



## CTAB-modifiye haloysit nanotüp stabilize Pickering emülsiyonlardan poliHIPE kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu: CTAB immobilize edilmiş nanotüp'ün surfaktan kullanımını azaltmadaki etkisi

Hatice Hande Mert<sup>a</sup>, Sinan Şen<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.

<sup>b</sup>Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.

### MAKELE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

Geliş 20 Ağustos 2024

Düzeltilme 30 Eylül 2024

Kabul 10 Kasım 2024

Çevrimiçi mevcut

#### Anahtar Kelimeler:

Pickering emülsiyon

PoliHIPE

Silika nanotüp

Boya adsorpsiyonu

Isıl kararlılık

### ÖZET

Bu çalışmada, haloysit (HL) nanotüpleri, gözenekli kompozitlerin hazırlanmasında yüksek iç faz emülsiyonlarının (HIPE'ler) stabilizasyonuna katkıda bulunan katı partiküller olarak kullanılmıştır. Bu HIPE'lerin sürekli fazının polimerizasyonu ile poliHIPE'ler elde edilmiştir. HL yüzeyine setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) immobilizasyonu, çözeltide adsorpsiyon (SOL) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanodolgu ihtiva etmeyen HIPE'nin kararlılığı hacimce %5 surfaktan kullanımı ile sağlanabilmiştir. Bununla birlikte, organofilik HL dolgulı (ağırlıkça %0,25-%1,00) HIPE malzemelerinin emülsiyon kararlılıkları için surfaktan gereksinimi %1'e düşmüştür. Sabit CTAB-SOL-HL kil miktarlarında, surfaktan konsantrasyonunun azaltılması farklı boyutlarda gözeneklerin oluşmasına neden olurken, surfaktan konsantrasyonu sabit tutulduğunda ise dolgu maddesi miktarının artırılması gözenek boyutunda bir azalmaya ve boyut dağılımının iyileşmesine neden olmuştur. En yüksek katyonik boya (Nile Blue) adsorpsiyon değerleri %0,50 ve %1,00 CTAB-SOL-HL içeren polyHIPE kompozitleri tarafından sergilenmiş ve %1 dolgu kullanımı ile saf poliHIPE'ye kıyasla yaklaşık %100 daha fazla adsorpsiyon elde edilmiştir. Ağırlıkça %0,50 ve üzerinde CTAB-SOL-HL kullanımı ile saf polyHIPE'ye nazaran, kompozitlerde daha yüksek ısıl bozunma sıcaklıklarına ulaşılmıştır. Gözenekli kompozitlerin hazırlanmasında HL nanotüplerin kullanımı, emülsiyon stabilitesinin sağlanmasına yardımcı olmasının yanı sıra hem malzemelerin termal performansının iyileştirilmesi hem de boyanın adsorpsiyonunda aktif rol alması açısından olası mühendislik ve çevresel faydalar açısından büyük önem taşımaktadır.

## Synthesis and characterization of polyHIPE composites from CTAB-modified halloysite nanotube stabilized Pickering emulsions: Effect of CTAB immobilized nanotube on reducing surfactant usage

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 Aug 2024

Received in revised form 30 Sept 2024

Accepted 10 Nov 2024

Available online

#### Keywords:

Pickering emulsion

PolyHIPE

Silica nanotube

Dye adsorption

Thermal stability

### ABSTRACT

In this study, halloysite (HL) nanotubes were used as solid particles contributing to the stabilization of high internal phase emulsions (HIPEs) in the preparation of porous composites. PolyHIPEs were obtained by polymerization of the continuous phase of these HIPEs. Immobilization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the HL surface was carried out using the adsorption in solution (SOL) technique. The stability of HIPE without nanofiller was achieved with the use of 5% surfactant by volume. However, the surfactant requirement for the emulsion stability of HIPE materials with organophilic HL fillers (0.25-1.00 wt%) was reduced to 1%. At constant CTAB-SOL-HL clay amounts, decreasing the surfactant concentration resulted in the formation of pores of different sizes, while increasing the amount of filler while keeping the surfactant concentration constant resulted in a decrease in pore size and improved size distribution. The highest adsorption values of cationic dye (Nile Blue) were exhibited by polyHIPE composites containing 0.50 and 1.00 wt% CTAB-SOL-HL, and about 100% more adsorption was obtained with 1% filler compared to pure polyHIPE. The use of CTAB-SOL-HL at 0.50 wt% and above, higher thermal degradation temperatures were achieved in the composites compared to pure polyHIPE. The use of HL nanotubes in the preparation of porous composites is of great importance in terms of possible engineering and environmental benefits in terms of both improving the thermal performance of the materials and taking an active role in the adsorption of the dye, as well as helping to ensure emulsion stability.

## I. GİRİŞ

PoliHIPE'ler, yüksek iç faz emülsiyonlarından (HIPE'ler) sentezlenen emülsiyon kalıplı gözenekli polimerlerdir. HIPE'ler, hacmin %74'ünden fazlasını oluşturan bir sürekli faz (iç faz) ile bu faz içinde dağılmış bir dış faz içeren yüksek viskoziteli, macun benzeri emülsiyonlardır [1]. Örneğin, yağ içinde su (w/o) HIPE'lerde, iç faz sudur ve dış fazdaki hidrofobik monomerler içinde bu faz dağıtılır. HIPE'leri stabilize etmek için birçok surfaktan sistemi kullanılmaktadır. Son yıllarda, katyonik bir yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), w/o HIPE'leri stabilize etmek için dış organik faza eklenmiştir. Pickering emülsiyonları (HIPE) ise, stabilizasyon sağlamak için katı amfifilik partiküller kullanır. Bu partiküller yağ-su arayüzünde yer alarak damlacıkların birleşmesini önler ve yüzey aktif madde içermez [2-4]. Hacimce % 80'den yüksek oranda iç fazdan oluşan Pickering emülsiyonları, monomer doğasına bağlı olarak farklı oranlarda katı partikül/dolgu maddesi içerirler [5]. Surfaktanlardan farklı olarak, katı dolgu malzemelerinin emülsiyonların ara yüzeyindeki yüksek enerjili adhezyonlarından dolayı, geri dönüşümsüz olarak adsorbe olurlar ve bu nedenle iyi surfaktan özellikleri gösterirler [3]. Son yıllarda, Pickering HIPE'lerden poliHIPE'lerin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalar, nanopartikül yüzeylerinin modifiye edilmesi ve hidrofilik-hidrofobik özelliklerinin değiştirilmesi, böylece yağ-su arayüzeyinde tutunmalarının sağlanması (örneğin, surfaktanların partikül yüzeyine adsorpsiyonu veya silanizasyon) üzerine odaklanmıştır. Nanopartikül yüzeyine fonksiyonel grupların eklenmesi, stabilizasyonun ötesinde çeşitli ek özelliklerin kazanılmasına da olanak sağlar [3].

Literatürde, surfaktan ve partiküller ile stabilize edilmiş Pickering yüksek iç faz emülsiyonları üzerine ve silika nanopartikülleri (monomerin %3'ü) ile stabilize edilmiş Pickering HIPE'ler ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Pickering emülsiyonlardan üretilen poliHIPE malzemeleri çoğunlukla kapalı hücreli yapılar oluştururlar. Bu sistemlerde, katı partikül yanında az oranda surfaktan kullanımı, poliHIPE malzemelerinin açık hücreli yapılara dönüşmesini sağlamaktadır [5]. Cui ve çalışma grubu, kuaterner amonyum tuzu ile organofilikleştirilmiş montmorillonit kullanarak yağ/su (o/w) türde Pickering emülsiyonlarının kararlılığını sağlamışlardır. Yağ fazı olarak polideken kullanılmıştır. Emülsiyonların kararlılıkları, sadece MMT, sadece yüzey aktif madde ve yüzey aktif madde ile muamele edilmiş montmorillonit varlığında araştırılmıştır. Emülsiyon stabiliteyi mikroskopik yöntemle izlenmiştir. Emülsiyon stabilizasyonu, hidrofilik karakteri yüksek olan Berol R648 (kuaterner amonyum tipi yüzey aktif madde) kullanıldığında daha iyi sağlanmıştır [6]. Hermant ve araştırma grubu, karbon nanotüpler kullanarak Pickering emülsiyonlardan iletken özellikte ve köpük formda poliHIPE kompozitler hazırlamıştır. Stiren monomeri ve DVB çapraz bağlayıcısı kullanılarak oluşturulan su/yağ (w/o) emülsiyonlarının kararlılığı, polimer yüzey aktif madde poli(stiren-b-dimetilaminoetil metakrilat) ve karbon nanotüp (CNT) parçacıkları ilavesiyle sağlanmıştır. Sentezlenen poliHIPE malzemelerin morfolojik özelliklerinin ve iletkenliğinin, CNT varlığından büyük ölçüde etkilendiği raporlanmıştır [7]. Diğer bir çalışmada, Pickering emülsiyonlara az oranda iyonik olmayan ve yağ içinde çözünür bir surfaktan (Hypermer 2296) eklenmesinin, açık hücre gözenekleri olan makrogözenekli poliHIPE malzemelerinin gaz geçirgenlik özelliklerini değiştirdiği gözlemlenmiştir [8]. Akrilonitril/stiren esaslı poliHIPE malzemelerinin üretiminde, surfaktan yanında stabilize sağlamak için katı partikül olarak organofilik montmorillonit kili (Cloisite 30B) kullanımının, nanokompozit köpüklerin Young modülü değerlerini, organokil içermeyenlere kıyasla, düşürdüğü bulunmuştur [9].

