



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER MONOLİT HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Fuad ASADZADE

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

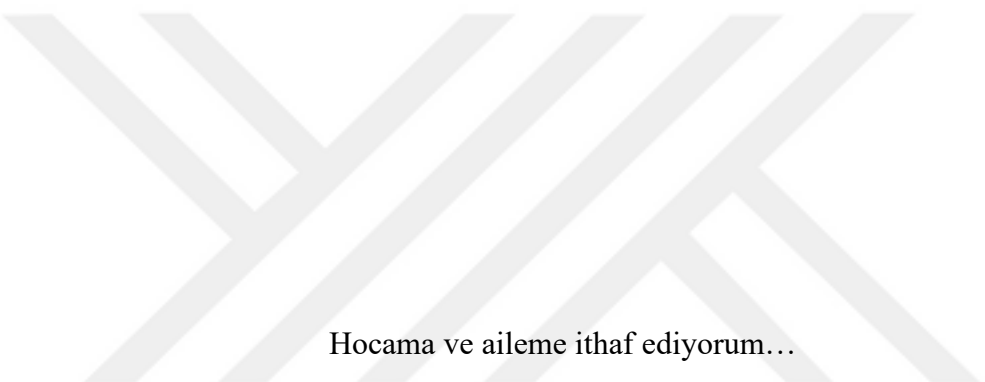
Haziran, 2025

TEZ KABUL VE ONAY

Fuad ASADZADE tarafından, **Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ** danışmanlığında hazırlanan "**POLİMER MONOLİT HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **20/06/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Nil ACARALI Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret



Hocama ve aileme ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

POLİMER MONOLİT HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.



TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez çalışmam boyunca çok değerli fikirleri, yönlendirmeleri ve eksiksiz desteğiyle bana ilham veren danışmanım Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Akademik olarak bakış açımı geliştiren ve tez çalışmamı yüksek standartlara taşımamı sağlayan hocamın sabrı ve hoşgörüsü, bu sürecin benim için oldukça verimli olmasını sağlamıştır. Akademik rehberliğinin yanı sıra çalışmamın her aşamasında göstermiş olduğu özenli ilgi ve yapıcı eleştiriler için minnettarım.

Ayrıca, tecrübelerini benimle paylaşan çalışma arkadaşım Sağra Sağlam'a yardımsever tutumu ve samimi desteği için teşekkür ederim.

Son olarak bu süreçte maddi ve manevi olarak beni destekleyen aileme minnettarım.

Haziran 2025

Fuad ASADZADE

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAY.....	v
BEYAN	vi
BÜTÇE DESTEKLERİ	viii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	4
2.1. MONOLİTLER	4
2.2. MONOLİT HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	5
2.2.1. Termal Olarak İndüklenen Faz Ayrımı (TIPS) Yöntemi	7
2.2.2. Polimeri Çözmeyen Çözücü (Non-solvent) ile İndüklenen Faz Ayrımı (NIPS Yöntemi).....	9
2.2.3. Termal Olarak Etkilenmiş Non-Solvent Olarak İndüklenen Faz Ayrımı (TINIPS) Yöntemi.....	10
2.2.4. TIPS, NIPS ve TINIPS Yöntemlerinin Karşılaştırılması	11
2.3. TIPS YÖNTEMİNİN TERMODİNAMİK ETKENLERİ.....	11
2.4. POLİMER-ÇÖZÜCÜ ETKİLEŞİMLERİ	12
2.5. MONOLİTLERİN MORFOLOJİSİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER	13
2.6. POLİMER MONOLİTLERİ ÜZERİNE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
2.7. POLİMER MONOLİTLER KAREKTERİZASYONU	18
2.8. POLİETİLEN GLİKOL (PEG)	19
3. YÖNTEM	22
3.1. MALZEMELER	22
3.2. CİHAZLAR	22
3.3. PEG ESASLI MONOLİTLERİN HAZIRLANMASI.....	23

3.3.1. TIPS Yöntemi.....	23
3.3.2. PEG Esaslı Monolitlerin Hazırlanması	24
3.4. GÖZENEKLİLİK HESAPLAMALARI	27
3.5. BULUTLANMA NOKTASI.....	28
3.6. ABSORBSİYON TESTLERİ.....	28
3.7. HANSEN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİ.....	29
4. BULGULAR	30
4.1. MONOLİTLERİNİN FAZ AYRIMI SÜRECİ.....	30
4.2. MONOLİTLERİN GÖZENEKLİLİK VE YOĞUNLUK HESAPLAMALARI	33
4.2.1. Gözeneklilik Hata Payı Hesaplamaları	34
4.3. MONOLİTLERİN KARAKTERİZASYONU VE TESTLERİ	36
4.3.1. SEM Analizi.....	36
4.3.2. BET Spesifik Yüzey Alanı.....	43
4.3.3. TGA Analizi.....	43
4.3.4. DSC ve DTA Analizleri	45
4.3.5. XRD Analizi.....	48
4.3.6. FT-IR Analizi	50
4.3.7. Bulutlanma Noktası Gözlemleri.....	51
4.3.8. Absorbsiyon Testleri	52
4.4. HANSEN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİ VE D MESAFESİ	56
5. TARTIŞMA.....	57
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR.....	63
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	71
ETİK KURUL İZİN YAZISI	72
KURUM İZNİ YAZILARI.....	73
ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Örnek monolit şekli.	5
Şekil 2.2: Polietilen glikol (PEG) yapısı (İbrahim ve diğ., 2022).	19
Şekil 3.1 (devam): PEG20000 monolitinin (M_1) hazırlama adımları.	26
Şekil 3.2: Vakumda kurutulma sonrası M_1 , M_2 , M_4 , M_9 monolitleri.	26
Şekil 3.3: Monolit (M_2) a) dış ve b) yan yüzeyleri.	27
Şekil 4.1: M_1 , M_2 , M_3 monolitleri faz ayırımı sırasında a) başlangıç noktası, b) 10 dakika sonra, c) 25 dakika sonra, d) 55 dakika sonra, e) 80 dakika sonra.	30
Şekil 4.2: M_9 , M_{10} monolitleri a) başlangıçta b) 8 dakika sonra c) 10 dakika sonra d) 75 dakika sonra e) 20 saat sonra.	31
Şekil 4.3: Faz ayırımı sonrası M_1 , M_2 , M_3 , M_4 monolitleri.	32
Şekil 4.4: Monolitlerin gözeneklilik değerleri.	33
Şekil 4.5: Monolitlerin yoğunluk değerleri.	33
Şekil 4.6: Monolit için boyut ölçümü (M_5).	34
Şekil 4.7: Dengede duran hafif PEG monoliti (M_5).	34
Şekil 4.8: Monolit (M_2) kendi ağırlığının 85 katını taşıırken.	34
Şekil 4.9: M_2 , M_4 ve M_5 monolitlerinin ortalama gözeneklilik ve standart hataları.	36
Şekil 4.10: M_1 monolitinin SEM görüntüleri.	36
Şekil 4.11: M_2 monolitinin SEM görüntüleri.	37
Şekil 4.12: M_3 monolitinin SEM görüntüleri.	37
Şekil 4.13: M_4 monolitinin SEM görüntüleri.	38
Şekil 4.14: M_5 monolitinin SEM görüntüleri.	38
Şekil 4.15: M_6 monolitinin SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.16: M_7 monolitinin SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.17: M_8 monolitinin SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.18: Monolitlerin ortalama gözenek ve iskelet alanları.	40
Şekil 4.19: Monolitlerin ortalama gözenek ve iskelet yarıçapları.	41
Şekil 4.20: M_6 ve M_7 monolitlerinin gözenek ve iskelet alanları kıyaslaması.	41
Şekil 4.21: M_2 ve M_8 monolitlerinin gözenek ve iskelet alanları kıyaslaması.	42
Şekil 4.22: M_5 ve M_6 monolitlerinin gözenek ve iskelet alanları kıyaslaması.	42
Şekil 4.23: Saf PEG20000 ve monolitlerinin TGA eğrileri.	44
Şekil 4.24: Saf PEG20000 monolitinin DTG eğrisi.	45
Şekil 4.25: M_2 ve M_5 monolitlerinin DTG eğrileri.	45
Şekil 4.26: PEG20000 ve monolitleri DTA eğrileri.	46
Şekil 4.27: PEG ve monolitlerinin DSC eğrileri.	47
Şekil 4.28: Saf PEG20000, M_2 ve M_5 XRD spektrası.	48
Şekil 4.29: Saf PEG20000 ve monolitlerinin FT-IR spektrası.	50
Şekil 4.30: M_7 monoliti bulutlanma noktası ve monolit oluşumu.	52
Şekil 4.31: Tersinir davranış gösteren M_7 monoliti.	52
Şekil 4.32: Monolitlerin farklı organik sıvılarda şişme oranları.	52
Şekil 4.33: Şişen monolitlerin 24 saat sonra sıvı tutma oranları.	53
Şekil 4.34: Benzin absorpsiyonu sonrası monolit M_5	54
Şekil 4.35: Monolit benzinde absorpsiyon (M_5).	54
Şekil 4.36: Benzin absorblayan (M_5) asetonda desorpsiyonu.	54
Şekil 4.37: Monolit (M_8) benzin; ayçiçek yağı ve oleik asitte absorpsiyonu.	55
Şekil 4.38: Hafif PEG monoliti (M_5) yoğunluğu düşük benzin sıvısında askıda dururken.	55
Şekil 4.39: Monolitlerin absorpsiyon sonrasında heksanda desorpsiyon işlemi (soldan sağa; benzin, ayçiçek yağı ve oleik asit absorblamış monolitler).	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Çözücü özellikleri (Smallwood, 2012).....	23
Tablo 3.2: Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında TIPS yöntemiyle hazırlanan PEG20000 monolitleri.	24
Tablo 3.2 (devam):	25
Tablo 3.3: PEG20000 ve çözücülerin Hansen çözünürlük parametreleri.	29
Tablo 4.1: Ortalama.....	35
Tablo 4.2: Varyans.	35
Tablo 4.3: Standard sapma.	35
Tablo 4.4: Standard hata.....	35
Tablo 4.5: Monolitlerin gözenek alanı ve gözeneklerin yarıçapı ölçümleri.	39
Tablo 4.6: Monolitlerin iskelet alanı ve iskeletlerin yarıçapı ölçümleri.	40
Tablo 4.7: TGA belirli sıcaklık aralıklarında kütle kaybı.	43
Tablo 4.8: TGA belirli yüzdelerde kütle kaybına denk gelen sıcaklıklar.	44
Tablo 4.9: Monolitlerin ve saf PEG20000'in erime noktaları.	46
Tablo 4.10: PEG20000 ve monolitlerinin kristalinite değerleri.....	47
Tablo 4.11: XRD kristalinite hesapları.	49
Tablo 4.12: Kristalit boyutları.	49
Tablo 4.13: Monolitlerin bulutlanma noktası.	51
Tablo 4.14: Çözücü ve çözücü karışımlarının D mesafeleri.....	56

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
M	: Molekül ağırlığı
d	: Yoğunluk
r.p.m	: Dakikadaki devir sayısı
Da	: Dalton
kV	: Kilovolt
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
λ	: Flory etkileşim parametresi
S	: Standart hata
T_m	: Erime noktası
X_c	: Kristallenme derecesi
D	: Kristalit boyutu
K	: Şekil faktörü
β	: Maksimum yarısay tam genişlik
θ	: Bragg açısı
δ	: Hansen çözünürlük parametresi
D	: Hansen çözünürlük mesafesi

Kısaltmalar	Açıklama
Non-solvent	: Polimerin çözünmediyi çözücü
TIPS	: Termal olarak indüklenen faz ayrımı
NIPS	: Non-solvent ile indüklenen faz ayrımı
TINIPS	: Termal olarak etkilenen non-solvent ile indüklenen faz ayrımı
SIPS	: Çözücü ile indüklenen faz ayrımı
PEG	: Polietilen glikol
DMSO	: Dimetil sülfoksit

EtOH	: Etanol
NIPS	: Non-solvent indüklenen faz ayrımı
S-S	: Sıvı-Sıvı ayrımı
K-S	: Katı-Sıvı ayrımı
ÇB	: Çekirdeklenme ve büyüme
UCST	: Üst kritik çözünme sıcaklığı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	: Brunauer–Emmett–Teller (BET)
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işınları Toz Kırınımı
FT-IR	: Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[POLİMER MONOLİT HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU |

[Fuad ASADZADE]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

[Danışman : Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ |

Polietilen glikol (PEG) 20000 (PEG20000) monolitleri termal olarak indüklenen faz ayırma yöntemi (TIPS) ile hazırlanmıştır. Toluene, etanol, DMSO çözücüler ve EtOH:DMSO (1:1), EtOH:hekzan (2:1), EtOH:hekzan (1:1) çözücü karışımları monolitlerin oluşumu için faz ayrımını gerçekleştirmede başarılı olmuştur. Hekzan PEG için M₅, M₆ ve M₇ monolitlerinin hazırlanmasında non-solvent (polimerin çözünmediği çözücü) olarak seçilmiştir. Hazırlanan monolitlerin gözenekliliği gravimetrik yöntemle belirlenmiş ve gözenekliliğin %81%'e kadar ulaştığı bulunmuştur. PEG monolitlerinin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve sürekli gözeneklerin varlığı gözlemlenmiştir. Monolitlerin gözenek ve iskelet boyutları polimer konsantrasyonu ve non-solvent oranına bağlı olarak değişmiştir. Hazırlanan monolitlerin ortalama gözenek alanları 0,59-1,62 µm², iskelet alanları 0,30-0,97 µm², ortalama gözenek yarıçapları 1,57-2,29 µm ve ortalama iskelet yarıçapları 1,65-2,50 µm arasındadır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi PEG monolitinin (M₅) 53 m²'lik geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Monolitlerin Fourier infrared spektroskopisi (FTIR) spektrumlarında saf PEG20000'e kıyasla piklere ait dalga sayısı ve şiddetlerinde değişim gözlemlenmiştir. Monolitlerin termal karakterizasyonlarında termal gravimetrik analiz (TGA) ve differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılmıştır. Monolitlerin erime noktası M₄ dışında saf PEG malzemesinin erime noktası olan 69 °C'e yakın bulunmuştur. Hazırlanan monolitlerin faz ayrımı sırasında kristalizasyon sürecinden geçişlerini araştırmak amacı ile X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Monolitlerin kristalit boyutları bulunmuştur. Faz ayrımını belirleyen bulutlanma noktaları görsel bulanıklık yöntemiyle bulunmuştur ve değerler 25-35 °C arasında değişmiştir. Hansen çözünürlük parametreleri kullanılarak çözücü ve çözücü karışımlarının polimer için kalitesini belirleyen 'D mesafesi' hesaplanmıştır. Adsorpsiyon testleri sonucunda monolitlerin şişme ve tutma oranları bulunmuştur. Monolitler benzin ve ayçiçek yağına karşı iyi adsorpsiyon davranışı göstermiştir. Bazı monolitler (M₁, M₃ ve M₅) kendi ağırlıklarının 3-3.5 katı bu organik sıvıları etkili bir şekilde absorbe edebilmiştir.

Haziran 2025 , 90 sayfa.

Anahtar kelimeler: monolith, TIPS, PEG



ABSTRACT

[M.Sc. THESIS]

[PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER MONOLITH]

[FUAD ASADZADE]

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Process and Reactor Design

[Supervisor : Prof. Dr. Selva Çavuş]

Polyethylene glycol (PEG) 20000 (PEG20000) monoliths were prepared by thermally induced phase separation method (TIPS). Toluene, ethanol, and DMSO solvents and EtOH:DMSO (1,1), EtOH:hexane (2,1), and EtOH:hexane (1,1) solvent mixtures were successful in performing phase separation for the formation of monoliths. Hexane was chosen as the non-solvent for the preparation of M₅, M₆ and M₇ monoliths. Porosity of the prepared monoliths, which ranged up to 81% was measured by the gravimetric method. The morphology of PEG monoliths was examined by scanning electron microscope (SEM) and the presence of continuous pores was observed. Pore sizes of the prepared monoliths can be controlled by changing the polymer concentration and non-solvent ratio. The prepared monoliths had average pore areas of 0.59-1.62 μm^2 , skeleton of 0.30-0.97 μm^2 , with corresponding average pore and skeleton ranging from 1.57-2.29 μm and 1.65-2.50 μm , respectively. Nitrogen adsorption-desorption isotherms showed that M₅ monolith had a large surface area of 53 m^2 . In the Fourier infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the monoliths, changes in the wavenumber and intensities of the peaks were observed compared to pure PEG20000. Thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) methods were used in the thermal characterization of the monoliths. The melting point of the products was found to be close to the melting point of pure PEG material, which is 69 °C. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed to investigate the crystallization of the prepared monoliths during the phase separation process. Crystallite sizes of the monoliths were calculated. The cloud points which determine phase separation were found by the visual turbidity method and varied between 25-35 °C. The 'D distance', which determines the quality of solvent and solvent mixtures for the polymer, was calculated using Hansen solubility parameters. Monoliths showed good absorption behavior against organic liquids such as gasoline, sunflower oil, and oleic acid. As a result of absorption tests, swelling and retentions of the monoliths were found. Some

monoliths (M₁, M₃, and M₅) were able to effectively absorb 3-3.5 times their own weight of these organic liquids. |

June 2025, |90| pages.

Keywords: |monolith, TIPS, PEG|



1. GİRİŞ

Monolitler, tek parça halinde olan ve üç boyutlu sürekli birbirine bağlı gözenekli fonksiyonel malzemelerdir (Okada ve diğ., 2011; Park ve diğ., 2013). Monolitler yüksek geçirgenlikleri, hızlı kütle transfer özellikleri, yüksek kararlılıkları ve kimyasal modifikasyon kolaylığı (Xin ve diğ., 2012), kromatografi, kataliz, iyon değişimi (Okada ve diğ., 2011), lityum iyon pil ayırıcıları, sensörler, termal olarak duyarlı cihazlar (Feng ve diğ., 2019), ayırma ve filtrasyon (Xin ve diğ., 2012) gibi alanlarında yaygın olarak kullanımı nedeniyle büyük ilgi görmektedir.

Son yıllarda monolitik polimerleri hazırlamak için birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Örneğin; emülsiyon polimerizasyonu, sol-jel yöntemi, kalıp sentezi, faz ayrımı vb. Bu tür monolitler, organik polimerlerin ve gözenekli malzemelerin avantajlarını eş zamanlı olarak bir araya getirerek, hem polimer bilimi hem de gözenekli malzemeler alanında önemli bir yer edinmiştir (Feng ve diğ., 2019).

Son zamanlarda Uyama ve arkadaşları tarafından polimer monolit üretmek için faz ayırma yöntemi adı verilen kalıp kullanılmayan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Faz ayırma yöntemi geleneksel olarak gözenekli yapıya sahip membranın hazırlanması için kullanılırken, Uyama ve arkadaşları bu yöntemi ilk kez polimer monoliti üretmek için kullanmıştır (Sun ve diğ., 2017a). Ayrıca, geleneksel faz ayrımı yöntemleriyle elde edilen gözenek boyutu genellikle 50 nm'den büyüktür, yani makro gözeneklerdir. Ancak, Uyama ve arkadaşları faz ayırma yönteminin hem makro gözenekler hem de mezo gözenekler içeren gözenekli monolitleri hazırlamak için uygulanabileceğini önermiştir (Chen ve diğ., 2019). Termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS) veya non-solvent indüklenen faz ayrımı (NIPS) yöntemleri ile polimer monolitleri, polimer çözeltilisinden kolayca hazırlanabilmektedir. (Sun ve diğ., 2017a).

Polietilen glikol $H(OCH_2CH_2)_nOH$ genel formülüne sahip etilen glikol homopolimeridir (Zhang ve diğ., 2011). PEG alifatik (Birca ve diğ., 2019), termoplastik (Di Giuseppe, 2018), biyoparçalanabilir ve sentetik (Das ve diğ., 2023) bir polimerdir. Poli(etilen glikol) (PEG), suda ve yaygın organik çözücülerde çözünebilen benzersiz bir polimer olarak bilinir (Kikuchi, 2017). Çözücü, plastikleştirici, yüzey aktif madde, baz ve yağlayıcı gibi mükemmel özellikleriyle, gıda ürünleri, kozmetik ve eczacılık ortak uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Padín-

González ve diğ., 2022). Sentetik bir malzeme olan PEG biyomedikal uygulamalarda, örneğin vücudun bağışıklık yanıtını sınırlamak için tıbbi cihazlarda kaplama olarak kullanılmaktadır (Willerth, 2017).

Bilindiği kadarıyla gözenekli PEG monoliti termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS) yöntemiyle kendi polimeri kullanılarak sentezlenmemiştir. Literatürde bahsedilen polimer monolitlerin çoğu hidrofobiktir (Sun ve diğ., 2013).

Tez çalışmasında, hidrofilik ve biyouyumlu özelliklere sahip polietilen glikol (PEG) monolitlerinin hazırlanması TIPS yöntemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PEG monoliti geniş yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, hidrofilik PEG monolitinin biyolojik ve çevresel uygulamalar için büyük bir potansiyeli bulunmaktadır. Faz ayrımı tekniğine dayanan bu üretim süreci çeşitli alanlarda yeni uygulamalara olanak sağlayabilir.

Bu çalışmada homojen, üç boyutlu, sürekli ve birbirine bağlı gözenekli PEG monolitleri farklı çözücü ve/veya çözücü karışımları kullanılarak TIPS yöntemiyle hazırlanmıştır. Polimer konsantrasyonu ve çözücü oranlarının monolit özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda SEM, BET, FT-IR, TGA, DTG, DSC, DTA, XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve monolitlerin morfolojisi, spesifik yüzey alanı, termal özellikleri ve kristal yapısı belirlenmiştir.

Monolitlerin gözenekliliği gravimetrik yöntemle belirlenmiş ve yoğunlukları ölçülmüştür. SEM analizi PEG monolitlerinin 3 boyutlu, birbirine bağlı gözenekli yapısını kanıtlanmıştır. Gözenek, iskelet alanları ve yarıçapları İmageJ Pro programı (Schneider ve diğ., 2012) kullanılarak incelenmiştir. BET yöntemiyle M₅ monolitinin geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Farklı konsantrasyon ve non-solvent oranlarının monolit morfolojisi üzerinde etkisi incelenmiştir. Monolitlerin termal özellikleri TGA analiziyle incelenmiş ve bazı monolitlerin termal dayanıklılıklarının arttığı bulunmuştur. DTG ile analizi monolitlerin en hızlı kütle kaybına uygun gelen sıcaklıklar belirlenmiştir. M₄ monoliti dışında monolitlerin DSC/DTA eğrilerinde erime noktaları saf PEG20000 malzemesiyle aynı ve ya yakın bulunmuştur. XRD analiziyle monolitlerin kristal yapısı incelenmiştir. “Debye-Scherrer” denklemi kullanılarak monolitlerin kristalit boyutları hesaplanmıştır. DSC ve XRD analizleri kullanılarak monolitlerin kristalinitesi bulunmuştur. Görsel bulanıklık yöntemi kullanılarak monolitlerin bulutlanma noktası bulunmuştur. Çözücü ve çözücü karışımlarının PEG’de çözünürlüğü Hansen'in çözünürlük teorisine dayanarak hesaplanmıştır.

Polimer monolitleri gözenekli yapıları nedeniyle, hızlı adsorpsiyon oranı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi üstün özelliğe sahiptirler. Bu nedenle, birçok araştırmacı, artan petrol kirliliği sorununu çözme amacıyla polimer monolitlerinin petrol adsorbanı olarak uygulanmasına odaklanmıştır (Wang ve diğ., 2017a). Özel ıslatma yeteneği ve 3 boyutlu birbirine bağlı gözenek yapısından kaynaklanarak monolitler, sudan farklı yağ/organik çözücülerini seçici ve etkili bir şekilde adsorbe edebilmektedir (Wang ve diğ., 2022). Bu çalışmada PEG monolitlerinin benzin, ayçiçek yağı ve oleik asit çözücülerinde adsorpsiyon davranışı ayrıntılı olarak incelenmiştir.



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. MONOLİTLER

‘Monolit’ genel anlamda ‘tek parça’ anlamına gelmektedir (Hajili ve diğ., 2023). Kromatografi alanının da ise monolit tanımı üç boyutlu, sürekli ve birbirine bağlı gözenekler içeren malzemeler olarak tanımlanan partiküler sabit faz için kullanılmaktadır. 1990’lı yılların başında ortaya çıkan polimer esaslı monolitler (Sun ve diğ., 2013), yüksek gözeneklilikleri, geniş yüzey alanı, düşük geri basınç sağlaması nedeniyle dikkat çekmiş ve büyük ilgi görmüştür (Sun ve diğ., 2017a). Bu olumlu özelliklere dayanarak, monolitik malzemeler kromatografi, yağ giderme, biyomolekül immobilizasyonu, kontrollü ilaç salımı ve destekli kataliz için kullanılabilmektedirler (Sun ve diğ., 2013). Bu olumlu özelliklere dayanarak monolitik malzemeler kromatografi, yağ giderme, biyomolekül immobilizasyonu, kontrollü ilaç salımı ve kataliz desteği için kullanılabilir. Gözenekli yapılarından dolayı monolitler hızlı adsorpsiyon oranı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi (Wang ve diğ., 2017a) ve iyi mekanik dayanım (Yoneda ve diğ., 2014) gibi birçok üstün özelliğe sahiptirler.

Literatürde silika, polimer, karbon ve fosfat esaslı mezo gözenekli yapıda monolitler bulunmaktadır (Okada ve diğ., 2011; Nandi ve diğ., 2011). Silika esaslı monolitler karmaşık ve hassas üretim süreçleri ve sınırlı pH toleransı gibi dezavantajlara sahiptir (Sun ve diğ., 2013). Silika bazlı monolitler, organik polimer monolitlere kıyasla daha iyi mekanik stabiliteye sahip olmalarına ve çözücüde nispeten daha az şişme özelliği göstermelerine rağmen, bu tip monolitler düşük pH kararlılığına sahiptir ve yalnızca 2-8 pH aralığında kullanılabilmektedir (Hajili ve diğ., 2022). Polimer monolitler ise mükemmel pH kararlılığı, biyouyumluluğu, kolay fonksiyonilize olabilmesi ve spesifik gözenek özellikleri nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir (Sun ve diğ., 2013). Ayrıca, polimer monolitlerin hazırlama aşamasında polimer özelliklerinin polimerlerin uygun seçimi ve modifikasyonu ile kontrol edilebilirliğinin kolay olması uygulamalarda önemli avantajlar sağlamaktadır (Yoneda ve diğ., 2014). Gözenekli yapıya sahip polimerik malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanı, düşük yoğunluk, yüksek geçirgenlik ve hızlı kütle transfer performansı gibi özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu özelliklerden dolayı partikül, fiber, film, membran ve monolit formundaki polimerik

gözenekli malzemeler, paketlenme, tamponlama, termal ve/veya mekanik yalıtım, elektronik, katalitik destekler, ayırma filtreleri ve biyomedikal hücreler için iskeleler olarak kullanılmaktadır (Tsujimoto ve diğ., 2016).

