water, o/w) olmak üzere iki ana gruba ayrılır (Şekil 2.7). Bu iki temel sistemin dışında, üç fazın iki aşamada homojen biçimde dağıtılmasıyla meydana gelen daha karmaşık çok fazlı (çoklu) emülsiyon sistemleri de vardır. Bu tür sistemlerde öncelikle bir ön emülsiyon hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon ikinci bir sürekli faz içinde dağıtılır. Bu emülsiyonlar, hem yağ-içinde-su (w/o) hem de su-içinde yağ (o/w) yapısını barındırarak iki farklı sınıfa ayrılır; su yağ su (water-in-oil-in-water, w/o/w) ve yağ su yağ (oil-in-water-in-oil, o/w/o). Su yağ su tipinde ön emülsiyon w/o yapısında olup ikinci sürekli faz sudur; yağ su yağ tipinde ise ön emülsiyon o/w olup ikinci sürekli faz yağdır (Şekil 2.7) [35].



Şekil 2.7. Emülsiyon türlerinin şematik gösterimi

Emülsiyonlar dağılan fazın (dispers fazın) tanecik boyutuna göre sınıflandırıldığında makroemülsiyonlar, mikroemülsiyonlar ve miniemülsiyonlar olmak üzere üçe ayrılır. Emülsiyonlar iç fazın (dağılan fazın) hacmine göre sınıflandırıldığında ise düşük iç fazlı emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsions, LIPEs), orta iç fazlı emülsiyonlar (Medium Internal Phase Emulsions, MIPEs) ve yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsions, HIPEs) olarak üç guruba ayrılır. HIPE'lerin iç faz hacim oranı emülsiyonun toplam hacim oranına göre en az %74, LIPE'lerin iç faz hacim oranı emülsiyonun toplam hacim oranına göre %34'ten az, MIPE'lerin iç faz hacim oranı emülsiyonun toplam hacim oranına göre %34 ile %74 arasındadır [36].

Bir emülsiyonun sentezinde en önemli engel kararlı yapının oluşmamasıdır. Emülsiyonun kararsızlığını etkileyen dört ana temel faktör vardır. Bunlar, kremalaşma (sedimentasyon), flokülasyon, koagülasyon ve Ostwald damlacık büyümesidir. Bunların dışında faz ayrımı da emülsiyonu kararsız hale getiren önemli bir olaydır.

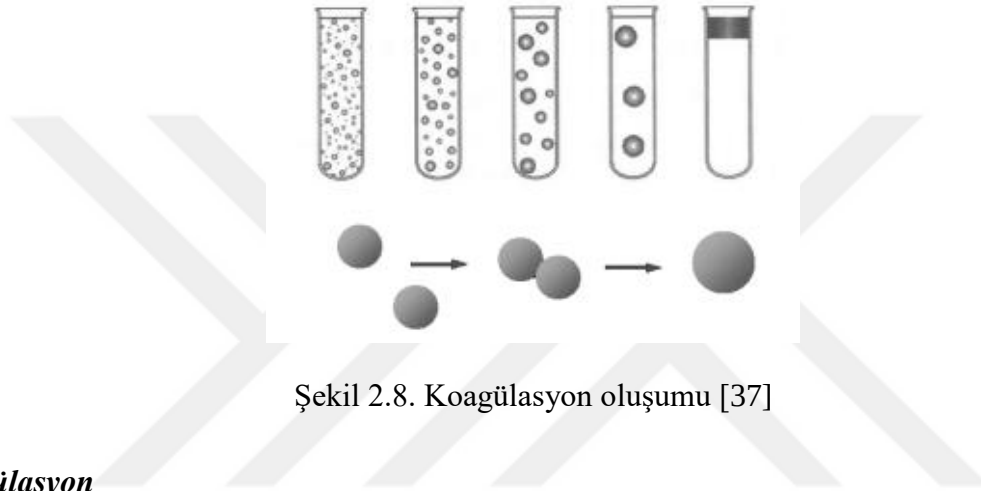
Kremalaşma (Sedimentasyon)

İç fazın sürekli fazdan daha yoğun olduğu sistemlerde (genellikle o/w) çökme hacmi sıfırın altına düşer ve damlacıklar üst kısma toplanır ve bu durum kremalaşma olarak açıklanır [37]. Kremalaşma, yalnızca akışkan emülsiyonlarda meydana gelir. Eğer dağılan faz, dağıtıcı ortamdan daha hafifse, damlacıklar yüzeye çıkar ve kremalaşma gerçekleşir. Tersini düşünüldüğünde ise iç faz dış fazdan daha ağırsa, damlacıklar dibe çöker, bu durum suyun iç faz, yağın ise dış faz olduğu su/yağ emülsiyonlarında görülür ve sedimentasyon olarak adlandırılır.

Sistemin yapısı ve enerjisi değişmediği sürece, yüksek emülgatör konsantrasyonları çökme riskini belirli bir ölçüde azaltır. Sürekli fazın viskozitesi, damlacıkların boyutu ve sürekli faz ve iç fazın yoğunluk farkı kremalaşmayı (sedimentasyon) etkileyen faktörlerdir.

Koagülasyon

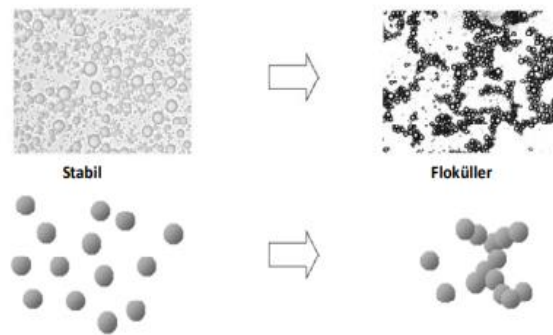
Şekil 2.8’de görüldüğü üzere, emülsiyonda dağıtılan damlacıkların serbest enerjisinin azalması ile birleşip tek bir damla oluşturması koagülasyon olarak tanımlanır. Oluşan bu damlalar üst kısımda toplanarak, faz ayırımına sebep olur. Emülsiyonda kullanılan emülgatör iyi bir arayüzey filmi oluşturursa, koagülasyonu engellemek mümkündür [35].



Şekil 2.8. Koagülasyon oluşumu [37]

Flokülasyon

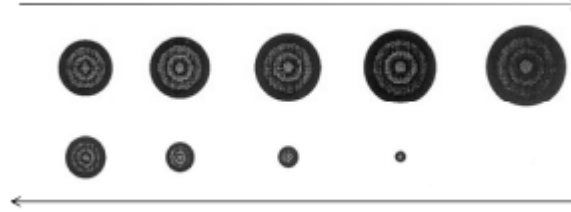
Dağıtılan fazın (iç faz) floküle olması kremalaşma öncesinde, esnasında ve sonrasında gerçekleşebilir. Floküle olmak isteyen topaklar yarıçaplarının boyutu sebebiyle bağımsız olan damlalara göre daha hızlı hareket ederler. Bu hızlı hareket kremalaşmayı artırır [38]. Flokülasyon, sıvı içerisinde bulunan küçük parçacıkların veya kolloidlerin elektrik yüklerinin birbirine yapışarak birleşmesini ifade eder (Şekil 2.9) [38]. Ara yüzeyde koruyucu tabaka olmadığında topakların hızlı hareketi flokülasyonu sağlar.



Şekil 2.9. Flokülasyon oluşumu [37]

Ostwald Damlacık Büyümesi

Ostwald damlacık büyümesi, dağılmış küçük damlacıkların hacminin genişlemesi ile daha büyük hacimli damlacıklar oluşturması olarak tanımlanır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Ostwald damlacık büyümesi oluşumu [37]

Kelvin denkleminde göre, küresel parçacıklar biçimindeki bir maddenin çözünürlüğü, azalan boyut oranıyla birlikte artar;

$$c(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (2.5)$$

Denklem 2.5'te verilen $c(r)$, yağın sulu fazdaki çözünürlüğü; $c(\infty)$, sistemin sadece düzlemsel arayüzdeki çözünürlüğü; γ , iki faz arasındaki yüzeyler arası gerilim; V_m , yağın molar hacmi; r , damlacık yarıçapı; R , evrensel gaz sabiti (1.987 Cal K⁻¹ mol⁻¹); T sıcaklıktır (Kelvin). Küçük damlacıklar çözünerek sulu faza difüzlenirken, daha büyük damlacıklar üzerinde yeniden yoğunlaşırlar. Bu durum, emülsiyonun toplam damlacık boyutunun artması ve arayüzey alanının azalmasıyla sonuçlanır. Böylece damlacıkların büyümesi için itici bir kuvvet oluşur [37]. Emülgatörün sağladığı ara yüzey film tabakasının incilmesi sonucu Ostwald damlacık büyümesi gözlenir.

Faz Ayrımı

Bir emülsiyon hazırlandığında kararlılık kontrol edilirken faz ayrımı gözükür gibi olduğunda karıştırılır ve fazlar arasındaki ayrım kaybolur. Bu işlem yapılırken geri dönüşümsüz bir şekilde fazların tamamen birbirinden ayrıldığı durum faz ayrımı durumudur [39]. Sadece emülsiyonun karıştığı esnada değil polimerleşme esnasında da faz ayrımını gözlemek mümkündür. Karışmış olarak tek faz halinde gözükken bir emülsiyon sistemi polimerleşmeye başladıktan bir süre sonra faz ayrımına uğrayabilir.

Bir emülsiyon sisteminin kararlılığını sağlamak için uygun emülgatör seçimi, fazlar arasında doğru miktar ve doğru oranların kullanılması, uygun karıştırma, ısıtma ve soğutma, doğru

Üretim metodu, dağılan fazda hacimsel olarak uygun boyutta partiküllerin bulunması gibi etkenlere önem verilir.

2.3.1. Yüksek İ Fazlı Emülsiyonlar (HIPEs)

Yüksek i fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion – HIPE) iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74'n oluşturan konsantre emülsiyon sistemleridir [1]. Verilen oran Ostwald'ın kritik hacim oranı tanımına dayanmaktadır. Ostwald'ın kritik hacim oranı tanımı tekli ve deforme olmayan kürelerin, en sıkı paketlenmesi durumunda hacim oranının 0,74 olduğunu ifade eder [40]. HIPE oluşturulurken iç faz hacmini %99'a kadar çıkarmak mümkündür fakat bu durumda yapının deforme olma olasılığı çok yüksektir [41].

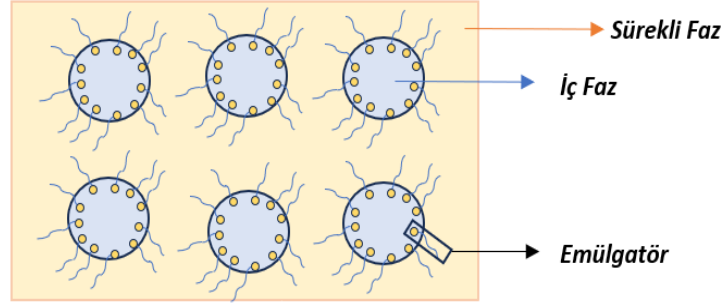
Yüksek i fazlı emülsiyonlar genel olarak sürekli faz ve iç faz olmak üzere iki fazdan oluşurlar. Fazlardan en az birisinin monomer türlerini içermesi durumunda HIPE'lerden polimer malzemelerin elde edilmesi mümkün olur [41]. Emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile yüksek i fazlı emülsiyonlar (HIPE'ler) kullanılarak gözenekli polimer yapıları (poliHIPE) sentezlenir. Emülsiyon kalıplama yöntemi temel olarak birbirine karışmayan iki bileşenin sürekli olarak karıştırılmasıyla oluşur. Emülsiyon kalıplama yöntemi, açık hücresel yapılı, yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu polimerlerin üretiminde kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntemle sentezlenen polimerlerde istenilen morfolojik özellikleri kontrol etmek mümkündür [36].

HIPE'lerin ağ yapıları ve i fazda bulunan damlacık boyutu reolojik özelliklerini etkiler. HIPE'lerin viskoziteleri genellikle yüksektir. Özellikle, iç faz hacim oranının artması viskozitenin yüksek, akışkanlığın düşük olmasına olanak sağlar. HIPE'ler genel olarak non-Newtonian akış özelliğine sahiptir. Non-Newtonian akış özelliği, akışın viskozitesinin gerilme ile değiştiği özelliktir.

2.3.2. HIPE'lerin Yapısı ve Kararlılığı

HIPE'ler termodinamik olarak kararsız sistemlerdir. Hazırlanan bir emülsiyonun faz ayrımı olmadan polimerleştirilmesi için kararlı yapıda olması gerekir. HIPE'lerde emülsiyon kararlılığını etkileyen birden fazla faktör mevcuttur. Bunlardan bazıları iç faz hacim oranı, emülgatör türü, oranı ve konsantrasyonu, monomerlerin yapısal özellikleri, fazların yapısal özellikleri, çapraz bağlayıcı türü, çapraz bağlayıcının monomerle olan uyumu, sıcaklık ve karıştırma hızıdır [42]. Bu faktörlerden en önemlisi olan emülgatör türünü belirlemek için polimerizasyonun türü ve sürekli fazın yapısına uygun emülgatör seçimi yapılır [43]. Emülgatörler, suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini azaltan maddelerdir.

Emülgatörler, iki gruptan oluşan bir molekül ile karakterize edilir; hidrofilik kısım baş grup ve hidrofobik kısım kuyruk gruptur. Hidrofobik kısım yağ fazına, hidrofilik kısım ise su fazına eğilim gösterir (Şekil 2.11). Bu şekilde, emülgatör moleküllerinin yağ-su ara yüzünde adsorpsiyonu gerçekleşir ve misel adı verilen yapılar oluşur [43].



Şekil 2.11. Basit bir emülsiyonda dış faz, iç faz ve emülgatör gösterimi

Emülgatör seçimi yapılırken, sürekli fazın yapısına göre örneğin sürekli faz yağ fazı ise yağda çözünen emülgatörün seçilmesi gerekir. Seçilen emülgatör, su ve yağ fazları arasındaki yüzey gerilimini azaltmalı, ara yüzeyde adsorplanabilir olmalı yani fazlar arası film oluşturmalıdır [43].

Hidrofilik lipofilik denge (HLB) faktörü emülgatör ve monomerlerin seçimi ve kararlılık sağlanması açısından önemlidir. HLB emülsiyonlarda emülgatörün suya veya yağa olan ilgisinin ölçüldüğü parametredir. Herhangi bir emülsiyon için emülgatör seçilirken HLB değerine bakılır. HLB'nin doğru seçimi emülsiyonda faz ayrımını önler ve bu da HIPE'lerin kararlılığını doğrudan etkiler. HLB değeri, 0 ile 20 arasında derecelendirilir. Tablo 2.1'de HLB değerine göre emülgatörlerin sınıflandırılması verilmiştir. Tablo 2.1'e bakıldığında emülgatörlerin düşük HLB değerlerinde (<6) su/yağ emülsiyonunda, daha yüksek HLB değerlerinde (>8) yağ/su emülsiyonunda kullanıldığı belirtilir.

Tablo 2.1. HLB değerine göre emülgatörlerin sınıflandırılması [44]

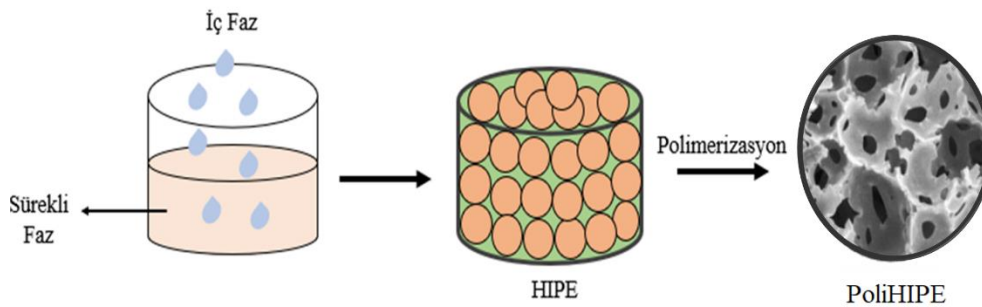
HLB Değeri	3-6	7-9	8-18	13-15	15-18
Kullanım	o/w emülgatör	Islatıcı ajan	w/o emülgatör	Deterjan	Çözücü

Karıştırma hızı ve karıştırma süresi de HIPE’lerde kararlı yapının oluşması için önemli diğer faktörlerdir. Emülsiyonun karıştırılması esnasında viskozitenin artmasıyla koalesans azalır ve emülsiyon kararlı yapıya ulaşmaya başlar. Karıştırma hızı çok yüksek ve karıştırma süresi çok uzun olursa emülsiyonlarda yüksek viskozite, yüksek kayma hızına neden olacağından iç faz damlalarının dağıtılması zorlaşır. Bu durumda, daha viskoz bir yapıda karıştırma zor olacağı için emülsiyonun kararlı olması beklenemez.