Yüksek iç faz emülsiyonlarından elde edilen gözenekli polimerler (poliHIPE), geniş yüzey alanları ve makrogözenekli yapıları nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Üretim sırasında, adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek için bu gözenekli polimerlere, hedef maddeye yüksek afiniteye sahip fonksiyonel gruplar eklenir. Yang ve çalışma grubu, CuSO<sub>4</sub> çözeltisindeki bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için, lignin partikülleri ile kararlı kılınmış Pickering emülsiyonlarından (yağ/su) elde edilen poliHIPE köpük malzemelerini kullanmışlardır. Araştırma sonucunda açık hücre yapılı polimer köpüklerin, kapalı hücre yapılı köpüklere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu raporlanmıştır. SEM görüntüleri, CuSO<sub>4</sub> mikrokristallerinin köpük yüzeyinde yaygın olarak dağıldığını göstermiş ve birbirine bağlı makrogözenekli köpüklerin Cu<sup>+2</sup> iyonlarını etkili bir şekilde adsorbe ettiğini kanıtlamıştır [10]. Başka bir çalışmada, yüksek iç fazlı su/yağ (w/o) emülsiyonlarından organofilik montmorillonit (Cloisite 30B) katkılı vinilbenzil klorür/DVB monomerlerinden poliHIPE malzemeleri hazırlanmıştır. Bu malzemeler, amino-fonksiyonelleştirilmiş poliHIPE'ler elde etmek amacıyla trietilamin (TEA) ve trimetilamin (TMA) çözeltileri ile muamele edilmiştir. Bu ürünlerin nitrat adsorpsiyonu incelendiğinde, amin ajanları ile modifiye edilmiş poliHIPE membranlarının nitrat iyonlarını başarılı bir şekilde uzaklaştırdığı görülmüştür. Adsorpsiyon, Temkin, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiş ve en iyi uyum sonucu Freundlich izoterm modelinden elde edilmiştir [11].

Mevcut çalışmada, Pickering HIPE emülsiyonlarının kararlılığını artırmak için katı partikül olarak Halosyt (HL) nanotüp dolgu maddesi kullanılmıştır. HL, alüminosilikat yapıya sahip, biyoyumlu, ucuz ve çevre dostu bir kildir ve geniş bir yüzey alanına sahiptir [12-13]. Bu nano killerin iç yüzeyleri ve dış yüzeyleri sırasıyla, aluminol (AlOH) ve siloksan (Si-O-Si)/silanol (Si-OH) fonksiyonlu grupları içermektedir. Lümen boşluğuna sahip çok duvarlı halosyt nanotübünün çapı yaklaşık 2-120 nm aralığında iken uzunlukları 500 nm ile 1,5 mikron aralığındadır [14-15]. Halosyt nanotüplerin yüzeyinin geniş bir pH aralığında, özellikle yüksek pH değerlerinde negatif yüke sahip olduğu belirtilmiştir. HL nanotüpler gözenekli yapıları ve termal ve kimyasal dirençlerinin yüksek olması sayesinde ilaç dağıtımı, hidrojen depolama ve kirletici giderimi gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilirler [12]. Önceki çalışmalarımızdan birinde, yüksek iç fazlı emülsiyondan poliHIPE kompozitleri, spirulina biyosorbent modifiye HL nanotüp ve iyonik olmayan Span-80 surfaktan kullanılarak hazırlanmıştır. Kararlı bir stiren/divinilbenzen esaslı yağ içinde su tipi konsantre emülsiyon elde etmek için saf poliHIPE'nin sentezinde, en az hacimce %5 Span-80 surfaktana ihtiyaç duyulmuş, spirulina modifiye HL nanotüp içeren poliHIPE kompozitler için gerekli olan emülsiyon kararlılığını sağlamada ise bu değer hacimce % 2 ye düşürülebilmektedir. Tüm poliHIPE kompozitlerinde açık gözenek elde edilmiştir. Ağırlıkça % 0.25 spirulina modifiye nanotüp ve hacimce % 2 surfaktan içeren kompozitin, saf poliHIPE'ye kıyasla yaklaşık % 250 daha fazla boya adsorpladığı raporlanmıştır [16]. Konvansiyonel surfaktanlar emülsiyon stabilizasyonu ve istenen gözenekli morfolojiyi sağlamalarına rağmen, nispeten yüksek maliyetleri nedeniyle, özellikle yüksek yüklemelerde kullanılırken bir dezavantaj yaratmaktadırlar. Surfaktanların uygulama alanlarında büyük miktarlarda kullanımları, giderim süreçlerinde istenmeyen zorluklara neden olabilmektedir [5, 17].

Bu çalışmanın amacı, surfaktan kullanım oranını azaltarak Pickering emülsiyon yöntemi ile tüpsü geometriye sahip halosyt (HL) dolgulu polistiren esaslı gözenekli polimerlerin sentezlenmesidir. Bu çalışmada ayrıca, elde edilen organik-inorganik gözenekli hibrit malzemenin bir uygulama örneği olarak boya giderim potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İlk olarak, emülsiyon stabilitesini artırmak amacıyla polistiren bazlı gözenekli

polimerlerin üretiminde kullanılan nano HL dolgu maddesi kuarterner amonyum tuzu (CTAB) ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon ajanının HL dolgu maddesi üzerine immobilizasyonunda, çözelti içinde fiziksel adsorpsiyon tekniği uygulanmıştır. Emülsiyon stabilitesini artırmanın yanı sıra, modifiye edilmiş dolgu maddesinin elde edilen gözenekli kompozit malzemelerin termal özellikleri ve boya adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır.

## II. DENEYSEL METOT

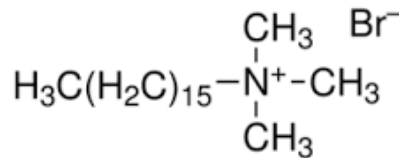
### 2.1 Malzemeler

Stiren (Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (%80, Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya), Span-80 (Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya), CTAB (Merck), kalsiyum klorür dihidrat (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Tekkim Kimya Ltd. Şti., Bursa) ve Nil Mavisi (Merck, Darmstadt, Almanya) alındığı gibi kullanılmıştır. AIBN (2,2'-azobisisobütironitril, %98, Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya) ise etanol içinde yeniden kristalleştirildikten sonra kullanılmıştır. Halloysit (HL) nanotüp, Esan-Eczacıbaşı (İstanbul-Türkiye) tarafından temin edilmiştir. Tüm deneylerde deiyonize su kullanılmıştır.

### 2.2 Halloysit (HL) Modifikasyonu

Pickering emülsiyonlarından gözenekli polimerlerin hazırlanmasında stabilize edici katı nanopartiküller olarak modifiye edilmiş halloysit (HL) dolgu maddesi kullanılmıştır. CTAB, nano boyutlu dolgu maddelerinin hidrofilik-hidrofobik özelliklerini değiştirmek ve böylece yüksek iç faz emülsiyonlarının stabilitesini artırmak için çözeltide fiziksel adsorpsiyon (SOL) tekniği ile HL yüzeyine immobilize edilmiştir.

CTAB bir kuarterner amonyum tuzudur ve kimyasal yapısı Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)'ün kimyasal yapısı

Modifikasyon işleminin ilk aşamasında, 2 gram HL maddesi 300 ml, 2 gram CTAB ise 200 ml saf suda ayrı ayrı 50°C'de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra HL içeren çözeltiye, CTAB çözeltisi eklenmiştir. Ardından toplam hacim 600 ml'ye tamamlanmış ve karışım aynı sıcaklıkta 4 saat daha karıştırılmıştır. Organofilik HL (CTAB-SOL-HL) santrifüjleme yoluyla çöktürülmüştür. Deiyonize su kullanılarak yıkanan CTAB-SOL-HL, 48 saat boyunca 50°C'de vakum altında kurutulmuştur.

### 2.3 Saf PoliHIPE ve Kompozitlerinin Üretilmesi

PoliHIPE malzemeleri, yüksek miktarda iç faz (hacimce %80) ve daha az miktarda sürekli faz (hacimce % 20) ihtiva eden yüksek iç faz emülsiyonlarının (HIPE) polimerizasyonu ile üretilmiştir. Deneylede monomer olarak stiren (toplam monomer miktarının hacimce %90'ı) ve çapraz bağlayıcı olarak divinil benzen (hacimce %10) kullanılmıştır. Emülsiyonlar, AIBN başlatıcısı (mol bazında %1) ve değişen oranlarda Span 80 surfaktan içeren sürekli faza, modifiye dolgu maddesi (ağırlıkça değişen oranlarda) eklenerek ve ardından iç faz olarak CaCl<sub>2</sub> içeren deiyonize su, damla damla ilave edilerek hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, emülsiyon, kapaklı polietilen tüplere aktarılmış ve 24 saat boyunca 70°C'de polimerize edilmiştir. Hazırlanan numuneler daha sonra 24 saat boyunca Soxhlet ekstraktöründe etanol ile ekstrakte edilmiş ve 40°C'de vakumlu fırında kurutulmuştur. Saf poliHIPE malzemesi, CTAB-SOL-HL kullanılmadan, aynı prosedüre göre üretilmiştir.

### 2.4 Karakterizasyon

Saf HL ve CTAB-SOL-HL dolgu maddelerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) tekniği (Rigaku D/Max 2200 Ultimat difraktometre, CuK $\alpha$  radyasyonu,  $\lambda=1.54$  Å, Rigaku, Tokyo, Japonya) kullanılarak incelenmiştir. Analizler 40 kV ve 40 mA çalışma koşullarında 2 °/dak tarama hızında gerçekleştirilmiştir. HL dolgu maddesinin CTAB ile etkileşimi ve elde edilen poliHIPE malzemelerin termal kararlılığı, termogravimetrik analiz (TGA) ile değerlendirilmiştir. Bu analizler, Seiko TG/DTA 6300 cihazı (Seiko Instruments) kullanılarak azot atmosferi altında 10 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. HL dolgu maddelerinin ve elde edilen gözenekli polimerlerin morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ile araştırılmıştır (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 mikroskop, Philips, Eindhoven, Hollanda).