Şekil 2.1’de örnek monolit şekli gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Örnek monolit şekli.

2.2. MONOLİT HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Gözenekli malzemeler mikro, mezo- veya makro gözenekli olarak sınıflandırılır, gözenek çapları 2 nm'nin altında mikro, 2-50 nm aralığında mezo, 50 nm'nin üzerindeyse makro gözenekli olarak isimlendirilir. Hiyerarşik gözenekli malzemeler genelde farklı boyutlardaki gözeneklerin bir kombinasyonu olarak tanımlanır (Hajili ve diğ., 2022). Mezo gözenekli malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda büyüyen bir alan olup, araştırmalarda ve sanayide çok yönlü uygulama alanları bulmuştur (Okada ve diğ., 2011).

İnorganik ve organik-inorganik hibrit esaslı mezo gözenekli malzemeler organik kalıp kullanılarak büyük ölçekte üretilmiştir. Buna karşılık, bu yöntemle saf organik mezo gözenekli yapıların hazırlanmasında kalıp moleküllerinin polimerden uzaklaştırılması zordur (Okada ve diğ., 2011) ve genelde nano yapının parçalanmasına sebep olmaktadır (Nandi ve diğ., 2011). Bu nedenle, kolay ve kalıba ihtiyaç olmayan bir yöntemle mezo gözenekli polimer malzemelerinin hazırlanması önemlidir (Okada ve diğ., 2011).

Günümüze kadar monolit hazırlama teknolojisinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Polimer monolitlerinin hazırlanması için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlardan birincisi karıştırılmamış bir kalıpta termal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyonudur. γ -ışınları veya elektron ışınları gibi yüksek enerjili radyasyonla başlatılan radyasyon polimerizasyonları, polimerize edilmiş yüksek iç fazlı emülsiyon yöntemi, kriyojeller, canlı polimerizasyon ve polikondensasyon reaksiyonları da polimerik monolitlerin üretiminde kullanılmıştır. (Sun ve diğ., 2013). Yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) gibi yerinde/eş anlı polimerizasyon teknikleri gözenekleri engelleme olasılığına sahiptir (Hastürk ve diğ., 2019).

Polimerizasyon sırasında, polimer monoliti oluşturmak için faz ayrımı gerçekleşmektedir. Ancak monomer üzerinden monolit üretimi karmaşık ve zaman alıcı süreçlerdir ve çoğu zaman çapraz bağlayıcı ve porojen gerektirmektedir. Ayrıca, polimerizasyon ve faz ayrımının eş zamanlı olarak hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerektiği için homojen gözenekli bir yapı elde etmek zordur. (Xin ve diğ., 2012). Bununla yanı sıra, polimerik gözenekli malzemelerin üretimi için dondurarak kurutma, emülsiyon dondurarak kurutma, yüksek basınçlı gazda genleşme, üç boyutlu baskı ve faz ayrımı gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Emülsiyon dondurarak kurutma ve yüksek basınçlı gazda genleşme yöntemleri kapalı hücrenel yapılarla sonuçlanırken, üç boyutlu baskı yöntemi pahalıdır ve karmaşık ekipmanlar gerektirmektedir. (Tsujimoto ve diğ., 2016).

Faz ayrımı yöntemleri birbirine bağlı gözenekli polimer malzemelerin üretimi için oldukça elverişlidir. Bu yöntemlere termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS), polimerin çözünmediği çözücü (non-solvent) ile indüklenen faz ayrımı (NIPS), özücüyle indüklenen faz ayrımı (SIPS) yöntemleri örnek olarak gösterilebilmektedir. Faz ayrımı yöntemleri homojen polimer çözeltilsinin termodinamik olarak polimer miktarının zengin olduğu ve polimer miktarının düşük olduğu fazlara ayrışması esasına dayanmaktadır. TIPS tekniği faz ayrımını indüklemek için termal enerji kullanır ve çeşitli termodinamik ve kinetik parametreleri değiştirerek polimer morfolojisi kontrol edilebilmektedir. Genel olarak homojen polimer özeltilsi gözenekli malzeme üretmek için spinodal çözünürlük eğrisinin altındaki bir sıcaklığa soğutulmaktadır (Tsujimoto ve diğ., 2016).

Polimer esaslı monolitler genelde makro gözenekli yapıdadırlar (Okada ve diğ, 2011) ve bazen polimerizasyon reaksiyonunda çapraz bağlayıcı kullanılarak mezo gözenekli yapı elde edilebilmektedir. Fakat, bu yöntemle gözeneklerin ölçüsü tam olarak kontrol edilememektedir (Nandi ve diğ., 2011; Okada ve diğ, 2011). Okada ve diğ., (2011) ilk defa termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS) yöntemi kullanarak kalıp kullanılmadan yüksek spesifik yüzey alanına sahip tekdüze mezo gözenekli poliakrilonitril (PAN) monoliti elde etmiştir. Oldukça kolay ve temiz bir yöntem olan TIPS ile kalıp moleküllerin uzaklaştırılması için ilave bir çaba sarf edilmesine de gerek kalmamaktadır (Okada ve diğ, 2011). TIPS yöntemiyle hazırlanan polimer monolitlerinin şekli kullanılan kabın şekli değiştirilerek ya da istenilen şekilde kesilerek değiştirebilmektedir. Bu nedenle, polimer monolitler büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için de uygundur (Okada ve diğ, 2011). PAN monoliti heterojen katalizör olarak

kullanıldığında ise reaksiyon sonrası katalizör geri kazanımı diğer toz/dağılmış halde kalan heterojen katalizörlere göre daha kolaydır (Nandi ve diğ., 2011).

2.2.1. Termal Olarak İndüklenen Faz Ayrımı (TIPS) Yöntemi

Faz dönüşümü yöntemleri polimer membranları hazırlamak için en yaygın kullanılan yöntemlerdir. İlgili polimer önce termodinamik olarak kararlı bir polimer çözeltisi oluşturmak için uygun bir çözücüde çözünür. Daha sonra polimer çözeltisi termodinamik olarak kararlı olmadığı bir ortama maruz bırakılır ve böylece faz dönüşümü gerçekleşir ve çözelti tekrar katı forma döner. Çözeltinin kararlılığını (termodinamik etki) ve faz ayrımı hızını (kinetik etki) kontrol ederek, membran morfolojisi istenilen şekilde ayarlanabilir. Faz dönüşümü yöntemlerinden NIPS yöntemi membran üretiminde en yaygın olanıdır. Bunun yanı sıra, TIPS ve diğer faz dönüşümü yöntemleri de kullanılabilir. TIPS yöntemi ilk olarak 1980'lerde faz ayrımı yöntemi olarak önerilmiş ve zamanla geliştirilmiştir. Faz ayrımı yöntemleri içerisinde çeşitli yöntemler bulunsada genel işlem aynıdır. Bu yöntemler, istenen gözenek boyutu ve morfolijinin yanı sıra polimer uyumluluğu ve çözücü seçimine göre belirlenir. Adından da anlaşılacağı gibi termal olarak indüklenen faz ayrımı (TIPS) yöntemi, NIPS yönteminde olduğu gibi polimeri çözücüsünün polimer için çözücü olmayan bir madde kullanılarak uzaklaştırılması yerine, polimer çözeltisinden termal enerjinin uzaklaştırılmasıyla indüklenir. Tipik bir TIPS işleminde, yarı kristalin bir polimer öncelikle erime sıcaklığının (T_m) üzerinde uygun bir çözücüde çözülür. Daha sonra, polimer çözeltisi kontrollü bir şekilde soğutulur. Çözelti soğudukça, polimer ile çözücü arasındaki afinite azalır ve faz ayrımına neden olur ve polimer erime sıcaklığının altında kristalize olur (Kim ve diğ., 2017).

TIPS yönteminde Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı (UCST) davranışı gösteren polimer çözeltisi yüksek sıcaklıkta hazırlanır. Sıcaklık düşürüldüğünde S-S faz ayrımı gerçekleşir ve polimer miktarı açısından zengin ve polimer miktarı açısından düşük olmak üzere iki faz oluşur. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra gözenekli polimer yapısı elde edilir (Önder ve diğ., 2016).

TIPS yönteminin yüksek çalışma sıcaklığı geniş bir çözücü yelpazesi sunmaktadır. TIPS yönteminde çözücü seçimi oldukça önemlidir (Kim ve diğ., 2017). TIPS yöntemi için çözücü seçiminde çeşitli etkenlerden bahsedilmektedir. İlk olarak çözücü çalışma sıcaklığında yüksek kaynama sıcaklığına ve düşük buhar basıncına sahip olmalıdır. Ayrıca çözücünün yanıcılığına ve parlama sıcaklığına dikkat edilmelidir (Tablo 3.1). İkincisi, faz ayrımı sonrasında çözücünün kolay ekstraksiyon için çözücünün molekül ağırlığının düşük olması gereklidir. Üçüncüsü,

çözücü ilgili polimerle orta derecede uyumluluk göstermelidir. TIPS yönteminin temel işlevi polimeri soğutarak çökeltmek olduğundan, çözücünün yüksek sıcaklıklarda iyi uyumluluk göstermesi, fakat düşük sıcaklıklarda düşük uyumluluk göstermesi gerekmektedir. Polimer ve çözücü arasındaki uyumluluk ürünün morfolijini belirlemek için önem taşımaktadır. Son olarak, çözücü yukarıdaki tüm özellikleri sergilemeli ve uygun fiyatlı olmalıdır (Kim ve diğ., 2017).

TIPS yönteminde faz ayrımı iki şekilde gerçekleşebilir: Sıvı-Sıvı (S-S) (Önder ve diğ., 2016) ve Katı-Sıvı (K-S) faz ayrımı. S-S faz ayrımında çözelti polimerin fazla olduğu ve düşük olduğu iki faza ayrılır ve ardından katılaşma gerçekleşir (NIPS yönteminde olduğu gibi). K-S faz ayrımında ise, soğuma sırasında polimer doğrudan çözeltiden kristalize olarak ayrılır. Bu iki faz ayrımı yolları oldukça farklı morfolojilere yol açar. Örneğin, K-S faz ayrımı küre şeklinde, S-S ise hücresel ve sürekli yapılarla sonuçlanmaktadır (Kim ve diğ., 2017).

Önder ve diğ., (2016) polimer-çözücü ikili faz diagramını şu şekilde açıklamıştır. Meta kararlı bölgede faz ayrımı termodinamik olarak uygundur, fakat kinetik bir bariyer vardır ve konsantrasyon değişimleri S-S faz ayrımını tetikleyecek kadar büyük olmalıdır. Bu bölgede faz ayrımı çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Daha düşük polimer konsantrasyonlarında, meta kararlı bölgedeki faz ayrımı polimer miktarı açısından düşük faz matrisinde polimer miktarı açısından zengin küreler üretir. Ancak, daha yüksek polimer konsantrasyonlarında, meta kararlı bölgedeki faz ayrımı, polimer miktarı açısından zengin faz matrisinde polimer miktarı açısından zayıf faz damlacıkları üretir.

Kararsız bölgede faz ayrımı için kinetik bariyer yoktur. Çok küçük konsantrasyon değişimleri bile spinodal ayrışma yoluyla S-S faz ayrımına neden olabilmektedir (Önder ve diğ., 2016).

Küre şeklinde morfolojiyle sonuçlanan K-S faz ayrımı polimerin kristalizasyon yoluyla çekilmesiyle gerçekleşmektedir. Fakat bu yöntem ürünlerin düşük mekanik dayanıklılığı nedeniyle fazla tercih edilmemektedir (Kim ve diğ., 2017).

Hücresel morfoloji, kararsız polimer çözeltisi binodal ve spinodal eğriler arasında geçiş yaptığında, çekirdeklenme ve büyüme (ÇB) mekanizması ile olmaktadır. Hücresel morfolojilerin mekanik dayanımı küre şekilli morfolojilerden daha iyi olmasına rağmen hücreler arasındaki gözenek bağlantısının dikkatlice kontrol ve optimize edilmesi gerekir ki bu

çoğunlukla kinetik bir faktördür. Çünkü kötü hücre bağlantısı kapalı gözeneklere ve düşük geçirgenliğe neden olmaktadır (Kim ve diğ., 2017).

Sürekli morfoloji S-S faz ayrımı sırasında spinodal parçalanma yolu ile elde edilir. Aynı polimer konsantrasyonunda, sürekli morfolojinin mekanik dayanımı, küre şekilli ve hücresel morfolojilerinkinden daha iyi olmaktadır. Ayrıca, sürekli morfoloji çok yüksek gözenek bağlantısına sahiptir ve genellikle daha fazla tercih edilen morfolojidir. Ancak pratikte, sürekli ve hücresel morfolojileri birbirinden ayırt etmek genellikle zordur. Ne yazık ki, TIPS yönteminde istenen sürekli morfolojiye neden olan spinodal ayrışma yolu yalnızca düşük polimer konsantrasyonlu çözeltilerde meydana gelmektedir (Kim ve diğ., 2017).

Faz ayrımı yolunun S-S'dan K-S'ya geçtiği noktaya monotektik nokta denir. S-S faz ayrımında polimer çözeltisi soğuduğunda iki faza ayrılır ve sıvı olarak kalır (polimer çözücünde çözünmüş haldedir): Polimerin zengin olduğu sürekli faz ve polimerin az olduğu faz. Polimerin zengin olduğu faz sürekli bir ağ oluştururken polimerin düşük olduğu faz gözenekleri oluşturur (Kim ve diğ., 2017). Faz ayrımı termodinamik itici güç olan arayüz enerjisinin en aza indergendiğinde tamamlanır (Önder ve diğ., 2016).

Bu iki fazın bileşimleri belirlenen çözelti sıcaklığında binodal eğrinin her iki ucunda yer alır. TIPS yöntemi kullanılarak hazırlanan membranlar NIPS yöntemi ile hazırlananlara kıyasla daha dar gözenek boyutu dağılımı göstermiştir. (Kim ve diğ., 2017).

2.2.2. Polimeri Çözmeyen Çözücü (Non-solvent) ile İndüklenen Faz Ayrımı (NIPS Yöntemi)

NIPS yöntemi endüstride gözenekli membranların üretim prosesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Xin ve diğ., 2012). Fakat NIPS yöntemiyle gözenekli polimer monolitlerinin üretimi yeteri kadar incelenmemiştir (Rezabeigi ve diğ., 2014). Geleneksel polimerizasyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında NIPS, gözenek boyutu ve dağılımı üzerinde yüksek oranda kontrol sağlama imkanı sunan, kalıba gerek duyulmayan, hızlı ve enerji tasarruflu bir üretim yöntemidir (Sun ve diğ., 2017c). NIPS homojen bir polimer çözeltisine polimerin çözünmediği çözücünün (non-solvent) eklendiği basit ve temiz bir yöntemdir (Xin ve diğ., 2012) ve genellikle polar aprotik çözücüler non-solvent olarak seçilmektedir (Kim ve diğ., 2017). Başlangıçta homojen olan çözelti non-solvent maddenin eklenmesiyle kararsız hale gelir ve polimerin zengin olduğu ve polimerin miktarının düşük olduğu iki faza ayrılır. Polimerce zengin olan faz sürekli bir matris oluşumuyla bir monolit formunda gelişir. Çözücü karışımından oluşan polimerin miktarının düşük olduğu faz ise monolit matris boyunca akar ve

monolit içerisinde gözenekli kanallara neden olur. Bu durum faz ayrımı tamamlandığında sürekli, birbirine bağlı ve gözenekli yapıya neden olmaktadır (Xin ve diğ., 2012). NIPS yönteminin başarılı olması için polimerin non-solvent maddede çözünmemesi ve çözücü ile non-solvent'in karşılıklı kimyasal ilgi göstermesi gerekmektedir. Böylece, polimer kendiliğinden katılaşmaktadır (Kim ve diğ., 2017).

NIPS işlemi, polimer-çözücü-non-solvent üçlü sistemi için Flory-Huggins teorisiyle anlaşılabilir. Bir polimer çözeltisine non-solvent bir maddenin eklenmesi sistemin Gibbs serbest enerjisini artırır ve bu da sonuç olarak faz ayrımına neden olabilir. Faz ayrımı, iki fazın birleşimi en düşük serbest enerjiye sahip kararlı bir duruma ulaşana kadar devam eder. Bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak bu durum S-S faz ayrımı veya K-S faz ayrımı olabilir. K-S faz ayrımında sistem, iki faz arasında belirgin bir sınır olmak üzere polimer çökeltisi ve polimer miktarı açısından düşük sıvı fazı içermektedir. S-S faz ayrımı, polimer ve çözücünün bir kısmından oluşan polimer açısından zengin faz ve non-solvent ve kalan çözücüyü içeren polimer açısından zayıf bir fazın iç içe geçen bir ağ yapısının oluşumuna yol açar. Bu aşamada, iki farklı faz bir arada mevcut olmasına rağmen karışım bulanık görünmektedir. Polimer açısından zengin ve polimer açısından zayıf fazlar, faz ayrımı tamamlanma süresi ve kurutma sonrasında sırasıyla monolit iskeleti ve gözenekleri oluşturur (Rezabeigi ve diğ., 2014).

Makro gözenekler, polimer miktarı olarak zengin faz ile polimer miktarı olarak düşük fazın makrofaz ayrılmasıyla ortaya çıkmaktadır. Öte yandan, kristalleşme sırasında, çözücü ve non-solvent moleküllerin bir kısmı polimer zincirleri tarafından hapsedilir. Çözücü ve non-solvent moleküllerinin katılaşmadan önce bir birleriyle birleşmek için yeterli zamanı yoktur, bu da mikrofaz ayrımını sağlamaktadır. Çözücü değişimi ve kurutma işlemleri sonrasında, polimer zincirleri tarafından hapsedilmiş non-solvent ve çözücü moleküller çıkartılarak mezo gözenekli yapı oluşur (Chen ve diğ., 2019).

2.2.3. Termal Olarak Etkilenmiş Non-Solvent Olarak İndüklenen Faz Ayrımı (TINIPS) Yöntemi

Sun ve diğ., (2013) NIPS yöntemine sıcaklık faktörü ekleyerek TINIPS yöntemiyle PVA monoliti hazırlamıştır. Bu yöntemde polimerin çözünmediği çözücü (non-solvent) polimer çözeltisine yüksek sıcaklıkta eklenir ve sonrasında polimer, çözücü ve non-solvent'den oluşan çözücü çözelti karışımı faz ayrımı gerçekleşmesi için soğutulur ve opak monolit yapısı elde edilir.

2.2.4. TIPS, NIPS ve TINIPS Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Hastürk ve diğ., (2019) TIPS, NIPS ve TINIPS yöntemleri arasındaki farkları aşağıdaki şekilde açıklamıştır. TIPS yönteminde polimer yüksek sıcaklıkta çözünür ve bu sıcaklıkta non-solvent eklenir. Daha sonra gerçekleşen soğutma monolit oluşumuna yol açar. Diğer yandan, NIPS yönteminde non-solvent eklenmesi polimer çözeltisinin soğutulduğu sıcaklıkta (genelde oda sıcaklığı) gerçekleştirilir. TINIPS yöntemi ise TIPS ve NIPS yöntemlerinin birleşiminden ibarettir. Burada, non-solvent, çözeltiliye soğutulmadan, ara bir sıcaklıkta eklenir ve sonrasında karışım monolit oluşması için istenilen sıcaklığa soğutulur (Hastürk ve diğ., 2019).

2.3. TIPS YÖNTEMİNİN TERMODİNAMİK ETKENLERİ

Başlangıçta sistemin çözünürlüğü sıcaklığın düşmesine bağlı olarak düşer. Termodinamiğin ikinci yasasına göre tiplam Gibbs serbest enerjisini düşürmek için polimerin zengin ve düşük olduğu iki fazı oluşturan S-S faz ayrımı gerçekleşiyor. Polimerin zengin olduğu faz, sürekli matrisin oluşumuyla monolit formunda gelişirken, çoğunlukla çözücü karışımından oluşan polimer düşük olduğu faz, gözenekli kanalları monolite getirmek için matris içerisinden akmaktadır (Xin ve diğ., 2017).

Yöntemin mekanizması aşağıdaki gibi ifade edilen Gibbs serbest karışma enerjisi (ΔG_m) perspektifinden açıklanabilmektedir.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S \quad (\text{Hu ve diğ., 2022}) \quad (2.1)$$

Gibbs serbest karışma enerjisi (ΔG_m) negatif olursa polimer çözücü ile kendiliğinden karışır. Burada ΔH_m ve $T\Delta S$ sırasıyla karışımın entalpisi ve entropisini, T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir (Kim ve diğ., 2017).

$$\Delta G_m = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad (2.2)$$

Burada n_1 ve n_2 molar sayıyı, ϕ_1 ve ϕ_2 hacim fraksiyonunu, χ_{12} iyse polimer ve çözücünün Flory etkileşim parametresini ifade etmektedir (Hu ve diğ., 2022).

Karışım soğutuldukça PEG'in çözünürlüğü düşer ve bu χ_{12} değerinin artmasına neden olur. 2-ci denklemin'in (denklem 2.2) parantezindeki son terim entalpik katkıyı ifade ettiğinden, χ_{12} 'nin artması ΔH_m 'in artmasına neden olmaktadır. Soğutma sırasında entropik katkıya denk gelen ilk iki terimin değişimi ihmal edilebilir. Bu nedenle artan ΔH_m , ΔG_m 'in artmasına neden olur ve faz ayrımı için itici bir güç sağlar (Hu ve diğ., 2022).

Spinodal bölgedeki çözelti termodinamik olarak kararsızdır ve kendiliğinden faz ayrımına uğrar ve sürekli bir morfolojiye neden olurken binodal ve spinodal arasındaki çözelti metastabildir ve yalnızca çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile kararlı bir çekirdek oluştuktan sonra faz ayrımı gerçekleşir ve hücrel morfolojiye neden olur.. Her iki durumda da, polimer hala çözelti halindedir (tüm bileşimlerde $\Delta G_m < 0$) ve yalnızca sıcaklık çözeltinin kristalleşme noktası sıcaklığının altına düşerse katılaştır (Kim ve diğ., 2017).

2.4. POLİMER-ÇÖZÜCÜ ETKİLEŞİMLERİ

PEG ve etanol arasındaki etkileşimler esas olarak hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve PEG'in yapısal özelliklerinden etkilenmektedir (Das ve diğ., 2025). PEG konsantrasyonu arttığında çözücünün yoğunluğu da artmaktadır. Bu artış PEG'in molekül ağırlığı etanolden daha yüksek olduğu için birim hacime düşen kütleye de daha fazla katkıda bulunması ve neticede moleküllerin daha sıkı bir şekilde yerleşmesiyle açıklanabilir. Buna karşılık PEG-etanol çözeltisinin yoğunluğu genel olarak sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda, hem çözücünün (etanol) hem de polimerin (PEG) genişmesi moleküllerin birbirinden daha fazla uzaklaşmasına neden olur ve böylece birim hacim başına düşen kütle azalır. Bu aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda daha düşük moleküler etkileşimlerin ve artan moleküler hareketliliğin de göstergesidir (Das ve diğ., 2025). PEG-etanol çözeltisinin viskozitesi ise, PEG'nin daha yüksek konsantrasyonlarıyla artmaktadır. Bu davranış PEG'in uzun polimer zincirleri arasındaki etkileşimler ve PEG ve etanol arasında oluşan hidrojen bağıyla etkileşimleriyle açıklanabilmektedir. Bu etkileşimler akışa karşı önemli bir direnç oluşturarak PEG konsantrasyonu arttıkça viskozitede artışa neden olmaktadır. Öte yandan, sıcaklığın artırılması çözeltinin viskozitesini azaltmaktadır. Yüksek sıcaklıklar, artan moleküler hareketlilik nedeniyle hidrojen bağına bozar ve PEG zincirleri arasındaki dolanıklığı zayıflatır (Das ve diğ., 2025).

Gibbs serbest enerjisi özellikle hidrojen bağı ve daha kararlı moleküler etkileşimler nedeniyle artan PEG konsantrasyonuyla artmaktadır. PEG konsantrasyonu arttıkça sistem daha düzenli hale gelir ve PEG ile etanol arasındaki hidrojen bağlarının oluşumu sistemin serbest enerjisini düşürür ve bu da daha güçlü moleküler etkileşimlere işaret etmektedir. Moleküller arasındaki kararlılıktaki bu artış sistemin entropisinde azalmaya karşılık gelmektedir ve bu, daha yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek Gibbs serbest enerjisine neden olmaktadır. Sıcaklığın Gibbs serbest enerjisi üzerindeki etkisi daha karmaşıktır. Genellikle, daha yüksek

sıcaklıklar, sistemdeki entalpi ve entropi değişimleri arasındaki dengeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisini artırır veya azaltabilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda entropi artar ve bu da Gibbs serbest enerjisini düşürebilmektedir. Ancak moleküler etkileşimlerin zayıflaması, örneğin hidrojen bağlarının bozulması bu etkiye karşı koyabilir ve Gibbs serbest enerjisini artırabilir. Bu davranış, moleküler etkileşimlerin kararlılığını belirlemede entalpi ve entropi arasındaki karmaşık dengeyi vurgular. Eksi bir ΔG kendiliğinden etkileşimleri işaret eder ve ΔG 'nin büyüklüğü moleküler etkileşimlerin gücüne dair fikir vermektedir. Hidrojen bağları Gibbs serbest enerjisini etkilemekte van der Waals kuvvetlerinden daha önemli bir rol oynamaktadır (Das ve diğ., 2025).

2.5. MONOLİTLERİN MORFOLOJİSİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Polimer morfolojisini etkileyen parametreler, polimerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu, çözücü tipi, soğutma sıcaklığı, faz ayrımı tamamlanma süresi ve kristalleşebilme davranışı gibi özellikleri içermektedir. Çözücü üç farklı yolla uzaklaştırılabilir; süperkritik kurutma, dondurarak kurutma veya polimerin çözünmediği (non-solvent) bir maddeyle değiştirme ve sonrasında vakumla kurutma. Ancak homojen bir yapı elde etmek için, non-solvent değişimi faz ayrımı tamamlandıktan sonra yapılmalıdır. Aksi takdirde, non-solvent varlığı sonucu kontrolsüz bir şekilde değiştirebilir (Önder ve diğ., 2016). Düşük polimer konsantrasyonlarında elde edilen monolitler kırılgan olabilmektedir (Yoneda ve diğ., 2014).