2.3.3. HIPE’lerin Polimerleştirilmesi

PoliHIPE’ler, emülsiyonun sürekli fazının çapraz bağlanmasıyla oluşturulan yüksek gözenekli yapılardır. PoliHIPE’yi oluşturan monomerler, çapraz bağlayıcılar ve yüzey aktif maddeler gibi çeşitli bileşenler malzemenin kimyasal yapısını, gözenekliliğini ve istenen özelliği verme durumunu belirler [45]. Düşük yoğunluklu, çapraz-bağlı ve gözenekli polimerler ilk olarak 1985 yılında Unilever araştırmacıları Barby ve Haq tarafından St (stiren) ve DVB (divinil benzen) esaslı HIPE’lerin çapraz bağlanmasıyla sentezlenmiş ve elde edilen polimerler ‘poliHIPE’ adı ile patentlenmiştir [10].

Barby ve Haq tarafından yapılan çalışmada, yağ içinde su emülsiyonunu sentezlemek için su fazı damlalar halinde yağ fazına eklenir ve oluşan yüksek iç fazlı emülsiyonlar uygun başlatıcılar ile sabit karıştırma ve sabit sıcaklıkta çapraz bağlanarak polimerleştirilir (Şekil 2.12) [10].



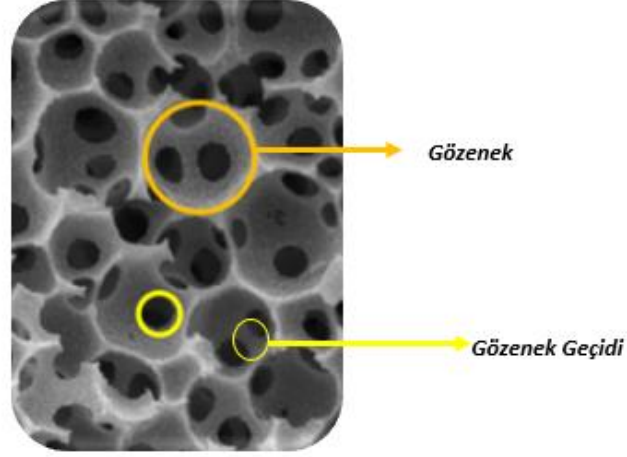
Şekil 2.12. HIPE’lerden poliHIPE oluşumu

Çapraz bağlanma sonucu oluşan poliHIPE monolitine ekstraksiyon işlemi uygulanır. Ekstrakte edilen monolitler vakum altında kurutulur ve düşük yoğunluklu, yüksek gözenek yapısına sahip polimerler elde edilir. Emülsiyon kalıplama yöntemi ile HIPE sentezinde monomer/çapraz bağlayıcı oranının en iyi çalıştığı malzemeler 50/50 oranda polimerleştirilen poliHIPE’lerdir [46]. Terpen-esaslı poliHIPE jeller içinde bu durum geçerlidir. Terpenin kimyasal yapısına bağlı olarak terpen oranı arttıkça poliHIPE morfolojisinin kapalı gözenek morfolojisine

evrildiği gözlemlenir. HIPE'lerin kararlılığını etkileyen tüm faktörler poliHIPE'lerin kararlılığını da etkiler.

2.3.4. PoliHIPE'lerin Morfolojisi

PoliHIPE'ler benzersiz gözenek (kavite) morfolojileri ile dikkat çeken polimer malzemelerdir. Kaviteler poliHIPE'lerin yapısında bulunan boşluklardır. HIPE'lerin iç fazının sürekli faza dağılımı sırasında iç faz damlacıklarının yerleşimi ile kaviteler oluşur. Açık kaviteli poliHIPE'lerde kaviteler birbiri ile bağlantılıdır bu bağlantılara kavite geçidi adı verilir. PoliHIPE'lerin hiyerarşik açık kaviteli yapılarıyla bilinmelerinin yanı sıra sentetik koşullara bağlı olarak kapalı hücre morfolojisine sahip olarak sentezlenmeleri mümkündür [47]. Kapalı hücre morfolojisine sahip poliHIPE'lerin açık gözenekli poliHIPE'lerden farkı, polimerin morfolojisinde gözenek geçitlerinin bulunmamasıdır [47]. Gözenek yapısını kontrol etmek esas olarak HIPE oluşumu ve polimerizasyon aşaması sırasında jel noktasına ulaşana kadar emülsiyon stabilitesinin korunması dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin birleşimine bağlıdır [40]. Morfolojik açıdan yorumlandığında PoliHIPE'lerin gözenek boyutları nanometreden mikrometre seviyesine değişkenlik gösterebilir. PoliHIPE'lerin geneline bakıldığında kavite boyutları 5 ile 100 µm arasında değişebilir [48]. PoliHIPE'lerin kavite boyutları emülsiyonun iç faz hacmi ile doğru orantılıdır [47]. İyi bir gözenek yapısına sahip bir poliHIPE hazırlamak için öncelikle, dış faz bileşimi dikkate alınarak uygun ve doğru miktarda yüzey aktif madde seçimi yapılması gerekir [49]. Literatüre göre, açık hücresel yapı elde etmek için poliHIPE yüzey aktif madde içeriği dış fazın %7'sinden daha fazla olmalıdır. Öte yandan, yüzey aktif madde içeriğinin dış fazın %5'inin altında olduğu HIPE'ler genellikle kapalı hücre morfolojisiyle sonuçlanmıştır [47]. Kaviteler %7-10 gibi düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında oluşmaya başlar ve yüzey aktif madde miktarı dış fazın %80'inin üzerine çıktığında kesintiye uğrar [50]. Şekil 2.13'te ideal bir poliHIPE'nin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.13. Bir poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü; gözenek (kavite) ve gözenek geçidi (kavite geçidi) [51]

Dış fazın %20-50 arasında değişen oranlarda yüzey aktif madde kullanıldığında, tüm iç faz hacimleri için açık kaviteli poliHIPE malzemeler elde edilir [52]. Emülsiyonun kararlılığı arttıkça kaviteler daha düzenli şekilde dağılır. PoliHIPE yapısında bulunan kaviteler emülsiyon damlacık boyutunu yansıttığından, damlacık boyutundaki azalma daha düşük boyutta kavitelere yol açar. Koalesans ve Ostwald damlacık büyümesi, emülsiyonun kararsızlaşmasına neden olan, zaman içinde ortalama damlacık boyutunu artırabilen iki temel süreçtir ve daha büyük bir boşluk boyutu dağılımı olarak yansıyan polidispers damlacık boyutu dağılımına yol açar [53]. Yüzey aktif madde seçiminin yanı sıra iç faz oranı da açık kavitelerin oluşumunda büyük önem taşır. Emülsiyonda bulunan iç faz oranı ortalama gözenek geçidi boyutunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir ve iç faz hacmi arttıkça gözenek geçidi boyutunun arttığı belirlenmiştir [54].

2.3.5. PoliHIPE'lerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

PoliHIPE'ler doğal kaynaklardan sentezlenebilirlikleri ile sürdürülebilirlik açısından önemli malzemelerdir [47]. PoliHIPE malzemelerin en önemli özelliklerinden biri çok düşük yoğunluklara sahip olabilmeleridir. Yüksek gözenekli malzemeler oldukları için düşük yoğunlukları vardır. Düşük yoğunluklu, hafif malzemeler olmaları ise, poliHIPE'lerin kullanım alanlarını önemli derecede etkiler. Geniş yüzey alanı ve gözenek yapıları polimerin sıvı ve gaz geçirgenliği özelliği kazanmasını sağlar.

PoliHIPE'ler morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri ile çeşitli uygulamalarda kullanım alanına sahiptir. PoliHIPE'lerin morfolojik olarak açık hücreli yapıları sayesinde sıvı ve gaz ayırıştırma sistemleri için özellikle de su arıtma sistemlerinde filtrasyon uygulamalarında kullanımları oldukça yaygındır ve sürdürülebilirlik noktasında önem taşımaktadır [55]. Hidrofobik özellikte

sentezlenen poliHIPE'ler su arıtma sistemlerinde yağ bazlı kirleticileri sudan uzaklaştırmak için sorbent olarak kullanılmalarını sağlamaktadır [55]. Ayrıca, poliHIPE'ler açık veya kapalı kavite morfolojisine sahip olması ve benzersiz yüzey alanı özellikleri ile birlikte hem enerji depolama hem de kataliz uygulamaları için destek malzeme olarak kullanılmaktadır.

Yüksek gözeneklilikleri nedeniyle poliHIPE'ler, hafif ve düşük yoğunluklu malzemelerin üretimi için önemli polimerlerdir. Bu hafiflik, taşıma ve yapısal uygulamalarda enerji verimliliğini artırır. PoliHIPE'lerin üretim süreci genellikle emülsiyon temelli olduğundan ölçeklenebilir ve maliyeti kontrol edilebilir bir üretim imkanı sağlar. Monomerler ve çapraz bağlayıcılar için geniş bir yelpaze sunulması, maliyetlerin etkin şekilde kontrol edilmesine yardımcı olur. Gözenekli yapıları sayesinde düşük ısı iletkenliği sağlar, bu da poliHIPE'lerin termal yalıtım malzemesi olarak kullanılmasına olanak tanır. Ayrıca, elektriksel iletkenlik, iletken polimerler veya iletken dolgu maddeleriyle birleştirilerek istenilen seviyeye getirilebilir.

2020 yılında Mert tarafından [56], poliHIPE içeren kompozit faz değıştiren malzemeler (FDM) sentezlenmiştir. Sentezlenen FDM'lerin yüksek gizli ısı enerji depolama kapasitesi özelliğine sahip olmasıyla bina uygulamalarında enerji depolama malzemesi olarak kullanılması amaçlanmıştır. Tüm bunların yanı sıra, poliHIPE'ler yüksek geçirgenliğe sahip morfolojik özellikleri sayesinde katalitik işlemler için kullanılır [56].

2.3.6. Terpen-Esaslı PoliHIPE'ler ile İlgili Literatür Çalışmaları

PoliHIPE'lerin kimyasal yapısı, monomer seçiminden polimerizasyon sonrası modifikasyona kadar geniş bir şekilde özelleştirilebilir. Yüzey fonksiyonelleştirme teknikleriyle hidrofilik, hidrofobik ya da belirli reaktif gruplara sahip poliHIPE'ler elde edilebilir. Bu özellik, biyouyumlu, biyobozunur veya katalitik aktif malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir avantaj sunar.

PoliHIPE'lerin terpen-esaslı üretilmesinin en önemli nedenleri; terpenlerin kimyasal yapılarında polimerizasyona yatkın çift bağlar, hidroksil veya karboksil fonksiyonel grupları içermesidir. Ayrıca, doğada bol miktarda bulunan terpenler sürdürülebilirlik noktasında önemlidir ve petrol esaslı hammaddelere bağımlılığın azalmasına yol açar.

Literatürde bulunan terpen bileşiklerinin poliHIPE'lerde kullanıldığı çalışmalara bakıldığında, ilk kez, 2020 yılında Mert ve Kekevi tarafından, β -mirsenin, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ile serbest radikal kopolimerizasyonu ile poliHIPE'ler sentezlendi. Farklı oranlarda β -mirsen ve EGDMA'nın birlikte kullanılması ile poliHIPE'lerde morfoloji ve mekanik dayanımın optimize edildiği saptandı [57].

2021 yılında Kekevi ve Mert tarafından, β -mirslen esaslı makrogözenekli nanokompozit köpükler sentezlendi. PoliHIPE nanokompozitleri ağırlıkça %1, 3 veya 5 nanokil partikülleri kullanılarak sentezlendi ve mekanik özellikler açısından, nanokilin ağırlıkça %1 oranında doldurulmasının, saf köpüğe kıyasla sıkıştırma modülünde %33'lük bir artışa yol açtığı saptandı [58].

2021 yılında Kekevi ve Mert tarafından, 4-vinilbenzil klorür (VBC), divinilbenzen (DVB) ve 1,3-bütandiol diakrilat (BDDA) komonomerleri varlığında β -mirslen esaslı HIPE'lerin kopolimerizasyon çapraz bağlanma performansı, komonomer miktarları monomer karışımının %0 ila 60 hacmi arasında değiştirilerek araştırıldı. Komonomerlerin işlevselliği sayesinde, Friedel-Crafts alkilasyonu ile polimerizasyon sonrası hiper çapraz bağlama için uygun bölgeler oluşturuldu. Elde edilen poliHIPE köpükler çok düşük spesifik yüzey alanları sergilemesine rağmen, hiper çapraz bağlama ile poliHIPE'lerin BET spesifik yüzey alanını 60 m²g⁻¹'e kadar çıkarıldı [59].

2021 yılında Kekevi ve Mert tarafından, β -mirslen ve 1,3-bütandiol dimetakrilatın (BDDMA) yağ içinde su (w/o) tipi yüksek iç fazlı emülsiyonlarında (HIPE'ler) kopolimerizasyonu ile hazırlanan sorbentler; literatürdeki ilk terpen bazlı poliHIPE sorbent örnekleri rapor edilerek dökülen petrolün geri kazanımında uygulanabilirliğinin gösterilmesini amaçlayan bir çalışma yapıldı. Bu çalışmada, izopren ve BDDMA birimlerinin zincir esnekliğine katkıları sayesinde, elde edilen poliHIPE'ler elastik bir davranış gösterdi. Sorbentlerin hidrofobik doğası ve kauçuklarda olduğu gibi düşük çapraz bağlanma derecesi nedeniyle, poliHIPE'lerin şişme kapasitesinin toluen, hekzan ve benzen karşı mükemmel olduğu belirlendi ve emülsiyon kalıplama yaklaşımının, sürdürülebilir biyo-türevli kaynaklar kullanılarak yeni sorbent malzemelerin tasarımı için kullanılabileceği saptandı [1].

2022 yılında Mert ve diğerleri tarafından, soğuk termal enerji depolama sistemleri için β -mirslen bazlı köpük/n-tetradekan kompozit faz değişim malzemeleri (phase change materials, PCMs) hazırlandı. Bu sayede, biyo-bazlı şekilce kararlı kompozit PCM'lerin yüksek gizli ısıları ve uygun faz değişim sıcaklıkları sayesinde gıdaların soğuk depolanması amacıyla ambalaj filmleri, saklama kutuları veya panellerin tasarımında önemli bir uygulama potansiyeline sahip olduğu açıkça görüldü [60].

Atık sularda kalan ilaçların adsorptif olarak uzaklaştırılmasının çevresel açıdan önemli bir konu haline gelmesi sebebiyle 2023 yılında Sözbir ve diğerleri tarafından, bu tür toksik maddeleri uzaklaştırmak için makro gözenekli polimer esaslı monolitler hazırlandı. Yapılan çalışmada,

yağ içinde su (w/o) yüksek iç fazlı emülsiyonlarda (HIPE'ler) serbest radikal kopolimerizasyon çapraz-bağlama yoluyla ilk sürdürülebilir β -mirsen ve D-limonen türevi adsorbanlar sentezlendi ve farklı boya moleküllerine karşı önemli adsorpsiyon verimlilikleri sergileyerek su kirleticilerinin giderilmesindeki etkinliklerini kanıtlandı [61].

2023 yılında Sözbir ve diğerleri tarafından, literatürde ilk kez süspansiyon kopolimerizasyonu ile β -mirsen ve 1,4-bütandiol dimetakrilattan (BDDMA) polimer mikro-küreler sentezlendi. β -mirsen ve BDDMA'nın serbest radikal kopolimerizasyonu foto ve termal olarak başlatıldı. Bu çalışmada, fotokürlemenin β -mirsen kullanarak sürdürülebilir poliHIPE sentezi için uygun ve etkili bir yol olduğu gösterildi [62].

