



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

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

**UV İLE BAŞLATILAN ÇİFT EMÜLSİYON SİSTEMLERİ KULLANILARAK
POLİMER PARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF AKSOY

**DANIŞMAN: PROF. DR. E. HİLAL MERT
ORTAK DANIŞMAN: DOÇ. DR. BURCU KEKEVİ**

**YALOVA
MAYIS 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

UV İLE BAŞLATILAN ÇİFT EMÜLSİYON SİSTEMLERİ KULLANILARAK
POLİMER PARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF AKSOY
195101013

DANIŞMAN: PROF. DR. E. HİLAL MERT
ORTAK DANIŞMAN: DOÇ. DR. BURCU KEKEVİ

YALOVA
MAYIS 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “UV İle Başlatılan Çift Emülsiyon Sistemleri Kullanılarak Polimer Partiküllerinin 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.

Elif AKSOY

ÖNSÖZ

Şartlar ne olursa olsun hep arkamda duran aileme,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimi ile bana yol gösteren, hep destekleyen danışmanım Prof. Dr. E. Hilal Mert'e,

Tez çalışmam boyunca göstermiş olduğu ilgi ve destek için ortak danışmanım Doç. Dr. Burcu Kekevi'ye,

Laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşım Meltem Sözbir'e,

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2021/YL/0008) teşekkür ederim.

Mayıs – 2023

Elif AKSOY



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. HIPE OLUŞUMU VE HIPE'LERİN YAPISI.....	3
2.1. HIPE'lerde Kararlılığın Sağlanması.....	4
2.1.1. Yüzey aktif madde kararlılığı	5
2.1.2. Partikül kararlılığı	6
2.2. PoliHIPE'lerin Hazırlanması ve Özellikleri.....	8
2.3. PoliHIPE Uygulamaları.....	17
2.3.1. Adsorpsiyon/ayırma/filtreleme prosesleri	17
2.3.2. Doku mühendisliği	21
2.3.3. Organik reaksiyonlar ve kataliz	23
2.3.4. Enerji depolama	24
3. ÇİFT EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİ.....	29
3.1. Çift Emülsiyonların Uygulamaları	30
3.2. Gözenekli Mikrokürelerin Hazırlanmasında Çift Emülsiyonların Kullanımı.....	31
4. TERPENLER	35
4.1. Terpenlerin Sınıflandırılması	35
4.2. Terpenlerin monomer olarak kullanılması	37
5. MATERYAL VE METOD	41
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	41
5.2. Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler	41
5.3. Yöntemler.....	43
5.3.1. Monolit sentezi	43
5.3.2. PoliHIPE partiküllerinin sentezi	44



5.3.3. PoliHIPE partikül fonksiyonlandırma	47
5.3.4. Monolit ve partiküllerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi.....	48
5.3.5. Partiküllerin ısı özelliklerinin belirlenmesi	48
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
6.1. PoliHIPE Monolitlerin ve Partiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu	49
6.1.1. Yapısal özellikler	49
6.1.2. Morfolojik özellikler.....	54
6.1.3. Isı özellikler	58
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	83



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C :Santigrad

KISALTMALAR

AIBN	: 2,2-Azobisisobütironitril
ATT	: 5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiol
BDDA	: 1,3-Bütandioldiakrilat
DCPD	: Disiklopentadien
DMF	: Dimetilformamid
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-tiyadiazol-2-tiol
DVB	: Divinilbenzen
EGDMA	: Etilen Glikol Dimetakrilat
FTIR	: Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
GMA	: Glisidil Metakrilat
HA	: Hidroksiapatit
HIPE	: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MIPE	: Orta İç Fazlı Emülsiyon
UV	: Ultraviyole
PCL	: Poli(ε-Kaprolakton)
PGA	: Poli(Glikolik Asit)
PLA	: Poli(Laktik Asit)
PLGA	: Poli(Laktik asit-ko-Glikolik Asit)
PVA	: Poli(Vinil Alkol)
ROMP	: Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
VBC	: 4-Vinilbenzilklorür
KPS	: Potasyum Persülfat

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Terpenlerin sınıflandırılması.....	36
Tablo 5.1. Kullanılan monomerler ve hacimce yüzdeleri	43
Tablo 5.2. HIPE-4 ve HIPE-5 öncü emülsiyonlarının bileşimi	45
Tablo 6.2. Partiküllerin BET spesifik yüzey alanları.....	57





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.2. Farnesen'in kimyasal yapısı.....	37
Şekil 4.4. β -pinen'in mirsen'e dönüşümü.....	38
Şekil 4.5. Polimirsen için tekrar eden birimler	39
Şekil 5.1. Monolit sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapısı	44
Şekil 5.2. Partikül sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi	47
Şekil 5.3. ATT'nin kimyasal yapısı	48
Şekil 6.1. PHP-1, PHP-2 ve PHP-3 nolu monolitlerin FTIR grafiği.....	50
Şekil 6.3. PoliHIPE partiküllerin FTIR grafiği	52
Şekil 6.4. ATT FTIR grafiği	53
Şekil 6.6. F-UE1 partikülünün FTIR grafiği.....	54
Şekil 6.7. PHP-1, PHP-2, PHP-3, PHP-4 ve PHP-5 monolitlerinin SEM görüntüleri	55
Şekil 6.8. Partiküllerin SEM görüntüleri.....	57



UV İLE BAŞLATILAN ÇİFT EMÜLSİYON SİSTEMLERİ KULLANILARAK POLİMER PARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Biyolojik esaslı monomerlerin polimer malzeme hazırlama proseslerine adaptasyonu yenilenebilir kaynakların kullanımı açısından oldukça önemlidir. Bu noktada biyotüretilmiş monomerlerin en geniş sınıfı olan terpenler zincir yapılarında bulunan iki veya daha fazla sayıda doymamışlık içeren fonksiyonel grup ve izopiren benzeri yapıları nedeniyle polimer kimyası açısından önem arz etmektedir. Ancak terpenlerin bölgesel seçiciliği ve yüksek reaktivitesi terpen esaslı polimerlerin sentezinde karşılaşılan en önemli dezavantajdır.

Bu tez çalışmasında biyo-esaslı monomerlerden olan mirsen esaslı polimerik partiküller çift emülsiyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerik partiküllerin kısa sürede ve daha verimli bir şekilde elde edilebilmesi için polimerizasyon, fotobaşlatıcı varlığında UV ile başlatılmıştır. Tez çalışması poliHIPE sentezi, çift emülsiyon yöntemi ile partikül sentezi ve partiküllerin fonksiyonlandırılması olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Makrogözeneklilik ve optimum morfolojiye sahip terpen esaslı poliHIPE monolitleri, bir monoterpen olan β -mirsen'in glisidil metakrilat (GMA) ve etilen glikol dimetilakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanması sonucu elde edildi. Optimum özelliklere sahip poliHIPE formülasyonundan yola çıkılarak çift emülsiyon yöntemi ile sentezlenen polimerik partiküller tez çalışmasının üçüncü aşamasında UV ışık altında 1,2,4-triazol-5-tiol (ATT) ile fonksiyonlandırıldı. Elde edilen monolit ve partiküllerin yapısal özellikleri Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR); morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Branner-Emmet-Teller Yüzey Alanı analizleri; termal özellikleri ve kararlılıkları ise TGA analizi ile incelendi. Sonuç olarak, β -mirsen oranı, emülgatör türü ve oranı, komonomer türü ve oranına bağlı olarak monolit ve partiküllerin kararlılığının değiştiği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Yüksek iç fazlı emülsiyon, çift emülsiyon polimerizasyonu, terpen, β -mirsen, fotopolimerizasyon.



PREPARATION OF POLYMER PARTICLES USING UV-START DOUBLE EMULSION SYSTEMS

ABSTRACT

Adaptation of biologically based monomers to polymer material preparation processes is very important for the use of renewable resources. At this point, terpenes, the largest class of bio-derived monomers, are important in terms of polymer chemistry due to their functional groups containing two or more unsaturation in their chain structures and their isoprene-like structures. However, regioselectivity and high reactivity of terpenes are the most important disadvantages encountered in the synthesis of terpene-based polymers.

In this thesis, by using a bio-based monomer, β -myrcene based polymeric particles, were synthesized by double emulsion method. In order to obtain polymeric particles rapidly and more efficiently, polymerization was initiated by UV in the presence of photoinitiator. The thesis study was carried out in three stages as polyHIPE synthesis, particle synthesis by double emulsion method, and particle functionalization. Terpene-based polyHIPE monoliths with macroporosity and optimum morphology were obtained by crosslinking a monoterpene, β -myrcene, with glycidyl methacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethylacrylate (EGDMA). At the third stage of the thesis, based on the polyHIPE formulation having optimum physical and morphological properties, polyHIPE particles, which were synthesized by the double emulsion method, were functionalized with 1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) by UV curing. Structural, morphological and thermal properties of the obtained polyHIPE monoliths and particles were characterized by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer-Emmet-Teller Surface Area and Thermal Gravimetric Analysis (TGA), respectively. As a result, it was concluded that the stability of the monoliths and particles varies depending on the β -myrcene ratio, emulsifier type and ratio, comonomer type and ratio.

Keywords: High internal phase emulsion, double emulsion polymerization, terpene, β -myrcene, photopolymerization.



1. GİRİŞ

Gözenekli polimerler; düşük yoğunlukları, yüzey alanlarının genişliği, gibi özellikleri ve farklı alanlarda kullanım olanakları ile giderek daha fazla araştırılan malzemelerdir. Gözenekli polimer sentezinde kullanılan emülsiyon kalıplama yöntemi düşük maliyetli, verimli ve hızlı bir yöntemdir.

Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE) iç faz hacmi, toplam emülsiyon hacminin en az % 74'ünü oluşturan emülsiyon sistemleridir. HIPE oluşumu için öncelikle birbirine karışmayan iki sıvı gereklidir. Bu iki sıvıdan biri genellikle su veya sulu çözelti olabilir. Diğer sıvı ise farklı komponentler içerebilir. HIPE'ler, uygun emülgatör ya da emülgatörler ile su fazının yağ fazı içerisinde damlalar halinde dağıtılması yoluyla yağ içinde su (w/o, water in oil), ya da su içinde yağ (o/w, oil in water,) şeklinde hazırlanabilir. [1].

Genellikle monomerik türler içeren yağ içinde su veya su içinde yağ tipi yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile poliHIPE elde edilir. Bu yolla Unilever araştırmacıları Barby ve Haq tarafından ilk defa poliHIPE sentezlenmiş ve patenti alınmıştır [2].

Çift emülsiyon yöntemi ise her iki emülsiyon sistemini de (w/o ile o/w) içinde bulunduran sistemdir. Çift emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile partikül sentezlemek için yağ içinde su içinde yağ (o/w/o) ya da su içinde yağ içinde su (w/o/w) tekniklerinden biri kullanılabilir [3].

PoliHIPE'ler iyi tanımlanmış hiyerarşik gözenekliliğe ve ayarlanabilir morfolojiye sahip önemli bir gözenekli polimer sınıfıdır. Sahip oldukları bu özelliklerin yanında maliyetlerinin düşük olması da iyon değişimi [4], enerji ve gaz depolama [5], enzim immobilizasyonu [6] ve doku mühendisliği [7] gibi birçok farklı uygulama alanında araştırılmasına olanak sağlar.

PoliHIPE'lerin, yüksek gözeneklilik sebebiyle oldukça zayıf olan mekanik dayanımları uygulama özellikleri açısından büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu sebeple mekanik özellikleri iyileştirilmiş poliHIPE'lerin üretilmesi çeşitli alanlarda kullanılabilir olması için son derece önemlidir.

Çevre kirliliğinin hızla artması ve fosil kaynakların oldukça hızlı tükenmesi, son zamanlarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen monomerlerden sentezlenen

polimerlere olan ilgiyi artırdı. Bu bağlamda, terpenler okaliptüs, lavanta, limon otu gibi hoş kokulu bitkiler olmak üzere çok çeşitli yapılarda bulunan ve monomerler olarak kullanıma hazır, yaygın doğal bileşiklerdir.

Terpenlerin tüm bu özellikleri göz önüne alındığında yapılan çalışmalarda petrol bazlı monomerler yerine bir alternatif oluşturduğu görülmekte ve poliHIPE sentezleme araştırmalarında son yıllarda kullanımı artmaktadır.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında bio-türetilmiş monomerler kullanılarak çift emülsiyon ile poliHIPE partikül sentezi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda bio-türetilmiş monomer olarak β -mirsen kullanılmıştır. Mirsen, hafif kokulu, suda çözünen, çevre ile uyumlu bir monoterpendir.

Hızlı ve yüksek verimle polimerler elde edebilmek için ise polimerizasyonun fotobaşlatıcı varlığında UV ışına ile gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Tüm bunlara ek olarak monomer bileşimine, fonksiyonlandırmaya uygun komonomer olan glisidil metakrilat (GMA) birimleri de dahil edilmiştir. GMA'nın yapısındaki epoksi grupları post-fonksiyonlandırmaya olanak sağlamaktır. Bu sayede elde edilen polimerik partiküllerin yine UV-ışına ile gerçekleştirilecek bir post-fonksiyonlandırma reaksiyonuna tabi tutularak fonksiyonel malzemeler haline getirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada β -Mirsen/GMA/EGDMA esaslı sürekli faz içerisine iç fazın dağıtılmasıyla HIPE'lerin uygun koşullarda çapraz bağlanması ile poliHIPE monolitleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada β -Mirsen/GMA/EGDMA esaslı HIPE'lerin sekonder bir süspansiyon ortamına eklenmesi ile poliHIPE partiküller sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada ise partiküllerin işlevselliğini arttırmak amacıyla 1,2,4-triazol-5-tiol (ATT) ile fonksiyonlandırılması gerçekleştirilmiş ve elde edilen poliHIPE partiküllerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. HIPE OLUŞUMU VE HIPE'LERİN YAPISI

Emülsiyonlar iç faz hacim oranlarına göre üç grupta sınıflandırılabilir: İç faz hacmi %74,05'ten büyük olan emülsiyonlar yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE), iç faz hacim oranı %74 ile %20 arasında olanlar orta iç fazlı emülsiyonlar (Medium Internal Phase Emulsion, MIPE) ve iç fazları %20'den az olanlar düşük iç fazlı emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsion, LIPE) olarak tanımlanır [8]. Bu sınıflandırmaya göre HIPE'ler birbirine karışmayan sıvı fazlardan birisi açısından zengin olan emülsiyonlardır. Emülsiyonlar genellikle su ve yağ bazlı faz bileşenleri kullanılarak hazırlandığından, çoğu durumda HIPE'ler yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) veya su-içinde-yag (oil-in-water, o/w) dağıtılarak hazırlanır. Bir HIPE'nin iç faz hacmi, toplam emülsiyon hacminin %99'una kadar artırılabilir. HIPE'lerin oluşumu için sınırlayıcı hacim fraksiyonunu açıklayan oran ise rastgele olmayıp Ostwald'ın, mono-dağılmış deforme olmayan kürelerin hacim fraksiyonunun en yakın paketleme durumunda 0,74 olduğunu söyleyen kritik hacim fraksiyonu tanımına dayanmaktadır [9]. Dolayısıyla, bu rakam, deforme olabilen tek (monodispers) dağılımlı katı kürelerin en verimli şekilde paketleniği maksimum hacmi temsil etmektedir. Bu hacim fraksiyonunun üzerinde, emülsiyon damlacıkları artık küresel değildir. Komşu damlacıklarla bozulurlar ve çokyüzlü cisimlerin geometrisine benzer bir şekil alırlar. Lissant'a göre HIPE'ler, iç fazın hacimce %74'ünden yaklaşık hacimce %94'üne kadar düzgün on iki adet yüze sahip olan üç boyutlu bir eşkenar dörtgen olan dodekahedron (R.D.H.) geometrisini takip eder. İç fazın hacim fraksiyonu %94'ü aştığında, on dört yüzlü bir tetrakaidekahedron (T.K.D.H.) dolgusu tercih edilir. Öte yandan, teorik hesaplamalar, herhangi bir iç faz yüzdesindeki geometrik faktörün, polidispers dağılım gösteren mozaikler için eşkenar dörtgen dodekahedron veya tetrakaidekahedron için olduğundan daha büyük olduğuna işaret ettiğinden, HIPE'lerin monodispers sistemler olduğu varsayılır. Bu paketleme geometrisinde, emülsiyon damlacıkları sürekli fazın ince bir tabakası ile birbirinden ayrılır [8]. Oluşan nihai yapı ise, sıradan köpüklere benzemektedir [10]. Emülsiyon damlacıklarının paketleme geometrisinin bir sonucu olarak HIPE'ler, kremler gibi oldukça viskoz emülsiyonlardır. Bu nedenle HIPE'ler konsantre emülsiyonlar, krem emülsiyonları, jel emülsiyonları veya hidrokarbon jelleri olarak da bilinir.

HIPE'lerin reolojik özellikleri, sürekli fazdaki ince sıvı filmlerden oluşan üç boyutlu (3D) ve birbirine bağlı ağ yapıları ile ilişkilidir. HIPE'ler, zamana bağlı bir kayma inceltme özelliği olan tiksotropi veya akış hızının kayma gerilimine göre normalden daha hızlı arttığı akış olarak tanımlanabilen psödoplastisite gösterirler. Lissant'a göre ise gevşeme özelliği gösterirler. Akma değeri ve görünür viskozite gibi reolojik özellikleri ise, taze olarak hazırlanan emülsiyonların karşılık gelen değerleri ile karşılaştırıldığında emülsiyon yaşlandıkça kademeli olarak azaldığını gösterir [8]. Bununla birlikte, başka bir çalışmaya göre ise sabit kesme, salınımlı kesme, sürünme gibi bazı reolojik özelliklerin yaklaşık 24 günlük bir depolama süresi boyunca ihmal edilebilir yaşlanma etkileri gösterdiğini kanıtlamıştır [10].

HIPE'ler kozmetik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstriyel alanda önemli öneme sahip çok yönlü emülsiyonlardır. Son otuz yılda, düşük yoğunluklu polimer köpüklerin veya monolitlerin hazırlanmasında da çok önemli hale gelmişlerdir [11].

HIPE'ler genellikle sürekli karıştırma altında yağ fazı içerisinden sulu fazın yüksek hacim fraksiyonunda dağıtılmasıyla hazırlanır. Ancak bazı uygulamalar için su- içinde-yağ türündeki HIPE'ler de kullanılmaktadır [11-12]. Bununla birlikte, emülsiyonların doğası ve kararlılık gereklilikleri nedeniyle, sürekli faz olarak oldukça hidrofobik bir yağ fazının kullanılması daha yaygındır. Emülsiyonlar kinetik olarak kararsız sistemler olduğundan, kararlılık sağlamak için üçüncü bir bileşen olarak emülsifiye edici ajan (emülgatör veya yüzey aktif madde) kullanılmalıdır. Emülgatör seçimi oldukça önemlidir. Seçilen emülgatör, film oluşturuca özellikli ve birleşmeye karşı etkili olmalıdır [8,13]. Emülgatör seçimiyle ilgili olarak dikkate alınması gereken diğer iki önemli özellik ise, emülgatörün hidrofil lipofil dengesi (HLB) sayısı ile tanımlanan hidrofil lipofil özelliği ve faz ters çevirme sıcaklığıdır (PIT).

2.1. HIPE'lerde Kararlılığın Sağlanması

Emülsiyonların kararlılığı, damlacıkların yüzey gerilimine ek olarak, çoğunlukla organik ve su fazlarının karışabilme potansiyeline bağlıdır. HIPE'lerin kararlılığı genellikle bir yüzey aktif madde kullanılarak sağlansa da, bu amaçla nano- veya mikro-boyutlu ve hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikler taşıyan amfifilik partiküllerin kullanımına dayanan kararlılık sağlama stratejisi de kullanılabilir. Yüzey aktif maddenin yapısı ve bileşimi, organik ve su fazlarının kütle dengesi, su

fazında kararlılık sağlayıcı maddelerin varlığı ve çalışma sıcaklığı gibi birçok parametre, HIPE'lerin kararlılığını büyük ölçüde etkiler. Kararlılığı sağlama stratejisine bağlı olarak HIPE'ler, yüzey aktif madde ile kararlılığı sağlanmış HIPE'ler ve partiküller ile kararlılığı sağlanmış HIPE'ler (bunlara Pickering-HIPE'ler de denilmektedir) olmak üzere iki ana grupta incelenebilir [14].

2.1.1. Yüzey aktif madde kararlılığı

Yüzey aktif maddeler, suda veya sulu bir çözeltide çözündüklerinde yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Yüzey aktif maddeler, baş kısmı hidrofilik olan ve kuyruk kısmı hidrofobik olan iki gruptan oluşan bir molekül ile karakterize edilir. Hidrofobik kısım yağ fazına, hidrofilik kısım ise su fazına yönelme eğilimindedir. Bu sayede yüzey aktif madde moleküllerinin yağ-su arayüzünde adsorpsiyonu gerçekleşir ve misel adı verilen yapılar oluşur. Yüzey aktif maddeler, hidrofilik baş gruplarının kimyasal yapısına göre sınıflandırılır. Pozitif yüklü bir baş grubu olan yüzey aktif maddelere kationik yüzey aktif maddeler (örneğin; setil trimetil amonyum bromür, oktadesiltrimetil amonyum bromür, trimetil dodesil amonyum klorür gibi) sodyum stearat, amonyum lauril sülfat, vb.), negatif yüklü baş grupları içeren yüzey aktif maddeler ise anyonik yüzey aktif maddeler (örneğin; sodyum dodesil sülfat, sodyum stearat, amonyum lauril sülfat gibi) olarak adlandırılır. Yüksüz bir baş grubuna sahip olan yüzey aktif maddeler ise non-iyonik (iyonik olmayan) yüzey aktif maddeler (örneğin; poli(alkilen-oksit) blok kopolimerler, oligomerik alkil-etilen oksit, alkil-fenol poli(etilen oksit), sorbitan esterler gibi) olarak adlandırılır [14].

Bancroft kuralına göre, yüzey aktif maddenin esas olarak çözünebildiği ortam, emülsiyonun sürekli fazını oluşturur [15]. Non-iyonik yüzey aktif maddeler, w/o HIPE'lerin kararlılığı için organik fazda sıklıkla kullanılırken, HLB sayısı yüzey aktif madde seçiminde önemli bir kriterdir. Bu sayı, hidrofilik/lipofilik grupların oranını yansıtan yüzey aktif madde molekülleri için bir göstergedir. W/O türünde kararlı HIPE'ler oluşturmak için çoğunlukla HLB sayısı 3–6 aralığında olan non-iyonik yüzey aktif maddeler kullanılır. Örneğin; HLB sayısı 4.3 olan Span 80, w/o HIPE'lerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılır. Ayrıca, HIPE formülasyonlarında yardımcı yüzey aktif maddelerin varlığı da HIPE kararlılığından etkilenebilir [11-12]. Araştırmalara göre, iyonik olmayan bir yüzey aktif maddeye ek olarak bir

yardımcı yüzey aktif maddenin varlığı, kararlılığın azalmasına ve birleşmeye neden olabilir [13].

Diğer taraftan, HLB sayısı yalnızca 25 °C'de yüzey aktif madde molekülünü dikkate alır, yağ ve su fazları arasındaki genel etkileşimleri dikkate almaz. Bununla birlikte, yağ ve su fazlarındaki bileşenler arasındaki moleküler etkileşimler, harici emülsiyon fazı farklı polaritelere sahip monomerlerden oluştuğunda daha önemli hale gelir. Örneğin, HLB değeri 4.3 olan Span 80, hidrofobik monomer karışımının HIPE tipi olmadan stabil bir HIPE hazırlamak için çok etkili olsa da, HLB değeri 1.0 olan Pluronic L121 gibi daha düşük HLB'ye sahip bir yüzey aktif madde kullanmak daha fazla hidrofilik HIPE hazırlamak için daha uygundur.

2.1.2. Partikül kararlılığı

Partikül kararlı emülsiyonlar son yıllarda büyük ilgi görmektedir [16-19]. Katı partiküllerin bir emülsiyon damlacığının sıvı-sıvı arayüzüne yapışması ilk olarak 1900'lerde Ramsden ve Pickering tarafından bildirilmiştir [20-21]. Katı partiküllerin sıvı-sıvı ara yüzüne yerleşmesinin nedeni, bu partiküllerin birbiriyle karışmayan iki sıvı faz tarafından kısmen ıslanmasıdır. Damlacık arayüzüne geri dönüşümsüz olarak yapışan katı partiküller tarafından stabilize edilen bu tip emülsiyonlara “Pickering emülsiyonları” denir. Pickering emülsiyonlar, stabilizasyonu sağlamak için katı amfifilik partiküllerin kullanıldığı ve damlacıkların yağ-su arayüzüne yerleşerek birleşmesinin engellendiği yüzey aktif madde içermeyen ya da amfifilik partiküllerin yanı sıra çok düşük oranlarda yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan emülsiyonlardır [22-23]. Kullanılan katı partikül miktarı yağ fazı bileşenine bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle emülsiyonun sürekli fazının %1-5'i arasındadır.

Partikül kararlılığı, kararlı HIPE şablonları hazırlamak için de kullanılır. Pickering-HIPE'leri, yüzey aktif madde ile kararlı hale gelmiş HIPE'lere kıyasla birçok avantaja sahiptir. Pickering-HIPE'lerde, iç fazda bulunan sıvı damlacıkları, büyük miktarda yüzey aktif madde yerine daha az miktarda katı parçacık ile hale getirilebilir. Ayrıca Pickering-HIPE'leri, katı partiküllerin yüzey aktif maddelere göre daha az toksik olması nedeniyle daha avantajlıdır ve emülsiyonları kararlı hale genellikle düşük miktarda partikül kullanmak yeterlidir.