Okada ve diğ., (2011) monolitlerin morfolojisinin polimer konsantrasyonu ve çözücü oranına önemli derecede bağlı olduklarını belirtmiştir. Örneğin, düşük polimer konsantrasyonlarında yeterli polimer molekülü olmadığı için monolit yapısı oluşamamaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda kapalı gözenekli polimer yapıları oluşurken, bu konsantrasyonun üzerindeyse ise polimer çözeltisinin viskozitesi yüksek olduğu için faz ayrımı gerçekleşemediğinden monolit yapısı oluşamamaktadır (Okada ve diğ., 2011).

Sun ve diğ., (2013) kullandıkları yöntemde polimer konsantrasyonunun, polimerin molekül ağırlığının ve soğutma sıcaklığının morfoloji üzerindeki etkisinden bahsetmiştir. İskelet ve gözenek boyutları, polimer konsantrasyonu artışının bir fonksiyonu olarak azalmaktadır. Polimer konsantrasyonu arttığında polimer çözeltisinin viskozitesi de artar ve polimer zincirlerinde daha yüksek bir dolaşıklık derecesi ve daha yavaş faz ayrımı dinamikleriyle sonuçlanır. Bu nedenle, polimer konsantrasyonundaki artış monolitinin gözenek

ve iskelet boyutlarında azalmaya neden olur (Sun ve diğ., 2013). Yoneda ve diğ., (2014) konsantrasyon etkisini şu şekilde açıklamaktadır. Daha düşük polimer konsantrasyonunda, polimer konsantrasyonu düşük fazın polimer konsantrasyonu zengin faza olan hacim oranı daha yüksektir ve bu da yavaş faz ayrımı oranına neden olmaktadır. Böylece daha büyük gözenek boyutları ve daha kalın iskelet boyutları elde edilir (Yoneda ve diğ., 2014). Polimerin molekül ağırlığı Polimerin molekül ağırlığının artışı ile gözenek ve iskelet boyutu azalabilmektedir. Sun ve diğ., (2013) bu farkı polimer zincirinin sistemdeki hareketliliğiyle açıklamaktadır. Polimerin molekül ağırlığı arttığında polimer çözeltisinin viskozitesi artar ve faz ayrımında molekül ağırlığına bağlı olarak polimer çözeltisinin viskozitesinden büyük ölçüde etkilenir (Sun ve diğ., 2013). Genel olarak, düşük viskoziteli bir çözeltide bir polimer zincirinin hızlı hareketi, çözücünden faz ayrılmasını geciktirmektedir (Xin ve diğ., 2012). Soğutma sıcaklığının artmasıyla ortalama gözenek ve iskelet boyutu artmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda polimer molekülleri serbest hareket edebilmekte ve bir araya gelerek yüksek gözenek ve iskelet boyutlu monolit oluşturmak için yeterli zamana sahip olmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda ise hareket hızı sınırlıdır ve faz ayrımı daha hızlı gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, gözenek ve iskelet boyutu azalmaktadır (Sun ve diğ., 2013). Düşük sıcaklıklarda polimerin çözücünde ve ya çözücü karışımında çözünübilirliği daha düşük olduğu için faz ayrımı yüksek sıcaklıklara göre daha hızlı gerçekleşir ve bu da daha küçük gözenek ve iskelet boyutlarına neden olmaktadır (Xin ve diğ., 2012).

Non-solvent oranı etkisi, soğutma sıcaklığıyla benzer bir şekilde açıklanabilir. Non-solvent oranı yüksek olduğunda polimerin çözücü karımındaki çözünübilirliği düşer, bu da homojen polimer çözeltisinin daha hızlı faz ayrımına yol açar, yani faz ayrımının kinetiği daha yüksek non-solvent oranıyla daha hızlı hale gelmektedir. Sonuç olarak, polimer miktarı düşük olan faz daha küçük gözenekler oluşturmak üzere gelişir (Xin ve diğ., 2012).

Çözücü ve non-solvent maddelerin seçimi ve kombinasyonu, monolit morfoloji kontrolü için de çok önemli bir faktör olarak değerlendirilmiştir (Xin ve diğ., 2012). Çözücü oranı düşük olduğunda polimer çözünmemektedir (Yoneda ve diğ., 2014).

Sonuç olarak polimer monolitlerin morfolojisi yukarıda belirtilen parametreler optimize edilerek hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir.

2.6. POLİMER MONOLİTLERİ ÜZERİNE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sun ve diğ., (2013) hidrofilik PVA monoliti üretmiş ve glutaraldehit ile (GA) çapraz bağlayarak suda çözünmez PVA monoliti elde etmiştir. Wang ve diğ., (2017b) TIPS yöntemiyle hidrofobik, süper-oleofilik ve makro gözenekli yapıllı polistiren (PS) monoliti hazırlamıştır. Monolit farklı su-yağ emülsiyonlarında yüksek yağ absorpsiyonu verimliliği göstermiştir ve yöntemim ucuz ve PS'in geri dönüşüme katkı sağlayabileceği düşünülmektedir (Wang ve diğ., 2017b).

Sun ve Uyama., 2013 TINIPS yöntemiyle uyarıya duyarlı poli(vinil alkol) (PVA)/sodyum aljinat (SA) karışımı mezo gözenekli yapıllı monolit üretmiştir (Sun ve Uyama., 2013).

Sun ve diğ., (2017b) NIPS yöntemiyle hiyerarşik olarak gözenekli selüloz monoliti üretmiştir (Sun ve diğ., 2017b).

Gözenekli yapıya sahip polimer esaslı monolitik malzemeler enzim immobilizasyonu için yüksek performanslı matrisler olarak büyük ilgi görmüştür. Polimer monolitler geniş yüzey alanı, pH kararlılığı ve mükemmel biyoyumlulukları nedeniyle enzim immobilizasyonunda gelecek vaat etmektedirler (Han ve diğ., 2014). Ayrıca, polimer monolitlerin yüzey özellikleri ve fonksiyonallitesi, uygun polimer seçimi ve modifikasyonları ile kontrol edilebilmektedir (Xin ve diğ., 2012).

Birlikte çözünürlük etkisi, her ikisi de polimeri çözmeyen, ancak homojen bir karışımda birlikte kullanıldıklarında güçlü bir polimer çözme sistemi oluşturan ikili çözücü karışımlarıdır (Yoneda ve diğ., 2014). Yoneda ve diğ., (2014) etanol ve suyun birlikte çözünürlük etkisini kullanarak TIPS yöntemiyle poli(metil metakrilat) (PMMA) monolitleri elde etmişlerdir.

Wang ve diğ., (2015c) TIPS yöntemiyle poli(etilen-ko-vinilalkol)/kitosan karışımı monolitler üretmiştir. Karışım kitosanın geniş şelasyon kapasitesi nedeniyle çeşitli ağır metal iyonlarına karşı iyi adsorpsiyon yeteneği göstermiştir.

Özel ıslatma kabiliyeti ve üç-boyutlu birbirine bağlı gözenekli yapıları nedeniyle polimer monolitleri, su içinden farklı yağ/organik çözücülerini seçici ve verimli bir şekilde absorbe edebilmektedir (Wang ve diğ., 2022).

Wang ve diğ., (2022) TINIPS (Termal olarak etkilenen non-solvent indüklenen faz ayrımı) yöntemiyle düşük yüzey enerjili poliviniliden florür (PVDF) monoliti sentezlemiştir.

PVDF monoliti modifikasyon yapılmadan süper hidrofobik ve süper oleofilik özellikler göstermiştir. Hazırlanan PVDF monoliti, yoğun UV radyasyonu, hızla değişen sıcaklık, aşırı pH gibi zorlu koşullar altında kararlı yağ/su ayırma özelliği göstermiştir. Ayrıca, kendi ağırlığının 757 katını taşıyabilme kapasitesine sahip olması ve küçük bir yaprak üzerinde sabit bir şekilde durabilmesi, monolitın güçlü bir iskelete ve ultra düşük yoğunluğa sahip olduğunu göstermektedir (Wang ve diğ., 2022).

Selüloz bazlı matrisler antikorlar, protein ilaçları ve DNA gibi biyomoleküllerin ayrılması için biomedikal alanlarda kullanılabilir (Xin ve diğ., 2017). Selüloz su ve yaygın organik çözücülerde çözünmediği için Xin ve diğ., (2017) TIPS yöntemiyle selüloz asetat (CA) sentezlemiş sonrasında hidrolize edilerek genel çözücülere karşı dayanıklı selüloz monoliti hazırlamıştır. Sonrasında, selüloz monolitın iskelet yüzeyine epoksi, birincil amin ve aldehit gibi bilinen reaktif gruplar eklenmiştir. Bu gruplar, fonksiyonel moleküllerin selüloz monolit üzerinde immobilizasyonu için uygundur (Xin ve diğ., 2017). Hinamoto ve diğ., (2023) selüloz monoliti üzerine N-Hidroksisüksinimid (NHS) esterleri immobilize etmiştir. Aktive edilmiş selüloz monoliti affinite kolonları elde etmek için NHS'in ester grupları üzerinden Protein A'yla reaksiyona girmiş ve immünoglobulin G'nin (IgG) seçici adsorpsiyonu için kullanılmıştır (Hinamoto ve diğ., 2023). Kitin amid gruplarının varlığı nedeniyle modifikasyon ve uygulama açısından selüloza göre üstünlük göstermektedir (Hajili ve diğ., 2022). Hajili ve diğ., (2022) TIPS yöntemiyle kitin türevi kitosandan monolit sentezlemiş ve sonrasında hidrolize ederek hiyerarşik olarak gözenekli kitin monoliti hazırlamıştır.

İskelet yüzeyinde metal nano partiküller taşıyan hibrit polimer monolitler mükemmel heterojen katalizörler olarak ilgi çekmiştir. Burada metal nanopartiküller aktif katalitik bölge sağlarken, sürekli gözenekler moleküllerin daha iyi kütle transferine katkı sağlamaktadır. Wang ve diğ., (2015a) TIPS yöntemiyle mezo gözenekli poli(etilen-ko-vinil alkol) (EVOH) monoliti üzerinde tutunmuş paladyum nanoparçacıkları (PNP) üretmiştir. Elde edilen ürünler yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Wang ve diğ., 2015a).

Hu ve diğ., (2022) TINIPS yöntemiyle selüloz asetat ve seramik nanopartiküllerin blendi olarak $Al_2O_3-SiO_2$, TiO_2 ve SiC olmak üzere 3 farklı monolitik seramik malzemeler sentezlemiştir. Saf seramik malzemeler üretmek için elde edilen hibrit malzeme kalsinasyona ve sinterlemeye tabi tutulmuştur.

Sun ve diğ., (2017c) asetoasetat grubuyla modifiye edilmiş PVA (AAPVA) monoliti üretmiş ve üzerine aldehid grubu aşlamıştır. Modifiye edilmiş AAPVA monoliti monoliti üzerine lipaz ve yaban turpu peroksidaz (HRP) immobilize edilmiştir (Sun ve diğ., 2017c).

Hastürk ve diğ., (2019), Sun ve diğ'den (2013) farklı olarak non-solvent olarak asetonu, asetonun buharlaşma sıcaklığına yakın olan 55 °C yerine, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ekleyerek daha kontrollü bir şekilde istenilen monolit yapısını elde edilebileceğini göstermiştir (Hastürk ve diğ., 2019).

Wang ve Uyama (2016) TIPS yöntemiyle düşük yoğunluklu, esnek, yüksek hidrofobiklik ve süperoleofilik özelliklere sahip polipropilen (PP) süngerini hazırlamıştır. PP süngerini farklı organik çözücülerde ve yağlarda iyi absorpsiyon özelliği göstermiştir. Üretilen monolit organik sıvılarda sıkılabildiği için, absorbe edilen organik çözücüler ve yağlar sıkılarak ayrıştırılabilmekte ve ardından sünger uçucu sıvılarla yıkanarak sonrasında oda sıcaklığında kurutularak sonraki döngülerde kullanım için uygun hale getirilebilmektedir (Wang ve Uyama, 2016). Wang ve diğ., (2018) PP çözeltisine sodyum klorür (NaCl) mikro-partikülleri ekleyerek, yapısında hem geniş hem de küçük boyutlu makro gözenekleri bulunduran daha düşük yoğunluklu, daha hızlı ve iki kat daha iyi adsorpsiyon özellikli PP süngerini üretmiştir (Wang ve diğ., 2018).

Alassod ve diğ., (2020) PP/lignin blendi kullanarak, TIPS yöntemiyle polipropilen'e göre daha iyi adsorpsiyon özelliğine sahip sünger hazırlamıştır. Monolitin yağ alma kapasitesinin artan sıcaklıkla arttığını gözlemlenmiştir (Alossod ve diğ., 2020).

Tsujimoto ve diğ., (2016) TIPS yöntemiyle poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksiheksanoat) (P3HB3HHx) monoliti üretmiştir ve sudan keten yağı absorpsiyonunda kullanmıştır.

Nandi ve diğ., (2011) mezo gözenekli PAN monolitini -CN fonksiyonel gruplarının hidroksil amin ile amidoksimasyonu yoluyla fonksiyonilize etmiş ve sonrasında ion değişimi ve kataliz için kullanmıştır.

Xin ve diğ., (2012) NIPS yöntemiyle polikarbonat (PC) monoliti üretmiştir. Faz ayrımı sürecinde PC monolitinin kristalizasyonu gerçekleşmiştir. Wang ve diğ., (2017a) TINIPS yöntemiyle hidrofobik mezo gözenekli PC monoliti üretmiş ve soya yağı, motor yağı ve metil silikon yağı adsorpsiyonlarında kullanmıştır.

Rezabeigi ve diğ., (2014) NIPS yöntemiyle polilaktik asit (PLA) monolitleri elde etmiştir (Rezabeigi ve diğ., 2014). Önder ve diğ., (2016) ise yüksek gözenekli rijit PLA monolitik köpüklerini TIPS yöntemiyle üretmiştir (Önder ve diğ., 2016).

Park ve diğ., (2013) TIPS yöntemiyle Poli(γ -glutamik asit) (PGA) monoliti üretmiş, heksametilen diizosiyanat (HDI) ile çapraz bağlayarak , suda çözünmeyen PGA monoliti elde etmiştir. Çapraz bağlı monolit, sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarını etkili bir şekilde adsorbe etmiş ve bakırla immobilize edilmiş çapraz bağlı PGA monoliti, E. coli hücrelerine karşı güçlü bir antibakteriyel aktivite göstermiştir (Park ve diğ., 2013).

Cao ve diğ., (2020) TIPS ve NIPS yöntemlerinin kombinasyonunu kullanarak hiyerarşik olarak gözenekli polikaprolakton (PCL) monoliti üretmiştir. Sonrasında, monolit polidopamin (PDA) ile yüzey modifikasyonu yaparak süperhidrofilik PDA-PCL monoliti elde etmiştir (Cao ve diğ., 2020). Chen ve diğ., (2019) NIPS yöntemi ile hiyerarşik olarak gözenekli poli(L-laktik asit (PLLA)/poli(e-kaprolakton) (PCL) monolitik kompozitleri üretmiştir (Chen ve diğ., 2019).

Kajima ve diğ., (2018) TIPS yöntemiyle mikro yüzgeç yapılı Poli(butilen tereftalat) (PBT) monoliti üretmiştir (Kajima ve diğ., 2018). Mphanje ve diğ., (2018) TIPS yöntemiyle makro(mezo) gözenekli poliakrilonitril (PAN), polivinilpiridin-ko-stiren (PVPS) kompozit monolitleri üretmiş ve sonrasında metal adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarında kullanmıştır. Hazırlanan monolitlerin sulu çözeltiden %80'e kadar Cu(II), Ag(I) ve Au(III)'ü uzaklaştırdığı bulunmuştur (Mphanje ve diğ., 2018).

2.7. POLİMER MONOLİTLER KAREKTERİZASYONU

SEM analizi monolit yapılarının gözenekliliğini belirlemek, gözenek ve iskelet boyutunu ölçmek için kullanılmaktadır (Okada ve diğ., 2011).

BET analizi monolit yapıdaki gözeneklerin varlığını belirlemek, yüzey alanını ve gözenek ölçüsü dağılımını ölçmek için kullanılmaktadır. Yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller yöntemi kullanılarak ölçülmüştür (Okada ve diğ., 2011).

Monolitler yüksek gözenekliliği ve düşük yoğunluğu nedeniyle yağlara ve çözücülere karşı iyi absorpsiyon özellikleri göstermektedir (Wang ve Uyama., 2016; Wang ve diğ., 2017a; Wang ve diğ., 2017b; Wang ve diğ., 2018, Wang ve diğ., 2022,).

Monolitlerin FTIR analizi blend, çapraz bağlayıcı kullanılan, fonksiyonelize edilmiş, nanopartikül kullanılmış monolitlerin analizi için kullanılmaktadır (Sun ve diğ., 2017c).

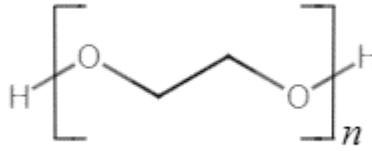
Bazı monolitler faz ayrımı sırasında kristalizasyon özelliği gösterir. DSC analizi bu özelliğin varlığını ve monolitlerin dayanıklılığını gözlemlemek için yapılmıştır. TGA analizi sıcaklık artıkcı monolitlerin kütle değişimlerini belirlemek için yapılmıştır (Feng ve diğ., 2019).

X-ışını kırınımı analizi monolitlerin kristal yapısını incelemek için kullanılmaktadır (Feng ve diğ., 2019).

2.8. POLİETİLEN GLİKOL (PEG)

PEG hidrofilik, iyonik olmayan bir polieter bileşimidir ve etilen oksidin alkali kataliz altında polimerizasyonu yoluyla sentezlenir (Padín-González ve diğ., 2022). PEG biyouyumluluğu ve azaltılmış protein adsorpsiyonu ile dikkat çekmiştir (Shenoi, 2018).

Zehirli değildir, kokusuzdur, nötrdür, uçucu, tahriş edici değildir ve yağlayıcı özelliği vardır (Zhang ve diğ., 2011).



Şekil 2.2: Polietilen glikol (PEG) yapısı (İbrahim ve diğ., 2022).

Molekül ağırlığına bağlı olarak bazen polietilen oksit (PEO) olarak anılır. PEO genelde yüksek molekül ağırlıklı versiyonları için kullanılır. PEG'in özellikleri monomer zincirinin uzunluğuna bağlıdır (Willerth, 2017).

PEG yarı kristalin yapıya sahiptir ve tekrar eden (CH₂-CH₂O) unitelerinden oluşmuştur. PEG'in uç hidroksil grupları başka fonksiyonel gruplarla değiştirebilir. Lineer, dallanmış, tarak şekilli ve yıldız makromoleküller olmak üzere farklı tipte PEG yapıları mevcuttur (Rahmani ve diğ., 2022).

PEG, suda ve toluen, diklorometan ve alkol gibi birçok organik çözücünde kolayca çözünürken, hekzan, sikloheksan veya dietil eter gibi alifatik hidrokarbonlarda çözünmediği bilinmektedir (Chen ve diğ., 2005).

Polietilen glikol (PEG), başta tıp olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir polieterdir. Polietilen oksit (PEO), PEG'in başka bir adıdır. Tipik olarak molekül ağırlığı 20.000 g/mol'ün altında olan etilen oksit makromolekülleri PEG olarak adlandırılırken, değerleri 20.000 g/mol'ün üzerinde olanlara PEO adı verilir. PEG'in su, etanol, asetonitril, benzen ve diklorometanda çözünürken, dietil eter ve heksanda çözünmediği bilinmektedir.

PEG dallanmış, yıldız ve tarak benzeri makromoleküller gibi farklı yapılarda mevcuttur. PEGilasyon, PEG'in başka bir moleküle bağlandığı ilgi çekici bir süreçtir ve tedavi yöntemleri açısından ümit vericidir. PEG, protein korona oluşumunu en aza indirmek için ilaç salımında önemli olan protein adsorpsiyonunu engelleyebilir (Zarrintaj ve diğ., 2020).

PEGilasyon, dolaşım süresini artırmak ve istenmeyen konakçı tepkilerini azaltmak için PEG'in ilaçlara veya nanopartiküllere konjugasyonunu ifade eder (Padín-González ve diğ., 2022).

Farmasötik uygulamalarda PEG'in, ilaçların dolaşım süresini arttırması ve immünojenitelerini azaltması nedeniyle çeşitli avantajları vardır. PEG, proteinler veya peptitler gibi farmasötik ürünlerin moleküler ağırlığını (M) arttırır, böbrek klirensini azaltır ve proteolitik bozulmadan korur, böylece farmakokinetik profillerini değiştirir. Ayrıca, PEG hidroksil grupları bulunurması nedeniyle ilaçların çözünebilirliğini arttırır (Padín-González ve diğ., 2022).

PEG zincirlerinin hidroksi uç grupları, genellikle akrilik (polietilen glikol diakrilat (PEGDA)) veya metakrilik (polietilen glikol dimetilakrilat (PEGDMA)) olmak üzere reaktif grupları kolayca birleştirebilir (Husár ve diğ., 2014).

PEG, polimer zincirinde protein bağlama bölgelerinin bulunmaması nedeniyle adsorplayıcı değildir. Hidrojen bağı veren gruplara sahip olmaması protein bağlanmasını azaltmada önemlidir. PEG polimerinin uçları, foto çapraz bağlanabilir polietilen glikol dimetakrilat (PEGDA) oluşturmak üzere akrilatlar veya metakrilat ile modifiye edilebilir. PEGDA, hücreleri iskeleler kapsüllemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee ve diğ., 2022).

PEG birçok endüstride ve parmasötik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PEG ilaç dışı ürünler olarak katkı maddeleri, kosmetik ürünler olarak emülgatörler, yağlayıcılar ve nemlendiriciler olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, antifriz ajanı, gıda katkı maddeleri ve katkı maddelerini taşımak için araç olarak kullanılmıştır. Yüksek moleküler ağırlığa sahip PEG'ler genellikle kozmetikte cilt bakım ürünleri, yüzey aktif maddeler ve temizlik maddesi olarak kullanılır; ayrıca saç bakım ürünleri, losyonlar, kremler, rujlar ve diş macunu gibi diğer topikal preparatlarda da kullanılmaktadır. PEGilasyon, biyofarmasötiklerin biyolojik yarı ömrünü uzatırken toksisiteyi azaltır ve stabiliteyi artırır (İbrahim ve diğ., 2022).

PEG'ler farklı pH seviyelerinde termal olarak kararlı ve elektriksel olarak nötrdür ve oldukça aktif çok işlevli uç gruplara sahiptir. Uç hidroksil grupları (-OH) (Şekil 2.2), kovalent veya hidrojen bağı yoluyla farklı moleküllere bağlanabilmektedir. Amfifilik doğası nedeniyle PEG kloroform, etanol, asetonitril ve aseton da dahil olmak üzere çeşitli organik çözücülerde çözünmektedir. PEG'ler çeşitli özelliklere sahip, geniş bir moleküler ağırlık aralığında sentezlenebilir. Ticari olarak temin edilebilen PEG'lerin molekül ağırlıkları 200 ila 35,000 Da arasında değişir ve çeşitli formlarda ve dallanma derecelerinde bulunurlar. Düşük moleküler ağırlıklı PEG'ler genellikle etilen oksit'in alkalik katalizörlerin varlığında su ve ya dioller gibi hidroksil donörleri ile birlikte ilave edilmesinden ile sentezlenmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı PEG'ler ise genellikle süspansiyon polimerizasyonu kullanılarak hazırlanmaktadır. Ayrıca etilen oksidin inert solvent içerisinde anyonik polimerizasyonu veya epoksitlerin anyonik halka açılması polimerizasyonu yoluyla da hazırlanabilmektedirler. Polimerizasyon derecelerine ve molekül ağırlıklarına göre PEG'ler farklı hallere ve erime sıcaklıklarına sahiptir. Düşük moleküler ağırlığa sahip PEG'ler (100-700 Da) viskoz, renksiz sıvılardır. Moleküler ağırlığı 1,000 ila 2,000 Da arasında olanlar yumuşak katılardır ve daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olanlar ise (>2,000 Da) katı, mumsu ve beyaz renkli olup erime noktaları molekül ağırlıklarıyla doğru orantılıdır (İbrahim ve diğ., 2022).

3. YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Polietilen glikol 20000, (PEG20000), Merck Schuchardt OHG firmasından temin edilmiştir (Hohenbrunn, Almanya). Kapalı formülü: $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, $M = 20,000 \text{ g/mol}$, Erime aralığı (alt değer) $\geq 62 \text{ }^\circ\text{C}$, Erime aralığı(üst değer) $\leq 66 \text{ }^\circ\text{C}$. Aseton Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir, $M = 58,08 \text{ g/mol}$, yoğunluk: $0,790\text{-}0,792 \text{ g/cm}^3$ (Seelze, Almanya). Etanol Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir, $M = 46,07 \text{ g/mol}$. yoğunluk: $0,791 \text{ g/cm}^3$, kaynama aralığı $78\text{-}79^\circ\text{C}$ (Seelze, Almanya).. DMSO Lach-Ner firmasından temin edilmiştir (277 11 Neratovice, Tovarni 157, Çek Cumhuriyeti), $M = 78,13 \text{ g/mol}$, yoğunluk: $1,1 \text{ g/cm}^3$. Toluen Lachema firmasından temin edilmiştir, $M = 92,14 \text{ g/mol}$, yoğunluk: $0,870 \text{ g/cm}^3$ (Neratovice, Tovarni 157, Çek Cumhuriyeti). Hekzan, Lachema firmasından temin edilmiştir, $M = 86,18 \text{ g/mol}$, yoğunluk: $0,660 \text{ g/cm}^3$ (Neratovice, Tovarni 157, Çek Cumhuriyeti). Oleik asit LACHEMA firmasından temin edilmiştir, $11 \cong 0,89 \text{ kg}$, $M = 282,47 \text{ g/mol}$ (Neratovice, Çek Cumhuriyeti). Ticari ayçiçek yağı kullanılmıştır. Benzin 92 oktan değerinde kullanılmıştır. Tüm malzemeler alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2. CİHAZLAR

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR) analizinde JASCO, FT/IR 4700 (S/N oranı:35.000:1, maksimum çözünürlük: $0,4 \text{ cm}^{-1}$, yüksek hassasiyet) kullanılmıştır. Karakterizasyonlar $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi SHIMADZU DSC-60 markalı cihazla 20 ml/dakika akış oranı ile azot atmosferi altında $10 \text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla yapılmıştır.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) analizi SHIMADZU DTG-60 markalı cihazla 20 ml/dakika akış oranı ile azot atmosferi altında $10 \text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla $25\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı NABİLTEM' de FEİ QUANTA FEG 250 markalı cihazla 15kV 'da yapılmıştır.