2023 yılında Krajnc ve diğerleri tarafından terpen-esaslı yüksek yüzey alanına sahip poliHIPE'ler sentezlendi. Bu çalışmada terpen-esaslı poliHIPE'lerin polimerizasyonu, limonen ve mirsen terpenleri ile komonomer olarak trimetilol propan triakrilat (TMPTA) ve pentaeritritol tetraakrilat (PETA) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu yöntemle elde edilen polimerler, yüksek yüzey alanı, biyolojik uyumluluk ve çevre dostu özellikler gösterdi kanıtlandı. [63].

Kramer ve diğerleri, terpenoidleri (tetrahidrogeraniol, sitronellol ve nopol) akrilol klorür kullanarak esterifikasyon yöntemiyle modifiye ederek terpenoid akrilatlar sentezledi. Bu terpenoid akrilatlar, hiyerarşik gözenekli polimerlerin (poliHIPE) üretiminde kullanıldı. Terpenoid akrilatlar molce %5 ve %10 oranında çagraz bağlayıcı trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ile çapraz bağlanarak polimerize edildi. Çalışma, terpenoidlerin bu şekilde işlevselleştirilmesinin, yüksek iç faz emülsiyonlarında etkili bir şekilde polimerize edilebilen akrilat-terpenoidlerin elde edilmesini sağladığını ortaya koydu [51].

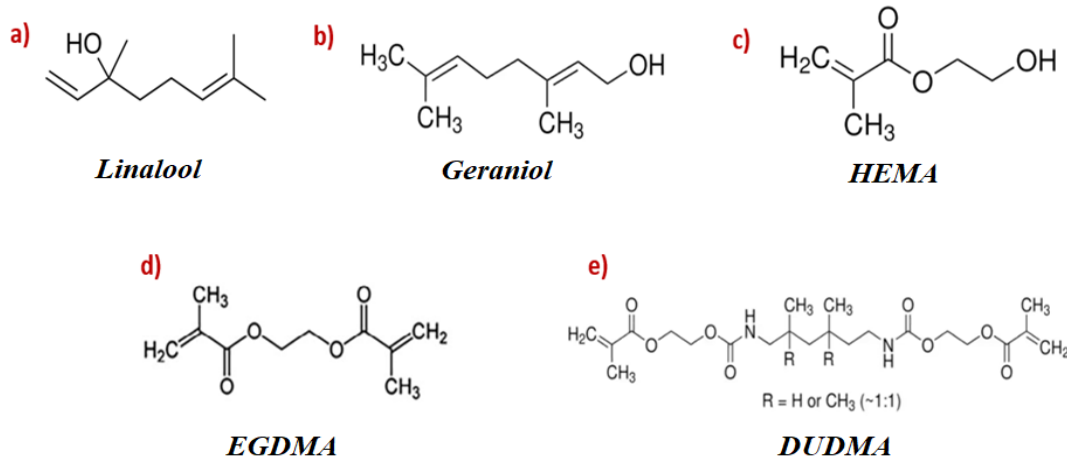
2024 yılında Beyaz ve diğerleri, β -mirsen ile esnek bir oligomerik çapraz bağlayıcı olan poli(etilen glikol dimetakrilat) veya etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanarak terpen bazlı poliHIPE'lerin gözenek morfolojisini ve mekanik özelliklerini araştırdı. HIPE şablonunda farklı oranlarda kullanılan esnek çapraz bağlayıcıların poliHIPE'lerin gözenek morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelendi [64].

2024 yılında Sözbir ve diğerleri tarafından, emülsiyon kalıplama yaklaşımı kullanılarak β -mirsen ve d-limonen esaslı poliHIPE köpükler elde edildi. EGDMA komonomer çapraz-bağlayıcısı kullanılarak elde edilen polimer köpüklerin çapraz-bağ yoğunluğu ve çapraz-bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlıklar üzerindeki etkisi Flory-Rehner teorisi kullanılarak araştırıldı [65].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Linalool (teknik), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (%98, inhibitör olarak 90-110 ppm monometil eter hidrokinon içerir, Sigma-Aldrich), geraniol (teknik), diüretan dimetilakrilat (DUDMA) (%97, inhibitör olarak 200-250 ppm BHT içerir, Sigma- Aldrich), hidroksietil metakrilat (HEMA) (%98, METQ ile stabilize edilmiştir, Abcr), benzoil peroksit (BPO) (%25 H₂O ile, Merck), Span® 80 (viskozite 1000-2000 mPa s (20 °C), Supelco), Pluronic® L121 ((poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol), ortalama Mn~4,400, Sigma-Aldrich), kalsiyum klorür heksahidrat (CaCl₂.6H₂O) (%98, Sigma-Aldrich), toluen (%99.8, Sigma-Aldrich) ve ultra saf deiyonize su kullanıldı. Şekil 3.1’de poliHIPE jellerinin yapısında bulunan monomer ve komonomerlerin kimyasal yapıları verildi.



Şekil 3.1. (a) Linalool, (b) geraniol, (c) HEMA, (d) EGDMA ve (e) DUDMA yapıları

3.2. Terpen-Esaslı PoliHIPE Jellerin Hazırlanması

PoliHIPE jeller emülsiyon kalıplama yaklaşımı kullanılarak elde edildi. Bu amaçla, her koşulda HIPE’ler %75 sabit iç faz oranı ile hazırlandı. Linalool ve geraniol olmak üzere iki farklı terpen bileşiği yapı taşı olarak kullanıldı. Linalool-esaslı poliHIPE jeller hazırlanırken çapraz-bağlayıcı olarak EGDMA kullanıldı. Geraniol-esaslı poliHIPE jellerin hazırlanmasında ise çapraz-bağlayıcı olarak DUDMA kullanıldı. Ayrıca hem linalool hem de geraniol-esaslı poliHIPE jeller hazırlanırken sürekli faz karışımına HEMA komonomeri eklenerek de jeller elde edildi. Sonuç olarak; poli(linalool-ko-EGDMA), poli(linalool-ko-HEMA-ko-EGDMA), poli(geraniol-ko-DUDMA), poli(geraniol-ko-HEMA-ko-DUDMA) poliHIPE jelleri elde

edildi. Elde edilen jellerden, x formülasyon numarasını göstermek üzere, linalool-esaslı olanlar PLE_x, geraniol-esaslı olanlar ise PGD_x olarak adlandırıldı.

Örnek bir deneyde monomer, çapraz-bağlayıcı komonomer veya komonomer karışımı ve emülgatör (Span®80 ve Pluronic®L121) karışımı ve polimerizasyon başlatıcısı BPO (monomer ve komonomerlerin toplam mol sayısına göre, %1 mol oranında) yuvarlak dipli, üç-boyunlu bir cam reaktöre tartıldı. Daha sonra sürekli faz karışımı homojen hale gelinceye kadar mekanik karıştırıcı ile 400 rpm’de karıştırma işlemi uygulandı. Ardından CaCl₂.6H₂O’nun) deiyonize su içerisinde ağırlıkça %1 oranında çözülmesi ile hazırlanan iç faz sabit karıştırma eşliğinde damlalar halinde sürekli faza eklendi. İç fazın tamamı eklendikten sonra karıştırma işlemine 30 dak daha devam edildi. Ardından elde edilen jel emülsiyonlar (HIPE’ler) polimerleştirilmek üzere kapaklı cam kaplara aktarıldı. Polimerizasyon jel emülsiyonların 80°C sabit sıcaklığa ayarlanmış etüvde 24 sa bekletilmesi ile gerçekleştirildi. Polimerizasyonun ardından elde edilen poliHIPE jeller etanol ile yıkandı ve 40°C’de sabit tartıma ulaşılan kadar kurutuldu. Linalool ve geraniol-esaslı poliHIPE jellerin hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşimleri ve elde edilen jellerin adlandırması sırasıyla Tablo 3.1 ve 3.2’de sunuldu.

Tablo 3.1. Linalool-esaslı poliHIPE jel (PLE_x) hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşimi

PoliHIPE Jel	Monomer		Komonomer	Emülgatör	
	Linalool (% hacim)	HEMA (% hacim)	EGDMA (% hacim)	Span®80 (% hacim)	Pluronic®L121 (% hacim)
PLE1	50	-	50	50	50
PLE2	60	-	40	60	40
PLE3	70	-	30	70	30
PLE4	30	20	50	30	70
PLE5	30	30	40	30	70

Tablo 3.2. Geraniol-esaslı poliHIPE jel (PGDx) hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşimi

PoliHIPE Jel	Monomer		Komonomer	Emülgatör	
	Geraniol (% hacim)	HEMA (% hacim)	DUDMA (% hacim)	Span®80 (% hacim)	Pluronic®L121 (% hacim)
PGD1	50	-	50	50	50
PGD2	60	-	40	60	40
PGD3	70	-	30	70	30
PGD4	30	20	50	30	70

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Yapısal Özellikler

Sentezlenen poliHIPE jellerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümü Transform Kızılötesi (FTIR) Spektrofotometresi (Perkin Elmer Spectrum 2000, Perkin Elmer Corp, ABD) ile incelendi.

3.3.2. Morfolojik Özellikler

PoliHIPE jel numunelerinin yüzey morfolojisi ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Ltd., Cambridge, BK) ve JSM 6510 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Jeol Ltd., Tokyo, Japan) kullanılarak incelendi. Farklı büyütmelerde olan SEM görüntülerinden her numune için yaklaşık 90 ölçüm alınarak poliHIPE jellerin ortalama kavite çapları hesaplandı.

PoliHIPE jellerin Brunauner-Emmet-Teller (BET) spesifik yüzey alanının tayin edilmesi için N₂ adsorbsiyon/desorpsiyon izotermine BET denklemi uygulandı. İzotermeler Micromeritics Gemini VII 2390t Genel Otomatik Yüzey Alanı ve Porotize Analiz Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) ile kaydedildi. Ölçüm öncesinde poliHIPE jel numunelerine Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degaz Sistemi (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) kullanılarak bir gaz giderme prosedürü uygulandı. Gaz giderme işlemi oda sıcaklığında ve 24 sa süre ile gerçekleştirildi.

3.3.3. Isıl Kararlılık

PoliHIPE jellerin ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Analizler Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japan) TGA cihazı kullanılarak 25°C ile 600°C aralığında, 10°C/dak ısıtma hızı ile N₂ ortamında gerçekleştirildi.

Elde edilen TGA termogramları kullanılarak her bir numune için başlangıç numune aırlı ile kıyaslandığında %5, %10 ve %50'sini bozunduğu sıcaklıklar (sırasıyla T_{d5}, T_{d10} ve T_{d50}) ile maksimum bozunma hızının (V_{max}) gözlemlendiği sıcaklık değeri (T_{max}) saptandı. Ayrıca her numune için 600°C'de kalan kül miktarı belirlendi.

3.3.4. Mekanik Özellikler

PoliHIPE jellerin mekanik özellikleri basma testleri ile 10 kN'luk yük altında ASTM D 1621 standartlarına uygun olarak Zwick Roell Z020 Universal Test Cihazı (Zwick GmbH & Co.KG, Germany) kullanılarak ölçüldü. Mekanik testlerin tamamı 30 mm x 10 mm boyutlarında hazırlanan numuneler kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her bir poliHIPE jel örneği için birbiri ile özdeş beş farklı test numunesi kullanılarak ölçümler tekrarlandı. Test cihazının orijinal yazılımından alınan veriler kullanılarak numunelerin gerilim-gerinim grafikleri oluşturuldu. Bu grafikler ile her bir jel örneğinin basma modülü ve basma dayanımı, beş farklı test numunesi için elde edilen hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak hesaplandı.

3.3.5 PoliHIPE Jellerin Şişme Davranışı

PoliHIPE jellerin çapraz-bağ yoğunluğu şişme testi ile tayin edildi. Bu amaçla ilk aşamada her bir jel numunesi tartılarak kuru ağırlığı not edildi. Ardından, ağırlığı bilinen numuneler cam kavanozlara yerleştirildi ve üzerlerine 7 mL saf toluen çözücüsü eklenerek kapakları kapalı bir şekilde oda sıcaklığında 24 sa muhafaza edildi. Bu süre içerisinde belirli aralıklar ile numuneler çözücünden çıkarıldı. Numuneler ağırlık değişimleri belirlenmeden önce fazla çözücünün alınması için kâğıt bir peçete ile nazikçe kurulandı ve tartımları alınarak kaydedildi. Ardından numuneler tekrar çözücü içerisine bırakılarak kavanoz kapakları kapatıldı. 24 sa sonunda polimerlerin maksimum sorpsiyon kapasitesi, w_{max} şişmiş polimerin ağırlığını ve w₀ kuru polimerin ağırlığı göstermek üzere Denklem 3.1.'de verilen eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Sorpsiyon} = \frac{w_{\max} - w_0}{w_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Şişmiş poliHIPE numunelerin jel yoğunluğu Archimed prensibi kullanılarak saptandı. Şişmiş jel yoğunluğu, oda sıcaklığında yoğunluk kiti entegre edilmiş bir analitik terazi (WSA-224,

Weightlab Instrument, Çin) kullanılarak etanol içerisinde ölçüldü. Bu amaçla jel numunesi metal bir askı ile cam beher içindeki saf etanole daldırıldı ve terazi ekranından dijital olarak okunan ağırlık kaydedildi. Ardından numune etanol içinden alınarak metal askı üzerindeki kefeyle koyuldu ve tekrar tartıldı. Ardından otomatik olarak okunan yoğunluk değeri kaydedildi. Yoğunluğu ölçülen numuneler kurumaları için 40°C'deki vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Tamamen kuruyan numuneler tekrar tartıldı ve ağırlıkları kaydedildi.

