MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Biyobazlı Kendiliğinden Çapraz Bağlanabilen Fonksiyonel Polimerik Malzemelerin Geliştirilmesi

İLKAY GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Ana Bilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2023

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Biyobazlı Kendiliğinden Çapraz Bağlanabilen Fonksiyonel Polimerik Malzemelerin Geliştirilmesi

İLKAY GÜNEŞ

(526620004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

Ana Bilim Dalı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2023

ÖNSÖZ

Teşekkürler,

Bu yüksek lisans tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programında gerçekleştirilmiştir ve Marmara Üniversitesi BAPKO FYL-2022-10493 proje kapsamında desteklenmiştir.

Tez çalışmam boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan, samimiyeti, bilgi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Burcu OKTAY'a gönülden teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışırken aynı zamanda tez deneysel çalışmalarım süresince üniversitede bulunmam gereken süre için inisiyatif alarak anlayış gösteren, vizyoner yaklaşımı ve destekleriyle imkan ve ortam sağlayan Polisan Kansai Boya'daki sevgili müdürüm Murat Baybek'e,

Görüş ve sohbetleri ile her zaman tecrübesini aktaran, çalışmalarımla yakından ilgilenen ve her türlü konuda içten desteği gösteren Doç. Dr. Emrah Çakmakçı'ya,

Ayrıca tez çalışmam boyunca laboratuvarı, paylaştığım süreyi ve ortamı güzelleştiren çalışma arkadaşlarım; Cangül Gümüş, Eda Gaş, Esat Demirbilek, İnci Cenik,
Elif İhsanoğlu, Mert Çınar, Fatmanur Uyumaz ve Hamza Cin'e,

Ve her anlamda sonsuz destekleriyle yanımda bulunan,
Sevgiyle ve emekle beni bugünlere getirip ben yapan sevgili annem ve babama,

En içten teşekkürlerimi sunuyorum!

Ağustos, 2023 **İlkay GÜNEŞ**

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER ..... **i**
ÖZET ..... **iii**
ABSTRACT ..... **iv**
SEMBOLLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vi**
ŞEKİLLER ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **viii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Çalışmanın Amacı 2
1.2. Biyo Esaslı Polimerler 3
1.2.1. Bitkisel Yağlar 4
1.2.2. Bitkisel Yağ Esaslı Epoksi Reçineler 6
1.2.3. Hint Yağı 7
1.2.4. Soya Yağı 8
1.2.5. Keten Tohumu Yağı 10
1.2.6. Kenevir Yağı 11
1.3. Süperhidrofobik Kaplamalar 11
1.3.1. Biyo Esaslı Süperhidrofobik Kaplamalar 14
1.2.3. Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Kaplamalar 15
1.4. Kendi Kendini İyileştiren Sistemler (Self-Healing) 16
1.4.1. Kendi Kendini İyileştirebilen Sistemlerde Dinamik Bağlar 18
1.5. Klik Kimyası 19
1.5.1. Aza-Michael Katılması 19
1.5.2. Amin-yne Reaksiyonu 20
1.6. Film Kaplama Yöntemleri 21
1.6.1. Sol-jel Metodu 21
1.6.2. Dip Coating metodu 21
1.6.3. Sprey Kaplama Metodu 22
2. MATERYAL VE METOT **25**
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 25
2.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar 29
2.2.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi: 29
2.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{1}H-NMR): 29
2.2.3. Temas Açısı Testi (Water Contact Angle) : 29
2.2.4. Çekme Kopma Testi 30

2.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): 30
2.2.6. Tuzlu Su Korozyon (Salt Spray Testi): 30
2.2.7. Kalem Sertlik Testi:....30
2.2.8. Yapışma (Cross-cut) Testi:....31
2.2.9. Pendulum Sarkaç Testi:....31
2.2.10. Ekipmanlar: 31
3. DENEYSEL YÖNTEM....33
3.1. Bitkisel Yağ Esaslı Süperhidrofobik Malzemelerin Hazırlanması 33
3.1.1. Akrillenmiş Epoksi Soya Yağının (AESO) Sentezi: 33
3.1.2. Amin Modifiyeli Silan İçerikli Hint Yağı Sentezi (NH2-CO) : 33
3.1.3. Kaplamaların Hazırlanması ve Formül Optimizasyon Çalışmaları....34
3.2. Biyo-esaslı Kendi-kendini Onaran Malzemelerin Hazırlanması 38
3.2.1. Titanyum Dioksit (TiO_2) Yüzey Modifikasyonu....38
3.2.2. Etilasetoasetat (EAA) Sonlu PEG Sentezi: 39
3.2.3. Amin Fonksiyonel Zeolit Metal-Organik Kafes (ZIF-NH2) Sentezi 40
3.2.4. Biyo-Esaslı Kendi-Kendini Onaran Filmlerinin Hazırlanması....40
4 . BULGULAR ve TARTIŞMA....43
4.1. AESO Yapısal Karakterizasyonu....43
4.2. Amin ve Silan Modifiyeli Hint Yağının (NH2-CO) FT-IR Spektrumu 44
4.3. Aza-Michael Reaksiyonu ile Film ve Kaplamaların Hazırlanması 45
4.4. Kaplamaların Fiziksel ve Mekanik Performans Özellikleri....49
4.4.1. Kalem Sertlik Testi....49
4.4.2. Yapışma (Cross-Cut) Testi....49
4.4.3. Pendulum Sarkaç Testi....49
4.4.4. Temas Açısı Sonuçları....50
4.4.5. Tuzlu Su Korozyon Testi....52
4.5. Serbest Filmlerin Performans Özellikleri 53
4.5.1. Filmlerin Termal Karakterizasyonu....53
4.5.2. Filmlerin Mekanik Özellikleri | Çekme-kopma Test Sonuçları....54
4.5.3. Filmlerin %Jel İçeriği Sonuçları....55
4.6. Kendi-kendini Onarabilen Biyo esaslı Filmlerin Karakterizasyonu 55
4.6.1. Propargil Modifiye Titanyum Dioksit (Propargil-TiO_2) FT-IR Spektrumu 55
4.6.2. PEG-Etilasetoasetat (PEG-EAA) FT-IR Spektrumu....56
4.6.3. ZIF-NH_2 Yapısal Karakterizasyonu 57
4.7. Filmlerin Kendi Kendini Onarma Performansı ve Mekanik Dayanımı....58
5. SONUÇLAR....61
KAYNAKLAR....65

ÖZET

BİYOBAZLI KENDİLİĞİNDEN ÇAPRAZ BAĞLANABİLEN FONKSİYONEL POLİMERİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Dünya geliştikçe artan nüfus ve kısıtlı global kaynakların hızlı bir ivmeyle tükenmesi ile birlikte alternatif kaynak arayışı önemli bir konu haline gelmiştir. Sürdürülebilir ve yenilenebilir doğal kaynakların petrol türevli kaynaklar yerine geçmesi bilim insanları tarafından ilgi odağı olmaktadır. Polimer esaslı malzemelerin de üretiminde kullanılan petrol ve türevi ham maddelere karşılık biyo esaslı yenilenebilir doğal kaynaklar üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Biyo içerikli doğal kaynaklardan biri de bitkisel yağlardır. Bitkisel yağlar doğada yenilebilen, kolay bulunabilen ve çevreye zararlı/toksik herhangi bir etkisi bulunmayan çevre dostu bitkisel kaynaklardır. Biyo içerikli malzemelerde en çok palm, keten tohumu, soya yağı, üzüm çekirdeği ve hint yağı tercih edilmektedir. İstenen amaca göre (mükemmel anti-korozif, anti bakteriyel, hidrofobik ve diğer mekanik performans) yağların fonksiyonelleştirilerek hedef polimer sentezinde performansı geliştirilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında ise yağ esaslı sistemlerin hazırlanması ve karakterizasyonunu içeren iki bağımsız çalışma bulunmaktadır. Birinci çalışmada klik kimyasından yararlanılarak herhangi bir ajana/ katalizöre gerek kalmadan hızlı ve kendiliğinden çapraz bağlanabilen fonksiyonel hale getirilen bitkisel yağlardan hidrofobik özellikte polimer malzemelerin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla bitkisel yağ ve biyo-bazlı amin kullanılarak Aza-Michael klik katılma reaksiyonu ile süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplama ve film numunelerinin kimyasal, mekanik, termal ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Farklı organik sıvı ve çözeltiler ile test edildiğinde self-cleaned (kendi kendini temizleme) özelliği gösteren kaplamaların fiziksel performans testleri de detaylı olarak araştırılmıştır. İkinci çalışmada ise amin-yne ve vinilog-üretan reaksiyonlarından oluşan dinamik kovalent bağlar sayesinde elde edilen kendi-kendini onarma özelliğine sahip çapraz bağlı ağ yapıdan biyo-esaslı filmler hazırlanmıştır. İçerisine farklı oranlarda metal organik kafes katkıları da eklenerek performans özellikleri incelenmiştir. Elde edilen malzemeler kendi-kendini onarım özelliği göstererek vitrimer malzeme grubuna katkı sağlamaktadır. İyileştirme işlemi sonrası da mekanik performansta olumlu gelişme görülmüştür.

