



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

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

**TERPEN-ESASLI MİKROKÜRELERİN FOTO-BAŞLATILMIŞ
SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELTEM SÖZBİR

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Emine Hilal MERT
ORTAK DANIŞMAN: Doç. Dr. Burcu KEKEVİ**

**YALOVA
07/2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

TERPEN-ESASLI MİKROKÜRELERİN FOTO-BAŞLATILMIŞ SÜSPANSİYON
POLİMERİZASYONU İLE HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELTEM SÖZBİR
205101019

DANIŞMAN: Prof. Dr. Emine Hilal MERT
ORTAK DANIŞMAN: Doç. Dr. Burcu KEKEVİ

YALOVA
07/2023

ETİK BEYAN

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

Meltem SÖZBİR



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan hem akademik hem de manevi anlamda desteklerini esirgemeyen, her konuda yol gösterici olan, değerli danışmanlarım Prof. Dr. Emine Hilal MERT ve ortak danışmanım Doç. Dr. Burcu KEKEVİ'ye emeklerinden ötürü teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca birlikte çalışma imkânı bulduğum, araştırmalarımda bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen saygı değer hocalarım Doç. Dr. Hatice Hande MERT ve Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarına başladığım ilk dönem çalışmalarımda yardımcı olan arkadaşım Ali ESLEK'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduklarını hissettiren, kararlarımaya saygı duyan, maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, başta canım annem ve babam olmak üzere sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Malzeme Mühendisliği Programında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK Proje No: 120Z433 ve TÜBİTAK Proje No:222Z192) ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin (BAP Proje No:/2020/AP/0014) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Sağladığı araştırma ve burs desteğinden ötürü TÜBİTAK'a ve araştırma desteğinden ötürü BAP Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz – 2023

Meltem SÖZBİR



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. HETEROJEN POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ	5
2.1. Süspansiyon Polimerizasyonu	6
2.1.1. Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler	8
3. FOTOBAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON	11
3.1. Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	12
3.1.1. Başlama.....	12
3.1.2 Çoğalma.....	13
3.1.3 Sonlanma	13
4.TERPENLER	15
4.1 Terpenlerin Kullanım Alanları	17
5. GEREÇ VE YÖNTEM	19
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
5.2. Terpen Esaslı Mikrokürelerin Sentezi	19
5.2.1. Terpen-esaslı mikrokürelerin foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi.....	20
5.3 İkincil Partiküllerin Ayrılması.....	20
5.4.Terpen-Esaslı Mikrokürelerin Karakterizasyonu	21
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
7. SONUÇ	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	49



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

M_c	: Çapraz Bağlar Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı
q	: Çapraz Bağ Yoğunluğu
V_s	: Çözücünün Molar Hacmi
δ_s	: Çözücünün Çözünürlük Parametresi
R	: Evrensel Gaz Sabiti
χ	: Flory-Huggins Çözücü-Polimer Etkileşim Parametresi
δ_R	: Polimerin Çözünürlük Parametresi
V_p	: Polimerin Hacim Fraksiyonu
T	: Sıcaklık

KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril-Bütadien-Stiren
BDDMA	: 1,4-Bütandiol Dimetakrilat
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-Fenilasetofenon
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
My	: β -Mirsen
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PMMA	: Poli (Metil Metakrilat)
PMy	: Poli (Mirsen)
PS	: Poli (Stiren)
PVA	: Poli (Vinil Alkol)
PVC	: Poli (Vinil Klorür)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 5.1. Elde edilen mikrokürelerin monomer bileşimi	20
Tablo 6.1. USMEx numunelerinin BET spesifik yüzey alanı ve ortalama çap değerleri.....	29
Tablo 6.2. Flory-Rehner yaklaşımı kullanılarak hesaplanan foto-başlatılmış süspansiyon prosesi (USMx) ile sentezlenen mikrokürelerin fizikokimyasal parametreleri (v: çapraz bağlanma yoğunluğu; Mc: Çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlık)	32





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1 DMPA'nın ışık varlığında parçalanma mekanizması [41]	11
Şekil 3.2 Başlama aşaması [50]	12
Şekil 3.3 Çoğalma aşaması [50].....	13
Şekil 3.4 (a): Orantılı sonlanma (b): Orantısız sonlanma aşamaları [50]	14
Şekil 4.1 Polimirsenin çeşitli mikro yapılarının şematik gösterimi [89]	17
Şekil 5.1. My'in süspansiyon kopolimerizasyon yönteminin şematik gösterimi [102]	19
Şekil 6.1. (a) My (b) BDDMA ve (c) USME (x)'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	24
Şekil 6.2. Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokürelerin SEM görüntüleri [102]	25
Şekil 6.3. Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokürelerin optik mikroskop görüntüleri.....	26
Şekil 6.4. USME5 süspansiyonunun fotoğrafı (a) santrifüjlemeden önce, (b) santrifüjlemeden sonra, (c) 4x büyütmede sulu fazın optik mikroskop görüntüsü ve (d) 40x büyütme [102].....	27
Şekil 6.5. USME8 süspansiyonunun fotoğrafı (a) santrifüjlemeden önce, (b) santrifüjlemeden sonra, (c) sulu fazın 100x büyütmede optik mikroskop görüntüsü [102]	28
Şekil 6.6. Foto-başlatılan süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokürelerin ¹³ C-NMR spektrumları [102]	30
Şekil 6.7. My'in 1,4-BDDMA ile önerilen çapraz bağlanma reaksiyonu [102].....	31
Şekil 6.8. (a) My oranı %10-40 arasında olan USME _x mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımı, (b) My oranı %50-80 arasında olan USME _x mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımı.....	33



TERPEN-ESASLI MİKROKÜRELERİN FOTO-BAŞLATILMIŞ SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE HAZIRLANMASI

ÖZET

Fosil yakıtlardan elde edilen kaynakların yakın zamanda tükenmesi, günümüzün büyük bir endişe kaynağıdır. Bu nedenle yenilenebilir kaynaklara dayalı yeni malzemeler bulma zorunluluğu vardır. Yenilenebilir plastiklerin üretimi için terpen kullanımı, son yıllarda yaygın bir araştırma konusu olmuştur. Terpen-esaslı polimerlerin tasarımı ve hazırlanması, terpen moleküllerindeki kimyasal işlevsellikten (örneğin; konjuge çift bağlar, hidroksil ve karboksil grupları) yararlanarak farklı kimyasal stratejilerin ve çok çeşitli polimerizasyon tekniklerinin uygulanmasını içermektedir.

Mikroküreler çapı 1 ile 1000 μm arasında olan küçük küresel parçacıklardır. Özellikle süspansiyon polimerizasyon prosesleri, mikrokürelerin üretimi için uygundur. Bu teknikte hem başlatıcı hem de monomer polimerizasyon ortamında çözünmezken, başlatıcı monomer içinde çözünür ve polimerizasyon monomer damlacıklarında gerçekleşir. Monomer fazı, bir karıştırıcı ve uygun bir süspansiyon maddesi vasıtasıyla ortam içinde küçük damlacıklar halinde süspanse edilir.

Bu tez çalışmasında farklı oranlarda doğal kaynaklı terpen-esaslı β -Mirsen (My) ile 1,4-bütandiol dimetakrilat'ın (BDDMA) süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak polimerik mikroküre sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerik mikroküreleri verimli ve hızlı elde edebilmek için ise polimerizasyon, fotobaşlatıcı varlığında UV-ışığa ile gerçekleştirilmiştir. Monomer bileşiminin etkisi, yağ fazı bileşiminde My oranı hacimce %10 ila %90 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Tez çalışması süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak polimerik mikroküre sentezi ve sentezlenen mikrokürelerin karakterizasyonu olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan mikrokürelerin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi ile, yüzey morfolojisi ve boyutu ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi. Spesifik yüzey alanları ise N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi uygulanarak tayin edildi. Partikül boyutları ise optik mikroskop ile saptandı ve Zetasizer ile partikül boyutu dağılım analizi yapıldı. Ayrıca, mikrokürelerin şişme davranışları araştırıldı ve Flory-Rehner Teorisi kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu (q) ve çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) hesaplandı. Sonuç olarak, My oranını değiştirerek monomer besleme bileşimini değiştirmenin partikül morfolojisi, boyutu ve dağılımının değiştiği sonucuna varılabilir.

Anahtar Kelimeler: Terpen, β -Mirsen, Süspansiyon Polimerizasyonu, Fotopolimerizasyon



PREPARATION OF TERPEN-BASED MICROSPHERES VIA PHOTO-INITIATED SUSPENSION POLYMERIZATION

ABSTRACT

The recent depletion of resources from fossil fuels is a major concern today. Therefore, there is an obligation to find new materials based on renewable resources. The use of terpene for the production of renewable plastics has been a common research topic in recent years. The design and preparation of terpene-based polymers involves the application of different chemical strategies and a wide variety of polymerization techniques, taking advantage of the chemical functionality (eg, conjugated double bonds, hydroxyl and carboxyl groups) in terpene molecules.

Microspheres are small spherical particles between 1 and 1000 μm in diameter. Suspension polymerization processes are particularly suitable for the production of microspheres. In this technique, both the initiator and the monomer are insoluble in the polymerization medium, while the initiator dissolves in the monomer and polymerization occurs in monomer droplets. The monomer phase is suspended as small droplets in the medium by means of a stirrer and a suitable suspending agent.

In this thesis, polymeric microspheres were synthesized using the suspension polymerization method of terpene-based β Mirsen (My) and 1,4-butanediol dimethacrylate (BDDMA) in different proportions. In order to obtain polymeric microspheres efficiently and quickly, polymerization was carried out by UV-irradiation in the presence of photoinitiator. The effect of the monomer composition was investigated by varying the My ratio in the oil phase composition from 10% to 90% by volume. The thesis study was carried out in two stages as the synthesis of polymeric microspheres and the characterization of the synthesized microspheres using the suspension polymerization method. The chemical structure of the prepared microspheres was examined by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, and the surface morphology and size were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM). The specific surface areas were determined by applying the Brunauer-Emmett-Teller (BET) isotherm to the N_2 adsorption/desorption isotherm. Particle sizes were determined by optical microscope and particle size distribution analysis was performed with Zetasizer. In addition, the swelling behavior of the microspheres was investigated and the crosslink density (q) and the average molecular weight (M_c) between the crosslinks were calculated using the Flory-Rehner Theory. As a result, it can be concluded that changing the monomer feed composition by changing the My ratio changes the particle morphology, size and distribution.

Keywords: Terpene, β -Mirsen, Suspension Polymerization, Photopolymerization



1. GİRİŞ

Heterojen polimerizasyon prosesleri ile polimer partiküllerinin üretimi için çeşitli metotlar mevcuttur. Bunlar arasında emülsiyon, emülgatör içermeyen emülsiyon, dispersiyon ve süspansiyon polimerizasyonu yer alır [1].

Süspansiyon polimerizasyonu, boyutları mikrometreden milimetreye kadar değişen polimer küreler veya boncuklar üretmek için kullanılır [2]. Bu kürelerin boyutu ve dağılımı, karıştırma hızı, sıcaklık, basınç, çözücünün doğası, stabilize edici maddenin doğası ve konsantrasyonu, safsızlıkların varlığı, bileşenler arasındaki ara yüzey gerilimi, karışımın viskozitesi vb. gibi birçok işlem değişkeni tarafından değiştirilir [3]. Süspansiyon polimerizasyonunda hem monomerler hem de başlatıcı reaksiyon ortamında çözünmez; ancak başlatıcı monomerde çözünür [4]. Başlatıcının sürekli fazda çözünmediği çoğunlukla monomer damlacıkları içinde bulunduğu göz önüne alındığında, polimerizasyon neredeyse yalnızca monomer damlacığı içinde gerçekleşir. Süspansiyon polimerizasyonunda, çözünmeyen monomer damlacıklarının sterik engelleme ile birleşmesini ve çökmesini önlemek için ilave bir stabilize edici ajan, stabilizör eklenmelidir [3].

Stabilize edici ajan yokluğunda, süspansiyon kararsız olacaktır ve monomer/polimer damlaları birleşerek büyüyecektir. Bu istenmeyen bir durumdur çünkü genellikle nihai polimer parçacıkları için belirli bir boyut dağılımı elde etmek gerekir. Bu nedenle, polimerizasyon sırasında damla boyutunun ve damla stabilitesinin kontrolü önemli hale gelir. Stabilitate büyük ölçüde stabilizörün doğasına bağlıdır. Stabilizatör moleküllerinin monomer damlasının dış yüzeyine adsorpsiyonu, arayüzey gerilimini azaltabilir ve dolayısıyla damla oluşumu için gereken enerjiyi azaltabilir. Bununla birlikte, birleşmeye karşı monomer damlasının kararlılığı, büyük ölçüde stabilizörün arayüzde koruyucu bir film oluşturma yeteneğine bağlıdır [5].

Su içinde yağ süspansiyon polimerizasyon reaksiyonları için kullanılan tipik polimerik stabilizatörler poli ((vinil alkol)-ko-(vinil asetat)) (poli(vinil asetatın) kısmi hidrolizinden (%80-95) oluşur), poli(vinilpirolidon), akrilik asit polimerlerinin tuzları, selüloz eterler ve doğal sakızlardır [1].

Süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimer mikroküreler, son yıllarda biyotıp [[6], [7], [8]], kromatografik ayırma [9], atık su arıtımında [10], sıvı kristal ekranlardaki ayırıcılar [11], akış sitometrisinde [12] uygulama alanı bulmaktadır.

Fosil kaynakların tükenmesi, sürdürülebilirlik kavramına verilen önemi artırmış olup, son yıllarda bilimsel çalışmaların odak noktasının yenilenebilir monomerler, çözücüler ve katkı maddelerine kaymasına neden olmuştur. [13]. Doğada en yüksek oranda bulunan bileşik türlerinden olan ve yapısal olarak geniş çeşitliliğe sahip olan terpenler, izopren birimlerinden oluşan bir hidrokarbon ailesidir [14]. Terpenlerin izopren benzeri kimyasal yapısı bu organik moleküllerin özellikle esneklik gerektiren uygulamalarda tercih edilmesini sağlamıştır. Özellikle yapısında bulunan çift bağların işlevselliği, terpenleri çeşitli uygulamalarda kullanılabilen alternatif bir kimyasal haline getirir [13].

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında sulu ortamda fotobaşlatılmış süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak polimer mikrokürelerin sentezi amaçlanmıştır. Tez çalışması kapsamında sentezlenmesi amaçlanan polimer mikrokürelerin plastiklerin kalıplanmasında katkı maddesi olarak, kromatografik ayırma işlemlerinde iyon değişim reçineleri ve enzim immobilizasyonu için destek olarak veya enkapsülasyon uygulamalarında kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

Polimerik mikrokürelerin sentezi için biyo-türetilmiş monomer olarak terpen esaslı β -Mirsen seçilmiştir. Seçilen biyo-türetilmiş monomerin polimerizasyonunun biyolojik ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, fonksiyonlandırma sonrası ve polimerizasyon sonrası reaksiyonlar için alanlar sağlanması ve ayrıca çapraz bağlı matrisler üretilmesi gibi çeşitli faydaları olduğu bilinmektedir [15].