PoliHIPE jellerin çapraz-bağ yoğunluğu, şişme testi ile elde edilen verilerin daha önce Kekevi ve Mert tarafından terpen-esaslı poliHIPE'lerin çapraz-bağ yoğunluğunun hesaplanması için kullandığı yaklaşım ile hesaplandı [65]. Bu amaçla M_c çapraz-bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığını; v çapraz-bağ yoğunluğunu; V_1 çözücünün molar hacmini; v_{2m} şişmiş polimerin hacim kesrini; f , polimer zincir yapısında bulunan fonksiyonel grup sayısını; χ ise Flory-Huggins çözünürlük parametresini göstermek üzere Denklem 3.2'de verilen Flory-Rehner eşitliği kullanıldı [32,66].

$$M_c = \frac{V_1[(v_{2m}^{\frac{1}{3}} - (\frac{2}{f}v_{2m}))]}{-[\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1(v_{2m})^2]} \quad (3.2)$$

Bu tez çalışmasında sentezlenen poliHIPE jeller literatürde ilk kez sentezlendiğinden çözünürlük parametreleri literatürde bulunmamaktadır. Bu sebeple, poli(linalool-ko-EGDMA), poli(linalool-ko-HEMA-ko-EGDMA), poli(geraniol-ko-DUDMA) ve poli(geraniol-ko-HEMA-ko-DUDMA) zincir yapıları için Flory-Huggins çözünürlük parametresi (χ) değerleri Denklem 3.3'de verilen Hildebrand eşitliği [67] kullanılarak hesaplandı.

$$\chi = \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (3.3)$$

Yukarıda verilen Hildebrand eşitliğinde δ_s çözücünün Hildebrand çözünürlük parametresini; δ_p polimerin Hildebrand çözünürlük parametresini; R evrensel gaz sabitini (1.987 kal K⁻¹ mol⁻¹) ve T sıcaklığı (Kelvin) ifade etmektedir. Ancak, poli(linalool-ko-EGDMA), poli(linalool-ko-HEMA-ko-EGDMA), poli(geraniol-ko-DUDMA) ve poli(geraniol-ko-HEMA-ko-DUDMA) polimerleri için δ_p değerleri literatürde daha önce bildirilmediğinden grup katkı yöntemi ile yani polimer zincirini oluşturan her bir fonksiyonel grubun toplam katkısı göz önünde bulundurularak, Denklem 3.4'de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [68]. Bu denklemde, F_i molar grup çekim sabitlerinin toplamını; V_m ise polimerlerin tekrar eden her biriminin molar hacmini temsil etmektedir.

$$\delta_p = \frac{\sum F_i}{V_m} \quad (3.4)$$

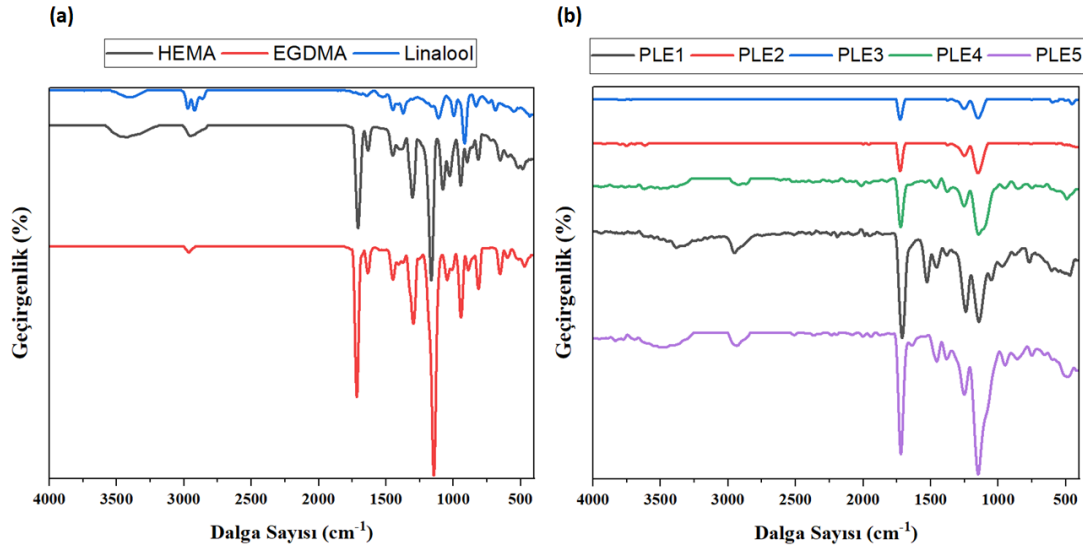


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Terpen-esaslı poliHIPE jel sentezinde kullanılan monomer birimlerinin kopolimer zincir yapısına katılması FTIR spektroskopisi ile kontrol edildi. Bu amaçla öncelikle linalool-esaslı poliHIPE jel hazırlanmasında kullanılan linalool, EGDMA ve HEMA'nın Şekil 4.1(a)'da verilen FTIR spektrumları, PLEx jellerinin Şekil 4.1(b)'de verilen FTIR spektrumları ile karşılaştırıldı.

Şekil 4.1(a)'da verilen linalool spektrumunda $3525 - 3275 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan geniş bant O-H gerilme titreşimlerinden; $2950 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilme titreşimlerinden; 1625 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik C=C bağlarından; 1450 ve 1375 cm^{-1} 'deki pikler C-H bükülme titreşimlerinden ve 996 cm^{-1} 'deki pik ise C-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [69]. Şekil 4.1(a)'daki EGDMA spektrumunda ise 2980 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik alifatik C-H gerilme titreşimlerinden; 1720 cm^{-1} 'deki pik karbonil grubundan, 1625 cm^{-1} 'deki pik C=C bağlarından; 1450 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} 'deki pikler C-H bükülme titreşimlerinden, 1230 cm^{-1} 'deki pik C-O gerilme titreşimlerinden ve 1103 ile 1114 cm^{-1} 'deki pikler ise C-O-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [70]. Şekil 4.1(b)'de verilen PLE1, PLE2 ve PLE3 jellerinin spektrumları Şekil 4.1(a)'da sunulan linalool ve EGDMA spektrumları ile karşılaştırıldığında, elde edilen poliHIPE jellerinin spektrumlarında EGDMA'nın ve linaloolün karakteristik piklerinin mevcudiyeti açıkça görülmektedir. Özellikle 1720 cm^{-1} 'de ortaya çıkan karbonil grubu piki ile $3750 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf bant O-H gerilme titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca PLE1, PLE2 ve PLE3 spektrumlarında C=C bağlarının varlığına işaret eden ve 1625 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin bulunmaması doymamış bağların kopolimerizasyon reaksiyonuna katıldığını göstermektedir. Şekil 4.1(a)'da sunulan HEMA spektrumunda ise $3525 - 3275 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan geniş bant O-H gerilme titreşimlerinden; $2950 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilme titreşimlerinden; 1720 cm^{-1} 'de ortaya çıkan belirgin pik karbonil grubundan ve 1625 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik C=C bağlarından; 1450 ve 1375 cm^{-1} 'deki pikler C-H bükülme titreşimlerinden; 1230 cm^{-1} 'deki pik C-O gerilme titreşimlerinden; 1114 ile 1103 cm^{-1} 'deki pikler C-O-C gerilme titreşimlerinden ve son olarak 996 cm^{-1} 'deki pik C-C gerilme titreşimlerinden dolayıdır. Şekil 4.1(a)'da verilen linalool, EGDMA ve HEMA'ya ait spektrumlar Şekil 4.1(b)'de gösterilen PLE4 ve PLE5 jellerine ait spektrumlar ile kıyaslandığında, poliHIPE jellerin spektrumlarında her üç monomere ait fonksiyonel grupların da bulunduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte PLE5'e ait spektrumda, 1625 cm^{-1} 'de beliren zayıf pik kopolimerizasyon çapraz-bağlanma reaksiyonuna

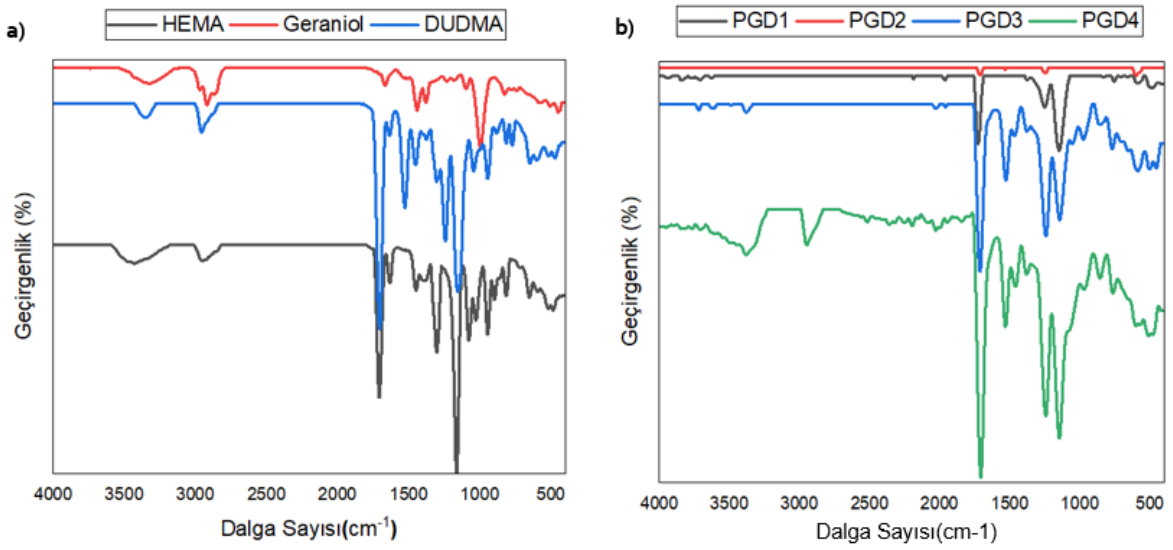
katılmayan C=C bağlarının varlığına işaret etmektedir. Bu sonuç dikkate alındığında PLE5 jelinin düşük çapraz-bağ yoğunluğuna sahip olduğu değerlendirilmesi yapılabilir. Tüm bunlara ek olarak, Şekil 4.1(b)'de verilen poliHIPE jellere ait FTIR spektrumlarında gözlemlenen piklerin şiddetinin emülsiyon hazırlama adımında kullanılan sürekli faz bileşimindeki monomer/komonomer oranları ile orantılı olarak değiştiği değerlendirilmesi yapılabilir (bkz. Tablo 3.1).



Şekil 4.1. (a) HEMA, EGDMA, Linalool, (b) PLE1, PLE2, PLE3, PLE4 ve PLE5 jellerinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumları

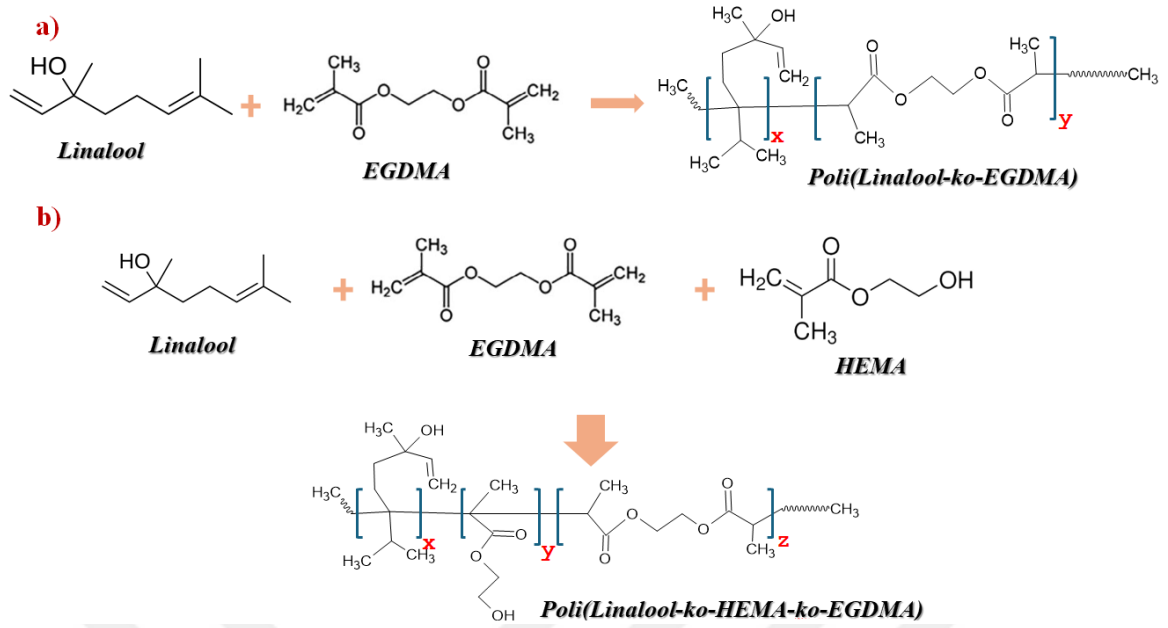
Geraniol-esaslı poliHIPE jel hazırlanmasında kullanılan geraniol, DUDMA ve HEMA'nın Şekil 4.2(a)'da verilen FTIR spektrumları, PGDx jellerinin Şekil 4.2(b)'de verilen FTIR spektrumları ile karşılaştırıldı. Şekil 4.2(a)'da verilen geraniol spektrumunda $3534 - 3153 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen geniş bant O-H gerilme titreşimlerinden; $2970 - 2810 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilme titreşimlerinden; 1674 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik C=C bağlarından; 1660 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik C-H bükülme titreşimlerinden ve 992 cm^{-1} 'deki pik ise C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [71]. Şekil 4.2(a)'da sunulan DUDMA spektrumunda $3420 - 3260 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan pik ürean grubunda bulunan N-H gerilme titreşimlerinden; 2965 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik CH_3 grubunun C-H gerilme titreşimlerinden; 1710 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik karbonil grubundan; 1627 cm^{-1} 'deki pik C=C bağlarından; 1533 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [72]. Şekil 4.2(a)'da sunulan HEMA spektrumunda ise $3449 - 3270 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan geniş bant O-H gerilme titreşimlerinden; $2900 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilme titreşimlerinden; 1720 cm^{-1} 'de ortaya

çıkan belirgin pik karbonil grubundan ve 1634 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik C=C bağlarından; 1450 ve 1375 cm^{-1} 'deki pikler C-H bükülme titreşimlerinden; 1230 cm^{-1} 'deki pik C-O gerilme titreşimlerinden; 1120 ile 1110 cm^{-1} 'deki pikler C-O-C gerilme titreşimlerinden ve son olarak 998 cm^{-1} 'deki pik C-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2(b)'de verilen PGD1 ve PGD3 jellerinin spektrumları Şekil 4.2(a)'da sunulan geraniol ve DUDMA spektrumları ile karşılaştırıldığında, poliHIPE jellerin spektrumlarında geraniol ve DUDMA'nın bazı karakteristik pikleri açıkça görülmektedir. 1710 cm^{-1} 'de ortaya çıkan karbonil grubu piki ile $3449 - 3270\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf bant O-H gerilme titreşimlerine atfedilebilir.

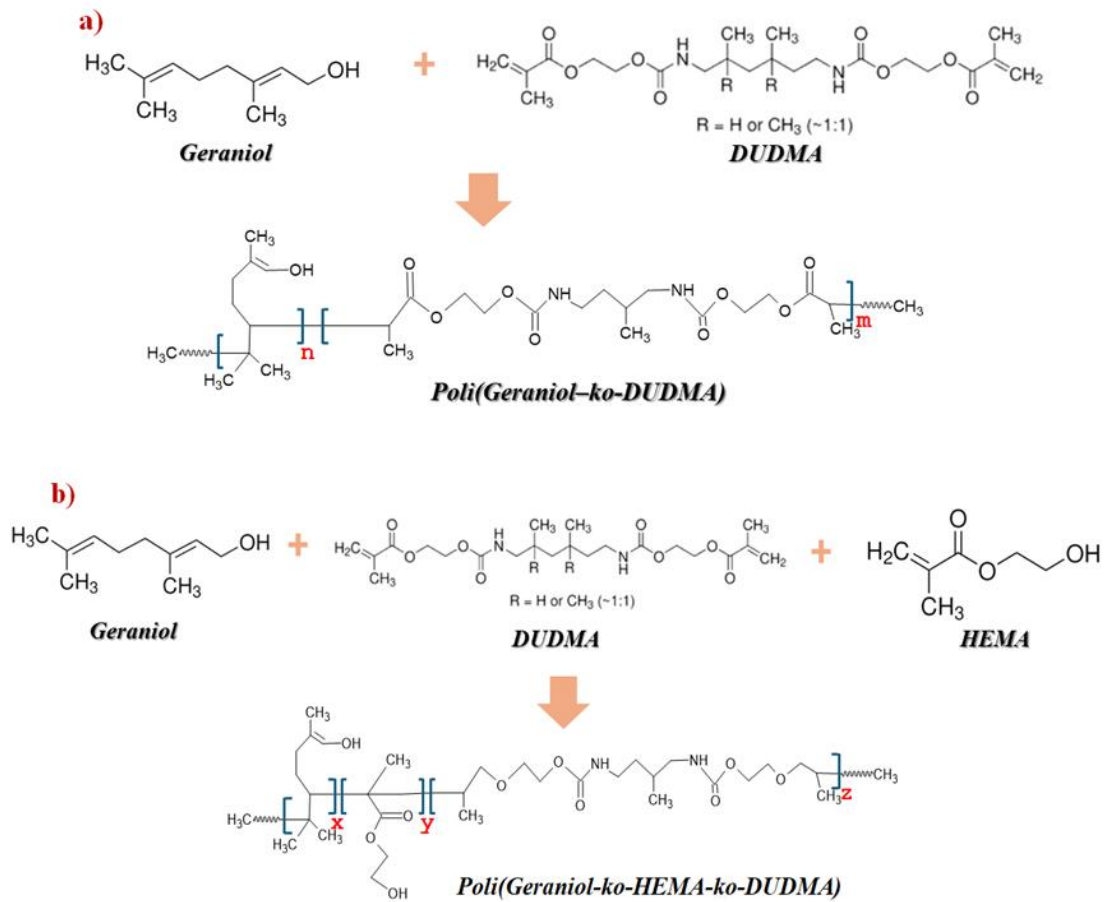


Şekil 4.2. (a) HEMA, Geraniol, DUDMA, (b) PGD1, PGD2, PGD3 ve PGD4 jellerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Şekil 4.1 ve 4.2'de verilen karşılaştırmalı FT-IR spektrumları incelendiğinde poli(linalool-ko-EGDMA), poli(linalool-ko-HEMA-ko-EGDMA), poli(geraniol-ko-DUDMA) ve poli(geraniol-ko-HEMA-ko-DUDMA) esaslı poliHIPE jelleri için önerilen kopolimer yapıları sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