Malzemelerin spesifik yüzey alanı ölçümleri, Brunauer-Emmet-Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemelerin boya adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için pH 5 - 5.5 aralığında ve  $1.10^{-5}$  M konsantrasyonunda Nile Blue boyasının sulu çözeltisi hazırlanmış ve poliHIPE kompozitler, bu çözeltiliye daldırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sırasında çözeltinin absorbans değerleri 635 nm dalga boyunda, UV-VIS spektrofotometre (T80+ UV/VIS, PG Instruments Ltd.) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi değerleri, sulu çözeltilideki kalan boyanın absorbans değerleri ölçülerek hesaplanmıştır. 1 g poliHIPE'nin adsorbe ettiği boya mg olarak Denklem 1 yardımıyla belirlenmiştir:

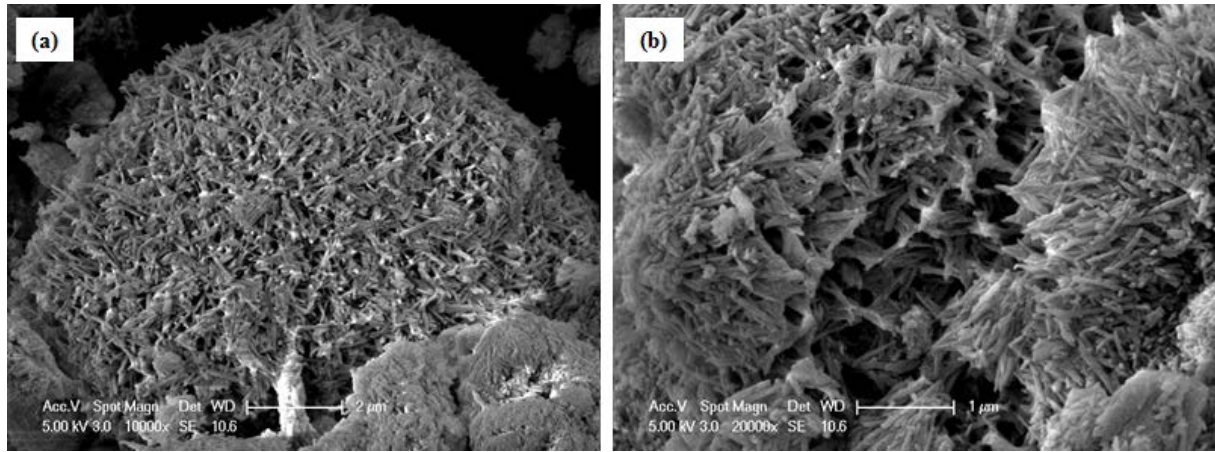
$$q_t = \frac{[(C_0)-(C_t)]xV}{W} \quad (1)$$

Bu denklemde, C<sub>0</sub> ve C<sub>t</sub> sırasıyla başlangıçtaki ve belirli bir zaman aralığındaki boya çözeltisi konsantrasyonlarını (mg/L), V boya çözeltisinin hacmini (L) ve W adsorpsiyon analizi yapılan malzemenin ağırlığını (g) temsil etmektedir.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 CTAB ile modifiye edilmiş HL dolgusunun karakterizasyonu

CTAB-SOL-HL dolgu maddesinin karakterizasyonuna ait SEM görüntüsü Şekil 2'de sunulmuştur. Saf HL nanotüpünün SEM görüntüsü (Şekil A1, EK A) [16] ile karşılaştırıldığında, modifikasyon işlemi sonrası CTAB moleküllerinin HL yüzeyleri ile etkileştiği ve nanotüplerin uçlarından birbirlerine bağlanarak istiflenmelerini sağladığı söylenebilir. SEM görüntülerinden, modifikasyon sonrası da tüpsü geometrinin var olduğu ve tüpler arasındaki etkileşimin arttığı görülmüştür

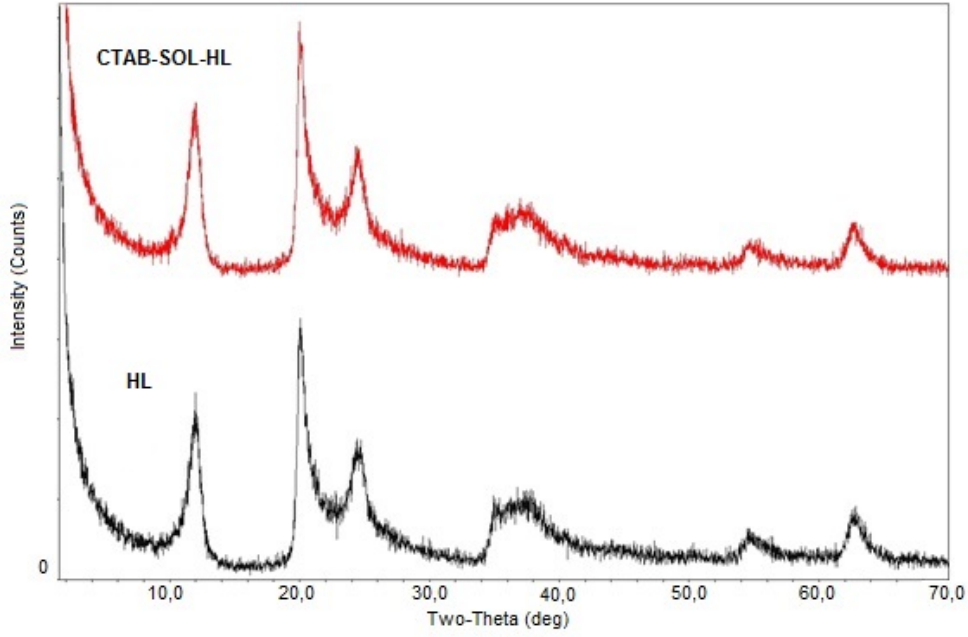


Şekil 2. CTAB-SOL-HL'in farklı magnifikasyonlardaki SEM görüntüleri: (a) 10 000 x ve (b) 20 000 x

Şekil 3, nanotüplerin XRD grafiklerini göstermekte, Tablo 1 ise, XRD analiz sonuçlarını özetlemektedir. HL nanotüpün ana düzlemdeki ( $d_{001}$  yansıması)  $12.02^\circ$  kırınım açısı' na ( $2\theta$ ) karşılık gelen katmanlar arası mesafe değeri  $7.35 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur.  $24.96^\circ$  kırınım açısındaki ( $d_{002}$  yansıması) pikin varlığı ise HL nanotüplerin yapısının dihidrat formunu açıklamaktadır.  $62.83^\circ$  kırınım açısındaki ( $2\theta$ ) pikin karşılık geldiği katman mesafesi  $1.47 \text{ \AA}$  olup, sahip tüp geometrisini temsil etmektedir [15]. Silika nanotüplerin, CTAB modifikasyon ajanı ile immobilizasyonundan sonra,  $d_{002}$  yansıma piki  $24.62^\circ$  kırınım açısına kaymış ve aluminasilikat katmanları arası uzaklık  $3.56 \text{ \AA}$  değerinden  $3.61 \text{ \AA}$ 'a yükselmiştir. Bu bulgular, CTAB ajanının nanotüp yüzeylerine adhezyonunun yanı sıra, nanotüp lümenlerine kısmen nüfuz ettiğini de göstermektedir. Bu nedenle, tüp katmanları arasındaki genişlemenin bir sonucu olarak nanotüp kristallliği azalmıştır denilebilir. Modifikasyon işleminden sonra,  $d_{006}$  yansımasına ait  $2\theta=62.77^\circ$  kırınım açısındaki pikin varlığı ise nanotüp morfolojisinin korunduğunu göstermiştir [15].

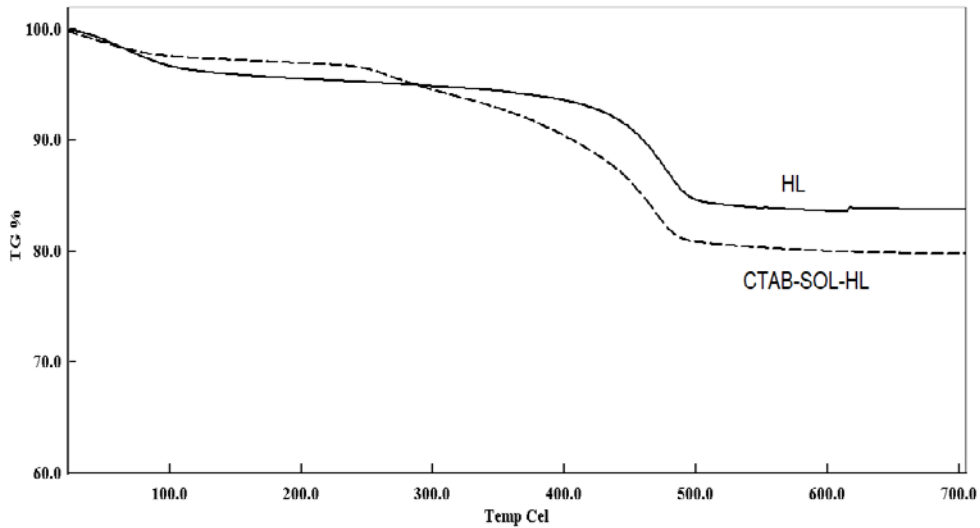
**Tablo 1.** Nanotüplerin XRD analiz sonuçları (Parantez içindeki veriler difraksiyon açılarını ( $2\theta$ ) göstermektedir.)

d-açıklığı (Å)	HL	CTAB-SOL-HL
$d_{001}$	7,35 (12,02°)	7,38 (11,98°)
$d_{002}$	3,56 (24,96°)	3,61 (24,62°)
$d_{006}$	1,47 (62,83°)	1,47 (62,77°)



Şekil 3. HL ve CTAB-SOL-HL nanotüplerinin XRD eğrileri

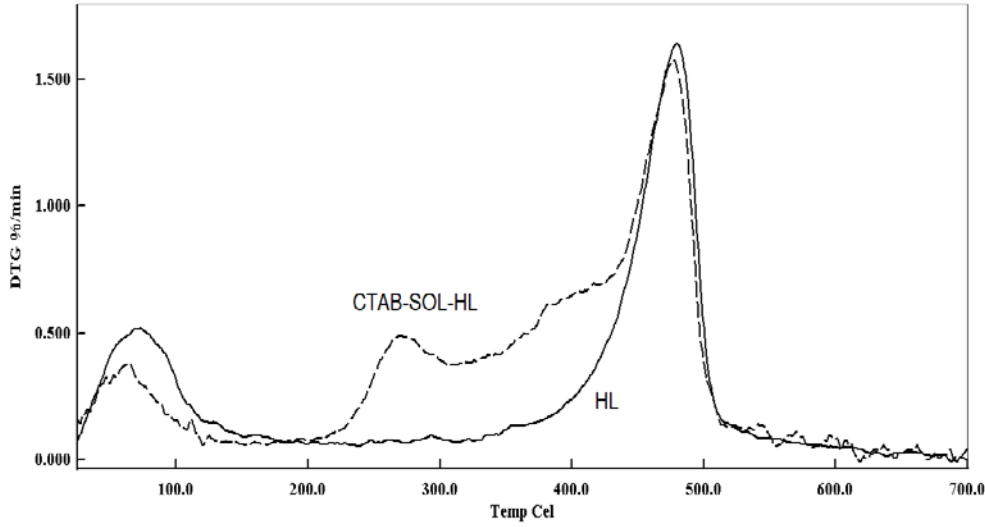
Çözeltide harmanlama yöntemi kullanılarak HL dolgusunun organofilik modifikasyonu, TGA tekniğiyle de karakterize edilmiştir. Silika nanotüplerin ısıl bozunma eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, CTAB-SOL-HL, saf HL'ye kıyasla daha fazla ağırlık kaybı sergilemiştir. 700 °C'deki kül oranları karşılaştırıldığında CTAB-SOL-HL nano dolgusunun, saf HL'ye göre %3,90 daha fazla ağırlık kaybettiği tespit edilmiştir.