Terpen esaslı polimer mikrokürelerin sentezinde, çapraz bağlayıcı komonomer olarak yapının esnekliğine katkı sağlayacak, akrilat esaslı BDDMA seçilmiştir. Polimerik mikrokürelerinin verimli ve hızlı şekilde elde edilebilmesi için polimerizasyonun, fotobaşlatıcı 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA) varlığında UV-ışığa ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada uygun koşullarda, hacimce %10 ila %90 arasında değişen oranlarda fotopolimerizasyon prosesi ile My içeren polimerik mikrokürelerin hazırlanmasını

kapsamaktadır. İkinci aşama ise elde edilen mikrokürelerin karakterizasyonundan oluşmaktadır.





2. HETEROJEN POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Heterojen polimerizasyon prosesleri genellikle başlangıç monomerinin veya ortaya çıkan polimerin karışmayan bir sıvı içinde ince bir dispersiyon formunda olduğu iki fazlı sistemlerdir. Polimerizasyon ortamı genellikle birbiri içerisinde çözünmeyen iki farklı fazdan meydana gelir. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcının çözünme davranışına bağlı olarak polimerizasyon yöntemi değişiklik gösterir. Polimerizasyon ortamında bulunan monomere ve başlatıcıya ek olarak, monomeri emülsifiye etmek veya monomer damlacıklarını ve elde edilen polimer partiküllerinin stabil olmasını sağlamak için polimerizasyon karışımına bir veya daha fazla katkı maddesi de eklenebilir. Heterojen polimerizasyon sistemleri kullanılarak, deneysel olarak ayarlanmış koşullar altında yaklaşık 50 nm ila 1-2 mm tanecik boyutuna sahip veya daha büyük boyut aralıklarında nispeten dar dağılım gösteren küresel (veya düzensiz şekilli) polimer parçacıkları üretmek mümkündür.

Heterojen polimerizasyon sistemlerinde çeşitli bileşenler vardır. Sistemde monomer genellikle "monomer fazı" veya "dağılmış faz" olarak adlandırılır. Dağıtılmış monomeri içeren sıvı faz, "polimerizasyon ortamı" veya "ortam" olarak tanımlanır. Polimerizasyon ortamı ayrıca "sürekli faz" veya "dış faz" olarak da adlandırılabilir. Monomere ve polimerizasyon ortamına ek olarak, monomerle karışabilen ve ortamla karışmayan başka bir sıvı da monomere eklenebilir. Bu sıvı "monomer seyreltici" veya kısaca "seyreltici" olarak bilinir. Çözücü teriminin kullanımından kasıtlı olarak kaçınılmıştır, çünkü seyreltici polimer için iyi, zayıf, çözücü olmayan veya çökeltici olabilir. Sulu faz ve susuz fazdan oluşan polimerizasyon karışımları genellikle su içinde yağ (O/W) veya yağ içinde su (W/O) sistemleri olarak sınıflandırılır.

Parçacıklı polimer ürünlerin üretimi için kullanılan temel olarak dört farklı teknik vardır: emülsiyon, süspansiyon, dispersiyon ve çökelti. Bu heterojen polimerizasyon sistemlerinin birbirlerinden ayırt edilmesi ise dört kriter temelinde gerçekleştirilir.

- 1) Polimerizasyon karışımının başlangıç durumu,
- 2) Polimerizasyon kinetiği,
- 3) Partikül oluşum mekanizması, ve
- 4) Nihai polimer parçacıklarının şekli ve boyutu.

Üretilen polimer parçacıklarının boyutuna göre geleneksel olarak "emülsiyon" veya "süspansiyon" polimerizasyon yöntemleri olarak adlandırılır. Emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları arasındaki ayrım, damlacık/parçacık boyutuna dayanmaktadır ve bu açıdan 1 μm (1000nm) bir eşik değer olarak kabul edilebilir. Yaklaşık 1 μm 'den daha küçük damlacıklar/parçacıklar içeren sıvılar emülsiyonlar olarak bilinir. Yaklaşık 1 μm 'den daha büyük parçacıklar içerenler sistemler ise süspansiyon olarak bilinir [16].

Bunlara ek olarak "dispersiyon polimerizasyonu" da mikrometreden daha düşük tanecik boyuttuna sahip ve dar boyut dağılımı gösteren yüzey modifiye polimer parçacıkların üretiminde kullanılan tek adımlı bir yöntemdir. Dispersiyon polimerizasyonu monomerlerin, stabilizatörlerin ve başlatıcıların homojen bir çözeltisiyle başlar. Monomer için uygun bir çözücü olan dispersiyon ortamı, elde edilen polimer için zayıf bir çözücüdür. Bu nedenle, dispersiyon ortamında üretilen polimerler çöker ve bir araya gelir, oluşan agregalar daha sonra birleşir [17].

Makroskopik olarak belirgin polimer çökeltilerinin oluşumuna yol açan polimerizasyon işlemlerine ise çökelti polimerizasyonu adı verilir.

2.1. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu ilk olarak 1909 yılında Hoffman ve Delbruch tarafından geliştirilmiştir [18]. Günümüzde poli (vinil klorür) (PVC), poli (metil metakrilat) (PMMA), polistiren (PS) reçineleri, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve poli (vinil asetat) ve daha birçok polimerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Süspansiyon polimerizasyonu, boyutları mikrometreden milimetreye kadar değişen polimer küreler veya boncuklar üretmek için kullanılır [19].

Süspansiyon polimerizasyonu, diğer polimerizasyon işlemlerine (yığın, çözelti ve emülsiyon) kıyasla kolay ısı giderme ve sıcaklık kontrolü, düşük dağılım viskozitesi, polimer üründe düşük safsızlık seviyeleri (emülsiyona kıyasla), düşük ayırma maliyetleri (emülsiyona kıyasla), parçacık formunda nihai ürün elde etme gibi avantajlar gösterir. Öte yandan, süspansiyon polimerizasyonunun aynı reaktör kapasitesi için daha düşük üretkenlik, atık su sorunları, reaktör duvarında, bölmelerde, karıştırıcılarda ve diğer yüzeylerde polimer birikmesi gibi dezavantajları da vardır [20].

Süspansiyon polimerizasyonunda hem başlatıcı hem de monomer polimerizasyon ortamında çözünmezken, başlatıcı monomerde çözünür. Monomer fazı, ortam içinde bir karıştırıcı ve uygun bir süspansiyon edici ajan varlığında küçük damlacıklar halinde süspanse edilir. [21]. Süspansiyon polimerizasyonunda, çözülmüş başlatıcı içeren monomer damlacıkları genellikle suda dağılır. Polimerizasyon ilerledikçe, damlacıklar yapışkan, viskoz monomer-polimer parçacıklarına dönüşürler ve sonunda sert, küresel polimer parçacıkları haline gelirler. Polimer konsantrasyonu, tamamen dönüştürülmüş süspansiyonda tipik olarak %30-50'dir. Dağıtma ortamı, süspansiyonun viskozitesini belirler ve bu nedenle reaksiyon süresince genellikle sabit kalır. [22].

Başlatıcının sürekli fazda çözünmediği göz önüne alındığında, başlatıcı molekülleri çoğunlukla monomer damlacıkları içinde bulunur ve bu nedenle polimerizasyon sadece monomer damlacığı içinde gerçekleşerek, polimerizasyon serbest radikal mekanizması ile ilerler [16]. Süspansiyon polimerizasyonunda, çökelmeyi veya kremleşmeyi önlemek için, normal olarak reaksiyon boyunca karıştırmaya devam edilir [1].

Bu mekanizma göz önüne alındığında, elde edilen polimerik kürelerin nihai boyutunu kontrol etmek için damlacıkların boyutunu kontrol etmek çok önemlidir. Süspansiyon polimerizasyonunun çoğunda, sterik engelleme ile çözünmeyen monomer damlacıklarının birleşmesini ve çökmesini önlemek için ilave bir stabilizatör kullanılmalıdır [16,23,24]. Stabilizatör ilavesi nihai ürünün partikül boyutunu ayarlamak ve dolayısıyla polimerizasyon derecesini kontrol etmek için önemlidir. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan stabilizatörler, poli(vinil alkol) (PVA) gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler olabileceği gibi jelatin, stiren – maleik asit anhidrit sodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfat ve sülfatlar, alüminyum hidroksit gibi pek çok madde de olabilmektedir. Süspansiyon ortamının kararlı kılınması için kullanılacak stabilizatör konsantrasyonu genellikle %0,01 civarında tutulur [25].

Süspansiyon polimerizasyonu sırasında, ilk damlacıkların oluşumu ve buna bağlı olarak polimer kürelerinin boyut dağılımı, damlacık parçalanması ve birleşmesi arasındaki dengeye bağlıdır. Bu dengeyi kontrol etmek için kullanılan faktörler arasında karıştırıcı tipi ve hızı, monomer fazının hacim fraksiyonu, kullanılan stabilizatörün tipi ve konsantrasyonu bulunur [1]. İlk oluşan küresel damlacıkların

stabilitesi ise büyük ölçüde kullanılan stabilizatörün özelliğine bağlıdır [26]. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan stabilizatörler genellikle suda çözünen polimerler veya yağ:su arayüzünde adsorbe olan molekül ağırlığı düşük ve genellikle inorganik parçacıklardır. Bu stabilizatörler, damlacıkların bir arada kalmasını ve istenilen boyut dağılımının elde edilmesini sağlarlar [1].

Stabilizatör moleküllerinin damlacıkların dış yüzeyine adsorbe olması, fazlararası arayüzey gerilimini azaltabilir ve bu da damla oluşumu için gereken enerjiyi düşürebilir. Bununla birlikte, damlacıkların birleşerek topaklanmasına karşı kararlılığı, stabilizatörün arayüzeyde koruyucu bir film oluşturma yeteneğine büyük ölçüde bağlıdır. Stabilizatör konsantrasyonu arttıkça, damlaların arayüzey filminin elastik özelliklerini iyileştirmeye devam eder ve kritik bir yüzey film kalınlığı elde edilene kadar damlacık stabilitesini artırır [26].

Süspansiyon polimerizasyonunda elde edilen polimerik kürelerin boyutu ve dağılımı, karıştırma hızı, sıcaklık, basınç, çözücünün doğası, stabilizatörün kimyasal yapısı ve konsantrasyonu, safsızlıkların varlığı, bileşenler arasındaki arayüzey gerilimi, karışımın viskozitesi vb. gibi birçok değişkene bağlı olarak değişiklik gösterir [27,28]. Karıştırıcı hızı ise, parçacık boyutunu kontrol etmenin açık ara en uygun yoludur [29].

2.1.1. Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler

Süspansiyon polimerizasyonunda sürekli fazdaki monomer damlalarının kararlı bir şekilde dağılımını sağlamak için belirli koşulların yerine getirilmesi gereklidir. Bu koşullar arasında, dağıtılmış damlalar arasında ani birleşmeyi önleyecek bir koruyucu tabakanın bulunması, karıştırma hızının ve sistem parametrelerinin doğru bir şekilde ayarlanması ve yığılmaların önlenmesi yer almaktadır. Kütle polimerizasyonunda bulunan, molekül ağırlığı dağılımını açıklamak için kullanılan deneysel ve teorik yaklaşımların, süspansiyon polimerizasyonu için de uygun sonuçlar verdiği bilinmektedir. Hatta süspansiyon polimerizasyonunda polimerizasyonun gerçekleştiği monomer damlacığı bir kütle polimerizasyon reaktörü olarak kabul edilmektedir. [30]. Süspansiyon polimerizasyonunda tane boyutu dağılımını ayarlamaya yönelik çalışmalar ise hala devam etmektedir. Süspansiyon polimerizasyonunda, birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda bulunan damlacıkların sürekli olarak birleşme eğilimine rağmen, sabit bir karıştırma hızıyla sistemin dinamik bir denge durumuna ulaştığı

belirlenmektedir. Bu denge durumunda, boyut dağılımını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır.

Pratik uygulamada, reaktör ve karıştırıcının geometrik faktörleri genellikle polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmek istenen miktara göre belirlenirken, çalışma parametreleri temel olarak polimerizasyon kinetiği tarafından belirlenir. Bu nedenle, kürelerin boyutu üzerinde kontrol sağlayan faktörler arasında karıştırmanın yoğunluğu, stabilizatörün tipi ve konsantrasyonu bulunur [20]. Geometrik faktörler (reaktör çapı, tipi, sayısı, büyüklüğü, yüksekliğin çapa oranı, yerleşimi vb.), çalışma parametreleri (polimerizasyon süresi, karıştırma hızı, monomer/su fazı oranı, polimerizasyon sıcaklığı, sürfaktant tipi, konsantrasyonu ve eklenme zamanı) ve süspansiyon ortamının fiziksel özellikleri (dağılma hızı, fazlar arasındaki yüzey gerilimi, sürekli fazların yoğunluğu, sürekli fazların viskoziteleri) bu faktörler arasında yer alır [31].

Reaktör ve tipi

Süspansiyon polimerizasyon reaksiyonlarında, genellikle kesikli veya yarı kesikli çalışan paslanmaz çelik reaktörler tercih edilir. Bu tercih, kimyasal inertliği sağlamak, korozyonu önlemek, yüksek yapışmayı ve polimerin bloklaşmasını engellemek, ürünün reaktörden kolayca ayrılmasını sağlamak için düşük porozlu parlatılmış çelik kullanımıyla ilgilidir. İstenilen ürün özelliklerine ulaşmak için reaktör boyutları, karıştırıcı tipi ve boyutları çok iyi ayarlanmalıdır. Genellikle, mikroküreler elde etmek için tane boyutu dağılımının küçük olması hedeflenir. Bu nedenle, önerilen reaktör yüksekliğinin çapına oranının 1,5 ve karıştırıcı çapının reaktör çapına oranının 0,6 olması önerilmektedir [32].

Karıştırma hızı

Karıştırma hızı ve düzeni, kürelerin birleşme ve dağılmasını etkileyerek parçacık boyutu ile dağılımını belirleyen önemli faktörlerdir. Parçacık boyutu ve karıştırma hızı arasında ters bir ilişki vardır. Literatürde, karıştırma hızının 200-800 rpm aralığında olması gerektiği belirtilmektedir. Bu aralık dışındaki hızlarda, pürüzlü parçacık yüzeyi ve homojen olmayan dağılım gibi zorlu koşullar ortaya çıkabilir [33]. Ancak, belirli bir hız değerinin üzerinde, çarpışan kürelerin birleşmeye başlaması ve parçacık boyutunun artması gözlemlenebilir [34].

Monomer / su oranı

Monomer/su oranı, süspansiyonun gerçekleştiği ortamın viskozitesini belirleyen bir faktördür. Bu viskozite değeri, ara yüzey gerilimini etkiler ve dolayısıyla tanecik yapısı, boyutu ve dağılımını etkiler. Ticari reaktörlerde genellikle monomer/su oranı 1:5 ila 1:1 arasında değişir. Daha düşük oranlar ekonomik nedenlerle tercih edilebilir, ancak bu durum süspansiyonun kararsızlığına yol açabilir ve ısı boşa harcanır, bu nedenle uygun olmayabilir [34].