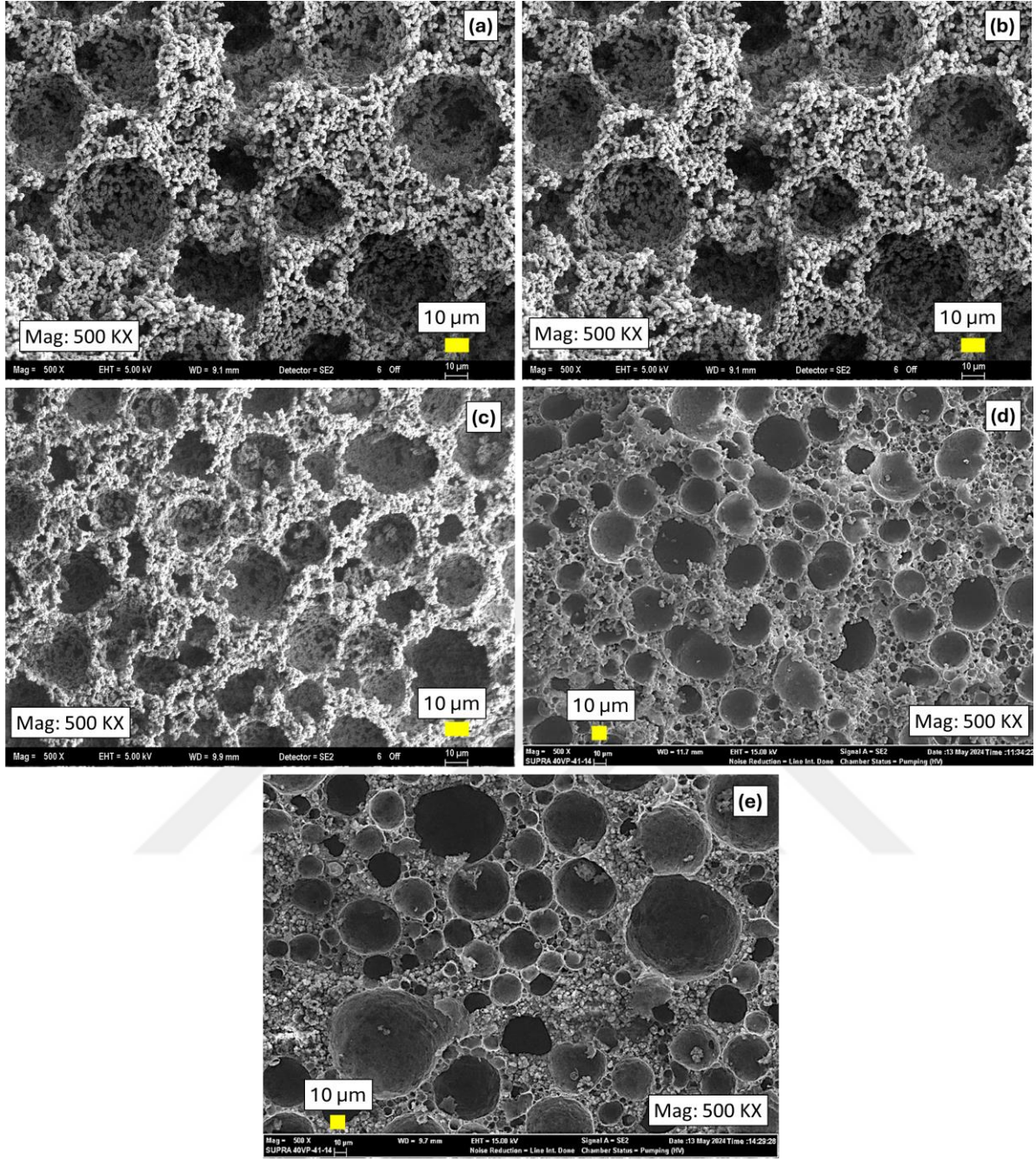
Şekil 4.3. Poli(linalool-ko-EGDMA) ve poli(linalool-ko-HEMA-ko-EGDMA) esaslı poliHIPE jelleri için önerilen kopolimer yapıları



Şekil 4.4. Poli(geraniol-ko-DUDMA) ve poli(geraniol-ko-HEMA-ko-DUDMA) esaslı poliHIPE jelleri için önerilen kopolimer yapıları

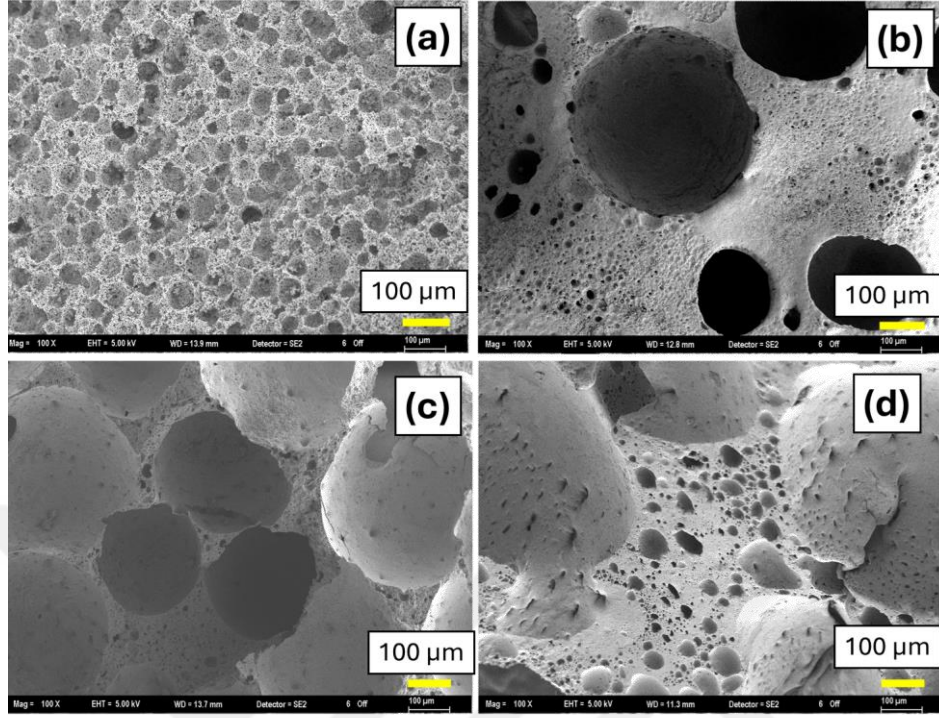
Elde edilen poliHIPE jellerin gözenek morfoloji SEM ile incelendi. PLE_x ve PGD_x jellerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da sunuldu. Şekil 4.5 (a), (b) ve (c) görüntülerinde sırasıyla PLE1, PLE2 ve PLE3 jellerinin açık kavite yapısına sahip olduğu ve kaviteler arasında gözenek geçitlerinin bulunduğu görüldü. Özellikle, Şekil 4.5 (a), (b) ve (c) görüntüleri incelendiğinde, PLE1, PLE2 ve PLE3 jellerin kavite boyutunun daha göreceli olarak daha geniş olduğu belirlendi. Sırasıyla Şekil 4.5 (d) ve (e)’de verilen PLE4 ve PLE5 jellerine ait SEM görüntüleri değerlendirildiğinde ise, kopolimer yapısına HEMA komonomerinin katılması ve çapraz-bağlayıcı komonomer olarak kullanılan EGDMA oranının artması ile ortalama kavite çaplarının daraldığı ancak boyut dağılımının genişlediği görüldü. Bu durum, yapısında bulunan hidroksil (-OH) grubu nedeniyle polaritesi ve suda çözünürlüğü yüksek olan HEMA’nın su fazına difüzyonuna bağlı olarak su fazında polimerizasyonun başlamasına atfedilebilir [73,74]. Buna bağlı olarak, PLE4 ve PLE5 jellerinde heterojen boyut dağılımlı kapalı gözenek morfolojisinin hakim olduğu sırasıyla Şekil 4.5 (d) ve (e)’de sunulan SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.

Şekil 4.6 (A) ve (B)’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen PGD_x jelleri içerisinde sadece PGD1 jelinin açık kavite morfolojisine ve göreceli olarak homojen kavite boyut dağılımına sahip olduğu görüldü. Şekil 4.6 (A) ve (B)’de verilen (b) ve (c) görüntüleri değerlendirildiğinde ise PGD2 ve PGD3 jellerinde gözenek morfolojisine büyük kapalı kavitelerin hakim olduğu, bu kavitelerin daha küçük ve düzensiz gözenekler ile birbirine bağlanarak kısmi bir açıklık sergilediği belirlendi. Bu durumun, PGD2 ve PGD3 jelleri hazırlanırken sürekli faz bileşiminde kullanılan çapraz bağlayıcı komonomer (DUDMA) oranının azalması ve geraniol oranının artması ile polimerizasyon sırasında jelleşmenin tamamlanmasından önce emülsiyon kararlılığının bozulması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Emülsiyon kararlılığının azalması koalesans prosesini hızlandırmakta, kavite şekillerinin deformasyonuna ve ortalama kavite boyutunun arttırmasına yol açmaktadır [75]. Tüm bunlara ek olarak Şekil 4.6 (A) ve (B)’de verilen (d) görüntüleri incelendiğinde sürekli faz bileşimine HEMA katılmasının emülsiyon kararlılığında oldukça belirgin bir bozulmaya neden olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumun HEMA komonomer birimlerinin su fazına difüzyonunu tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

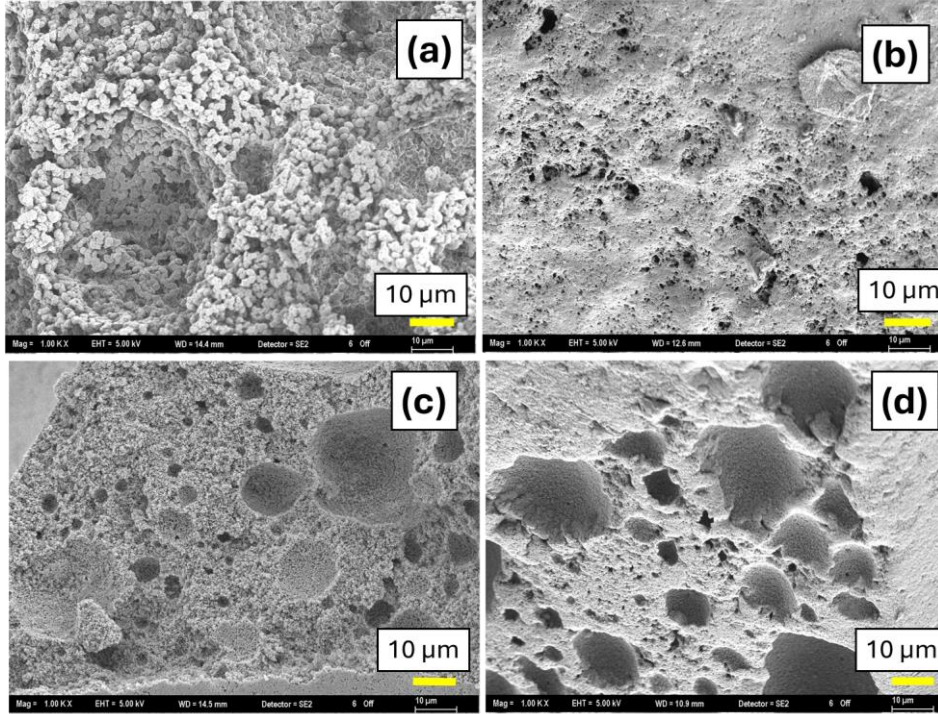


Şekil 4.5. PLEx jellerinin SEM görüntüsü, (a) PLE1, (b) PLE2, (c) PLE3, (d) PLE4 ve (e) PLE5

(A) Mag: 100 KX



(B) Mag: 1.00 KX



Şekil 4.6. PGDx jellerinin SEM görüntüsü [(A) x100 ve (B) x1000 büyütme]: (a) PGD1, (b) PGD2, (c) PGD3 ve (d) PGD4

PLEx ve PGDx jellerinin kavite boyutları ve spesifik yüzey alanı değerleri Tablo 4.1’de sunuldu. Tablo 4.1’de sunulan verilere göre PLE serisi için sürekli faz bileşimindeki linalool miktarı arttıkça ortalama kavite çapının azalma eğiliminde olduğu sonucuna varılabilir. Bu durum, artan linalool miktarına bağlı olarak yağ-su arayüzey filminin incelenmesi ile açıklanabilir. Şekil 4.5’de verilen SEM görüntülerinde PLE1, PLE2 ve PLE3 jellerinin sergilediği açık hücresel yapı da bu durumla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, Tablo 4.1’e göre PLE4 ve PLE5’in göreceli olarak daha dar ortalama kavite çapına sahip olmaları HEMA eklenmesi ile artan çapraz-bağlanma oranına atfedilebilir.

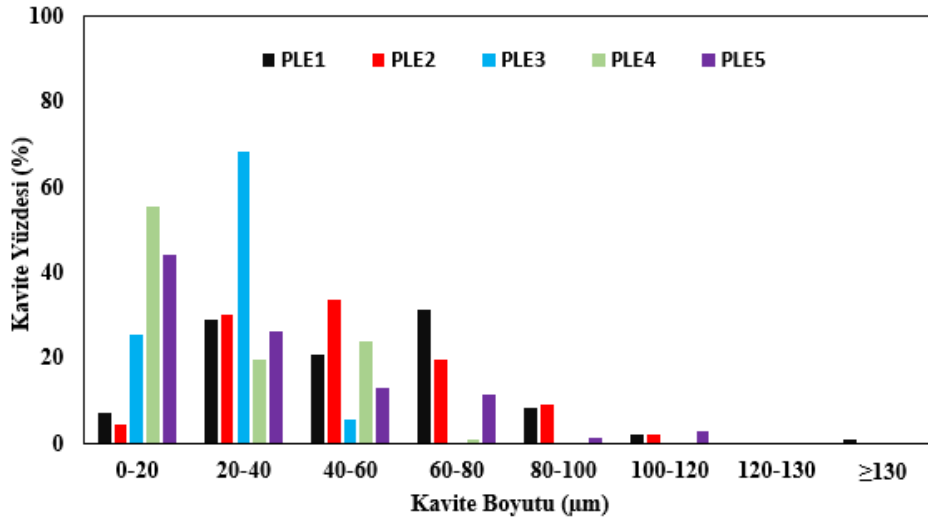
Tablo 4.1’de sunulan PLEx jellerinin BET spesifik yüzey alanı değerleri kıyaslandığında, en düşük yüzey alanı değerinin $2,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ile PLE5; en yüksek yüzey alanı değerinin ise $33,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ile PLE2 jeline olduğu belirlendi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kavite boyutu ile BET spesifik yüzey alanı değişiminin poliHIPE jellerinin hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşimi ile veya ortalama kavite boyutu ile orantılı bir değişim göstermediği belirlendi. Bu durumun, değişen sürekli faz bileşimine bağlı olarak poliHIPE jellerinde açık veya kapalı gözenek morfolojisi ortaya çıkması ile ilişkilendirilebilir. Beklenildiği üzere, kapalı gözenek yapısı sergileyen PLE4 ve PLE5 jellerinin (bkz. Şekil 4.5’deki (d) ve (e) görüntüleri) PLEx serisindeki en düşük yüzey alanı değerlerini sergilediği gözlemlendi.