Pickering emülsiyonları, yüzey aktif madde ile kararlı olan emülsiyonların temel özelliklerine sahip olması nedeniyle birçok emülsiyon uygulamasında geleneksel emülsiyonlarla değiştirilebilir. Pickering emülsiyonlarını kararlı kılmak için kullanılan katı partiküller, emülsiyon damlacıklarından daha küçüktür. Nano boyutlu katı partiküller (yaklaşık 100 nm), hem birkaç mikrometrelik hem de daha büyük damlacıkların kararlılığına izin verir. Öte yandan, mikron boyutundaki partiküller, çapı birkaç milimetreden daha büyük olan damlacıkları dengeleyebilir [14].

Pickering emülsiyonlar, sıvı-sıvı arayüzünde katı partikülün tersine çevrilemeyen yapışması nedeniyle son derece kararlı olduğundan, emülsiyonların kararlılığı için küçük miktarlarda katı partikül kullanmak çoğunlukla yeterli olmaktadır. Pickering emülsiyonlar, katı partiküllerin yüzey gerilimine bağlı olarak o/w veya o/w sistemleri olarak hazırlanabilir. Öte yandan, katı partiküllerin emülsiyon damlacıklarının yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizması, yüzey aktif madde ile kararlı hale gelmiş emülsiyon damlacıklarındaki adsorpsiyon mekanizmasından farklıdır. Yağ-su arayüzünde katı partiküllerin güçlü bir şekilde bağlanması, katı partiküllerin yüzeyinin su ve organik fazlar ile kısmen ıslanmasına bağlıdır [14].

Katı partiküllerin su ile temas açısını simgeleyen α_w , parçacığın yağ-su arayüzündeki kararlı konumunu belirlemektedir [24-27]. Böylece $\alpha_w < 90^\circ$ den büyük olan hidrofilik partiküller o/w Pickering emülsiyonlarını oluştururken, $\alpha_w > 90^\circ$ den büyük olan hidrofobik partiküller w/o Pickering emülsiyonları oluşturur. Su-içinde-yağ emülsiyonlarını kararlı hale getirebilen yüksek düzeyde hidrofilik partiküller, su fazı ile daha küçük bir temas açısına sahipken, yağ-içinde-su emülsiyonlarını kararlı hale getirmek için daha yüksek temas açılarına sahip oldukça hidrofobik partiküller gereklidir. Yağ-su arayüzeyinde adsorpsiyon için gerekli olan su ve yağ ile kısmi ıslanmanın dikkate alınması, uygun katı partiküllerin seçimi için önemlidir. Gerektiğinde, hidrofilik katı partiküllerin yüzeyini, hidrofobik özellikler kazandırmak ve böylece su ve yağın gerektirdiği kısmi ıslanmayı sağlamak için uygun bir modifiye edici madde ile değiştirmek mümkündür. Başka bir ifade ile, katı partikülün istenen emülsiyon tipine göre yüzey modifikasyonu, ıslatma özelliklerinin istenildiği gibi kontrol edilmesini sağlar. Böylece katı partiküllerin yüzey kimyası değiştirilerek kararlılık sağlanabilir. Kısmi ıslatma gereksinimini sağlayan birçok organik veya inorganik partikül, Pickering-HIPE'lerin hazırlanmasında kararlılık

sağlayıcı olarak kullanılabilir. Laponit, montmorillonit, hallosit gibi nanokiller [28-29], demir oksit (Fe_3O_4) gibi manyetik parçacıklar [30-32], karbon nanotüpler (CNT) [26-27], silika [22,33], titanyum dioksit [26-27,34], grafen oksit [35] bunlara örnek verilebilir.

2.2. PoliHIPE'lerin Hazırlanması ve Özellikleri

Gözenekli polimer malzemeleri birçok farklı yöntem kullanılarak sentezlemek mümkündür. Önemli olan seçilen gözenekli polimer üretme yönteminin üretilen malzeme için doğru seçim olmasıdır. Seçilen üretim yöntemi, yapısı gözenekli malzemenin üretimi gerçekleştirmek ve üretilen gözenekli malzemenin, morfolojik özellikleri olan gözenek dağılımı, gözenek boyutu ve gözenekler arası bağlantı özelliklerini de ölçmeye uygun olmalıdır. Çözücü dökme, partikül uzaklaştırma, gaz köpürtme, faz ayrımı, eriyik bazlı teknolojiler, fiber bağlama ve dondurarak kurutma gözenekli polimerlerin hazırlanması amacıyla yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardır. Ancak, son yıllarda yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) şablonlarının polimerleştirilmesi yoluyla hazırlanan ve poliHIPE olarak bilinen polimerler pek çok alanda giderek artan bir ilgi görmektedir.

Gözenekli polimer hazırlama yöntemleri içerisinde çözücü dökme yöntemi, basit ve düşük maliyetli bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntem belirli bir oranda çözücü buharlaştırılarak iki farklı yolla uygulanır. İlk durumda; polimer çözeltisine kalıp tamamen sokulur ve çözeltiyi tamamen çekene kadar bekletilir. Çözücü tümüyle buharlaştığında polimere ulaşılır. Diğer üretim yolunda ise polimer çözeltisi düz bir alana yayılarak kuruması ve çözücünün uzaklaşması beklenir [36]. Çözücü dökme yönteminin en büyük dezavantajı çözücünün zehirli bir kalıntı bırakmasıdır. Bu yolla sentezlenen gözenekli polimerlerin yapısını denetlemek hayli zordur [37].

Partikül uzaklaştıma tekniğinde ise ilk olarak porojen (gözenek yapıcı) içeren polimerler sentezlenir. Sonra sentezlenen bu kompozit malzeme kurutularak yapıdaki porojen uzaklaştırılır ve gözenekli yapıya sahip malzeme elde edilir. Partikül uzaklaştırma üretim şekli olarak çalışılması kolay bir yöntemdir. Şablon üzerinde değişiklikler yapılarak istenilen formda gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Porojen ile gözenek sayısı ve gözenek boyutu denetlenebilir [38].

Gaz köpürtme ise gözenekli polimerik malzeme üretiminde kullanılan bir diğer tekniktir. Gaz kabarcıklarının sıcak ya da sıvı polimerin içinden geçmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu yöntemde organik bir çözücüye ve yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulmaz. Bu yöntem ile gözenekli malzeme üretmek için yüksek basınçlı polimer içinde çözünebilen inert gazlar kullanılır [39].

Faz ayrımı tekniği ile homojen bir polimer çözeltisi sıcaklık değişimi kullanılarak düşük ve yüksek polimer konsantrasyonlu iki farklı faza ayrılabilir [40]. Bu faz ayrımı polimer çözeltisinin kararsız olduğu sıcaklıkta gerçekleşir. Çözücü uzaklaştırılır ve yüksek polimer konsantrasyonlu yapı katılaşp matriksi oluşurken, düşük polimer konsantrasyonlu yapı ise içindeki gözenekleri oluşturur. Faz ayrımı, sıvı-sıvı ve katı-sıvı olmak üzere iki farklı yolla uygulanabilir [41-42].

Eriyik bazlı teknolojiler ise ekstrüzyon ve enjeksiyon kaplamadır. İşlenmemiş polimerin sitrik asit içeren şişirme ajanları ile şişirilip karıştırılması eriyik bazlı teknolojilerin temelidir. Hazırlanan karışım, ekstrüzyon ya da enjeksiyon yoluyla kalıplara dökülür. Sitrik asidin bozunması nedeniyle işlem sırasında su ve karbondioksit açığa çıkar. Bu bozunma ürünleri polimer malzemede gözenek oluşmasına sebep olur. Gözenek dağılımı denetlemek bu yöntemle oldukça zordur [43-45].

Fiber bağlama tekniğinde polimerler, birbirinden farklı gözenek boyutlarına sahip polimerlerin dokunması ya da örülmesi ile üretilir. Çözücü kalıntıların ve gözenekliliğin denetlenememesi yöntemin olumsuz yönleridir [46].

Dondurarak kurutma tekniği ile çözünmüş polimer dondurulur ve düşük sıcaklıklı yüksek vakumlu bir makine içine yerleştirilir. Donan çözücü süblimleşerek polimerik yapıdan ayrılır. Çabuk bir kurutma ile mikro ve makro boyutta gözenekleri olan yapılar elde edilir [47-48]. Polimer konsantrasyonu, soğutma sıcaklığı ve soğutma hızı gibi değişebilen özellikleri ile gözeneklilik, gözenek boyutu ve mekanik özelliklerin kontrolü sağlanır [49].

Ancak, son yıllarda gözenekli polimerlerin sentezi için kullanılan tüm yöntemlere kıyasla emülsiyon kalıplama yöntemi giderek artan bir ilgi görmektedir. Bu yöntemin esası yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) şablonlarının polimerleştirilmesi ve ardından emülsiyon iç fazının uzaklaştırılması yoluyla poliHIPE olarak bilinen makrogözenekli polimerlerin hazırlanmasına dayanır. PoliHIPE'ler, birçok

uygulamada açık hücresel yapıya duyulan ihtiyaç nedeniyle benzersiz gözenek morfolojileri ile dikkat çekmektedir [15]. PoliHIPE'ler, küçük boşluklarla (gözenek/gözenek geçidi/gözenek boğazı) birbirine bağlanan büyük boşluklardan (kavite/hücre) oluşan hiyerarşik, açık gözenekli yapılar olarak bilinmesine rağmen, sentez koşullarına bağlı olarak kapalı hücre morfolojisi oluşumu da mümkündür [50-52]. Kapalı hücre morfolojisi sergileyen poliHIPE'lerin açık gözenekli olanlardan temel farkı, malzeme morfolojisinde birbirine bağlı gözeneklerin olmamasıdır. Gözeneklilik oluşturmak için şablon olarak HIPE'ler kullanılarak poliHIPE'ler sentezlendiğinden, poliHIPE'lerde ortaya çıkan gözenek yapısının kullanılan HIPE'lerin yansıması olduğunu ifade etmek yanlış bir yaklaşımdır [50,52]. Bu açıdan, bir poliHIPE'nin boşlukları, HIPE'lerin damlacıklarına karşılık gelmektedir. Bir HIPE genellikle çapları 5 ila 100 µm arasında değişen damlacıklardan oluştuğu için, poliHIPE'lerin boşlukları da aynı boyut aralığında değişmektedir [50]. Yüksek gözenekli yapıları nedeniyle poliHIPE'ler genellikle 0,1 g/cm³ civarında yoğunluğa sahiptirler. Ancak sentez koşullarını değiştirerek daha düşük yoğunluklarda poliHIPE'ler hazırlamak da mümkündür [12].

Emülsiyon kalıplama yöntemini üstün kılan özellikleri ise, gözenek yapısının kontrol edilebilirliği ve iyi tanımlanmış gözenekli polimerler hazırlama yeteneğidir [50,53]. Gözenek yapısını kontrol etmenin yolu, esas olarak HIPE oluşumu da dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin kombinasyonuna bağlıdır ve polimerizasyon adımı sırasında jel noktasına ulaşana kadar emülsiyon kararlılığını korumasıdır [50,54-55]. Ana konu emülsiyon oluşumu ve kararlılığı olduğu için yüzey aktif maddeler büyük önem taşımaktadır. İyi tanımlanmış gözenek yapısına sahip bir poliHIPE hazırlamak için, dış faz bileşimini göz önünde bulundurarak uygun ve doğru miktarda yüzey aktif madde ya da maddeleri seçip kullanmaktır [54,56]. Literatür incelendiğinde, oldukça açık hücresel yapıları poliHIPE elde etmek için yüzey aktif madde içeriğinin sürekli fazın % 7'sinden fazla olması gerektiği görülmektedir. Öte yandan, sürekli fazın % 5'inin altında yüzey aktif madde içeren HIPE'ler genellikle kapalı hücre morfolojisi sergilemektedir [57]. Williams ve Wroblewski [57], gözeneklerin %7-10 kadar düşük yüzey aktif madde derişimlerinde gelişmeye başladığını ve yüzey aktif madde miktarı sürekli fazın %80'inden fazla olduğunda kesintiye uğradığı göstermiştir. Diğer taraftan, dış fazın %20 ila %50'si arasında değişen yüzey aktif madde derişimleri ile gerçekleştirilen çalışmalar, tüm iç faz hacimleri için kullanılan HIPE

şablonlarının açık gözenekli poliHIPE'lerin elde edilmesi ile sonuçlandığını göstermektedir [58]. Boşluklar emülsiyon damlacık boyutunu yansıttığı için emülsiyon damla boyutundaki azalma daha küçük boşluklara neden olmaktadır [59]. Williams ve diğ. [59] göre, yarıçap kısıtlamalarını karşılayan küçük emülsiyon damlacıkları, monomer ya da yüzey aktif maddenin onları çevreleyebildiği ölçüde üretilir ve kalan su duvarla çevrilir. PoliHIPE'lerin boşluk boyutu dağılımı, düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında bile emülsiyon kararlılığı için bir ipucu olabilir. Emülsiyonun kararlılığı arttıkça, ortaya çıkan poliHIPE'lerin boşluk büyüklüğü dağılımı daha homojen hale gelmektedir. Emülsiyon damlacıklarının çapındaki artış ise kararsızlaşma süreçlerinin etkili olduğunu gösterir. Damlacık birleşimi ve Ostwald damlacık büyümesi, emülsiyon kararsızlığına neden olan ve zaman içinde ortalama damlacık boyutunu artırabilen iki ana aşamadır [60-61]. Sonunda, poliHIPE'lerde daha geniş bir boşluk boyutu dağılımı olarak yansıyan, çoklu dağılmış bir damlacık boyutu dağılımına öncülük ederler. Bu iki mekanizmanın arkasındaki itici güç birbirinden farklıdır. Farklı boyutlara sahip emülsiyon damlacıklarının kimyasal potansiyelleri arasındaki fark nedeniyle Ostwald olgunlaşması meydana gelirken [61], damlacıklar arasındaki ince ara yüzey filmlerinin incilmesi ve kopması sonucu birleşme meydana gelir [62-63].

Partikül kararlı Pickering-HIPE'lerden hazırlanan poliHIPE'ler genellikle kullanılan katı partiküle bağlı olarak kapalı hücreli yapılar oluşturma eğilimindedir. Bu geçirgenliğin önemli olduğu bazı uygulamalarda tercih edilmemektedir. Ancak katı partiküllere ek olarak az miktarda yüzey aktif madde kullanımı ile açık hücreli yapıya sahip poliHIPE'ler hazırlamak mümkündür. Yüzey aktif madde ilavesi arayüzey geriliminde azalmaya neden olur, damlacık boyutunu küçültür ve damlacık sayısını artırır. Buna göre duvar kalınlığı azalır ve polimerizasyon sırasında birbirine bağlı gözeneklerin oluşumuna izin verir. Partikül ve yüzey aktif madde ile kararlı hale getirilmiş poliHIPE'lerde, morfolojinin kapalıdan açık hücreli yapıya değişimi, boşluklar arasında birbirine bağlı gözeneklerin varlığının veya yokluğunun bir sonucudur. Buna göre poliHIPE'nin geçirgenliği de değişebilir. Böyle bir durumda Pickering-HIPE'lerin hazırlanması sırasında az miktarda yüzey aktif madde ilavesi, daha büyük boyutlarda boşluklara sahip ve birbirine bağlı gözeneklerle daha açık bir yapı oluşmasını sağlar. Uygulama alanına bağlı olarak istenilen morfolojiye göre partikül kararlı yüzey aktif madde içeren Pickering-HIPE'ler tercih edilebilir.

Yüzey aktif maddenin kendisi ve sürekli emülsiyon fazındaki miktarı, öncül HIPE'lerin kararlılığını korumak ve elde edilen poliHIPE'lerin morfolojisini kontrol etmek için önemli faktörlerdir. Bununla birlikte, poliHIPE özellikleri üzerindeki olası etkisi nedeniyle, poliHIPE elde edildikten sonra kalan sürfaktan uzaklaştırılmalıdır. Ayrıca yüksek yüzey aktif madde maliyetine ek olarak, sentez işlemini sonrasında yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için gerekli olan işlemin maliyeti, ekonomik olarak mümkün olmaması nedeniyle büyük ölçekli poliHIPE uygulamalarını sınırlandırmaktadır [15,51] Ayrıca, yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş w/o HIPE'lerden hazırlanan geleneksel poliHIPE'ler, boşlukların ve birbirine bağlı gözeneklerin varlığı nedeniyle zayıf mekanik özelliklere ve düşük geçirgenliğe sahiptir.

İç faz oranı da açık hücresel yapıların oluşumunda büyük önem taşımaktadır. Elde edilen poliHIPE'lerin nominal gözenekliliği, toplam iç faz hacmi ile ilişkilidir, çünkü sonuçta ortaya çıkan sürekli polimer filmde hapsolmuş iç faz damlacıklarının çıkarılması üzerine boşluklar oluşur. Bununla birlikte, daha önceki bulgular, yüzey aktif madde konsantrasyonunun, iç faz hacmine kıyasla hücresel gözenek yapısı üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğunu göstermektedir [58]. Cameron ve diğ. [58] göre, yüzey aktif madde konsantrasyonunun artmasıyla bitişik iç faz damlacıkları arasındaki film inceler ve en yakın ve en ince noktalardan koparak son poliHIPE morfolojisinde boşluklar oluşturur. Polimerizasyon sırasında emülsiyon kararlılığının jel noktasına kadar muhafaza edilmesinin önemi bu teoriye dayanmaktadır. Vinil grubu monomer birimlerinin polimer zincirlerine dönüştürülmesi sırasındaki hacim daralmasının da deliklerin oluşumunda önemli bir rol oynadığı ileri sürülmüştür. Boşlukların duvarlarında oluşan deliklerin alanları ile belirli hacimlerdeki monomer/yüzey aktif madde karışımı ve çapraz bağlı polimer fazının oranı arasında bir korelasyon olması gerektiği öngörülmüştür. HIPE'lerin polimerizasyonu sırasında, hacimde önemli bir büzülme olmamasına rağmen delikler oluşabilir. Bu, elde edilen poliHIPE'lerin kurutma işlemi sırasında polimer filmlerin büzülmesine bağlanmıştır [1,58,64].

Menner ve Bismarck [65], kavite duvarlarında gözenek oluşumunun mekanik ve saflaştırma ile kurutma süreçleriyle ilgili olduğunu öne sürmekte ve hipotezleriyle yüzey aktif madde konsantrasyonunun önemine bir kez daha dikkat çekmektedirler.

Bir poliHIPE'nin saflaştırılması genellikle düşük alkol kullanılarak Soxhlet ekstraksiyonu ile gerçekleştirilir ve bunu, sabit tartım elde edilene kadar malzemenin kurutulması takip eder. Menner ve Bismarck'a göre, polimerize edici HIPE, sıkıştırılmaz damlacık fazının varlığı nedeniyle harici olarak büzülemez. Ek olarak, iç faz damlacıkları çevreledikleri polimer filmi parçaladıkları için gözenekler oluşur. Oluşan deliklerin mükemmel küresel geometrisi, polimerizasyon sırasında emülsiyon fazlarında yüzey aktif maddenin çözünürlüğünün değişmesine ve yağ fazının polimerizasyonu sırasında meydana gelen faz ayrışmasına bağlanabilir. Daha yüksek dönüşümlerde, yüzey aktif madde açısından zengin ve polimer açısından zengin olmak üzere iki farklı faz oluşur. Yüzey aktif madde molekülleri komşu damlacıklar arasındaki yağ/su arayüzünde adsorblanır ve saflaştırma sırasında veya vakum altında kurutma işlemini takiben kolayca parçalanabilecek zayıf bir nokta yaratır [65].

Öte yandan, HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametreler ile poliHIPE özellikleri arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesine odaklanan daha yeni bir çalışma, poliHIPE'lerde ortalama boşluk boyutunun belirlenmesine ilişkin yeni bulgular ortaya koymuştur. Bu kapsamda, Mert ve diğ. [52] türettikleri matematiksel denklemler aracılığı ile, ortalama boşluk boyutunun değişimi üzerinde iç faz oranının en etkili faktör olduğunu, yüzey aktif madde konsantrasyonunun ikinci olduğunu ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun da önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, iç faz oranının da birbirine bağlı gözenek boyutunun belirlenmesinde en etkili parametre olduğunu bulmuştur. Buna göre, iç faz hacminin artmasıyla birbirine bağlı gözeneklerin çaplarının arttığını ve ayrıca Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun, yüzey aktif madde konsantrasyonunun ve karıştırma hızının da önemli bir öneme sahip olduğu bulunmuştur [52].

Ayrıca, makro gözenek duvarlarının yapısı ve son yapının açıklığı da polimerizasyonun başlama yeri ile ilişkilidir. Monomer türüne ve polimerizasyon mekanizmasına bağlı olarak dış faz, arayüz ve nanopartikül esaslı başlatmaya yol açabilecek farklı başlatıcı sistemlerin kullanılması mümkündür. Robinson ve diğ. [66] HIPE sistemlerinde başlama yerinin etkisinin, açık veya kapalı hücreli köpüklerin oluşumu ile ortaya çıktığını söylemektedir. Buna göre polimerizasyon

arayüzde başladığında, ortaya çıkan, gözeneklerin deforme olmuş polihedra yapısında olacağı ve bunun sonucunda oluşan poliHIPE'lerin kapalı hücrel bir morfoloji sergileyeceği; polimerizasyon sürekli fazda başlarsa, ortaya çıkan poliHIPE'lerin küresel gözeneklerden oluşan açık hücrel bir morfoloji sergileyeceği öne sürülmüştür. Gözenek morfolojisindeki bu değişim, "makromerin polimere yoğunlaşma kuvvetine" bağlanmıştır. Robinson ve diğ. [66] göre arayüzey başlatma, iki bitişik su damlacığı arasındaki ince filmi doğrudan kararlı kılarken, yığın başlatma ince filmi gözenekler arasında çeken ve yırtan kuvvetleri indükler ve bu da gözenekler arasında ara bağlantılarla sonuçlanır.

Quell ve diğ. [67] ise, düzgün bir gözenek duvar kalınlığına sahip kapalı hücreli köpüklerin arayüz başlangıcıyla oluşturulabileceğini öne sürmüş ve önerilerini osmotik basınç gradyanına dayalı olarak açıklamıştır. Quell ve diğ. göre [67] osmotik basınç gradyanı, polimerizasyon işlemi sırasındaki bir konsantrasyon gradyanından kaynaklanır: farklı monomerlerin bir kopolimerizasyon reaksiyonunda farklı reaksiyon eğilimleri olduğu iyi bilinmektedir. Bu, monomer karışımını bir konsantrasyon gradyanı (dolayısıyla bir osmotik basınç gradyanı) ve düğüm noktalarından temas bölgelerine, yani filmlere maddeyi yeniden dağıtma ihtiyacına bırakır. Sonuç olarak, bu mekanizma homojen bir gözenek duvar kalınlığına ve çokyüzlü bir gözenek morfolojisine yol açar. Yığın fazda başlatılan polimerizasyonlarda, başlatıcı monomer karışımı içinde homojen bir şekilde dağılır. Polimerizasyon sırasında ortaya çıkan konsantrasyon gradyanları yalnızca yereldir, bu nedenle hiçbir büyük ölçekli konsantrasyon gradyanı indüklenmez ve dolayısıyla osmotik taşınma olmaz. Sonuç olarak, yığın fazda başlatılan emülsiyonun yapısı, küresel emülsiyon damlacık şeklini değiştirmeden basitçe dondurulur. Yığın fazda başlatılan poliHIPE'lerde gözenek oluşumu, yalnızca komşu damlacıkların bulunduğu noktalarda polimerizasyon sırasında sürekli fazın büzülmesinden dolayı meydana gelir.

Genel olarak, poliHIPE'ler, yapılarında mezo- ve mikro- gözeneklerin olmaması sebebiyle düşük bir yüzey alanına sahiptir. Makro gözenekler morfolojide etkin olduğundan, poliHIPE'lerin yüzey alanı genellikle 5 ile 20 m²/g arasında değişmektedir [50]. Bununla birlikte, öncü HIPE formülasyonuna bir porojen (gözenek yapısı) eklenmesiyle, polimerizasyon sonrası çapraz bağlama veya hiper

çapraz bağlama gibi deneysel yaklaşımlar kullanılarak yüzey alanını iyileştirmenin mümkün olduğu bilinmektedir [68]. Sürekli faza bir porojen ekleyerek yüzey alanını arttırmanın temel prensibi, polimerizasyon sırasında meydana gelen erken veya geç faz ayrımı yoluyla mezogözenekliliğin desteklenmesine dayanmaktadır [69]. Bu bağlamda, Barbetta ve Cameron'un, bir porojen kullanarak 703 m²/g kadar yüksek yüzey alanına sahip poli(divinilbenzen) (poliDVB) tabanlı poliHIPE'ler elde etmeyi başardığı bilinmektedir [70]. Polimerizasyon sonrası çapraz bağlama ise, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla mezo ve mikro boyutlu gözeneklerin oluşturulmasına dayanan bir yöntemdir [71-72]. Polimerizasyon sonrası çapraz bağlanmada, polimer zincirleri bir çözücü içinde dağıtılır ve zincirler arasında yeni köprüler oluşturulur. Polimer zincirleri yüksek çapraz bağlama boyunca güçlü bir şekilde çözülür, faz ayrımı gerçekleşemez [68].

Polimerizasyon sonrası yüksek oranda çapraz bağlanma için Friedel-Crafts alkilasyonu ile klorometillenmiş polistirenin klorometil grupları arasında yeni köprüler oluşturmak etkili bir yoldur. Doğrusal polistirenin (PS) veya poli(stiren-ko-divinilbenzen)'in (poli(S-DVB)) yüksek oranda çapraz bağlanması, rijit bağlantılardan oluşan bir polimer ağına yol açar. Bu ağ, harici çapraz bağlayıcı ve Lewis asit katalizörü varlığında Friedel-Crafts alkilasyonu ile elde edilir [71]. Yüksek çapraz bağlı polimer ağlarının sentezlenmesi için başka bir pratik yaklaşım ise, poli(vinilbenzil klorür) (poliVBC) veya poli(vinilbenzil klorür-ko-divinilbenzen) (poli(VBC-ko-DVB)) zincirlerindeki vinilbenzil klorür gruplarının Friedel-Crafts alkilasyonudur. Yukarıda belirtilen yaklaşımlarda, harici çapraz bağlayıcının, nihai yüksek çapraz bağlı polimer ürününün sertliği ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi vardır. En çok kullanılan katalizör FeCl₃, en çok tercih edilen çözücü ise dikloroetan (DCE)'dir [68].