Çapraz bağlayıcı etkisi

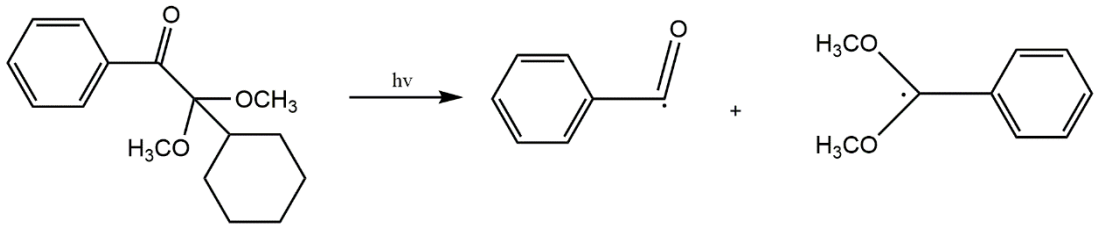
Yoğun çapraz bağlar, "ağ-yapılı" polimer yapılarının oluşmasına neden olur. Ağ-yapılı polimerlerde, tüm zincirler kovalent bağlarla birbirlerine bağlı olduğu için sistem, tek bir molekül gibi davranır. Çapraz bağlı polimerler genellikle çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belirli bir derecede şişebilirler. Herhangi bir çapraz bağlı polimerin şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça, çözücü moleküllerinin polimer yapısına girmesi zorlaşacağından, çözücü-polimer etkileşimi azalarak, polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve çok yoğun çapraz bağlarda polimer çözücünden etkilenmez. Düşük çapraz bağ yoğunluğu, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir [34].

Stabilizatör etkisi

Süspansiyon polimerizasyonunda stabilizatör, monomerlerin reaksiyon süresince birbirine yapışmasını engellemek için kullanılır. Bu nedenle, stabilizatör miktarının artmasıyla daha fazla monomer yüzeyi kaplanır ve serbest radikallerle etkileşim azalır, bu da toplam dönüşümde azalmaya neden olur. Stabilizatör miktarındaki artış, partikül boyut dağılımında belirgin bir azalmaya yol açar, bu yüzden stabilizatör miktarı kararlı süspansiyon oluşturmak için optimize edilmesi gereken bir parametredir [5].

3. FOTOBAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON

Farklı türde ve özellikteki polimerler, ışığın etkisiyle kimyasal süreçlerle sentezlenebilir. Bu yöntem, fotopolimerizasyon olarak adlandırılır. Fotopolimerizasyon sürecinde, polimerizasyon yapısı oluşturulacak sistem, ışığın emilimiyle zincir reaksiyonunu başlatır. Işık, sadece polimerizasyonun başlatılmasını sağlayan bir araçtır. Polimerleşecek formülasyona ayrıca belirli bir miktarda “fotobaşlatıcı” eklenir. Fotobaşlatıcılar, UV ve/veya görünür bölge aralığında ışık absorplama özelliğine sahip ve termal olarak kararlı organik bileşiklerdir [35]. Fotobaşlatıcı sistemin etkinliği, absorpsiyon yeteneği, radikal oluşumu ve radikalın monomere katılımı gibi faktörlere bağlıdır. Ayrıca, fotobaşlatıcının kokusuz, zehirsiz olması ve kararlılığı korunarak depolanabilmesi gibi özellikleri de önemlidir [36-39]. Sanayide en çok kullanılan fotobaşlatıcı 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenondur (DMPA). Bu fotobaşlatıcının çok kullanılır olmasının nedenleri; yüksek ısıl kararlılığı nedeniyle uzun süre dayanım göstermesi, hızlı fotokimyasal reaksiyon vermesi, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmasıdır [40].



Şekil 3.1 DMPA'nın ışık varlığında parçalanma mekanizması [41]

UV ışığa duyarlı sistemlerin kurulumunun kolaylığı, birçok alanda, fotobaşlatmanın, diğer başlatma sistemlerinin yerini almasına neden olmuştur [35]. UV kürleme işlemi genellikle serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan fotobaşlatıcılar, ticari fotobaşlatıcıların %90'ından fazlasını oluşturur [42]. Serbest radikal fotopolimerizasyonu ile birçok olefinik ve akrilik monomer kolaylıkla polimere dönüşürken; oksiranlar ve vinil eterler gibi diğer monomer bileşikleri ancak katyonik mekanizma ile polimerleştirilebilirler. Fotopolimerizasyon işlemi oda sıcaklığında veya hatta düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Ayrıca, çözücü içermeyen formülasyonlar da kullanılabilir [35].

Bu nedenle, fotopolimerizasyon termal polimerizasyona kıyasla daha düşük sıcaklıklarda, daha hızlı polimerizasyon avantajı sağlar [43].

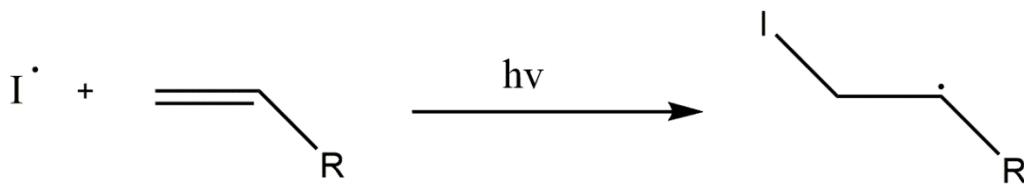
Fotopolimerizasyon yöntemi uygulama alanının genişliği nedeniyle gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Günümüzde kaplamalar, filmler ve biyomateryaller gibi çeşitli uygulamalarda fotopolimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır [44-47]. Akrilatların ve metakrilatların fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonları, en yaygın çalışılan ve ticari açıdan en yaygın kullanılan fotopolimerizasyon sınıfını oluşturur [48].

3.1. Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının gerçekleştiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Bu yöntemle yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler kolayca üretilebilir. Serbest radikal fotopolimerizasyonu, aynı zamanda fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon olarak da adlandırılır ve reaksiyonun en önemli özelliği, bir radikalın çifte bağa katılmasıyla oluşan monomerik radikal merkezin başka bir çifte bağ ile reaksiyona girerek zincir reaksiyonlarını tetiklemesidir. Bu zincir reaksiyonları için üç ayrı adım vardır: başlama, çoğalma ve sonlanma.

3.1.1. Başlama

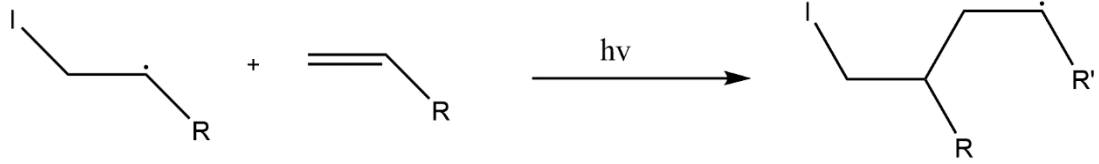
Işık etkisi ile uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturabilir. Bu radikaller ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılan radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılır. Işık etkisi ile uyarılarak radikallerini oluşturacak fotobaşlatıcının etkinliği için gönderilen dalga boyunun uygun olması ve ışık şiddeti oldukça önemlidir [49]. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu ise, radikalın birinci monomere katılmasıyla gerçekleşir ve zincir taşıyıcı oluşur. Başlama aşamasının şematik görünümü Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Başlama aşaması [50]

3.1.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır. Çoğalma aşamasının şematik görünümü şekil 3.3’de gösterilmektedir.



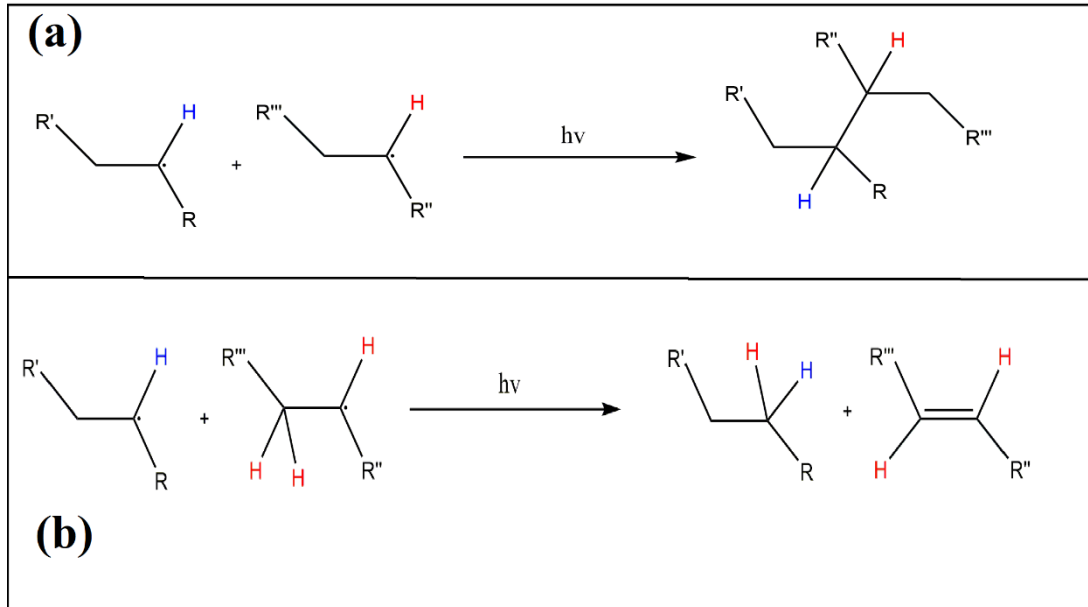
şekil 3.3 çoğalma aşaması [50]

3.1.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin çevrede bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini kaybettikleri noktada sonlanır. İki tür sonlanma reaksiyonu bulunmaktadır:

a) Orantılı sonlanma (Birleşme sonlanması): İki radikal arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda polimer zincirlerinin birleşmesiyle oluşan sonlanmadır. Bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftinin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde polimerik yapılar meydana gelir.

b) Orantısız sonlanma: Bir radikal ile bir inhibitör (engelleyici) veya başka bir radikal oluşturan bir molekül arasındaki reaksiyon sonucunda meydana gelen sonlanmadır. Bir inhibitör veya başka radikallerin etkisiyle gerçekleşir. Orantısız sonlanma ile, iki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir [51]. Orantılı sonlanma ve orantısız sonlanma aşamalarının şematik görünümü şekil 3.4’te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 (a): Orantılı sonlanma (b): Orantısız sonlanma aşamaları [50]

4.TERPENLER

Dünya nüfusu arttıkça enerji, kimyasallar ve malzemelere yönelik küresel talep de artmaya devam ediyor. Kimyasalların ve polimerlerin çoğu fosil kaynaklardan elde edilir [52]. Fosil kaynakların tükenmesi ve çevreyle ilgili sürekli artan endişe göz önüne alındığında, yenilenebilir ve toksik olmayan kaynakların polimerlerinin geliştirilmesi artan ilgiyi çekmiştir. Ahşap, nişasta, kitosan, protein ve uçucu yağlar dahil olmak üzere çeşitli doğal kaynaklar, yenilenebilir polimerik malzemelerin yeşil sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [53-59].

Sürdürülebilir polimerler iki ana kategoriye ayrılır: doğal polimerler ve sentetik biyobazlı polimerler. Selüloz, lignin, hemiselüloz, nişasta, protein ve modifiye edilmiş biyopolimerler gibi doğal polimerler, biyoplastiklerin ve kompozitlerin hazırlanmasında ve diğer uygulamalarda yaygın olarak tüketilmektedir [60]. Sentetik biyobazlı polimerler, bitki yağları, yağ asitleri, furan, terpenler, reçine asitleri ve amino asitler gibi çeşitli moleküler biyokütlelerden türetilir [61-63]. Bahsedilen kaynaklar arasında, uçucu yağların ana bileşenleri olan terpenler, organik yapılarında temel yapı taşı olarak izopren (C_5H_8) içermeleri nedeniyle olası polimerizasyon adayları olarak öne çıkmaktadır [64].

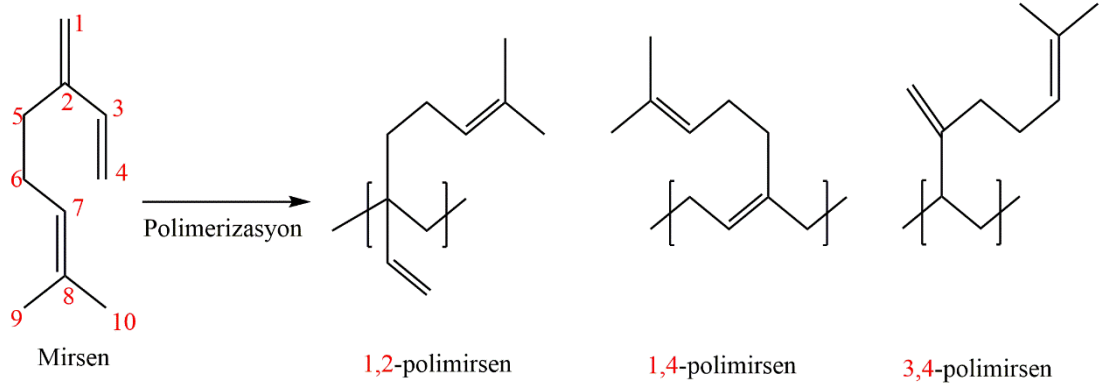
Terpenler 50.000'den fazla üyesiyle en büyük doğal ürün ailesinden biridir [65]. Lavanta, biberiye, turunçgiller gibi birçok bitkinin kokusunu belirleyen, oldukça aromatik bir bileşik sınıfıdır. Bu biyo-bazlı organik bileşiklerin narenciye ve kenevir bitkilerinin uçucu yağlarından basit bir şekilde türetilmesi, terpenleri koku, kozmetik, gıda, ilaç ve inhalasyon ürünlerinde en çok tercih edilen sürdürülebilir malzemelerden biri haline getirmiştir [66,67].

Terpenler yapıları gereği asiklik, monosiklik, bisiklik ve polisiklik olmak üzere farklı yapılarda bulunabilirler [68]. Terpenlerin izopren benzeri kimyasal yapıları, bu organik moleküllerin özellikle elastikiyet gerektiren uygulamalarda tercih edilmesini sağlamıştır [13]. Ayrıca doğada farklı organik yapılarda bulunan terpenler, herhangi bir ek fonksiyonlandırma ihtiyacı olmadan kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Bazı yaygın terpenler limonen [69], α -terpinen [60], mirsen [70], karen [71], α -pinen [69] ve β -pinendir [72].

Düşük maliyetleri ve ayrılma kolaylığı nedeniyle, α -pinen, β -pinen, limonen ve mirsen, polimerlerin sentezi için başlangıç malzemeleri olarak nispeten kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [61,74]. Bu tez çalışmasında kullanılan β -mirsenin kimyasal yapısında bulunan üç çift bağ, yapıya nispeten yüksek reaktivite sağlar ki, herhangi bir katalizör kullanılmadan oda sıcaklığında bile polimerleştirilebilir [74]. Yapısında bulunan pandantif çift bağların işlevselliği, β -mirseni çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek alternatif bir kimyasal yapmaktadır.

Mirsenin polimerizasyonunun biyolojik ve mekanik özellikleri iyileştirmek, fonksiyonlandırma sonrası ve polimerizasyon sonrası reaksiyonlar için çifte bağları ile uygun yapı sağlamak ve çapraz bağlı matrisler üretmek gibi çeşitli faydaları olduğu bilinmektedir [15]. Bu açıdan mirsenin polimerizasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonlarına büyük önem verilmiştir. B-mirsenin farklı polimerizasyon ortamlarında anyonik, katyonik, koordinasyon ve hatta kontrollü ve serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları birçok bilim insanı tarafından incelenmiştir [75, 76–81]. Ancak, zincir transfer reaksiyonları ile dallanma ve çapraz bağlanma oluşumunun engellenmesi nedeniyle serbest radikal polimerizasyonunun diğerleri kadar başarılı olmadığı ortaya çıkmıştır [82-85].