Anahtar kelimeler: sürdürülebilir malzeme, klik kimyası, Aza-Micheal, süperhidrofobik yüzey, kendi-kendini onarabilen malzemeler, dinamik bağlar, biyobazlı, yeşil kimya

Ağustos, 2023 **İLKAY GÜNEŞ**

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BIO-BASED SELF-CROSSLINKABLE FUNCTIONAL POLYMERIC MATERIALS

In the worldwide, the increased population and limited global resources are getting more challenging day by day. Searching for alternative resources has become more trend topics within these developments. Utilization of renewable and sustainable bio products in case of petroleum based materials is one of the focuses and trend by scientists. Bio-based products as vegetable oils are one of the natural raw materials in the synthesis of polymers. Vegetable oils can be easy-available, environmentally-friendly, renewable bio sources. Functionalization of the vegetable oils can be provided to create desired performance of the end product having anticorrosive, hydrophobic, antimicrobial, and re-processable properties.

Within this study, the focus is about synthesis and characterization of the bio-based coatings. There are two study; first one is about self-crosslinkable, fast and easy production of hydrophobic coating via click reaction (Aza-Micheal). In the scope of this purpose, superhydrophobic and biobased coatings have been prepared without any catalysis/agents. %100 fully bio-based amin and acrylated epoxide soybean oil are the major point of the synthesis. The coatings obtained have investigated regarding chemical, thermal, mechanical and surface properties. When they tested with different organic liquids, the coating showed self-cleaned performance. Physical performance tests were also carried out detailed. The second major topic is related with producing bio-based films performing self-healing via dynamic covalent bonds occured between amin-yne and vinilogous urethane bonds. The formulation was enhanced by adding as different ratio of metal-organic frames in order to observe effect of performance on the films. The released films showed self-healing performance, and better mechanical properties after self-healing process. The films can be shown as re-processable, thanks to the structure of dynamic bonds. Therefore, the self-healing material can contribute to vitrimers.

Keywords: sustainable materials, click chemistry, Aza-Micheal, superhydrophobic surface, self-healing materials, dynamic bonds, biobased, green chemistry

August, 2023 **İLKAY GÜNEŞ**

SEMBOLLER

nm : Nanometre

µm : Mikrometre

cm : Santimetre

mm : Milimetre

g : Gram

ml : Mililitre

T : Sıcaklık

% : Yüzde

w % : Kütlece yüzde

°C : Celsius

rpm : Devir sayısı/dakika

ppm : Milyonda bir birim

MPa : Megapaskal

psi : Pound/inc^2 (Basınç Birimi)

N : Newton (Kuvvet)

dk : Dakika

s : Saniye

sa : Saat

= : Çift Bağ Yapısı

C : Karbon

€ : Young Modülü

W_i : Kuru / başlangıç ilk ağırlığı

W_r : Son kalan ağırlık

KISALTMALAR

AELO : Akrillenmiş Epokside Lineseed Oil

AESO : Akrillenmiş Epokside Soya Çekirdeği Yağı

APTES : Aminopropil Trietoksisilan

CO : Castor Oil

DCM : Diklorometan

DDA : Dimerdiamin

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetrisi

EEA : Etilasetoasetat

ESO : Epokside Soya Çekirdeği Yağı

FT-IR : Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi

IPA : İzopropil alkol

NAPTMS : N-2,3 etil –aminopropiltrimetoksisiloksan

NH2-CO : Amin modifiyeli hint yağı sentezi

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

NP : Hidrofobik toz nanosilika partikülleri

PEG : Polietilenglikol

PES : Polyester

PPA : Propiyolik Asit

PU : Poliüretan

TETA : Trietilentetraamin

T_g : Camsı Geçiş Sıcaklığı

TiO_2 : Titanyum Dioksit

TPP : Trifenilfosfin

UV : Ultraviyole

ZIF : Zeolit Imidazolat Frameworks

ZIF-NH_2 : Amin modifiyeli imidazol bazlı kafes

ŞEKİLLER

Şekil 1.1: Bitkisel Yağ Bazlı Polimerlerin Yaşam Döngüsü
Şekil 1.2: Trigliserit Yapısının Oluşumu
Şekil 1.3: En Çok Kullanılan Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapısı
Şekil 1.4: Akrillenmiş Epokside Trigliseritlerin Moleküler Yapısı [B]
Şekil 1.5: Hint Yağının Micheal Katılması Reaksiyonu Sonucu Oluşan Film Yapısı
Şekil 1.6: AESO Sentezi Reaksiyon Mekanizması
Şekil 1.7: Yüzey Enerjisine göre Su Temas Açısı ve Islanabilirlik Karakterleri
Şekil 1.8: Self-Healing Bağ Yapısını Oluşturan Etmenler ve Uygulama Alanları
Şekil 1.9 : Kendiliğinden Gerçekleşen Amin-yne Klik Reaksiyonu
Şekil 1.10: Sol-gel Metodu Kullanılarak Serbest İnce Film Oluşumu [68]
Şekil 1.11: Dip Coating Metodunun Şematik Gösterimi [68]
Şekil 2.1: Sprey Kaplama Proses Gösterimi
Şekil 3.1: AESO Sentezi Reaksiyon Şeması
Şekil 3.2: Hint Yağından Amin Modifiyeli Silan Ajanı Sentezi Reaksiyon Şeması
Şekil 3.3: İki Basamaklı Teknik ile Süperhidrofobik Kaplama Hazırlanma Aşamalarının Şematik Gösterimi (FM Tekniği)
Şekil 3.4: İki Basamaklı Teknik ile Süperhidrofobik Kaplama Hazırlanma Aşamalarının Şematik Gösterimi (SM Tekniği)
Şekil 3.5: Tüm Bileşenlerin Karıştırılarak Spreylenmesi ile Kaplamaları Hazırlanma Prosedürünün Şematik Gösterimi
Şekil 3.6: AESO ile DDA arasında Gerçekleşen Aza-Micheal Reaksiyonu Çapraz Bağlı Ağ Yapı Şematik Gösterimi
Şekil 3.7: Propiyolik Asit ve TiO_2 arasında Gerçekleşen Reaksiyon Şeması
Şekil 3.8: PEG-EAA Sentezi Reaksiyon Şeması
Şekil 3.9: Self-Healing Reaksiyon Mekanizması Şematik Gösterimi
Şekil 4.0: Soya Yağı ve Akrillenmiş Epokside Soya Yağı FTIR Spektrumları
Şekil 4.1: Soya Yağı ve Akrillenmiş Epokside Soya Yağı ^{1}H-NMR Spektrumları
Şekil 4.2: Amin Modifiyeli Hint Yağının FT-IR Spektrumu
Şekil 4.3: FM-B Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu
Şekil 4.4: FM-NAPTMS Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu
Şekil 4.5: FM-APTES Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu
Şekil 4.6: FM-NH_2CO Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu
Şekil 4.7: Kaplamaların Su ile Temas Açısı Görüntüleri
Şekil 4.8: Damlatılan Farklı Sıvıların Süper-hidrofobik Yüzey Üzerindeki Davranış Görüntüleri
Şekil 4.9: Tuzlu Su Korozyon Testi Performans Sonuçları
Şekil 4.10: Tüm Filmlerin Zwick Stress-Strain Performansları
Şekil 4.11: PPA Modiyeli TiO_2 Sentezi FT-IR Spektrumu
Şekil 4.12: Etilasetoasetat-PEG Sentezi FT-IR Spektrumu
Şekil 4.13: ZIF ve ZIF-NH2 Çakışık FT- IR Spektrumu
Şekil 4.14: Kendi Kendini Onarma(Self-healing) Davranışı Görüntüleri
Şekil 4.15: SH-B Kendi Kendini Onarma Öncesi ve Sonrası Çekme-Kopma Grafikleri
Şekil 4.16: SH-B3 Kendi Kendini Onarma Öncesi ve Sonrası Çekme-Kopma Grafikleri