Polimerizasyon sonrası hiper-çapraz bağlanmanın gerçekleştirilmesiyle, polimerlerin yüzey alanı, ek çapraz bağların oluşumuyla yaratılan mikro gözeneklilik sebebi ile önemli ölçüde artırılabilir. Öncü polimer halihazırda mikro gözeneklilik sergiliyorsa, elde edilen yüksek çapraz bağlı polimer ayrıca mikro gözeneklilik ve tek modlu gözenek boyutu dağılımı sergiler. Oysa, bir öncü poliHIPE'nin Friedel-Crafts alkilasyonu ile hiper-çapraz bağlanması, makro- gözenekli yapıya mikro- ve mezo-gözeneklerin dahil edilmesinden dolayı çift modlu gözenek boyutu dağılımı ile

sonuçlanır. Ek olarak, poliHIPE'lerin morfolojisi, hiper-çapraz bağlanmadan sonra değişmeden kalır. Literatürde aşırı yüksek yüzey alanlı, hiper-çapraz bağlama ile elde edilen poliHIPE'ler, Pulko ve diğ. [72] ($1100 \text{ m}^2/\text{g}$) ve Schwab ve diğ. [73] ($1200 \text{ m}^2/\text{g}$) dahil olmak üzere birkaç grup tarafından gösterilmiştir.

Genel olarak poliHIPE'ler, oldukça gözenekli polimer matrisinin bir sonucu olarak düşük mekanik özellikler sergilemektedir [65-74]. Gözenek morfolojisinin kolay kontrolü veya nispeten kolay uygulanabilen yöntemlerle yüzey alanının iyileştirilmesinin aksine, oldukça gözenekli ve birbirine bağlı yapıdan ödün vermeden poliHIPE'lerin mekanik özelliklerini geliştirmek oldukça zordur. Poli(S-ko-DVB) esaslı poliHIPE'ler stiren ve DVB monomerlerinin göreceli olarak ekonomik oluşu, emülsiyon şablonları içinde stiren ve DVB'nin kolaylıkla kopolimerleştirilmesi nedeniyle en çok çalışılan poliHIPE matrisidir. Bununla birlikte, poli(S-ko-DVB) bazlı poliHIPE'ler kolay kırılabilen bir yapıya sahiptir [65]. Bu özellikler, endüstride uygulanabilirlik açısından büyük bir dezavantajdır.

Bir poliHIPE'nin mekanik özelliğini geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu bağlamda, monomerin hacim fraksiyonunu artırarak (veya iç fazın hacim fraksiyonunu azaltarak) yoğunluğu artırma, genellikle iyileştirilmiş modül değerlerine sahip poliHIPE'ler elde edilmesini sağlar. Bununla birlikte, yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonları, polimerin plastikleşmesine ve mekanik mukavemetin düşmesine neden olmaktadır [59]. Nihai polimer ağına esneklik katan monomerlerle çapraz bağlanma ve kopolimerizasyon oranının da mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [38]. Örneğin, çapraz bağlanma oranının arttırılması, tokluğu azaltırken polimer matrisinin modülünü artırabilir [12]. Sert monomer birimlerinin esnek gruplardan oluşan monomerlerle kopolimerizasyonu, Young modülünü düşürürken tokluğu artırır. Ayrıca, düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip monomerlerle kopolimerizasyon hem kırılganlığı hem de Young modülünü azaltır [75]. PoliHIPE'lerin mekanik özelliklerini iyileştirmenin başka bir yolu da, çok iyi basma modülü değerleri sağlayan ve polimer ağındaki kırılganlığı azaltan disiklopentadien (DCPD) gibi siklik bir monomer kullanmaktır [76-79]. Öte yandan, bir HIPE'nin dış fazında DCPD monomerinin halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP) aracılığıyla sentezlenen poliDCPD tabanlı poliHIPE'ler, 278 MPa gibi yüksek bir basma modülü sunarken, poliDCPD

zincirinin oksidasyona duyarlılığı zamanla modülün önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır [74]. Ancak oksidasyonun neden olduğu bu azalma, poliHIPE sentezi sırasında antioksidanlar kullanılarak bir dereceye kadar inhibe edilebilir [74]. Ayrıca poliHIPE matrisinin dolgu maddeleri veya nanopartiküller ile desteklenmesi mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için bir araç olarak da kullanılabilir [80-81].

2.3. PoliHIPE Uygulamaları

PoliHIPE'lerin, malzeme bilimi alanında birçok farklı uygulaması vardır. Polimerik PoliHIPE'ler, düşük yoğunlukları, açık hücresel yapıları ve yüksek absorptans kapasiteleri nedeniyle ayırma ve filtrasyon prosesleri, adsorpsiyon prosesi, doku mühendisliği, kataliz, enzim immobilizasyonu, enerji depolama gibi birçok mühendislik uygulamasında kullanılabilir. Bunların arasında asıl ilgi alanı ayırma uygulamaları olmakla birlikte doku mühendisliğinin de önemli bir yeri vardır. Son on yılda, yeni enerji kaynaklarına olan ilginin artması nedeniyle, enerji depolama alanı da poliHIPE'ler için önemli bir uygulama haline gelmiştir.

2.3.1. Adsorpsiyon/ayırma/filtreleme prosesleri

PoliHIPE'ler düşük yüzey alanı ve makro- gözenekleri ile adsorpsiyon için istenen özellikleri sağlamakta ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında büyük rol oynamaktadır. Bununla birlikte, yüksek adsorpsiyon verimliliği, poliHIPE ve adsorbe edilen türler arasında etkileşimler gerektirir. Bu açıdan Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri önemli rol oynamaktadır [82]. Hedefe bağlı olarak, adsorplanacak madde için yüksek afiniteye sahip fonksiyonel gruplar iskeletine dahil edilebilir. Böylece, deney koşulları değiştirilerek uygun maliyetli ve yüksek verimli malzemeler kolayca hazırlanabilir.

PoliHIPE'lerin çoğu hidrofobik bir yapıya sahip olduğundan, yağ bazlı maddelerin adsorpsiyonu için kullanışlıdır. Hidrofobik olmaları nedeniyle, yağ ve su içeren bir karışım içerisine yerleştirildiklerinde, sadece yağ fazını adsorbe ederek sudan istenmeyen safsızlıkların giderilmesinde sorbent olarak kullanılabilirler. Bugüne kadar poliHIPE'ler, metal iyonlarının ayrılması, sudaki kirleticilerin uzaklaştırılması ve boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için farklı araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu doğrultuda, ağır metal iyonlarının sudan ayrılması için hümik asit modifiyeli Fe_3O_4 nanoparçacıkları varlığında yüksek oranda makrogözenekli yapı

sergileyen manyetik poliHIPE'ler sentezlenmiş ve pH'ı 4, 7 ve 10'da Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir [83]. Ağırlıkça %30 oranında modifiye Fe₃O₄ içeren manyetik poliHIPE monolitlerinin Hg(II) sorpsiyon kapasinin, pH = 4'te 20.44 mmol/g, pH = 10'da 7.44 mmol/g ve pH = 7'de 3.45 mmol/g olarak bulunduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Barlık ve diğ. [84] tarafından yapılan başka bir çalışmada, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonu giderimi için anyon değiştirici monolit olarak kullanılmak üzere klorometilasyon ve aminasyon ile modifiye edilmiş stiren ve divinil bazlı poliHIPE diskleri tasarlanmıştır. Anyonik işlevsellik sağlandıktan sonra elde edilen açık sarı renkli polimer diskler, bir adsorpsiyon test cihazında sulu çözeltiden Cr(VI) iyonu giderimi için kullanılmış ve tasarlanan adsorbentin maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunun 126,58 mg Cr olduğu bulunmuştur. Takip çalışmasında, anyonik poliHIPE monolitleri, nitrat iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması açısından da değerlendirilmiştir [85]. Aynı test aparatında yapılan deneylerin test sonuçlarına göre poliHIPE monolitin bir anyon değiştirici reçine gibi davrandığı ve anyon giderimi için etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Daha yakın zamanlarda, Mert ve diğ. [86] tarafından poliHIPE adsorbanlarının geliştirilmesi için bir biyosorbent malzeme kullanılmıştır. Bu bağlamda, katyonik boya adsorpsiyonu için Spirulina (Sp) immobilize nanokil içeren bir dizi poliHIPE nanokompozit kullanılmıştır. Sp biyosorbentin montmorillonite (MMT) kili üzerine immobilizasyonu çözeltide geleneksel fiziksel adsorpsiyon (SOL) ve kriyoskopik genişleme (C-XP) olmak üzere iki farklı yaklaşımla sağlanmıştır. Ardından hazırlanan malzemeler Nil mavisinin sulu çözeltilerden gideriminde kullanılmıştır. Sonuç olarak kriyoskopik yöntemle modifiye edilmiş kompozit malzemenin kompozitin saf poliHIPE ile karşılaştırıldığında %578 daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Lignin partikülleri ile kararlı hale getirilmiş Pickering-HIPE'lerden hazırlanan makro gözenekli köpükler, sulu CuSO₄ çözeltisinden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır [87]. Cu⁺² adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile düzenli olarak arttığı gözlenmiştir. Açık hücreli yapıya sahip poliHIPE köpüklerin kapalı hücreli yapıya sahip olanlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği ve yüzey alanı en geniş olan köpüğün en yüksek adsorpsiyon kapasitesini (73,2 mg/g) sergilediği belirlenmiş ve ayrıca araştırmacılar, daha yüksek geçirgenliğe sahip poliHIPE

köpüğün adsorpsiyon dengesine daha hızlı (72 dakika) ulaştığını gözlemlemiştir. Potansiyel adsorban ayrıca Cd^{+2} gibi metal iyonlarının uzaklaştırılması için de önerilmiştir.

Başka bir çalışmada ise, atrazini sulu çözeltilerden ayrılması için piperazin parçalarını taşıyan işlevselleştirilmiş poliHIPE destekleri kullanılmıştır. PoliHIPE desteğinin, yüksek gözenekli yapısından dolayı, kimyasal olarak özdeş polimer boncuklara kıyasla daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir [88].

PoliHIPE'ler geniş boşluklardan ve birbirine bağlı gözeneklerden oluşan yapıları sayesinde reaktanların ve çözücülerin gözeneklerinden çok düşük basınçlarda geçmesine izin verir. Buna bağlı olarak membran sistemleri gibi ayırma ortamlarında kullanımları giderek artmaktadır. Bu bağlamda poliHIPE'ler kromatografik ayırma işlemlerinde de kullanılmaktadır. Örneğin, epoksi gruplarının modifikasyonundan sonra standart protein karışımlarının kromatografik destek olarak ayrılması için metakrilat bazlı poliHIPE monolitleri kullanılmıştır. Bu çalışma ile araştırmacılar, poliHIPE monolitlerinin ayırma ortamı için geliştirilebilir bir destek malzemesi olarak bir potansiyele sahip olduğunu bildirmiştir [89]. Başka bir çalışmada ise araştırmacılar, grafen oksit nanoparçacık modifiyeli (GONP-modifiyeli) poliHIPE durağan fazlarını sentezlemiş ve alkilbenzenlerin ters faz sıvı kromatografik ayrımı için kullanmıştır [90]. Nanopartiküllerin eklenmesinden sonra yüzey alanında bir azalma gözlenmesine rağmen, GONP ile modifiye edilmiş kolonun, mevcut GONP/silika durağan fazlar ile karşılaştırıldığında etkili bir ayırma sergilediği görülmüştür. İnce tabaka kromatografisinin (TLC) durağan fazı olarak poliHIPE'lerin başka bir kromatografik uygulaması ise Yin ve diğ. [91] tarafından bildirilmiştir. Araştırmacılar, S, DVB ve bütül akrilattan (BuAc) oluşan HIPE'lerden poliHIPE plakaları sentezlemiş ve TLC analizinin performansının değerlendirilmesi için hem bitki özlerini hem de bitkileri kullanmışlardır. Böylece TLC'de poliHIPE plakalarının performansı ve yeniden kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Hidrofilik yüzeye sahip hidrofobik gövdeden oluşan mikrofiltrasyon membranları olarak poli(bütül akrilat) (poli(BuAc)) bazlı poliHIPE monolitleri, Malakian ve diğ. [92] tarafından mikroalglerin ayrılması için tasarlanmış ve kullanılmıştır. Bu amaçla sürekli fazda BuAc ve sulu fazda sodyum akrilattan oluşan HIPE'ler kullanılarak geçirgenliği arttırılmış poliHIPE'ler elde edilmiştir. Geçirgenlik testine göre,

sentezlenen membranların mikroalgleri ayrıştırmak için kullanılan mevcut mikrofiltrasyon membranlarına göre daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu ve daha iyi performans gösterdiği bildirilmiştir.

W/O yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) yöntemi ile emülsiyon kalıplamanın, makro gözenekli amonyum bazlı monolitleri hazırlamak için başarıyla kullanıldığı gösteren Diemed ve diğ. [93] suda çözünen bir monomer olan, 2-metakriloiloksi-etil-trimetilamonyum klorür (METAC) ve bir çapraz bağlayıcı komonomer olan N,N'-metilenbisakrilamid ile, %10 ve %15 çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip amonyum bazlı monolitler hazırlamıştır. Ardından hazırlanan monolitler, çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak su alımları ve iyon değişim kapasiteleri araştırılmıştır. Buna göre daha düşük çapraz bağlayıcı yüzdesine (%10) sahip poliHIPE METAC-90'ın, daha yüksek çapraz bağlama derecesine (%15) sahip monolite kıyasla daha yüksek iyon değişim kapasitesine ve su alımı kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, iki farklı türde anyonik boya (Oranj 2,-OII ve Reaktif Mavi 19, RB-19) kimyasal adsorpsiyonun baskın adsorpsiyon mekanizması olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, Weber-Morris modeli, anyonik boyaların difüzyonunda, esas olarak hız kontrol adımı olan film difüzyonu ve partikül içi difüzyon dahil olmak üzere üç rejimin yer aldığını göstermiştir. Böylece, poliHIPE yapıları üzerinde boya adsorpsiyonu için kimyasal soğurma ve difüzyonun sinerjistik etkisi doğrulanmıştır. Sonuç olarak, RB-19'un ($1675,22 \text{ mg g}^{-1}$) maksimum adsorpsiyon kapasitesi, literatürde bildirilen diğer adsorbanlar arasında en yüksek olanıdır ve buna karşılık gelen OII'inde ($1632,03 \text{ mg g}^{-1}$) en yükseklerden biri olduğu bu malzemeler ile gösterilmiştir [93].

Selüloz nanokristaller (CNC'ler), fiziksel ve termal özellikleri, biyouyumluluk üzerindeki katkıları ve yenilenebilir bir hammadde olmaları nedeniyle polimer nanokompozit hazırlamada özel ilgi görmektedir. Yüzey modifiye CNC'ler, etkili adsorban malzemelerin geliştirilmesinin yanı sıra Pickering-emülsiyon hazırlamada da dikkate değer bir potansiyele sahiptir. Bu kapsamda Eslek ve diğ. [94], yüzeyi modifiye edilmiş CNC ile kararlı hale getirilmiş Pickering-HIPE'lerden poliHIPE/CNC nanokompozitleri tasarlamış ve CNC bazlı adsorbanın sulu ortamdan Nil mavisi giderme etkinliği araştırmışlardır. CNC'lerin yüzey modifikasyonu, silillenmiş CNC'ler üzerine epoksi sonlandırılmış PEG'nin aşılmasıyla

sağlanmıştır. Son derece kararlı Pickering-HIPE'ler, üç farklı seviye için nanoparçacık yükleme oranı, emülgatör miktarı, iç faz oranı ve karıştırma hızı dahil olmak üzere dört deneysel parametrenin varyasyonuna dayalı olarak oluşturulan deneysel tasarım matrisine göre hazırlanmıştır. Deneysel parametrelerin morfolojik ve mekanik özellikler üzerindeki ana ve etkileşim etkileri, istatistiksel analiz kullanılarak matematiksel model denklemleriyle ifade edilmiştir. Model denklemleri kullanılarak, nanoparçacık yüklemesinin boşluk boyutu, birbirine bağlı gözenek boyutu ve spesifik yüzey alanı üzerindeki ana ve etkileşim katkısı dikkate alınarak bir poliHIPE/CNC nanokompoziti adsorban malzeme olarak seçilmiştir. Ardından önerilen adsorbant, Nil mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda test edilmiş ve %87'lik bir sorpsiyon etkinliği elde edilmiştir. Tasarlanan poliHIPE/CNC nanokompozitleri, farklı kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için yeni CNC tabanlı nanokompozitlerin geliştirilmesi için motive edilebilecek verimli adsorbanlar olarak dikkate değer bir potansiyele sahip olduğu araştırmacılar tarafından gösterilmiştir.

2.3.2. Doku mühendisliği

Doku mühendisliği, ilerlemek için disiplinler arası çalışmayı gerektiren önemli bir alandır. Bilim adamları uzun yıllardır doku kaybını ve organ yetmezliğini önlemek için yeni malzemeler ve malzeme hazırlama teknikleri üzerine araştırmalar yapmaktadır. Temel amaç biyo-uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen ve sağlıklı dokuların üretilmesini sağlayan iskeleler üretmek iken, açık hücreli polimer iskeleler büyük ilgi görmektedir [95]. Gözeneklilik, doku mühendisliğinde önemli bir özelliktir çünkü matrisler, besinlerin gelişmekte olan dokuya ulaşmasına izin vermeli ve atık ürünlerin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmalıdır [96-98] Son yirmi yılda, poliHIPE'ler, hücre ankrajına ve büyümesine izin veren gözenek morfolojileri nedeniyle doku iskeleleri olarak artan bir potansiyel göstermiştir.

Busby ve diğ. [96], bir poli(kaprolakton) (PCL) makromonomerinin bir HIPE'nin dış fazında serbest radikal kopolimerizasyonu yoluyla yüksek derecede geçirgen ve kısmen biyolojik olarak parçalanabilir PCL-bazlı poliHIPE'lerin hazırlanmasını tanımlamıştır. Ortaya çıkan poliHIPE'lerin, 2-5 günlük bir süre boyunca hücre fonksiyonunu ve insan fibroblastlarının büyümesini desteklemek için biyoyumlu olduğu gösterilmiştir. Takip çalışmasında Busby ve diğ. [97], poli(laktik asit) (PLA)

içeren poliHIPE köpüklerinin sentezini bildirmiştir. Elde edilen poliHIPE köpüklerinin biyolojik etkinliği, tavuk embriyosu eksplantları, sıçan derisi eksplantları ve bireysel insan fibroblastları ile araştırılmış ve poliHIPE köpüklerinin, hücrelerin yapışmasını, yayılmasını ve çoğalmasını desteklemek için iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğu gösterilmiştir.

Akay ve diğ. [95], hidroksiapatit (HA) ile modifiye edilmiş poli(S-ko-DVB) esaslı poliHIPE'nin, hücrelerin artan penetrasyonu ve göçü nedeniyle osteoblast farklılaşmasını ve *in vitro* kemik büyümesini desteklediğini bildirmiştir. Bununla birlikte, polistiren esaslı poliHIPE'ler biyolojik olarak parçalanamaz, ancak uygun maliyetli, parçalanamayan ve inert olan rutin 3D hücre kültürleri olarak umut vericidir. Bu bağlamda Alvetex®, çok oyuklu plakalar veya yuva ekleri gibi mevcut hücre kültürü ürünlerine dahil edilmek üzere rutin bir 3D hücre kültürü olarak geliştirilmiş yeni bir endüstriyel polistiren-poliHIPE'dir [99].

Biyobozunur poliHIPE yapı iskeleleri de birkaç grup tarafından rapor edilmiştir. Bu bağlamda, Christenson ve diğ. [100], tamamen biyobozunur fumarat bazlı poliHIPE'leri potansiyel kemik aşı malzemeleri olarak tanımlamıştır. Daha yakın bir zamanda, Naranda ve diğ. [101], insan kaynaklı kondrosit proliferasyonunu ve kıkırdak büyümesini destekleyen açık gözenekli bir mimariye sahip, biyolojik olarak parçalanabilir polyester tipi poliHIPE'yi, biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyouyumluluk ve mekanik güç dahil olmak üzere ideal bir yapı iskelesinin diğer tüm gereksinimleriyle birlikte bildirmiştir.

HIPE kalıplama ve mikrostereolitografinin bir kombinasyonu, Owen ve diğ. [102] tarafından poliHIPE yapı iskelelerini imal etmek için kullanılmıştır. Bu bağlamda, değişen gözenekliliğe ve mekanik özelliklere sahip 2-etil-hegzil-akrilat (EHA) ve isobornil akrilat (IBOA) esaslı poliHIPE'ler sentezlenmiştir. Ayrıca, insan embriyonik kök hücre türevli mezenkimal progenitör hücrelerin mikro- ve makro-gözenekli mimariyle çoğalması ve penetrasyonu doğrulanmıştır. Doğrudan yazma UV-stereolitografi tekniği, çok ölçekli gözeneklilik sergileyen ve doku mühendisliği vaskülarize kemik için ideal yapı iskeleleri olarak önerilen HA dahil poliHIPE yapı iskelelerini hazırlamak için de kullanılmıştır [103].

2.3.3. Organik reaksiyonlar ve kataliz

Kataliz, kimyasal proseslerde büyük öneme sahiptir. Katalitik aktiviteyi artırmak için yüzey alanını artırmak veya katalizörü desteklemek, reaktiflerin aktif bölgelere hızlı göçünü veya aktif bölgelerden ürünlerin göçünü kolaylaştırmak için önemli bir yaklaşımdır. Bu nedenle, mikro/mezo gözeneklilik sergileyen destek malzemeleri, katalitik süreçlerin hizmetindedir. PoliHIPE'ler ayrıca katalitik prosesler için destek malzemesi olarak yüksek geçirgenliğe sahip gözenek yapıları ile büyük avantajlar sağlamaktadır. Kimyasal reaksiyonların katalizinde poliHIPE'lere yeni uygulama alanları öneren birkaç önemli çalışma vardır. Bunlar, Pd içeren poliHIPE'ler ile alil alkolün hidrojenasyonu [104], Suzuki-Miyaura reaksiyonu [105] Heck birleştirme reaksiyonu [106] ve fenilasetilenin katalitik hidrojenasyonudur (PhAc) [107].

Daha yakın zamanlarda gerçekleştirilen bir çalışmada ise, poliDCPD tabanlı nanokompozit poliHIPE katalizörünün ileri oksidasyon süreçlerindeki (AOP) etkinliği bildirilmiştir [108]. Bu amaçla çeşitli miktarlarda trimangan tetraoksit (Mn_3O_4) ile poliDCPD tabanlı poliHIPE'ler sentezlenmiş ve daha sonra fenolün heterojen oksidasyonunda model katalizör olarak ağırlıkça %5 Mn_3O_4 içeren nanokompozit poliHIPE kullanılmıştır. Bu çalışmada araştırmacıların elde ettikleri sonuçlara göre en yüksek kinetik sabit $0,0611 \text{ dk}^{-1}$ iken, dört döngü sonrasında önemli bir aktivite kaybı saptanmamıştır.

PoliDCPD tabanlı poliHIPE kompozitleri de 4-nitrofenolün (NP) heterojen fotokatalitik bozunması için Yüce ve diğ. [34] tarafından sentezlenmiştir. Bu amaçla Pickering-HIPE'lerin hazırlanmasında ve poliHIPE/ TiO_2 kompozitlerinin elde edilmesinde yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 kullanılmıştır. Pickering-poliHIPE fotokatalizörü kullanılarak 540 dakika ışınlanmış 4-nitrofenolün fotodegradasyon oranının %53'e kadar çıkabileceği gösterilmiştir.

Son zamanlarda, HIPE'lerin ışıkla başlatılan polimerizasyonu ile poliHIPE'ler hazırlanması da artan bir ilgi görmüştür. Bu bağlamda, Wang ve diğ. [109], görünür ışık altında tekli oksijen üretimi için heterojen bir ışığa duyarlılaştırıcı olarak yüksek etkinlik gösteren bir π -konjuge poliHIPE'nin hazırlanışını göstermiştir. Ayrıca hazırlanan poliHIPE başlatıcının MMA'nın fotopolimerizasyonundaki etkinliğini test edilmiş ve bu yeni poliHIPE fotobaşlatıcının kullanımıyla koku, toksisite ve migrasyon problemlerinin en aza indirildiği bildirilmiştir. Literatürde rapor edilen bir

diğer çalışmada ise Yuan ve diğ. [110], yüzeyinde hareketsizleştirilmiş altın nanopartiküller içeren işlevsel ve oldukça gözenekli poliHIPE monoliti hazırlamış ve 4-nitrofenolün katalitik indirgenmesindeki katalitik performansını araştırmıştır. Sonuç olarak makro- gözenekli poliHIPE'nin, herhangi bir aktivite düşüşü gözlemlenmeden en az 10 döngü boyunca yeniden kullanılabileceği gösterilmiştir.

2.3.4. Enerji depolama

Son çalışmalarda, poliHIPE'ler hidrojen depolama ve faz değiştirme malzemelerinin (FDM) şekil stabilizasyonu gibi enerji depolama uygulamaları için de destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Makrogözenekli poliHIPE'ler, düşük yoğunluklarının yanı sıra birbirine bağlı gözeneklerden oluşan benzersiz yapıları sayesinde hidrojen depolaması için destek malzemesi olarak da kullanım potansiyeline sahiptir [111]. Bu bağlamda, doğrudan metanol yakıt hücresindeki uygulamalar için elektrokatalizör desteği olarak karbon bazlı poliHIPE köpükler (karboHIPE'ler) de tasarlanmıştır [112]. Akrilonitril/divinil benzen bazlı şablon, elde edilen malzemelerin hiper çapraz bağlanma ve elektrokatalitik performansı test edildikten sonra PtRu alaşımı nanoparçacıkları için destek olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PtRu/karboHIPE, yaklaşık olarak aynı Pt içeriğine sahip mevcut ticari katalizörlere kıyasla mükemmel performans gösterdiği belirlenmiştir.