Mirsen, sadece doğada yaygın olarak bulunabilmesi ve pinen pirolizi ile endüstriyel sentezi nedeniyle değil, aynı zamanda herhangi bir ek fonksiyonlandırma reaksiyonuna gerek duyulmadan farklı polimerizasyon yöntemleri ile polimerlerinin elde edilebilmesi nedeniyle en önemli terpenlerden biridir [86-88]. Mirsen bugüne kadar radikal, anyonik, katyonik polimerizasyon yöntemleriyle polimerize edilmiştir. Bu yöntemlerle elde edilen polimirsenler topoloji, zincir uzunluğu ve bölgesel seçicilikleri açısından farklıdır. Bu son özellik aynı zamanda elde edilen ürünün özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olan polimer mikro yapısını da tanımlar [89]. Polimirsenin çeşitli yapıları Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Polimirsenin çeşitli mikro yapılarının şematik gösterimi [89]

4.1 Terpenlerin Kullanım Alanları

Günümüzde terpen bazlı polimerler, biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlar, antimikrobiyal filmler, kaplamalar, lifler veya malzeme takviyesinin yanı sıra tıp ve farmasötikler gibi birçok alanda genel ve mühendislik uygulamalarına sahiptirler [90-92]. Ayrıca, kendi kendini iyileştiren ve uyarılara duyarlı malzemeler gibi akıllı uygulamalar için polimirsen polimerinin kullanımı da oldukça ilgi gören bir olgudur [93]. Bu uygulamalar fonksiyonelleştirme veya polimerizasyon sonrası modifikasyon, ardışık çift bağlar yoluyla veya saf polimer kullanılarak elde edilebilir [94,95,96]. Üstün mekanik özelliklerle birlikte, bu elastomerin aynı zamanda bir kopolimer olarak doku mühendisliğinde uygulanması avantajları da vardır [97].

Terpenlerin şimdiye kadar yapılan çalışmalarda poliüretan [98], tek kullanımlık emici malzemeler için hammadde [84] veya biyomedikal uygulamalar için saf polimerler [99] için sertleştirici bir ajan olarak kullanım alanları da mevcuttur.

Politerpenlerin çoğu, doğal kauçuk, stiren-bütadien ve stiren-izopren kauçuklar, akrilikler ve poliolefinler(etilen-vinil asetat dahil) dahil olmak üzere birçok yaygın elastomer ile uyumlu olduklarından, birçok yüksek kaliteli, sıcakta eriyen ve basınca duyarlı yapıştırıcılarda katkı maddesi veya yapışkanlaştırıcı olarak kullanılmıştır. [100,101]. Polimerik mirsenin önemi sadece biyobazlı kökeninde değil, aynı zamanda olası uygulama potansiyelinde de yatmaktadır. İyi biyouyumluluğu ile tanınmıştır ve bir gıda katkı maddesi olarak da onaylanmıştır [87].



5. GEREÇ VE YÖNTEM

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

β -Mirsen (My, teknik sınıf, Sigma-Aldrich), 1,4-bütandiol dimetakrilat (1,4 BDDMA,%95, inhibitör olarak 200-300 ppm MEHQ içerir, Sigma-Aldrich), poli(vinil alkol) (PVA, 18- 88, $M_w \approx 130.000$; beyaz ila sarımsı kristaller, 18 mPa s viskozite, hidroliz derecesi %88 mol, Sigma-Aldrich), 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA ,%99, Sigma-Aldrich) Sigma-Aldrich'ten temin edildi ve herhangi bir ek saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanıldı. Tüm deneysel çalışmalarda ultra saf deiyonize su kullanıldı.

5.2. Terpen Esaslı Mikrokürelerin Sentezi

My-BDDMA esaslı mikroküreler, monomer besleme oranları değiştirilerek süspansiyon kopolimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi. Süspansiyon prosesi foto-başlatıcı (DMPA) kullanılarak gerçekleştirildi. Süspansiyon kopolimerizasyon prosesinin şematik gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. My'in süspansiyon kopolimerizasyon yönteminin şematik gösterimi [102]

5.2.1. Terpen-esaslı mikrokürelerin foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi

Terpen esaslı mikrokürelerin sentezi Tablo 5.1’de verilen farklı oranlarda monomer bileşimlerine göre hazırlanan formülasyonlar doğrultusunda gerçekleştirildi. Fotokürlenene mikroküreler, USMEx olarak adlandırıldı, burada x, yağ fazındaki My miktarını belirtir.

Terpen esaslı mikrokürelerin foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu çalışma grubumuz tarafından düzenlenen bir UV (lamba gücü 300-Watt, lamba mesafesi: 20 cm) ışık dolabına yerleştirilmiş 250mL’lik üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam reaktörde gerçekleştirildi. Reaktör bir mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve peristaltik pompa ile donatıldı. Reaktöre konulan su ve PVA’ dan oluşan sulu faz karışımı 90°C’de 220 rpm karıştırma hızında homojen yapı elde edilene kadar karıştırıldı. Ardından karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve ayrı bir yerde hazırlanan My, BDDMA ve DMPA içeren yağ fazı peristaltik pompa ile 10 rpm besleme hızında damla damla su fazına eklendi. UV ışık kaynağı yağ fazının eklenmesinin başlangıcında açıldı ve karışım foto-kürlenme için ışığa maruz bırakıldı. Yağ fazının eklenmesi tamamlandıktan sonra, karışım 220 rpm’de sürekli karıştırma altında 2 saat daha ışığa maruz bırakılarak foto-kürlenme işlemi tamamlandı. Elde edilen mikroküreler, vakum altında filtre kağıdı ile süzülerek ayrıldı. Daha sonra ultra saf su ile üç kez yıkanarak saflaştırıldı ve 40°C’de vakum etüvünde 24 saat kurutuldu.

Tablo 5.1. Elde edilen mikrokürelerin monomer bileşimi

Mikroküre	My (Hacim%)	BDDMA (Hacim %)
USME1	10	90
USME2	20	80
USME3	30	70
USME4	40	60
USME5	50	50
USME6	60	40
USME7	70	30
USME8	80	20

5.3 İkincil Partiküllerin Ayrılması

İkincil partiküller, mirsenin farklı mikroyapıları nedeniyle polimerizasyon ortamında oluşan farklı polimerik türlerdir. Polimerizasyon sonrası ortamda oluşan ikincil

partiküller, 3000 rpm'de 5dk basit santrifüjleme yapılarak sulu fazdan ayrıldı. Santrifüjleme ile mikroküreler altta toplandı ve sulu fazdan ayrıldı. Ardından sulu fazdaki ikincil partiküller Motic BA210 Trino LED Optik Mikroskop (Motic Instruments Inc., Kanada) kullanılarak tayin edildi ve incelendi.

5.4.Terpen-Esash Mikrokürelerin Karakterizasyonu

Elde edilen mikrokürelerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR, Perkin Elmer Spectrum 2000 (Perkin Elmer Corp, ABD)) spektroskopisi ile incelendi. Daha fazla yapısal araştırma için, %50 ve %80 My'e sahip mikrokürelerin ¹³C NMR spektrumları katı halde JEOL ECZ500 model bir aletle kaydedildi. Mikrokürelerin yüzey morfolojisi ve boyutu bir ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Ltd., Cambridge, BK) ve MD50 mikroskop kamerası (Guangzhou Micro-shot Technology Co., Ltd, Çin) ile donatılmış BK5000 Serisi Biyolojik Mikroskop (Chongqing Optec Instrument Co., Ltd, Çin) kullanılarak tanımlandı. Farklı büyütmelemlerde SEM ve optik mikroskop görüntüleri kullanılarak, her numune için minimum 50 ölçüm alınarak mikrokürelerin ortalama çapları ve istatistiksel hata payları hesaplandı. Mikrokürelerin spesifik yüzey alanını belirlemek için basınç altında gaz adsorpsiyon/desorpsiyon analizi gerçekleştirildi ve elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer–Emmet–Teller (BET) denklemi uygulandı. Bu amaçla bütün numunelere öncelikle Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degas System (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) kullanılarak bir gaz giderme prosedürü uygulandı. Gaz giderme işlemi oda sıcaklığında ve 24 saat süre ile gerçekleştirildi. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ise Micromeritics Gemini VII 2390t Genel Otomatik Yüzey Alanı ve Porozite Analiz Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) kullanılarak kaydedildi.

Mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımı, lazer kırınım tekniği ile bir Malvern Mastersizer 2000 model parçacık boyutlayıcı (Malvern Instruments, Malvern, BK) kullanılarak ölçüldü. Ayrıca mikrokürelerin çapraz bağlanma yoğunluğu, uygun çözücü varlığında şişme testi ile araştırıldı. Bu yöntemde ilk olarak şişme testi için kullanılacak mikrokürelerin ağırlıkları kaydedildi. Başlangıç ağırlığı bilinen mikroküreler 50 mL toluene daldırıldı ve periyodik olarak çözücünden çıkarılarak, ağırlıklarında meydana gelen değişim gözlemlendi. Çıkarılan mikroküreler fazla çözücüyü gidermek amacıyla bir kağıt mendil ile düzgün bir şekilde kurulandıktan sonra tartıldı.

Kurutulan numuneler tartım dengesini sağlamak için hemen tartıldı. Daha sonra mikroküreler tekrar toluene daldırıldı ve 2 saat aralıklarla tekrar tartımları alındı. Şişme deneyleri, şişen numuneler sabit tartıma gelen kadar sürdürüldü. Son olarak, tüm numuneler 40 °C'de vakum altında kurutuldu ve kuru tartımları tekrar kaydedildi. Şişme testi ile elde edilen veriler Denklem 5.1'de verilen Flory-Rehner denkleminde uyarlanarak mikrokürelerin çapraz bağlanma yoğunluğu hesaplandı.

$$-\left[(1-v_p) + v_p + \chi v_p^2\right] = \left(\frac{\rho}{M_c}\right) V_s \left(v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2}\right) \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte, M_c , çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin moleküler ağırlığı, ρ , polimerin yoğunluğu, V_s , tolueenin molar hacmi (106,3 cm³), χ , Flory-Huggins çözücü-polimer etkileşim parametresidir ve V_p , polimerin hacim fraksiyonudur [103,104]. Poli (My-ko-BDDMA) için χ , [94,105]'de detaylı olarak açıklanan ve Denklem (5.2) olarak verilen Hildebrand Denklemi kullanılarak belirlenir.

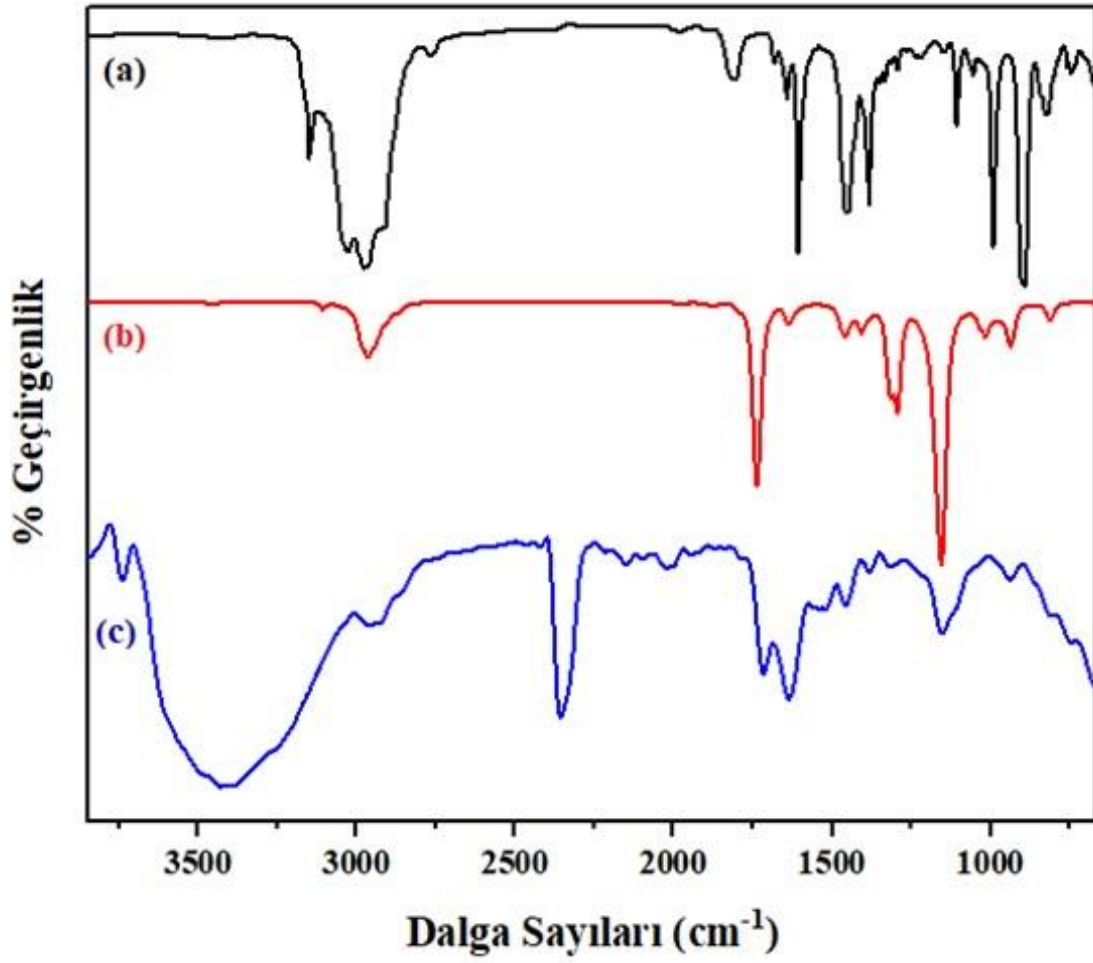
$$\chi = \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (5.2)$$

Denklem 5.2'de R , evrensel gaz sabitidir (1.987 cal K⁻¹ mol⁻¹), T , Kelvin cinsinden sıcaklık, V_s , tolueenin molar hacmi δ_s , tolueenin çözünürlük parametresidir ve δ_p , poli (My-ko-BDDMA) polimerinin çözünürlük parametresi ise, [103,106,107]'de kullanılan yöntemle dayanarak, 16,28 olarak belirlendi.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