TABLO LİSTESİ

Tablo 1 : Endüstride Yaygın olarak Kullanılan Yağ Asitleri ve Özellikleri
Tablo 2 : Seçilen Serbest Film Kaplama Çalışmalarının Formülizasyonu
Tablo 3 : Self-healing Film Numunelerinin Formülasyon İçerikleri
Tablo 4 : Kaplamaların Fiziksel Performans Test Sonuçları
Tablo 5 : Serbest Filmlerin Termal ve Mekanik Test Sonuçları
Tablo 6 : Self-healing Film Numuneleri Mekanik Performans Sonuçları

1. GİRİŞ

Günümüzde kısıtlı ham madde kaynaklarından ötürü polimerik malzeme gelişiminde/geliştirilmesinde zorluklar yaşanmaktadır. Bazı ham maddelerin çevreye bıraktıkları zararlı etkinin gün geçtikçe artması ise dünya çapında önem arz eden konular içerisindedir. Canlıların yaşamı söz konusu olduğunda sürdürülebilir bir gelecek için bilim insanları tarafından çevre dostu malzemelerin kullanımının önceliklendirilmesi adına çok sayıda çalışma yürütülmektedir. Tüm bu gelişmeler günümüz dünyasında biyo-içerikli malzemelerin kullanımının daha fazla yaygınlaşabilmesi için ihtiyaç duyulan değerlerden biri olmaktadır [1].

19.yy'dan itibaren polimer üretiminde ana ham maddelerden biri olan petrol ve türevlerine alternatif ham madde arayışı başlamıştır. Petrokimya endüstrisi güncel koşullar çerçevesinde göz önüne alındığında artan ham madde fiyatları ve arz-talep dengesinin karşılanamamasından dolayı kaynakların azalmasına ve sağlıklı bir şekilde sürdürülememesi sorunuyla karşı karşıyadır. Alternatif ham maddeler içerisinde öne çıkan kaynaklardan birisi bitkisel yağlardır [2].

Özellikle doğada bozunabilir, kolay bulunabilen ve çevre dostu bir ham madde olan bitkisel yağlardan fonksiyonel malzemeler üretme potansiyeli, çalışma konularının başlıca tercih edilen sebeplerinden birisi olmuştur. En yaygın kullanılanlardan birkaçı olan hint yağı, soya çekirdeği, üzüm çekirdeği ve keten tohumu yağı gibi reaktif ve alifatik çift bağ yapısına sahip bitkisel yağlar ile aminler kullanılarak kaplama sektöründe kullanılacak polimerlerin sentezlenmesine dair çalışmalar yürütülmektedir [2,3]. Fonksiyonel polimerlerin sentezlenmesi araştırma konularının odak noktası olmakla birlikte bu polimerlerden kendi-kendini onarma (self-healing), kendi-kendini temizleme (self-cleaning), yüksek su iticilik (süperhidrofobik), ve yüksek mekanik mukavemet gibi istenen performans özelliklerine sahip ürünler elde edilmektedir. [3]

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada petrol türevi ham maddelere alternatif olarak sürdürülebilir ve yeşil kaynakların fonksiyonelleştirilerek biyo-bazlı polimerik malzemelerin hazırlanması hedeflenmektedir. Biyo-içeriği yüksek fonksiyonel malzemelerin hazırlanması başlıca amaçlar arasındadır.

Bu tez çalışmasında klik kimyası kapsamında akrillenmiş soya yağı, biyo-esaslı amin ve bi-fonksiyonel silan ajanlar arasında gerçekleşen Aza-Michael klik katılması yoluyla 3 farklı uygulama tekniği ile kaplamalar hazırlanmıştır.

Kendiliğinden çapraz bağlanabilen bifonksiyonel polimer sentezi yapıları incelenecektir. Bununla birlikte hazırlanacak ince film kaplamaları üzerine sprey kaplama metodu ile nanosilika partikülleri uygulanarak yüzey modifikasyonu sayesinde fonksiyonel filmler elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Literatürde benzer girişimler olmakla birlikte Micheal katılması ile bitkisel yağ ve 100% biyo bazlı dimer diaminin reaksiyonu sonucu film sentezi ve elde edilen kaplamaların süper-hidrofobik özelliğe sahip performansının incelenmesine dair bilinen bir çalışma yer almadığından literatüre de katkıda bulunacaktır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise biyobazlı içeriği geliştirilmiş titanyum dioksit uçlarına alkin grupları bağlanarak elde edilen yapının farklı amin gruplarıyla birleşmesi ile amin-yne reaksiyonu; ve polietilen glikol (PEG) uçlarına keton bağlanarak modifiye edilen yapının aminlerle birleşmesi sonucu vinilog üretan bağlarından oluşan dual reaksiyon mekanizmaları ve dinamik bağlar sayesinde polimer yapının sentezlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen filmlerin kendi kendini onarma özelliği incelenerek vitrimer performansı gözlemlenecektir. Bunun sonucunda filmlerin mekanik dayanımındaki değişim araştırılacaktır.

Polimerler sayesinde geliştirilen self-healing, süperhidrofobik, kendi kendini temizleme, mekanik özellikler gibi fonksiyonelitelerin ve elde edilen film ve kaplamaların özellikleri incelenerek mekanik performans testleri, fiziksel özellikleri, anti-korozif özellik, NMR, FTIR, DSC yöntemleri ile yapı karakterizasyon ve analiz çalışmaları yapılacaktır.

1.2. Biyo Esaslı Polimerler

Son zamanlarda çevresel endişelerden doğan sebeplerle özellikle biyo-polimer üretimine ilgi artmaktadır. Biyo-esaslı polimerler biyolojik olarak makromoleküllerden elde edilen, toksik olmayan, biyo-uyumlu, doğada bozunabilen ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerdir. Bu polimerler doğada bozunarak organik atıklara dönüşebildiklerinden dolayı ekolojik denge içerisinde doğada geri dönüşüm çevrimine katılabildiğini göstermektedir. Polilaktik asit (PLA), polihidroksialkonatlar (PHA), kitosan, aljinat ve nişasta en yaygın kullanılan bazı biyo-esaslı polimerlerdir. Yeni bir hammadde olarak doğal bitkisel yağlar yenilenebilir kaynakların önemli bir sınıfıdır. [3,4]

Doğal yağlar, 100% doğal olarak bitkilerden elde edilebilen yağlar olup kendine ait fiziksel ve yapısal özellikleri sayesinde farklı alanlarda kullanımı elverişli hale getirilebilen, işlenebilen, istenilen amaca özgü malzeme eldesinde kullanılabilen doğal ve yenilenebilir kaynaklardır. 19. yüzyıldan beri polimer endüstrisinde boya formülasyonlarında kullanılmakta olup son on yıldır ise yağ-bazlı polimerlerin sentezinde farklı amaçlar için kullanılmaktadır [2].