Kontrol edilebilir gözenekli yapı ve artırılabilir yüzey alanı, geliştirilebilir mekanik özellikler, enerji depolama malzemeleriyle uyumlu kimyasallardan sentez kolaylığı, emülsiyon kalıplama polimerlerini (poliHIPE'leri), şekil kararlı kompozit faz değişim malzemelerinin (FDM'ler) hazırlanması için çekici bir matris haline getirmiştir. FDM'ler, ısı konforun birçok uygulamada sürdürülebilirliği ve sistemlerin ısı yönetimi için ısı enerji depolama malzemeleri olarak tercih edilen, gizli ısı depolama yaklaşımına dayalı fonksiyonel malzemelerdir. Bu gizli ısı depolama malzemeleri, elektronik cihazlar veya enerji sistemleri gibi uygulama alanlarında sızıntı sorunları nedeniyle ciddi hasarlara neden olabilir. Bu malzemelerin uygun bir destekleyici matris içinde sınırlandırılarak şekil kararlılıklarının sağlanması, doğrudan kullanımının dezavantajı nedeniyle artan bir ilgi görmektedir.

Polistiren esaslı poliHIPE köpükler, eritritol ve ksilitolün FDM'ler olarak mikrokapsüllenmesini sağlamak için kullanılmıştır [113]. Bu amaçla, deneysel parametreler kontrol edilerek köpük yapısı optimize edildikten sonra poliollerin

emülsiyon sisteminin sulu fazında çözülmesiyle poliopolistiren kompozitler hazırlanmıştır. Eritritol ve ksilitolün köpüğe katılma fraksiyonlarının ağırlıkça %62 ve %67 olduğu, ayrıca elde edilen kompozit FDM'lerin toplu FDM'lere göre daha kontrollü ve hızlı ısı salımı gösterdiği bulunmuştur. Başka bir çalışmada, emülsiyon kalıplama yaklaşımıyla bütül stearat-pullulan köpüğün üzerine kapsüllenenek biyo-esaslı FDM'ler hazırlanmıştır [114]. Bu bağlamda, matris olarak pullulan kullanılırken, emülsiyonun dispers fazı olarak FDM görevi gören bütül stearat kullanılmıştır. Emülsiyon sistemindeki optimum pullulan ve bütül stearat konsantrasyonu ile suyu uzaklaştırmak için kurutma yöntemleri araştırılmıştır. Bütül stearatın pullulan esaslı poli(düşük iç fazlı emülsiyon) (poliLIPE) içinde kapsüllenmesiyle hazırlanan FDM'nin gizli erime ısısı 33 J/g bulunmuş ve faz değişim sıcaklıklarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu bulgulara dayanarak, emülsiyon kalıplama stratejisi, araştırmacılar tarafından FDM'lerin kapsüllenmesi için uygulanabilir bir yöntem olarak belirtilmiştir.

Isıl enerji depolama özelliğine sahip FDM'lerin şekil kararlılığı, iyi tasarlanmış gözenekliliğe sahip poliHIPE monolitine FDM'nin tek adımlı emdirme yöntemiyle dahil edilmesi yoluyla da sağlanabilir. Bu bağlamda [115] n-hekzadekanın FDM olarak şekil stabilizasyonu için yüzeyi modifiye edilmiş montmorilonit kili içeren poliHIPE kompozitleri hazırlamıştır. İstenilen morfolojiye ve basma modülüne sahip olan poliHIPE kompoziti, tek adımlı emdirme yöntemi ile şekil kararlı FDM üretmek için çerçeve olarak seçilmiştir. Elde edilen şekil kararlı PCM'nin yüksek gizli ısı depolama kapasitesi (143.41 J/g), termal kararlılık ve sızdırmaz özellik gösterdiği ve bina uygulama sistemlerinin ısı yönetimi için dikkate değer bir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada ise kapalı hücreli ve esnek, FDM kapsüllü poliHIPE monolitleri, Zhang ve diğ. [116] tarafından FDM olarak n-oktadekan kullanılarak arayüzey tiol-Michael ilavesi yoluyla sentezlenmiştir. Elde edilen esnek monolitlerin sadece yüksek ısı depolama kapasitesi (213 J/g'ye kadar) göstermediği, aynı zamanda 100 döngü boyunca ısıtma-soğutma sonrasında ısı kapasitesini koruyarak tekrar kullanılabilirlik ve kimyasal kararlılık özellikleri gösterdiği bildirilmiştir.

Bir diğer çalışmada Maleki ve diğ. [117] 3 boyutlu birbirine bağlı gözenekli polistiren-karbon nanotüp (PS-CNT) poliHIPE köpüğüne parafinin emdirilmesi ile

kompozit bir FDM üretmiştir. Elde edilen kompozitin termal iletkenliğinin, ilk poliHIPE köpüğünde göre ağırlıkça %1 CNT kullanılarak saf parafinden 1,62 kat daha yüksek yani $0.39 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olduğunu saptamıştır. Hazırlanan kompozit, 119.3 J g^{-1} gibi yüksek gizli ısı ile $56.88 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erime noktası göstermiştir. Erime ve kristalleşme gizli ısısının, 100 ısıtma/soğutma çevriminden sonra sırasıyla %2,1 ve %0,1 oranında değiştiği bildirilmiştir. Ayrıca 30, 70 ve 100 döngüden sonra erime ve katılaşma noktalarındaki değişimlerin ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan kompozitin şekil ve kimyasal kararlılığı, yüksek gizli ısı, yüksek verimli ışık-termal enerji dönüşümü (%90) ve hidrofobik özelliklerinin onu ışık-termal enerji uygulamaları için iyi bir aday yaptığı gösterilmiştir.

Başka bir çalışmada araştırmacılar, gelecek vaat eden bir madde olan 200–244.00 kJ kg^{-1} termal enerji depolama kapasitesine sahip n-oktadekan (n-OD) kullanılarak yeni bir şekil kararlı kompozit faz değişim malzemesi (SSCP) üretmiştir. Bu amaçla, kompozit FDM elde etmek için tek adımlı emdirme yöntemi uygulanmıştır. Akıllı kompozitin ısı özelliklerini artıracak destek malzemesi olarakta nano boyutlu gama alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) kullanılmıştır. DSC sonuçlarına dayanarak, n-OD / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzde 50:50 kütle bileşimi kullanılarak elde edilebilen kompozit SSCP₄'ün, uygun geçiş sıcaklığına ($18.95\text{-}27.40^{\circ}\text{C}$) sahip en yüksek termal enerji depolama kapasitesine (86.00 J g^{-1}) sahip olduğu görülmüştür. Buna göre elde edilen kompozit FDM, Yüksek ısı kararlılığı ve dayanıklılık performansı sayesinde uygun faz değişim sıcaklığına ve yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olması gereken düşük sıcaklıklı ($18\text{-}30^{\circ}\text{C}$) ısı uygulamalar için umut verici bir aday olabileceği belirtilmiştir [118].

Başka bir çalışmada Mert ve diğ. [119], yapı uygulamaları için şekil kararlı n-hekzadekan (n-HD) /çinko borat (ZB) kompozit FDM'nin hazırlanmasını rapor etmiştir. Bu amaçla; FDM olarak n-HD, sonokimyasal olarak sentezlenmiş nano boyutlu ZB'nin varlığında stiren-divinil benzen bazlı HIPE'lerin polimerizasyon reaksiyonu yoluyla üretilen gözenekli bir poliHIPE kompozit matrise tek adımlı emdirmesi ile entegre edildi. Ayrıca elde edilen kompozit malzemenin ısı kararlılığı ve yüzey alanının yanı sıra ZB ilavesi ile ısı depolama oranı da arttırılmış ve sonuç olarak, 123 J/g ısı enerji depolama kapasitesine sahip, ısı ve sızdırmaz özellikleri ile

binalarda uygulamaya uygun, gelecek vadeden bir kompozit FDM'nin üretildiği söylenmiştir.

Mert ve diğ. [120], paketlenme sistemleri için organik faz değıştiren soğuk depolama malzemeleri olarak hizmet vermeleri amacıyla n-tetradekanın gözenekli destek olarak β -mirsen esaslı poliHIPE'lerden oluşan şekil kararlı FDM kompozitler hazırlanmıştır. Sentezlenen β -mirsen bazlı poliHIPE'ler, n-tetradekanın emdirilmesine izin veren yeterli yüzey alanının yanı sıra uygun gözenek morfolojisi ve boşluk boyutu dağılımı sergilediği bilinmektedir. Tasarlanan kompozit FDM'lerin, iyi sızdırmazlık özelliği ve yüksek ısı kararlılık gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca elde edilen kompozitlerin faz geçiş sıcaklıkları 2 ile 8 °C'de soğuk termal enerji depolaması için uygun bulunmuştur. Sonuç olarak, gıdaların soğukta depolanması amacıyla ambalaj filmi, saklama kutusu veya panel tasarımında biyo-bazlı şekillendirilebilir kompozit PCM'lerin yüksek gizli ısıları ve uygun faz değışim sıcaklıkları sayesinde önemli bir uygulama potansiyeline sahip olduğu açıkça görölmüştür.



3. ÇİFT EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİ

Çift emülsiyonlar, "emülsiyon emülsiyonları" olarak bilinen, dağılmış fazın damlacıklarının kendilerinin daha da küçük dağılmış damlacıklar içerdiği karmaşık sıvı dispersiyon sistemleridir. Çift emülsiyonlar, yağ-içinde-su (w/o) ile su içinde-yağ (o/w) olmak üzere iki emülsiyon sistemini de içinde bulundururlar.

Çift emülsiyonlar ilk olarak 1925'te Seifriz tarafından tanımlanmış olmakla birlikte son 20 yıl içerisinde daha kapsamlı çalışmalara konu olmuşlardır. İki tür çift emülsiyon vardır; bunlar su-içinde-yağ-içinde-su (w/o/w) ve yağ-içinde-su-içinde-yağ (o/w/o) çift emülsiyonlarıdır [121-123]. Bölümlere ayrılmış iç yapıları nedeniyle, çift emülsiyonlar kontrollü salım, aktif türlerin korunması, kataliz vb. konularda normal emülsiyonlara göre pek çok avantaj sağlayabilirler. Çift emülsiyonları hazırlamak için genellikle hidrofilik ve hidrofobik yüzey aktif maddelere ihtiyaç duyulur.

Çift emülsiyonlar, özellikle gıda, kozmetik ve farmakoloji başta olmak üzere farmasötik uygulamaları, yardımcı aşılar, uzun süreli ve sürekli ilaç verme sistemleri, aşırı dozda ilaç tedavilerinin sorbent rezervuarları, tat maskeleyme ve enzimlerin immobilizasyonu gibi birçok uygulamada umut vaat eden bir potansiyele sahiptir.

Bir su-içinde-yağ-içinde-su (w/o/w) çift emülsiyonunda, dağılmış her globül, sürekli sulu fazdan bir yağ fazı bölmesi tabakasıyla ayrılan tekli veya çoklu sulu bölmelere sahip veziküller bir yapı şeklindedir [124-131]. Çift emülsiyon damlacıkları çoğu durumda çok dağınıktır. Bazı çift emülsiyon damlacıkları oldukça büyük (15-50 μm) olmakla birlikte, her bir çift emülsiyon damlacığında 50 ila 100 damla su içeren birden fazla bölmeden oluşur. Diğerleri ise çok daha küçük boyutlarda (2-5 μm) olup her bir çift emülsiyon damlacığı içinde bir veya birkaç su damlacığı içerir.

Çoğu çalışmada çift emülsiyonlar, iki set emülgatör tarafından iki aşamalı bir emülsifikasyon işlemi ile hazırlanır. Bu aşamalar yağ içinde su iç emülsiyonunun arayüzünü kararlı kılmak için tasarlanmış bir hidrofobik emülgatör ve su içinde yağ emülsiyonunun dış arayüzünü kararlı kılmak için kullanılan hidrofilik bir emülgatörü içermektedir. Birincil w/o emülsiyonu, yüksek kesme koşulları altında hazırlanırken, ikincil emülsifikasyon adımı, iç faz damlacıklarının kırılmasını önlemek için normal olarak şiddetli kesme olmadan hazırlanır. Çoklu emülsiyon bileşenlerinin bileşimi,

kararlılık ve salım özellikleri açısından büyük önem taşır. Yağların doğasını, su ve yağın ağırlık fraksiyonlarını ve yüzey aktif maddelerin doğasını optimize etmek için birçok çalışma yapılmıştır.

İyonik ve non-iyonik düşük molekül ağırlıklı yüzey aktif maddeler geleneksel olarak sağlık kısıtlamalarına uygun olarak gıda, kozmetik ve farmasötik uygulamalar için çift emülsiyonları dengeleyen emülgatörler olarak kullanılır.

Çoğu çift emülsiyon formülasyonu birden çok bölmeden oluşur. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada araştırmacılar, iç fazda tek damlacıklar veya yağda su oligodamlacıkları ile yüksek kararlılığa sahip ikili emülsiyonlar formüle edebildiklerini iddia etmektedir [124]. Bu amaçla araştırmacılar klasik non-iyonik emülgatörlerle birlikte göç eden bir yardımcı yüzey aktif maddeden (setil alkol gibi) oluşan bir kombinasyon kullanılarak iki aşamalı bir emülsiyonlaştırma işlemi kullanılmıştır. Sonuç olarak, göç eden hidrofobik yardımcı emülgatör, emülgatörlerin o/w arayüzünden yağ fazına taşınmasını kolaylaştırarak, yağ fazı içinde çoğunlukla tek damlacıklar oluşturan dahili damlacıkların hızlı füzyonuna yol açtığı görülmüştür.

3.1. Çift Emülsiyonların Uygulamaları

Çift emülsiyonların, özellikle suda çözünür ilaçlar alanında, sürekli ve uzun süreli aktif madde salımı için her zaman yüksek bir potansiyele sahip olduğu düşünülmüştür. Çeşitli ilaçlar için çift emülsiyonların farklı formülasyonlarının kullanımına yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur [132-134]. Ayrıca kozmetik [135], tarım [136-138], gıda [139] ve deri [140] bazı önemli uygulama alanlarındandır. Yapılan çalışmaların ortak bulgusu çift emülsiyonların uzatılmış salım avantajları sergilemesidir.

Çift emülsiyonları kararlı kılma ve aktif madde salımını kontrol etme mekanizmasının anlaşılmasında kaydedilen büyük ilerlemeye ve çalışmaların çoğunun uzamış salım oranları göstermesine rağmen, piyasada hiçbir farmasötik çift emülsiyon ürünü bulunmamaktadır. Bunun sebebi çift emülsiyon damlacıklarının intravenöz uygulamalar için oldukça büyük olmasıdır. Gıda ve kozmetik uygulamaları 5 µm'nin altında damlacık boyutu gerektirmez ve bu nedenle uygulamada çift emülsiyonların olası kullanımını zorlamak kolaydır.

Çift emülsiyonlardaki iki tip arayüzün eğriliklerinin zıt olması ve tek bir yüzey aktif maddenin iki tip arayüzü aynı anda kararlı kılmasının zor olması nedeniyle, tek bir yüzey aktif madde türü ile kararlı hale getirilen çift emülsiyonlar nadiren rapor edilmiştir. Şimdiye kadar hepsi karmaşık iki bloklu polimerik yüzey aktif maddeler kullanan, tek bileşenli yüzey aktif madde ile çift emülsiyonların stabilizasyonu hakkında yalnızca birkaç yayınlanmış makale rapor edilmiştir. Bu kapsamda, Hanson ve diğ. [141] ilk olarak 100 nm'nin altında hem iç hem de dış damlacıklara sahip çift emülsiyonlar hazırlamak için tek yüzey aktif madde olarak sentetik bir amfifilik diblok kopolipeptit kullanmıştır. Hong ve diğ. [142], tekli yüzey aktif madde olarak iki bloklu polimer yüzey aktif maddeler (PEG-b-PS) kullanarak ikili emülsiyonları başarıyla hazırlamıştır. Bununla birlikte, daha önce bahsedilen çalışmalarda hazırlanan ikili emülsiyonların her ikisi de, iç su damlacıklarının düşük hacimli bir fraksiyonuna sahipti ve birbirine bağlı gözenekli mikrokürelerin hazırlanması için uygun değildir. Yüksek iç hacim fraksiyonuna sahip emülsiyonlar, pratik uygulamaları için faydalı olan yüksek yükleme kapasiteli [143] birbirine bağlı gözenekli malzemeler [144-147] hazırlamak için şablon olarak kullanılabilir.

Çift emülsiyonlar, faz dönüşüm sıcaklığı (PIT) yöntemi ve katastrofik ters çevirme (CPI) yöntemi gibi bir faz ters çevirme işlemi yoluyla tek adımlı emülsifikasyonla da hazırlanabilir. PIT yöntemindeki faz inversiyonu, ısıtma veya soğutma sırasında yüzey aktif maddenin yağ ve su fazına afinitesindeki değişiklikten kaynaklanır [148-151], CPI yönteminde ise su veya yağ fazının hacim fraksiyonunun belirli bir dereceye kadar artmasından kaynaklanır [152-154].

3.2. Gözenekli Mikrokürelerin Hazırlanmasında Çift Emülsiyonların Kullanımı

Gözenekli polimerler, spesifik özellikleri ve geniş uygulanabilirlikleri nedeniyle giderek daha fazla araştırılan bir malzeme sınıfıdır. Akış destekleri [76], petrol sızıntısı gideriminde [155], ekstraksiyonlarda [156], katalizlerde [157], adsorbanlar ve emiciler [158], şekil hafızalı malzemeler [159] olarak, ağır metal gidermede [160], ayırma işlemlerinde (filtrelerde) [161], kontrollü salım matrisleri olarak [162], yara pansumanlarında [163], doku mühendisliğinde [164], gelişmiş sağlık uygulamaları [165], gibi pek çok alanda kullanılabilirler. Ayrıca, kolay ve nispeten ucuz işleme ve kontrollü bozunma olasılığı, gözenekli polimerleri gözenekli inorganik malzemelere göre bir alternatif haline getirmiştir.

Çift emülsiyon buharlaştırma tekniği ile yapılan mikroküreler, suda çözünür peptitlerin, proteinlerin ve hidrofilik maddelerin tutulması için mükemmel rezervuarlardır. Mikroküreler, yüksek kapasiteler, depolama üzerine kararlılık, kolay ve anında sulandırma ile kontrollü salım sunar.

W/O/W çift emülsiyonlarının birçok potansiyel uygulaması vardır, ancak piyasada yalnızca çok az sayıda gerçek ticari üründe (çoğunlukla kozmetikte) bulunmaktadır. Bunun ana nedeni, hazırlanan malzemenin doğal kararsızlığı, nispeten büyük damlacık boyutu ve (depolamada ve uygulama sırasında) tutulan maddenin kontrolsüz salınımıdır.

Bununla birlikte, literatüre bakıldığında yüksek iç fazlı emülsiyonlardan w/o/w çift emülsiyonlarının hazırlanmasına ve gözenekli mikrokürelerin eldesine yönelik çalışmaların da oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Mevcut çalışmalara örnek olarak verilebilecek örneklerden birisi Kekevi ve diğ. [166] tarafından bildirilen glisidil metakrilat (GMA) esaslı mikrokürelerdir. Söz konusu çalışmada GMA ve 1,3-bütandiol dimetakrilat (BDDMA) karışımından oluşan monomer bileşimi içinde sulu iç faz çözeltisinin dağıtılması ile elde edilen öncü konsantre emülsiyon kalıplarını kullanarak fonksiyonel gruplara sahip gözenekli polimer küreler sentezlenmiştir. Sulu pullulan çözeltilerinin iç faz olarak kullanılması ile GMA ve BDDMA'nın yüksek iç fazlı emülsiyonları hazırlanmış ve öncü HIPE'lerin sekonder bir sulu ortamda dağıtılması ile elde edilen w/o/w sistemleri içerisinde poliHIPE küreler sentezlenmiştir.

Mert ve diğ. [160] doymamış poliester reçinesi ve GMA ile poliester-GMA içeren poliHIPE'ler üretmiş ve uygun fonksiyonlandırma ajanlarıyla ağır metal giderimindeki etkilerini incelemişlerdir. HIPE tanecikleri, w/o/w çoklu emülsiyonları yoluyla yine Mert ve diğ. [167] tarafından sentezlenmiştir. HIPE'ler, çapraz bağlayıcı olarak ticari bir doymamış polyester reçinesi ve GMA kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu HIPE'ler ikinci bir süspansiyon ortamında dağıtılıp poliHIPE küreler elde edilmiş ve GMA'nın epoksi grupları üzerinden fonksiyonlandırılmıştır.

Kramer ve Kranjnc [168] yağ içinde su yüksek iç faz emülsiyonunun (HIPE) fotopolimerizasyonu yoluyla yüksek iç fazlı w/o/w çift emülsiyonu kullanılarak hiyerarşik gözenekli küresel parçacıklar sentezlenmiştir. Bu çalışmada %80'lik bir iç faz hacmine sahip HIPE'lerin yağ fazı tiyol pentaeritritol tetrakis(3-

merkaptopropiyonat) (PETMP) ya da trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TMPTMP) ile akrilat trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) monomerler karışımlarından hazırlanmıştır. Böylece hazırlanan çift emülsiyonların fotopolimerizasyon yolu ile açık gözenekli bir morfolojiye sahip mikrokürelere yüksek verimle elde edilmiştir. Tiyol-akrilat oranının mikroküre çapı ile, gözenek ve kavite çapı üzerindeki etkisini araştıran araştırmacılar, tiyol bileşenlerinin mikroküre ve gözenek çapı üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu, buna rağmen akrilat oranının artması ile mikroküre deformasyonun arttığını belirlemiştir.

Whitely ve diğ. [169] ise çalışmalarında, yeni bir poliHIPE mikroküre bazlı büyüme faktörü dağıtım sistemi kullanarak poliHIPE garflarının osteoindüktif potansiyelini geliştirmek ve mikroküre özellikleri ile ortaya çıkan protein salma kinetiği arasındaki temel ilişkileri kurmayı amaçlamıştır. Tüm konfigürasyonlarda yüksek yükleme verimliliği elde etmişlerdir. Çalışmadaki tüm mikroküre konfigürasyonları ilk 3 günde bir ani salım sergilese de, mikrokürelerin veya proteinin yapı iskelesine dahil edilmesi, minimum ani salımla en az 14 gün boyunca sürekli salımla sonuçlandığı bildirilmiştir. Mikroküre-poliHIPE kompozitleri, ağırlıkça %5'e kadar mikroküre birleşiminin sıkıştırma özellikleri üzerinde zararlı etkilere sahip olmadığını gösterecek şekilde karakterize edilip, fizyolojik olarak ilgili uygulama profillerini sağlayabilen bir osteoindüktif poliHIPE sisteminin tasarımı için kritik öneme sahip bilgiler sağladığı gösterilmiştir.



4. TERPENLER

Modern kimya endüstrisinin temeli, en önemlisi petrol olan hidrokarbonların ve diğer bileşiklerin karmaşık bir karışımı olan fosil kaynaklara dayanır [170]. Fosil kaynaklar, petrol ürünleri, yakıtlar, ısınma ve elektrik üretimi için kullanılan yanıcı yağlar, asfalt, plastik ve sentetik kauçuk gibi çeşitli kimyasalların ve malzemelerin üretimi için gerekli olan hammaddelerin sağlanması yönünden önemlidir [171].

Artan çevre kirliliği ve fosil kaynaklarının hızla tükenmesi son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen monomerlerden türetilen polimerlere olan ilgiyi arttırmıştır. Ayrıca, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hammaddeler, fosil kaynaklı muadillerine göre ileri modifikasyon işlemleri ile sağlanabilen önemli yapısal özelliklere daha kolay sahip olabilmektedirler. Bu bağlamda, terpenler, bitkilerden üretilen ve herhangi bir modifikasyona gerek olmadan çeşitli yapılarda doğada kendiliğinden bulunan yenilenebilir bileşiklerdir [172].

Terpenlerin temel yapısı izopren birimlerinden oluşmaktadır ve C_5H_8 kapalı formülü ile gösterilir. Literatürde bilinen yaklaşık 50.000 farklı terpen türevi bulunur. Doğada ağırlıklı olarak hidrokarbonlar şeklinde bulunan terpenlerin; alkol, glikozit, eter, aldehit, keton, ester ve karboksilik asitlerine de rastlanır ki bu bileşikler terpenoid olarak isimlendirilirler [173-174].

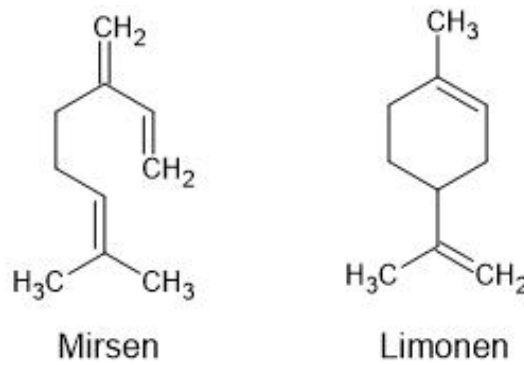
4.1. Terpenlerin Sınıflandırılması

Terpenlerin sınıflandırılması yapısında bulunan beş karbonlu izopren birimlerinin sayısına dayanarak yapılır. Örneğin; 10 karbondan oluşan birimler monoterpen, 15 karbondan oluşan birimler seskiterpen olarak adlandırılırlar [175]. Terpenlerin temel moleküler yapısında bulunan izopren (veya izopentan) birimlerinin sayısına dayalı olarak sınıflandırması Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Terpenlerin sınıflandırılması

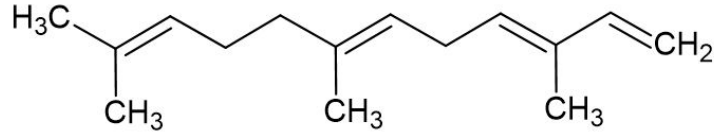
Terpen Türleri	İzopren Üniteleri	Karbon atomları
Monoterpen	2	10
Seskiterpen	3	15
Diterpen	4	20
Sesterpen	5	25
Triterpen	6	30

Monoterpenler, çiçek özlerinden elde edilirler ve bitkinin kuru ağırlığının yaklaşık olarak %5'ini oluştururlar [176]. Monoterpenler çoğunlukla doğrudan polimerleştirilebilir olan terpen türevleridir. Şekil 4.1.'de kimyasal yapıları gösterilen mirsen ve limonen yaygın kullanılan monoterpenlere örnektir [177-179]. Hick ve diğ. [180] monoterpenlerin hoş kokular sağlamanın yanı sıra, anti-bakteriyel etki göstererek patojenlere karşı sinyal molekülleri olarak işlev gördüğünü göstermiştir. Ayrıca, monoterpenler tatlar, kokular, uçucu yağlar, antikanser ilaçları ve antimikrobiyal ilaçlarda da tercih edilen ticari değere sahip olan bileşiklerdir.