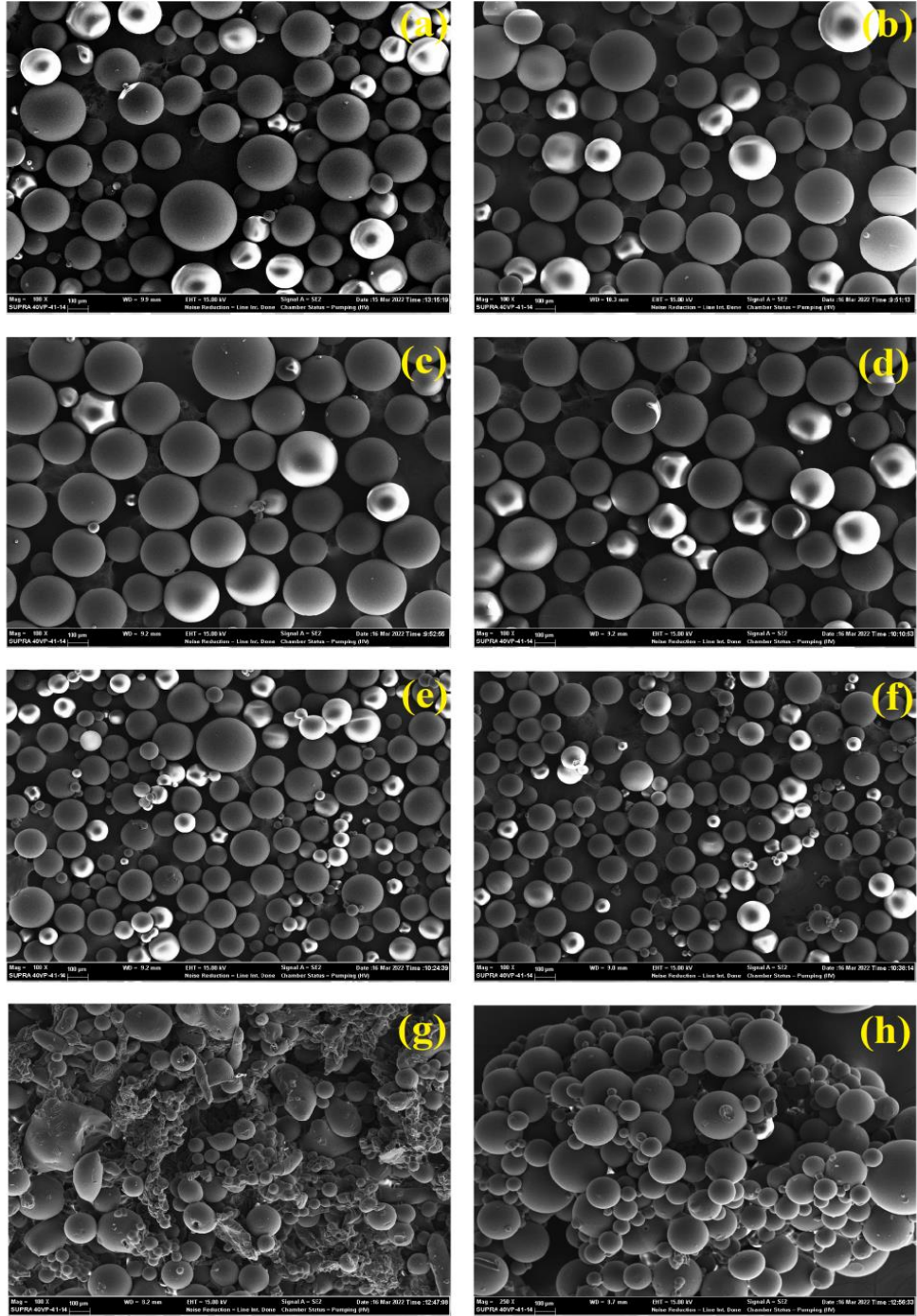
Sentezlenen terpen esaslı mikrokürelerin kimyasal yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Bu amaçla USMEx mikrokürenin FT-IR spektrumu My ve BDDMA monomerlerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldı. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.1’de sunuldu.

Şekil 4.1’de sunulan spektrumlarda 3092 cm^{-1} ’de gözlenen pik, β -mirsenin $=\text{C}-\text{H}$ gerilmesinden kaynaklanır ve polimerizasyon sonrası kaybolur. Ayrıca, β -mirsenin spektrumunda 3032 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} ve 2908 cm^{-1} ’de ortaya çıkan ardışık pikler ise, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ ’nin asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Bu pikler, mikrokürelerin spektrumunda geniş bir bant olarak gözlenir. Bunlara ek olarak, 1,4-BDDMA spektrumunda 1637 cm^{-1} ve 1718 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler sırasıyla monomerin $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşimlerine ve $-\text{C}=\text{O}$ gerilmelerine karşılık gelir. Ek olarak, 1,4-BDDMA’nın FT-IR spektrumunda 1138 cm^{-1} ’de tespit edilen şiddetli ve keskin pik, C-O-C titreşimlerinin varlığına bağlanabilir. Sonuç olarak, FT-IR sonuçları, β -mirsenin BDDMA ile çapraz bağlanmasının meydana geldiğini doğrulamaktadır.

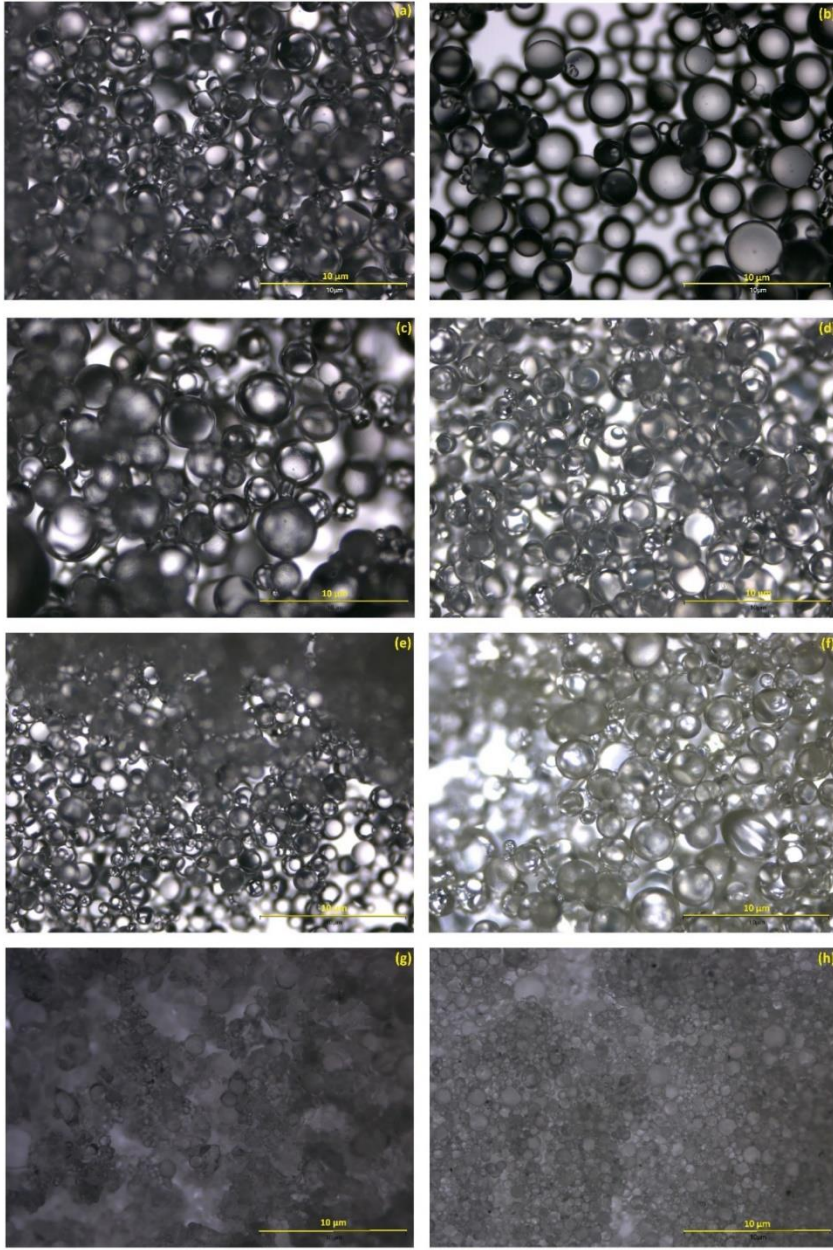


Şekil 6.1. (a) My (b) BDDMA ve (c) USME (x)'in karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen terpen esaslı mikrokürelerin morfolojik yapısı SEM ve optik mikroskop ile incelendi ve elde edilen görüntüler sırasıyla Şekil 6.2 ve 6.3'te sunuldu. Şekil 6.2'de bulunan SEM görüntülerine bakıldığında %70 ve %80 My oranına sahip USME7 ve USME8 (sırasıyla (g) ve (h)) mikroküreleri dışında USMEx numuneleri düzenli, pürüzsüz yüzeyli ve küresel şekle sahiptirler. Bu sonuç, partikül oluşum mekanizmasına ve yağ fazının bileşimine bağlı olarak oluşabilen ikincil partikül oluşumuna bağlanabilir. İkincil partikül oluşumunun, hidrofilik monomerlerin varlığında ortaya çıkabilen ve süspansiyon polimerizasyonlarında düşük ürün verimlerine yol açan bir problem olduğu bilinmektedir [108, 109-123].



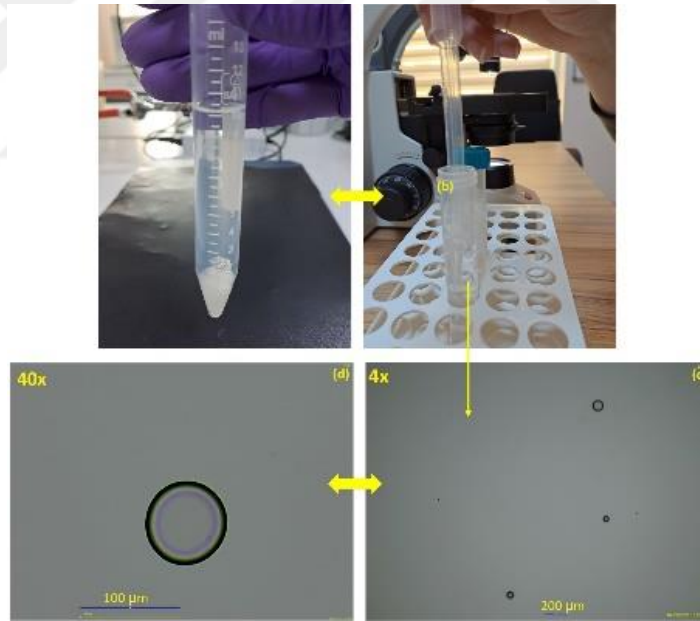
Şekil 6.2. Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokürelerin SEM görüntüleri [102]



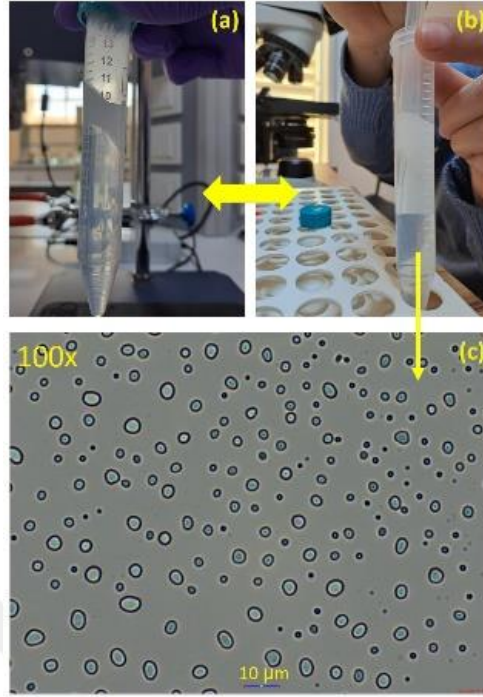
Şekil 6.3. Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokürelerin optik mikroskop görüntüleri [102]

Yağ fazı bileşimine bağlı olarak ikincil partikül oluşumunu aydınlatmak için sentezlenen mikrokürelerin parçacık morfolojisi ve monomer bileşimi göz önüne alındığında, USME5 ve USME8 mikroküreleri karşılaştırma yapılmak üzere seçildi ve bu mikrokürelerin sentezi sonrası basit bir ayırma prosedürü uygulandı. USME5 ve USME8'in yeni hazırlanmış süspansiyonları polimerizasyon sonunda santrifüjlendi. Santrifüjleme öncesi ve sonrası fotoğrafları çekildi ve sırasıyla Şekil 6.4 ve 6.5'de sunuldu. Santrifüjleme sonrası gözlemlenen berrak sulu faz optik mikroskopla

incelendi ve ikincil partikül oluşumunun önemsiz olduğu sonucuna varıldı (Şekil 6.4(c) ve 6.4(d)). USME8 için ürün veriminin oldukça düşük olduğu ve süspansiyon santrifüj öncesi tüplere aktarıldığında sulu fazın üstünde bazı topaklanmalar ve küreler gözlemlenirken alt kısmında ise küçük boyutta bir çökelti oluşumu tespit edildi (Şekil 6.5(a)). Ayrıca sulu faz, santrifüjlemeden önce zaten şeffafa yakındı. Şekil 6.5(a)'da görülen sulu faz üzerindeki topaklanmalar ve kürelerde santrifüjleme sonrasında bile çökme olmadı (Şekil 6.5(b)). USME8'in sulu fazının Şekil 6.5(c)'de bulunan optik mikroskop görüntüsüne bakıldığında yoğun bir ikincil partikül oluşumunun olduğu gözlemlendi. Bunlara ek olarak, optik mikroskoptan elde edilen bulgular, Şekil 6.2'de bulunan SEM görüntüleri ile tutarlıdır. İkincil partiküller, büyüme sırasında kürelere yapışabilirken, ikincil partikül oluşumu kürelerin büyümesini önemli ölçüde engelleyebilir [114]. Şekil 6.2'de görülebileceği gibi, parçacık boyutundaki azalma eğilimine ek olarak, yüksek My oranlarında da büyük bir topaklanma vardır (Şekil 6.2(g) ve (h)).



Şekil 6.4. USME5 süspansiyonunun fotoğrafı (a) santrifüjlemeden önce, (b) santrifüjlemeden sonra, (c) 4x büyütmede sulu fazın optik mikroskop görüntüsü ve (d) 40x büyütme [102]



Şekil 6.5. USME8 süspansiyonunun fotoğrafı (a) santrifüjlemeden önce, (b) santrifüjlemeden sonra, (c) sulu fazın 100x büyütmede optik mikroskop görüntüsü [102]

Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen terpen esaslı mikrokürelerin yüzey alanı (δ_{BET}) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu uygulanarak hesaplandı, elde edilen veriler Tablo 6.1’de sunuldu. Tablo 6.1’e göre terpen esaslı mikrokürelerin spesifik yüzey alanı değerleri 0,10 ile 2,35 m² /g arasında değişmektedir.

Ek olarak, Tablo 6.1’de mikrokürelere ait ortalama çap hesaplamalarının sonuçları verildi. Hesaplamalar sırasıyla Şekil 6.2 ve Şekil 6.3’te verilen SEM ve optik mikroskop görüntülerinden yararlanılarak yapıldı. Tablodan da görüleceği üzere mikrokürelerin ortalama çap değerlerinin 284,67 ile 76,85 µm arasında değiştiği saptandı. Bunun yanı sıra, USMEx numunelerinin çaplarının yakın değerlere sahip olduğu ve My miktarı arttıkça mikrokürelerin çapının küçüldüğü de saptandı. Bu sonuç, ikincil parçacık oluşumunun etkisinin yanı sıra, foto-başlatılmış polimerizasyonun yüksek polimerizasyon hızına atfedilebilir. İyi bilindiği gibi, başlatıcı hızla bozunup serbest radikaller oluşturduğunda, monomer dönüşümü de hızla artar [115-119]. Ayrıca foto-başlatılmış reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirildiği ve kısa sürede tamamlandığı da dikkate alınmalıdır.