Şekil 4. HL nanotüplere ait TGA termogramları

Şekil 5'te ki türevsel TGA termogramları incelendiğinde de, CTAB-SOL-HL nanotüğü, HL'den farklı olarak, CTAB modifikasyon ajanı nedeniyle 200 ile 500°C arasında organik grubun uzaklaşmasına karşılık gelen bir

bozunmaya uğramaktadır. Sonuç olarak, SEM, XRD ve TGA sonuçlarından, CTAB modifikasyon ajanının HL nanotüp yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5. HL nanotüplere ait türevsel TGA eğrileri

### 3.2 HIPE Malzemelerinin Kararlılığı

Saf HIPE ve CTAB-SOL-HL dolgusunu içeren yüksek iç faz emülsiyonlarının stabilite koşulları Tablo 2’de sunulmuştur. Modifiye HL katkılı emülsiyonların stabilitesinin elde edildiği minimum surfaktan miktarı hacimce %1 olmuş, surfaktan kullanılmadığında ise stabiliteye ulaşılamamıştır. CTAB-modifiye HL dolgusu kullanılmadan, emülsiyon stabilitesini sağlamak için en az %5 surfaktan gerekirken, sadece %1 surfaktan varlığında CTAB modifiye HL kilinin emülsiyon stabilitesine ve gözenekli yapıda poliHIPE üretimine olumlu katkı sağladığı açıkça anlaşılmıştır. Bu sonuç, daha önceki çalışmada üretilen spirulina modifiye HL katkılı poliHIPE kompozitlerinde, ihtiyaç duyulan minimum Span-80 surfaktan miktarından (hacimce %2) [16] daha düşük bir oranda surfaktan (hacimce %1) kullanılarak elde edilmiş olması açısından bir avantaj sağlamaktadır.

**Tablo 2.** Saf ve CTAB-SOL-HL içeren Pickering emülsiyonların kararlılıkları

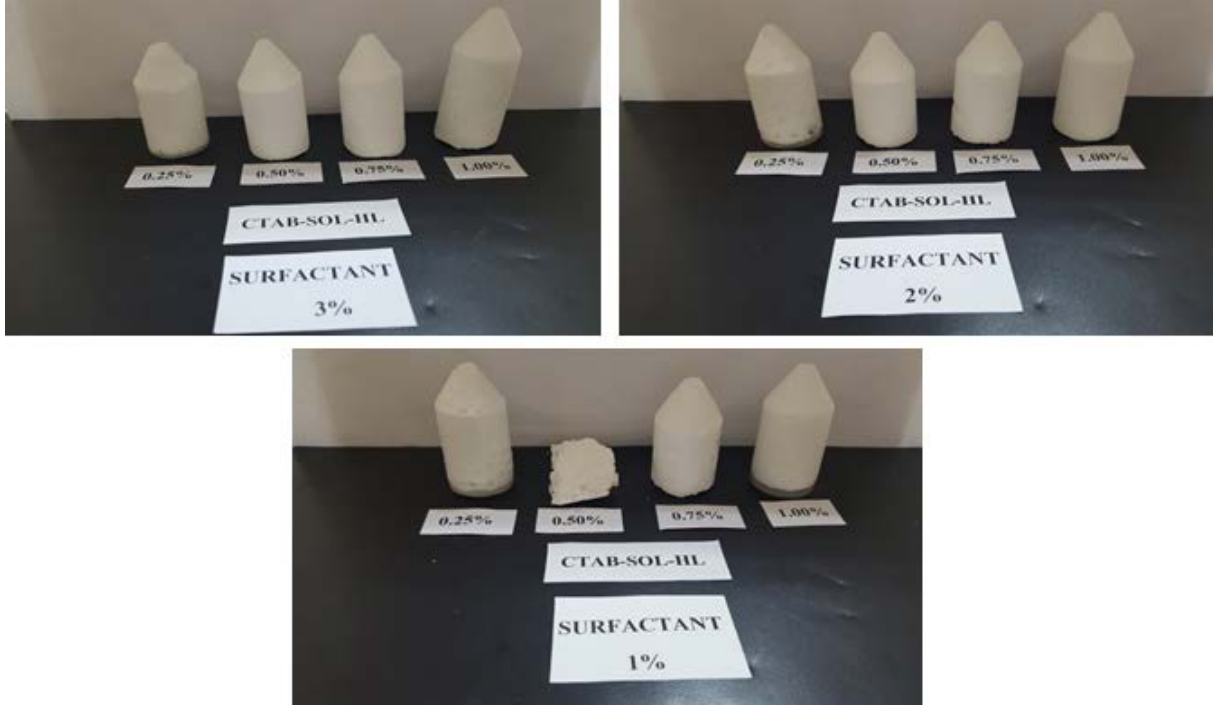
Malzeme	% CTAB-SOL-HL	% Surfaktan	Emülsiyon Kararlılığı
Saf HIPE	-	5	Kararlı
Saf HIPE	-	3	Kararsız
Saf HIPE	-	2	Kararsız
0.25CTAB-SOL-HL(%3 surf.)	0,25	3	Kararlı
0.50CTAB-SOL-HL(%3 surf.)	0,50	3	Kararlı
0.75CTAB-SOL-HL(%3 surf.)	0,75	3	Kararlı
1.00CTAB-SOL-HL(%3 surf.)	1,00	3	Kararlı
0.25CTAB-SOL-HL(%2 surf.)	0,25	2	Kararlı
0.50CTAB-SOL-HL(%2 surf.)	0,50	2	Kararlı
0.75CTAB-SOL-HL(%2 surf.)	0,75	2	Kararlı
1.00CTAB-SOL-HL(%2 surf.)	1,00	2	Kararlı
0.25CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	0,25	1	Kararlı
0.50CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	0,50	1	Kararlı
0.75CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	0,75	1	Kararlı
1.00CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	1,00	1	Kararlı



### 3.3 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerinin Morfolojik ve Yüzey Alanı Analizleri

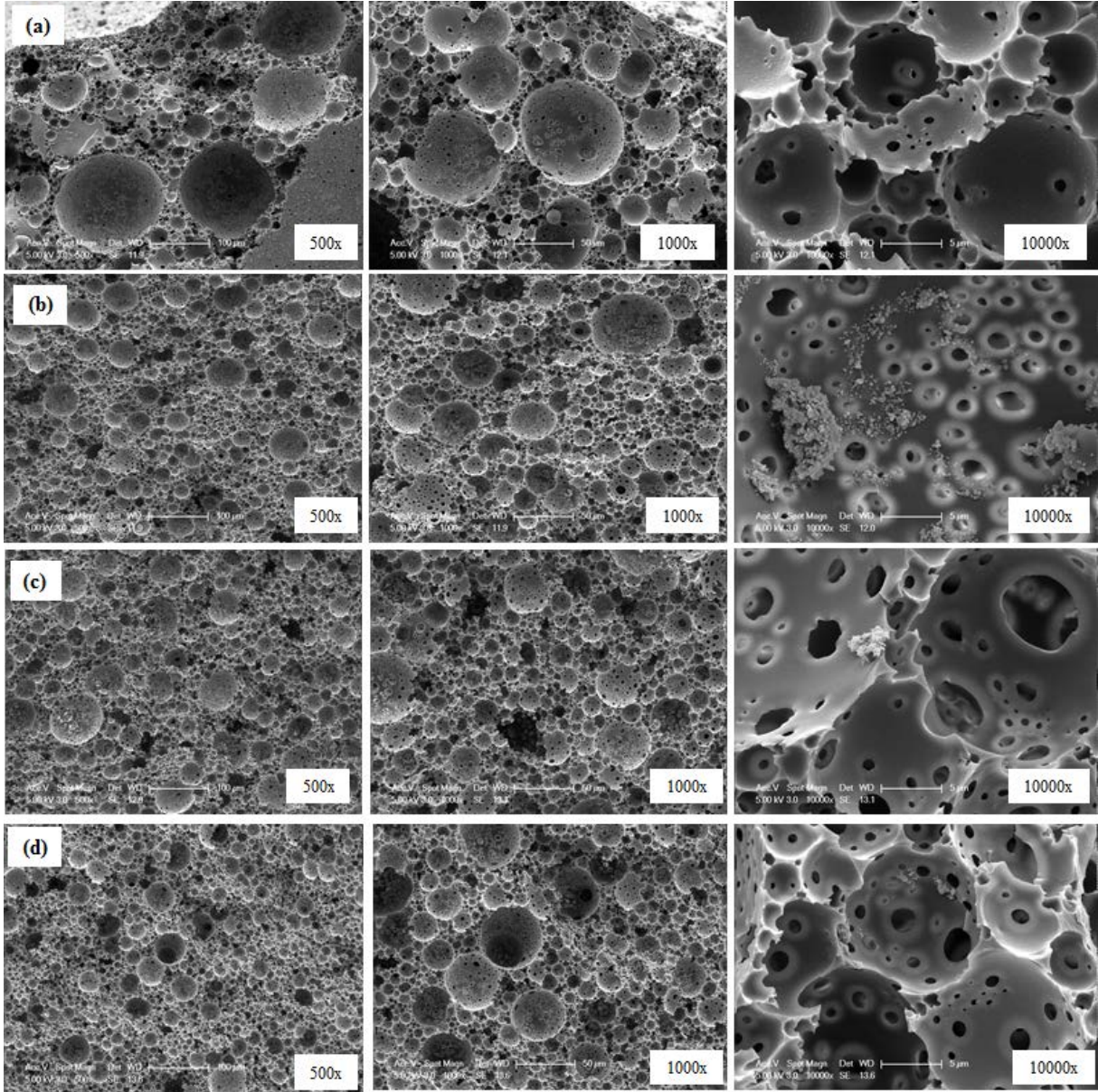
Saf poliHIPE'nin SEM görüntüleri Şekil A2 de (EK A) [16] verilmiştir. CTAB-SOL-HL kullanılmadan, hacimce %5 surfaktan varlığında sentezlenmiş saf PoliHIPE, şekilden de görüldüğü gibi geleneksel poliHIPE de gözlenen gözenekli ara bağlantılara sahip açık hücreli bir yapı sergilemiştir [16].