Şekil 4.1. Mirsen ve Limonen'in kimyasal yapıları

Üç izopiren biriminden oluşan ve $C_{15}H_{24}$ moleküler formülüne sahip seskiterpenler, en geniş terpen sınıfıdır. Monoterpenler gibi, seskiterpenler de halkalı yapıda dahil olmak üzere birçok farklı kimyasal yapıda bulunabilirler. Şekil 4.2.'de farnesen kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Farnesen'in kimyasal yapısı

Diterpenler ise moleküler formülü $C_{20}H_{32}$ olan, dört izopren biriminden oluşan bir kimyasal bileşik sınıfıdır. Bitkiler, hayvanlar ve mantarlar tarafından biyolojik olarak sentezlenirler. Diterpenler; retinol, retinal ve fitol gibi biyolojik olarak önemli bileşiklerin temelini oluşturmaktadır. Antimikrobiyal ve antiinflamatuvar oldukları bilinmektedir [173].

Birçok cis-izopren birimi içeren doğal kauçuk ise, bir politerpenoid bileşiğidir. Mono ve seskiterpenler uçucu yağların ana bileşenleriyken; diğer terpenler balsamların, reçinelerin, mumların ve kauçuğun bileşenleridir. Terpenoid birimleri, diğer doğal bileşik sınıfları olarak da karşımıza çıkar. Örneğin; indol alkaloidleri, kinon ve türevleri (K vitamini), alkoller (E vitamini, b-karotenden oluşan A vitamini), anti-oksidan özellik gösteren fenoller ve izoprenoid alkoller (aynı zamanda terpenoller veya poliprenoller olarak da bilinirler) yapılarında terpenoid bileşikler içerir [181].

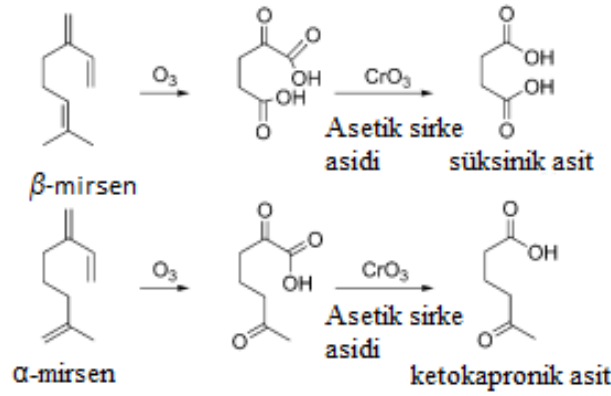
4.2. Terpenlerin monomer olarak kullanılması

Biyo-türetilmiş bileşiklerin monomer olarak polimer sentezinde kullanılmasına yönelik çalışmalar son on yılda artış göstermiştir. Özellikle ağaç özsuğu, turuncgiller ve çeşitli bitkilerin uçucu yağlarının ekstrakte edilmesi sonucu elde edilen terpenler biyolojik türevli bileşenler arasında en geniş yere sahiptir. Bir asiklik monoterpen olan β -mirsen'de sahip olduğu üç çifte bağ ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

β -Mirsen, maydanoz yaprağı, biberiye, kereviz yaprağı, şerbetçiotu, limon otu, kakule tohumu ve frenk üzümü tomurcuklarından elde edilen birçok uçucu yağda bulunan bir hidrokarbondur. Tatlı, balzamik, bitkisel ve ferahlatıcı olarak tanımlanan, bir hidrokarbon için hoş kabul edilebilecek bir kokuya sahiptir [182].

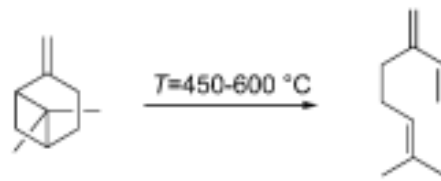
Mirsen iki izomerden oluşur; çoğu doğal terpen gibi doğal olarak ortaya çıkan β -izomer ve halkalı yapıların oluşmasında önemli rol oynayan bir izopropil gruba sahip α -izomeridir. α -izomeri doğal olarak oluşmaz, ancak çok kolay bir şekilde hazırlanabilir. Yapısında üç çifte bağ bulunduran mirsen'in konjuge olmayan çifte

bağının pozisyonu araştırmacılar Ruzicka ve Stoll [183], 1924'te ozonoliz deneyleri yoluyla doğal formun β -izomer olduğunu gösterene kadar uzun yıllar belirsizliğini korumuştur. Ruzicka ve Stoll [183], mirsenin bilinmeyen formunu ozonla reaksiyonu sokarak yükseltgenmesini sağladılar. Böylece β -formu için bir kanıt olarak sadece süksinik asit elde ettiler [184]. Şekil 4.3.'te bu deneysel kanıt gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Mirsen yapısının deneysel kanıtı [185]

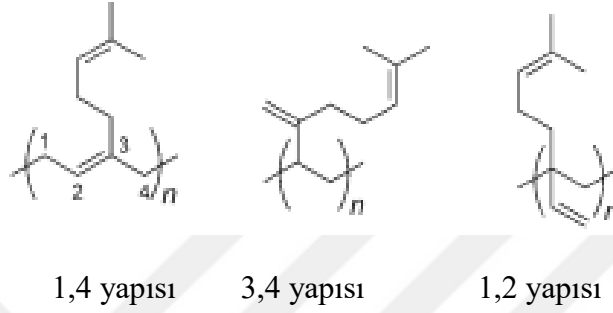
Mirsen'in elde edilmesinin en önemli ve verimi en yüksek yolu ise terebentinin ana bileşeni olan β -pinen'in yüksek bir sıcaklığa ısıtılmasıdır. İlk olarak, 1947 yılında Goldblatt ve Palkin [185] tarafından keşfedilen bu yöntem, terebentin yağından β -pinen'in basit termal izomerizasyonu ile mirsen'in yüksek verimle elde edilmesine olanak sağlar. Şekil 4.4.'te β -pinen'in mirsen'e dönüşümü verilmiştir.



Şekil 4.4. β -pinen'in mirsen'e dönüşümü

β -Mirsen, yenilenebilir bir monomer olarak biyo-türetilmiş polimerlerin sentezlenmesi için önemli bir alternatiftir. Özellikle bu monomerin bölgesel seçicilik gösteren yapısına bağlı olarak β -mirsenin dien grupları, farklı mikro yapılara sahip (Şekil 2.10.) yeni polimerlerin sentezlenmesine olanak tanır. β -Mirsen'in polimerizasyonu sonucu, bütadien ve izopren gibi diğer 1,3-dienlere benzer şekilde kauçuk benzeri polimerler oluşturur. Bununla birlikte, yaygın 1,3-dienlerin aksine, β -mirsene, çapraz bağlanma için uygun olan ek bir çift bağa sahiptir. Bu nedenle, β -

mirsen, çok sayıda polimerizasyon işleminde aranan bir monomerdur. Ayrıca β -mirsen, elastomerik özellikleri ayarlamak için katkı maddesi olarak düşük miktarlarda veya polimirsen olarak ana bileşik olarak kullanılabilir. Konjuge dien yapısına sahip olan β -mirsen serbest radikal [185], katyonik, anyonik ve termal olarak başlatılan [186] polimerizasyon mekanizmaları ile polimerleştirilebilir. Şekil 4.5.'te polimirsen için tekrar eden birimler gösterilmiştir [187].



Şekil 4.5. Polimirsen için tekrar eden birimler

Marvel ve Hwa [188], başlatıcı olarak potasyum sülfat kullanarak emülsiyon polimerizasyonu ile mirsen polimerleştirilmiş, ağırlıklı olarak 1,4 yapıya ve nispeten düşük molekül ağırlığına sahip bir polimirsen sentezlemişlerdir. Trumbo [189] ise mirsen'in stiren, metil metakrilat ve p-florostiren ile kopolimerlerini serbest radikal mekanizması üzerinden emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlemiş ve sentetik kauçuk elde etmiştir. Johansson ve diğ. [190] ise emülsiyon polimerizasyonu ile mirsen'in polimerlerini sentezlemiş ve polimerizasyona reaktivlik oranlarının etkilerini incelemişlerdir.

Bhowmick ve diğ. [191] amonyum persülfatla başlatılan emülsiyon polimerizasyonu ile β -mirsenin üç farklı metakrilatla, stearil, lauril ve bütül metakrilatlarla kopolimerizasyonunu incelemiştir. Çalışmada, metakrilat yapısındaki alkil grubunun uzunluğu arttıkça yani büyüyen yan zincirle reaktivitenin azaldığını belirtmiştir. Son zamanlarda β -mirsen ve izopren/bütadien kopolimerleri ile bunların stirenli terpolimerlerinin sentezlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Koordinasyon polimerizasyonu ile, metal kompleksleri (lantan bazlı) katalizörlerin kullanılması durumunda stereo-düzenli mikro yapılara sahip polimerler ve kopolimerlerin olduğu görülmüştür [192].

β -Mirsen'in farklı polimerizasyon ortamlarında anyonik, katyonik ve koordinasyon, polimerizasyon reaksiyonları ile polimerleştirilmesi birçok bilim insanı tarafından incelenmiştir [193-198]. Ancak, zincir transfer reaksiyonları ile dallanma ve çapraz bağlanma oluşumunun engellenmesi nedeniyle serbest radikal polimerizasyonunun diğerleri kadar başarılı olmadığı ortaya çıkmıştır [199-201].

Mert ve Kekevi [202], 2020 yılında yaptıkları çalışma ile bilindiği kadarıyla literatürde ilk kez bir dimetakrilat komonomeri (EGDMA) kullanarak serbest radikal kopolimerizasyonu yoluyla w/o türündeki HIPE şablonlarının sürekli fazında β -mirsenin çapraz bağlanmasını gerçekleştirmiştir. Bu çalışma ile bir dizi farklı komonomer ile β -mirsenin kopolimerizasyonu denenmiş ve elde edilen HIPE'lerin kararlılıkları karşılaştırıldığında karbon sayısı fazla ayırıcı gruba sahip komonomer kullanımı ve sürekli faz monomer oranına bağlı olarak hiyerarşik yapıya sahip, çapraz bağlı polimer monolitlerinin oluştuğu belirlenmiştir. Ek olarak, β -mirsenin, dar gözenek boyutu dağılımı ve nispeten geliştirilmiş mekanik mukavemete sahip poliHIPE monolitlerinin hazırlanması için yenilenebilir bir monomer olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmalarla araştırmacılar β -mirsen oranı kritik bir sınırı aştığında ortaya çıkan poliHIPE'lerin elastik davranış gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu bilgi ışığında 2021'de Mert ve Kekevi [203], β -mirsen ve 1,3-bütandiol dimetakrilatın (BDDMA) yağ içinde su (w/o) tipi yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE'ler) içinde kopolimerizasyonu ile literatürdeki ilk terpen bazlı poliHIPE sorbentleri hazırlamıştır. Dökülen petrolün geri kazanılmasında kullanılabilen bu terpen bazlı poliHIPE'ler yenilenebilir kaynaklar kullanılarak yeni emici malzemelerin tasarımı için emülsiyon şablonlamanın kullanılabileceğini kanıtlamıştır.

2022 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada ise Kekevi [204], terpen bazlı poliHIPE monolitlerinin post-polimerizasyonunu, literatürde ilk kez ters vulkanizasyon yöntemi kullanarak gerçekleştirerek, yüksek oranda çapraz bağlı kükürt içeriğine sahip polimer ağı elde etmiştir. PoliHIPE'lerin ters vulkanizasyonu, vulkanizasyon işleminin kolaylığı ve kükürt bazlı polimerlerin farklı uygulamaları nedeniyle, kükürtün poliHIPE ağına dahil edilmesini ve kükürt içeren poliHIPE'lerin uygulama alanlarının araştırılmasına olanak sağlamaktadır.

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Mirsen; $\bar{M}_w = 136.23$, Sigma Aldrich. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA); $\bar{M}_w = 198.22$, Sigma Aldrich. Glisidil metakrilat (GMA); $\bar{M}_w = 142.1546$, Sigma Aldrich. Span80; $\bar{M}_w = 428.6$, Merck. Poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) (PEG-PPG-PEG, Pluronic L121); $\bar{M}_w = 4400$, Sigma Aldrich. 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA); $\bar{M}_w = 134.13$, Sigma Aldrich, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı. 2,2- Azobisisobütironitril (AIBN) ise safsızlıklarını giderilmesi amacıyla etanol ile kristallendirilerek saflaştırılma işlemi uygulandıktan sonra kullanıldı. 5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (ATT); $\bar{M}_w = 133.20$, Sigma Aldrich. Poli(vinil alkol) (PVA, Mowiol 1888); $\bar{M}_w = 130.100$, Sigma Aldrich. Potasyum persülfat (KPS, Merck), ve Kalsiyum fosfat (CaPO_4 , Sigma Aldrich) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Kalsiyum klorat heksahidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

5.2. Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM): Partikül ve monolit örneklerinin morfolojik özellikleri FEI Quanta FEG 250 model SEM cihazı kullanılarak kaydedilip, incelendi.

Fourier Transfer Infrared (FTIR): Partikül ve monolit örneklerinin yapılarının aydınlatılmasında Bruker Alpha model FTIR spektrometresi kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA): Partikül örneklerinin ısı kararlılıklarının ölçülmesi Seiko TG/DTA 6300 termal analiz cihazı (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) kullanılarak yapılmıştır. TGA termogramları inert atmosfer altında 30 ile 650 °C arasında 10 °C dak^{-1} ısıtma hızında kaydedildi.

BET Yüzey Alanı (BET Surface Area): Partikül ve monolitlerin BET yüzey alanı Micromeritics Gemini VII Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizörü (Micromeritics Instrument Corporation, Micromeritics Instrument Corporation, ABD) ile ölçülmüştür. Analizden önce, her numune, Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degas Unit (Micromeritics Instrument Corporation, ABD) üzerinde gazı giderilerek analiz için hazırlandı. Gaz giderme 25 °C'de 48 saat sürdürüldü. Her bir numune için üç farklı numune kullanılarak üç ölçüm yapılmıştır. Partiküllerin ve monolitlerin BET yüzey alanları, üç ölçümün aritmetik ortalaması olarak hesaplandı.



5.3. Yöntemler

5.3.1. Monolit sentezi

Monolitler, farklı oranlarda β -Mirsen/GMA/EGDMA içeren yağ içinde su emülsiyonu türünde hazırlanan yüksek iç faz emülsiyonlarının çapraz bağlanması ile elde edildi. Monolitler hazırlanırken kullanılan HIPE'lerin yağ fazının bileşiminde bulunan monomerlerin hacim oranları Tablo 5.1.'de verilmiştir. Monolit sentezinde kullanılan öncü HIPE'ler, x, deney numarasını temsil etmek üzere, HIPE-x olarak adlandırılmıştır. Öncü HIPE'lerin çapraz bağlanması ile elde edilen poliHIPE monolitleri ise PHP-x olarak adlandırılmıştır.

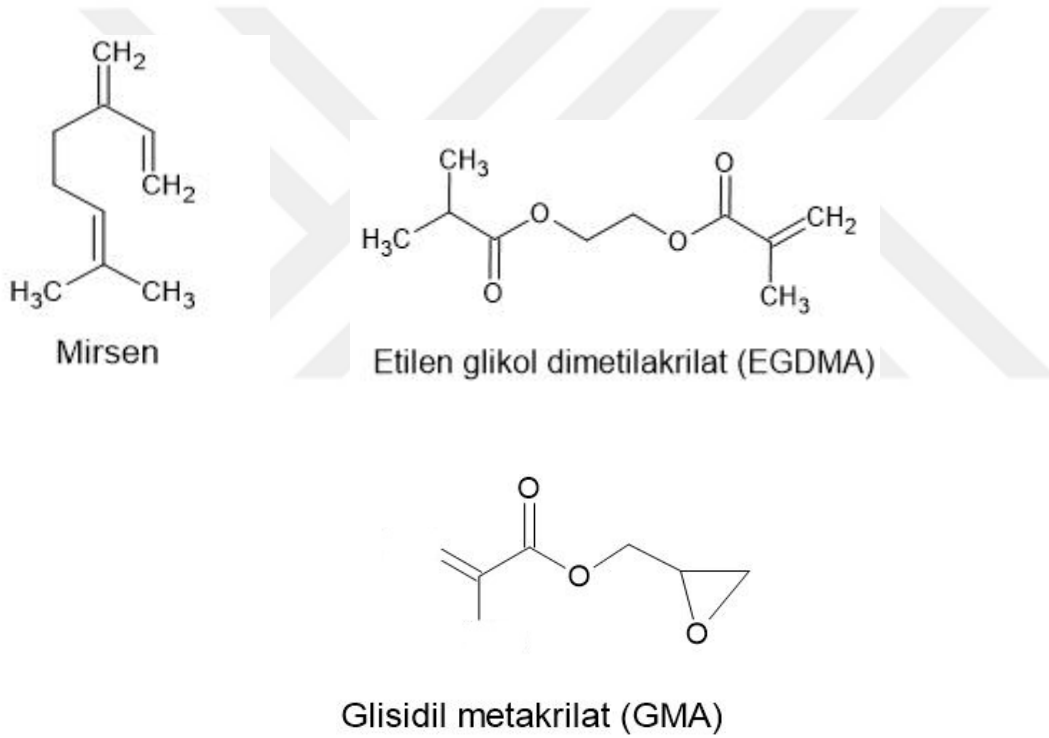
Tablo 5.1. Kullanılan monomerler ve hacimce yüzdeleri

Numune Kodu	Mirsen	GMA	EGDMA
HIPE-1	40	50	10
HIPE-2	40	40	20
HIPE-3	40	20	40
HIPE-4	40	30	30
HIPE-5	50	-	50

Tez çalışmasının ilk aşamasında β -Mirsen'in GMA ve EGDMA ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen HIPE'ler %80 iç faz hacim oranına sahip olacak şekilde hazırlandı. HIPE'lerin bileşiminde bulunan GMA HIPE'lerin sonraki aşamada fonksiyonlandırmasına olanak sağlamak amacıyla kullanılırken; EGDMA ise komonomer ve çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Öncü emülsiyonların kararlılıkları ise hidrofilik Pluronic L 121 ve hidrofobik Span80 emülgatörlerinin bir arada kullanılması ile sağlandı. HIPE sentezinde kullanılacak emülgatör oranı belirlenirken, hidrofilik/hidrofobik monomer oranı esas alındı. HIPE'ler, 40 ml iç fazın 10 ml sürekli faz içinde dağıtılmasıyla hazırlandı. Sürekli faz, belirli miktarlarda β -mirsen, komonomerler GMA, EGDMA ve Pluronic L121 ile Span80

(sürekli faz hacmine göre %30 hacim) ile donatılmış yuvarlak tabanlı 2 boyunlu bir reaktörde karıştırılarak hazırlandı. Daha sonra iç faz (ağırlıkça %1 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içeren deiyonize su), peristaltik bir pompa yardımıyla (pompa hızı: 50 rpm), sürekli karıştırma (400 rpm) altında damlacıklar halinde sürekli faza ilave edildi. Emülsiyon damlacıklarının homojen dağılımını sağlamak için iç fazın eklenmesi tamamlandıktan sonra 15 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Daha sonra, HIPE'ler kapaklı cam kaplara aktarılıp 60°C 'de 24 saat saflaştırma yapıldı.

HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan monomerlerin kimyasal yapısı Şekil 5.1'de gösterildi.



Şekil 5.1. Monolit sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapısı

5.3.2. PoliHIPE partiküllerinin sentezi

Tez çalışmasının ikinci aşaması olan PoliHIPE partiküllerinin sentezi ise, ilk aşamada sentezlenen PoliHIPE'lerin morfolojik özellikleri incelenerek belirlendi. Buna göre, açık hücre yapısı ve gözenek geçitleri ile optimum morfolojiye sahip olan HIPE-4 ve HIPE-5 öncü emülsiyonlarının bileşimlerinden yola çıkılarak çift emülsiyon yöntemi ile PoliHIPE partikülleri UV ışık altında çapraz bağlanarak gerçekleştirildi. HIPE-4 öncü emülsiyonundan yararlanılarak sentezlenen partiküller

UE1 ve UE2; HIPE-5 öncü emülsiyonundan yararlanılarak sentezlenen partiküller ise UE3 ve UE4 olarak adlandırıldı. PoliHIPE partikül sentezinde kullanılan HIPE-4 ve HIPE-5 formülasyonları Tablo 5.2’de verildi.

Farklı oranlarda β -Mirsen/GMA/EGDMA içeren, yağ içinde su emülsiyon türünde hazırlanan öncü HIPE’lerin çift emülsiyon polimerizasyonu ile UV ışık altında çapraz bağlanması sonucu poliHIPE partikülleri elde edildi. Bu amaçla partikül sentezinin ilk aşamasında öncü HIPE-4 ve HIPE-5 emülsiyonları hazırlandı.

PoliHIPE partiküllerinin sentezi için kullanılan HIPE-4 ve HIPE-5 öncü emülsiyonlarının reçeteleri Tablo 5.2’de sunuldu.

Tablo 5.2. HIPE-4 ve HIPE-5 öncü emülsiyonlarının bileşimi

HIPE-4 Bileşimi			
Sürekli faz	(g)	İç faz	(g)
Mirsen	3,176	Deiyonize su	40
GMA	3,126	CaCl ₂ .6H ₂ O	0,4
EGDMA	2,854		
Span80	1,1832		
Pluronic L 121	1,8108		
DMPA	0,00922		
HIPE-5 Bileşimi			
Sürekli faz	(g)	İç faz	(g)
Mirsen	3,97	Deiyonize su	40
EGDMA	5,255	CaCl ₂ .6H ₂ O	0,4
Span80	1,479		

Pluronic L 121	1,509		
DMPA	0,00922		

HIPE'ler, 40 ml iç fazın 10 ml sürekli faz içinde dağıtılmasıyla hazırlandı. Sürekli faz, belirli miktarlarda β -mirsen, komonomerler GMA, EGDMA ve Pluronic L121 ile Span80 (sürekli faz hacmine göre %30 hacim) ile donatılmış yuvarlak tabanlı 2 boyunlu bir reaktörde karıştırılarak hazırlandı. Daha sonra iç faz (ağırlıkça %1 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içeren deiyonize su), peristaltik bir pompa yardımıyla (pompa hızı: 50 rpm), sürekli karıştırma (400 rpm) altında damlacıklar halinde sürekli faza ilave edildi. Emülsiyon damlacıklarının homojen dağılımını sağlamak için iç fazın eklenmesi tamamlandıktan sonra 30 dakika daha karıştırmaya devam edildi.

Çift emülsiyon polimerizasyonunda poliHIPE partiküllerin asılı kalması için 0,1 g PVA ve 0,2 g PVA ile 0,1 gr kalsiyum fosfat'ın (CaPO_4) 100 ml distile su içerisinde çözünmesi ile hazırlanan su fazı Şekil 5.2'de verilen foto düzeneğinde yer alan, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu cam balon içerisine aktarıldı. Öncü HIPE ise, geri soğutucu altında 400 rpm karıştırma hızında mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan süspansiyon ortamına doğrudan ilave edildi. UV ışık, öncü HIPE ikincil süspansiyon ortamına eklenirken aynı anda verildi. Partikül sentezi gün ışığı almayan, 300 Watt gücündeki UV lamba ile donatılmış foto düzeneğinde 2 saat boyunca sürdürüldü. Şekil 5.2'te partikül sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği gösterilmiştir.

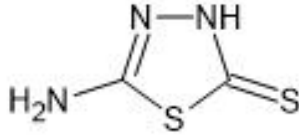


Şekil 5.2. Partikül sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi

Öncü HIPE olarak HIPE-5 formülasyonunun kullanılması ile sentezlenen UE3 ve UE4 partiküllerinde de, sulu süspansiyon koruyucu kolloid olarak 0,1 g PVA ile 0,2 gr PVA ayrı ayrı ve 0,1 g kalsiyum fosfat (Ca_3PO_4) kullanılarak hazırlandı.

5.3.3. PoliHIPE partikül fonksiyonlandırma

GMA oranı yüksek olan UE1 PoliHIPE partikülü fonksiyonlandırma için seçildi. Partikülün fonksiyonlandırması başlatıcı olarak 2,2-Azobisisobütironitril (AIBN) varlığında Şekil 5.3’de kimyasal yapısı verilen 5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiol (ATT) ile gerçekleştirildi. PoliHIPE partikülünün fonksiyonlandırma işlemi için 0,1 g partikül örneği iki boyunlu balon içerisine tartıldı. Gözeneklerin açılması ve fonksiyonlandırmanın daha etkin olabilmesi amacıyla poliHIPEpartikülleri ilk aşamada 10 ml dimetilformamid (DMF) eklenerek 2 saat boyunca şişirildi. Şişen partiküllere 1:1 fonksiyonlandırma sağlamak amacıyla 0,1 g ATT ve 0,001 g AIBN (ağırlıkça % 1 oranında) ilave edilerek partikülün ağırlığına göre belirlenerek ilave edildi ve reaksiyon 150 rpm sabit karıştırma hızında, geri soğutucu altında 24 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonunda, ATT ve AIBN’nin fazlasının uzaklaştırılması amacıyla partiküller aseton ile üç kez, saf su ile iki kez yıkandı. Vakum etüvde 24 saat boyunca kurutuldu.