Spesifik yüzey alanı Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemiyle NOVA 3200e Quantachrome Instruments markalı nitrojen-adsorbsiyon cihazı kullanılarak 77K’de. Ölçümlerden önce numune 6 saat boyunca 25 C°’de vakum altında gazdan arındırılmıştır.

X-Işınları Toz Kırınım (XRD-powder) analizi GNR EXPLORER High Pefromance Diffractometer markalı cihazla yapılmıştır. PolyScience BS 302 markalı su banyosu kullanılmıştır. Wisd Laboratory Instruments WiseStir MSH-20D markalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Nüve EV 018 markalı vakum etüvü kullanılmıştır. Millipore Direct-Q UV markalı destille su cihazı kullanılmıştır.

3.3. PEG ESASLI MONOLİTLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. TIPS Yöntemi

TIPS yönteminde yarı kristalin polimer-çözücü karışımı yüksek sıcaklıkta çözünür ve homojen bir çözelti elde edilir. Bu kapsamda polimerin erime sıcaklığı önem taşımaktadır. Daha sonra homojen çözelti oda sıcaklığına soğutularak faz ayrımı ve katılaşma gerçekleşir (Kim ve diğ., 2017). Monolit oluşumunda ise TIPS yöntemi kullanıldığında benzer şekilde katılaşma gözlemlenir ve başka bir çözücü kullanılarak çözücü ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Sonrasında elde edilen ürünler vakumda kurutulur.

Tablo 3.1: Çözücü özellikleri (Smallwood, 2012).

Çözücü	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (21 °C’de mmHg)	Parlama noktası (°C)	Molekül ağırlığı (g/mol)
Etanol	78	45,7	13	46
DMSO	189	0,7	95	78
Toluen	110,6	23,2	4	92
Hekzan	69	128	-22	86
Aseton	56	194	-18	58

Tablo 3.1’de kullanılan monolit üretiminde kullanılan çözücülerin özellikleri verilmiştir. TIPS yönteminde polimerin çözücüde yüksek sıcaklıkta çözünmesi, soğutma sıcaklığında ise faz ayrımının gerçekleşebilmesi için çözünmemesi gerekmektedir (Kim ve diğ., 2017).

Tez çalışmasında PEG20000’in etanol, DMSO ve toluende oda sıcaklığında çözünmediği, ısıtıldığında ise (60 °C’de) çözündüğü gözlemlendiğinden, bu çözücülerin monolit hazırlanması için uygun olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü üzere çözücülerin buhar

basınçları düşüktür ve kaynama noktaları da çalışma sıcaklığı olan 60 °C'in üstündedir. Çözücülerin molekül ağırlıklarının düşük olması faz ayrımı sonrasında çözücülerin kolay ekstraksiyonu için elverişlidir. Sonuç olarak çözücüler, TIPS yönteminin uygulanabilirliği açısından istenilen kriterlere uygundur (Kim ve diğ., 2017).

Tez çalışmasında TIPS yöntemi monolit hazırlama amacı ile kullanılmıştır ve hekzan non-solvent olarak belirlenmiştir. Aseton, PEG20000 için non-solvent olmasına rağmen kaynama noktası çalışma sıcaklığına yakın olduğu için monolit üretimi için uygun değildir. Fakat diğer çözücü ve çözücü karışımlarıyla iyi karışabilirliği göz önünde bulundurularak faz ayrımı sonrasında çözücü değişiminde kullanılmıştır. Çözücü karışabilirlik tablosu (Toulan ve diğ., 2011) kullanılarak deneyde kullanılan çözücülerle tüm oranlarda karışabilirliği ve yeşil çözücü olması göz önünde bulundurularak aseton seçildi. Çözücü değişimini gözlemlemek için aseton şeffaf olana kadar belirli aralıklarla değiştirildi.

3.3.2. PEG Esaslı Monolitlerin Hazırlanması

PEG20000 monolitlerinin hazırlanması için TIPS yöntemi kullanılmış ve ilgili olarak oranlar ve konsantrasyonlar ayrıntılı olarak Tablo 3.2'de verilmiştir. Monolit hazırlama aşamasında cam deney tüpleri kullanıldı. Belirlenmiş miktarda PEG20000'in çözücü (toluen, DMSO, EtOH) ve çözücü karışımı (EtOH+DMSO, EtOH+hekzan) içerisinde 500 r.p.m karıştırma hızı ile 60°C dereceye ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Homojen çözeltinin kararlılığı için bu sıcaklıkta 1 saat bekletildi.

Tablo 3.2: Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında TIPS yöntemiyle hazırlanan PEG20000 monolitleri.

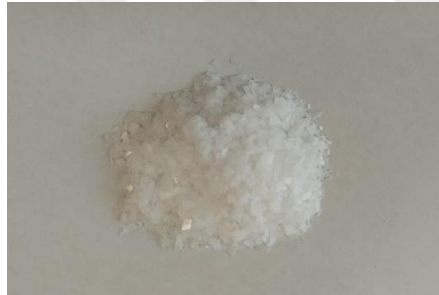
Monolit Kodu	Çözücüler	Çözücü oranı	Konsantrasyon
M ₁	Toluen	-	250 mg/ml
M ₂	EtOH	-	250 mg/ml
M ₃	DMSO	-	250 mg/ml
M ₄	EtOH+DMSO	1:1	250 mg/ml
M ₅	EtOH+Hekzan	2:1	250 mg/ml
M ₆	EtOH+Hekzan	2:1	300 mg/ml

Tablo 3.2 (devam):

M ₇	EtOH+Hekzan	1:1	300 mg/ml
M ₈	EtOH	-	300 mg/ml
M ₉	EtOH	-	400 mg/ml
M ₁₀	EtOH+Hekzan	2:1	400 mg/ml

Daha sonra karışım monolit oluşumu ve faz ayrımının tamamlanması için oda sıcaklığında bir gün bekletildi. Oluşan opak monolitler deney tüpleri kırılarak alındı ve çözücü değişimi için 30 ml aseton içinde bekletildi. Bu aşamada çözücünün opak renk aldığı gözlemlendi. Çözücü değişimi belirli aralıklarla aseton şeffaf olana kadar tekrarlandı ve monolitler vakumda oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.2). Sonrakı analizler için monolitler vakum desikatöründe bekletildi.

PEG20000 monolitinin hazırlama adımlarına ait Şekil 3.1’de verilmiştir.



Saf PEG20000



Peg20000

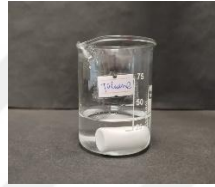


Peg20000+ toluen

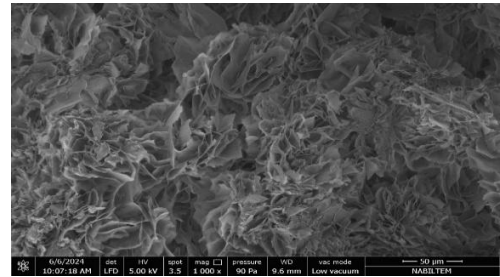
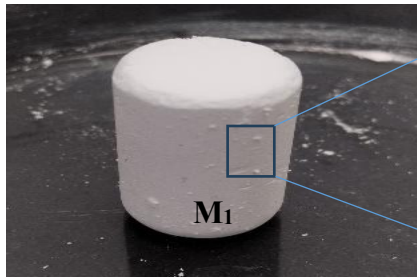




Monolit (M_1) faz ayrımı sonrası

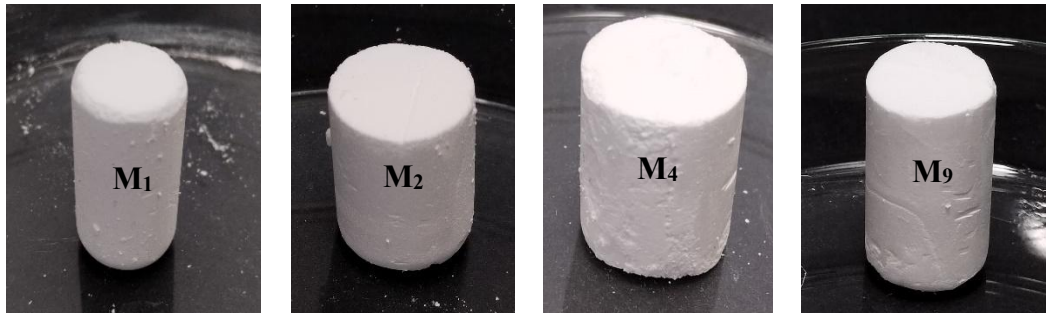


Monolit asetonla çözücü değişimi sırasında

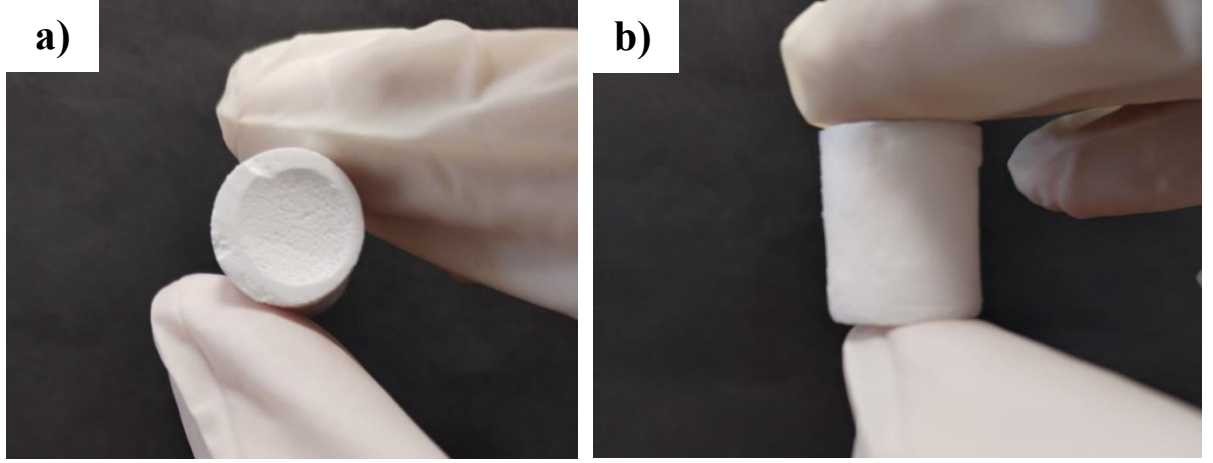


Monolitın vakumda kurutma sonrası görünümü ve SEM görüntüsü

Şekil 3.1 (devam): PEG20000 monolitinin (M_1) hazırlama adımları.



Şekil 3.2: Vakumda kurutulma sonrası M_1 , M_2 , M_4 , M_9 monolitleri.



Şekil 3.3: Monolit (M₂) a) dış ve b) yan yüzeyleri.

Çözücü olarak izopropanol (IPA), IPA+hexane karışımı, MeOH, EtOH+MeOH karışımı kullanılan PEG20000 monolitleri, PEG10000+EtOH, PEG10000+EtOH+hexane karışımlarından elde edilen monolitler, PEG20000'in 200 mg/ml ve daha düşük polimer konsantrasyonlarında elde edilen monolitleri ve faz ayrımı gerçekleşmesi için soğutma sıcaklığı olarak 4°C derecede buzdolabında bekletilen monolitler dayanaksız ve kırılgan olduğu için kırılarak deney tüpünden alınamadı. Bu tür monolitler uygulanabilir değildirler.

3.4. GÖZENEKLİLİK HESAPLAMALARI

Sun ve Uyama., (2013) tarafından önerilen gravimetrik yöntemle monilitin gözenekliliği hesaplanabilir (Sun ve Uyama., 2013).

$$\text{Gözeneklilik}\% = \left(1 - \frac{V_1}{V_0}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

Burada V_1 belirli miktarda PEG20000 hacmi, V_0 ise miktarda PEG20000 monilitinin hacmidir (Sun ve Uyama., 2013).

Monilitin kütlesince saf polimer tartıldı ve denklemi kullanılarak V_1 bulundu.

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

V_0 hacmi ise, monolit silindr şeklinde kesilerek, silindirin hacmi hesaplanarak bulundu (Park ve diğ., 2013). Ölçümler kumpas kullanılarak yapıldı (Şekil 4.6).

$$V_0 = \pi r^2 h \quad (3.3)$$

Buradan monolitlerin gözeneklilikleri ve yoğunlukları bulundu (Şekil 4.4, 4.5).

3.5. BULUTLANMA NOKTASI

Bulutlanma noktası polimerin çözücülerde UCST davranışını ve faz ayrımı sürecini incelemek için önemlidir. Bulutlanma noktası monolitlerin morfolojini belirleyen önemli etkenlerden biridir. Bulutlanma noktası görsel bulanıklık yöntemi ile gerçekleştirildi (Önder ve diğ., 2016). Tez çalışmasında, çözünmüş polimer çözeltileri 60 °C’de bir saat karıştırıldıktan sonra, 1°C/10 dakika hızında soğutulmuştur. Bu süreçte, bulanıklaşma sıcaklığı takip edilmiş ve her monolit için ayrı ayrı belirlenmiştir.

3.6. ABSORBSİYON TESTLERİ

Absorbsiyon testleri monolitlerin farklı organik sıvılarda absorbsiyon davranışlarını gözlemlemek, şişme(swelling)/tutma(retention) oranlarını belirlemek ve farklı çözücü ve çözücü karışımları kullanılarak hazırlanan PEG monolitlerinin absorbsiyon özelliklerini karşılaştırmak için yapılmıştır. Bu test gelecekte olası su-yağ ayrımında monolitlerin uygulanabilirliğini ve performansını incelemek için yapılmıştır. Gözenekli monolit yapıların organik sıvıların tutulması için depolama amaçlı kullanılabileceği düşünülmektedir.

Monolitler beherde 30 ml benzin, ayçiçek yağı ve oleik asit içinde bekletilmiştir. PEG20000 monolitlerinin absorbsiyon özelliklerinin belirlenmesinde şişme (Sun ve Uyama., 2013) ve tutma oranları (Alassod ve diğ., 2020) hesaplanmıştır.

$$\%Şişme\ oranı = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada w_1 monolitinin absorbsiyondan önceki w_2 ise absorbsiyon sonrası kütlelerini (sabit değere ulaştığı zaman) göstermektedir.

(%) Tutma oranı monolitlerin absorbsiyondan 24 saat sonra absorbe edilen sıvıların yüzde kaçını tuttuğunu göstermektedir.

$$(\%)\ Tutma\ oranı = \frac{w_{24s} - w_1}{w_2 - w_1} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada w_{24h} monolitinin absorbsiyondan 24 saat sonraki kütlelerini göstermektedir.

Absorbsiyon için benzin, ayçiçek yağı ve oleik asit seçilmiştir.

3.7. HANSEN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİ

PEG ve çözücülerin etkileşimini araştırmak için, çözücülerdeki polimerlerin çözünürlüğünü etkileyen çözücü ile çözünen arasındaki ‘D’ mesafesi, Hansen'in çözünürlük teorisine dayanarak hesaplanmıştır.

$$D = (4(\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2)^{1/2} \quad (3.6)$$

Burada (Denklem 3.6) δ_d , δ_p , δ_h sırasıyla dispersiyon çözünürlük parametresi, polar kohezyon çözünürlük parametresi, hidrojen bağı çözünürlük parametresi, alt indislerdeki s çözücüyü, P ise polimeri göstermektedir.

Çözücü karışımlarında, çözünürlük parametresi aşağıdaki formüllerle hesaplanabilir.

$$\delta_d = \sum_i \phi_i \delta_{di} \quad (3.7)$$

$$\delta_p = \sum_i \phi_i \delta_{pi} \quad (3.8)$$

$$\delta_h = \sum_i \phi_i \delta_{hi} \quad (3.9)$$

Burada (Denklem 3.7-3.9) ϕ_i hacim fraksiyonunu göstermektedir (Cao ve diğ., 2020).

Hansen çözünürlük parametreleri değerleri kullanılarak yukarıdaki formüllere göre D mesafesi hesaplandı (Tablo 3.3).

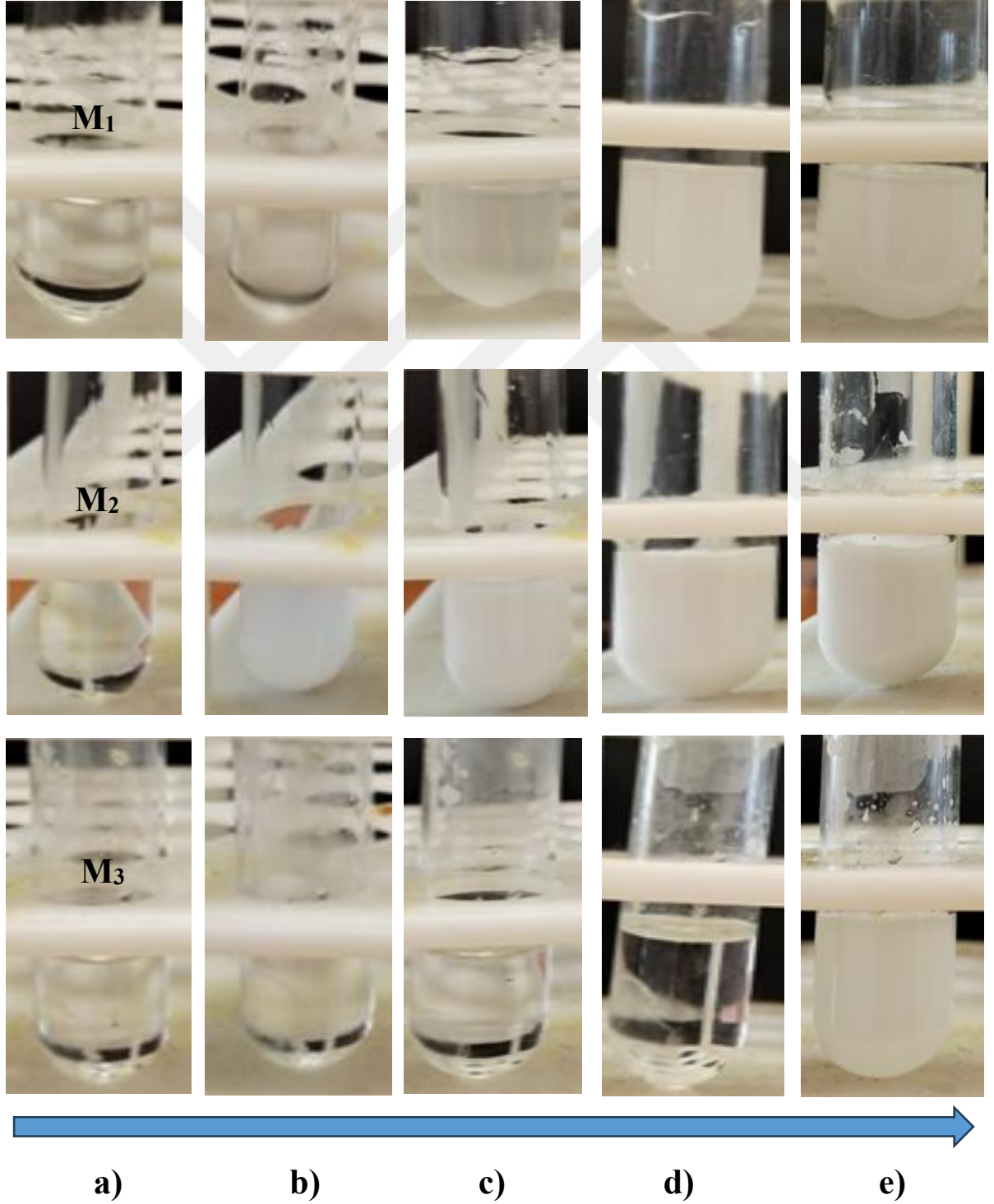
Tablo 3.3: PEG20000 ve çözücülerin Hansen çözünürlük parametreleri.

Malzeme	δ_d (MPa ^{0.5})	δ_p (MPa ^{0.5})	δ_h (MPa ^{0.5})	Kaynak
PEG20000	16,8	10,2	8,6	Özdemir ve Güner., (2007)
EtOH	15,8	8,8	19,4	Subrahmanyam ve diğ., (2015)
DMSO	18,4	16,4	10,2	Özdemir ve Güner., (2007)
Toluen	18	1,4	2	Szramowski ve diğ., (2024)
Hekzan	14,9	0	0	Zuorro, (2020)

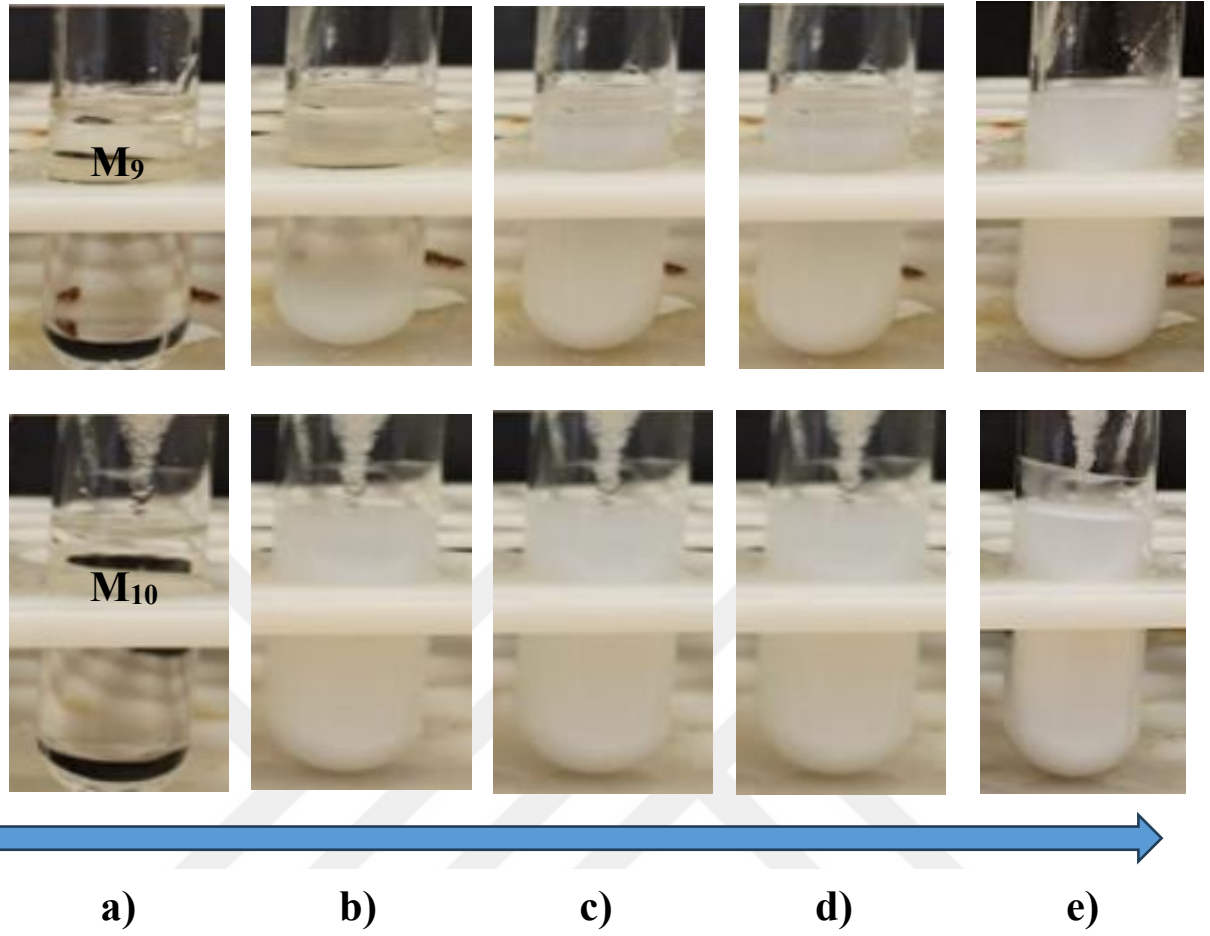
Tablo 3.3’de PEG20000 ve çözücülerin Hansen çözünürlük parametreleri verilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. MONOLİTLERİNİN FAZ AYRIMI SÜRECİ

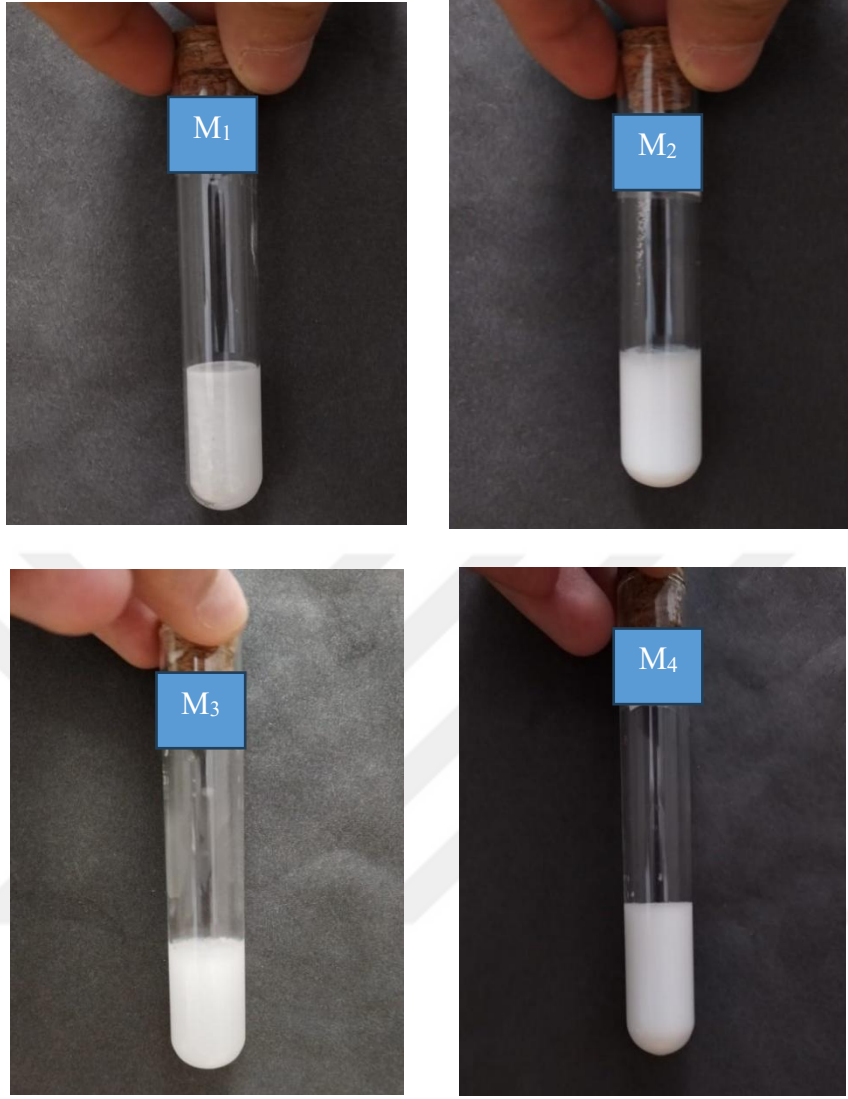


Şekil 4.1: M_1 , M_2 , M_3 monolitleri faz ayırımı sırasında a) başlangıç noktası, b) 10 dakika sonra, c) 25 dakika sonra, d) 55 dakika sonra, e) 80 dakika sonra.