CTAB-SOL-HL nanotüp katkılı poliHIPE kompozitleri Şekil 6'da SEM görüntüleri ise Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9'da sunulmuştur.



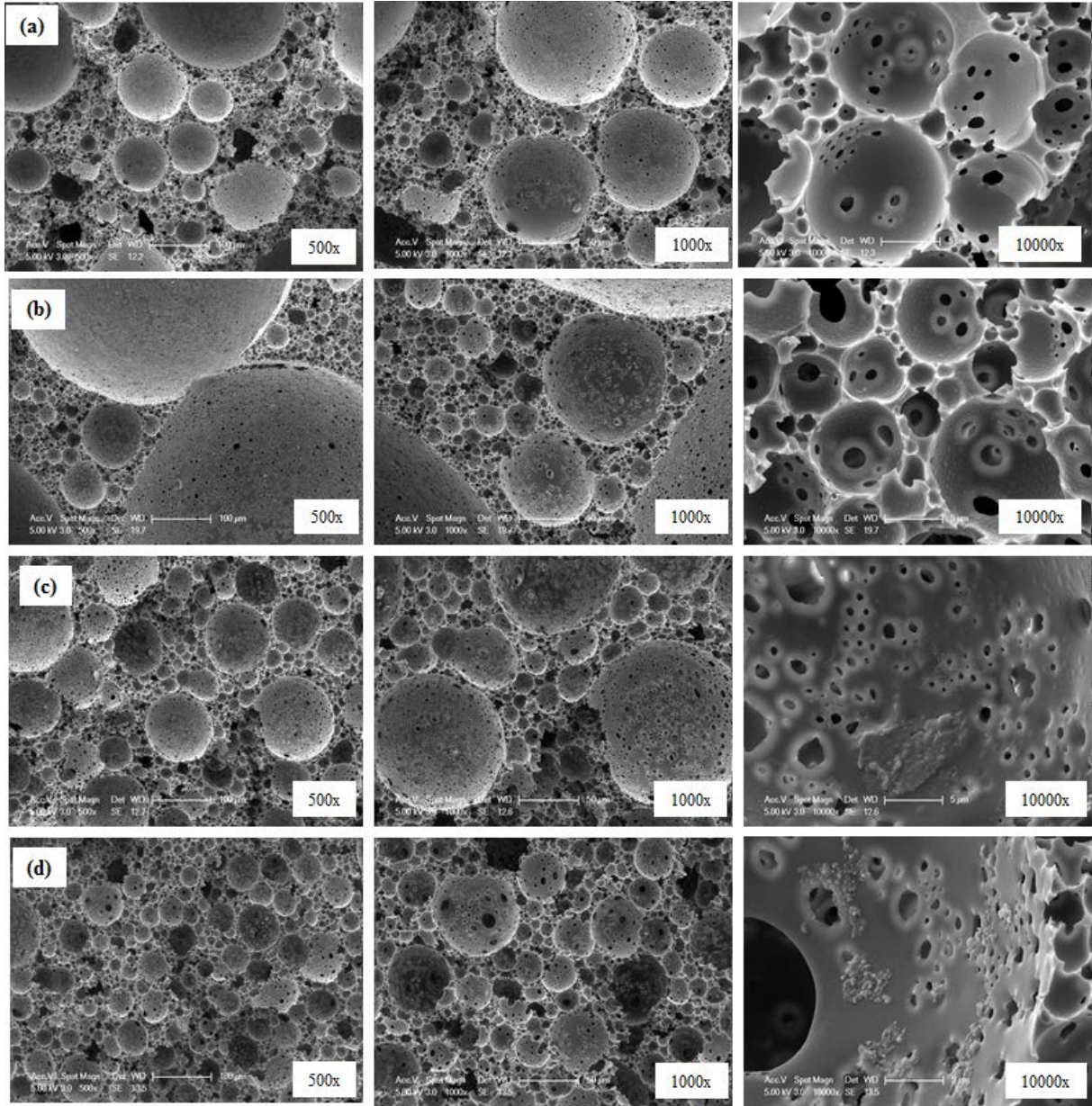
Şekil 6. Farklı miktarlarda Span-80 surfaktan ve CTAB-SOL-HL içeren poliHIPE malzemeler

SEM görüntüleri incelendiğinde, poliHIPE malzemelerde kullanılan dolgu maddesinin miktarına göre genellikle açık ve birbirine gözenek geçitleri ile bağlı gözenekler oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 7'de gösterildiği gibi, malzemeye eklenen CTAB-SOL-HL miktarı arttıkça (sabit %3 surfaktant varlığında), oluşan gözeneklerin boyutlarında ve dağılımında azalmaya yol açmıştır. PoliHIPE kompoziti, hacimce %3 oranında surfaktan ve ağırlıkça %0,25 oranında CTAB-SOL-HL ile üretildiğinde, elde edilen malzemenin yapısında (Şekil 7a), küçük gözenek geçitlerine sahip daha büyük boyutlarda heterojen dağılmış gözenekler olduğu görülmüştür. Ancak CTAB-SOL-HL miktarı %0,25'in üzerinde kullanıldığında, daha küçük gözeneklerin oluştuğu ve dağılımın da homojen hale geldiği izlenmiştir (Şekil 7b-d). Yüksek büyütme SEM görüntülerinden, CTAB-SOL-HL miktarındaki artışa paralel olarak gözenek duvarlarındaki dolgu miktarının da arttığı ve açık hücreli poliHIPE morfolojisinin korunduğu görülmüştür.



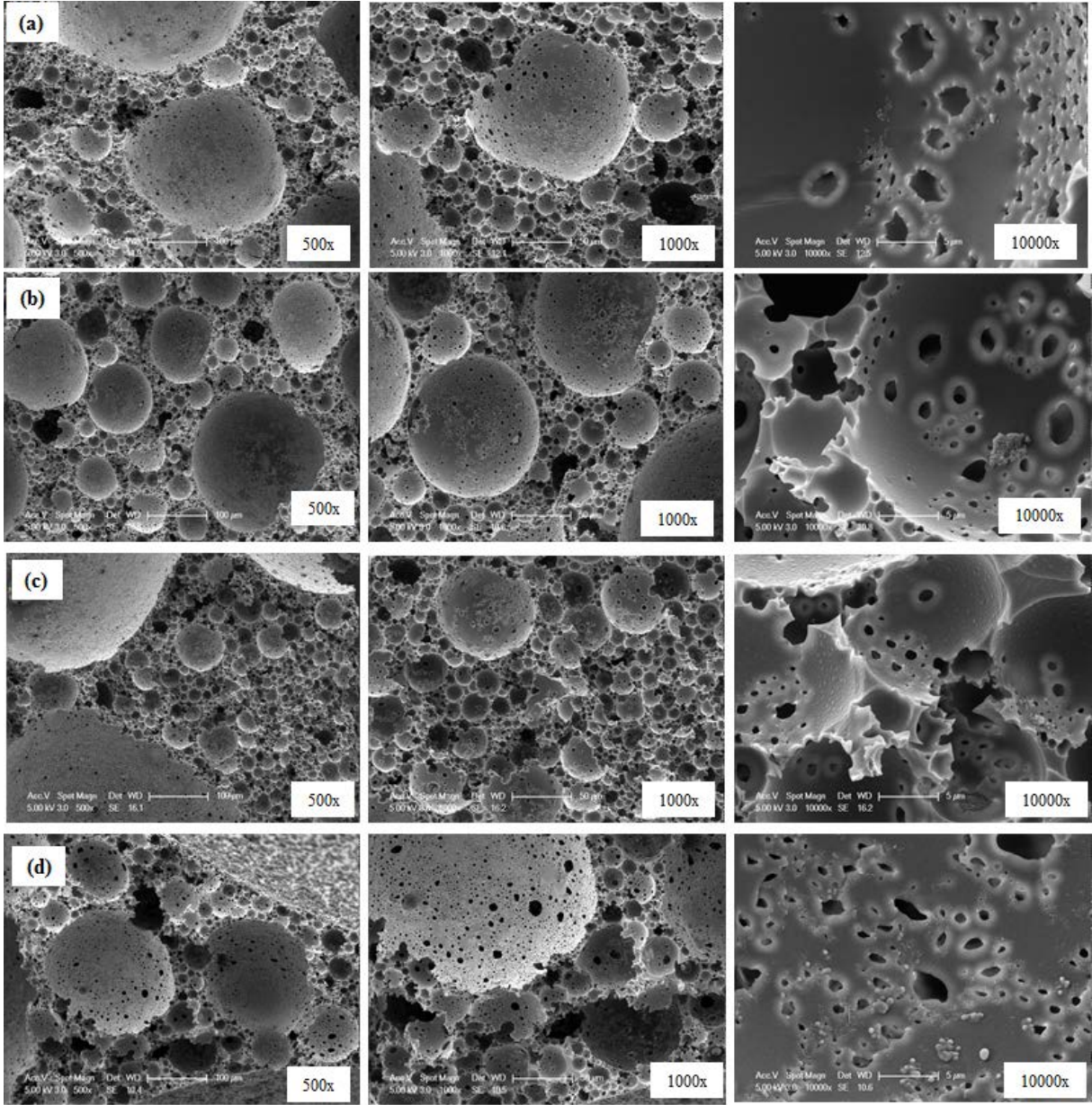
**Şekil 7.** %3 surfaktan içeren (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL nanotüp katkılı poliHIPE malzemelerinin SEM görüntüleri

PoliHIPE kompozitlerde %2 surfaktan konsantrasyonunda elde edilen morfoloji (Şekil 8) ile %3 surfaktan konsantrasyonundaki morfoloji (Şekil 7) arasında benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Surfaktan konsantrasyonunun %3'ten %2'ye gözenek boyutları artmış ancak CTAB-SOL-HL'in %0,75 ve üzerinde kullanılmasıyla küçülmüş ve daha homojen dağılımlı bir yapı oluşmuştur (Şekil 8c ve d). CTAB-SOL-HL nanotüp miktarı artışı ile iç gözeneklerin/gözenek geçitlerinin nanotüplerle kaplanarak kapanması da daha fazla olmuştur. Bu sonuç, CTAB-SOL-HL'in %1 oranında kullanıldığında daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 8d-10000x).