Fonksiyonel özelliklere sahip birçok bitkisel yağ esaslı sistemlerde mekanik ve diğer performans özelliklerinin iyileştirilebilmesi için birtakım kimyasal modifikasyon proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bitkisel yağların yapısında bulunan yağ asidi zincirlerindeki reaktif fonksiyonel gruplar (örneğin, hint yağında hidroksil grubu, vernonia yağında epoksi grubu gibi) modifikasyonda direkt olarak tepkimeye girebilirler. Aynı zamanda trigliserit birimlerindeki C=C çift bağları da kimyasal modifikasyonlara uygun olup yağ türevleri sentezlenebilir. Fakat diğer yandan da bu bağlar düşük reaktiviteye sahip oldukları için uygulamada kısıtlı kalmaktadırlar. [5, 6]

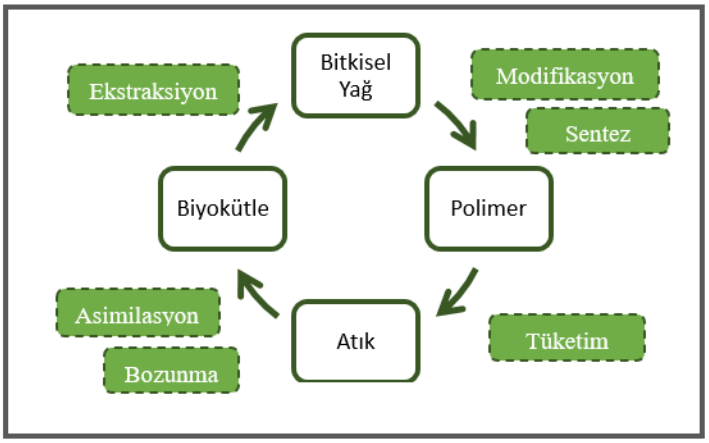
Fonksiyonel grupların çapraz bağlanması ile yüksek performanslı yağ esaslı termoset türevleri elde edilmektedir. [4,6,7] Son yıllarda bu reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak kullanılan petrol türevli bileşiklere alternatif olarak biyo-içerikli yağ asidi türevleri çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu durum istenilen özelliğin geliştirilebilmesi için yenilenebilir kaynakların modifikasyonu ile daha fazla uygulama alanı oluşturulmasına ve ek olarak yüksek biyo-içerik ile "yeşil kimya (green chemistry)" stratejisine katkı sağlamaktadır. [5]

1.2.1. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar doğada kolayca bulunabilen, ekonomik ve küresel dalgalanmalardan etkilenmeye daha az eğilimli doğal kaynaklardır. Birçok bitkisel yağ endüstriyel amaçlarda kullanımı için işlenerek, çeşitli alanlarda ham madde olarak kullanıma sunulmaktadır. Hint yağı, jojoba yağı, keten tohumu yağı, kenevir yağı ve soya çekirdeği yağı yaygın olarak kullanılan bitkisel yağlara örnek verilebilir. [7]

Bitkisel yağlar endüstride kaplama, boya, tarım gibi çeşitli uygulama alanlarında geniş ölçüde kullanılmaktadır. [8] Bitkisel yağlar yapısında yüksek miktarda karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) atomlarını bulunduran organik bileşiklerdir. Yağlar ana bileşen olarak trigliseritlerden oluşmaktadır. Trigliserit molekülleri yeni fonksiyonel gruplar oluşturmak amacıyla kimyasal olarak reaksiyona girebilen özellikle çift bağlar, ester grupları gibi reaktif grupları içermektedir.[9]

Yağ esaslı polimerler petrol kaynaklı monomerlerden elde edilen polimerlere göre birçok avantaja sahip olmaktadır. Sürdürülebilir bir malzeme olmalarının yanında birçok durumda da uygun maliyet ve kolay bulunabilme sayesinde daha avantajlıdırlar. Bitkisel yağ esaslı polimerlerin yaşam döngüsü Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1: Bitkisel Yağ Esaslı Polimerlerin Yaşam Döngüsü [10]

1.2.1.1. Bitkisel Yağların Yapısı

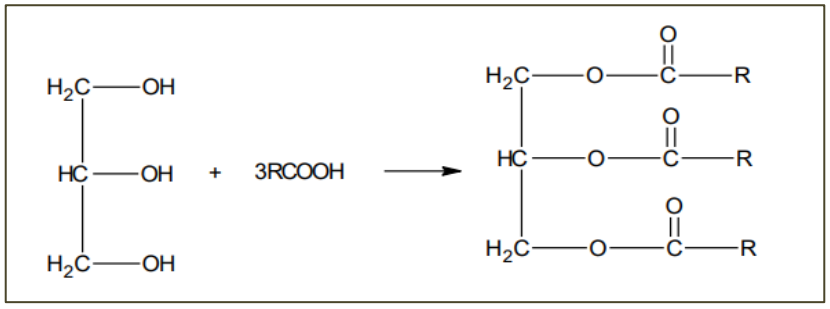
Bitkisel yağlar, oda sıcaklığında yüksek viskoziteye sahip olan genelde sıvı formda bazıları da katı formda bulunabilen trigliseritlerden oluşmaktadır. Bitkilerden elde edilen, suda çözünmeyen ve organik çözücüde çözünebilen bileşiklerdir. Trigliserit yapısı Şekil 1.2'de görüldüğü gibi üç mol yağ asidi ve bir mol gliserolün esterifikasyonu ile oluşan bir ester ürünüdür [9]. Tablo 1'de en çok kullanılan bitkisel yağlardan bazıları gösterilmektedir.

Tablo 1: Endüstride Yaygın olarak Kullanılan Yağ Asitleri ve Özellikleri [9]

Fatty Acid	#C: #DB	Canola	Corn	Cottonseed	Linseed	Olive	Palm	Rapeseed	Soybean	High Oleic[a]
Myristic	14 : 0	0.1	0.1	0.7	0.0	0.0	1.0	0.1	0.1	0.0
Myristoleic	14 : 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Palmitic	16 : 0	4.1	10.9	21.6	5.5	13.7	44.4	3.0	11.0	6.4
Palmitoleic	16 : 1	0.3	0.2	0.6	0.0	1.2	0.2	0.2	0.1	0.1
Margaric	17 : 0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Margaroleic	17 : 1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Stearic	18 : 0	1.8	2.0	2.6	3.5	2.5	4.1	1.0	4.0	3.1
Oleic	18 : 1	60.9	25.4	18.6	19.1	71.1	39.3	13.2	23.4	82.6
Linoleic	18 : 2	21.0	59.6	54.4	15.3	10.0	10.0	13.2	53.2	2.3
Linolenic	18 : 3	8.8	1.2	0.7	56.6	0.6	0.4	9.0	7.8	3.7
Arachidic	20 : 0	0.7	0.4	0.3	0.0	0.9	0.3	0.5	0.3	0.2
Gadoleic	20 : 1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0	0.0	0.4
Eicosadienoic	20 : 2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0
Behenic	22 : 0	0.3	0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.5	0.1	0.3
Erucic	22 : 1	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	49.2	0.0	0.1
Lignoceric	24 : 0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0
Average #DB/triglyceride		3.9	4.5	3.9	6.6	2.8	1.8	3.8	4.6	3.0

[a] Genetically engineered high oleic acid content soybean oil (DuPont).