Şekil 4.2: M₉, M₁₀ monolitleri a) başlangıçta b) 8 dakika sonra c) 10 dakika sonra d) 75 dakika sonra e) 20 saat sonra.

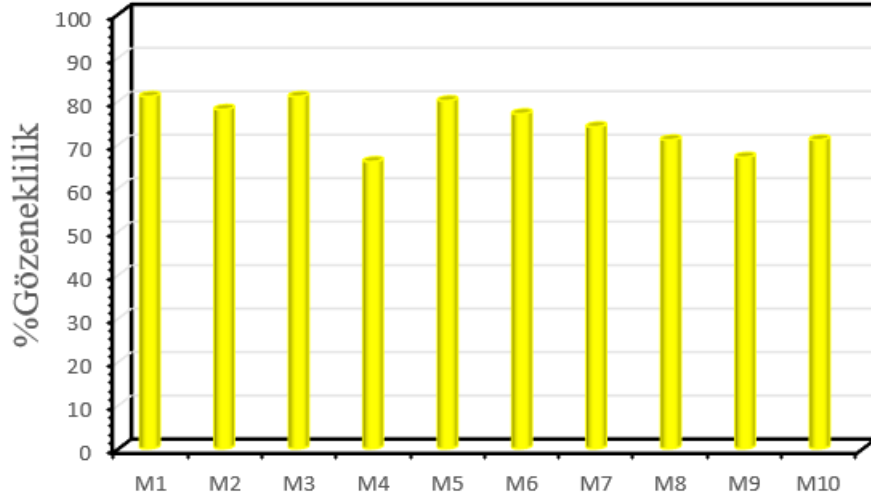
Şekil 4.1 ve 4.2’de monolitlerin faz ayrımı süreçleri gösterilmiştir. Görüldüğü üzere faz ayrımı S-S faz ayrımı yoluyla gerçekleşmiştir. Sıcaklık düştükçe sistemin çözünübilirliği azalmakta ve faz ayrımı gerçekleşmektedir. Tek çözücü kullanılan monolitler arasında en hızlı opaklaşma ve monolit oluşumu M₂ monolitinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.2’de non-solvent hekzanının etkisi belirgin bir şekilde görülmektedir. Non-solvent hekzan kullanıldığında (M₁₀) polimerin çözücüde çözünübilirliği düşmüş ve sonuç olarak daha hızlı faz ayrımına neden olmuştur.



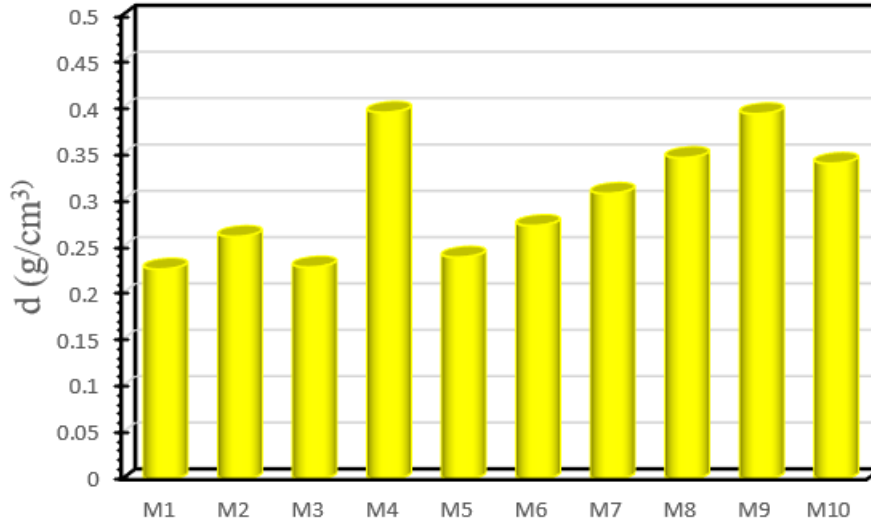
Şekil 4.3: Faz ayrımı sonrası M_1 , M_2 , M_3 , M_4 monolitleri.

Şekil 4.3’de faz ayrımı tamamlandıktan sonra M_1 , M_2 , M_3 , M_4 monolitleri görülmektedir. Katılaşma sonrasında opak ve ıslak/yaş monolitler elde edilmiştir.

4.2. MONOLİTLERİN GÖZENeklİLİK VE YOĞUNLUK HESAPLAMALARI

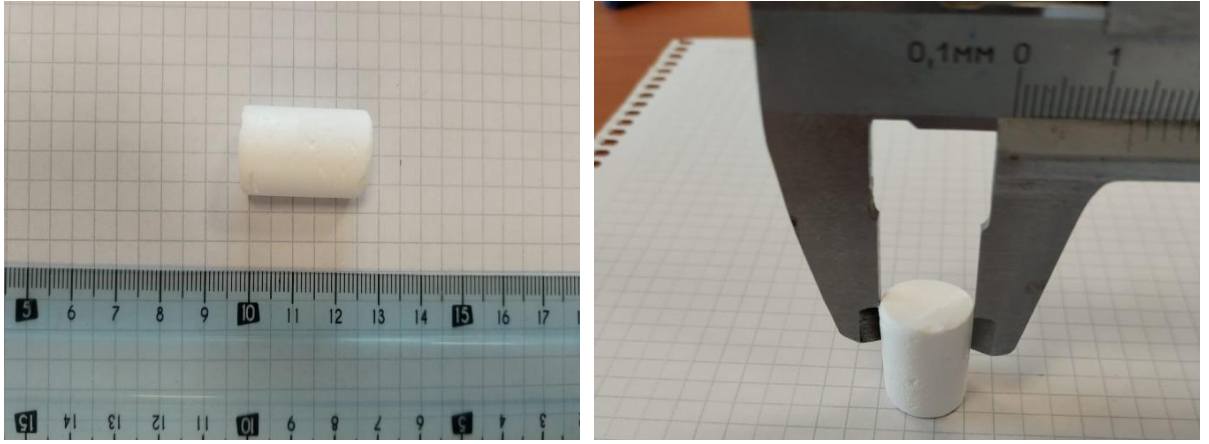


Şekil 4.4: Monolitlerin gözeneklilik değerleri.



Şekil 4.5: Monolitlerin yoğunluk değerleri.

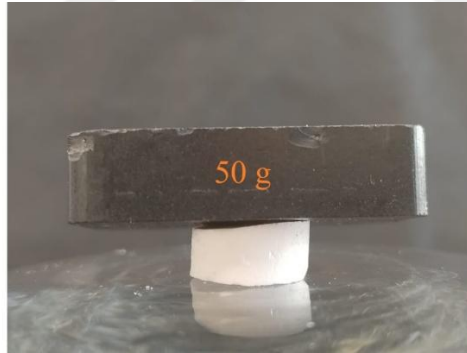
Şekil 4.4 ve 4.5’de monolitlerin yoğunluk ve gözeneklilik değerleri verilmektedir. Yoğunluk gözeneklilik üzerinde etkilidir ve gözeneklilik monolitlerin yoğunluğu ile azalmaktadır.



Şekil 4.6: Monolit için boyut ölçümü (M_5).



Şekil 4.7: Dengede duran hafif PEG monoliti (M_5).



Şekil 4.8: Monolit (M_2) kendi ağırlığının 85 katını taşıırken.

Şekil 4.8’de M_2 monolitinin kendi ağırlığının 85 katını taşıyabildiği bulunmuş ve hassas bir dengede dengeyi bozmadan durabileceği (Şekil 4.7) gözlemlenmiştir. Bu özellikler hazırlanan monolitın güçlü bir iskelete ve çok düşük bir yoğunluğa sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.1. Gözeneklilik Hata Payı Hesaplamaları

PEG20000+ Etanol (250 mg/ml, M_2), PEG20000+ Etanol+DMSO (250 mg/ml, 1:1, M_4), PEG 20000+ Etanol+hekzan (250 mg/ml, 2:1, M_5) monolit örnekleri için gözeneklilik hata payı hesaplamaları:

Ortalama:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.1)$$

x = gözeneklilik yüzdesi, n = deney sayısı

Tablo 4.1: Ortalama.

Monolit	Gözeneklilik %, n= 1	Gözeneklilik %, n= 2	Gözeneklilik %, n=3	$\bar{x}$
M ₂	76	78	81	78
M ₄	66	67	61	65
M ₅	79	80	83	81

Varyans:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (4.2)$$

Tablo 4.2: Varyans.

Monolit	$\bar{x}$	S^2
M1	78	6,5
M2	65	10,5
M3	81	4,5

Standard sapma:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.3)$$

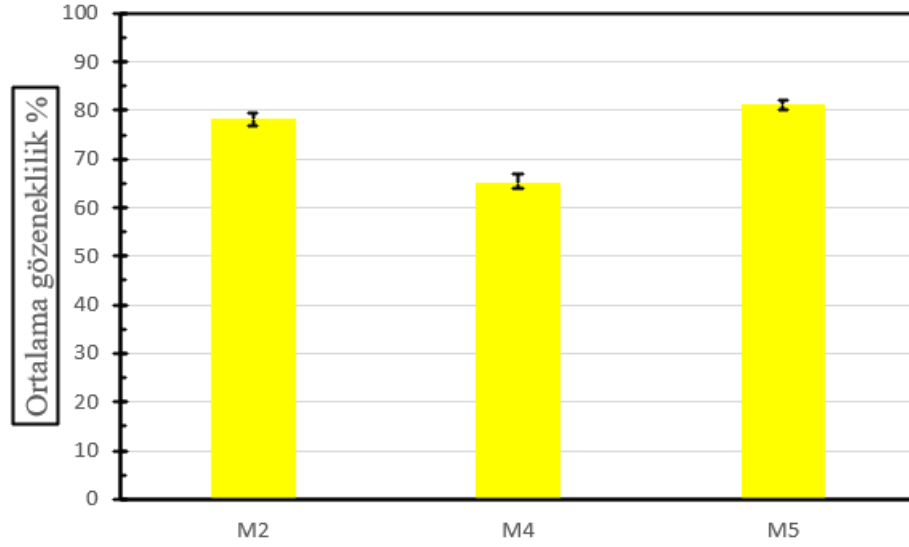
Tablo 4.3: Standard sapma.

Monolit	S^2	S
M ₂	6,5	2,550
M ₄	10,5	3,240
M ₅	4,5	2,121

$$\text{Standart hata} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (4.4)$$

Tablo 4.4: Standard hata.

Monolit	S	Standart hata
M ₂	2,550	1,472
M ₄	3,240	1,871
M ₅	2,121	1,225



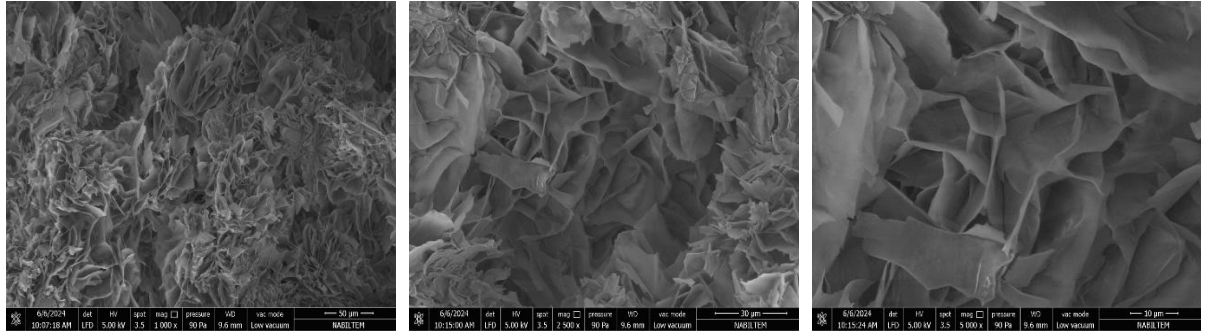
Şekil 4.9: M₂, M₄ ve M₅ monolitlerinin ortalama gözeneklilik ve standart hataları

M₂, M₄ ve M₅ monolitlerinin ortalama gözenekliliği sırasıyla %78, %65 ve %81 olarak bulunmuştur. Düşük standart hata değerleri yöntemin tutarlılığını ve tekrarlanabilirliğini göstermektedir (Şekil 4.9).

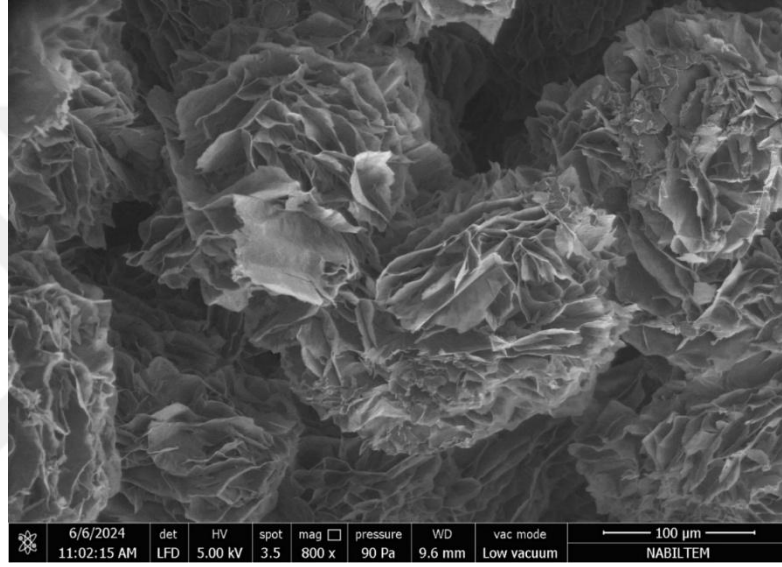
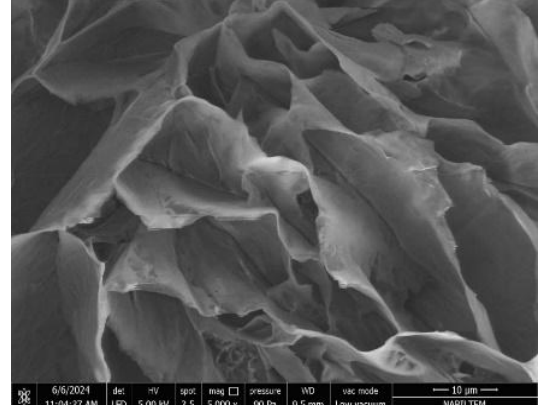
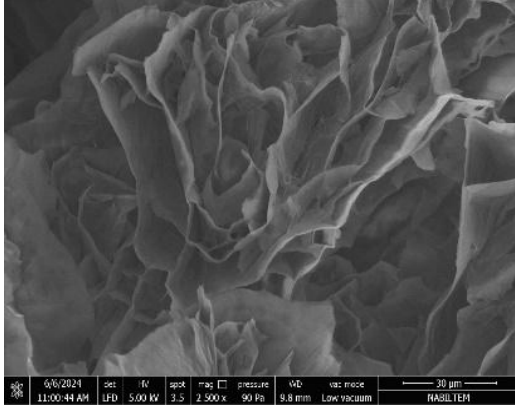
4.3. MONOLİTLERİN KARAKTERİZASYONU VE TESTLERİ

4.3.1. SEM Analizi

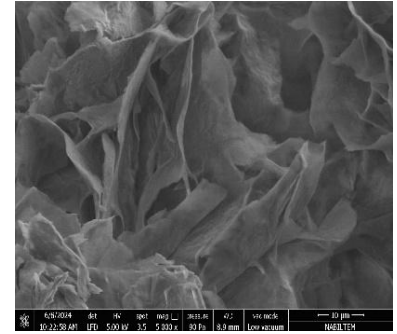
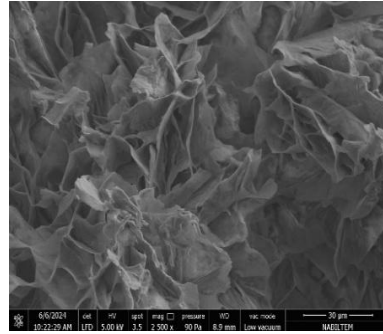
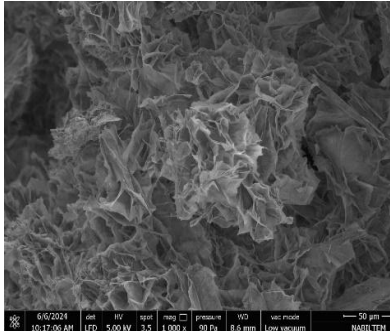
Monolitlere ait SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



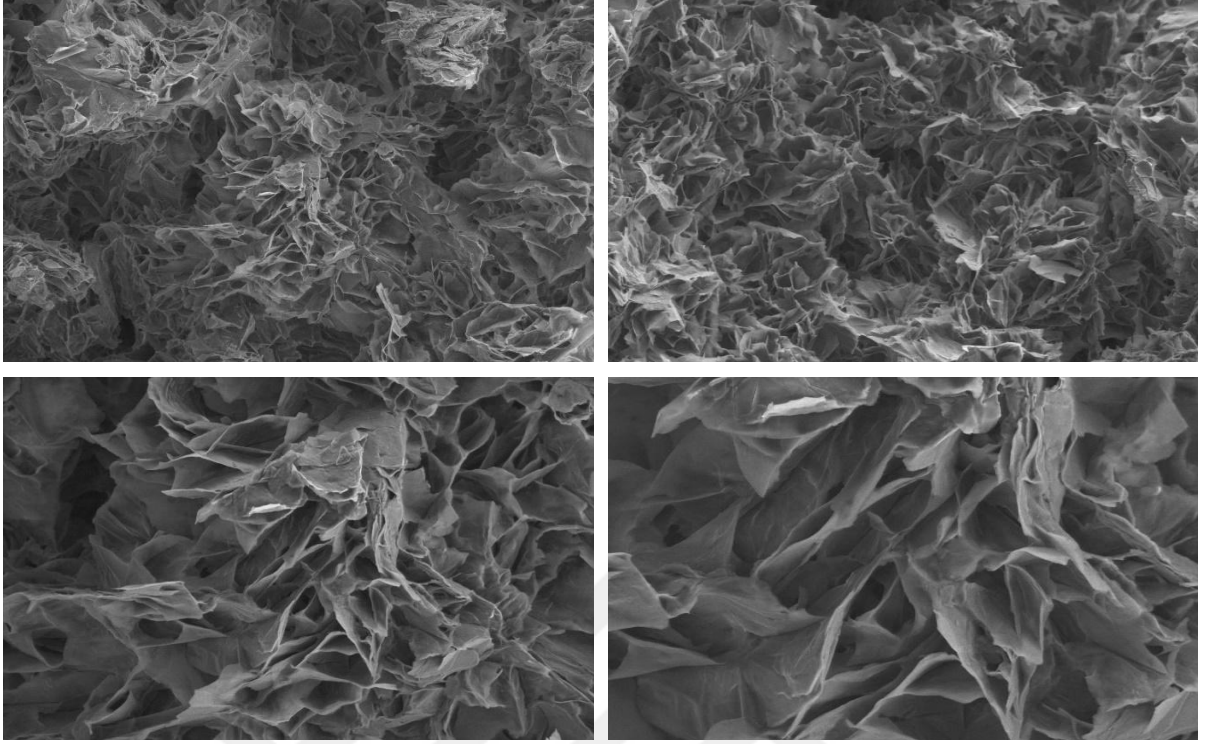
Şekil 4.10: M₁ monolitinin SEM görüntüleri.



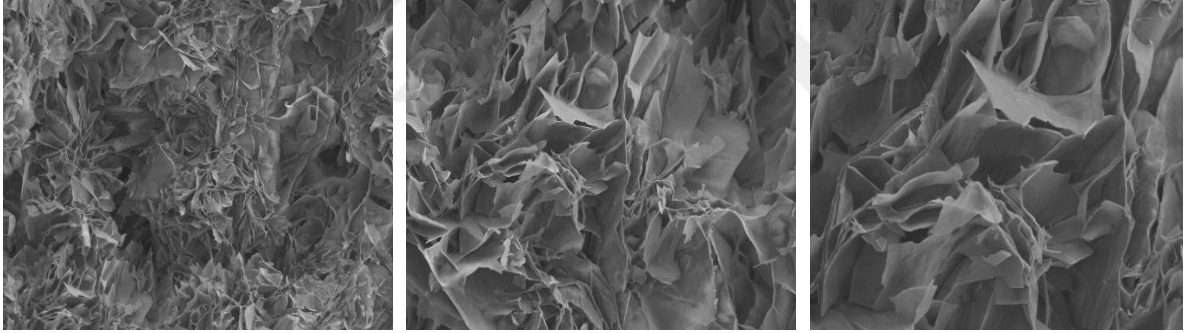
Şekil 4.11: M₂ monolitinin SEM görüntüleri.



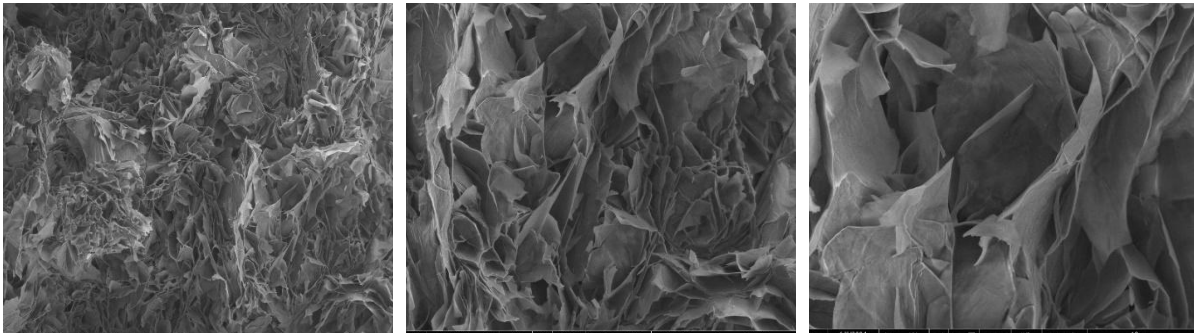
Şekil 4.12: M₃ monolitinin SEM görüntüleri.

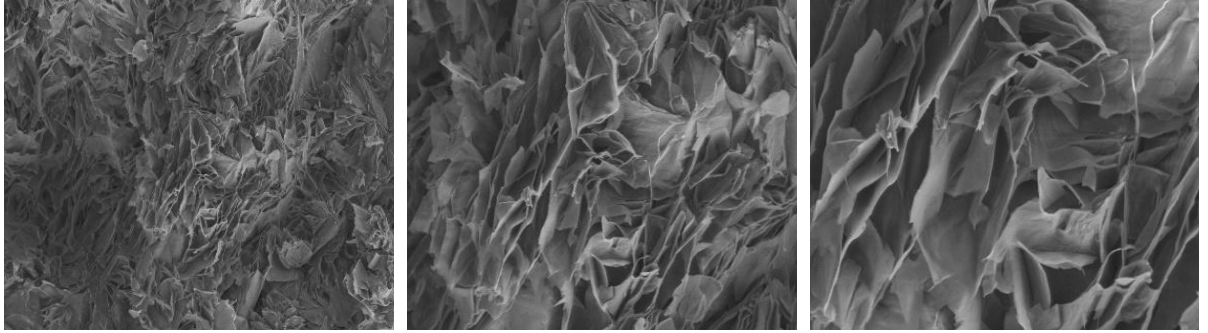
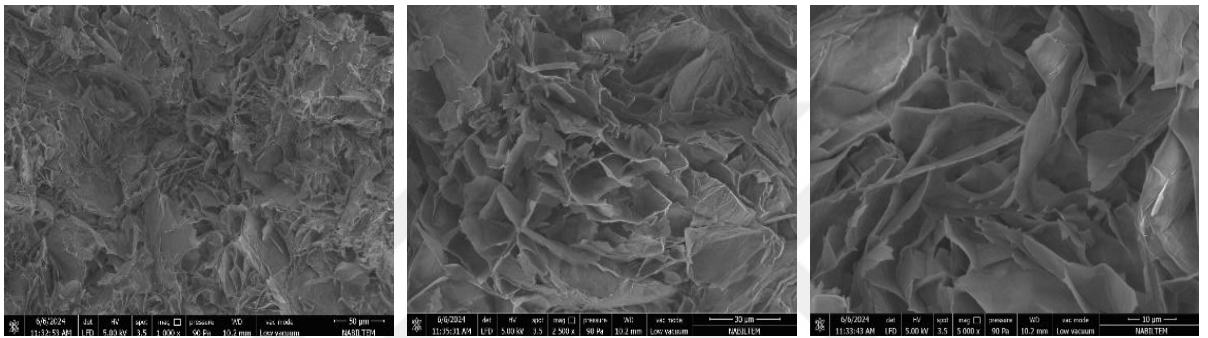


Şekil 4.13: M₄ monolitinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.14: M₅ monolitinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.15: M₆ monolitinin SEM görüntüleri.Şekil 4.16: M₇ monolitinin SEM görüntüleri.Şekil 4.17: M₈ monolitinin SEM görüntüleri.

Gözenek ve iskelet boyutları ImageJ programı (Schneider ve diğ., 2012) kullanılarak ölçülmüştür. SEM görüntülerinden (Şekil 4.10-4.17) sürekli, birbirine bağlı, gözenekli PEG monolitlerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı görülmektedir. ImageJ programı (Schneider ve diğ., 2012) kullanılarak monolitlerin gözenek alanları, iskelet alanları ve yarıçapları belirlenmiştir.