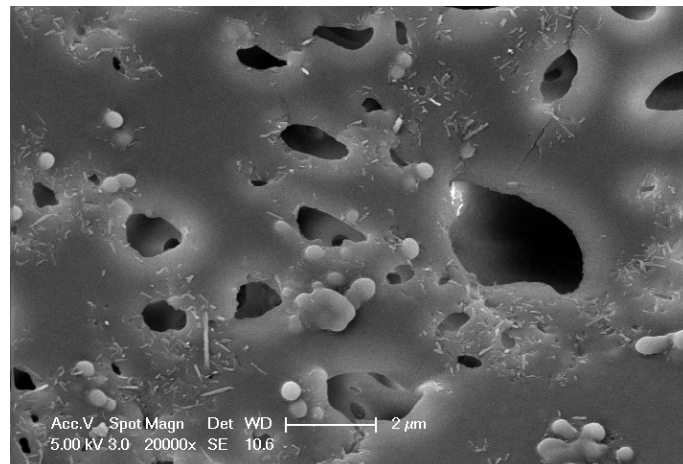


**Şekil 8.** %2 surfaktan içeren (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL nanotüp katkılı poliHIPE malzemelerinin SEM görüntüleri

Şekil 9'da %1 oranında surfaktan madde kullanılarak üretilen poliHIPE malzemelerinin mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu malzemelerde, surfaktan miktarının azaltılmasıyla birlikte hem daha küçük hem de daha büyük gözeneklerin bir arada olduğu, heterojen bir yapı olduğu gözlemlenmiştir. CTAB-SOL-HL oranının artması ile gözenek duvarlarının nanotüplerle kaplanması sonucu gözenek geçitlerinin kapanmasının arttığı görülmektedir. Şekil 9'da gözenek geçitlerinin kısmen kapanmaya başlaması ile boyutlarının da CTAB-SOL-HL miktarının artmasıyla azaldığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, CTAB-SOL-HL nanotüplerinin polimer matris içinde ve gözenek duvarlarındaki dağılımı yüksek büyütme SEM görüntülerinden (Şekil 10) açıkça fark edilmektedir.



Şekil 9. %1 surfaktan içeren (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL nanotüp katkılı poliHIPE malzemelerinin SEM görüntüleri



Şekil 10. %1 sabit surfaktan ve %1 CTAB-SOL-HL katkılı poliHIPE kompozitinin yüksek büyütmeli SEM görüntüsü

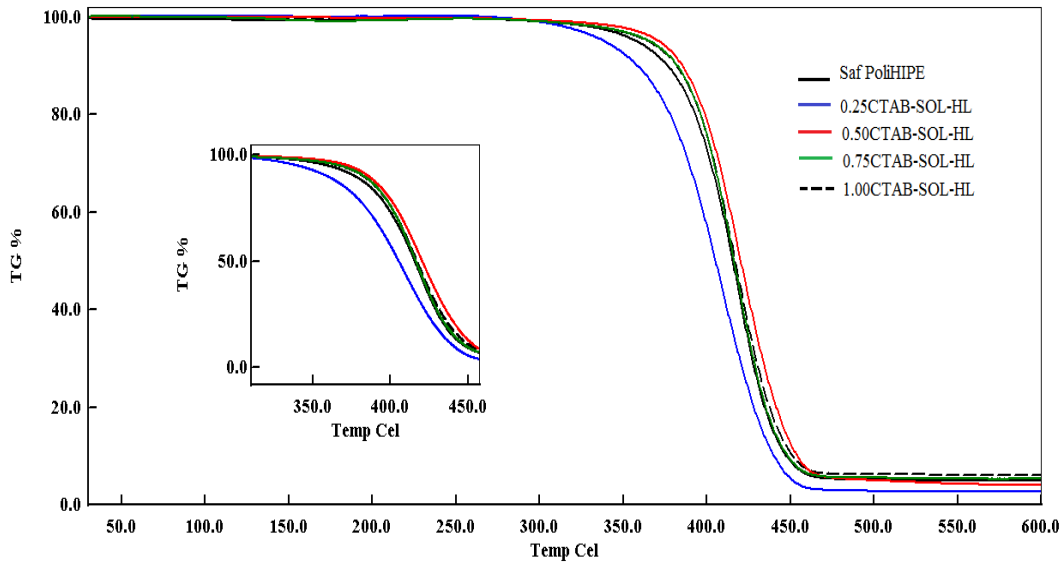
Farklı miktarlarda CTAB-SOL-HL dolgusu ve hacimce %1 surfaktan katkıli poliHIPE kompozitlerinin yüzey alanı değerleri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve BET yöntemi kullanılarak saptanmıştır. Spesifik yüzey alanı ( $\delta_{BET}$ ) değerleri Tablo 3'te sunulmaktadır. Kompozitler için elde edilen yüzey alanı değerleri, saf poliHIPE'nin değerine (1,80 m<sup>2</sup>/g) [16] kıyasla, HL partikül dağılımına ve iç gözeneklerin kapanmasına bağlı olarak az oranda düşüş sergilemekle birlikte önemli bir farklılık göstermemektedir denilebilir. PoliHIPE kompozit malzemelerinin adsorpsiyon performanslarının, malzemelerin yüzey alanları ile, gözenek duvarlarında bulunan silika nanotüplerin reseptör görevi gören siloksan, silanol ve alüminol fonksiyonlu gruplarından da etkileneceği düşünülmüştür [18].

**Tablo 3.** CTAB-SOL-HL katkıli poliHIPE kompozitlerinin yüzey alanları

Malzeme	CTAB-SOL-HL (%)	Span-80 (%)	$\delta_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
0.25CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	0,25	1	0,91
0.50CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	0,50	1	1,16
0.75CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	0,75	1	1,42
1.00CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	1,00	1	1,05

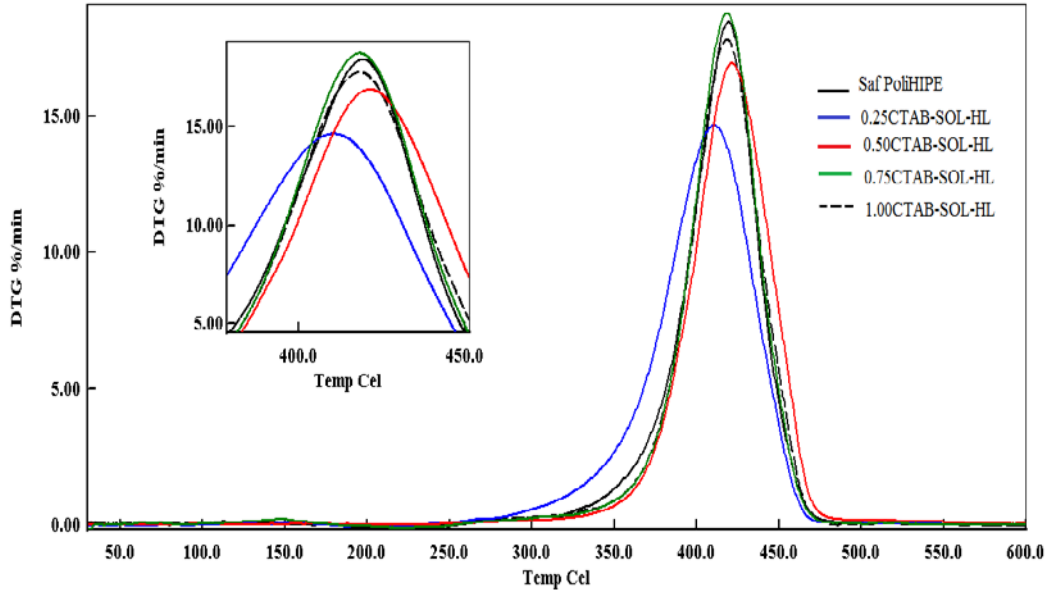
### 3.4 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerinin Isıl Kararlılıkları

Saf poliHIPE malzemesinin ve %1 surfaktan ile CTAB-SOL-HL dolgusu katkıli poliHIPE malzemelerinin termal stabiliteyi, termogravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Termogram sonuçları Şekil 11 ve Şekil 12'de, malzemelerin bozunma başlangıç sıcaklığı ( $T_{d10}$ ), %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık ( $T_{d50}$ ) ve kül miktarı değerleri ise Tablo 4'te verilmiştir. Termogramlar ve Tablo 4'teki sonuçlar incelendiğinde, 0,25CTAB-SOL-HL malzemesi dışında, diğer poliHIPE malzemelerinin  $T_{d10}$  ve  $T_{d50}$  değerlerinin, saf poliHIPE'ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında, büyük gözeneklerin yanı sıra çok daha fazla küçük ve açık gözeneklere sahip olan %0,50 CTAB-SOL-HL içeren kompozit (Şekil 9b), en yüksek  $T_{d10}$  ve  $T_{d50}$  değerlerine sahiptir.