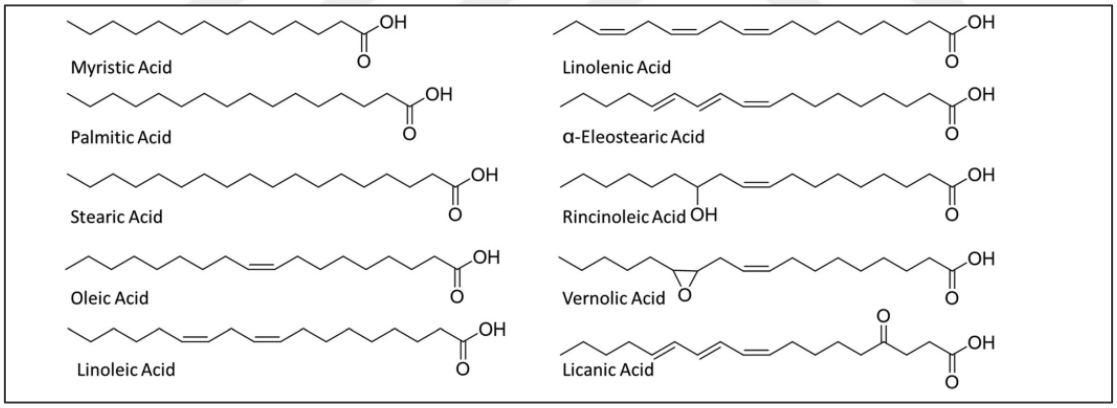
Yağ molekülünün büyük çoğunluğunu oluşturan yağ asitleri ise değişik uzunlukta ve düz zincirlerden meydana gelen monokarboksilik organik asitlerdir. Doymuş ve doymamış yağ asitleri olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar.[8,9] Doymuş yağ asitlerinde, zincirlerindeki C atomları arasında tek bağ olup C=C çift bağ bulunmaz iken, doymamış yağ asitlerinde bir veya birden fazla çift bağ bulunmaktadır. Bu da içinde bulunduğu molekülü reaktif yapan fonksiyonel gruplardan biridir. [3]



Şekil 1.2: Trigliserit Yapısının Oluşumu [3]

Buna ek olarak bazı yağ asitleri, asit zincirlerinde hidroksil, epoksi (oksiran) veya üçlü bağ gibi fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedirler. Zincirlerindeki bu yapısal farklılıklar her bir yağ asidine farklı özellikler ve roller katmaktadır.[7,9] Yağlar arasında keten tohumu yağı, ayçiçek yağı, hint yağı, soya çekirdeği yağı, palm yağı, üzüm çekirdeği yağı modifiye edilebilen biyo-bazlı yağ olarak polimer sentezlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.[3,4] Yağlar yapısındaki yağ asitlerindeki farklılıklara göre çeşitli özellikler gösterebildiğinden, ham madde olarak seçilen biyo kaynağın yapısı elde edilecek polimerin özelliği üzerinde önemli rol oynamaktadır.[4]

Örneğin, keten tohumu yağı yapısında bulunan atmosferik oksidasyon ile kürlenebilen reaktif doymamış yağ asitleri ile özellikle boyalarda bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bir diğer örnek olarak hint yağı, yapısındaki hidroksil grupları ile izosiyanat veya karboksil gruplarıyla reaksiyona girme eğilimi gösterdiğinden çapraz bağlı polimerler için önemli bir reaktandır. [11] Kaplama endüstrisinde trigliserit yağların büyük kullanım alanı olmasına karşın son 20 yılda sentezlenen polimerler farklı alanlarda kullanılabilmekle birlikte en sık sentezlenen polimer çeşitleri; polyester, poliüretan, poliamid, akrilik reçineler, epoksi reçinesi, polyester-amid olmuştur. [6]



Şekil 1.3: En Çok Kullanılan Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapısı [7]

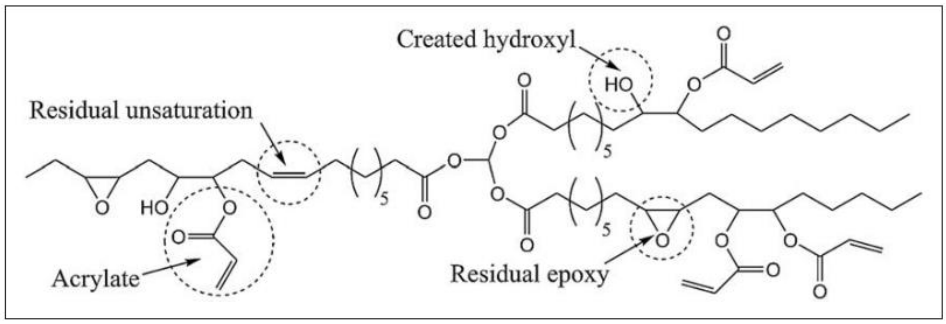
1.2.2. Bitkisel Yağ Esaslı Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler termoset malzeme grubunda yer alan ve epoksi fonksiyonel grupları içeren reaktif polimerlerdir. Epoksi grupları amin, anhidrit, tiyol, fenol gibi çeşitli reaktanlar ile reaksiyona girerek çapraz bağlı ağ yapı oluşturma eğilimindedirler. Ticari olarak en çok kullanılan epoksi reçinesi, bisfenol A ve epiklorohidrin kullanılarak hazırlanmaktadır. [2]

Ancak bisfenol A'nın bilinen sağlığa olumsuz etkileri nedeniyle alternatif hammaddelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle ortaya çıkan epokside bitkisel yağlar ve bitkisel yağ bazlı kürleme ajanları çevre dostu olup epoksi reçine alanında önemli rol oynamaktadır. [4,5]

Diğer reçine türlerine göre epoksi reçine kaplamalar darbelere karşı yüksek direnç, iyi yapışma özelliği, anti-korozif, ve yüksek mekanik ve fiziksel özellikler gösterirler. [12] Endüstride ise organik endüstrisinde kaplama, yapıştırıcı, kompozit sentezinde, denizcilik, gıda, uçak yapımında, boru kaplamasında, astar ve toz boya uygulamalarında kullanılmaktadır.[2,4]

Bitkisel yağlar, doymamış yağ asitlerindeki fonksiyonel C=C çift bağlarından epoksi gruplarına dönüşebilme avantajı sayesinde çeşitli türlerde polimerlerin eldesinde kullanılmaktadır. Örneğin bitkisel yağlar arasında soya yağı ve keten tohumu yağı kolay bulunabilirliklerinden ve yüksek doymamışlık seviyelerinden ötürü biyo-polimer sentezinde tercih edilen biyo-monomerler olmuşlardır. Doymamış yağ asitleri ve onların esterleri kimyasal modifikasyon yolu ile epoksi ve türevlerine dönüştürülebilmektedirler. Bu reçineler istenilen niteliklere sahip olabilmesi adına çoğunlukla epoksi grupları akrillenmiş epoksi, akrilat veya maleik gruplar eklenerek yapıların fonksiyonelleştirilmesi ile ticari açıdan önemli bir konuma gelmiştir. [13,14, 15]



Şekil 1.4: Akrillenmiş Epokside Trigliseritin Moleküler Yapısı [2]

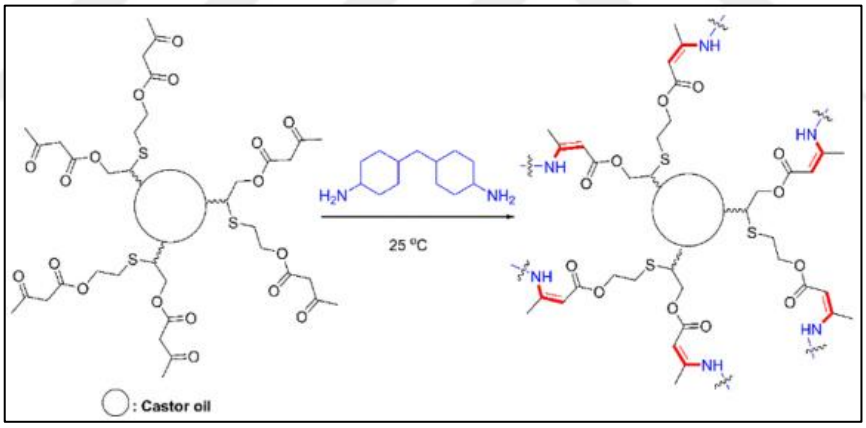
1.2.3. Hint Yağı

Kolay bulunabilen en çok tercih edilen bitkisel yağlardan biri de hint yağıdır. Hint yağı doğada yenilenebilir kaynaklardan doğal olarak elde edilebilmektedir. Çevre dostu, UV ile kürlenebilen ve sahip olduğu moleküler yapısındaki doymamış çift bağ, esterler ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içermesi ile polimerik malzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Kaplamalara çizilme dayanımı ve mekanik performans özellikleri kazandırmaktadır. [7]

Buna ek olarak bazı bitkisel yağların kendiliğinden sahip olduğu yüksek su iticilik özelliğinden dolayı hidrofobik malzemeler hazırlanmasına olanak sunmaktadır.