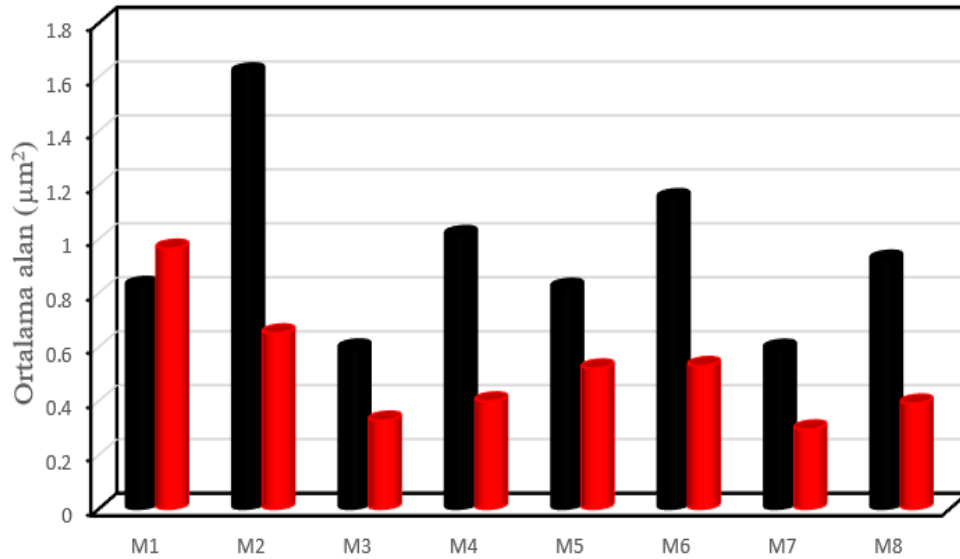
Tablo 4.5: Monolitlerin gözenek alanı ve gözeneklerin yarıçapı ölçümleri.

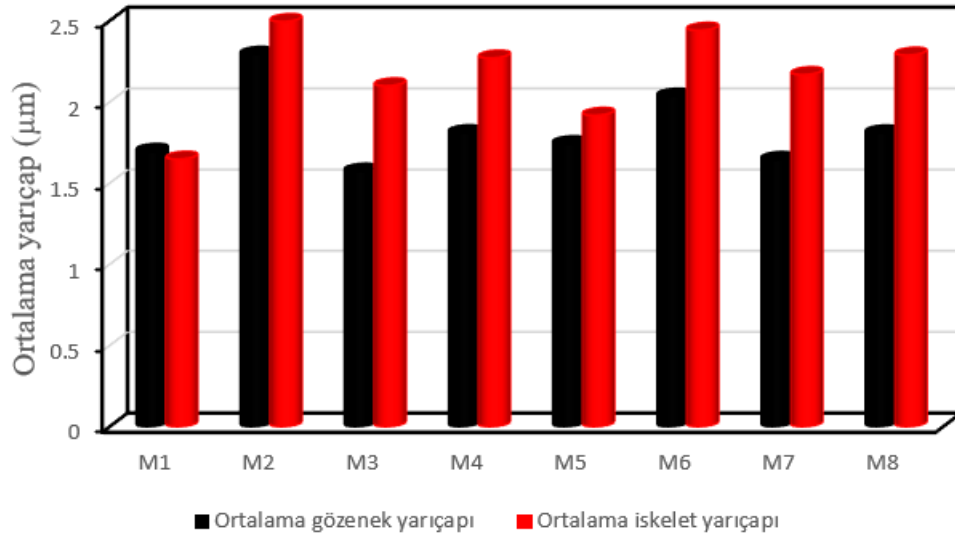
Monolit	Maksimum gözenek alanı (μm^2)	Ortalama gözenek alanı (μm^2)	Ortalama gözenek alanı standard sapma	Minimum gözenek yarıçapı (μm)	Maksimum gözenek yarıçapı (μm)	Ortalama gözenek yarıçapı (μm)	Ortalama gözenek yarıçapı standard sapma
M ₁	10,61	0,83	1,39	0,49	6,59	1,70	1,07
M ₂	29,69	1,62	3,83	0,71	11,62	2,29	1,77
M ₃	3,52	0,60	0,69	0,61	4,66	1,57	0,91
M ₄	8,85	1,02	1,46	0,51	6,66	1,81	1,14
M ₅	5,85	0,82	1,23	0,52	7,28	1,74	1,29
M ₆	11,91	1,15	1,84	0,58	8,90	2,04	1,51
M ₇	4,81	0,59	0,78	0,57	8,46	1,65	1,02
M ₈	7,24	0,92	1,36	0,49	6,23	1,81	1,20

Tablo 4.6: Monolitlerin iskelet alanı ve iskeletlerin yarıçapı ölçümleri.

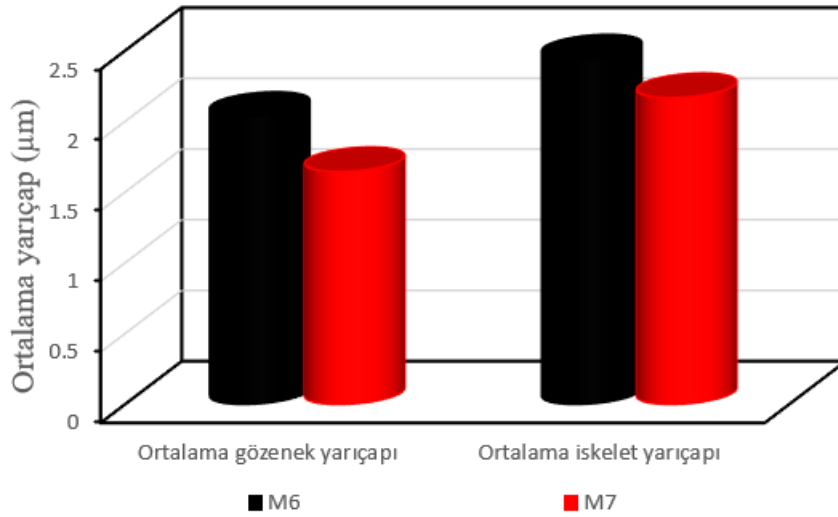
Monolit	Maksimum iskelet alanı (μm^2)	Ortalama iskelet alanı (μm^2)	Ortalama iskelet alanı standard sapma	Minimum iskelet yarıçapı μm	Maksimum iskelet yarıçapı μm	Ortalama iskelet yarıçapı μm	Ortalama iskelet yarıçapı standard sapma
M ₁	25,55	0,97	2,43	0,48	13,83	1,65	1,48
M ₂	9,01	0,65	1,23	0,81	11,63	2,50	1,81
M ₃	1,43	0,33	0,30	0,79	5,79	2,10	1,18
M ₄	2,55	0,40	0,45	0,73	8,47	2,27	1,14
M ₅	32,69	0,52	2,37	0,55	28,53	1,92	2,40
M ₆	9,35	0,53	1,22	0,64	14,43	2,44	2,17
M ₇	2,30	0,30	0,30	0,66	12,32	2,17	1,44
M ₈	2,95	0,39	0,48	0,74	29,97	2,29	3,15

Hazırlanan monolitlerin ortalama gözenek alanları 0.59- 1.62 μm^2 , iskelet alanları 0.30- 0.97 μm^2 , ortalama gözenek yarıçapları 1.57-2.29 μm ve ortalama iskelet yarıçapları 1.65-2.50 μm arasında değişmektedir (Tablo 4.5, 4.6) (Şekil 4.18, 4.19). Literatürde PVA (Sun ve diğ., 2013), PMMA (Yoneda ve diğ., 2014), PC (Xin ve diğ., 2012) ve PGA (Park ve diğ., 2013) monolitlerinin ortalama gözenek boyutu ve iskelet boyutları sırasıyla 2.0, 0.46-2.01, 1.3, 0.1- 0.3 μm (gözenek boyutları) ve 1.1, 0.058- 0.24, 0.50 ve 0.2-1.0 μm (iskelet boyutları) olarak belirtilmiştir.

**Şekil 4.18:** Monolitlerin ortalama gözenek ve iskelet alanları.

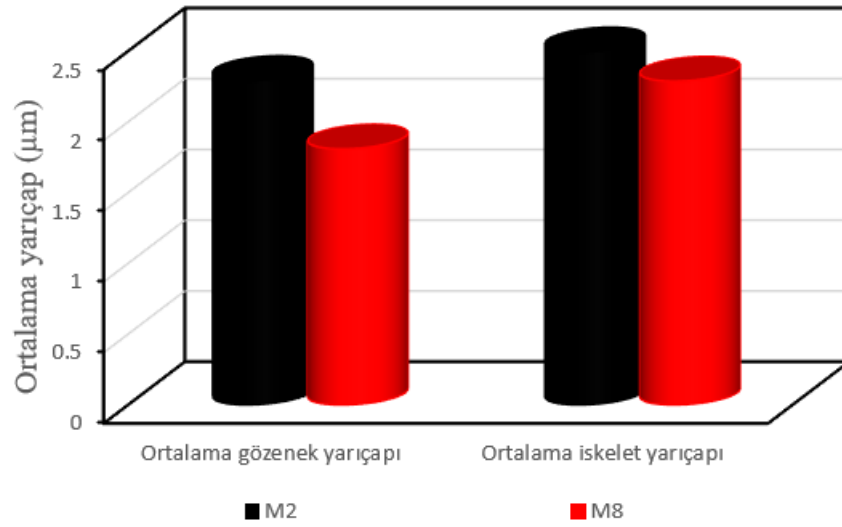


Şekil 4.19: Monolitlerin ortalama gözenek ve iskelet yarıçapları.



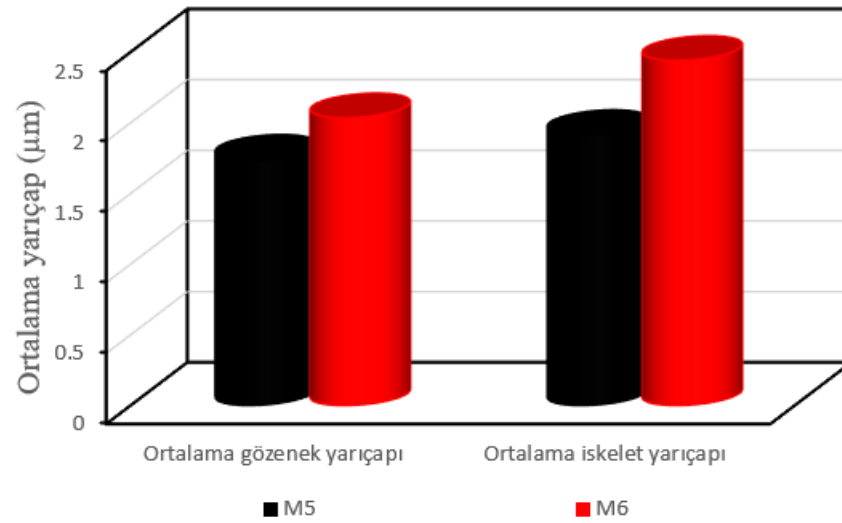
Şekil 4.20: M_6 ve M_7 monolitlerinin gözenek ve iskelet alanları kıyaslaması.

Çözücü-non-solvent oranı 1:1 olan M_7 monolitinde gözenek ve iskelet yarıçapları, 2:1 oran kullanılan M_6 monolitine kıyasla azalmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.21: M₂ ve M₈ monolitlerinin gözenek ve iskelet alanları kıyaslaması.

Konsantrasyon arttığında M₈ monolitinde M₂ monolitine nazaran gözenek ve iskelet yarıçapları azalmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.22: M₅ ve M₆ monolitlerinin gözenek ve iskelet alanları kıyaslaması.

Konsantrasyon arttığında M₆ monolitinde M₅ monolitine nazaran gözenek ve iskelet yarıçapı ilginç bir şekilde artmıştır (Şekil 4.22).

Sıcaklığın düşmesiyle çözelti polimerin zengin olduğu faza ve polimerin düşük olduğu faza ayrılır. Polimer zengin olan faz polimer matrisini (iskelet alanı) oluştururken çözücülerden oluşan polimerin düşük olduğu faz bu matrisden süzülerek gözenekleri oluşturmaktadır.

4.3.2. BET Spesifik Yüzey Alanı

Non-solvent olarak hekzanın kullanıldığı monolitlerden M₅ azot adsorpsiyon analizi için seçilmiştir. Monolitinin spesifik yüzey alanı BET yöntemiyle 53 m²/g olarak bulunmuştur. Tek katmanlı adsorbsiyon göz önünde bulundurulduğunda, monolitinin nispeten geniş yüzey alanına sahip olduğu ifade edilebilir. Literatürde PAN monoliti 160–225 (Okada ve diğ., 2011), PVA 110 (Sun ve diğ., 2013), PMMA 25-30 (Yoneda ve diğ., 2014), PC 95 (Wang ve diğ., 2017a), PVDF 70,86 (Wang ve diğ., 2022), PGA 78 (Park ve diğ., 2013), PLA 54 (Rezabeigi ve diğ., 2014), selüloz asetat 41,3 ve selüloz 42,3 m²/g (Xin ve diğ., 2017) olarak belirtilmiştir.

4.3.3. TGA Analizi

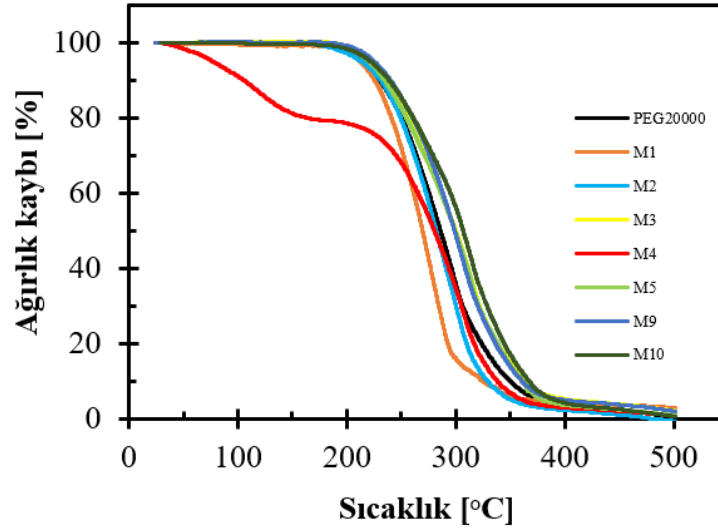
Polietilen glikolün termal bozunması yaklaşık olarak 200 °C de başlamış ve 400 °C de tamamen sona ermiştir. PEG20000'in termal bozunması polimer zincirinin -C-C- ve -C-O- bağlarında ortaya çıktığı varsayılmaktadır. Termal ayrışma, CO_xH_y, H₂ and H₂O oluşumuyla meydana gelmektedir (Kwon ve diğ., 2006). PEG ve monolitleri de benzer şekilde 200'in üzerinde bozunmaya başlamıştır. PEG ve monolitlerinin 200 °C'ye kadar termal kararlılığını koruması, yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olduklarını göstermektedir.

Tablo 4.7: TGA belirli sıcaklık aralıklarında kütle kaybı.

Malzeme	200 °C'de kütle kaybı %	225 °C'de kütle kaybı %	250°C 'de kütle kaybı %	275 °C'de kütle kaybı %	300°C 'de kütle kaybı %	325 °C'de kütle kaybı %	350°C 'de kütle kaybı %	375 °C'de kütle kaybı %	400 °C'de kütle kaybı %
PEG20000	2,3	8,3	19,8	39,7	64,1	80,7	90,1	95,0	96,3
M ₁	2,7	9,8	28,0	57,3	84,0	90,0	94	95,1	95,7
M ₂	2,8	7,9	20,5	42,4	69,8	88,5	94,8	96,8	97,7
M ₃	1	5,6	16,1	32	49,9	72,5	85	92,6	94,8
M ₄	21,5	24,3	31,9	46,1	65,3	84,7	93,1	96,2	97,0
M ₅	1,6	6,4	17,4	32,2	50,5	72,5	85,7	94,4	96,2
M ₉	0,9	5,0	14,6	29,3	51,1	73,2	86,1	93,2	95,0
M ₁₀	1,7	5,8	14,6	27,7	43,8	67,2	82,8	92,4	95,8

Tablo 4.8: TGA belirli yüzdelerde kütle kaybına denk gelen sıcaklıklar.

Malzeme	%10 kütle kaybı nda sıcaklık °C	% 20 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%30 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%40 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%50 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%60 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%70 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%80 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%90 kütle kaybı nda sıcaklık °C	%95 kütle kaybı nda sıcaklık °C
PEG20000	229,9	250,2	264	275,4	285,9	296,2	306,3	323,8	350	377,1
M ₁	225,3	241,0	252,2	261,4	269,5	277	284,4	292,7	325,1	371,2
M ₂	231,2	249,3	262	272,7	282	291,2	300,2	310	329,0	351,5
M ₃	237	256	272	286,6	300	311	321,7	338,5	364,0	406,1
M ₄	105,3	163,3	245,3	265,3	280,5	293,7	305,1	316,7	338,0	361,7
M ₅	234,7	254,6	271,4	286,3	299,4	311,1	321,3	338,5	360,9	379,4
M ₉	239,8	260,4	275,9	288	298,9	308,5	320,2	336,4	360,9	401,4
M ₁₀	238,6	260,9	279,0	295,1	306,8	316,7	328,6	344,5	367,1	391,3

**Şekil 4.23:** Saf PEG20000 ve monolitlerinin TGA eğrileri.

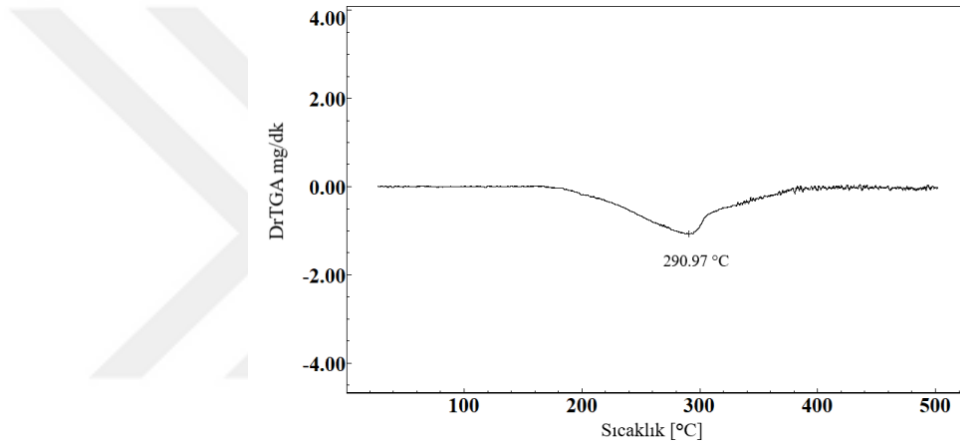
Feng ve diğ., (2019) TGA analizi süresince monolitin 3 boyutlu yapısı nedeniyle ısınan yüzey alanı arttığı için PC monolitinin termal kararlılığının ciddi bir şekilde düşürdüğünü belirtmiştir (Feng ve diğ., 2019). Şekil 4.23'te PEG20000 ve monolitlerinin TGA termogramı verilmiştir. PEG20000 ve monolitlerinin termal kararlılığını 200 °C'ye kadar korunurken, M₄ monoliti farklı davranış sergilemiştir. M₅ monolitinde belirli sıcaklıklarda (200-350 °C) kütle kaybı M₂ monolitine göre daha düşüktür. Non-solvent hekzanın monolitin termal kararlılığını iyileştirdiği söylenilebilir. Konsantrasyon yükseldiğinde ise M₉ ve M₁₀ monolitlerinde kararlılık M₂ ve M₅'e göre nispeten artmıştır. M₄ monoliti diğer monolitlerden ve PEG'den farklı olarak kütle kaybına erken sıcaklıkta 44 °C'de başlamıştır ve yaklaşık 100 °C derecede kütlesinin %10'unu, 160 °C ise %20'sini kaybetmiştir ki diğer örneklerde bu değerler sırasıyla yaklaşık olarak 225-240 °C ve 240-260 °C aralığındadır. 200° C'de M₄ monoliti yaklaşık olarak

kütlesinin 20%'sini kaybetmiştir ki diğer monolitlerde bu değerler yaklaşık olarak 1-3% arasında değişmektedir (Tablo 4.7, 4.8). Bu kütle kaybının kullanılan çözücülerden (bu durumda EtOH-DMSO) kaynaklandığı veya örneğin nem kapma olasılığı düşünülmektedir.

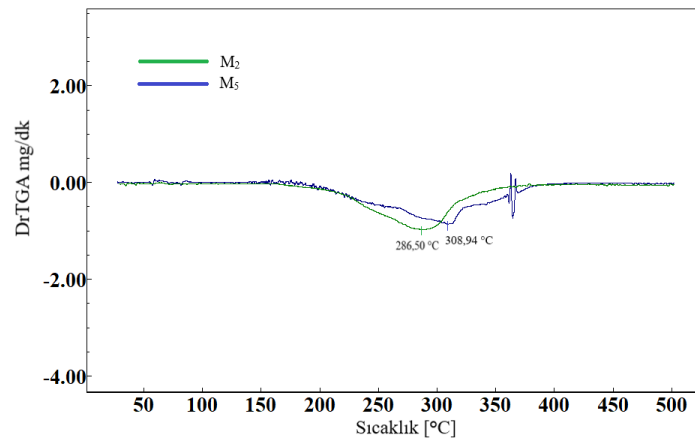
4.3.3.1. DTG Analizi

DTG eğrisi, PEG20000' hızlı kütle katbettiği sıcaklığa karşılık gelen dar bir pik gösteriyor (Qian ve diğ., 2017).

Bu pik saf PEG20000 eğrisinde 291 (Şekil 4.24), M₁ monolitinde 272, M₂ monolitinde 287 (Şekil 4.25), M₃ monolitinde 308, M₄ monolitinde 120 ve 298, M₅ monolitinde 309 (Şekil 4.25), M₉ monolitinde 297, M₁₀ monolitinde 297 ve 303 °C'lerde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.24: Saf PEG20000 monolitinin DTG eğrisi.



Şekil 4.25: M₂ ve M₅ monolitlerinin DTG eğrileri.

4.3.4. DSC ve DTA Analizleri

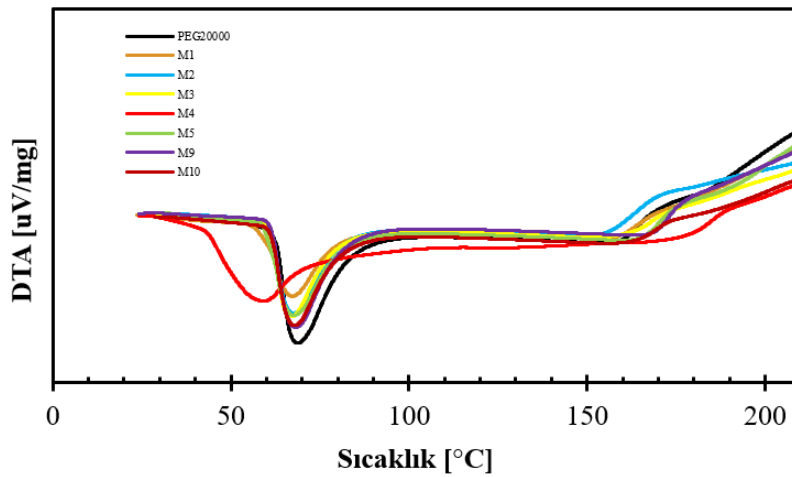
Saf PEG20.000 DSC termogramında ısıtma eğrisi camlı geçiş sıcaklığının -52 °C (orta nokta) olduğu belirtilmiştir (Vrandečić ve diğ, 2010) ve 60°C'de erime noktasını temsil eden

endotermik pik vardır (Khattab ve diğ., 2010). Bir diğ er çalışmada PEG20000 için endotermik pik 65,24 °C’de görölmüş ve bu pik polimerin kristalin yapısına atfedilmiştir (Kumar ve diğ., 2014). Polimerin erime sıcaklığı, polimer-çözücü uyumluluğuna ve içeriğine bağı olarak azalabilmektedir (Kim ve diğ., 2017).

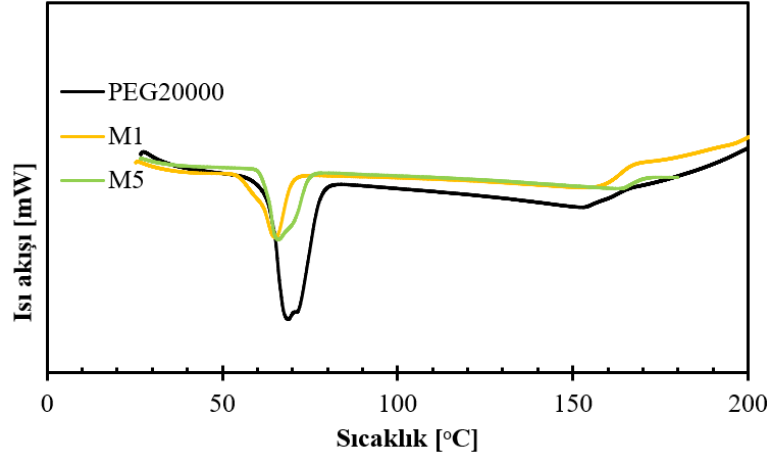
Tablo 4.9: Monolitlerin ve saf PEG20000’in erime noktaları.

Malzeme	PEG20000	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₉	M ₁₀
T _m (°C)	69	68	68	67	59	68	68	69
DTA								
T _m (°C)	69	68	-	-	-	66	-	-
DSC								

Monolitlerin erime noktası DTA ve DSC eğrilerinde saf PEG malzemesinin erime noktasıyla neredeyse aynıdır. Bu monolitlerin kristal yapılarının neredeyse saf PEG’le aynı olduğunu öne sürmektedir. Fakat, sadece M₄ monolitinde erime noktası 69 °C’den 59 °C’ye düşmüştür ki bu yapıda kalan çözücü karışımından ve örneğin nem kapmasından kaynaklanabileceği düşünölmektedir (Tablo 4.9). Şekil 4.26 ve 4.27’de PEG20000 ve monolitlerinin sırasıyla DTA ve DSC eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.26: PEG20000 ve monolitleri DTA eğrileri.



Şekil 4.27: PEG ve monolitlerinin DSC eğrileri.