**Şekil 11.** Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL katkıli poliHIPE malzemelerinin TGA eğrileri

Ayrıca Şekil 12'de görüldüğü gibi bu kompozit, daha düşük bozunma hızı ve daha yüksek bozunma pik sıcaklığı ile termal kararlılığı en yüksek malzeme olarak öne çıkmaktadır. Saf poliHIPE'ye kıyasla, ağırlıkça %0.25 den daha yüksek oranda HL kullanımı ile sağlanan yüksek ısıl kararlılık, uçucu bozunma ürünlerinin hapsedildiği nanotüp lümenleri tarafından sağlanan bariyer özelliğine dayandırılabilir [19]



Şekil 12. Saf poliHIPE ve CTAB-SOL-HL katkıli poliHIPE mlezemelerinin türevsel TGA eğrileri

Tablo 4. Saf haldeki poliHIPE ve CTAB-SOL-HL katkıli poliHIPE malzemelerinin TGA sonuçları

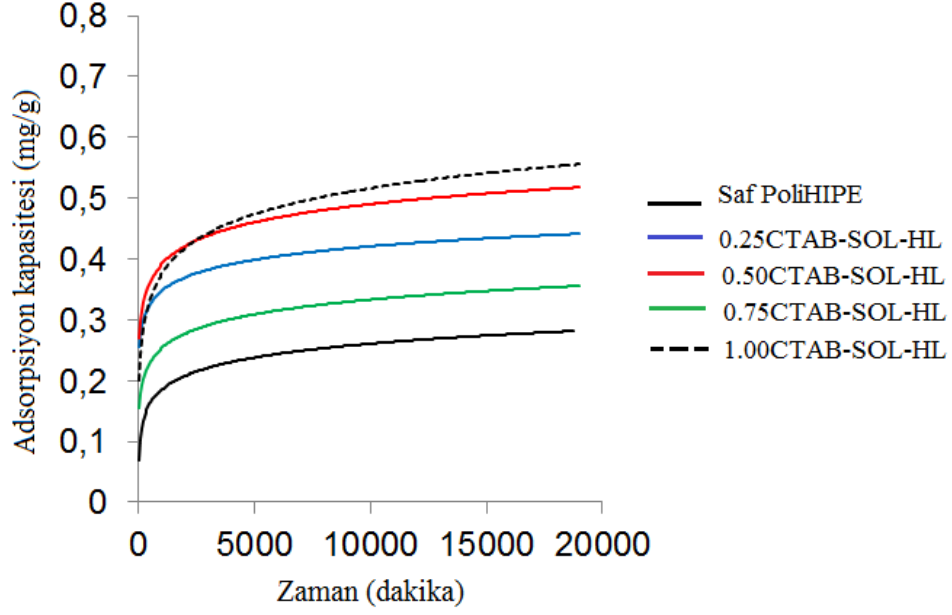
Malzeme	Td <sub>10</sub> (°C) <sup>a</sup>	Td <sub>50</sub> (°C) <sup>a</sup>	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı <sup>b</sup> (%.dk <sup>-1</sup> , °C)	600°C deki kalıntı miktarı (%) <sup>a</sup>
Saf poliHIPE	375,30	415,3	18,44 (419,40 °C)	5,00
0.25CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	358,10	404,90	14,73 (410,80 °C)	2,70
0.50CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	385,40	420,00	16,91 (421,70 °C)	4,00
0.75CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	382,70	416,30	18,75 (417,90 °C)	5,30
1.00CTAB-SOL-HL(%1 surf.)	381,90	416,70	17,78 (418,40 °C)	6,00

<sup>a</sup> TGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir. <sup>b</sup> Türevsel termogramlardan elde edilmiştir.

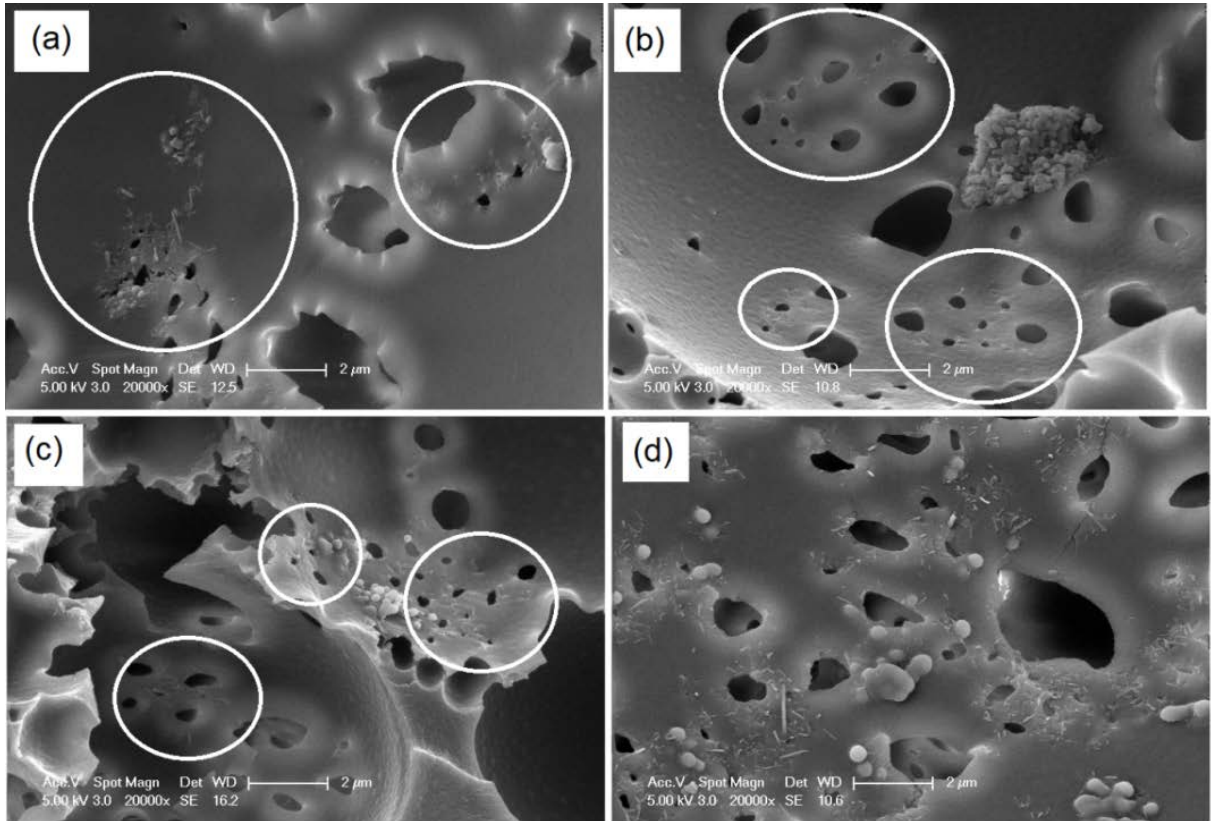
### 3.5 Saf PoliHIPE ve PoliHIPE Kompozitlerinin Boyar Madde Adsorpsiyon Kapasiteleri

Farklı oranlarda CTAB-SOL-HL dolgusu ile hacimce %1 surfaktan kullanılarak üretilen poliHIPE kompozitleri ve saf poliHIPE'nin boya adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 13'te verilmiştir. Adsorpsiyon davranışları incelendiğinde, tüm CTAB-SOL-HL katkıli poliHIPE malzemelerinin, saf poliHIPE'ye (0,28 mg/g) kıyasla daha fazla boya adsorbe ettiği görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, %1.00 CTAB-SOL-HL kullanımı ile 0.55 mg/g değerinde bulunmuştur. %0,25, %0,50 ve %0,75 CTAB-SOL-HL dolgulama derecelerinde ise, sırasıyla 0,44 mg/g, 0,51 mg/g ve 0,35 mg/g adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon performansının %0,75 dolgulama derecesi haricinde, CTAB-SOL-HL miktarı artışıyla arttığını göstermektedir. Muhtemelen heterojen dolgu dağılımı nedeniyle %0,75 dolgu oranı ile nispeten daha düşük bir değer elde edilmiştir ama bu değer, yine de saf poliHIPE ye nazaran yüksektir. En yüksek dolgulama derecesinde (%1) elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ise, artan dolgu miktarı ile daha iyi bir nanotüp dağılımı sergileyen

1.00CTAB-SOL-HL(%1 surf.) (Şekil 14d) kompozitinde, HL yüzeyindeki polar fonksiyonlu grupların (Si-O-Si, Si-OH ve Al-OH), Nile Blue boyar maddesiyle daha fazla iyon-dipol ve dipol-dipol etkileşimleri kurmasına dayandırılabilir [18].