PGDx jellerinin BET spesifik yüzey alanı (Tablo 4.1) değerleri karşılaştırıldığında bu seri için de ortalama kavite boyutu ile BET spesifik yüzey alanı arasında orantısız bir ilişki olmadığı belirlendi. PGDx serisinde, PGD2 jelinin en düşük yüzey alanına ($5,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), PGD3 jelinin ise en yüksek yüzey alanına ($46,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip olduğu saptandı. Elde edilen bu sonucun, PGDx serisinin hazırlanmasında kullanılan sürekli faz bileşiminin yol açtığı düşük emülsiyon kararlılığı ile ilişkili olduğu değerlendirilmesi yapılabilir. Emülsiyon kararlılığının bozulması kavite boyut dağılımını genişletirken ortalama kavite çapını da arttırmış, ayrıca düzensiz gözenek geçitlerinin oluşmasına yol açmıştır. Elde edilen heterojen gözenek morfolojisinin bir sonucu olarak özellikle PGD3 jelinin ortalama kavite çapını arttırırken kısmen açık bir hücresel morfoloji de ortaya çıkarmıştır (bkz. Şekil 4.6 (A) ve (B)’deki (c) görüntüleri).

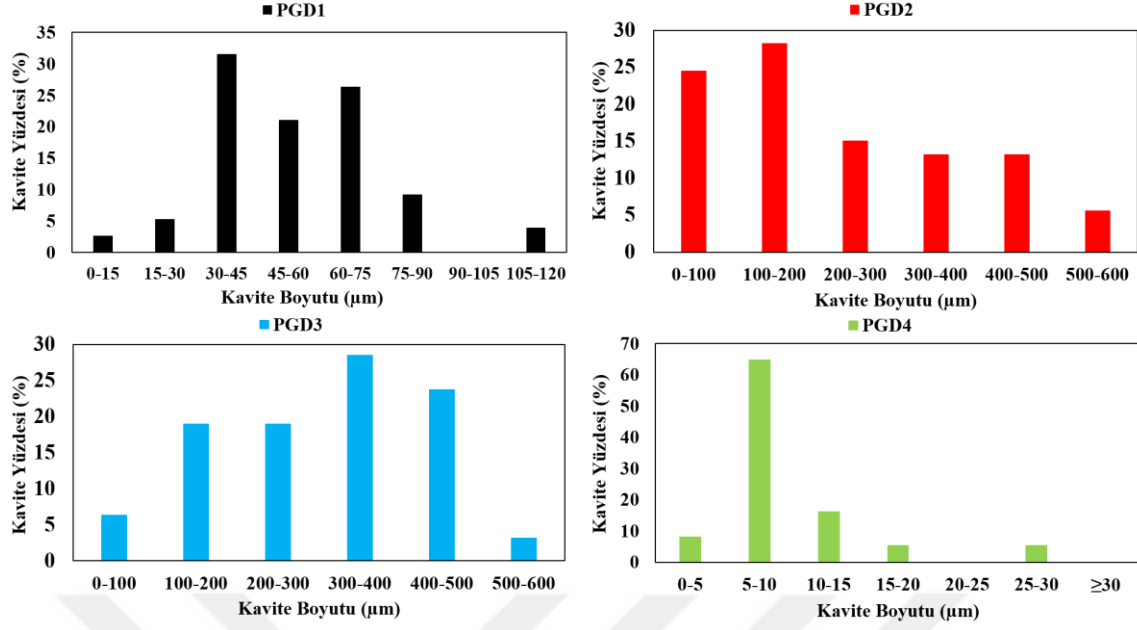
PLEx ve PGDx jellerinde kavite boyutlarının dağılımının saptanması amacıyla numunelerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri kullanılarak kavite boyut dağılımı istatistiksel olarak hesaplandı. PLEx ve PGDx jellerinin kavite boyut dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verildi. Şekil 4.7’de sunulan kavite dağılımları göz önüne alındığında, PLE1 jelinin kavite boyutunun 0 – 80 aralığında değişmekle birlikte özellikle 20 – 40 μm aralığında yoğunlaştığı saptandı. PLE2 jeline ise kavite boyut dağılımının daha geniş olmakla birlikte

ağırlıklı olarak 20 – 80 μm aralığında değiştiği belirlendi. Bunların yanı sıra PLEx serisinde en dar kaviye boyut dağılımına sahip jelin PLE3 olduğu ve kavitelerinin yaklaşık olarak %70'inin 20 – 40 μm aralığında boyutlara sahip olduğu bulundu. Şekil 4.7'deki sütun grafiğinde sunulan PLE4 ve PLE5'e kavite boyut dağılımlarına bakıldığında ise Şekil 4.5'de verilen SEM görüntüleri ile tutarlı olarak, sürekli faz bileşimine HEMA komonomerinin eklenmesinin kavite boyut dağılımını özellikle PLE3 jeline kıyasla genişlettiği sonucuna varıldı.

Şekil 4.8'de sunulan PGDx jellerin kavite boyutu dağılımları incelendiğinde, en homojen kavite boyut dağılımına sahip jelin PGD1 olduğu ve kavite boyutlarının çoğunlukla 30 – 75 μm aralığında değiştiği belirlendi. Diğer yandan, sürekli faz bileşiminde DUDMA komonomerinin daha düşük oranlarda kullanılması ile hazırlanan PGD2 ve PGD3 jelleri ile DUDMA'nın yanı sıra HEMA komonomeri kullanılarak hazırlanan PGD4 jelinin kavite boyut dağılımının oldukça heterojen olduğu Şekil 4.8'de sunulan kavite boyut grafikleriyle bir kez daha ortaya koyuldu.



Şekil 4.7. PLEx jellerinin kavite paylaşım grafiği



Şekil 4.8. PGDx jellerinin kavite paylaşım grafiği, (a) PGD1, (b) PGD2, (c)PGD3 ve (d) PGD4

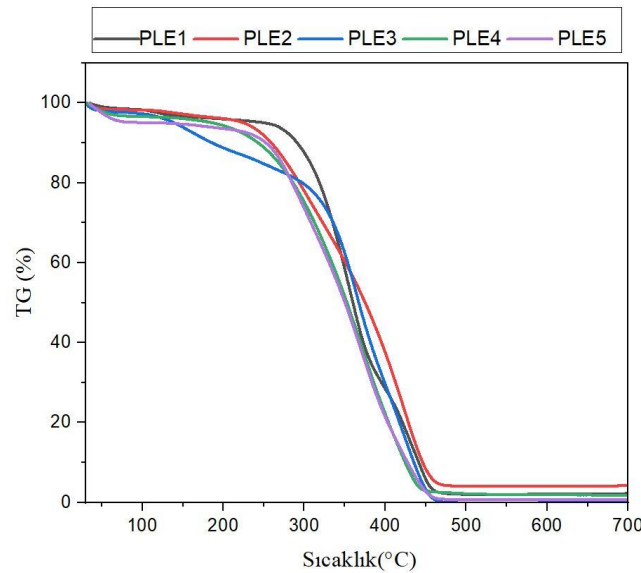
Tablo 4.1. PLEx ve PGDx jellerinin ortalama kavite çapı boyutları ve BET spesifik yüzey alanı değerleri

PoliHIPE Jel	Kavite Çapı (μm)	δ_{BET} (m ² g ⁻¹)
PLE1	52,0 ± 2,5	19,5
PLE2	50,6 ± 2,4	33,2
PLE3	25,4 ± 1,4	14,5
PLE4	24,5 ± 1,8	6,5
PLE5	30,9 ± 3,1	2,5
PGD1	54,1 ± 2,3	22,1
PGD2	237,4 ± 20,3	5,1
PGD3	313,9 ± 16,2	46,8
PGD4	9,8 ± 0,9	9,6

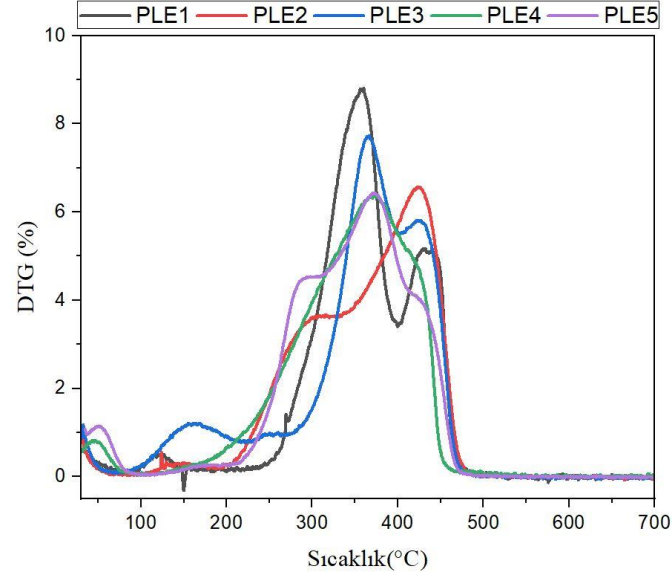
Elde edilen poliHIPE jellerin ısı kararlılıkları TGA ile incelendi. PLEx jellerinin TGA ve DTG termogramları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da, PGDx jellerinin TGA ve DTG termogramları ise sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de sunuldu.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da sunulan termogramlar incelendiğinde, PLEx jellerinin tümünde ağırlıklı kütle kaybının yaklaşık olarak 250°C’de başlayıp 450°C’de son bulduğu belirlendi. Diğer yandan, PLE1, PLE2 ve PLE3 jellerinin üç adımlı kütle kaybı sergilediği, PLE4 ve PLE5’in ise sırasıyla üç ve dört adımlı kütle kaybı sergilediği bulundu. PLEx jellerinin tamamında yaklaşık 110°C’ye kadar gözlemlenen ilk kütle kaybı kaviteler içinde hapsolan su moleküllerinin uzaklaşmasına atfedilebilir. Yoğun kütle kaybı ise öncü HIPE’lerin sürekli fazının polimerleşmesi ile oluşan kopolimer filmlerinin bozunma adımıdır.

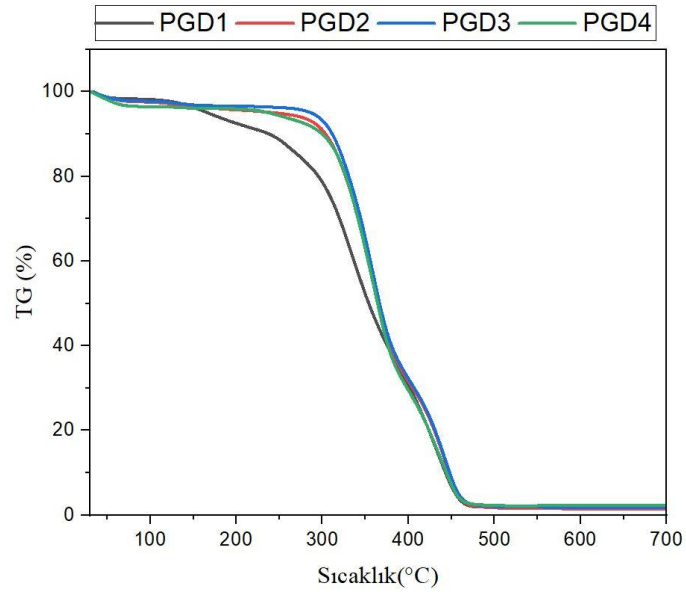
Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilen termogramlar incelendiğinde ise PGDx jellerinin tümünün beş adımlı bozunma sergilediği görüldü. Bu bozunma adımlarından ilkinin PLEx jellerinde de olduğu gibi kaviteler içinde hapsolan su moleküllerinin uzaklaşması ile ilişkili olduğu değerlendirildi. Bununla birlikte PGDx jellerinin tümünde, öncü HIPE’lerin polimerleştirilmesi ile oluşan sürekli kopolimer filminin bozunmasına ilişkin yoğun kütle kaybının yaklaşık olarak 250°C – 400°C aralığında gerçekleştiği belirlendi. Bununla birlikte, her iki jel (PLEx ve PGDx) serisinde de 150°C – 300°C’de ortaya çıkan ek bozunma adımlarının öncü HIPE’lerin sürekli faz bileşiminde bulunan terpen moleküllerinin homopolimerizasyonu ile ortaya çıkan düşük molekül ağırlıklı zincirlerden kaynaklandığı düşünülmektedir [62]. Ayrıca PLEx ve PGDx serilerinde 400°C üzerinde gözlemlenen bozunma adımları elde edilen jel matrislerinin iç kısımlarında bulunan daha küçük çaplı kavitelerin bozunmasına atfedilebilir.



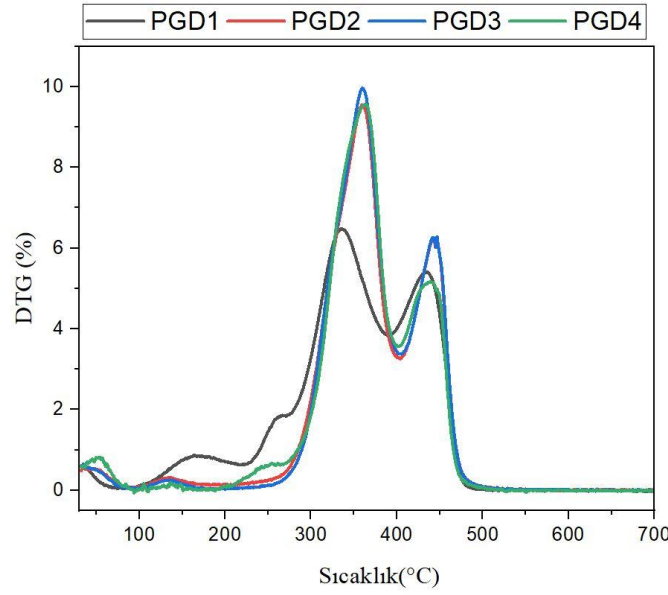
Şekil 4.9. PLEx jellerinin TGA grafiği



Şekil 4.10. PLEx jellerinin DTG grafiği



Şekil 4.11. PGDx jellerinin TGA grafiği



Şekil 4.12. PGDx jellerinin DTG grafiği

TGA termogramlarından elde edilen terpen-esaslı poliHIPE jellerin ağırlığının %5, %10 ve %50'sini kaybettiği sıcaklık değerleri (sırasıyla T_{d5} , T_{d10} ve T_{d50}), kül miktarı yüzdesi ve maksimum bozunma sıcaklığındaki bozunma hızı (T_{max} 'ta V_{max}) verileri Tablo 4.2'de sunuldu. T_{d5} , T_{d10} ve T_{d50} polimerin bozunma davranışı için gösterge olarak kullanılır. Bu üç sıcaklık değerinin yüksek olması polimerin yüksek ısıl kararlılığı için bir gösterge olarak kabul edilebilir. Tablo 4.2'de sunulan veriler incelendiğinde PLEx jelleri içinde en yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarına (T_{d5} ve T_{d10}) sahip jelin PLE1 olduğu belirlendi. PLE2'nin ise T_{d5} sıcaklığının PLE1 jelinin T_{d5} sıcaklığına göre yaklaşık 27°C; T_{d10} sıcaklığının ise PLE1'in T_{d10} sıcaklığına göre yaklaşık 32°C azaldığı görüldü. Ayrıca, PLE3, PLE4 ve PLE5'in bozunma başlangıç sıcaklıklarının (T_{d5} ve T_{d10}) PLE1'e kıyasla belirgin bir şekilde daha düşük olduğu saptandı. Diğer yandan PLEx jellerinin T_{d50} sıcaklıklarının 350°C ile 375°C arasında değiştiği ve PLE1 jelinin göreceli olarak yüksek bir T_{d50} sıcaklığına (359,7°C) sahip olduğu saptandı. Tüm bunlara ek olarak, PLE1 jelinin maksimum bozunma hızının (V_{max}) diğer PLEx jellerine göre daha düşük oluşu (5,16 % dak^{-1}) ve maksimum bozunma hızının daha yüksek bir T_{max} sıcaklığında (430,7°C) kaydedilmesi ile PLEx serisi içinde PLE1 jelinin en yüksek ısıl kararlılık sergileyen poliHIPE jeli olduğu değerlendirildi.

PGDx jelleri için Tablo 4.2'de sunulan termal dayanım değerleri incelendiğinde ise PGD3 jelinin en yüksek T_{d5} , T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıklarına sahip olduğu ve maksimum bozunma hızının (V_{max} : 6,27 % dak^{-1}) diğer PGDx jellerine göre daha yüksek bir sıcaklıkta (T_{max} : 446,9°C) kaydedildiği saptandı. Bu sonuca göre, PGDx serisinin kavite morfolojisi (bkz. Şekil 4.6'da

verilen SEM görüntüleri) ile ele alındığında PGD3 jelinin en yüksek ısı kararlılığına sahip PGDx jeli olduğu belirlendi.