Fakat hint yağının dezavantajlarından birisi yapısındaki her bir yağ asidi zincirleri üzerinde yeterince çift bağa sahip olmamasından dolayı yalnız oksidatif çapraz bağlanma ile tam bir kürlenme meydana gelmemektedir. Bu durum da hint yağının yarı kürlenen yağlar sınıfına girmesine neden olmaktadır. [21] Hint yağı üzerinde bulunan hidroksil grupları çeşitli gruplar ile modifiye edilerek kullanım alanı ve tekniği geliştirilebilir.

Zuo ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptığı bir çalışmada, asetoasetat ile modifiye edilen hint yağının bir diamin ile oda sıcaklığında Michael katılması sayesinde filmin kürlenme prosesi ve malzeme özellikleri incelenmiştir. Hint yağının asetoasetat modifikasyonu, hint yağı içerisindeki hidroksil grupları ile tert-bütil asetoasetat transesterifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye öncesi ile karşılaştırıldığında modifiye asetoasetillenmiş hint yağının mekanik özelliklerinin üç kat arttığı, camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 30°C arttığı ve THF içerisindeki çözünme oranının %50 azalış gösterdiği raporlanmıştır. Michael katılması metodu ile diğer bitkisel yağların da modifikasyonu gerçekleştirilebilir ve çeşitli özellikte istenen kaplama filmleri elde edilebilmektedir. [22]



Şekil 1.5: Hint Yağının Micheal Katılması Reaksiyonu Sonucu Oluşan Film Yapısı [22]

1.2.4. Soya Yağı

Soya yağı, kolay bulunabilen, toksik olmayan, çevre dostu ve uygun maliyetli bitkisel yağlardan biridir. Soya yağı, soya tohumlarından elde edilebilen ve içeriğinde bulunan doymamış C=C çift bağları sayesinde reaktif bir biyo-monomer olarak polimerizasyon sentezinde, özellikle ince film hazırlanmasında kullanılan bir ham maddedir. [16]

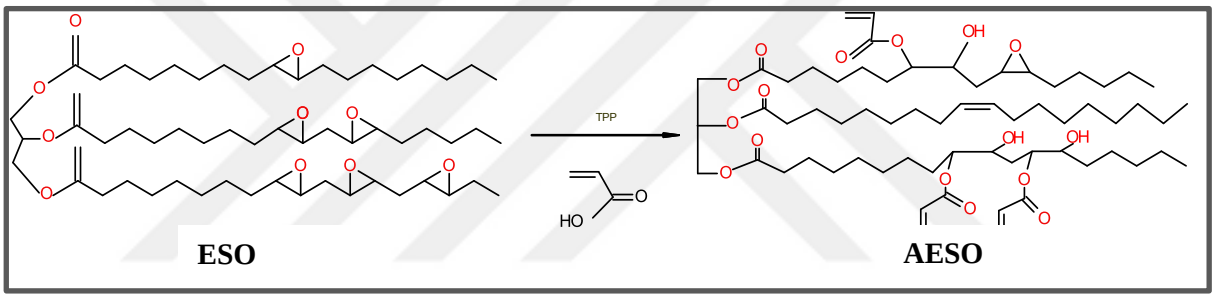
Üç mol yağ asidi molekülü ve bir mol gliserolün esterifikasyonu sonucu meydana gelmektedir.

Yağ asidi zincirlerindeki çift bağların stokiyometrisi, doymamışlık seviyesi ve yağ asidindeki karbon zincirinin uzunluğu monomerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerdir. [8,16]

Soya yağı yapısındaki karbon çift bağlarının sterik engellerden dolayı düşük reaktivite sahip olmaları ve yağ asitlerinin yapısındaki esneklikten dolayı endüstriyel uygulamalarda işlevsel hale getirilebilmesi için kimyasal modifikasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu trigliseritlerin fonksiyonel hale getirilebilmesi için çeşitli kimyasal metotlar uygulanabilmektedir. [24]

Son 20 yıldır yapılan çalışmalar doğrultusunda soya yapısının reaktivitesini geliştirmek ve son ürünün performansını iyileştirebilmek için çeşitli çalışmalar denenmektedir.

Soya yağının oksidasyonu ile epoksi fonksiyonel gruplarına sahip epokside soya yağı (ESO) ve sonrasında akrilat grupları ile reaksiyona girmesi sonucu yağ asidi yapısındaki çift bağların akrilasyonu sonucu gerçekleşen radikal polimerizasyon mekanizması ile gelişmiş termal ve mekanik özelliklere sahip termoset kaplamalar elde edilebilmektedir. [24,25]



Şekil 1.6: AESO Sentezi Reaksiyon Mekanizması
© by BIOVIA Draw

Şekil 1.6'da AESO'nun sentez mekanizması görülmektedir. Ham madde çıkış noktası bitkisel yağ olan soya yağının oksidasyonuyla epokside soya yağı elde edilmesi ile başlar. Sonrasında akrilik asit ile reaksiyona giren yağ asidi zincirindeki çift bağların akrilasyonu ile akrillenmiş epokside soya yağı elde edilebilmektedir.

Bir diğer alternatif ise soya yağından çeşitli metotlarla poliollerin hazırlanması ile bu biyo-bazlı fonksiyonel poliollerin izosiyanat grupları ile reaksiyona girerek petrol türevli monomerlerden oluşan poliüretanlar ile kıyaslanabilir özellikte poliüretanların elde edilebilmesidir. [23,26]

Clark ve arkadaşlarının 2017'de yaptığı bir çalışmada soya yağı, kolza yağı ve üzüm çekirdeği yağının epoksitlenmesi ile yenilenebilir çapraz bağlı reçineler hazırlanmıştır.

Üzüm çekirdeği yağından elde edilen polimerin, soya yağından elde edilen polimere kıyasla çapraz bağlanma oranının daha az olduğu ve bu düşük çapraz bağ yoğunluğunun ise, daha yüksek linolenik asit içeriğine sahip olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. [26]
Kim ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, merkaptanize epokside soya yağı sentezlenmiş ve AESO ile birlikte UV-ışınlarıyla sertleştirilerek yüksek biyoyenilenebilirliğe sahip polimerlerin eldesinde kullanılması incelenmiştir [16].

1.2.5. Keten Tohumu Yağı

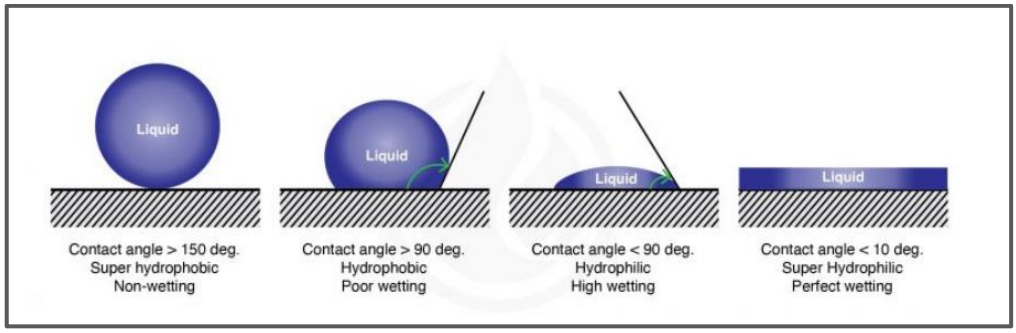
Keten tohumu yağı biyolojik bir ham madde olup çevre dostu ve yenilenebilir özellikleri sayesinde kaplama ve diğer endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan bir biyo-monomer olmuştur. Bitkisel yağlar içerisinde en fazla doymamış C=C çift bağ içeriğine sahip olmasından ötürü kendisine kimyasal reaktivite konusunda avantaj sağlamaktadır. [27,28]
Keten tohumu yağı yaklaşık %90 doymamışlığa sahip yağ asidi içeriğine sahiptir. [29]
Grishchuk ve arkadaşlarının 2014'de yayınladığı bir çalışmada, epokside soya yağı ve keten tohumu yağının modifiye edilmesi, akrillenmiş keten tohumu ve soya yağı (AESO ve AELO) hazırlanarak her iki yağ türevini karşılaştırma ve karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Soya ve keten tohumu yağının doymamışlıkları arasındaki farklılıklar trigliseritlerin yapısındaki farklı doymamış linoleik, linolenik, oleik ve doymuş palmitik ve stearik yağ asitleri içeriğinden kaynaklanmaktadır. Bu da her iki yağın epoksitlenme derecelerinin farklı olmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak da her birinin farklı oranlarda akrillendikleri raporlanmıştır. [2]
Liu ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, epokside keten tohumu yağı reçinesi ile epokside soya yağı ve epokside alg yağının (yüksek oleik asit içeren) mekanik ve performans özellliklerini incelemiştir. Epoksi reçinelerinin her biri için kürlenme ve termal kararlılık seviyeleri incelenmiştir. Bitkisel yağların epoksi içerikleri yeterli reaktivite göstermediğinden amin ajan ile kürlenmeye uygun olmadığı çalışmanın sonucunda belirtilmiştir. [1] Bir diğer çalışmada Henna keten tohumu yağını disiklopentadien (DCPD) ile modifiye ederek cam elyaf katkılı kompozit malzemeler hazırlamıştır. DCPD konsantrasyonunun artmasıyla, malzemenin mekanik özelliklerinin geliştiği görülmüştür. Bu durumun sebebi çapraz bağlanma noktalarının artması ve daha az serbest yan zincirlere sahip ağ yapısının oluşması ile daha rigid (sert) malzemelerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu koşullar altında camsı geçiş sıcaklığının (Tg) artması da sonuçları destekleyerek doğrulamaktadır [20]