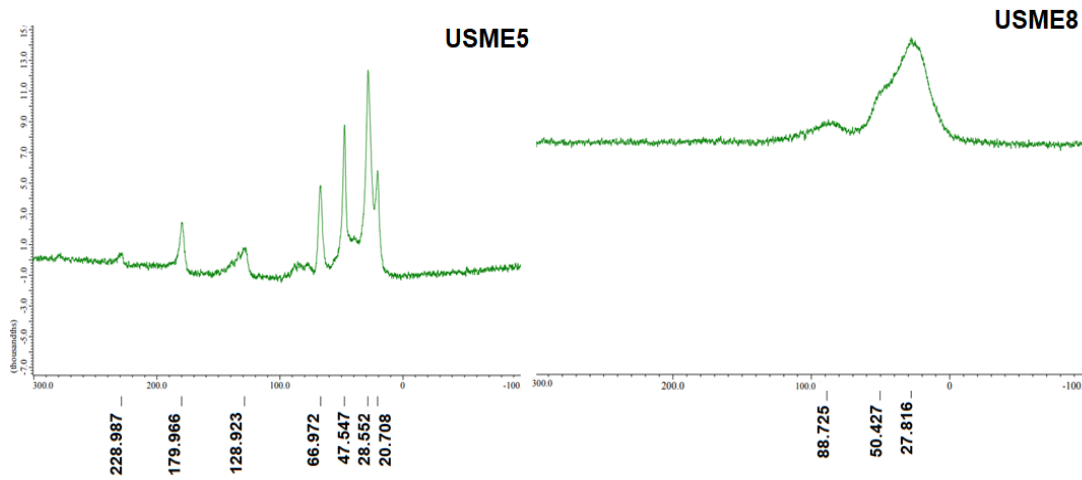
Bunlara ek olarak, monomer reaktivitesi, katı polimer mikrokürelerin elde edilmesini etkileyen bir başka parametre olabilir. Serbest radikal kopolimerizasyonu sırasında büyüyen zincir radikallerine monomer birimlerinin eklenme sırası için monomer reaktivitesinin belirleyici olduğu iyi bilinmektedir. Buna göre, zincir bileşiminin kimyasal yapısı ile monomer besleme bileşimi her zaman benzer değildir. Bu bağlamda, My'nin bazı monomerlerle serbest radikal kopolimerizasyonuna ilişkin önceki çalışmalar, My'in çok reaktif bir monomer olduğunu, bu nedenle büyüyen zincirlerin My eklemeyi tercih ettiğini göstermektedir [120,121]. Tüm bunlar birlikte değerlendirildiğinde, ikincil partikül oluşumuna ek olarak My'in yüksek monomer reaktivitesinin de bu sonuçta rol oynadığı sonucuna varılabilir. Literatürde yer alan önceki çalışmalara benzer olarak, daha yüksek My oranlarında, büyüyen zincirlere öncelikle My monomerinin eklendiği görüldü.

Tablo 6.1. USMEx numunelerinin BET spesifik yüzey alanı ve ortalama çap değerleri

Mikroküre	δ_{BET} Spesifik Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	Çap (µm)
USME1	0.10	205.87±7.42
USME2	0.61	229.55±7.82
USME3	0.14	284.67±5.51
USME4	0.12	253.31±4.11
USME5	0.49	174.75±2.50
USME6	0.21	155.94±2.53
USME7	2.35	127.49±5.19
USME8	0.17	76.85±2.41

Mikrokürelerin monomer bileşiminin ve ikincil partikül oluşumunun etkisinin daha ileri bir değerlendirilmesi için, mikrokürelerin kimyasal yapısı NMR spektroskopisi kullanılarak detaylı bir biçimde araştırıldı. Bu doğrultuda monomer besleme bileşiminde %50 ve %80 My kullanılarak sentezlenen örnekler için ¹³C-NMR spektrumları kaydedildi. USME5 ve USME8 mikrokürelerine ait spektrumlar Şekil 6.6'da sunuldu. Ayrıca, olası çapraz bağlanma reaksiyonu şeması ve önerilen kopolimer yapısı da Şekil 6.7'de verildi. Şekil 6.6'da sunulan ¹³C-NMR

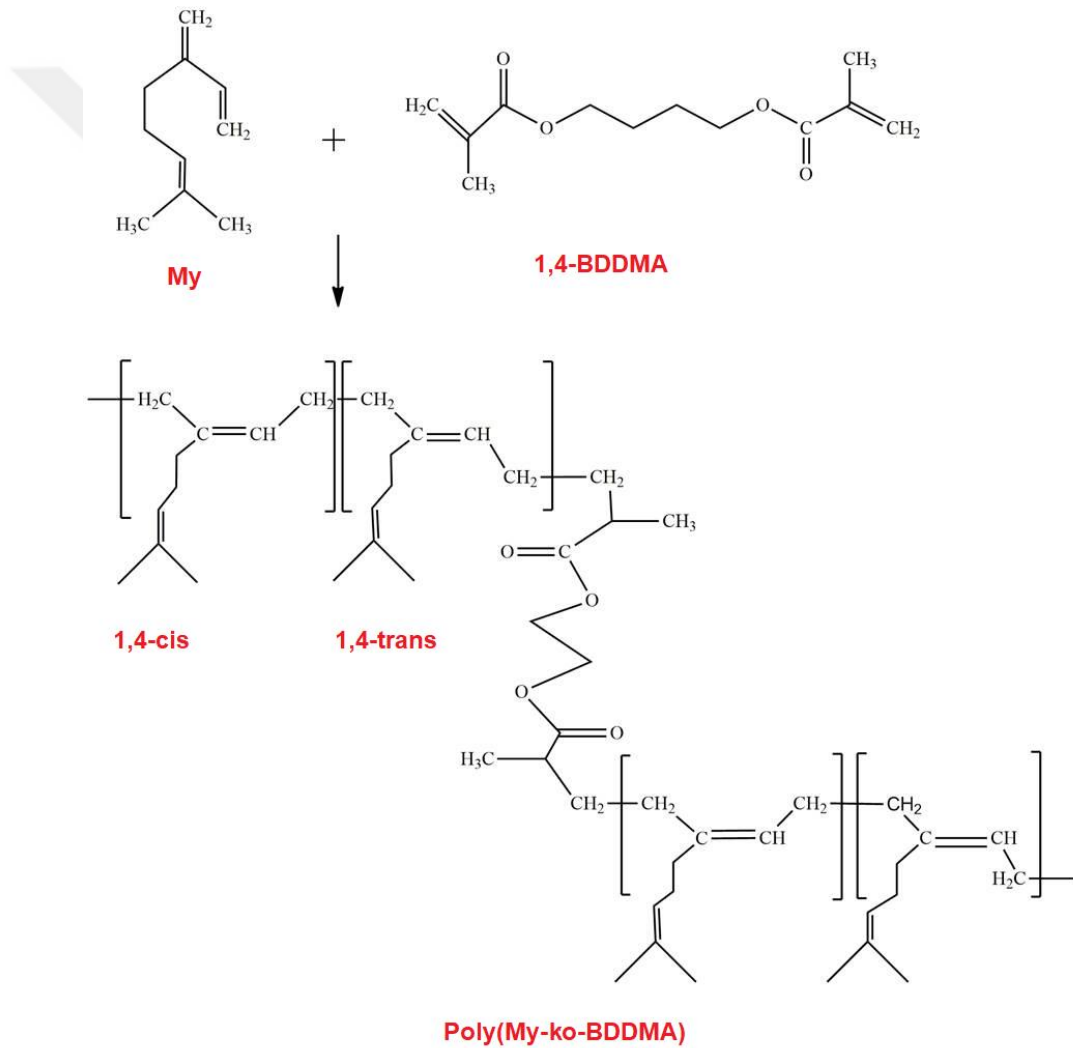
spektrumlarında, birkaç keskin pik ve birkaç örtüşen pik göze çarpmaktadır. Buna göre, spektrumlar üç ana bölgede değerlendirilmiştir: $\delta=179$ ppm, $\delta=129$ ppm ve $\delta=90$ ppm ile 0 ppm arasındaki keskin pikler. Spektrumlarda, BDDMA birimlerinde C=O gruplarının karbon atomlarına ve CH₂O gruplarının karbon atomlarına atfedilebilecek sinyaller sırasıyla $\delta=179$ ppm ve $\delta=67$ ppm'de görülmüştür. Bu sinyallerin varlığı, My'in BDDMA ile başarılı bir şekilde çapraz bağlanmasına işaret ederken [95], pik yoğunluğundaki azalma veya ilgili piklerin kaybolması, kopolimerizasyon sırasında kopolimer zincirine BDDMA'nın daha düşük katılımına bağlanabilir. Görüldüğü gibi, $\delta=179$ ppm ve $\delta=67$ ppm'deki piklerin USME8 spektrumunda kaybolduğu görülmüştür (Şekil 6.6). Bu sonuç, optik mikroskop ile elde edilen bulgularla tutarlıdır ve ikincil partikül oluşumu ile açıklanabilir.



Şekil 6.6. Foto-başlatılan süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokürelerin ¹³C-NMR spektrumları [102]

Şekil 6.6'da verilen spektrumlarda mikroyapıyı gösteren ve polimerizasyon reaksiyonuna katkıda bulunan çifte bağların yerini belirleyen ana bölge $\delta=135$ ppm ile $\delta=120$ ppm arasında görülmektedir [122,96]. Bu bölgede, $\delta=129$ ppm'de gözlenen ve üst üste çakışan sinyallerin varlığı polimerizasyonun My'in C1=C2 ve C3=C4 pozisyonlarında gerçekleştiğini, C7=C8 arasındaki izole doymamışlığının korunduğunu göstermektedir [122]. C7=C8 çift bağı sinyalinin polimerizasyondan sonra kaybolmamasının nedeni My'in izole doymamışlığı ile açıklanabilir. Öte yandan, $\delta=50$ ppm ile 10 ppm arasındaki birkaç keskin pik ve çakışan sinyaller hem My hem de BDDMA'nın metilen ve metil karbon sinyallerinden ileri gelmektedir. Ayrıca, USME8 numuneleri için bu bölgedeki piklerin yoğunluğunun azaldığı görülmekte, bu

da BDDMA birimlerinin nihai kopolimer yapısına katılımının daha düşük olduğunu düşündürmektedir. Ek olarak, USME8 spektrumunda $\delta=88$ ppm ve $\delta=50$ ppm ile 0 ppm arasında örtüşen iki bölge göze çarpmaktadır ki bu sonuç BDDMA'nın sulu faza difüzyonu nedeniyle ikincil partikül oluşum mekanizmasına da atfedilebilir. Öte yandan, USME8 için $\delta=129$ ppm'de (C=C) tepe noktasının kaybolması da My birimlerinin tüm çift bağlarının polimerizasyona tamamen katıldığını düşündürür [120,122,75,123,124]. Sonuç olarak, USME8 için poli (My-ko-BDDMA) kopolimer zincirlerine ek olarak polimirsen (PMy) homopolimer zincirlerinin de oluşması mümkün olabilir.



Şekil 6.7. My'in 1,4-BDDMA ile önerilen çapraz bağlanma reaksiyonu [102]

Çapraz bağlı polimerler, iyileştirilmiş yüzey alanı, gözeneklilik ve mükemmel şişme stabilitesi nedeniyle çapraz bağlanmamış özdeş polimerlerden daha üstündür [125].

Çapraz bağlanma tipine bağlı olarak, bir polimerin nihai özellikleri değişebilir. Şişme, bir polimerin çapraz bağlanma derecesini, yüzey alanını ve gözenekliliğini tahmin etmenin en iyi yoludur [126]. Bir polimerin uygun bir çözücü içinde şişme oranı, Flory-Rehner yaklaşımı kullanılarak belirlenen iki parametre, çapraz bağlanma yoğunluğu (v) ve çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlık (M_c) hesaplanarak tahmin edilebilir [103]. Mikrokürelerin şişme oranı, çapraz bağlanma yoğunluğu ve M_c de Flory-Rehner yaklaşımı kullanılarak hesaplandı ve sonuçlar Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Flory-Rehner yaklaşımı kullanılarak hesaplanan foto-başlatılmış süspansiyon prosesi (USMx) ile sentezlenen mikrokürelerin fizikokimyasal parametreleri (v : çapraz bağlanma yoğunluğu; M_c : Çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlık)

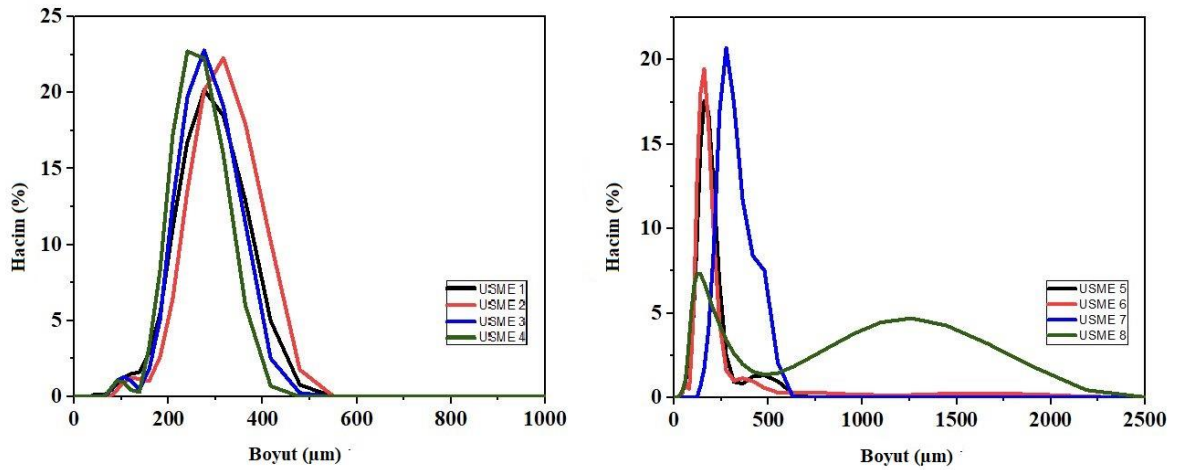
Mikroküre	Çap(μ m)	Şişme (%)	v (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
USME1	205.87±7.42	19.41	1.39 x10 ⁻⁰³	479
USME2	229.55±7.82	34.62	1.97 x10 ⁻⁰³	330
USME3	284.67±5.51	48.76	1.63 x10 ⁻⁰³	432
USME4	253.31±4.11	54.60	9.68 x10 ⁻⁰⁴	542
USME5	174.75±2.50	32.51	8.18 x10 ⁻⁰⁴	686
USME6	155.94±2.53	63.39	2.48 x10 ⁻⁰⁴	193
USME7	127.49±5.19	76.44	1.13 x10 ⁻⁰⁴	5020
USME8	76.85±2.41	138.03	1.31 x10 ⁻⁰⁴	4190

Tablo 6.2'de sunulan foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu (USMEx) ile sentezlenen mikrokürelerin hesaplanan fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde, monomer besleme bileşimi ile şişme oranının M_y oranıyla orantılı olarak arttığı sonucuna varıldı. Genel olarak bir polimer için çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı ve M_c azalır [122,127]. Aynı şekilde, foto-başlatılan süspansiyon polimerizasyonu (USMEx) ile sentezlenen mikrokürelerin şişme oranı, çapraz bağlanma yoğunluğu ve M_c 'deki azalmaya bağlı olarak artmıştır. Buna göre, monomer besleme bileşiminin (USME70 ve USME8) %70 ve %80 M_y değerine sahip olduğu mikroküreler için en düşük çapraz bağlanma yoğunluğu ve en yüksek M_c hesaplanmıştır.

Foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen terpen esaslı mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımı Mastersizer parçacık boyutlayıcı ile ölçüldü ve elde edilen veriler ile düzenlenen boyut-hacim grafikleri Şekil 6.8'de verildi. Şekil

6.8’de verilen grafikler değerlendirildiğinde, mikrokürelerin parçacık boyutunun 250 μm ile 2500 μm arasında değiştiği söylenebilir. Ayrıca partikül boyutu dağılımı, önemli ölçüde monomer besleme bileşimine bağlıdır. Bu sonuç, parçacık boyutunun ve parçacık boyutu dağılımının varyasyonunun, My oranının değişimi ile tutarlı biçimde değiştiğini göstermektedir. Tanecik boyutu sonuçları, aynı zamanda Şekil 6.2’de verilen SEM görüntüleri ile de tutarlıdır.