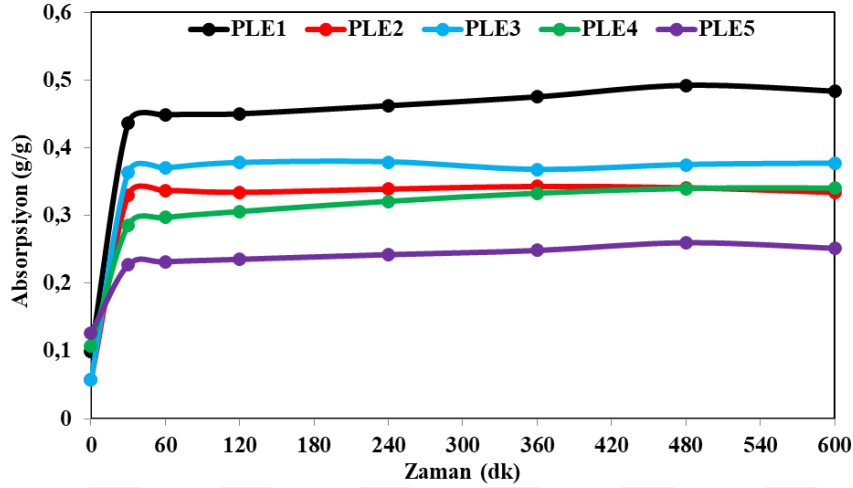
Tablo 4.2. PLEx ve PGDx jellerinin ısı özellikleri

PoliHIPE Jel	Td₅ (°C)	Td₁₀ (°C)	Td₅₀ (°C)	T_{max}'da V_{max} (°C'de %dak⁻¹)	Kül (%)
PLE1	250,9	290,8	359,7	430,7'de 5,16	2,1
PLE2	224,4	258,8	375,0	422,9'da 6,56	4,1
PLE3	139,3	184,3	367,4	425,0'da 5,81	0
PLE4	186,8	242,8	352,6	373,9'da 6,37	1,9
PLE5	118,0	252,6	350,3	370,3'de 6,43	0,7
PGD1	166,9	238,6	353,9	433,3'de 5,42	1,9
PGD2	245,7	303,8	364,8	442,9'da 6,24	1,5
PGD3	287,1	311,6	366,5	446,9'da 6,27	1,8
PGD4	238,6	299,7	364,2	339,6'da 5,16	2,3

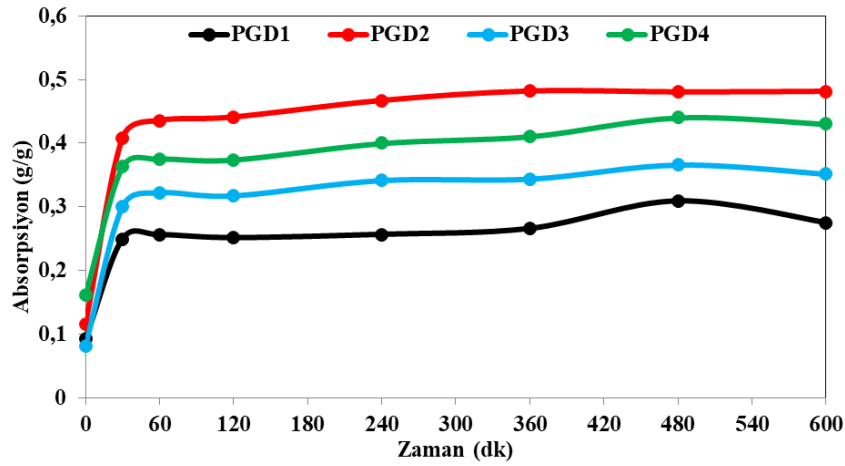
Sentezlenen poliHIPE jellerin çapraz-bağ yoğunluklarının saptanması amacıyla toluen çözücüsü içerisinde şişme testi yapıldı. Çözücüye daldırılan jeller 30, 60, 120, 240, 360, 480 ve 600 dak sonunda çözücünden çıkarılarak tartımları alındı ve her bir jelin maksimum şişme kapasitesi hesaplanarak Tablo 4.3'de sunuldu. Jellerin zamana bağlı şişme grafikleri ise Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verildi. Ayrıca Flory-Rehner teorsisi kullanılarak hesaplanan çapraz-bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığı (M_c) ve çapraz bağlanma yoğunluğu (ν) değerleri de Tablo 4.3'de sunuldu.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilen grafiklere bakıldığında 60. dakikaya kadar jellerin tümünün sorpsiyon kapasitesinde hızlı bir artış olduğu görüldü. Şekil 4.13'te verilen grafiğe bakıldığında, PLE1, PLE4 ve PLE5 jellerinin testin 60. dakikasından 480. dakikasına kadar alınan tartımlarda sürekli olarak şişme davranışı gösterdiği, 480-600 dakikalar arasında şişme miktarının azaldığı ve 600. dakika itibarıyla sabit tartıma geldiği görüldü. PLE3 jelinin

sorpsiyon eğrisine bakıldığında ise 240 ve 600. dakika arasında absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü sergilediği görüldü. Şekil 4.14'te verilen grafik incelendiğinde ise PGD1, PGD3 ve PGD4 jellerinin şişme testinin 360 ve 600. dakikaları arasında absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü sergilediği görüldü. Şişme testinin ilk 60 dakikasından sonra sorpsiyon kapasitesindeki artış hızı yavaşlasa da jellerin 10 saat boyunca şişmeye devam ettiği gözlemlendi. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te bulunan grafiklere bakıldığında jellerin tümünün 10. saatte dengeye ulaştığı gözlemlendi.



Şekil 4.13. PLEEx jellerin şişme grafiği



Şekil 4.14. PGDx jellerin şişme grafiği

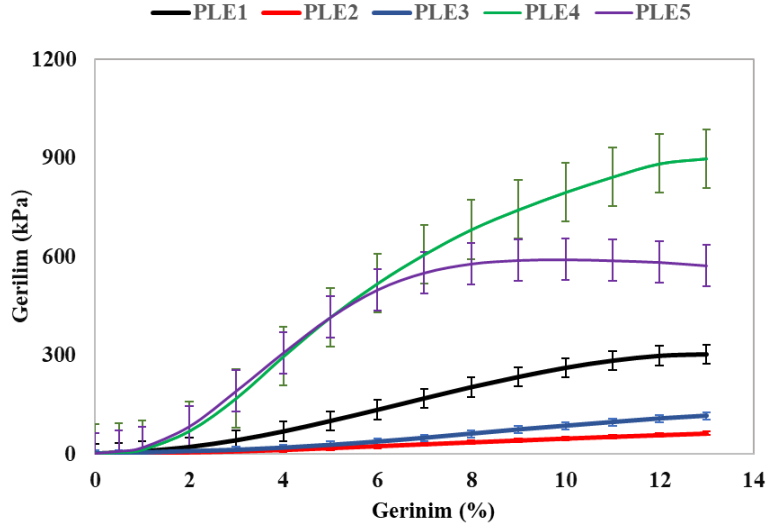
Tablo 4.3 verilen şişme kapasitesi (%şişme) değerleri karşılaştırıldığında PLEEx serisinde PLE3 jelinin %643 ile en yüksek şişme kapasitesini sergilediği, PGDx jelleri arasında ise PGD3 jelinin %367'lik oranla en yüksek şişme yüzdesine sahip olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte şişme kapasiteleri çapraz-bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığı ve çapraz bağlanma yoğunluğu değerleri ile karşılaştırıldığında (Tablo 4.3), en yüksek şişme davranışı

sergileyen jellerin en düşük çapraz-bağ yoğunluğuna (ν) sahip jeller olduğu saptandı. Bu sonuç, çapraz-bağlanma yoğunluğunun azalması ile çözücü (toluen) moleküllerinin polimer ağına daha kolay nüfuz etmesiyle açıklanabilir [65]. Tablo 4.3’de verilen sonuçlara kıyaslandığında PLE5 ve PGD4 serilerinin en yüksek çapraz-bağ yoğunluğuna sahip jeller olduğu görülebilir. Bu durum, sürekli faz bileşimine katılan HEMA komonomerinin çapraz-bağlanmaya katkısı ile açıklanabilir.

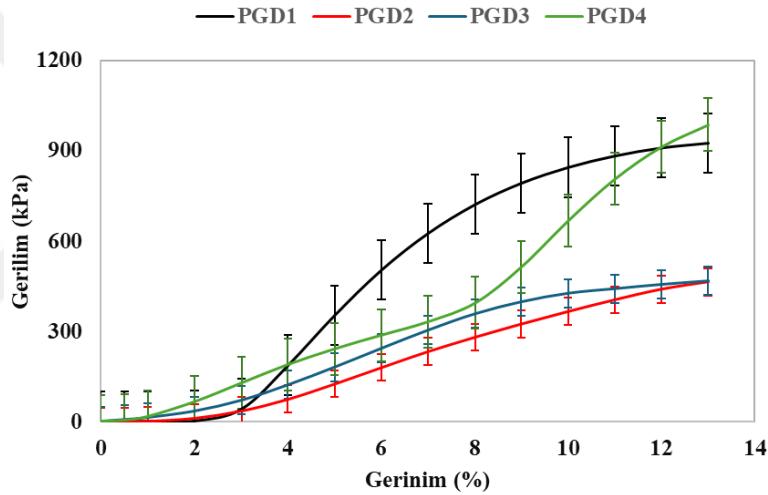
Tablo 4.3. PLE_x ve PGD_x jellerinin çapraz-bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığı (M_c), çapraz-bağ yoğunluğu (ν) ve maksimum şişme kapasitesi (%şişme) değerleri

PolihIPE Jel	M_c	$\nu \times 10^{-4}$	Şişme (%)
PLE1	607	4,3	444
PLE2	4483	1,3	514
PLE3	3370	1,6	643
PLE4	375	6,8	254
PLE5	77	86,2	127
PGD1	3818	1,2	228
PGD2	326	5,9	353
PGD3	2718	1,8	367
PGD4	11	512,2	203

Sentezlenen poliHIPE jellerin mekanik özellikleri PLE_x ve PGD_x jellerine tek-eksenli basma kuvveti uygulanması ile ölçüldü. Malzemelerin basma modülü ve basma dayanımı değerleri cihazın orijinal yazılımından hesaplandı ve Tablo 4.4’de sunuldu. Ayrıca PLE_x ve PGD_x jellerine ait gerilim-gerinim grafikleri sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da sunuldu. Sunulan bu grafikler incelendiğinde bütün jel numunelerinin tek-eksenli basma kuvveti altında aynı mekaniksel deformasyon davranışını sergilediği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15. PLEx jellerinin gerilim/gerinim grafiği



Şekil 4.16. PGDx jellerinin gerilim/gerinim grafiği

Şekil 4.15’de verilen PLEx serisine ilişkin gerilim-gerinim grafiği incelendiğinde PLE4 ve PLE5 jellerinin en yüksek basma dayanımını sergilediği görülmektedir. Bu numunelere ilişkin Tablo 4.4’de verilen basma modülü ve basma dayanımı değerleri de bu bulguyu desteklemektedir. Bu sonucun PLE4 ve PLE5 numunelerinin kapalı gözenek morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (bkznz. Şekil 4.5) [42, 76]. Ayrıca PLE5’in yüksek çapraz-bağ yoğunluğunun da (bkznz. Tablo 4.3) basma dayanımını arttırdığı söylenebilir. Tüm bunlara ek olarak Tablo 4.4’de PGDx jelleri için verilen basma modülü ve basma dayanımı değerleri karşılaştırıldığında PGDx jellerinin PLEx jellerine göre çok daha düşük mekanik dayanım sergilediği saptandı. PGDx jelleri içinde en düşük basma modülü değerinin açık hücreli morfoloji sergileyen PGD1 jeline (bkznz. Şekil 4.6) ait olduğu görülebilir. Bununla birlikte

PGD2, PGD3 ve PGD4 jellerinin basma modülü değerleri PGD1 jeline göre çok düşük oranda artmış olmakla birlikte bu değişim göz ardı edilebilir. PGDx numunelerinin düşük mekanik dayanımı öncü emülsiyonların kararsız yapısından kaynaklanan heterojen gözenek morfolojisine atfedilebilir.

Tablo 4.4. PLEx ve PGDx jellerinin basma modülü ve basma dayanımı

PoliHIPE Jel	E_c (kPa)	σ_c (kPa)
PLE1	28,0	3,6
PLE2	5,7	0,8
PLE3	8,3	1,1
PLE4	57,6	7,5
PLE5	113,1	14,7
PGD1	1,2	1,6
PGD2	1,8	2,3
PGD3	1,8	2,3
PGD4	1,7	2,2

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında birer terpen türevi olan linalool ve geraniol terpen-esaslı poliHIPE jellerinin hazırlanmasında yapı taşı olarak kullanılmıştır. Linalool ve geraniol-esaslı poliHIPE jeller, bilginiz dahilinde literatürde ilk kez bu çalışma ile rapor edilmiştir. Linalool-esaslı poliHIPE jelleri (PLEx) linalool monomeri, EGDMA veya EGDMA/HEMA komonomer karışımları kullanılarak; geraniol-esaslı poliHIPE jelleri (PGDx) geraniol monomeri, DUDMA veya DUDMA/HEMA komonomer karışımları kullanılarak emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile sentezlenmiştir. Bu kapsamda, sürekli emülsiyon fazı bileşiminde bulunan terpen monomerinin ve çapraz-bağlayıcı komonomerlerin elde edilen poliHIPE jellerin gözenek morfolojisi, ısı kararlılığı, mekanik özellikleri, şişme kapasitesi ve çapraz-bağ yoğunluğu üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tez kapsamında elde edilen bulgular doğrultusunda terpen türü ve komonomer bileşiminin poliHIPE jel sentezi üzerinde önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır. Linalool-esaslı poliHIPE jellerin (PLEx'lerin) geraniol esaslı jellere (PGDx) kıyasla daha homojen bir gözenek morfolojisi sergilediği, ayrıca ısı kararlılıklarının ve mekanik dayanımlarının da belirgin bir şekilde daha iyi olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, poliHIPE jellerin hazırlanmasında kullanılan öncü HIPE'lerin sürekli faz bileşiminde bulunan terpen monomerlerinin oranının artmasıyla emülsiyon kararlılığının bozulması ve çapraz-bağlanma eğiliminin azalması sonucunda gözenek morfolojisinin deforme olduğu saptanmıştır. Diğer yandan, linalool-esaslı poliHIPE jellerinin hazırlanmasında sürekli faz bileşimine HEMA komonomerinin eklenmesi ile kapalı hücreli yapıya sahip poliHIPE jeller elde edilmiştir. Ancak, geraniol-esaslı poliHIPE jellerin hazırlanmasında ise sürekli faz bileşimine HEMA eklenmesi emülsiyon kararlılığında önemli bir bozulma ile sonuçlanmış ve poliHIPE yapısı deforme olmuştur.

Şişme testleri ve Flory-Rehner teorisi ile hesaplanan fizikokimyasal parametreler, HIPE hazırlanmasında kullanılan terpen monomerlerinin türünün ve oranının elde edilen poliHIPE jellerin çapraz-bağ yoğunluğunu önemli düzeyde etkilediğini ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, bu tez çalışması ile elde edilen bulgular terpen-esaslı jellerin HIPE'ler hazırlanarak emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile hazırlanabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, terpen monomerinin türü ve oranı ile çapraz-bağlayıcı komonomer türü ve oranı değiştirilerek gözenek morfolojisinin açıktan kapalıya, çapraz-bağ yoğunluğunun ise düşükten yükseğe ayarlanabileceği ortaya konulmuştur.