Şekil 13. %1 surfaktan içeren poliHIPE malzemelerinin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 14. %1 surfaktan içeren (a)%0,25 (b)%0,50 (c)%0,75 (d)%1,00 CTAB-SOL-HL dolgulı poliHIPE kompozitlerinde nanotüp dağılımını gösteren SEM görüntüleri (Mag: 20 000 x)

#### IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, polistiren esaslı gözenekli polimerlerin Pickering emülsiyonlarından üretilmesinde surfaktan miktarını azaltmak amaçlı halosyt (HL) nanotüp kullanılmıştır. HL dolgusunun CTAB ile modifikasyonu çözeltide harmanlama yöntemiyle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Hacimce %5 surfaktan ile kararlı hale gelebilen HL içermeyen saf HIPE'ye kıyasla, modifiye HL dolgusu içeren emülsiyonlarda stabilite sağlayan minimum gerekli surfaktan miktarı hacimce %1 olmuştur. CTAB-SOL-HL dolgu oranına bağlı olarak genellikle açık hücreli gözenekli kompozit malzemelerin oluştuğu ve bu hücrelerin birbirleriyle bağlantısını sağlayan gözenek geçitlerinin de var olduğu gözlemlenmiştir. CTAB-SOL-HL dolgusunun sabit miktarlarında azalan surfaktan konsantrasyonu, farklı boyutlarda gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur. Diğer yandan, surfaktan miktarı sabit tutulup, nanotüp miktarı arttırıldığında, daha küçük gözenekler ve daha homojen boyut dağılımı elde edilmiştir. Modifiye HL nanotüplerin, birbirinden bağımsız olarak poliHIPE kompozit yapı içerisinde dağıldığı SEM görüntülerinden açıkça tespit edilmiştir. Gözenek yapısı bakımından çok daha küçük ve açık gözeneklere sahip ve en düşük surfaktan konsantrasyonu (%1) ile elde edilen 0,50CTAB-SOL-HL kompoziti, daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı (Td10), Td50 ve maksimum kütle kaybı sıcaklığı değerleri ile termal kararlılığı en yüksek malzeme olarak belirlenmiştir. Sentezlenen poliHIPE malzemeleri için bir uygulama alanı olarak boya adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Saf poliHIPE ile karşılaştırıldığında, %1 surfaktan içeren tüm kompozit malzemelerin Nile Blue boyar maddesi için adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksek bulunmuştur. En yüksek boya adsorpsiyon kapasitesi, sabit %1 surfaktan varlığında, %1.00 CTAB-SOL-HL kullanımı ile 0.55 mg/g olarak elde edilmiştir ki bu değer saf poliHIPE'nin adsorpsiyon performansının yaklaşık iki katıdır. Sonuç olarak, poliHIPE gözenekli malzemelerin üretiminde HL silika nanotüplerin varlığı, daha düşük bir surfaktan varlığında emülsiyon kararlılığını sağlamaya yardımcı olmuş hem de ısıl kararlılıklarının artmasını sağlarken, içerdiği reseptör polar gruplarla boyar madde adsorpsiyon uygulamasında da yüksek bir performans sergilemiştir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2015/D/061 numaralı Yalova Üniversitesi BAPKO Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

#### YAZAR BEYANLARI

Bu makalenin ortak yazarı olan Sinan Şen, JIENS dergisinin Alan Editörleri ve Yayın Kurulu Üyesidir. Bu durum hakemlik sürecini etkilememiştir. Sinan Şen, dergiye makale gönderimi haricinde, makalenin hakem seçimi, değerlendirilmesi ve kabulü süreçleri üzerinde etkisi yoktur. Yazarlar başka bir çıkar çatışması beyan etmemiştir.

#### KAYNAKLAR

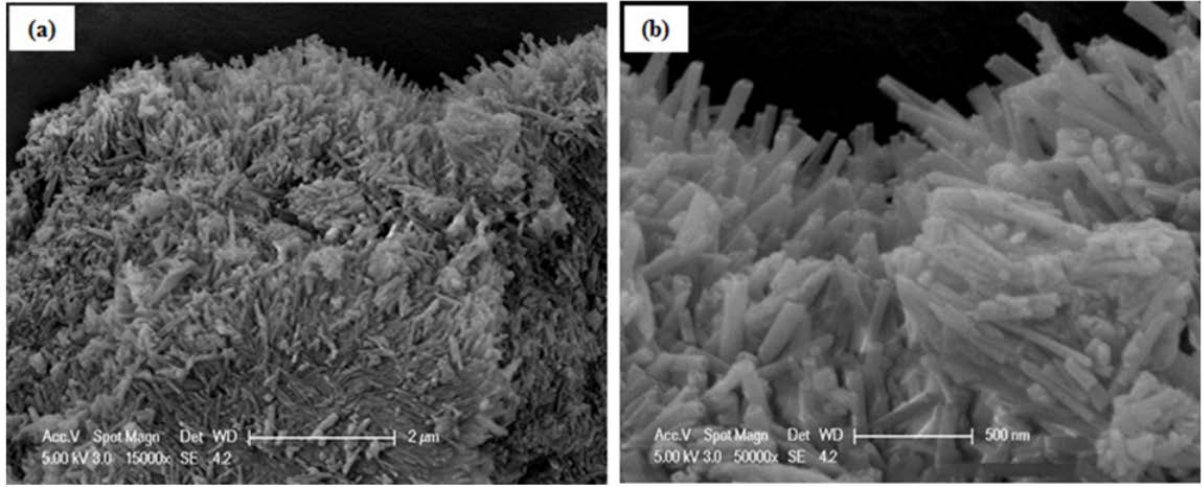
1. Lissant KJ, Peace BW, Wu SH, Mayhan KG (1974) Structure of high-internal-phase-ratio emulsions. J. Colloid Interface Sci. 47:416-423. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90273-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90273-2)



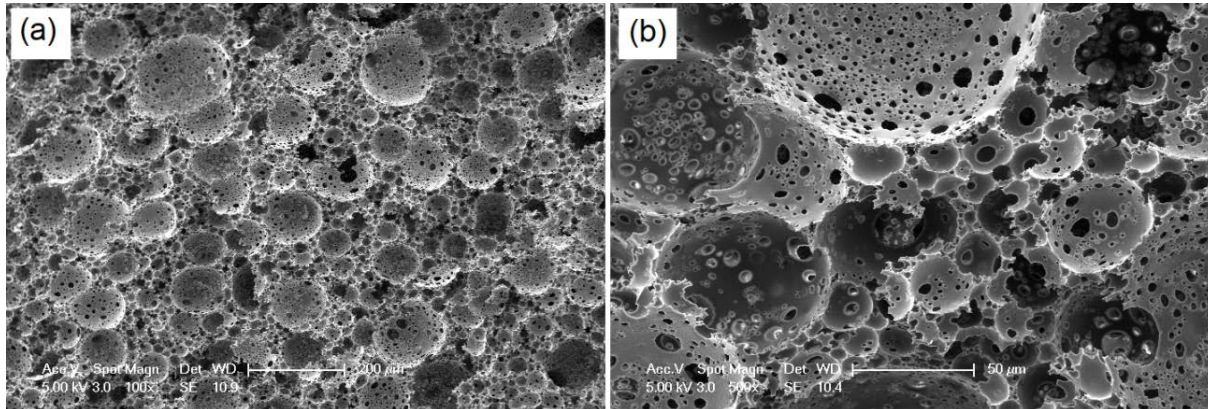
2. Menner A, Ikem V, Salgueiro M, Shaffer, MS, Bismarck A (2007) High internal phase emulsion templates solely stabilised by functionalised titania nanoparticles. *Chemical Communications* 41: 4274-4276. <https://doi.org/10.1039/B708935J>
3. Ikem VO, Menner A, Bismarck A (2008) High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles. *Angewandte Chemie International Edition* 47(43):8277-8279. <https://doi.org/10.1002/anie.200802244>
4. Song X, Zhao Y, Wang H, Du Q (2009) Fabrication of polymer microspheres using titania as a photocatalyst and Pickering stabilizer. *Langmuir* 25(8): 4443-4449. <https://doi.org/10.1021/la8039237>
5. Silverstein MS (2014) PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Progress in Polymer Science* 39(1):199-234. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.003>
6. Cui, Threlfall M, van Duijneveldt JS (2011) Optimizing organoclay stabilized Pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 356(2):665-671. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.046>
7. Hermant MC, Klumperman B, Koning CE (2009) Conductive Pickering-poly (high internal phase emulsion) composite foams prepared with low loadings of single-walled carbon nanotubes. *Chemical communications* 19:2738-2740. <https://doi.org/10.1039/B820638D>
8. Ikem VO, Menner A, Horozov TS, Bismarck A (2010) Highly permeable macroporous polymers synthesized from pickering medium and high internal phase emulsion templates. *Advanced Materials* 22(32):3588-3592. <https://doi.org/10.1002/adma.201000729>
9. Abbasian Z, Moghbeli MR (2011) Preparation of highly open porous styrene/acrylonitrile and styrene/acrylonitrile/organoclay polymerized high internal phase emulsion (PolyHIPE) foams via emulsion templating. *Journal of Applied Polymer Science* 119(6):3728-3738. <https://doi.org/10.1002/app.33086>
10. Yang Y, Wei Z, Wang C, Tong Z (2013) Lignin-based Pickering HIPEs for macroporous foams and their enhanced adsorption of copper (II) ions. *Chemical Communications* 49(64): 7144-7146. <https://doi.org/10.1039/C3CC42270D>
11. Alikhani M, Moghbeli MR (2014) Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: preparation, characterization, kinetics and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal* 239: 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.013>
12. Rawtani D, Agrawal YK (2012) Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30(3): 282-295.
13. Kamble R, Ghag M, Gaikawad S, Panda B K (2012) Halloysite nanotubes and applications: a review. *Journal of Advanced Scientific Research* 3(02): 25-29.
14. Chen H, Zhao J, Wu J, Yan H (2014) Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes. *RSC Advances* 4(30):15389-15393. <https://doi.org/10.1039/C3RA47561A>
15. Tekay E, Nugay N, Nugay T, Şen S (2019) Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high-impact ternary nanocomposites. *Polymer Composites* 40(1): 24-36. <https://doi.org/10.1002/pc.24592>
16. Mert HH, Şen S (2016) Synthesis and characterization of polyHIPE composites containing halloysite nanotubes. *e-Polymers* 16(6): 419-428. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0175>
17. Menner A, Verdejo R, Shaffer M, Bismarck A (2007) Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as templates for porous nanocomposite materials: poly-pickering-foams. *Langmuir* 23(5): 2398-2403. <https://doi.org/10.1021/la062712u>
18. Palantöken S, Tekay E, Şen S, Nugay T, Nugay N (2016) A novel nonchemical approach to the expansion of halloysite nanotubes and their uses in chitosan composite hydrogels for broad-spectrum dye adsorption capacity. *Polymer Composites* 37(9): 2770-2781. <https://doi.org/10.1002/pc.23473>
19. Tekay E, Şen S (2022) High strength, tough/damping and creep resistant EVA/HNT nanocomposites via help of EVA-g-MA compatibilizer. *Journal of Composite Materials* 56(19): 2951-2962. <https://doi.org/10.1177/00219983221107829>

## EKLER

### EK A



Şekil A1. Saf HL nanodolgununun (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri [16]



Şekil A2. Saf poliHIPE malzemesinin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri [16]