Şekil 6.8 (a), monomer besleme bileşiminde %10 ila %40 arasında My oranına sahip olan mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımını temsil eder. Şekil 6.8 (a)'ya göre, foto-başlatılan süspansiyon işlemi (USME1, USME2, USME3 ve USME4) tarafından sentezlenen mikroküreler, tek dağılımlı parçacık boyutu dağılımı göstermektedir. Şekil 6.8 (b)'de, monomer besleme bileşiminde My oranı %50-80 arasında olan mikrokürelerin partikül boyut dağılımı verildi. Şekil 6.8 (b)'ye göre, USME5 ve USME6 mikrokürelerinin parçacık boyutu 200 μm ile 2500 μm arasında değişmektedir. Ayrıca, foto-başlatılan süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan (USME5 ve USME6) mikroküreler tek parçacık boyutu dağılımı gösterir. Yine Şekil 6.8 (b), foto-başlatılan prosesle sentezlenen ve monomer besleme bileşiminde (USME7 ve USME 8) %70 veya 80 My içeren mikrokürelerin ise iki farklı parçacık boyutu dağılımı sergilediği görülmektedir.



Şekil 6.8. (a) My oranı %10-40 arasında olan USMEx mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımı, (b) My oranı %50-80 arasında olan USMEx mikrokürelerin parçacık boyutu dağılımı



7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında terpen-esaslı mikrokürelerin foto-başlatılmış süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan My, reaksiyon koşullarına (ısı, çözünürlük, reaksiyon sıcaklığı vb.) ve monomer-komonomer reaktivite oranlarına bağlı olarak çapraz bağlanma reaksiyonunun etkilenebileceği oldukça reaktif bir monomerdir. Ek olarak çapraz bağlayıcı komonomer olarak ise, 1,4-BDDMA kullanılmıştır. Polimerizasyonda monomer besleme bileşimindeki My oranının değiştirilmesinin mikrokürelerin fizikokimyasal ve yapısal özelliklerine etkisi araştırıldı. Monomer besleme bileşiminde bulunan My oranını değiştirerek, partikül morfolojisi, partikül boyutu ve dağılımının uygun hale getirilebildiği görüldü. Monomer besleme bileşimindeki My oranı yüksek olduğunda, mikrokürelerin (özellikle USME7 ve USME8) düzgün yüzeyli ve küresel yapısı bozulurken, ikincil partikül oluşumu ile proses veriminin de düştüğü sonucuna varıldı. Ayrıca, mikrokürelerin şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin molekül ağırlığının monomer bileşimiyle değiştiği saptandı.

Sonuç olarak; terpen türevlerinin süspansiyon polimerizasyonu ile mikroküreler halinde polimerleştirilmesine ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonuna ilişkin literatürde herhangi bir çalışma bilginiz dahilinde mevcut değildir. Bu nedenle My'in polimerleştirme yaklaşımı ve elde edilecek olan polimer mikrokürelerin bileşimi ve özellikleri literatüre oldukça önemli katkı sağlayacaktır. Ayrıca, foto-başlatılmış polimerizasyon prosesinin, terpen bazlı mikrokürelerin sentezi için etkili bir üretim stratejisi olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı. Küre formunda sentezlenen terpen esaslı mikrokürelerin farklı uygulama alanlarında kullanım alanı bulabilecek potansiyele sahip olduğu belirlendi. Gelecekte mikrokürelerin uygulama alanlarına yönelik çalışmaların yapılması planlanlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] P. J. Dowding, B. Vincent, "Suspension polymerisation to form polymer beads, "*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 161, pp. 259–269, 2000.
- [2] E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A.E. Hamielec and A. Penlidis, "An Updated Review On Suspension Polymerization, "*Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 939–965, 1997.
- [3] L. A. Camacho-Cruz, M. A. Velazco-Medel and E. Bucio, "Aqueous Polymerizations," "*Green Sustainable Process For Chemical And Environmental Engineering And Science*, pp. 275–318, 2020.
- [4] J. C. Santos, C. N Lopes, M. M. Reis, R. Giudici, C. Sayer, R. A. F. Machado and P. H. H. Araújo, "Comparison Of Techniques For The Determination Of Conversion During Suspension Polymerization Reactions," "*Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 2, pp. 399–407, 2008.
- [5] R. P. Borwankar, S. I. Chung and D. T. Wasan, "Drop sizes in turbulent liquid–liquid dispersions containing polymeric suspension stabilizers. I. The breakage mechanism," "*Journal of Applied Polymer Science*, vol. 32, no. 7, pp. 5749–5762, 1986.
- [6] P. Gang, Z. Chunxia, L. Bailing, F. Ye, H. Jiang, "Immobilized trypsin onto chitosan modified monodisperse microspheres: a different way for improving carrier's surface biocompatibility," "*Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 5543–5552, 2012.
- [7] S. Freiberg, X. X. Zhu, "Polymer microspheres for controlled drug release," "*International Journal of Pharmaceutics*, vol. 282, pp. 1–18, 2004.
- [8] G. Fundueanu, M. Constantin, P. Ascenzi, "Poly(vinyl alcohol) microspheres with ph- and thermosensitive properties as temperature-controlled drug delivery," "*Acta Biomater*, vol. 6, pp. 3899–3907, 2010.
- [9] W. Zhang, B. Wei, S. Li, Y. Wang, S. Wanget, "Preparation and chromatographic application of β -cyclodextrin molecularly imprinted microspheres for paeoniflorin," "*Polymers*, vol. 9, no. 6, 2017.
- [10] X. D. Wang, Y. Li, T. T. Dai, et al., "Preparation of pectin/poly(m-phenylenediamine) microsphere and its application for pb (2+) removal," "*Carbohydrate Polymers*, vol. 260, 2021.
- [11] S. K. Liao, S. B. Wu, C. H. Chao, "Preparation of black poly(methyl methacrylate-ethyleneglycol dimethacrylate) microspheres using metallic complex dyes," "*Materials Sciences and Applications*, vol. 11, pp. 692–713, 2020.
- [12] L. Sun, H. Xu, Y. Shao, J. Liu, L. Fan, "Preparation and evaluation of fluorescent poly (p-phenyleneethylene) covalently coated microspheres with reactive sites

- for bioconjugation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 540, pp. 362–370, 2019.
- [13] B. Kekevi, E. H. Mert, "Development of terpene based sorbents via emulsion templating: Synthesis and swelling behavior" *Reactive and Functional Polymers*, vol. 164, 2021.
- [14] B. Kekevi, "Synthesis of a sulfur-containing polyHIPE from a sustainable monomer by using inverse vulcanization approach," *Chemical Papers*, vol. 76, pp. 6639–6651, 2022.
- [15] 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.
- [16] R. Arshady, "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey," *Colloid & Polymer Science*, vol. 270, pp. 717–732, 1992.
- [17] T. Itoh, M. Okuno, Y. Moriya, H. Shimomoto, E. Ihara, "Poly(acrylic acid) block copolymers as stabilizers for dispersion polymerization," *Polymer*, vol. 256, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125265>
- [18] M. C. Arenas-Arrocena, L. Argueta-Figueroa, R. García-Contreras, O. Martínez-Arenas, B. Camacho-Flores, M. del P. Rodríguez-Torres, J. de la Fuente-Hernández and L. S. Acosta-Torres, "New Trends for the Processing of Poly(Methyl Methacrylate) Biomaterial for Dental Prosthodontics, *Acrylic Polymers in Healthcare*, Boreddy Reddy Eds. Intechopen, 2017. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69066>
- [19] L. A. Camacho-Cruz, M. A. Velazco-Medel, E. Bucio, "Aqueous polymerizations," *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, pp. 275–318, 2020.
- [20] H. G. Yuan, G. Kalfas and W. H. Ray, "suspension polymerization," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 31, no. 2-3, pp. 215–299, 1991.
- [21] V. Chaudhary, S. Sharma, "Suspension polymerization technique: parameters affecting polymer properties and application in oxidation reactions," *Journal of Polymer Research*, vol. 26, no. 102, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1767-8>
- [22] P. Pladis, C. Kiparissides, "Polymerization Reactors," *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.10908-4>
- [23] A. R. Primo, V. U. E. Paiva, A. M. M. S. Medeiros, F. Machado, "Evaluation of process variables on the suspension polymerization of vinyl pivalate," *Macromolecular Symposia*, vol. 380, pp. 1–6, 2018., 28.

- [24] O. H. Goncalves, A. L. Nogueira, P. H. H. Araujo, R. A. F. Machado, "Effects of operational parameters on particle size distributions in methyl methacrylate suspension polymerization," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 9116–9122, 2011.
- [25] N. Barlık, Php Köpüklerin Su ve Atıksu Arıtımındaki Kullanım Potansiyeli, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. 2006.
- [26] B. Brooks, "Suspension Polymerization Processes," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 33, no. 11, pp. 1737–1744, 2010.
- [27] E. Vivaldo-Lima, P.E. Wood, A.E. Hamielec, A. Penlidis, "An updated review on suspension polymerization," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 939–965, 1997.,
- [28] F. H. Winslow, W. Matreyek, "Particle size in suspension polymerization," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 43, pp. 1108–1112, 1951.
- [29] M. A. Syed, "Effects of Agitation, and the Nature of Protective Colloid on Particle Size During Suspension Polymerization," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 5, no. 3-4, pp. 421, 1984.
- [30] J. C. Santos, C. N. Lopes, M. M. Reis, R. Giudici, C. Sayer, R. A. F. Machado and P. H. H. Araújo, "Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 2, pp. 399–407, 2008.
- [31] J. M. Asua, *Polymer Reaction Engineering*, Blackwell Publishing, New Jersey, United States, 2007.
- [32] Y. Kohji , T. Makoto, "Bindings of a secondary polymer to monodisperse colloidal silica particles modified with poly(maleic anhydride- styrene) for controlling the surface polarity," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 69, no. 9, pp. 2667-2672, 1996.
- [33] C. Apostolidou, M. Stamatoudis, "On particle size distribution in suspension polymerization of styrene," *Collection of Czechoslovak chemical communications*, vol. 55, no. 9, pp. 2244–2251, 1990.
- [34] J. Alvarez, J. Alvarez, M. Hernández, "A population balance approach for the description of particle-size distribution in suspension polymerization reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, no. 1, pp. 99-113, 1994.
- [35] W. Schenabel, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Germany, 2007.
- [36] J. H. Ward, N. A. Peppas, "Preparation of controlled release systems by free-radical UV polymerizations in the presence of a drug," *Journal of Controlled Release*, vol. 71, no. 2, pp. 183-192, 2001.

- [37] S. J. Bryant, K. S. Anseth, “The effects of scaffold thickness on tissue engineered cartilage in photocrosslinked poly(ethylene oxide) hydrogels“ *Biomaterials*, vol. 22, no. 6, pp. 619-26, 2001.
- [38] M. B. Mellott, K. Searcy, M. V. Pishko, “Release of protein from highly cross-linked hydrogels of poly(ethylene glycol) diacrylate fabricated by UV polymerization,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 9, pp. 929-941, 2001.
- [39] S. Lu, K. S. Anseth, “Photopolymerization of multilaminated poly(HEMA) hydrogels for controlled release,” *Journal of Controlled Release*, vol. 57, no. 3, pp. 291-300, 1999.
- [40] K. Dietliker, “Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints”, Vol.III “Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization”, Ed.P.T.Oldring, SITA(1991),
- [41] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, and M. H. Stenzel, “Probing mechanistic features of conventional, catalytic and living free radical polymerizations using soft ionization mass spectrometric techniques,” *Polymer*, vol. 45, no. 23, pp. 7791–7805, 2004.
- [42] A. Endruweit, M. S. Johnson, A. C. Long, “Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review,” *Polymer Composites*, vol. 27, pp. 119-128, 2006.
- [43] M. Sozbir, 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*, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02855-5>
- [44] H. Ayhan, F. Ayhan, “Kontrollu ilaç salımı için fotoçapraz bağlı poli(etilen glikol) hidrojel,” *Türk Biyokimya Dergisi*, vol. 39, no. 4, pp. 403–415, 2014.
- [45] V. Jančovičová, M. Mikula, B. Havlíková, and Z. Jakubíková, “Influence of UV-curing conditions on polymerization kinetics and gloss of urethane acrylate coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 2-3, pp. 432–438, 2013.
- [46] Y. Wang, J. Su, T. Li, P. Ma, H. Bai, Y. Xie, and W. Dong, “A Novel UV-Shielding and Transparent Polymer Film: When Bioinspired Dopamine–Melanin Hollow Nanoparticles Join Polymers.” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 36281–36289, 2017.
- [47] R. S. Benson, Use of radiation in biomaterials science.“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, no. 1-4, pp. 2002.
- [48] J. V. Crivello, “Photopolymerization,” *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 4, pp. 919-955, 2012.
- [49] W. Tomal, J. Ortyl, “Water-Soluble Photoinitiators in Biomedical Applications. *Polymers*, vol. 12, no. 5, pp. 1073, 2020.

- [50] A. Ribas-Massonis, M. Cicujano, J. Duran, E. Besalú, A. Poater, “Free-Radical Photopolymerization for Curing Products for Refinish Coatings Market,” *Polymers*, vol. 14, no. 14, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14142856>
- [51] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th Edition, Wiley-Interscience Press, U. S. America, 1981.
- [52] Z. Wang, M.S. Ganewatta, C. Tang, “Sustainable Polymers from Biomass: Bridging Chemistry with Materials and Processing,” *Progress in Polymer Science*, vol. 101, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101197>
- [53] K. Zheng, S. Xiao, W. Li, W. Li, H. Chen, F. Yang, C. Qin, “Chitosan-acorn starch-eugenol edible film: Physico-chemical, barrier, antimicrobial, antioxidant and structural properties,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 135, pp. 344–352, 2019.
- [54] M. S. Huh, E.J. Lee, H. Koo et al, “Polysaccharide-based nanoparticles for gene delivery,” *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, pp. 1–19, 2017.
- [55] X. Wang, E. N. Kalali, D. Wang, “Renewable cardanol-based surfactant modified layered double hydroxide as a flame retardant for epoxy resin,” *ACS Sustainable Chemical Engineering*, vol. 3, no. 12, pp. 3181–3190, 2015.
- [56] Y. Xu, L. Yuan, Z. Wang et al, “Lignin and soy oil-derived polymeric biocomposites by “grafting from”. RAFT Polymerization,” *Green Chemistry*, vol. 18, pp. 4974-4981, 2016.
- [57] C. Lu, C. Wang, J. Yu, J. Wang, F. Chu, “Metal-free ATRP “grafting from” technique for renewable cellulose graft copolymers,” *Green Chemistry*, vol. 21, pp. 2759–2770, 2019
- [58] C. K. Wong, A. H. Soeriyadi, J. Wiedenmann et al, “Polymersomes prepared from thermoresponsive fluorescent protein polymer bioconjugates: capture of and report on drug and protein payloads,” *Angewandte Chemie*, vol. 54, no. 18, pp. 5317–5322, 2015.
- [59] L. Marangoni Júnior, R. P. Vieira, C. A. R. Anjos, “Kefiran-based films: fundamental concepts, formulation strategies and properties,” *Carbohydrate Polymer*, vol. 246, 2020.
- [60] K. Yao, C. Tang, “Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 5, pp. 1689-1712, 2013.
- [61] P.A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, “Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin,” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 34, no. 1, pp. 8-37, 2013.
- [62] A. Gandini, T. M. Lacerda, A. J. Carvalho, E. Trovatti, “Progress of polymers from renewable resources: furans, vegetable oils, and polysaccharides,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 3, pp. 1637-69, 2015.