Şekil 5.3. ATT'nin kimyasal yapısı

5.3.4. Monolit ve partiküllerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi

Monolit ve partiküllerin morfolojik özelliklerini belirlemek için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan FEI Quanta FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanıldı. Yüzeyi altın ile kaplanan monolitlerin ve partiküllerin x2500, x5000 ve x10000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri alındı ve bu görüntülerden yararlanılarak ortalama hücre boyutları hesaplandı. Hücre boyutu hesaplanırken gözenek ve gözenek geçitleri ölçülüp belirlenen değerler 1,15 olan düzeltme faktörü ile çarpıldı. Elde edilen bu değerlerin aritmetik ortalaması ve standart sapması hesaplanarak her bir monolit için hücre boyutu hesaplandı.

5.3.5. Partiküllerin ısı özelliklerinin belirlenmesi

Partiküllerin ısı özellikleri Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile ölçüldü. Ölçümler Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Seiko TG/DTA 6300 termal analiz cihazı (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) ile yapıldı. Monolit ve partiküllerin termal özelliklerinin belirlenmesi için ölçümler 25°C ile 650 °C aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızı ile inert ortamda gerçekleştirildi.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

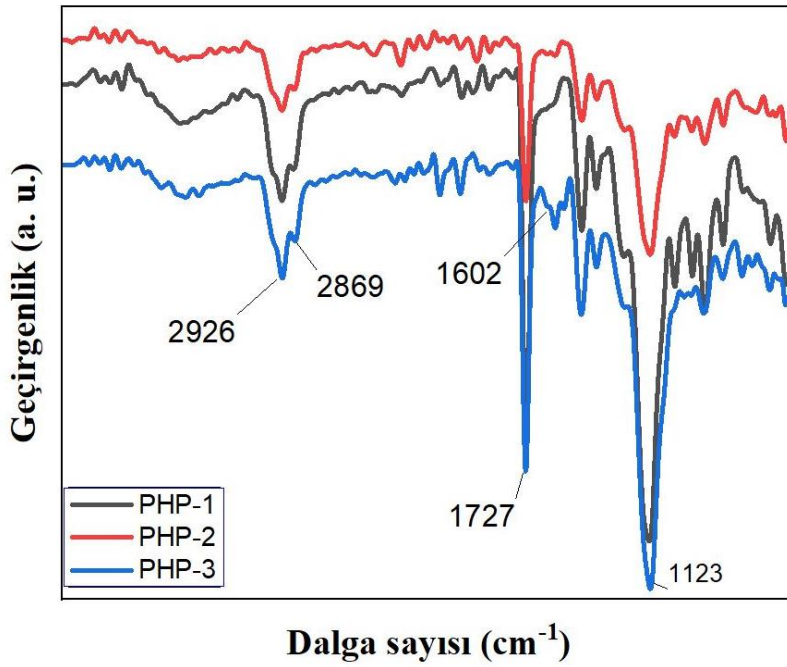
6.1. PoliHIPE Monolitlerin ve Partiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında farklı oranlarda β -Mirsen/GMA/EGDMA içeren HIPE'lerin yağ içinde su emülsiyonu ile uygun başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmesi sağlandı. Kararlı HIPE'lerin çapraz bağlanması gerçekleştirilerek poliHIPE monolitleri elde edildi. Sentezlenen HIPE'lerin ve monolitlerin 25°C'deki kararlılıkları ve morfolojik özellikleri göz önüne alındığında, HIPE-4 ve HIPE-5'in optimum özelliklere sahip formülasyonlar olduğu belirlendi. Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise, HIPE-4 ve HIPE-5 formülasyonlarından yola çıkılarak çift emülsiyonlar hazırlandı ve fotobaşlatıcı olarak DMPA varlığında UV ile kürleştirilen UE1, UE2, UE3 ve UE4 partikülleri sentezlendi. UE1 ve UE2 partikülleri sentezlenirken HIPE-4 formülasyonu; UE3 ve UE4 partikülleri sentezlenirken ise HIPE-5 formülasyonu sürekli faz olarak kullanıldı. Çift emülsiyon sisteminde partikül oluşumuna süspansiyon ortamının etkisini görmek amacıyla UE1 ve UE2 partiküllerinin asılı kalması için sırasıyla 0,2 g PVA ve 0,1 g PVA; UE3 ve UE4 partiküllerinin asılı kalması için ise yine sırasıyla 0,2 g PVA ve 0,1 g PVA kullanıldı. PoliHIPE monolitleri ve partiküllerinin biyo-bazlı monomer oranı ve emülgatör oranına bağlı olarak morfolojik ve ısıl özelliklerinde meydana gelen değişimler ise SEM, BET ve TGA analizleri ile incelendi. Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında ise, partiküllerin işlevselliğini arttırmak amacıyla ATT ile UE1 partikülünün fonksiyonlandırılması gerçekleştirildi. Her üç aşamada da sentezlenen polimerlerin yapısı FTIR ile aydınlatıldı.

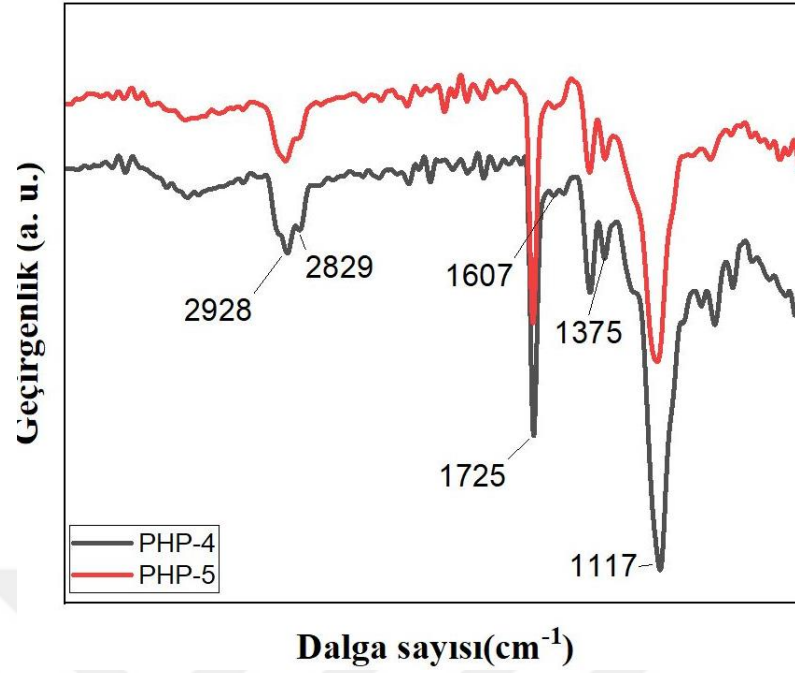
6.1.1. Yapısal özellikler

Değişen oranlarda β -mirsen, GMA ve EGDMA içeren benzer formülasyona sahip beşayrı monolit yapılarının aydınlatılması ve çapraz bağ oluşumunun doğrulanması FTIR analizi ile gerçekleştirildi. Serbest radikal polimerizasyon mekanizması ile yüksek iç fazlı emülsiyon kalıplama yöntemi kullanılarak biyo-türetilmiş bir monomer olan β -mirsen'in GMA ve EGDMA ile kopolimerizasyonunda reaksiyona konu olan bağlar β -mirsen'in yapısında bulunan çifte bağlardır. Bu monomerlerin akrilat ile çapraz bağlanması durumunda FTIR spektrumunda 1600 cm⁻¹ civarında gözlenen C=C çifte bağlarının simetrik ve asimetrik gerilmelerin oldukça azalması

beklenmektedir. Şekil 6.1 (PHP-1, PHP-2 ve PHP-3) ve Şekil 6.2’de (PHP-4 ve PHP-5) verilen FTIR spektrumları incelendiğinde 1600 cm^{-1} ’de görülen C=C bağına ait pikin şiddetinin oldukça azaldığı görülmektedir. Pikin tamamen kaybolmamasının nedeni ise, mirsen’in bölgesel seçici yapısı nedeniyle farklı mikroyapılarının oluşması ve yapısında bulunan üç çifte bağın tamamen polimerleştirilememesidir. FTIR spektrumunda gözlenen belirgin pikler ise, 2926 ve 2869 cm^{-1} -C-H gerilmeleri, 1727 cm^{-1} ’de gözlenen keskin, şiddetli pik EGDMA’nın -C=O gerilmeleri; 1375 cm^{-1} ’de görülen orta şiddetli, keskin pik ise -CH₃ gerilmeleri; 1117 cm^{-1} ’de görülen geniş, şiddetli pik ise GMA ve EGDMA’nın yapısında bulunan C-O-C gerilmeleri nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Tablo 3.1’de verilen PoliHIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan monomer ve çapraz bağlayıcı oranları göz önüne alındığında artan EGDMA oranlarında 1727 cm^{-1} ’de gözlenen pikin şiddetinin arttığı; değişen GMA oranlarında ise 1117 cm^{-1} ’de görülen geniş pikin şiddetinin değiştiği görülmüştür.

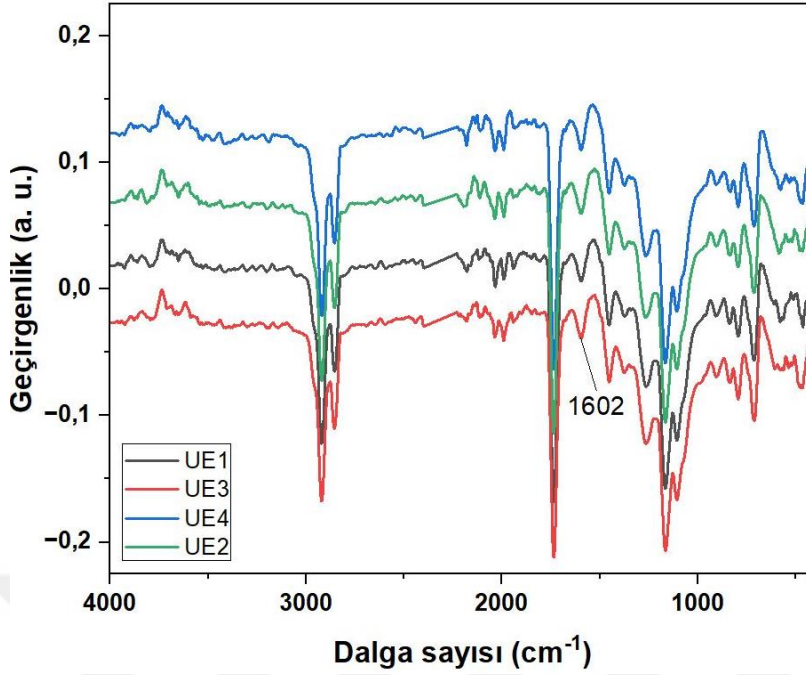


Şekil 6.1. PHP-1, PHP-2 ve PHP-3 nolu monolitlerin FTIR grafiği



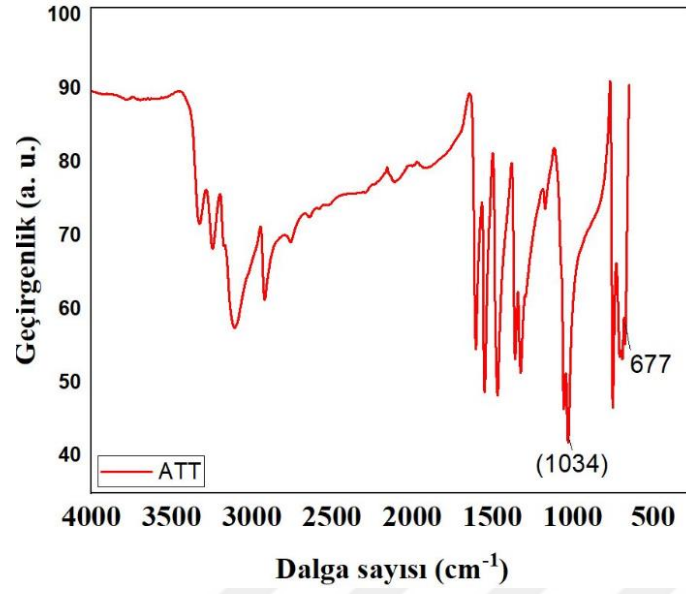
Şekil 6.2. PHP-4 ve PHP-5 nolu monolitlerin FTIR grafiği

Öncü HIPE-4 ve HIPE-5 formülasyonları kullanılarak çift emülsiyon yöntemi ile partiküllerin sentezlenmesinde meydana gelen reaksiyon FTIR analizi ile doğrulandı. HIPE-4 formülasyonu kullanılarak sentezlenen UE1, UE2; HIPE-5 formülasyonu kullanılarak sentezlenen UE3, UE4 partiküllerinin FTIR spektrumları Şekil 6.3’de verilmiştir. HIPE’lerin spektrumlarında bulunan piklerin poliHIPE partiküllerinin spektrumlarında da gözlendiği saptanmıştır. Ancak çift emülsiyon sisteminde polimerizasyon veriminin değişimine bağlı olarak pik şiddetinin değiştiği gözlemlendi. Özellikle 1602 cm^{-1} ’de gözlenen ve C=C bağlarının gerilmelerinden kaynaklanan pikin şiddetinin poliHIPE partiküllerine ait spektrumlarda daha çok azaldığı sonucuna varılmıştır. Özellikle HIPE-5 formülasyonunun kullanıldığı ve koruyucu kolloid miktarının yüksek olduğu UE3 partiküllerinde pik şiddetinin daha fazla azaldığı görüldü.

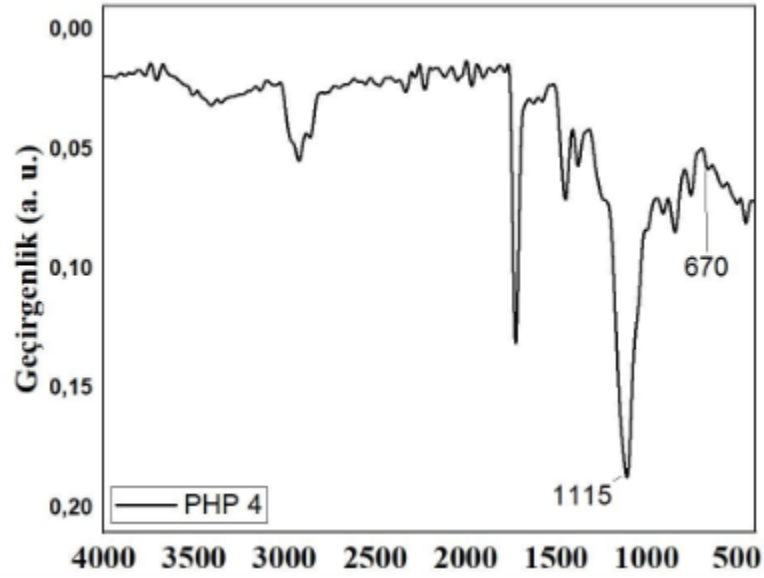


Şekil 6.3. PoliHIPE partiküllerin FTIR grafiği

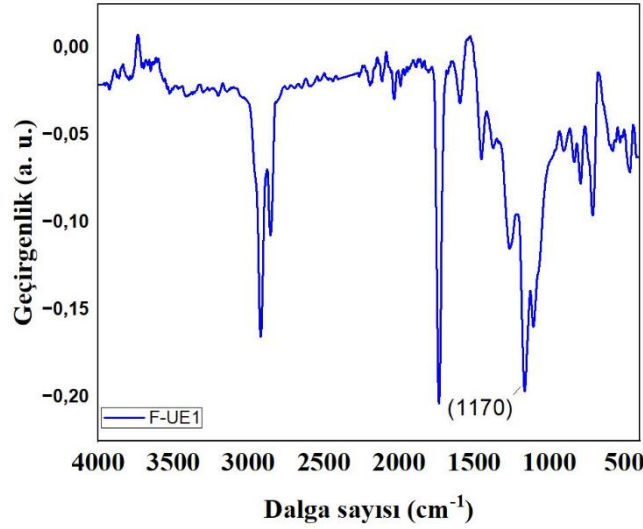
Tez çalışmasının bu aşamasında ise partiküllerin fonksiyonlandırılması için formülasyonunda GMA oranı yüksek olan UE1 partikülü kullanıldı. Fonksiyonlandırma yapılırken GMA yapısında bulunan epoksi birimleri üzerinden UV ışık varlığında ATT'nin S-H fonksiyonel gruplarının bağlanması amaçlandı. DMF ile şişirilerek, başlatıcı olarak AIBN varlığında ATT ile fonksiyonlandırılan UE1 partikülü, F-UE1 olarak isimlendirildi. UE1 partikülünün ATT ile fonksiyonlandırılmasının doğrulanması amacıyla ATT, PHP-4 ve F-UE1'in FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6.4., 6.5. ve 6.6.'da verildi. Buna göre, fonksiyonlandırmanın epoksi halkası ve -SH grupları arasındaki reaksiyon sonucu gerçekleşeceği göz önüne alındığında FTIR spektrumunda 1170 cm^{-1} 'de gözlenen ve C-O-C gerilmeleri sonucu oluşan pikin şiddetinin değişmesi ayrıca C-S bağının gerilmeleri sonucu oluşan ve 677 cm^{-1} de görülen pikte değişim gözlenmesi beklenmektedir. Şekil 6.4., 6.5. ve 6.6.'da görülen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında ATT'nin FTIR spektrumunda 1034 cm^{-1} 'de görülen, PHP-4 monolitinde ise 1115 cm^{-1} 'de görülen ve C-O gerilmeleri sonucu oluşan piklerin fonksiyonlandırma sonrası şiddetinin arttığı ve genişlediği (1170 cm^{-1}) görüldü. Ayrıca, fonksiyonlandırma sonrası C-S bağlarının oluşumuna bağlı olarak F-UE1 monolitinin spektrumunda 677 cm^{-1} 'de orta şiddette, keskin pik olduğu gözlemlendi.



Şekil 6.4. ATT FTIR grafiği



Şekil 6.5. PHP-4 monolitinin FTIR grafiği



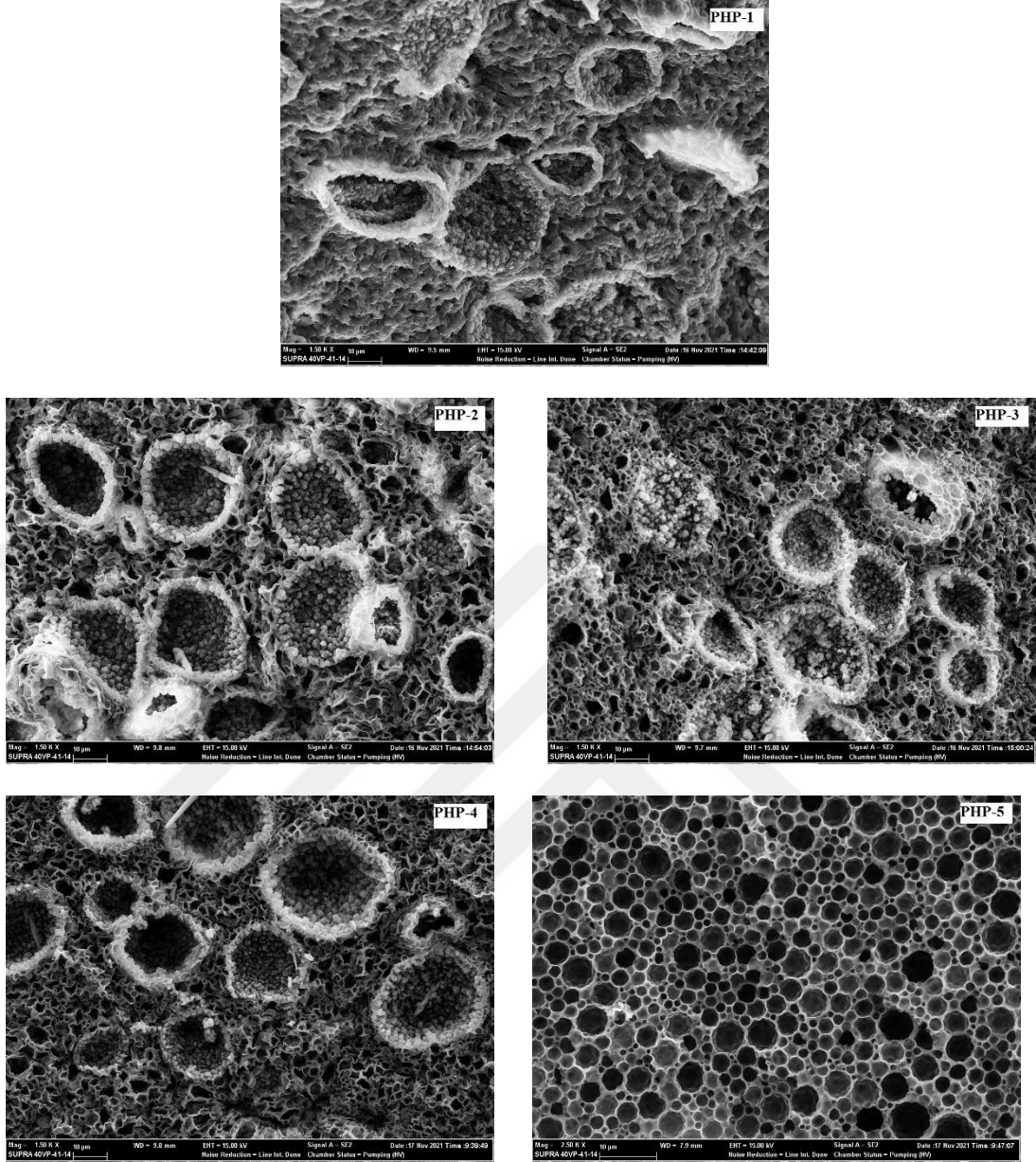
Şekil 6.6. F-UE1 partikülünün FTIR grafiği

6.1.2. Morfolojik özellikler

PoliHIPE monolitleri ve poliHIPE partiküllerinin morfolojik özellikleri farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri ve BET yüzey alanları göz önüne alınarak incelenmiştir. Monolitlerin Şekil 6.7.'de verilen büyütme oranı 1.50 K x olan SEM görüntüleri incelendiğinde, PHP-1, PHP-2, PHP-3 ve PHP-4 monolitlerinde mirsen oranı sabit tutularak GMA ve EGDMA oranı değiştirildiğinde, EGDMA oranı arttıkça açık gözenek yapısına doğru gidildiği görülmektedir. PHP-5 monolitinde ise sadece Mirsen ve EGDMA monomerlerinin kopolimerleşmesi nedeniyle düzgün morfolojiye sahip gözenek oluşumu gözlenmiştir.

Bir poliHIPE'nin boşluklarının, polimerizasyon sırasında emülsiyon damlacıklarının etrafında sürekli polimer film oluşumu sonucu oluştuğu ve birbirine bağlı gözeneklerin, monomer birimlerinin polimer zincirlerine dönüşmesine eşlik eden hacim büzülmesi sonucu oluştuğu bilinmektedir. Gözenek topolojisinin çökmesinin β -mirsenin serbest radikal polimerizasyon kinetiğinin bir sonucu olduğu düşünülebilir [205].

Farklı oranlarda β -mirsene, GMA ve EGDMA içeren monolitlerin Şekil 6.7. verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, açık gözenek yapısına sahip PHP-4 ve PHP-5 monolitlerinde kullanılan formülasyonların çift emülsiyon tekniği ile partikül hazırlanmasında kullanılmak için uygun olacağı sonucuna varıldı.



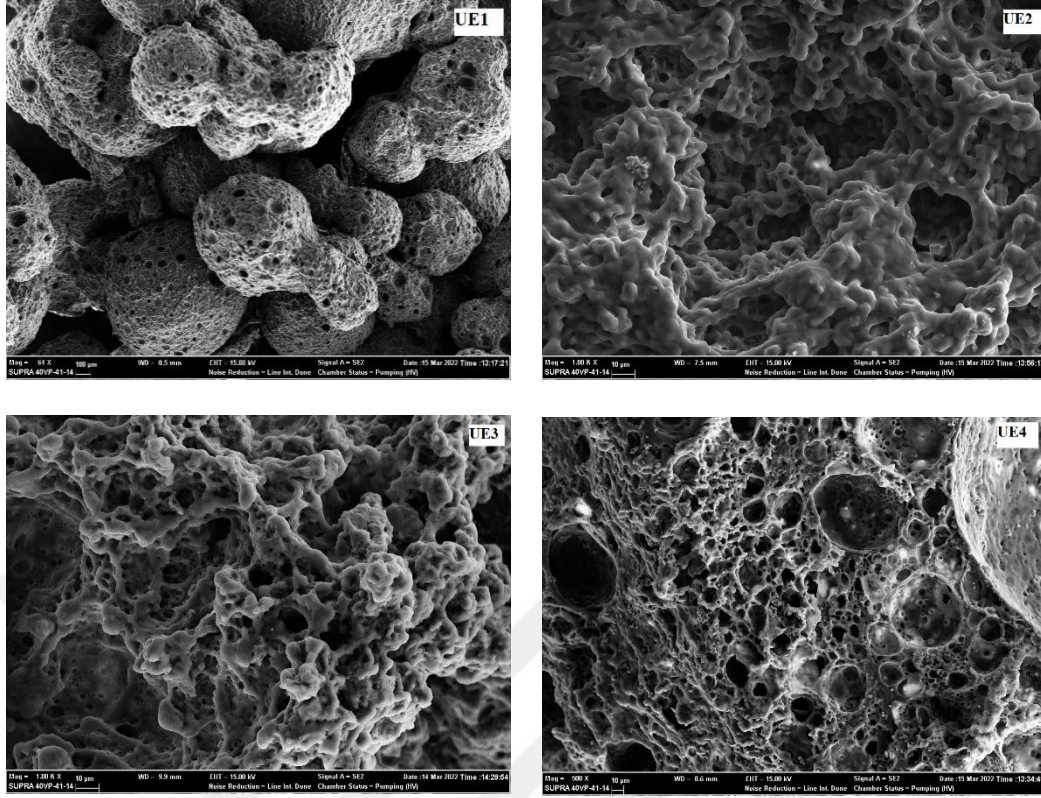
Şekil 6.7. PHP-1, PHP-2, PHP-3, PHP-4 ve PHP-5 monolitlerinin SEM görüntüleri

Farklı oranlarda β -Mirsen/GMA/EGDMA içeren monolitlerin Tablo 6.1’de verilen BET spesifik yüzey alanı ve yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Monolitlerin BET spesifik yüzey alanları ve yoğunlukları değerlendirildiğinde en yüksek BET yüzey alanı değeri ve en düşük yoğunluğun en iyi gözenek morfolojisine sahip sadece mirsen ve EGDMA monomerinin kopolimerleştirilmesi yoluyla sentezlenen PHP-5 monolitinde olduğu sonucuna varıldı.