Hazırlanan terpen-esaslı poliHIPE jellerin ilaç taşıma sistemlerinde kullanım potansiyeli mevcuttur. PoliHIPE jellerin biyolojik ortamlarda gösterdiği stabilite, biyobozunurluk özellikleri ve hücrelerle olan etkileşimleri detaylı olarak incelenmelidir. Özellikle, farklı terpen monomerlerinin ve çapraz bağlayıcı komonomerlerin biyouyumluluğa etkisi değerlendirilerek, doku ile uyumlu ve toksik olmayan formülasyonlar geliştirilebilir. Bu kapsamda, biyouyumluluk ve toksisite özelliklerinin araştırılması kullanım alanlarının belirlenmesi açısından önemli bilgiler sağlayacaktır.



6. KAYNAKLAR

- [1] B. Kekevi, E. H. Mert, “Development of terpene based sorbents via emulsion templating: Synthesis and swelling behavior,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 164, p. 104912, 2021.
- [2] C. C. Lin, A. T. Metters, “Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 58, pp. 1379–1408, 2006.
- [3] M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, V. Tabernero, J. Vinueza-Vaca, C. García-Estrada, Kosalková, K. Sola-Landa, A. Monje, B. Acosta, C. Alonso, R. Valera, “Terpenes and Terpenoids: Building Blocks to Produce Biopolymers,” *Sustainable Chemistry*, vol. 2, no. 3, pp. 467-492, 2021.
- [4] L. Ruzicka, “The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds,” *Experientia*, vol. 9, pp. 357-67, 1953.
- [5] Z. Papageorgiou, “Thinking green: Sustainable polymers from renewable resources,” *Polymers*, vol. 10, no. 9, pp. 952, 2018.
- [6] D. De Rossi, K. Kajiwarra, Y. Osada, A. Yamauchi, “Polymer Gel,” *Plenum Press*, New York and London, The United States of America and United Kingdom, 1991.
- [7] L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond,” *Cornell University Press*, New York, The United States of America, 1960.
- [8] P. Atkins, J. de Paula, “Physical Chemistry,” *Oxford University Press*, United Kingdom, 2010.
- [9] W. E. Hennink, C. F. van Nostrum, “Novel crosslinking methods to design hydrogels”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 54, no. 1, pp. 13-36, 2012.
- [10] H. Bartl, W. Bonin, “Über die polymerisation in umgekehrter emulsion”, II, *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 66 no. 1, pp. 151–156, 1963.
- [11] K. J. Lissant, K. G. Mayhan, “A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 42, no. 1, pp. 201–208, 1973.
- [12] D. Barby, Z. Haq. European Patent 0,060,138, Unilever, Editor, 1982.
- [13] F. D. Mabou1, I. B. Nzeuwa, “TERPENES: structural classification and biological activities,” *Journal Of Pharmacy And Biological Sciences*, vol. 16, no. 3, pp. 25-40, 2010.

- [14] P. Sunar, R. K. Dasgupta, S. D. Roy, D. Shil, “A Review on Terpenoids,” *Indian Research Journal of Pharmacy and Science*, vol. 34, pp. 2807-2016, 2023.
- [15] V. Lanzotti, “Diterpenes for therapeutic use,” *Natural Products* K. G. Ramawat, J. M. Merillon, Eds. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 3173-3191, 2013.
- [16] D. H. Lamparelli, V. Paradiso, C. Capacchione, “New elastomeric materials from biomass: stereoselective polymerization of linear terpenes and their copolymerization with butadiene by using a cobalt complex with phosphane ligands,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 93, pp. 605–614, 2023.
- [17] J. Zhao, H. Schlaad, S. Weidner, M. Antonietti, “Synthesis of terpene–poly(ethylene oxide)s by t-BuP4-promoted anionic ring-opening polymerization”, *Polymer Chemistry*, vol. 7, pp. 1763-1768, 2012.
- [18] J. Zhao, H. Schlaad, “Synthesis of Terpene-Based Polymers’, *Bio-synthetic Polymer Conjugates*, vol. 253, pp. 151-190, 2012.
- [19] M. D. Awouafack, P. Tane, V. Victor Kuete, N. J. Eloff, “2-Sesquiterpenes from the Medicinal Plants of Africa,” *Medicinal Plant Research in Africa*, pp. 33-103, 2013.
- [20] T. Siddiqui, M. U. Khan, V. Sharma, K. Gupta, ‘Terpenoids in essential oils: Chemistry, classification, and potential impact on human health and industry’, *Phytomedicine Plus*, vol. 4, no. 2, p. 100549, 2024.
- [21] H. A. Meylemans, R. L. Quintana, B. G. Harvey, “Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels,” *Fuel*, vol. 97, pp. 560-568, 2014.
- [22] G. Rubulotta, E. A. Quadrelli, “Terpenes: A valuable family of compounds for the production of fine chemicals”, *In Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier*, Amsterdam, The Netherlands, vol. 178, pp. 215–229, 2019.
- [23] N. Dragicevic-Curic, D. Scheglmann, V. Albrecht, A. Fahr, “Development of different temoporfin-loaded invasomes—Novel nanocarriers of temoporfin: Characterization, stability and in vitro skin penetration studies,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 70, pp. 198–206, 2009.
- [24] C. Upadhyay, D. Pathak, M. Kulshreshtha, “Preparation and evaluation of different herbal gels synthesized from Chinese medicinal plants as an antimicrobial agents,” *Pharmacological Research-Modern Chinese Medicine*, vol. 9, p.100313, 2023.

- [25] K. Karadağ, “Çapraz bağlı poliortosilikat terpolimerlerinin sentezlenmesi ve çapraz bağlayıcının solvent absorpsiyonuna etkisinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2009, 238768.
- [26] Y. Qiu, K. Park, “Environment-sensitive hydrogels for drug delivery,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 53, no. 3, pp. 321-339, 2001
- [27] N. A. Peppas, A. R. Khare, “Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 11, no. 1-2, pp. 1-35, 1993.
- [28] J. M. van Bemmelen, “The hydrogel and the crystalline hydrate of copper oxide,” *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 5, no. 1, pp. 466–483, 1894.
- [29] J. R. Jonas, P. D. Lee, L. L. Hench, “Hierarchically porous polymers for tissue engineering,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 364, no. 1838, pp. 263-281, 2006.
- [30] B. V. Slaughter, S. S. Khurshid, O. Z. Fisher, A. Khademhosseini, N. A. Peppas, “Hydrogels in regenerative medicine,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 3307-3329, 2009.
- [31] S. Murdan, “Organogels in drug delivery,” *Expert opinion on drug delivery*, vol. 2, no. 3, pp. 489-505, 2005.
- [32] P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry,” *Cornell University Press*, Ithaca, New York, The United States of America, 1953.
- [33] P. Mendis, R. Pendyala, S. Setunge, “Stress-strain model to predict the full-range moment curvature behaviour of high-strength concrete sections,” *Magazine of Concrete Research*, vol. 52, no. 4, pp. 227–234, 2000.
- [34] Y. Osada, J. P. Gong, “Soft and wet materials: polymer gels,” *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 827-837, 1998.
- [35] M. Seiller, M. De Luca, C. Vauton, J. L. Grossiord, A. Rabaron, “Multiple emulsions,” *International Journal of Cosmetic Science*, vol. 10, no. 1, pp. 88-94, 1991.
- [36] K. J. Lissant, “The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions,” *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 22, pp. 462–468, 1966.
- [37] B. P. Binks, *Modern Aspects of Emulsion Science*, First Edition, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, United Kingdom, 1998.

- [38] D. J. McClements, *Food Emulsions; Principles, Practice, and Techniques*, Second Edition, CRC Press, The United States of America, 1999.
- [39] H. Susanto, M. Ulbricht, “Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives,” *Journal of Membrane Science*, vol. 327, no. 1-2, pp. 125–135, 2009.
- [40] W. Ostwald, “Beiträge zur kenntnis der emulsionen” *Colloid and Polymer Science*, vol. 6, pp. 103–109, 1910.
- [41] K. J. Lissant, *Emulsions and Emulsion Technology Surfactant Science Series*, 6, Marcel Dekker, New York, The United States of America, 1974.
- [42] 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*, vol. 42, pp. 724–738, 2021.
- [43] J. M. Williams, “Toroidal Microstructures From Water-in-Oil Emulsions,” *Langmuir*, vol. 4, pp. 44-49, 1988.
- [44] W.C. Griffin, “Calculation of HLB Values of Nonionic Surfactants,” *Society of Cosmetic Chemists*, vol. 5, pp. 249-256, 1954.
- [45] G. Ruan, Z. Wu, Y. Huang, M. Wei, R. Su, F. Du, “An Easily Regenerable Enzyme Reactor Prepared from Polymerized High Internal Phase Emulsions. Biochemical and Biophysical Research Communications,” *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 473, pp. 54-60, 2016.
- [46] R. J. Wakeman, Z. G. Bhungara, G. Akay, “Ion Exchange Modules Formed from Polyhipe Foam Precursors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, pp. 133-141, 1998.
- [47] E. H. Mert, H. H. Mert, “Emulsion Templated Hierarchical Macroporous Polymers”, *Advanced Functional Porous Materials*, A. Uthaman, S. Thomas, T. Li, H. Maria, Eds. Springer Nature Switzerland AG 2022, pp. 43-86.
- [48] N. R. Cameron, P. Krajnc, M. S. Silverstein, “Colloidal templating,” *Porous Polymers*, M. S. Silverstein, N. R. Cameron, M. A., Hillmyer, Eds. Wiley Hoboken. 2011, pp. 119–172.

- [49] I. Pulko, P. Krajnc, “High internal phase emulsion templating-a path to hierarchically porous functional polymers,” *Macromolecular. Rapid Communications*, vol. 33, pp. 1731–1746, 2012.
- [50] J. M. Williams, A. J. Gray, M. H. Wilkerson, “Emulsion stability and rigid foams from styrene ordivinybenzene water-in-oil emulsions,” *Langmuir*, vol. 6, pp. 437–444, 1990.
- [51] S. Kramer, N. Skusek, P. Krajnc, “Poly(HIPEs) from terpenoid-derived acrylates,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 302, pp. 643–650, 2024.
- [52] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. Albiston, D. P. Gregory, “Study of the formation of the opencellular morphology of poly(styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 274, pp. 592-595, 1996.
- [53] P. Taylor, “Ostwald ripening in emulsions,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 99, pp. 175–185, 1995.
- [54] H. H. Mert, M. S. Mert, E. H. Mert, “A statistical approach for tailoring the morphological and mechanical properties of polystyrene PolyHIPEs: looking through experimental desig,” *Material Research Express*, vol. 6, no. 11, pp. 115306, 2019.
- [55] M. R. Moghbeli, A. Khajeh, M. Alikhani, “Nanosilica reinforced ionexchange polyHIPE type membrane for removal of nickel ions: Preparation, characterization and adsorption studies”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 309, pp. 552–562, 2017.
- [56] H. H. Mert, “PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage,” *Energy Research*. vol. 44, pp. 6583–6594, 2020.
- [57] E. H. Mert, B. Kekevi, “Synthesis of polyHIPEs through high internal phase emulsions of β -myrcene,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 298, pp. 1423–1432, 2020.
- [58] B. Kekevi, E. H. Mert, “Development of terpene based sorbents via emulsion templating: Synthesis and swelling behavior,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 164, p. 104912, 2021.
- [59] B. Kekevi, E. H. Mert, “Preparation of hypercrosslinked PolyHIPEs by using a bio-derived monomer,” *European Polymer Journal*, vol. 152, p. 110474, 2021.
- [60] H. H. Mert, B. Kekevi, E. H. Mert, M. S. Mert, “Development of composite phase change materials based on n-tetradecane and β -myrcene based foams for cold thermal energy storage applications,” *Thermochimica Acta*, vol. 707, p. 179116, 2022.

- [61] M. Sözbir, E. Bilgin-Şimşek, H. H. Mert, B. Kekevi, M. S. Mert, E. H. Mert, “Renewable terpene-based highly porous polymer monoliths for the effective removal of persistent pharmaceuticals of tetracycline and ibuprofen,” *Microporous and Mesoporous Matter*, vol. 354, p. 112509, 2023.
- [62] M. Sözbir, B. Kekevi, E. H. Mert, “Synthesis of PolyHIPEs from Photocurable Water-in-Oil High Internal Phase Emulsions by Using a Sustainable Monomer: β -Myrcene,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 31, no. 8, pp. 3677–3687, 2023.
- [63] S. Kramer, N. Skusek, P. Krajnc, “Terpenes as natural building blocks for the synthesis of hierarchically porous polymers: bio-based polyHIPEs with high surface areas,” *Polymer Chemistry*, vol. 14, pp. 1330-1138, 2023.
- [64] R. Beyaz, S. Kramer, B. Kekevi, E. H. Mert., I. Pulko., P. Krajnc, “Influence of crosslinker on the properties of terpene-based poly(high internal phase emulsion)s,” *Polymer International*, 2024. DOI: 10.1002/pi.6714
- [65] M. Sözbir, B. Kekevi, H. H. Mert, M. S. Mert, E. H. Mert, “Bio-based macroporous polymer sorbents: Synthesis, physicochemical properties and sorption kinetics,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, no. 35, p. e55897, 2024.
- [66] N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, “Hydrogels in pharmaceutical formulations,” *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 50, pp. 27–46, 2000.
- [67] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, “The Solubility of Nonelectrolytes,” *Rheinhold Publishing Corporation*, New York, The Unites States Of America, 1950.
- [68] B. A. Miller, J. L. Chou, “A review of polymer dissolution,” *Progress in Polymer Science*, vol. 28, no. 8, pp. 1223-1270, 2003.
- [69] Z. Xiao, Z. Xu, G. Zhu, -Chou -Chou Production and characterization of nanocapsules encapsulated linalool by ionic gelation method using chitosan as wall material”, *Food Science And Technology*, vol. 37, no. 4, pp. 613-619, 2017.
- [70] B. Rodenak-Kladniew, G. A. Islan, M. G. de Bravo, N. Duran, G. R. Castro, “Design, characterization and in vitro evaluation of linalool-loaded solid lipid nanoparticles as potent tool in cancer therapy,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 154, pp. 123-132, 2017.

- [71] K. V. Rosalina, T. Wukirsari, S. Hudiyono, S. Handayani, “Utilization of Silica Gel for the Synthesis of Geranyl Laurate and Citronellyl Laurate”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, vol. 19, no. 2, pp. 350-360, 2024.
- [72] Ö. Kesmez, E. Arpaç, N. Kiraz, N. T. Selli, A. Tunalı, “Mechanical, anti-bacterial, and easy-to-clean properties of hybrid polymer-based composites containing modified SiO₂ prepared by thermal polymerization”, *Chemical Paper*, vol. 74, pp. 3383–3398, 2020.
- [73] J. L. Robinson, R. S. Moglia, M. C. Stuebben, M. A. P. McEnery, E. CosgriffHernandez, “Achieving interconnected pore architecture in injectable PolyHIPEs for bone tissue engineering,” *Tissue Engineering Part A*, vol. 20, pp. 1103–1112, 2014.
- [74] A. Quell, B. de Bergolis, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, “How the locus of initiation influences the morphology and the pore connectivity of a monodisperse polymer foam”, *Macromolecules*, vol. 49, no. 10, pp. 5059-5067, 2016.
- [75] Z. Cai, Y. Wei, A. Shi, P. Rao, Q. Wang, H. Zhang, “Correlation between interfacial layer properties and physical stability of food emulsions: current trends, challenges, strategies, and further perspectives,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 313, p. 102863, 2023.
- [76] R. Rezanavaz, C. J. Fee, S. Dimartino, “GMA-based emulsion-templated solid foams: Influence of co-crosslinker on morphology and mechanical properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 21, p. 46295, 2018.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2017 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü’nden 2021 yılında mezun oldu. 2022 yılında Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı programında tezli yüksek lisans öğrenimine başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Kübra ÇİMEN, Fatma Nur PARIN, Burcu KEKEVİ, E. Hilal MERT, ‘Bir Terpen Türevi Olan Geraniolün Gözenekli PoliHIPE Jel Sentezinde Kullanılması,’ 35. *Ulusal Kimya Kongresi*, Diyarbakır, 2024.

Kübra ÇİMEN, Fatma Nur PARIN, Burcu KEKEVİ, E. Hilal MERT, ‘Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Kalıplama Yöntemi ile Elde Edilen Terpen Bazlı Polimer Jeller,’ 13. *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, 2024.