- [63] I. Delidovich, P. J. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M. Rose, R. Palkovits, “Alternative monomers based on lignocellulose and their use for polymer production,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 3, pp. 1540-1599, 2015.
- [64] S. Ren, E. Trevino, M. A. Dubé, “Copolymerization of limonene with n-butyl Acrylate.” *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 339–349, 2015.
- [65] N. Tsolakis, W. Bam, J. S. Srai, M. Kumar, “Renewable chemical feedstock supply network design: the case of terpenes,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 222, pp. 802–822, 2019.
- [66] J. Meehan-Atrash, W. Luo, R.M. Strongin, “Toxicant formation in dabbing: the terpene story,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 9, pp. 6112–6117, 2017.
- [67] H. Ho, W. H. Griest, M. R. Guerin, “Application of the blind assay to biological activity and tobacco smoke terpenes,” *Analytical Chemistry*, vol. 48, no. 14, pp. 2223–2226, 1976.
- [68] M. Palenzuela, D. Sánchez-Roa, J. Damián, V. Sessini, M. E. G. Mosquera, “Polymerization of terpenes and terpenoids using metal catalysts,” *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 75, pp. 55-93, 2021.
- [69] P. Anastas, N. Eghbali, “Green chemistry: principles and practice,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010.
- [70] C. Vilela, A. F. Sousa, A. C. Fonseca et al., “The quest for sustainable polyesters – insights into the future,” *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 9, pp. 3119–3141, 2014.
- [71] D. R. Dodds, R. A. Gross, “Chemicals from biomass,” *Science*, vol. 318, no. 5854, pp. 1250–1251, 2007.
- [72] A. J. Ragauskas, “The path forward for biofuels and biomaterials,” *Science*, vol. 311, no. 5760, pp. 484–489, 2006.
- [73] M. Winnacker, B. Rieger, “Recent Progress in Sustainable Polymers Obtained from Cyclic Terpenes: Synthesis, Properties, and Application Potential,” *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 2455–2471, 2015.
- [74] R.H. Kollarigowda, S. Abraham, “One-Pot synthesis: polymers, hydrogel and nanoparticles from natural extracted green materials,” *ChemRxivTM*, 2019. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.7638074.v1>.
- [75] N. Bauer, J. Brunke, G. Kali, “Controlled radical polymerization of myrcene in bulk: mapping the effect of conditions on the system,” *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, vol. 5, no. 11, pp. 10084–10092, 2017.
- [76] A. Métafiot, Y. Kanawati, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, “Synthesis of β -myrcene-based polymers and styrene block and statistical copolymers by SG1

- nitroxide-mediated controlled radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 50, no. 8, pp. 3101–3120, 2017.
- [77] X Yang, S. Li, J. Xia, J. Song, K. Huang, M. Li, Renewable myrcene-based-UV-curable monomer and its copolymers with acrylated epoxidized soybean oil: design, preparation, and characterization," *Bioresources*, vol. 10, no.2, pp. 2130–2142, 2015.
- [78] A. J. Johanson, F. L. Mckennon, L. A. Goldblatt, "Emulsion polymerization of myrcene," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 500–502, 1948.
- [79] S. Loughmari, A. Hafid, A. Bouazza, A. El Bouadili, P. Zinck, M. Visseaux, "Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: access to bio-sourced elastomers," *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 50, no. 14, pp. 2898–2905, 2012.
- [80] A. Metafiot, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, "Synthesis of β -myrcene/glycidyl methacrylate statistical and amphiphilic diblock copolymers by SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization," *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 56, no. 8, pp. 860–878, 2018.
- [81] J. Hilschmann, G. Kali, "Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization," *European Polymer Journal*, vol. 73, pp. 363–373, 2015.
- [82] J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, "Polymers from renewable sources. III. Hydroxy-terminated myrcene polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 31, no. 7, pp. 1963–1975, 1986.
- [83] J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, "Polymers from renewable sources. IV. Polyurethane elastomers based on myrcene polyols," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 31, no. 7, pp. 1549–1565, 1986.
- [84] J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, "Polymers from renewable sources: 5. Myrcene-based polyols as rubber-toughening agents in glassy polyurethanes," *Polymer*, vol. 28, no. 3, pp. 368–374, 1987.
- [85] R. H. Still, J. L. Cawse, J. Stanford, "Functionally Terminated Polymers from Terpene Monomers and Their Applications," US Patent 4564718, 1984.
- [86] J. Zhao, H. Schlaad, "Synthesis of terpene-based polymers," *Advances in Polymer Science*, vol. 253, pp. 151–190, 2013.
- [87] A. Behr, L. Johnen, "Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: A critical review," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 12, pp. 1072–1095, 2009.
- [88] C. S. Marvel, C. C. L. Hwa, "Polymyrcene," *Journal of Polymer Science*, vol. 45, no. 145, pp. 25–34, 1960.

- [89] P. Sahu, A. K. Bhowmick, G. Kali, "Terpene Based Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications," *Processes*, vol. 8, no. 5, pp. 553, 2020.
- [90] G. Z. Papageorgiou, "Thinking green: Sustainable polymers from renewable resources," *Polymers*, vol. 10, no. 9, pp. 952, 2018.
- [91] S. A. Miller, "Sustainable polymers: Opportunities for the next decade," *ACS Macro Letters*, vol. 2, no. 6, pp. 550–554, 2013.
- [92] D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, "50th anniversary perspective: There is a great future in sustainable polymers," *Macromolecules*, vol. 50, no. 10, pp. 3733–3749, 2017.
- [93] K. M. Herbert, S. Schrettl, S. J. Rowan, C. Weder, "50th anniversary perspective: Solid-state multistimuli, multiresponsive polymeric materials," *Macromolecules*, vol. 50, no. 22, pp. 8845–8870, 2017.
- [94] P. Sarkar, A. K. Bhowmick, "Terpene based sustainable elastomer for low rolling resistance and improved wet grip application: Synthesis, characterization and properties of poly (styrene-co-myrcene)," *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, vol. 4, no. 10, pp. 5462–5474, 2016.
- [95] P. Sahu, P. Sarkar, A. K. Bhowmick, "Design of a molecular architecture via a green route for an improved silica reinforced nanocomposite using bioresources," *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, vol. 6, no. 5, pp. 6599–6611, 2018.
- [96] P. Sahu, A. K. Bhowmick, "Sustainable self-healing elastomers with thermoreversible network derived from biomass via emulsion polymerization," *Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 57, no. 6, pp. 738–751, 2019.
- [97] Z. Hazan, K. Adamsky, A. C. B. Lucassen, "Use of Isolated Fractions of Mastic Gum for Treating Optic :Neuropathy," U.S. Patent WO2016142936A1, 15 September 2016.
- [98] B. Hird, J. C. Dyer, D. H. Melik, "Biodegradable articles made from certain trans-polymers and blends thereof with other biodegradable components," United States Patent 5,759,569, 1998,
- [99] Z. Hazan, S. Amselem, "Compositions of Polymeric Myrcene," United States Patent US008722105B2, 2014.
- [100] G. Wypych, "*Handbook of Surface Improvement and Modification*," ChemTec Publishing, Toronto, ON, Canada, 2018.
- [101] G. Rubulotta, E. A. Quadrelli, "Terpenes: A valuable family of compounds for the production of fine chemicals," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 178, pp. 215–229, 2019.

- [102] M. Sozbir, B. Kekevi, E. H. Mert, “Free radical copolymerization of β -Myrcene by suspension process,” *European Polymer Journal*, vol. 194, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112172>
- [103] P.J. Flory, “*Principles of Polymer Chemistry*,” *Cornell University Press*, Ithaca, NY, USA, 1953.
- [104] N. Gundogan, O. Okay, W. Oppermann, “Swelling, elasticity and spatial inhomogeneity of poly(N, N-dimethylacrylamide) hydrogels formed at various polymer concentrations,” *Macromolecular Chemistry Physics*, vol. 205, no. 6, pp. 814–823, 2004.
- [105] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, “*The Solubility of Nonelectrolytes*,” 3rd ed., Rheinhold Publishing Corporation, New York, 1950.
- [106] T. Gitli, M. S. Silverstein, “Bicontinuous hydrogel–hydrophobic polymer systems through emulsion templated simultaneous polymerizations,” *Soft Matter*, vol. 4, no. 12, 2475–2485, 2008.
- [107] C. M. Hansen, “The three dimensional solubility parameter key to paint component affinities I,” *J. Paint Technol.* vol. 39, pp. 104–117, 1967.
- [108] K. Rattanasaikeaw, A. Chaivasat, P. Chaivasat, “Secondary particle formation in suspension polymerization using a particulate surfactant,” *Polymer Plastic Technology and Materials*, vol. 59, no. 16, pp. 1801–1811, 2020.
- [109] P. Chaivasat, S. Namwong, M. Okubo, A. Chaivasat, “Synthesis of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles by micro-suspension iodine transfer polymerization,” *RSC Advances*, vol. 6, no.97, pp. 95062–95066, 2016.
- [110] J. Pansuwan, A. Chaivasat, “Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by micro-suspension iodine transfer polymerization,” *Polymer International*, vol. 66, no. 12, pp. 1921–1927, 2017.
- [111] S. Namwong, M. Z. Islam, S. Noppalit, P. Tangboriboonrat, P. Chaivasat, A. Chaivasat, “Encapsulation of octadecane in poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate) using phase inversion emulsification for droplet generation,” *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 53, no. 1, pp. 11–17, 2016.
- [112] P. Chaivasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaivasat, “Innovative synthesis of high performance poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated heat storage material by micro-suspension iodine transfer polymerization (ms ITP),” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 996–1003, 2016.
- [113] P. Chaivasat, S. Noppalit, M. Okubo, A. Chaivasat, “Do encapsulated heat storage materials really retain their original thermal properties?” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 2, pp. 1053–1059, 2015.

- [114] F. Jahanzad, S. Sajjadi, B. Brooks, "Suspension polymerisation in the presence of an inhibitor; prolonged transition stage and suppressed emulsion particle formation," *Polymer*, vol. 54, pp. 16–23, 2013.
- [115] E. Andrzejewska, "Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 4, pp. 605–665, 2001.
- [116] K. S. Anseth, C. N. Bowman, N. A. Peppas, "Polymerization kinetics and volume relaxation behavior of photopolymerized multifunctional monomers producing highly crosslinked networks," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol. 32, pp. 139–147, 1994.
- [117] A. C. Weems, K. R. Delle Chiaie, R. Yee, A. P. Dove, "Selective reactivity of myrcene for vat photopolymerization 3D printing and postfabrication surface modification," *Biomacromolecules*, vol. 21, no. 1, pp. 163–170, 2020.
- [118] B. Tarablesi, F. Jasinski, E. Lobry, A. Chemtob, D. Nouen, A. Criqui, "Semi-renewable latex via step-photopolymerisation of dithiol and dienic terpenes," *Green Mater*, vol. 3, no. 3, pp. 93–101, 2015.
- [119] R. Harikrishnaa, A. W. Shaikha, S. Ponrathnama, C. R. Rajana, S. Bhongale, "Photopolymerization of high internal phase emulsions based on 2-ethylhexyl (meth)acrylates and ethylene glycol dimethacrylate," *Des. Mon. Polym.* vol. 17, no. 1, pp. 1–6, 2014.
- [120] D. L. Trumbo, "Free radical copolymerization behaviour of myrcene I. Copolymers with styrene, methyl methacrylate or p-fluorostyrene," *Polym. Bull.*, vol. 31, pp. 629–636, 1993.
- [121] A. Pablo-Morales, M. E. Treviño, E. Saldívar-Guerra, "Toward bio-sourced elastomers with reactive/polar groups. Myrcene – glycidyl methacrylate copolymerization: reactivity ratios, properties, and preliminary RAFT emulsion polymerization," *Macromol. React. Eng.*, vol. 16, 2022. <https://doi.org/10.1002/mren.202200007>.
- [122] P. Sarkar, A. K. Bhowmick, "Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: Polymyrcene," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 106, pp. 61343–61354, 2014.
- [123] A. M'etafiot, L. Gagnon, S. Pruvost, P. Hubert, J. F. G'érard, B. Defoort, M. Mari'c, "β-Myrcene/isobornyl methacrylate SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization: synthesis and characterization of gradient, diblock and triblock copolymers," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 6, pp. 3377–3395, 2019.
- [124] D. A. H. Fuchs, H. Hübner, T. Kraus, B. J. Niebuur, M. Gallei, H. Frey, A. H. E. Müller, "The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerisation of β-myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties," *Polym. Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 4632–4642, 2021.

- [125] E. Asmussen, A. Peutzfeldt, "Influence of selected components on crosslink density in polymer structures," *Eur. J. Oral Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 282–285, 2001.
- [126] S. Mane, S. Ponrathnam, N. Chavan, "Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: a review," *Canadian Chemical Transactions*, vol. 3, no. 4, pp. 473-485, 2015.
- [127] W. Chass'e, M. Lang, J. U. Sommer, K. Saalw"achter, "Cross-link density estimation of PDMS networks with precise consideration of networks defects," *Macromolecules*, vol. 45, no. 2, pp. 899–912, 2012.





ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2013 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2019 yılında mezun oldu. 2021 yılında Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı programında tezli yüksek lisans öğrenimine başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

1. M. Sozbir, B. Kekevi, E. H. Mert, “Free radical copolymerization of β -Myrcene by suspension process,” *European Polymer Journal*, vol. 194, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112172>

DİĞER YAYIN VE ESERLER

1. A. Eslek, M. Sozbir, H. H. Mert, M. R. Moghbeli, Y. Farahat, E. H. Mert, “Designing PolyHIPE/CNC Nanocomposites for Application of Environmental Adsorption Processes,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 30, pp. 5173–5189, 2022.
2. A. Eslek, H. H. Mert, M. Sözbir, M. Alaasar, E. H. Mert, “Hierarchical Macroporous PolyDCPD Composites from Surface-Modified Calcite-Stabilized High Internal Phase Emulsions,” *Polymers*, vol. 15, no. 1, pp. 228, 2023.
3. M. Sozbir, E. Bilgin Simsek, 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 Materials*, vol. 354, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112509>
4. M. Sozbir, 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*, 2023.
<https://doi.org/10.1007/s10924-023-02855-5>
5. E. Bilgin Simsek, H. H. Mert, M. Sozbir, E. H. Mert, “Sulfonated polyHIPE/nanoclay composites with hierarchically porous structure for efficient

removal of endocrine-disrupting hormone from aqueous solution,” *Water Environment Research*, vol. 95, no. 5, 2023. <https://doi.org/10.1002/wer.10875>

Poster Bildiriler

1. M. Sözbir, B. Kekevi, H. H. Mert, M. S. Mert, E. H. Mert, “Mirsen Ve Limonen Esaslı Makrogözenekli Polimerik Sorbentlerin Emülsiyon Kalıplama Yaklaşımı İle Hazırlanması,” *Uluslararası Katılımlı Viii. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Malatya, 2022.
2. M. Sözbir, B. Kekevi, E. H. Mert, “Synthesis Of Microbeads By Photo-Initiated Suspension Copolymerization Of Biobased B-Myrcene,” *Slovenski Kemijski Dnevi, Portoroz-portorose*, Slovenija, 2022.