Örnek kodu	BET spesifik yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	Yoğunluk (g ml ⁻¹)
PHP-1	0,1208	0,97
PHP-2	0,1581	0,98
PHP-3	0,2175	0,97
PHP-4	0,1403	0,94
PHP-5	18,0182	0,25

Tablo 6.1. Monolitlerin BET ve yoğunlukları

PHP-4 ve PHP-5 monolitleri kullanılarak çift emülsiyon yöntemi ile hazırlanan poliHIPE partiküllerin Şekil 6.8.'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, partiküllerin makro gözenek oluşumuna sahip olduğu ancak gözenek boyutu dağılımının homojen olmadığı görülmektedir. Ayrıca, emülsiyon kararlılığına bağlı olarak, poliHIPE partiküllerin yüzey morfolojisi değişiklik göstermektedir. Özellikle HIPE-4 formülasyonu kullanılarak hazırlanan UE-1 ve UE-2 partiküllerinde, HIPE-5 formülasyonu kullanılarak hazırlanan UE-3 ve UE-4 partiküllerine göre makrogözenek oluşumunun daha belirgin olduğu gözlenmektedir. UE-3 ve UE-4 partiküllerinde β -mirsen monomerlerinin kendi arasında polimerizasyonu ile polimirsen oluşumunun baskın olması nedeniyle elastomerik yapının baskın hale gelmesi kaviterin çökmesi ile sonuçlanmaktadır [189,206]



Şekil 6.8. Partiküllerin SEM görüntüleri

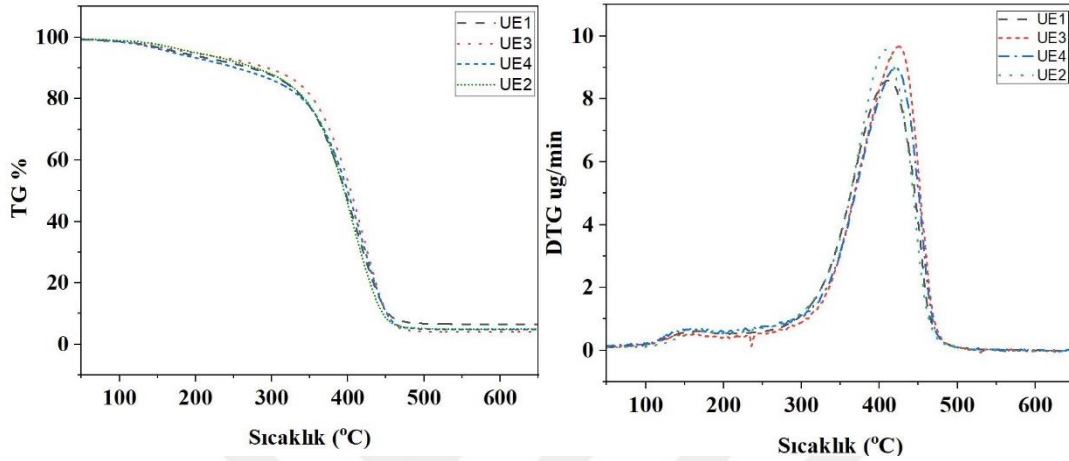
Tablo 6.2’de sunulan poliHIPE partiküllerin BET yüzey alanları incelendiğinde, BET sonuçlarının da SEM görüntülerini destekler nitelikte olduğu, UE4 partikülünün en yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu görüldü.

Tablo 6.2. Partiküllerin BET spesifik yüzey alanları

Örnek kodu	BET spesifik yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
UE1	0,5879
UE2	0,5683
UE3	0,8125
UE4	2,9453

6.1.3. Isıl özellikler

UE1, UE2, UE3 ve UE4 partiküllerinin ısı özellikleri ve bozunma davranışları TGA analizi ile incelendi. UE1, UE2, UE3 ve UE4 partiküllerinin TGA analizleri sonucu elde edilen TG ve DTG termogramları ise Şekil 6.9.'da sunuldu.



Şekil 6.9. Çift emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen poliHIPE partiküllerin TG ve DTG termogramları

TGA termogramı malzemenin sıcaklıkla yapısında meydana gelen değişimi gösterir. Genellikle TGA termogramları üç ana bölgede değerlendirilir. 0-100°C arasında gerçekleşen kütle kayıpları malzemenin yapısında var olan su, çözücü gibi uçucu bileşenlerden kaynaklanır. Şekil 6. 9'da verilen poliHIPE partiküllerinin TG ve DTG termogramları incelendiğinde 0-100°C arasında herhangi bir kaybın söz konusu olmadığı görülmektedir. 100°C – 200°C arasında ise tüm poliHIPE partiküllerinde kütle kaybının söz konusu olduğu gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında görülen kütle kaybı polimer yapısında polimirsen varlığına işaret etmektedir [98]. PoliHIPE partiküllerinin yapısında bulunan polimirsen'in türüne ve miktarına göre bozunma sıcaklığı ve pik yüksekliği değişim göstermektedir. 200°C- 300°C arasında özellikle UE3 ve UE2 partiküllerinin TG ve DTG termogramlarında gözlenen kütle kaybı ise EGDMA monomerlerinin kendi aralarında polimerleşmesi ve PEGDMA oluşumuna bağlıdır [116]. 410°C'de görülen temel pik ise β -mirsen'in GMA ve EGDMA ile kopolimerleşmesinin bir sonucudur.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan tez çalışmasında UV ışık altında çift emülsiyon yöntemi kullanılarak bio-bazlı poliHIPE partiküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Kararlı partiküllerin işlevsel hale getirilmesi için ise ATT ile fonksiyonlandırılması yapılmıştır. Bu amaçla, doğada kendiliğinden bulunan, biyo-esaslı bir monomer olan β -mirslen kullanılmıştır. Monomerlerin çapraz bağlanması, GMA ve EGDMA monomerleri ile yüksek iç fazlı emülsiyon şablonlama yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Mirslen oranı sabit tutularak, GMA ve EGDMA oranlarının değiştirilerek sentezlenen monolitlerin morfolojileri değerlendirildiğinde β -mirslen/GMA/EGDMA ve β -Mirslen/EGDMA içeren PHP-4 ve PHP-5 formülasyonlarının (düzeltmesi lazım hangileriydi sen yazarsın) yüksek oranda çapraz bağlı, makrogözenekli yapıya sahip olduğu görüldü. HIPE-4 formülasyonundan yola çıkılarak çift emülsiyon yöntemi ile UE-1 ve UE-2 partikülleri; HIPE-5 formülasyonundan yola çıkılarak ise UE-3 ve UE-4 partikülü sentezlendi. Partiküllerin içerisinde GMA oranı yüksek olan UE-1 partikülünün olduğu belirlenerek, partikülün işlevselliğinin artırılması amacıyla ATT ile fonksiyonlandırılması yapıldı. Yapılan sentez ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda;

- ✓ β -Mirslen/GMA/EGDMA esaslı HIPE'lerin makro gözenek morfolojisinin kullanılan akrilat komonomeri oranına bağlı olarak değişim gösterdiği belirlendi. Ayrıca, morfolojik analizler, poliHIPE monolit ve partiküllerinin nihai özelliklerinin, monomer bileşimi değiştirilerek uyarlanabileceğini gösterdi. Özellikle akrilat monomerinin oranı arttıkça açık gözenekliliğe doğru gidildiği görüldü.
- ✓ Sentezlenen β -Mirslen/GMA/EGDMA monolitlerinin uygulama alanlarının genişletilebilmesi amacıyla iç faz oranı, emülgatör türü ve miktarı, polimerizasyon hızı gibi deneysel parametrelerin de kapsamlı bir şekilde araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- ✓ Gelecekteki çalışmalarda çift emülsiyon tekniği ile hazırlanan sistemlerin stabilizasyonunun artırılmasına ve küresel, gözenekli partiküllerin hazırlanmasına yoğunlaşılacaktır. Ayrıca, ATT ile başarılı şekilde fonksiyonlandırılan poliHIPE partiküllerinin ağır metal giderimindeki etkinliği üzerine çalışmalar yapılacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] N. R. Cameron, "High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers," *Polymer*, vol. 46, pp. 1439–1449, 2005.
- [2] D. Barby, Z. Haq, "Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation," European patent, 60138, 1982.
- [3] R. J. Wakeman, Z. G. Bhungara, and G. Akay, "Ion exchange modules formed from polyHIPE foam Precursors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, pp. 133-141, 1998.
- [4] M. Oschatz, L. Borchardt, I. Senkovska, N. Klein, M. Leistner, and S. Kaskel, "Carbon dioxide activated carbide-derived carbon monoliths as high performance adsorbents," *Carbon*, vol. 56, pp. 139-145, 2013.
- [5] G. Ruan, Z. Wu, Y. Huang, M. Wei, R. Su, and F. Du, "An easily regenerable enzyme reactor prepared from polymerized high internal phase emulsions," *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 473, pp. 54-60, 2016.
- [6] E. M. Christenson, W. Soofi, J. L. Holm, N. R. Cameron and A. G. Mikos, "Biodegradable Fumarate-Based PolyHIPEs as Tissue Engineering Scaffolds," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 12, pp. 3806–3814, 2007.
- [7] A. Barbetta, M. Dentini, E. M. Zannoni, & M. E. De Stefano, "Tailoring the porosity and morphology of gelatin-methacrylate polyHIPE scaffolds for tissue engineering applications," *Langmuir*, vol. 21, no. 26, pp. 12333–12341, 2005.
- [8] K. J. Lissant, "The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions," *Journal of colloid and interface science*, vol. 22, no. 5, pp. 462-468, 1966.
- [9] W. Ostwald, "Beiträge zur kenntnis der emulsionen," *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, vol.6, pp. 103-109, 1910.
- [10] R. Pal, "Yield stress and viscoelastic properties of high internal phase ratio emulsions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 277, pp. 583-588, 1999.
- [11] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, "High internal phase emulsions (HIPEs)—Structure, properties and use in polymer preparation," *Biopolymers liquid crystalline polymers phase emulsion*, pp. 163-214, 2005.

- [12] M. S. Silverstein, N. R. Cameron, "PolyHIPEs—porous polymers from high internal phase emulsions," *Encyclopedia of polymer science and technology*, 2002.
- [13] J. M. Williams, "High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality," *Langmuir*, vol. 7, pp. 1370-1377, 1991.
- [14] H. H. Mert, E. H. Mert "Emulsion templated hierarchical macroporous polymers", *Advanced Functional Porous Materials*, Arya Uthaman, Sabu Thomas, Tianduo Li, Hanna Maria Eds. Springer, E book, 2021, pp. 43-86.
- [15] M. S. Silverstein, "PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 1, pp.199-234, 2014.
- [16] R. F. Teixeira, S. A. Bon, "Physical methods for the preparation of hybrid nanocomposite polymer latex particles," *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini) emulsion Polymerization*, pp. 19-52, 2010.
- [17] A. P. Esser-Kahn, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, "Triggered release from polymer capsules," *Macromolecules*, vol. 44, no.14, pp. 5539-5553, 2011.
- [18] X. Shen, L. Ye, "Interfacial molecular imprinting in nanoparticle-stabilized emulsions," *Macromolecules*, vol. 44, no. 14, pp. 5631-5637, 2011.
- [19] Y. Chevalier, M. A. Bolzinger, "Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 439, pp. 23-34, 2013.
- [20] S. U. Pickering," Cxcvi". *Journal Chemical Society, Transactions*, vol.91, 2001-2021(1907).
- [21] W. Ramsden, "Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'(observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account," *Proceedings of the royal Society of London*, vol. 72, no. 477-486, pp. 156-164, 1904.
- [22] V. Ikem, A. Menner, A. Bismarck, "High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles," 2008.
- [23] X. Song, Y. Zhao, H. Wang, Q. Du, "Fabrication of polymer microspheres using titania as a photocatalyst and Pickering stabilizer," *Langmuir*, vol. 25, no. 8, pp. 4443-4449, 2009.

- [24] S. Cauvin, P. J. Colver, S. A. Bon, "Pickering stabilized miniemulsion polymerization: preparation of clay armored latexes," *Macromolecules*, vol. 19, no. 38, pp. 7887-7889, 2005.
- [25] P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, K. P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, "On the thermodynamics of particle-stabilized emulsions: curvature effects and catastrophic phase inversion," *Langmuir*, vol. 21, no. 1, pp. 50-63, 2005.
- [26] A. Menner, V. Ikem, M. Salgueiro, M. S. Shaffer, A. Bismarck, "High internal phase emulsion templates solely stabilised by functionalised titania Nanoparticles," *Chemical Communications*, vol. 41, pp. 4274-4276, 2007.
- [27] A. Menner, R. Verdejo, M. Shaffer, A. Bismarck, "Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as templates for porous nanocomposite materials: poly-pickering-foams," *Langmuir*, vol. 23, no. 5, pp. 2398-2403, 2007.
- [28] H. H. Mert, S. Şen, "Synthesis and characterization of polyHIPE composites containing halloysite nanotubes," *e-Polymers*, vol. 16, no. 6, pp. 419-428, 2016.
- [29] H. H. Mert, E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, S. Şen, "Adsorptive polyHIPE composites based on biosorbent immobilized nanoclay: Effects of immobilization techniques," *Polymer Engineering & Science*, vol. 58, no. 8, pp. 1229-1240, 2018.
- [30] A. Vilchez, C. Rodriguez-Abreu, A. Menner, A. Bismarck, J. Esquena, "Antagonistic effects between magnetite nanoparticles and a hydrophobic surfactant in highly concentrated Pickering emulsions," *Langmuir*, vol. 30, no. 18, pp. 5064-5074, 2014.
- [31] S. Kovačič, N. B. Matsko, G. Ferk, C. Slugovc, "Nanocomposite foams from iron oxide stabilized dicyclopentadiene high internal phase emulsions: Preparation and Bromination," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 61, no. 1, 2014.
- [32] U. Azhar, C. Huyan, X. Wan, C. Zong, A. Xu, J. Liu, B. Geng, "Porous multifunctional fluoropolymer composite foams prepared via humic acid modified Fe₃O₄ nanoparticles stabilized Pickering high internal phase emulsion using cationic fluorosurfactant as co-stabilizer," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 4, pp. 559-572, 2019.

- [33] R. T. Woodward, D. W. Fam, D. B. Anthony, J. Hong, T. O. McDonald, C. Petit, A. Bismarck, "Hierarchically porous carbon foams from pickering high internal phase emulsions," *Carbon*, vol. 101, pp. 253-260, 2016.
- [34] E. Yüce, E. H. Mert, P. Krajnc, F. N. Parin, N. San, D. Kaya, H. Yıldırım, Photocatalytic activity of titania/polydicyclopentadiene polyHIPE composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 302, no. 10, 2017.
- [35] W. Yi, H. Wu, H. Wang, Q. Du, "Interconnectivity of macroporous hydrogels prepared via graphene oxide-stabilized pickering high internal phase emulsions," *Langmuir*, vol. 32, no. 4, pp. 982-990, 2016.
- [36] A. G. Mikos, J. S. Temenoff, "Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue Engineering", *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 3, no. 2, pp. 431-440, 2000.
- [37] P. Plikk, S. Målberg, A. C. Albertsson, "Design of resorbable porous tubular copolyester scaffolds for use in nerve regeneration", *Biomacromolecules*, pp. 10: 1259-1264, 2009.
- [38] E. Sachlos, J. T. Czernuszka, "Making tissue engineering scaffolds work. Review on the application of solid free from fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds," *European cells and materials*, pp. 29-40, 2003.
- [39] B. Krause, K. Diekmann, N. F. A. van der Vegt, M. Wessling, "Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming", *Macromolecules*, vol. 35, pp. 1738-1745, 2002.
- [40] B. Krause, G. H. Koops, N. F. A. van der Vegt, M. Wessling, M. Wubbenhorst, J. van Turnhout, "Ultralow-k dielectrics made by supercritical foaming of thin polymer films", *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 1041-1046, 2002.
- [41] B. Krause, H. J. P. Sijbesma, P. Munuklu, N. F. A. van der Vegt, M. Wessling, "Bicontinuous nanoporous polymers by carbon dioxide foaming", *Macromolecules*, pp. 8792-8801, 2001.
- [42] F. J. O'Brien, "Biomaterials and scaffolds for tissue Engineering," *Materials Today*, pp. 88-95, 2011.
- [43] P. X. Ma, "Scaffolds for tissue fabrication," *Materials Today*, vol. 7 pp. 30-40, 2004.

- [44] M. E. Gomes, J. S. Godinho, D. Tchalamov, R. L. Reis, A. M. Cunha, "Alternative tissue engineering scaffolds based on starch: processing methodologies, morphology, degradation and mechanical properties," *Materials Science & Engineering*, pp. 19-26, 2002.
- [45] P. B. Malafaya, M. E. Gomes, A. J. Salgado, R. L. Reis, "Polymer based scaffolds and carriers for bioactive agents from different natural origin materials," *Advances In Experimental Medicine And Biology*, pp. 201, 2002.
- [46] M. E. Gomes, P. B. Malafaya, R. L. Reis, "Methodologies for processing biodegradable and natural origin scaffolds for bone and cartilage tissue engineering applications," *Biopolymer methods in tissue Engineering*, A. P. Hollander, P. V. Hatton, Eds. The Humana Press Inc., Totowa, 2003 pp. 220- 222.
- [47] M. E. Gomes, "Tissue Engineering strategy based on starch scaffolds and bone marrow cells cultured in a flow perfusion bioreactor" *Yüksek Lisans Tezi*, Universidade do Minho, 223, 2004.
- [48] C. Liu, Z. Xia, J. T. Czernuszka, "Design and development of three dimensional scaffolds for tissue engineering," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 85, pp.1051–1064, 2007.
- [49] R.C. Thomson, A. K. Shung, M. J. Yaszemski, A. G. Mikos, "Polymer scaffold processing", *Principles of Tissue Engineering*, 2nd edition, R.P. Lanza, R. Langer, J. Vacanti Eds., Academic Press, California, 2000, pp. 251- 262.
- [50] N. R. Cameron, P. Krajnc, M. S. Silverstein, "Colloidal Templating", In: *Porous Polymers* M. S. Silverstein, N. R. Cameron, A. Marc, Eds. Hillmyer, Wiley, Hoboken, 2011, pp. 119–172.
- [51] T. Zhang, R. A. Sanguramath, S. Israel, M. S. Silverstein, "Emulsion templating: porous polymers and beyond," *Macromolecules*, vol. 52, no. 15, pp. 5445-5479, 2019.
- [52] H. H. Mert, M. S. Mert, E. H. Mert, "A statistical approach for tailoring the morphological and mechanical properties of polystyrene PolyHIPEs: looking through experimental design," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 11, 115306, 2019.
- [53] M. S. Silverstein, "Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective," *Polymer*, vol. 55, no. 1, pp. 304-320, 2014.

- [54] K. Rohm, I. Manas-Zloczower, D. Feke, "Poly (HIPE) morphology, crosslink density, and mechanical properties influenced by surfactant concentration and composition," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 583, 123913, 2019.
- [55] E. H. Mert, H. H. Mert, "Preparation of polyHIPE nanocomposites: Revealing the influence of experimental parameters with the help of experimental design approach," *Polymer Composites*, vol. 42, no. 2, pp. 724-738, 2021.
- [56] I. Pulko, P. Krajnc, "High internal phase emulsion templating—a path to hierarchically porous functional polymers," *Macromolecular rapid communications*, vol. 33, no. 20, pp. 1731-1746, 2012.
- [57] J. M. Williams, D. A. Wroblewski, "Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene," *Langmuir*, vol. 4, no. 3, pp. 656-662, 1998.
- [58] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. Albiston, D. P. Gregory, D. P. "Study of the formation of the open-cellular morphology of poly (styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM," *Colloid and Polymer Science*, vol. 274, pp. 592-595, 1996
- [59] J. M. Williams, A. J. Gray, M. H. Wilkerson, "Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions," *Langmuir*, vol. 6, no. 2, pp.437-444, 1990.
- [60] A. S. Kabalnov, E. D. Shchukin, "Ostwald ripening theory: applications to fluorocarbon emulsion stability," *Advances in colloid and interface science*, vol.38, pp. 69-97, 1992.
- [61] P. Taylor, "Ostwald ripening in emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 99, no. 2-3, pp.175-185, 1995.
- [62] M. G. Freire, A. M. Dias, M. A. Coelho, J. A. Coutinho, I. M. Marrucho, "Aging mechanisms of perfluorocarbon emulsions using image analysis," *Journal of colloid and interface science*, vol. 286, no. 1, pp. 224-232, 2005.
- [63] R. J. Carnachan, M. Bokhari, S. A. Przyborski, N. R. Cameron, "Tailoring the morphology of emulsion-templated porous polymers," *Soft Matter*, vol. 2, no. 7, 608-616, 2006.

- [64] P. Hainey, I. M. Huxham, B. Rowatt, D. C. Sherrington, L. Tetley, "Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene polyhipe polymers," *Macromolecules*, vol. 24, no. 1, pp. 117-121, 1991.
- [65] A. Menner, A. Bismarck, "New evidence for the mechanism of the pore formation in polymerising high internal phase emulsions or why polyHIPEs have an interconnected pore network structure," *Macromolecular symposia*, vol. 242, no. 1, pp. 19-24, 2006.
- [66] J. L. Robinson, R. S. Moglia, M. C. Stuebben, M. A. McEnery, E. Cosgriff-Hernandez, "Achieving interconnected pore architecture in injectable PolyHIPEs for bone tissue Engineering," *Tissue Engineering Part A*, vol. 20, no. 5-6, pp. 1103-1112, 2014.
- [67] A. Quell, B. Bergolis, W. Drenckhan, C. Stubenrauch, "How the locus of initiation influences the morphology and the pore connectivity of a monodisperse polymer foam," *Macromolecules*, vol. 49, pp. 5059–5067, 2016.
- [68] A. Koler, I. Pulko, P. Krajnc, "Post polymerisation hypercrosslinking with emulsion templating for hierarchical and multi-level porous polymers," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 67, no. 2, pp. 349-361, 2020.
- [69] D. C. Sherrington, P. Hodge, *Syntheses and separations using functional polymers*, Wiley, 1988.
- [70] A. Barbetta, N. R. Cameron, "Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant," *Macromolecules*, vol. 37, no. 9, pp. 3188-3201, 2004.
- [71] V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, "Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene—the first representative of a new class of polymer networks," *Reactive Polymers*, vol. 13, no. 1-2, pp. 27-42, 1990.
- [72] I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N. R. Cameron, N. R. "Ultra-high surface area functional porous polymers by emulsion templating and hypercrosslinking: efficient nucleophilic catalyst supports," *Chemistry—A European Journal*, vol. 16, no. 8, pp. 2350-2354, 2010.
- [73] M. G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, N. Klein, M. Koch, J. Pahnke, S. Kaskel, "High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system," *Soft Matter*, vol. 5, no. 5, pp. 1055-1059, 2009.

- [74] E. Yüce, P. Krajnc, H. H. Mert, E. H. Mert, "Influence of nanoparticles and antioxidants on mechanical properties of titania/polydicyclopentadiene polyHIPEs: A statistical approach," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, no. 7, 46913, 2019.
- [75] A. Y. Sergienko, H. Tai, M. Narkis, M. S. Silverstein, "Polymerized high internal-phase emulsions: properties and interaction with water," *Journal of applied polymer science*, vol. 84, no. 11, pp. 2018-2027, 2002.
- [76] S. Kovačič, P. Krajnc, "Macroporous monolithic poly (4-vinylbenzyl chloride) columns for organic synthesis facilitation by in situ polymerization of high internal phase emulsions," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 47, no. 23, pp. 6726-6734, 2009.
- [77] A. Barbetta, M. Dentini, L. Leandri, G. Ferraris, A. Coletta, M. Bernabei, "Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate-divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 69, no. 9, pp. 724-736, 2009.
- [78] J. Majer, P. Krajnc, "Amine functionalisations of glycidyl methacrylate based polyHIPE monoliths," *Macromolecular symposia*, vol. 296, no. 1, pp. 5-10, 2010.
- [79] H. Liu, M. Zhen, R. Wu, "Ionic-strength-and pH-responsive poly [acrylamide-co-(maleic acid)] hydrogel nanofibers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, no. 8, pp. 874-880, 2007.
- [80] E. Yüce, F. N. Parin, P. Krajnc, H. H. Mert, E. H. Mert, "Influence of titania on the morphological and mechanical properties of 1, 3-butanediol dimethacrylate based polyHIPE composites," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 130, pp. 8-15, 2018.
- [81] E. H. Mert, H. H. Mert, "Preparation of polyHIPE nanocomposites: Revealing the influence of experimental parameters with the help of experimental design approach," *Polymer Composites*, vol. 42, no. 2, pp. 724-738, 2021.
- [82] J. Luo, Z. Huang, L. Liu, H. Wang, G. Ruan, C. Zhao, F. Du, "Recent advances in separation applications of polymerized high internal phase emulsions," *Journal of separation science*, vol. 44, no. 1, pp. 169-187, 2021.