1.2.6. Kenevir Yağı

Kenevir, insanlık tarihindeki ilk yetiştirilen kültür bitkilerinden birisi olup yenilenebilir ham madde kaynağı olarak tekstil, kağıt, ilaç, biyoyakıt, kozmetik ve otomotiv gibi farklı sektörlerde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda petrol ve petrokimyanın kullanıldığı alanlarda alternatif olarak üstün özelliklere sahip bir bitkidir. Dünyada sıklıkla kullanılan ve doğal bir lif olan pamuk ve petrol esaslı sentetik lifler ile karşılaştırıldığında kenevir lifleri çevre dostu özellikleri ile oldukça öne çıkmaktadır. [30]
Surender ve arkadaşları, kenevir yağını kullanarak termoplastik poliüretanlar sentezlemişlerdir. Öncelikle alkoliz reaksiyonu ile kenevir yağından poliol elde edilmiştir. Bu polioller, zincir uzatıcı ve metilenbis-izosiyanat ile beraber polimerleştirilerek biyo-esaslı poliüretanlar elde edilmiştir. [31]

1.3. Süperhidrofobik Kaplamalar

1970'lerde Alman botanik bilimcisi William Barlett'in lotus etkisini keşfetmesi ile bilim insanları süper-hidrofobik yüzeyler elde etmek için çalışmalar yürütmeye başlamışlardır. Süperhidrofobik yüzey ıslatmaya karşı yüksek dirençli, 150° ve daha büyük temas açılarına sahip karakteristiği ile kayma açısı 10°'den küçük olan yüzeylerdir. Bu yüzeyler içerdiği ham madde özellikleri veya yapılacak yüzey modifikasyonları ile kendi kendini temizleme (self-cleaning), kendi-kendini onarma (self-healing), anti-korozif ve anti-dondurucu özellikler de gösterebilmektedir. [2,22,32]
Yüzey enerjilerine bağlı olarak temas açısının >150° ve daha büyük açıların süperhidrofobik olup yüzeyi ıslatmadığı, >90°ve büyük açıların hidrofobik ve düşük ıslatabildiği, <90'den küçük açıların hidrofilik yani yüzeyi ıslatabildiği, <10'den küçük açıya sahip yüzeylerin ise süperhidrofilik olup mükemmel ıslatabilme özelliği göstermektedir. Bu durum Şekil 1.7'de gösterilmektedir.[32]



Şekil 1.7: Yüzey Enerjisine göre Su Temas Açısı ve Islanabilirlik Karakterleri [32]

Kaplanan yüzey üzerindeki temas açısı ve su itici özellik, yüzeyin kimyasal yapısı ve pürüzlülüğüne bağlıdır. Pürüzlük etkisi ise damlanın yüzeyi ıslatmasına ve yüzey ile damla arasında hava boşluklarının bırakılmasına bağlıdır. Süperhidrofobik kaplamalar genellikle kimyasal ve fiziksel metotlar kullanılarak yüzey modifikasyonları ile hazırlanabilir. Pürüzlü bir yüzey yaratan fiziksel metotlar ile düşük yüzey enerjisi yaratan kimyasal modifikasyonların bütünü ile süperhidrofobik özellik kazandırılabilir. [32,33,34]

Düşük yüzey enerjili malzemeler kullanılarak yapılandırılan yüzeylerin tasarımında kullanılan fiziksel ve kimyasal metodlara; sprey ile püskürtme, elektrospin, kimyasal buhar biriktirme, kimyasal aşındırma, plazma, sol-jel teknikleri örnek olarak verilebilir. Ancak dayanıklı bir süperhidrofobik yüzey elde edebilmek için gerekli olan; düşük maliyet, hızlı, endüstriyelde ölçeklenebilirlik ve pratik uygulama koşulları gibi birtakım parametreler de önemlidir. [32]

Bu metodlar içerisinde sprey ile püskürtme yöntemi basit, tek veya iki adımda gerçekleşebilen endüstriyel olarak uygulanabilir bir proses sağlar. Bugüne kadar yayınlanan çalışmalarda, sprey-püskürtme yöntemi ile yapılan polimerik bağlayıcılar, matriks malzemeleri ve çapraz bağlı stabil mekanizmalar dahil olmak üzere kimyasal, mekanik ve termal dayanıma sahip süperhidrofobik kaplama örneği içeren çalışmalar bulunmaktadır. [32]. Yüzey modifikasyonu ile yüzey pürüzlülüğünü artırarak süperhidrofobik özellik kazandırabilir. Bunun için çoğunlukla nano-partiküller kullanılmaktadır.

Yoon ve arkadaşları, cam plaka üzerine organosilan ve alüminyum parçacıklarını elektrosprey tekniği ile uygulayarak yüksek transparanlığa sahip ve self-cleaning özellikte güçlü bir süperhidrofobik yüzey geliştirmişlerdir [28]. Başka bir çalışmada Ahmad ve arkadaşları, antireflektif süperhidrofobik ince silika filmleri hazırlayarak sol-jel dip kaplama metoduyla cam malzeme üzerine uyguladıktan sonra self-cleaning ve buzlanma karşıtı özellikler gösteren kaplamaları geliştirmişlerdir. [27].

Süperhidrofobik kaplamalar üzerine bir çalışmada ise flor-SiO_2 nanopartikülleri ile polidimetil siloksanın (PDMS) iki adımda spreyleme metodu ile mükemmel korozif dirence sahip kaplamalar hazırlamışlardır. [32] Spark ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, tiyol-en mekanizması kullanılarak hidrofobik silika nanoparçacıkları içeren UV ile kürlenebilen kaplamalar sprey metoduyla hazırlanmıştır. Mikro ve nanometre seviyelerinde pürüzlülük elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Kaplamaların temas açısı sonuçları >150° olarak belirlenmiştir. [32]

Bir diğer çalışma ise Raza ve arkadaşlarının florlu benzoksazin monomerlerinin ve silika nanopartikülleri içeren çözeltiyi sprey metoduyla cam üzerine püskürtmesi ile termal polimerizasyon gerçekleşmiş ve çapraz bağlı polibenzoksazin matriksi oluşmuştur. Oluşan filmler gelişmiş dayanım ve mukavemet sergilemelerine rağmen, kürlenme prosesinin gerçekleşebilmesi için gereken sıcaklık değeri 220°C olduğundan, bu yüksek sıcaklık değeri belirli polimerlerin uygulanmasını önemli ölçüde sınırlamaktadır. [35]