4.3.4.1. DSC Kristalinite Hesaplaması

PEG20000 ve monolitlerin kristalinitesi DSC değerleri kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$x_c = \frac{\Delta H - \Delta H_a}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (4.5)$$

Burada ΔH_m^0 -100% kristalin polimerin erime ısısı (196,8 J / g), ΔH ise örnek polimerin erime ısısını göstermektedir (Pielichowski ve Flejtuch, 2002). Pielichowski ve Flejtuch, (2002) PEG20000 için erime noktası $T = 68,5$ °C, ΔH_m 177,4 J / g, kristallenme derecesi X_c (%) ise 83,8 bulmuştur. Aşağıdaki tabloda (Tablo 4.10) PEG20000 ve monolitleri için ΔH_m ve kristalinite değerleri verilmiştir.

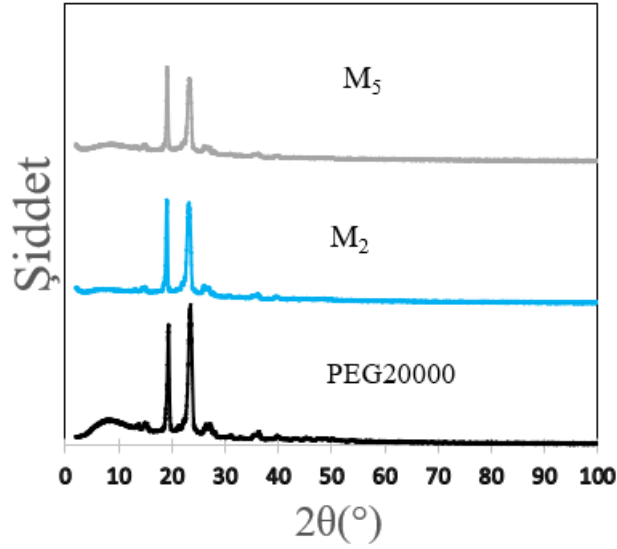
Tablo 4.10: PEG20000 ve monolitlerinin kristalinite değerleri.

Malzeme	PEG20000	M ₁	M ₅
ΔH_m (J/g)	155,28	135,07	167,68
%Kristalinite	79	68,6	85,2

M₁ monolitinin kristalinitesi PEG20000'e göre azalmışken M₅ monolitinin kristalinitesi artmıştır. Çözücü kalitesinin artırılması, polimer açısından zengin fazda polimer zincirinin hareketini kolaylaştırabilir ve bu da daha yüksek kristallığe neden olabilmektedir (Önder ve diğ., 2016). Hansen çözünürlük parametrelerine ve 'D' mesafesine baktığımızda EtOH:hekzan (2:1) karışımı PEG20000 için toluene'e göre daha iyi bir çözücüdür. Bu yüzden M₅ monolitinin kristalinitesi M₁'e göre daha yüksektir.

4.3.5. XRD Analizi

M₅ monolitinin XRD spektrumu 19,11 ve 23,32 2 θ değerlerinde ($d=4,6389$ Å ve 3,8109 Å düzlemler arası mesafelere denk gelen PEG'in karakteristik kristalin yapısına karşılık gelen pikler göstermiştir (Tan ve diğ., 2015). Şekil 4.28'de M₂ ve M₅ monolitleri saf PEG20000'le benzer kırınım desenleri göstermiştir. M₂ ve M₅ monolitlerinin XRD spektrasında keskin ve şiddetli pikler aynı 2 θ değerinde gözlemlenmiştir. Fakat görüldüğü üzere pik şiddetleri azalmıştır. Bunun dışında amorf bölgelerdeki piklerde belirgin azalma gözlemlenmiştir. Bunun sebebi faz ayrımı sırasında gerçekleşen kristalizasyon süreciyle açıklanabilmektedir.



Şekil 4.28: Saf PEG20000, M₂ ve M₅ XRD spektrası.

Polimer bazlı gözenekli yapıların bozunma oranı büyük ölçüde kristalinite derecesine bağlıdır. Daha yüksek kristaliniteye sahip bir polimerin bozunması daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle, monolitlerin kristalinitesini ölçmek önemlidir (Rezabeigi ve diğ., 2014).

Düşük polimer konsantrasyonları en yüksek kristaliniteye sahiptirler. Bu daha yavaş faz ayrımı sürecinin polimer zincirlerinin kristalin lameller oluşturmaları için daha fazla zaman sağlamasıyla açıklanabilmektedir. Daha yüksek polimer konsantrasyonuna sahip bir çözeltiden kristalleşme, çok lamelli yığılmaların oluşma olasılığını artırır. Kristalin lameller arasında sıkışmış amorf polimer monolitler için daha düşük genel kristalliliğe neden olmaktadır (Rezabeigi ve diğ., 2014).

Tablo 4.11: XRD kristalinite hesapları.

Malzeme	PEG20000	M ₂	M ₅
Kristalinite %	73,49	61,27	81,70

Çözücü kalitesinin artırılması, polimer açısından zengin fazda polimer zincirinin hareketini kolaylaştırabilir ve bu da daha yüksek kristallığe neden olabilmektedir (Önder ve diğ., 2016). Tablo 4.11’de PEG20000, M₂ ve M₅ monolitlerinin kristalinite değerleri verilmiştir. M₅ ve M₂ monolitlerinin hazırlanmasında kullanılan çözücülerin Hansen çözünürlük parametrelerine ve ‘D’ mesafesine baktığımızda (Tablo 4.14) EtOH:hekzan (2:1) karışımı PEG20000 için EtOH’e göre daha iyi bir çözücüdür. Bu yüzden M₅ monolitinin kristalinitesi daha yüksektir. PEG20000 ve M₅ monolitleri için XRD’den elde edilen kristalinite değerleri DSC kristalinite değerleri ile uyumludur (Tablo 4.10).

Kristalit boyutları “Debye-Scherrer” denklemiyle hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ (Battisha ve diğ., 2007).}$$

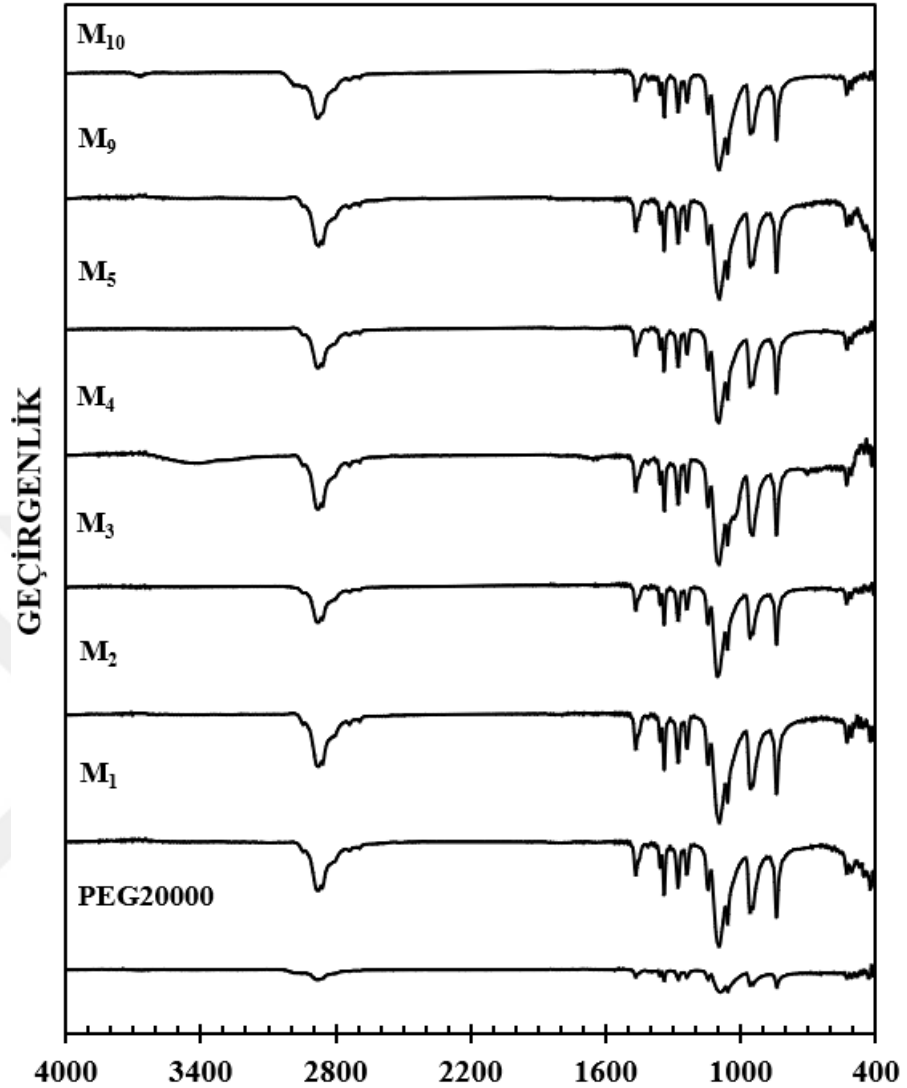
Burada D-kristalit boyutu, K-şekil faktörü (genellikle 0,9 olarak kabul edilir), λ - X-ışını dalga boyu, β -Maksimum yarıısı tam genişlik (MYTG), θ -Bragg açısını temsil etmektedir. K-şekil faktörü genellikle 0,9 olarak kabul edilir. $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$.

Tablo 4.12: Kristalit boyutları.

PEG20000	PEG20000	M ₂	M ₅
19 2 θ (°) değerinde (nm)	9,21	25,05	108,53
23 2 θ (°) değerinde (nm)	14,62	12,91	26,34
Ortalama kristalit boyutu (nm)	15,66	13,93	50,44

M₂ ve M₅ monolitlerinde PEG20000’in karakteristik 19 2 θ (°) pikiinde ortalama kristalit boyutları artmıştır. ve M₅ monolitinde bu artış daha belirgindir Tablo (4.12).

4.3.6. FT-IR Analizi



Şekil 4.29: Saf PEG20000 ve monolitlerinin FT-IR spektrası.

Şekil 4.29’de PEG 20000 ve çözücülerinden hazırlanan monolitlerinin FT-IR spektrasını verilmiştir.

PEG 20000’in karakteristik bandları: 840 cm^{-1} absorpsiyon bandında C–C, C–O gerilme, CH_2 bükülme, 958 cm^{-1} bandında CH_2 bükülme, CH_2 burkulma, 1059 cm^{-1} bandında C–C, C–O gerilme, CH_2 bükülme (Vrandečić ve diğ, 2010), eter bağından (Asadi ve diğ, 2011) (C–O–C grubu) dolayı şiddetli olan 1096 cm^{-1} bandında C–O, C–C gerilme, 1146 cm^{-1} bandında, CH_2 bükülme (rocking) ve C–O gerilme, 1240 ve 1278 cm^{-1} bandlarında CH_2

burkulma ve 1340 cm^{-1} bandında CH_2 sallanmasına karşılık gelmektedir (Vrandečić ve diğ., 2010).

$1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında 3-lü C–C, C–O gerilme pikleri kristalin fazın varlığını göstermektedir (Vrandečić ve diğ., 2010). 1466 cm^{-1} bandı CH_2 eğilme, 2979 bandı ise CH_2 gerilmesine karşılık gelmektedir (Shameli ve diğ., 2012). Şiddetli O–H gerilme bandı $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir (Çavuş, 2010; Khattab ve diğ., 2010). Bu band sadece M_4 monolitinde belirgindir. PEG ve çözücü karışımı (bu durumda EtOH:DMSO, 2:1) arasında oluşan hidrojen bağından ve ya numune nem kapabileceği için PEG ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağından kaynaklana bileceği düşünülmektedir. Tüm monolitlerin pik şiddetlerinde artış belirgin artış gözlemlenmiştir

4.3.7. Bulutlanma Noktası Gözlemleri

Bulutlanma noktası ölçümleri Örnekler $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra su banyosuna transfer edildi. Sıcaklık belirli periotlarda $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ indirilerek karışımların bulutlanma noktaları bulundu (Tablo 4.13). Şekil 4.30'da M_7 monoliti için bulutlanma noktası gözlemlenmiştir. Monolit $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de opak görünüm elde etmiştir ki bu faz ayrımının sürecin başlangıcını ifade etmektedir. M_7 monolitin faz ayrımı sonrasında ısıtılarak çözündüğü ve tekrar ısıtıldığında yeniden faz ayrımı gerçekleştirerek tersinir davranış gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.31).

Tablo 4.13: Monolitlerin bulutlanma noktası.

Monolit	Bulutlanma noktası $^{\circ}\text{C}$
M_1	27
M_2	29
M_3	25
M_4	26
M_5	29
M_6	34
M_7	35
M_8	29
M_9	33
M_{10}	29

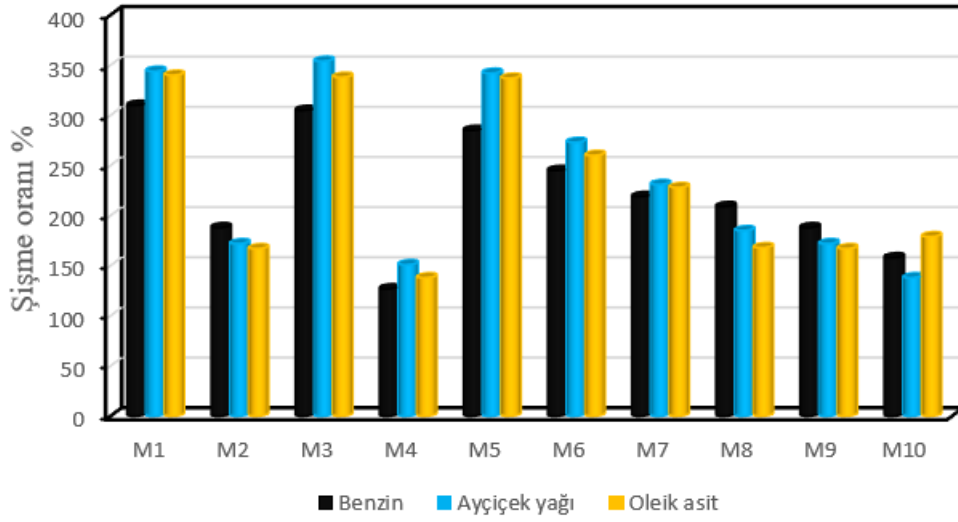


Şekil 4.30: M₇ monoliti bulutlanma noktası ve monolit oluşumu.

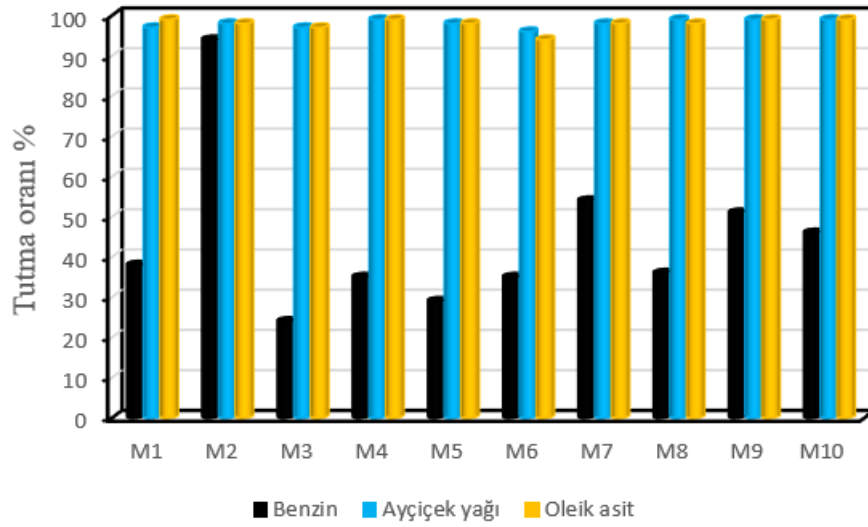


Şekil 4.31: Tersinir davranış gösteren M₇ monoliti.

4.3.8. Absorbsiyon Testleri



Şekil 4.32: Monolitlerin farklı organik sıvılarda şişme oranları.



Şekil 4.33: Şişen monolitlerin 24 saat sonra sıvı tutma oranları.

En iyi absorbiyon özelliği M₁, M₃ ve M₅ monolitlerinde gözlemlenip, 300-350% arasında değişmektedir. M₄ monoliti gözenekliliği en düşük (66%) monolit olduğu için en düşük absorbsiyon özelliği göstermiştir. Non-solvent olarak hekzan kullanılan M₅ monolitinde M₂ monolitine kıyasla şişme oranını keskin olarak artmıştır. Bu non-solvent maddenin daha iyi bir morfolojiye neden olduğunu kanıtlamaktadır. Çözücü-non-solvent oranı azaldığında şişme oranı da azalmıştır. M₅, M₆, M₁₀ monolitlerinde konsantrasyon arttıkça şişme oranı belirgin bir şekilde azalmış, M₂, M₈ ve M₉ monolitlerindeyse önce hafif artmış sonra başlangıç seviyeye gelmiştir. Bu azalmanın nedeni konsantrasyondaki artışın daha düşük gözenekliliğe ve kapalı gözeneklere neden olmasıyla açıklanabilmektedir. Yüksek konsantrasyonda M₉ ve M₁₀ şişme oranlarında non-solvent'in etkisi gözlemlenmemiştir.

Genel olarak monolitler absorbsiyondan 24 saat sonra ayçiçek yağı ve oleik asitin 94-99%'u tutmuştur. Bu değerler benzin için daha M₂ monoliti haric daha düşüktür (35-54%). Benzinin uçucu özelliği göze alındığında bu sonuç beklenendir (Şekil 4.32 ve 4.33).

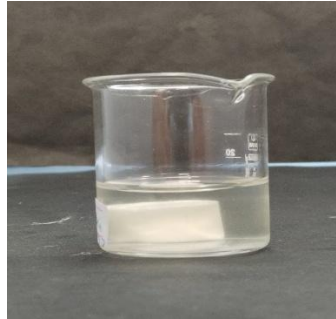


Şekil 4.34: Benzin absorpsiyonu sonrası monolit M₅.

Benzinde bekletilen monolitin renginin değişmesi benzin absorpsiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamıştır (Şekil 4.34).



Şekil 4.35: Monolit benzinde absorpsiyon (M₅).



Şekil 4.36: Benzin absorblayan (M₅) asetonda desorpsiyonu.



Şekil 4.37: Monolitin (M_8) benzin; ayçiçek yağı ve oleik asitte absorpsiyonu.

Monolitin yoğunluğu benzinin yoğunluğundan büyük olduğu için benzinde batmaktadır (Şekil 4.38).



Şekil 4.38: Hafif PEG monoliti (M_5) yoğunluğu düşük benzin sıvısında askıda dururken.

Bu sonuçlar PEG monolitlerinin çeşitli organik çözücüler için etkili bir absorban olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.39: Monolitlerin absorpsiyon sonrasında hekszanda desorpsiyon işlemi (soldan sağa; benzin, ayçiçek yağı ve oleik asit absorblamış monolitler).

4.4. HANSEN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİ VE D MESAFESİ

Tablo 4.14: Çözücü ve çözücü karışımlarının D mesafeleri.

Çözücü sistemi	Etanol	DMSO	Toluen	Hekzan	Ethanol:hekzan (2:1)	Ethanol:hekzan (1:1)	Ethanol:DMSO (1:1)
D mesafesi	11,07	7,16	11,26	13,87	6,66	6,58	6,68

Genel olarak, çözücü ile polimer arasındaki D mesafesi 7,5'ten az olduğunda, çözücü iyi bir çözücü olarak kabul edilir, aksi takdirde çözücü non-solvent bir maddedir (Cao ve diğ., 2020).

5. TARTIŞMA

TIPS ve benzeri yöntemlerde kullanılan çözücülerin polimeri oda sıcaklığında veya soğutulma sıcaklığında çözmemesi gerekmektedir. Çünkü bu durum, polimerin faz ayrımından sonra çözücüde tekrar çözünmesine neden olabilmektedir (Hajili ve diğ., 2022). Bu nedenle, PEG20000'in ısıtılınca çözündüğü etanol, DMSO, toluen, EtOH+DMSO ve EtOH+heksan çözücüleri seçilmiştir. Kullanılan çözücüler, kaynama sıcaklıkları çözeltinin (polimer+çözücü/çözücü karışımı) ısıtıldığı sıcaklıktan (60 °C) yüksek olduğu için TIPS yöntemi tercih edilmiştir (Tablo 3.1) Ayrıca monolitın üretimi için polimerin çözücü veya çözücü karışımı içerisinde tamamen çözünmesi gereklidir. Monolitler tüm çözücü oranlarında hazırlanamamaktadır. Bu nedenle çözücü karışımında bulunan çözücülerin oranının belirlenmesi oldukça önemlidir. Tez çalışmasında, PEG20000 monoliti DMSO, EtOH, EtOH+DMSO (1:1), EtOH+heksan (2:1), EtOH+heksan (1:1) ve toluen çözücüleri kullanılarak hazırlanmıştır.

Monolit oluşumunda soğutma işlemi sırasında çözelti saydam görünümünden opak görünüme geçmektedir (Wang ve diğ., 2017b). Polimer konsantrasyonunun belirlenmesi gözenek yapısı için önem taşımaktadır. Örneğin, polimer konsantrasyonundaki artış çözücü içeriği nispeten düşük olduğu için gözenek yapısında azalmaya neden olmaktadır (Kasoju ve diğ., 2016).

TIPS ve benzeri yöntemlerde genelde sistemin çözünebilirliğini düşürmek için çözücü ve polimeri çözmeyen çözücünden (non-solvent) oluşan çözücü karışımı kullanılabilir. PEG20000 için polimerin çözünmediği çözücü (non-solvent) kullanılmadan EtOH, DMSO ve toluen çözücülerinin tek başına ve EtOH+DMSO çözücü karışımının faz ayrımını gerçekleştirebileceği görülmüştür.

Tsujimoto ve diğ., (2016) TIPS yöntemiyle non-solvent kullanmadan DMSO çözücüsünde poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksiheksanoat) (P3HB3HHx) monoliti üretmiştir. Bu süreçte polimer çözeltisi üst kritik çözelti sıcaklığı (UCST) davranışı göstermektedir. PEG20000 çözeltisi bulutlanma noktasına karşılık gelen UCST'nin altında faz ayrımı gösterir. Polimer çözeltisi üst kritik çözelti sıcaklığının (UCST) altına soğutulduğunda Gibbs serbest enerjisi artar ve neticede faz ayrımı gerçekleşir. Polimerin konsantrasyonunun fazla olduğu ve

düşük olduğu fazlar yüzey enerjisini azaltmak için şekillenir ve polimerin kristalleşmesi polimer miktarı açısından zengin fazda gerçekleşir. Ortaya çıkan küçük kristaller fiziksel çapraz bağlama noktaları olarak rol oynamaktadır (Tsujimoto ve diğ., 2016). Hidrofobik etkileşimler, iyonik etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağı, zincir dolanıklıkları ve oluşan polimer kristalitleri gibi moleküller arası etkileşimler fiziksel çapraz bağlar olarak işlev görmektedir (Önder ve diğ., 2016).

Çözücü ve non-solvent maddelerin seçimi ve kombinasyonu, monolit morfoloji kontrolü için de çok önemli bir faktör olabilmektedir (Xin ve diğ., 2012). Yüksek non-solvent oranlarında çözücü karışımı polimeri tamamen çözmemektedir. Düşük non-solvent oranlarında ise faz ayrımı gerçekleşmemektedir (Xin ve diğ., 2017). Genel olarak, bir polimer zincirinin düşük viskoziteli çözelti içindeki hızlı hareketi, çözücünden faz ayrılmasını geciktirir (Xin ve diğ., 2012). Başarılı bir monolit hazırlama aşamasında uygun çözücülerin seçimi önemlidir. Polimeri çözen ve çözmeyen (non-solvent) çözücülerin oranının belirlenmesi gereklidir. Tez çalışmasında M₅ monoliti için hekzan non-solvent olarak seçilmiştir. M₅ monolitinin spesifik yüzey alanını belirlemek için BET analizi de gerçekleştirilmiştir.

Gözenekler, faz ayrışma süreci ve sonrasında polymer konsantrasyonunun düşük olduğu fazın (çözücü veya çözücü karışımı) uzaklaştırılmasıyla oluşmaktadır. Artan polimer içeriği çözücü içeriğinin azalmasına, dolayısıyla gözenek yapısının azalmasına yol açmaktadır. Azalan polimer konsantrasyonu ise tersi duruma neden olmaktadır (Kasoju ve diğ., 2015). Kasoju ve diğ (2015) konsantrasyonun absorpsiyon kapasitesinde ve şişme davranışında da etkili olduğunu belirtmiştir (Kasoju ve diğ 2015). Konsantrasyon artışı su alma kapasitesi ve şişme oranını da düşüş yönünde (hafifçe) etkileyebilmektedir. M₇, M₈, M₉, M₁₀ monolitlerinin absorpsiyon değerlerindeki düşüşler de bu yönden açıklanabilmektedir.

Tez çalışmasında çözücü olarak EtOH, EtOH+hekzan, DMSO ve toluen kullanılan monolitlerde gözeneklilik 250 mg/ml PEG20000 konsantrasyonunda en yüksek olup, yaklaşık olarak 80% olduğu belirlenmiştir. Bu örneklerin yoğunluklarının 0,200-0,285 g/cm³ arasında olduğu hesaplanmıştır ve yoğunlukların PEG20000 polimerinin yoğunluğundan (1,2 g/cm³) 4-6 kat daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum hazırlanan monolitlerin yüksek gözenekliliğe sahip olması ile açıklanmaktadır. EtOH+DMSO kullanılan örnekte ise gözeneklilik 61-66% arasında değişmiştir. 300 ve 400 mg/ml PEG20000 konsantrasyonunda EtOH ve EtOH+hekzan çözücüleri kullanılan örneklerin gözeneklilikleri konsantrasyon artışına bağlı olarak kademeli düşmektedir. TIPS yönteminde gözenekleri çözücü ve ya çözücü karışımından oluşan polimer

miktarı açısından düşük faz belirlemektedir. Polimer konsantrasyonu yüksek olduğunda bu fazın polimer miktarı açısından zengin faza karşı hacim oranı da düşük olacağından daha küçük gözenekli monolitleri neden olmaktadır. Non-solvent oranı arttığında M_8 monolitinin gözenekliliği M_7 göre 74%'den 71%'e azalmıştır (Şekil 4.4, 4.5).