- [83] E. H. Mert, H. Yıldırım, A. T. Üzümcü, H. Kavas, "Synthesis and characterization of magnetic polyHIPEs with humic acid surface modified magnetic iron oxide Nanoparticles," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, no. 1, pp. 175-181, 2013.
- [84] N. Barlık, B. Keskinler, M. M. Kocakerim, G. Akay, "Surface modification of monolithic PolyHIPE Polymers for anionic functionality and their ion exchange behavior," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 29, 2015.
- [85] N. Barlık, B. Keskinler, M. M. Kocakerim, G. Akay, "Functionalized PolyHIPE polymer monoliths as an anion-exchange media for removal of nitrate ions from aqueous solutions," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 55, pp. 26440-26447, 2016.
- [86] H. H. Mert, E. Tekay, N. Nugay, T. Nugay, S. Şen, "Adsorptive polyHIPE composites based on biosorbent immobilized nanoclay: Effects of immobilization techniques," *Polymer Engineering & Science*, vol. 58, no. 8, pp. 1229-1240, 2018.
- [87] Y. Yang, Z. Wei, C. Wang, Z. Tong, "Lignin-based Pickering HIPEs for macroporous foams and their enhanced adsorption of copper (II) ions," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 64, pp. 7144-7146, 2013.
- [88] I. Pulko, M. Kolar, P. Krajnc, "Atrazine removal by covalent bonding to piperazine functionalized PolyHIPEs," *Science of the total environment*, vol. 386, no. 1-3, pp. 114-123, 2007.
- [89] P. Krajnc, N. Leber, D. Štefanec, S. Kontrec, A. Podgornik, "Preparation and characterisation of poly (high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media," *Journal of Chromatography A*, vol. 1065, no. 1, pp. 69-73, 2005.
- [90] S. Choudhury, E. Duffy, D. Connolly, B. Paull, B. White, "Graphene oxide nanoparticles and their influence on chromatographic separation using polymeric high internal phase emulsions," *Separations*, vol. 4, no. 1, pp. 5, 2017.
- [91] D. Yin, Y. Guan, H. Gu, Y. Jia, Q. Zhang, "Polymerized high internal phase emulsion monolithic material: a novel stationary phase of thin layer chromatography" *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 7303–7309, 2017.

- [92] A. Malakian, M. Zhou, R. T. Zowada, R. Foudazi, "Synthesis and in situ functionalization of microfiltration membranes via high internal phase emulsion Templating," *Polymer International*, vol. 68, no. 7, pp.1378-1386, 2019.
- [93] M. Makrygianni, A. Christofili, V. Deimede, "Emulsion-templated macroporous ammonium based polymers: Synthesis and dye adsorption study," *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, vol. 610, pp. 125634, 2021.
- [94] A. Eslek, M. Sözbir, 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, no. 12, pp. 5173-5189, 2022.
- [95] G. Akay, M. A. Birch, M. A. Bokhari, "Microcellular polyHIPE polymer supports osteoblast growth and bone formation in vitro. *Biomaterials*," vol. 25, no. 18, pp. 3991-4000, 2004.
- [96] W. Busby, N. R. Cameron, C. A. Jahoda, "Emulsion-derived foams (PolyHIPEs) containing poly (ϵ -caprolactone) as matrixes for tissue Engineering," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 1, pp. 154-164, 2001.
- [97] W. Busby, N. R. Cameron, C. A. B. Jahoda, "Tissue engineering matrixes by emulsion Templating," *Polymer international*, vol. 51, no. 10, pp. 871-881, 2002.
- [98] F. J. O'brien, "Biomaterials & scaffolds for tissue Engineering," *Materials today*, vol. 14, no. 3, pp. 88-95, 2011.
- [99] E. Knight, B. Murray, R. Carnachan, S. Przyborski, "Alvetex®: polystyrene scaffold technology for routine three dimensional cell culture," *3D Cell Culture: Methods and Protocols*, pp. 323-340, 2011.
- [100] E. M. Christenson, W. Soofi, J. L. Holm, N. R. Cameron, A. G. Mikos, "Biodegradable fumarate-based polyHIPEs as tissue engineering scaffolds," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 12, pp. 3806-3814, 2007.
- [101] J. Naranda, M. Sušec, U. Maver, L. Gradišnik, M. Gorenjak, A. Vukasović, P. Krajnc, "Polyester type polyHIPE scaffolds with an interconnected porous structure for cartilage regeneration," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, 28695, 2016.

- [102] R. Owen, C. Sherborne, T. Paterson, N. H. Green, G. C. Reilly, F. Claeyssens, “Emulsion templated scaffolds with tunable mechanical properties for bone tissue engineering,” *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 54, pp. 159-172, 2016.
- [103] A. J. Wang, T. Paterson, R. Owen, C. Sherborne, J. Dugan, J. M. Li, F. Claeyssens, “Photocurable high internal phase emulsions (HIPEs) containing hydroxyapatite for additive manufacture of tissue engineering scaffolds with multi-scale porosity,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 67, pp. 51-58, 2016.
- [104] A. Desforges, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, R. Backov, “Palladium nanoparticle generation within microcellular polymeric foam and size dependence under synthetic conditions,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, no.23, pp. 8521-8529, 2005.
- [105] A. Desforges, R. Backov, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, “Generation of palladium nanoparticles within macrocellular polymeric supports: application to heterogeneous catalysis of the Suzuki–Miyaura coupling reaction,” *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 10, pp. 1689-1695, 2005.
- [106] S. Ungureanu, H. Deleuze, C. Sanchez, M. I. Popa, R. Backov, “First Pd@Organo–Si (HIPE) open-cell hybrid monoliths generation offering cycling heck catalysis reactions,” *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 20, pp. 6494-6500, 2008.
- [107] J. Mrówka, M. Gackowski, L. Lityńska-Dobrzyńska, A. Bernasik, R. Kosydar, A. Drelinkiewicz, M. Hasik, “Poly(methylvinylsiloxane)-based high internal phase emulsion-templated materials (polyHIPEs)—preparation, incorporation of palladium, and catalytic properties,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.59, pp. 19485–19499, 2020.
- [108] R. Yesil, S. Çetinkaya, “Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanocomposites as an efficient catalyst for oxidative degradation of phenol” *J. Nanopart. Res.*, vol. 22, pp.198-200, 2020.
- [109] Z. J. Wang, K. Landfester, K. A. Zhang, “Hierarchically porous π -conjugated polyHIPE as a heterogeneous photoinitiator for free radical polymerization under visible light,” *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 11, pp. 3559-3562, 2014.

- [110] W. Yuan, X. Chen, Y. Xu, C. Yan, Y. Liu, W. Lian, Y. Zhou, Z. Li, "Preparation and recyclable catalysis performance of functional macroporous polyHIPE immobilized with gold nanoparticles on its surface," *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 5912–5919, 2018.
- [111] F. Su, C. L. Bray, B. Tan, A. I. Cooper, "Rapid and Reversible Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates Using Emulsion-Templated Polymers," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 14, pp. 2663-2666, 2008.
- [112] F. Yi, Y. Gao, H. Li, L. Yi, D. Chen, S. Lu, "Nitrogen-and oxygen-codoped porous carbonaceous foam templated from high internal emulsion as PtRu catalyst support for direct methanol fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 211, pp. 768-776, 2016.
- [113] S. Puupponen, V. Mikkola, T. Ala-Nissila, A. Seppälä, "Novel microstructured polyol–polystyrene composites for seasonal heat storage," *Applied energy*, vol. 172, pp. 96-106, 2016.
- [114] J. A. M. Balderrama, M. A. Dourges, A. Magueresse, L. Maheo, H. Deleuze, P. Glouannec, "Emulsion-templated pullulan monoliths as phase change materials encapsulating matrices," *Materials Today Communications*, vol. 17, pp. 466-473, 2018.
- [115] H. H. Mert, "PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 8, pp. 6583-6594, 2020.
- [116] T. Zhang, Z. Xu, X. Li, G. Gao, Y. Zhao, "Closed-cell, phase change material-encapsulated, emulsion-templated monoliths for latent heat storage: Flexibility and rapid preparation," *Applied Materials Today*, vol. 21, 100831, 2020.
- [117] M. Maleki, P. T. Ahmadi, H. Mohammadi, H. Karimian, R. Ahmadi, H. B. M. Emrooz, "Photo-thermal conversion structure by infiltration of paraffin in three dimensionally interconnected porous polystyrene-carbon nanotubes (PS-CNT) polyHIPE foam," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 191, pp. 266-274, 2019.
- [118] H. H. Mert, M. S. Mert, "Design of n-octadecane-based form-stable composite phase change materials embedded in porous nano alumina for thermal energy storage applications.," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 147, no. 8, pp. 4925-4934, 2022.

- [119] H. H. Mert, H. Okay, M. S. Mert, "Form-stable n-hexadecane/zinc borate composite phase change material for thermal energy storage applications in buildings," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 50, pp.101836, 2022.
- [120] H. H. Mert, B. Kekevi, E. H. Mert, M. S. Mert, "Development of composite phase change materials based on n-tetradecane and β -myrcene based foams for cold thermal energy storage applications," *Thermochimica Acta*, vol. 707, pp. 179116, 2022.
- [121] H. L. Rosano, F. G. Gandolfo, J. D. P. Hidrot, "Stability of W1/O/W2 multiple emulsions: Influence of ripening and interfacial interactions," *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 138, no. 1, pp. 109-121, 1998.
- [122] L. Wen, K. D. Papadopoulos, "Effects of surfactants on water transport in W1/O/W2 emulsions," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, pp. 7612-7617, 2000.
- [123] M. Kanouni, H. L. Rosano, N. Naouli, "Preparation of a stable double emulsion (W1/O/W2): role of the interfacial films on the stability of the system," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 99, no. 3, pp. 229-254, 2002.
- [124] N. Garti, "Double emulsions—scope, limitations and new achievements," *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, vol. 123, pp. 233-246, 1997.
- [125] N. Garti, C. Bisperink, "Double emulsions: progress and applications," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 3, no. 6, pp. 657-667, 1998.
- [126] N. Garti, A. Aserin, "Double emulsions stabilized by macromolecular surfactants," *Surfactants In Solution*, Arun K. Chattopadhyay, K.L. Mittal Eds. CRC Press, 2020, pp. 297-332.
- [127] N. Garti, "Delivery of microparticulated liquid systems in food," *Handbook Of Nonmedical Applications Of Liposomes*, CRC Press, 2018, pp. 143-198.
- [128] E. Dickinson, J. Evison, R. K. Owusu, "Protein stabilized water-in-oil-in-water emulsions," *Gums and stabilizers for the food industry*, Oxford University Press, 1994, pp. 95-101.

- [129] R. K. Owusu, Q. Zhu, E. Dickinson, "Controlled release of L-tryptophan and vitamin B2 from model water/oil/water multiple emulsions," *Food Hydrocolloids*, vol. 6, no. 5, pp.443-453, 1992.
- [130] J. G. Riess, F. Frezard, J. Greiner, M. P. Krafft, C. Santaella, P. Vierling, D. D. Lasic, *Handbook of Nonmedical Applications of Liposomes*, vol. III, 1996.
- [131] S. M. Safwat, M. A. Kassem, M. A. Attia, M. El-Mahdy, "The formulation-performance relationship of multiple emulsions and ocular activity," *Journal of controlled release*, vol. 32, no. 3, pp. 259-268, 1994.
- [132] A. J. Khopade, K. R. Mahadik, N. K. Jain, "Enhanced brain uptake of rifampicin from w/o/w multiple emulsions via nasal Route," *Indian journal of pharmaceutical sciences*, vol. 58, no. 2, pp. 83, 1996.
- [133] S. Nakhare, S. P. Vyas, "Prolonged release of rifampicin from internal phase of multiple w/o/w emulsion systems," *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 57, no. 2, pp. 71, 1995.
- [134] B. De Cindio, D. Cacace, "Formulation and rheological characterization of reduced-calorie food emulsions," *International journal of food science & technology*, vol. 30, no. 4, pp. 505-514, 1995.
- [135] Y. Sela, S. Magdassi, N. Garti, "Polymeric surfactants based on polysiloxanes—graft-poly (oxyethylene) for stabilization of multiple emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 83, no. 2, pp. 143-150, 1994.
- [136] Y. Sela, S. Magdassi, N. Garti, "Release of markers from the inner water phase of W/O/W emulsions stabilized by silicone based polymeric surfactants," *Journal of Controlled Release*, vol. 33, no. 1, pp. 1-12, 1995.
- [137] Y. Sela, S. Magdassi, N. Garti, "Newly designed polysiloxane-graft-poly (oxyethylene) copolymeric surfactants: preparation, surface activity and emulsification properties," *Colloid and polymer science*, vol. 272, pp. 684-691, 1994.
- [138] M. L. Cole, T. L. Whateley, "Release rate profiles of theophylline and insulin from stable multiple w/o/w emulsions", *Journal of controlled release*, vol. 49, no. 1, pp. 51-58, 1997.

- [139] N. Garti, "Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications," *LWT-Food Science and Technology*, vol. 30, no. 3, pp. 222-235, 1997.
- [140] L. Ruxian, "Preparation of double functional modified poly acrylate emulsion as leather finishing agent". *Jingxi Huagong*, vol. 14, pp. 17-20, 1997.
- [141] J. A. Hanson, C. B. Chang, S. M. Graves, Z. Li, T. G. Mason, T. J. Deming, "Nanoscale double emulsions stabilized by single-component block copolypeptides," *Nature*, vol. 455, no. 7209, pp. 85-88, 2008.
- [142] L. Hong, G. Sun, J. Cai, T. Ngai, "One-step formation of w/o/w multiple emulsions stabilized by single amphiphilic block copolymers," *Langmuir*, vol. 28, no. 5, pp. 2332-2336, 2012.
- [143] A. Benichou, A. Aserin, N. Garti, "Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 108, pp. 29-41, 2004.
- [144] A. Desforges, M. Arpontet, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, "Synthesis and functionalisation of polyHIPE® beads," *Reactive and functional Polymers*, vol. 53, no. 2-3, pp. 183-192, 2002.
- [145] H. Zhang, A. I. Cooper, "Synthesis of monodisperse emulsion-templated polymer beads by oil-in-water-in-oil (O/W/O) sedimentation polymerization," *Chemistry of materials*, vol. 14, no. 10, pp. 4017-4020, 2002.
- [146] D. Štefanec, P. Krajnc, "4-Vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water-in-oil-in-water emulsions," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 65, no. 1-2, pp. 37-45, 2005.
- [147] M. T. Gokmen, W. Van Camp, P. J. Colver, S. A. Bon, F. E. Du Prez, "Fabrication of porous "clickable" polymer beads and rods through generation of high internal phase emulsion (HIPE) droplets in a simple microfluidic device," *Macromolecules*, vol. 42, no. 23, pp. 9289-9294, 2009.
- [148] J. L. Salager, A. Forgiarini, L. Marquez, A. Pena, A. Pizzino, M. P. Rodriguez, M. Rondon-Gonzalez, "Using emulsion inversion in industrial processes," *Advances in colloid and interface science*, vol. 108, pp. 259-272, 2004.
- [149] J. M. Morais, O. D. Santos, J. R. Nunes, C. F. Zanatta, P. A. Rocha-Filho, "W/O/W Multiple Emulsions Obtained by One-Step Emulsification Method

- and Evaluation of the Involved Variables,” *Journal of dispersion science and technology*, vol. 29, no. 1, pp. 63-69, 2008.
- [150] J. M. Morais, P. A. Rocha-Filho, D. J. Burgess, “Influence of phase inversion on the formation and stability of one-step multiple emulsions,” *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 7954-7961, 2009.
- [151] J. M. Morais, P. A. Rocha-Filho, D. J. Burgess, “Relationship between rheological properties and one-step W/O/W multiple emulsion formation,” *Langmuir*, vol. 26, no. 23, pp. 17874-17881, 2010.
- [152] S. Matsumoto, “Development of W/O/W-type dispersion during phase inversion of concentrated W/O emulsions,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 94, no. 2, pp. 362-368, 1983.
- [153] S. Magdassi, M. Frenkel, N. Garti, R. Kasan, “Multiple emulsions II: HLB shift caused by emulsifier migration to external interface,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 97, no. 2, pp. 374-379, 1984.
- [154] J. L. Salager, L. Márquez, A. A. Pena, M. Rondón, F. Silva, E. Tyrode, “Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 39, no. 8, pp. 2665-2676, 2000.
- [155] D. B. Mahadik, K. Y. Lee, R. V. Ghorpade, H. H. Park, “Superhydrophobic and compressible silica-polyHIPE covalently bonded porous networks via emulsion templating for oil spill cleanup and recovery,” *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 16783, 2018.
- [156] M. Tebboth, A. Kogelbauer, A. Bismarck, “Liquid–liquid extraction within emulsion Templated macroporous polymers,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 29, pp. 7284-7291, 2015.
- [157] A. Koler, M. Paljevac, N. Cmager, J. Iskra, M. Kolar, P. Krajnc, “Poly (4-vinylpyridine) polyHIPEs as catalysts for cycloaddition click reaction,” *Polymer*, vol. 126, pp. 402-407, 2017.
- [158] D. Golub, P. Krajnc, “Emulsion templated hydrophilic polymethacrylates. Morphological features, water and dye absorption,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 149, pp. 104515, 2020.
- [159] C. W. Damouny, M. S. Silverstein, “Hydrogel-filled, semi-crystalline, nanoparticle-crosslinked, porous polymers from emulsion templating:

- Structure, properties, and shape memory,” *Polymer*, vol. 82, pp. 262-273, 2016.
- [160] E. H. Mert, M. A. Kaya, H. Yıldırım, “Preparation and characterization of polyester–glycidyl methacrylate polyHIPE monoliths to use in heavy metal removal,” *Designed Monomers and Polymers*, vol. 15, no. 2, pp. 113-126, 2012.
- [161] L. Vasquez, A. Davis, F. Gatto, M. N. An, F. Drago, P. P. Pompa, D. Fragouli, “Multifunctional PDMS polyHIPE filters for oil-water separation and antibacterial activity,” *Separation and Purification Technology*, vol. 255, pp. 117748, 2021.
- [162] M. Corti, E. Calleri, S. Perteghella, A. Ferrara, R. Tamma, C. Milanese, G. Tripodo, “Polyacrylate/polyacrylate-PEG biomaterials obtained by high internal phase emulsions (HIPEs) with tailorable drug release and effective mechanical and biological properties,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 105, pp. 110060, 2019.
- [163] B. C. Streifel, J. G. Lundin, A. M. Sanders, K. A. Gold, T. S. Wilems, S. J. Williams, J. H. Wynne, “Hemostatic and absorbent PolyHIPE–kaolin composites for 3D printable wound dressing materials,” *Macromolecular Bioscience*, vol. 18, no. 5, pp. 1700414, 2018.
- [164] S. Kramer, N. R. Cameron, P. Krajnc, “Porous polymers from high internal phase emulsions as scaffolds for biological applications,” *Polymers*, vol. 13, no. 11, pp. 1786, 2021.
- [165] S. Gong, S. Du, J. Kong, Q. Zhai, F. Lin, S. Liu, W. Cheng, “Skin-Like Stretchable Fuel Cell Based on Gold-Nanowire-Impregnated Porous Polymer Scaffolds,” *Small*, vol. 16, no. 39, pp. 2003269, 2020.
- [166] B. Kekevi, E. H. Mert, F. Çıra, “Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Kalıplama ile Metakrilat Esaslı Küresel Polimerlerin Hazırlanması,” *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 7, no. 1, pp. 141-151, 2020.
- [167] E. H. Mert, and H. Yıldırım, “Porous functional poly (unsaturated polyester-coglycidyl methacrylate-co-divinylbenzene) polyHIPE beads through w/o/w multiple emulsions: preparation, characterization and applications,” *ePolymers*, vol. 14, no. 1, pp. 65-73, 2014.

- [168] S. Kramer, P. Krajnc, "Hierarchically Porous Microspheres by Thiol-ene Photopolymerization of High Internal Phase Emulsions-in-Water Colloidal Systems," *Polymers*, vol. 13, no. 19, pp.3366, 2021.
- [169] M. Whitely, G. Rodriguez-Rivera, C. Waldron, S. Mohiuddin, S. Cereceres, N. Sears, E. Cosgriff-Hernandez, "Porous PolyHIPE microspheres for protein delivery from an injectable bone graft", *Acta Biomaterialia*, 2019.
- [170] O. C. Eneh, "A review on petroleum: source, uses, processing, products, and the environment", *Journal of Applied Sciences*, vol. 11, no. 12, pp. 2084-2091,2011.
- [171] D. W. Kweku, O. Bismark, A. Maxwell, K. A. Desmond, K. B. Danso, E. A. Oti-Mensah, B. B. Adormaa, "Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming," *Journal Of Scientific Research And Reports*, vol. vol. 17, no. 6, pp. 1-9, 2018.
- [172] D. H. Lamparelli, M. Winnacker, C. Capacchione, "Stereoregular polymerization of acyclic Terpenes," *ChemPlusChem*, vol. 87, no.1, e202100366, 2022.
- [173] A. J. Silvestre, A. Gandini, "Terpenes: Major Sources, Properties And Applications", In *Monomers Polym. Compos. Renew. Resour*, M. N. Belgacem, A. Gandini, Eds. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2008, pp. 17–38.
- [174] X. Zhuang, *Engineering novel terpene production platforms in the yeast saccharomyces cerevisiae*, University of Kentucky,2013.
- [175] B. Buchanan, W. Gruissem, & R. Jones, *Biochemistry & Molecular Biology Of Plants*. John Wiley & Sons, Rockville, MD,2025.
- [176] P. A. Wilbon, F. Chu, & C. Tang, "Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin", *Macromolecular rapid communications*, vol vol. 34, no.1, pp. 8-37, 2013.
- [177] A. Gandini & T. M. Lacerda, "From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances", *Progress in Polymer Science*, vol. 48, pp. 1-39,2015.
- [178] A. J. Hick, M. C. Luszniak, & J. A. Pickett, "Volatile isoprenoids that control insect behaviour and development," *Natural Product Reports*, vol. 16, no. 1, pp. 39-54, 1999.

- [179] E. M. Davis, & R. Croteau, "Cyclization enzymes in the biosynthesis of monoterpenes, sesquiterpenes, and diterpenes," *Biosynthesis*, pp. 53-95, 2000.
- [180] A. J. Hick, M. C. Luszniak, & J. A. Pickett, "Volatile isoprenoids that control insect behaviour and development," *Natural Product Reports*, vol. 16, no. 1, pp. 39-54, 1999.
- [181] A. Stoessl, J. B. Stothers, & E. W. Ward, "Sesquiterpenoid stress compounds of the solanaceae," *Phytochemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 855-872, 1976.
- [182] C. S. Sell, *A Fragrant Introduction To Terpenoid Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2003.
- [183] L. Ruzicka, M. Stoll, "Höhere Terpenverbindungen XXI. Konstitution und Isomerisierung des α -Camphorens," *Helvetica Chimica Acta*, pp. 271-282, 1924
- [184] A. Behr, L. Johnen, "Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review," *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, vol. 2, no. 12, pp. 1072-1095, 2009.
- [185] L. A. Goldblatt, S. Palkin, Process for converting nopinene to myrcene. 2,420,131. US Patent, 1994.
- [186] N. Hayashi, H. Komae, "Thermal polymerization of beta-myrcene," *Chemistry & Industry*, vol. 15, pp. 548-549, 1982
- [187] I. Hattori, M. Sakakibara, N. Oshima, M. Ohashi, Polymeric Myrcene compositions, JP63179908, 1988.
- [188] C. S. Marvel, C. C. Hwa, "Polymyrcene," *Journal of Polymer Science*, vol. 45, no. 145, pp. 25-34, 1960.
- [189] D. L. Trumbo, "Free radical copolymerization behavior of Myrcene," *Polymer Bulletin*, vol. 31, no. 6, pp. 629-636, 1993.
- [190] A. J. Johanson, F. L. McKennon, L. A. Goldblatt "Emulsion polymerization of Myrcene," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 500-502, 1948.
- [191] P. Sarkar, A. K. Bhowmick, "Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, pp. 2639-2649, 2017.
- [192] B. Liu, L. Li, G. Sun, D. Liu, S. Li, D. Cui, "Isoselective 3,4-(co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth

- metal precursor: An approach to a new elastomer,” *Chemical Communications*, vol. 51, pp. 1039–1041, 2015.
- [193] 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, pp. 10084–10092, 2017
- [194] 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, pp. 3101–3120, 2017
- [195] 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, pp. 2130–2142, 2015
- [196] 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, pp. 2898–2905, 2012
- [197] 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, pp. 860–878, 2018
- [198] 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.
- [199] 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, pp. 1963–1975, 1986.
- [200] 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, pp. 1549–1565, 1986.
- [201] J. L. Cawse, J. Stanford, R. H. Still, “Polymers from renewable sources: 5. Myrcene-based polyols as rubber-toughening agents in glassy polyurethanes,” *Polymer*, vol. 28, pp. 368–374, 1987.

- [202] E. H. Mert, B. Kekevi, "Synthesis of polyHIPEs through high internal phase emulsions of β -myrcene," *Colloid and Polymer Science*, 298, pp. 1423-1432, 2020.
- [203] B. Kekevi, E. H. Mert, "Development of terpene based sorbents via emulsion templating: Synthesis and swelling behavior," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 164, 104912, 2021.
- [204] B. Kekevi, "Synthesis of a sulfur-containing polyHIPE from a sustainable monomer by using inverse vulcanization approach," *Chemical Papers*, vol. 76, no. 10, pp. 6639-6651, 2022.
- [205] I. Pulko, P. Krajnc, "Porous polymer monoliths by emulsion Templating," *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pp. 1-28, 2002.
- [206] J. Zhao, & H. Schlaad, "Synthesis of terpene-based polymers", *Bio-Synthetic Polymer Conjugates*, pp. 151-190, 2011.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fizik bölümünden 2014'te mezun oldu. Mezuniyet sonrası belirli bir süre M.E.B ve özel kurumlarda öğretmenlik yaptı. Şu an İstanbul'da bir mühendislik firmasında çalışmaktadır.