Şekil 4.10-4.17 de görüldüğü üzere gibi 5 farklı çözücü ve çözücü karışımında hazırlanan monolitlerde gözeneklerin varlığı (sürekli) kanıtlanmıştır. Monolitlerin gözenek ve iskelet boyutları ImageJ programı kullanılarak ölçülmüştür. Polimer konsantrasyonun artması daha küçük gözenek ve iskelet boyutlarıyla sonuçlanmıştır. Konsantrasyonun artmasıyla çözeltinin viskozitesi artmış ve polimer zincirlerinin yüksek dolaşıklığı daha yavaş faz ayırımına sebep olmuştur. Bu nedenle, literatürde de belirtildiği gibi polimer konsantrasyonun artması gözenek ve iskelet boyutlarının küçülmesine neden olmaktadır (Sun ve diğ., 2013). SEM görüntülerinde (Şekil 4.10 ve Şekil 4.17) ve Şekil 4.21'de de monolitlerin konsantrasyon arttıkça gözenek boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Fakat M_5 ve M_6 monolitlerinde konsantrasyonda arttığında ilginç bir şekilde ortalama gözenek ve iskelet boyutları artmıştır (Şekil 4.22). Daha yüksek konsantrasyondaki M_8 monolitinde gözenekler çoğunlukla kapanmıştır, fakat aynı konsantrasyondaki M_6 ve M_7 monolitlerinde gözenekler açıktır. Bu durum non-solvent hekzanın daha kontrollü bir şekilde faz ayırımına katkı sağlamasıyla açıklanabilmektedir.

Non-solvent oranının etkisi soğutma sıcaklığıyla benzer şekilde açıklanabilir. Non-solvent oranı yüksek olduğunda PEG20000'in çözücülerdeki çözünübilirliği azalır ve bu durum homojen polimer çözeltisinin daha hızlı faz ayırımına neden olur. (Xin ve diğ., 2012). M_6 ve M_7 monolitlerinde etanol ve non-solvent hekzan karışımı oranı 2:1 den 1:1 e değiştirilmiştir. Şekil 4.20'de görüldüğü üzere gözenek boyutları beklenildiği gibi küçülmüştür. Bu şekilde PEG monolitinin morfolojisinin farklı parametreler değiştirilerek kolaylıkla optimize edilebilirliği katılanmıştır. Elde edilen monolitler mikro yüzgeç yapısına sahiptirler ve bazı monolitlerin yapısı literatürdeki birçok polimer monolitlerinden farklı olarak nanoçiçeklere benzer mikro yüzgeç yapısına sahip mikro küreciklerden oluşmaktadır. Benzer yapıda monolitler daha önce literatürde poli(butilen tereftalat) (PBT) monolitinde gözlemlenmiştir (Kajima ve diğ., 2018). Kümeleşme M_2 (Şekil 4.11) ve M_4 (Şekil 4.13) monolitlerinde daha açıktır. Bazı monolitlerin SEM görüntülerinde yığılma gözlemlenmiştir. Bu yığılmaların nedeninin çözücü değişimin tamamlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öyleki yapıda kalan çözücünün kılcal etkisi (capillary effect) gözeneklerin çökmesine/yığılmasına ve büzülmesine neden olmaktadır.

M₃ (Şekil 4.12), M₇ (Şekil 4.16) ve M₈ (Şekil 4.17) monolitlerinde bu yığılmalar daha belirgindir. Aynı zamanda M₁₄, M₁₅ monoliterinde polimer konsantrasyonun yüksek olması da kapalı gözeneklere neden olmaktadır. Monolitlerin zayıf iskelet yapısı (kurutmadan kaynaklı) kılcal kuvvetlere karşı dayanıksızdır ve bu da gözeneklerin belirgin bir şekilde çökmesine/yığılmasına neden olmaktadır (Rezabeigi ve diğ., 2014).

PEG konsantrasyonu arttıkça, moleküller arası serbest mesafe de azalır. Bunun nedeni, PEG ve etanol arasındaki hidrojen bağları moleküller arasındaki ortalama mesafeyi azalttığından, moleküllerin daha yoğun bir yapıda daha yakın bir şekilde yerleşmesidir. Ortaya çıkan moleküler düzen daha küçük moleküller arası serbest mesafeye neden olmaktadır. Buna karşılık, moleküller arası serbest mesafe artan sıcaklıkla doğru orantılıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda artan termal hareketlilik, moleküllerin birbirinden uzaklaşmasına, bazı hidrojen bağlarının kırılmasına, moleküler etkileşimlerin zayıflamasına, hidrojen bağlarının kırılmasına ve moleküler etkileşimlerin zayıflamasına neden olur. Sonuç olarak, moleküller arasındaki mesafe artar ve daha uzun bir moleküller arası serbest mesafeye neden olur (Das ve diğ., 2025).

Sistemin bir bozulmadan sonra dengeye dönmesi için gereken süre, genellikle PEG konsantrasyonu ile artar. Bu davranış daha yüksek konsantrasyonlarda daha güçlü moleküler etkileşimler, PEG ve etanol molekülleri arasındaki daha güçlü ve kırılması daha zor hidrojen bağı ve artan viskoziteden kaynaklanmaktadır. Öte yandan, sıcaklık arttıkça sistemin dengeye dönmesi için gereken süre azalır. Termal enerjideki artış hidrojen bağına zayıflatır ve moleküllerin daha hızlı düzenlenmesine olanak sağlar. Sıcaklığın artmasıyla zayıflayan moleküller arası etkileşimler, bu süreci hızlandırmaktadır (Das ve diğ., 2025).

Faz ayrımından sonra toluen ve DMSO çözücülerini kullanılarak hazırlanan M₁ ve M₃ esneklik özelliği göstermiştir. Bu davranışın nedeni çözücünün PEG'in plastikleştiricisi olarak davranmasıyla açıklanabilir (Yoneda ve diğ., 2014). Kurutulmuş M₃ monoliti ise sert yapıdaydı ve böyle bir davranış gözlemlenmedi.

Monolitlerde çözücü değişimi yapmanın sebebi kurutma zamanı büzülmeyi önlemektir (Tsujimoto ve diğ., 2016). Büzülmenin nedeni monolit içerisinde kalan çözücünün kılcal etkisiyle açıklanabilir (Hastürk ve diğ., 2019). Kılcal kuvvetler nedeniyle gözeneklerin çökmesi sonucu oluşan büzülme ve yoğunlaşma, faz ayrımı sonrası oluşan monolitlerin kurutulmasıyla ilgili önemli zorluklardır (Rezabeigi ve diğ., 2014).

Kristalinite değerleri polimer monolitlerin bozunma oranını belirlemektedir. Bu nedenle, M₁, M₂ ve M₅ monolitlerinin kristalinite değerleri bulunmuştur. Monolitlerin XRD ve DSC eğrilerinden elde edilen kristalinite değerleri birbirleriyle uyumludur. XRD ve DSC analizleri sonucunda M₅ monolitinin kristalinitesi M₁ ve M₂ monolitlerine göre daha yüksektir. (Rezabeigi ve diğ., 2014). Aynı zamanda TGA analizinde yine M₅ monolitinin termal kararlılığının M₁ ve M₂ monolitlerinden daha iyi olduğu görölmektedir. Hazırlanan monolitlerin polimer konsantrasyonları arttdıkça kristalinitelerinin azaldığı düşünölmektedir

Bu tür yöntemlerde faz ayrımı sırasında kristalleşme çözöcünün polimer açısından zengin fazdan polimer açısından düşük faza geçtiği ve polimer zincirlerinin kristalin lameller oluşturmaya olanak sağlayan bir çözeltiden kristallenme türüdür. Faz ayrılma hızı ve nihai kristallik derecesi birbiriyle ters orantılıdır. Daha yüksek faz ayırma oranlarında, polimer açısından zengin fazdan çözöcü ekstraksiyonu daha hızlıdır, bu da polimer zincirlerinin lameller oluşturmaya için daha az zamana sahip olması anlamına gelir ve daha düşük genel kristallik ile sonuçlanır (Rezabeigi ve diğ., 2014).

Çözöcü değişiminin etkisi çok daha önemlidir. Bu adım sırasında, polimer açısından zengin fazda kalan çözöcü kademeli olarak asetonla değiştirilir ve kristalleşme için ek zaman sağlanmış olur (Rezabeigi ve diğ., 2014).

M₂ monolitinin kendi ağırlığının 85 katını taşıyabildiği bulunmuştur (Şekil 4.8). Bu hazırlanan monolit dayanıklılık ve düşük yoğunluk özelliklerini göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrofilik PEG20000 monolitleri, farklı çözücü bileşimleri kullanılarak TIPS yöntemi ile başarıyla üretildi. Monolit morfolojisindeki gözeneklerin varlığı SEM analizi ve gravimetrik ölçümlerle belirlendi. Monolitlerin morfolojisinin polimer konsantrasyonu ve non-solvent (polimerin çözünmediği çözücü) oranı gibi belirli parametreleri değiştirerek kolayca kontrol edilebildiği gözlemlendi.

BET spesifik analizi yüzey alanı (M_5) 53 m^2 bulundu ve bu değer tek katmanlı adsorbsiyon göz önüne alındığında nispeten iyi bir sonuçtur. TGA ve DSC analizi, monolitlerin iyi termal kararlılığa sahip olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabileceğini göstermiştir.

Yüksek gözeneklilikleri ve düşük yoğunlukları nedeniyle monolitlerin benzin, ayçiçek yağı ve oleik asit gibi sıvılara karşı etkin adsorbsiyon özelliği gösterdiği gözlemlendi. Adsorbsiyon testleri bazı monolitlerin (M_1 , M_3 ve M_5) kendi ağırlıklarının 3-3.5 katı bu organik sıvıları etkili bir şekilde absorbe edebildiğini göstermektedir. Organik sıvı hekzan, absorblanan monolitlerin desorpsiyonu için kullanılabilir ve örnekler vakumda tekrar kurutulduktan sonra, bir sonraki aşamalar için tekrar kullanılabilirler (Şekil 4.39).

Üretilen PEG20000 monolitlerinin kataliz desteği, kromatografi, kontrollü ilaç salımı, yağ emilimi ve enzim immobilizasyonunda gibi alanlarda kullanılabilirliği beklenmektedir. Ayrıca PEG monolitlerine yüzey modifikasyon yoluyla çeşitli moleküller eklenerek PEGilasyon işleminin gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alassod, A., Islam, S.R., Farooq, A. and Xu, G., 2020. Fabrication of polypropylene/lignin blend sponges via thermally induced phase separation for the removal of oil from contaminated water. *SN Applied Sciences*, 2, 1569.
- Asadi, H., Rostamizadeh, K., Salari, D. and Hamidi, M., 2011. Preparation of biodegradable nanoparticles of tri-block PLA-PEG-PLA copolymer and determination of factors controlling the particle size using artificial neural network. *Journal of Microencapsulation*, 28(5), 406–416.
- Battisha, I.K., El Beyally, A., Soliman, S.L., Nahrawi, A.M.S., 2007. Structural and optical studies of activated thin film and monolith nano-structure silica gel with different rare earth elements prepared by sol - Gel techniques. *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 45, 441–453.
- Bîrcă, A., Gherasim, O., Grumezescu, V. and Grumezescu, A.M., 2019. *Introduction in Thermoplastic and Thermosetting Polymers*, Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers, In: Grumezescu, V. and Grumezescu, A.M. (eds.), Chapter 1, Elsevier, Netherlands, ISBN: 9780128168752 1–28.
- Cao, Y., Han, W., Pu, Z., Wang, X., Wang, B., Liu, C., Uyama, H. and Shen, C., 2020. Fabrication of hierarchically porous superhydrophilic polycaprolactone monolith based on nonsolvent-thermally induced phase separation. *RSC advances*, 10(44), 26319-26325.
- Chen, J., Spear, S.K., Huddleston, J.G. and Rogers, R.D., 2005. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chemistry*, 7(2), 64-82.
- Chen, M., Qiao, J., Sun, X., Chen, W., Uyama, H. and Wang, X., 2019. A green and facile strategy for hierarchically porous poly (L-lactic acid)/poly (ε-caprolactone) monolithic composites. *Journal of Materials Research*, 34(17), 2990-2999.
- Çavuş, S., 2010. Poly (methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogels: Investigation of pH-and temperature-dependent swelling characteristics and their characterization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(23), 2497-2508.

- Das, A., Debnath, A., Banerjee, K., Bhattacharjee, S., Deb, A., Chatterjee, S. and Mondal, A., 2023. *Nanoparticles in bone tissue engineering*, Nanotechnology in Biomedicine: Nanostructured Materials for Tissue Engineering, In: Mondal, A., Nayak, A.K. and Chakraborty, P. (eds.), Chapter 12, Elsevier, ISBN: 9780323951340, 427–456.
- Das, N., Panda, S. and Praharaj, M.K., 2025. Ultrasonic Study of Polyethylene Glycol and Ethanol Interactions: Impact of Concentration and Temperature. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 18, 100169.
- Di Giuseppe, E., 2018. Analogue Materials in Experimental Tectonics, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, ISBN: 9780124095489.
- Feng, Y., Li, Z., Wang, Y., Chen, W., Wang, B., Liu, C. and Shen, C., 2019. Thermal degradation behavior and kinetics of 3D porous polycarbonate monoliths. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(4), 1800667.
- Hajili, E., Sugawara, A., Asoh, T.A. and Uyama, H., 2023. Fabrication of 3D hierarchically porous chitosan monoliths by thermally induced phase separation of chemically modified chitin. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11(14), 5473-5484.
- Hajili, E., Suo, Z., Sugawara, A., Asoh, T.A. and Uyama, H., 2022. Fabrication of chitin monoliths with controllable morphology by thermally induced phase separation of chemically modified chitin. *Carbohydrate Polymers*, 275, 118680.
- Han, W., Xin, Y., Hasegawa, U. and Uyama, H., 2014. Enzyme immobilization on polymethacrylate-based monolith fabricated via thermally induced phase separation. *Polymer degradation and stability*, 109, 362-366.
- Hastürk, E., Schlüsener, C., Quodbach, J., Schmitz, A. and Janiak, C., 2019. Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly (vinyl alcohol) by phase separation technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 277-287.
- Hinamoto, Y., Sugawara, A., Asoh, T. A., Nandi, M., and Uyama, H., 2023. Functionalized cellulose monolith based affinity chromatography columns for efficient separation of protein molecules. *RSC Applied Polymers*, 2023, 1, 82.

- Hu, H., Zhong, H. and Zhang, B.X., 2022. Fabricating porous ceramic materials via phase separations in blends of cellulose acetate and ceramic nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(8), 5461-5471.
- Husár, B., Hatzenbichler, M., Mironov, V., Liska, R., Stampfl, J. and Ovsianikov, A., 2014, *Photopolymerization-based additive manufacturing for the development of 3D porous scaffolds*, Biomaterials for Bone Regeneration, In: Dubruel, P. and Van Vlierberghe, S. (eds.), Chapter 6, Woodhead Publishing, ISBN: 9780857098047, 149–201.
- Ibrahim, M., Ramadan, E., Elsadek, N.E., Emam, S.E., Shimizu, T., Ando, H., Ishima, Y., Elgarhy, O.H., Sarhan, H.A., Hussein, A.K. and Ishida, T., 2022. Polyethylene glycol (PEG): The nature, immunogenicity, and role in the hypersensitivity of PEGylated products. *Journal of Controlled Release*, 351, 215-230.
- Jayaramudu, T., Raghavendra, G.M., Varaprasad, K., Reddy, G.V.S., Reddy, A.B., Sudhakar, K. and Sadiku, E.R., 2016. Preparation and characterization of poly (ethylene glycol) stabilized nano silver particles by a mechanochemical assisted ball mill process. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 43027
- Kajima, Y., Kitagawa, S. and Ohtani, H., 2018. Micro-fin Structured Poly (butylene terephthalate) Monolith Prepared by Thermally Induced Phase Separation. *Chemistry Letters*, 47(4), 417-420.
- Kasoju, N., Hawkins, N., Pop-Georgievski, O., Kubies, D. and Vollrath, F., 2016. Silk fibroin gelation via non-solvent induced phase separation. *Biomaterials science*, 4(3), 460-473.
- Kikuchi, A., 2017. *Surface-grafting methods for biomaterials*, Comprehensive Biomaterials II. In: Ducheyne, P. (ed.), Chapter 4.17, Elsevier, ISBN: 9780081006924, 292–302.
- Kim, J.F., Jung, J.T., Wang, H., Drioli, E. and Lee, Y.M., 2017, *Effect of Solvents on Membrane Fabrication via Thermally Induced Phase Separation (TIPS)*, Thermodynamic and Kinetic Perspectives, Comprehensive Membrane Science and Engineering (Second Edition), In: Drioli, E., Giorno, L. and Fontananova, E. (eds.), Chapter 1.15, Elsevier, ISBN: 9780444637963, 386–417.

- Khattab, I., Nada, A. and Zaghloul, A., 2010. Physicochemical characterization of gliclazide–macrogol solid dispersion and tablets based on optimized dispersion. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 36(8), 893–902.
- Kumar, B.S., Saraswathi, R., Kumar, K.V., Jha, S.K., Venkates, D.P. and Dhanaraj, S.A., 2014, Development and characterization of lecithin stabilized glibenclamide nanocrystals for enhanced solubility and drug delivery. *Drug Delivery*, 21(3), 173–184.
- Kwon, S.K. and Kim, D.H., 2006. Effect of process parameters of UV-assisted gas-phase cleaning on the removal of PEG (polyethyleneglycol) from a Si substrate. *Journal-korean physical society*, 49(4), 1421-1427.
- Lee, J.M., Ma, W.C. and Yeong, W.Y., 2022. *Hydrogels for bioprinting*, 3D Bioprinting and Nanotechnology in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. In: Zhang, L.G., Leong, K. and Fisher, J.P. (eds.), Chapter 7, Academic Press, London, ISBN: 9780128245538, 185–211.
- Mphanje, K., Zinyemba, O. and Darkwa, J., 2018. Fabrication of nitrogen donor macro-and mesoporous materials for group 11 metal ions sorption. *South African Journal of Chemistry*, 71, 94-102.
- Nandi, M., Okada, K. and Uyama, H., 2011. Functional mesoporous polymer monolith for application in ion-exchange and catalysis. *Functional Materials Letters*, 4(04), 407-410.
- Okada, K., Nandi, M., Maruyama, J., Oka, T., Tsujimoto, T., Kondoh, K. and Uyama, H., 2011. Fabrication of mesoporous polymer monolith: a template-free approach. *Chemical Communications*, 47(26), 7422-7424.
- Önder, Ö.C., Yilgör, E. and Yilgör, I., 2019. Critical parameters controlling the properties of monolithic poly (lactic acid) foams prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 57(2), 98-108.
- Önder, Ö.C., Yilgör, E. and Yilgör, I., 2016. Fabrication of rigid poly (lactic acid) foams via thermally induced phase separation. *Polymer*, 107, 240-248.
- Özdemir, C. and Güner, A., 2007. Solubility profiles of poly (ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches. *European Polymer Journal*, 43(7), 3068-3093.

- Padín-González, E., Lancaster, P., Bottini, M., Gasco, P., Tran, L., Fadeel, B., Wilkins, T. and Monopoli, M.P., 2022. Understanding the role and impact of poly (ethylene glycol)(PEG) on nanoparticle formulation: Implications for COVID-19 vaccines. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 10, 882363.
- Park, S.B., Fujimoto, T., Mizohata, E., Inoue, T., Sung, M.H. and Uyama, H., 2013. Fabrication of poly (gamma-glutamic acid) monolith by thermally induced phase separation and its application. *J Microbiol Biotechnol*, 23(7), 942-52.
- Pielichowski, K. and Flejtuch, K., 2002. Differential scanning calorimetry studies on poly (ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 13(10-12), 690-696.
- Qian, T., Li, J., Feng, W. and Nian, H.E., 2017. Enhanced thermal conductivity of form-stable phase change composite with single-walled carbon nanotubes for thermal energy storage. *Scientific reports*, 7(1), 44710.
- Rahmani, S., Maroufkhani, M., Mohammadzadeh-Komuleh, S. and Khoubi-Arani, Z., 2022. *Polymer nanocomposites for biomedical applications*, Fundamentals of Bionanomaterials, In: Barhoum, A., Jeevanandam, J. and Danquah, M.K. (eds.), Chapter 7, Elsevier, ISBN: 9780128241486, 175–215.
- Rezabeigi, E., Wood-Adams, P.M. and Drew, R.A., 2014. Production of porous polylactic acid monoliths via nonsolvent induced phase separation. *Polymer*, 55(26), 6743-6753.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S. and Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7), 671-675.
- Shameli, K., Ahmad, M.B., Jazayeri, S.D., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P., Jahangirian, H., Mahdavi, M. and Abdollahi, Y., 2012. Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method. *International journal of molecular sciences*, 13(6), 6639-6650.
- Shenoi, R.A., 2018, *Sugar-based systems*, Engineering of Biomaterials for Drug Delivery Systems, In: Parambath, A. (ed.), Chapter 10, Woodhead Publishing, ISBN: 9780081017500, 273–297.

- Smallwood, I., 2012. *Handbook of organic solvent properties*, Butterworth-Heinemann, ISBN 9780080523781.
- Subrahmanyam, R., Gurikov, P., Dieringer, P., Sun, M. and Smirnova, I., 2015. On the road to biopolymer aerogels—Dealing with the solvent. *Gels*, 1(2), 291-313.
- Sun, X., Fujimoto, T. and Uyama, H., 2013. Fabrication of a poly (vinyl alcohol) monolith via thermally impacted non-solvent-induced phase separation. *Polymer journal*, 45(10), 1101-1106.
- Sun, X., Sun, G. and Wang, X., 2017a. Morphology modeling for polymer monolith obtained by non-solvent-induced phase separation. *Polymer*, 108, 432-441.
- Sun, X. and Uyama, H., 2013. A poly (vinyl alcohol)/sodium alginate blend monolith with nanoscale porous structure. *Nanoscale Research Letters*, 8, 411.
- Sun, X., Wang, K., Zhang, B., Zou, F., Sun, G., Han, W. and Wang, X., 2017b. Hierarchically porous cellulose monolith prepared by combination of ice-template method and non-solvent-induced phase separation method. *Chemistry Letters*, 46(6), 792-794.
- Sun, X., Xin, Y., Wang, X. and Uyama, H., 2017c. Functionalized acetoacetylated poly (vinyl alcohol) monoliths for enzyme immobilization: a phase separation method. *Colloid and Polymer Science*, 295, 1827-1833.
- Szramowski, H.M., Krzemiński, M.P., Malinowski, R. and Raszkowska-Kaczor, A., 2024. New type of primers based on polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH)—strength analysis. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 132, 103710.
- Tan, C.H., Ahmad, A. and Anuar, F.H., 2015. Investigation of the synthesis of poly-D,L-lactide-co-poly(ethylene glycol) flexible thermoplastic. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 21(2), 104–111.
- Toulan, F.R., Stabler, C.B., Flanagan, D., Feuer, H., Touchet, P., La Scala, J.J., 2011. Evaluation of low hazardous air pollutant thermoset adhesives for the application of rubber-to-metal bonding on army tank pads and road wheels.

- Tsujimoto, T., Hosoda, N. and Uyama, H., 2016. Fabrication of porous poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) monoliths via thermally induced phase separation. *Polymers*, 8(3), 66.
- Vrandečić, N.S., Erceg, M., Jakić, M. and Klarić, I., 2010. Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight. *Thermochimica Acta*, 498(1-2), 71-80.
- Wang, B., Chen, W., Zhang, L., Li, Z., Liu, C., Chen, J. and Shen, C., 2017a. Hydrophobic polycarbonate monolith with mesoporous nest-like structure: An effective oil sorbent. *Materials Letters*, 188, 201-204.
- Wang, B., Wang, B., Zhang, Y., Ma, S., Yang, X., Feng, Y., Liu, C. and Shen, C., 2022. Superhydrophobic porous polyvinylidene fluoride monolith with outstanding environmental suitability for high-efficient continuous oil/water separation under harsh conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107480.
- Wang, G., Kundu, D. and Uyama, H., 2015a. One-pot fabrication of palladium nanoparticles captured in mesoporous polymeric monoliths and their catalytic application in C–C coupling reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 451, 184-188.
- Wang, G., Peng, L., Yu, B., Chen, S., Ge, Z. and Uyama, H., 2018. Hierarchically porous sponge for oily water treatment: facile fabrication by combination of particulate templates and thermally induced phase separation method. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 62, 192-196.
- Wang, G. and Uyama, H., 2016. Facile synthesis of flexible macroporous polypropylene sponges for separation of oil and water. *Scientific Reports*, 6, 21265.
- Wang, G., Xin, Y. and Uyama, H., 2015b. Facile fabrication of mesoporous poly (ethylene-co-vinyl alcohol)/chitosan blend monoliths. *Carbohydrate Polymers*, 132, 345-350.
- Wang, G., Yoshikawa, H., Tamiya, E. and Uyama, H., 2015c. Mesoporous poly (ethylene-co-vinyl alcohol) monolith captured with silver nanoparticles as a SERS substrate: facile fabrication and ultra-high sensitivity. *RSC Advances*, 5(33), 25777-25780.
- Wang, G., Yu, B., Chen, S. and Uyama, H., 2017b. Template-free synthesis of polystyrene monoliths for the removal of oil-in-water emulsion. *Scientific reports*, 7(1), 6534.

- Willerth, S., 2017, *Synthetic biomaterials for engineering neural tissue from stem cells*, Engineering Neural Tissue from Stem Cells, In: Willerth, S. (ed.), Chapter 6, Academic Press, ISBN: 9780128113851, 127–158.
- Xin, Y., Fujimoto, T. and Uyama, H., 2012. Facile fabrication of polycarbonate monolith by non-solvent induced phase separation method. *Polymer*, 53(14), 2847-2853.
- Xin, Y., Xiong, Q., Bai, Q., Miyamoto, M., Li, C., Shen, Y. and Uyama, H., 2017. A hierarchically porous cellulose monolith: A template-free fabricated, morphology-tunable, and easily functionalizable platform. *Carbohydrate polymers*, 157, 429-437.
- Yoneda, S., Han, W., Hasegawa, U. and Uyama, H., 2014. Facile fabrication of poly (methyl methacrylate) monolith via thermally induced phase separation by utilizing unique cosolvency. *Polymer*, 55(15), 3212-3216.
- Zarrintaj, P., Saeb, M.R., Jafari, S.H. and Mozafari, M., 2020, *Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields*, Compatibilization of Polymer Blends, In: A.R. Ajitha and S. Thomas, (eds.), Chapter 18, Elsevier, ISBN 9780128160060, 511–537
- Zhang, Y., Yu, W., Lv, G., Zhu, J., Wang, W., Ma, X. and Liu, X., 2011. *The Artificial Organ: Cell Encapsulation*, Comprehensive Biotechnology, In: Moo-Young, M. (ed.), Chapter 5.50, Elsevier, Pergamon, ISBN: 9780444640475, 673–688.
- Zuorro, A., 2020. Enhanced lycopene extraction from tomato peels by optimized mixed-polarity solvent mixtures. *Molecules*, 25(9), 2038.