Süperhidrofobik malzemelerin gelişimi antikorozif kaplamaların gelişimi için de yeni bir strateji oluşumu sağlamaktadır. Aynı zamanda süperhidrofobik kaplamaların endüstriyel alanda deniz uygulamalarında sprey tekniği ile kullanımı da mevcuttur. [36] Yakın zamanda en çok tercih edilen süperhidrofobik kaplamalar flor-bazlı malzemelerden üretilmektedir. Genellikle süper hidrofobik kaplama sistemi florlu fonksiyonel gruba sahip kolloidal silika ve çapraz bağlanabilir florlu kopolimer dolgu malzemelerinden tasarlanmaktadır. Fakat uzun zincir yapısına sahip florlu polimerlerin çevreye perflorooktil karboksilatlar veya perflorooktil sülfonatlar gibi bileşikler açığa çıkardığı bilinmektedir. Bu bileşikler çevre ve canlı organizmalar için yüksek toksik etkiye sahip olabilmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından çok sıkı düzenlemeler ve yasaklar ile bu malzemelerin kullanımını yasal olarak sınırlandırılmıştır. [25-27].
Dolayısıyla bu çevresel sorunları çözebilmek için flor içermeyen iyi mekanik özelliklere sahip bir süperhidrofobik kaplama malzemesi arzu edilmektedir. Florlu bileşenlerin flor içermeyen malzemeler ile değişimi farklı şekilde olabilir. Florokopolimer yerine kolloidal silika veya silikon malzemeleri kullanılabilir. Flor içeren polimerler yerine akrilik, epoksi ve üretan reçinelere silan gruplarının modifikasyonu ile modifiye reçineler hazırlanabilir.
Bu sistemler karşılaştırıldığında silan modifiye reçinesindeki yüksek çapraz bağlanma derecesinden dolayı mekanik özellikler ve kaplama bütünlüğü açısından benzer mükemmel özellikler gösterdiği anlaşılmıştır.

Bu şekilde süperhidrofobik kaplamanın bütünlüğü korunurken aynı zamanda flor kimyasallarının neden olduğu çevre sorunlarına da etkili bir çözüm yolu sunulmaktadır. [37] Süperhidrofobik kaplamalar anti-bakteriyel, anti-korozif, su/yağ ayrımı, ilaç salınımı, hidrodinamik ilaç indirgenmesi, buzlanma karşıtı etki gibi çok sayıda farklı potansiyel uygulama alanları gösterebildiğinden popüler araştırma konularından biri olarak güncelliğini korumaktadır. [29,38]

1.3.1. Biyo Esaslı Süperhidrofobik Kaplamalar

Doğada lotus yaprakları gibi süperhidrofobiklik ve su itici özellik gösteren gül yaprağı, pirinç yaprağı, sürahi bitkisi ve çöl böceği gibi bitki ve canlı türleri bulunmaktadır. Bu türlerde bulunan ortak özellik düşük yüzey enerjili hiyerarşik nano yapılardan oluşmasıdır. Örneğin, Morpho Aega kelebek türünün kanat yapısı süperhidrofobik özellikte olduğundan sulu ortamlarda self-cleaning özelliği ile kendi kendini temizleyebilmektedir [9]. Doğada bulunan bu muhteşem su iticilik özelliğini taklit ederek günlük hayatımızda kullandığımız malzemelere entegre edilmesi biyomemitik bilim olarak adlandırılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda da kaplama sektörü için bu özellik en önemli konularından biri haline gelmiştir.

Süperhidrofobik kaplamalar, su itici özelliklerinin yanı sıra sahip oldukları kendi kendini temizleme, iyileştirme, korozyon dayanımı, buzlanma önleme, sürükleme azaltma gibi bir takım performans özellikleri sunabilmeleri nedeniyle oldukça geniş bir potansiyele sahiptir. Kendi kendini temizleme özelliği gösteren süperhidrofobik yüzeyler güneş panelleri, uçak ve savunma endüstrisinde özellikle buzlanmayı önleyen yüzeyler, tekstil, pencere ve kapı camları, metal, ahşap gibi farklı yüzeyler üzerinde kolayca uygulanabilen genel kullanım alanlarında kullanılmaktadır. [39]

Birçok metot kullanılarak üretilebilen bu yüzeylerin tamamen veya yüksek oranda biyo-içerikli olması özellikle çevre ve insan sağlığı açısından da önem arz etmektedir. Günümüzde artan nüfusun etkisiyle ham madde kaynaklarının kısıtlanarak tükenmesi problemi, geleceği tehdit altına alan önemli sorunlardan biridir. Geleneksel kullanılan petrol türevli kaynakların çevreye verdiği zarara bakıldığında alternatif ham madde arayışı kaçınılmaz bir durum haline gelmiştir.

Yeşil kimya (Green chemistry) konsepti kapsamında süren bu arayış sürdürülebilir ve çevre dostu malzemelerin kullanımını amaçlamaktadır.

Tamamen biyo-esaslı malzemelerden oluşan polimerlerin kaplama endüstrisinde yer alabilmesi, şimdiki ve gelecek nesiller için sürdürülebilir bir dünya bırakabilmek adına önem arz etmektedir. Geri dönüşüm ve yaşam döngüsünde bıraktığı karbon izi ile tamamen çevre dostu malzemeler istenilen performansta ve özelliklere uygun olarak üretilebilmektedir. [38,39]

Çevresel faktörler göz önünde bulundurulduğunda alternatif kaynakları daha verimli hale getirmek ve beklentiyi karşılayabilecek performans özelliklerine sahip endüstriyel ürünler ortay çıkarmak için yakın gelecekte hayata geçirilecek birçok projede bitkisel kaynaklı yağların yer alacağı düşünülmektedir. İnsan sağlığına ve çevreye olan duyarlılığı ile de sürdürülebilirlik vadetmektedir. Bitkisel yağlar hem düşük maliyetli olması hem de doğada bol miktarda bulunmalarının dolayı süperhidrofobik kaplamalar için iyi bir ham maddedir. Aynı zamanda flor, ağır metaller gibi zararlı ve kullanımı sınırlı bileşenleri içermemesinden ötürü çevre dostu olması, doğa ve endüstri açısından biyobazlı ham maddelerin önemini artırmaktadır.

1.2.3. Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Kaplamalar

Bitkisel yağların düşük camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve yüksek çizilme dayanımı petrol türevli polimer alternatiflerine göre daha iyi kaplama performans özellikleri sergilemesini sağlamaktadır. Kullanılan yağın özellikleri elde edilen kaplamanın son özelliklerini de etkilemektedir. [9] Örneğin, bitkisel yağların sahip olduğu mükemmel antikorozif, ve antibakteriyel özellikler bu yağlardan hazırlanan poliüretan kaplamalarda da bulunmaktadır. [6,7] Geçmişten günümüze bitkisel yağları kaplama malzeme grubu içerisinde kullanılabilir hale getirebilmek amacıyla birtakım modifikasyonlar geliştirilmiştir. Bu modifikasyonlar sonucunda yağ UV'ye veya ısıya duyarlı gruplar kazanarak UV ile kürlenebilen veya termal yolla kürlenebilen kaplamalar hazırlanmasında kullanılabilir.

Yağ asidi birimleri üzerinde bulunan C=C çift bağları tiyol grupları ile kolayca reaksiyona girerek UV ışınları ile gerçekleşen tiyol-en klik reaksiyonlarını gerçekleştirebilir [2,16]. UV ile kürlenme örneklerinden bir diğer strateji ise, epokside fonksiyonel gruba sahip bitkisel yağlara akrilik gruplar bağlanarak UV'ye duyarlı bölgelerin oluşturulmasıdır. [17] Aynı zamanda epokside yağlar katyonik foto-başlatıcılar kullanılarak direkt olarak UV-ışınlarıyla kürlenebilmektedir. Bunun yanında bitkisel yağlar üzerinde bulunan hidroksil gruplarından direkt esterleşme reaksiyonu üzerinden akrillenme ile çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirilebilir. [18]

Yağların fonksiyonel hale getirilebilmesi ve çapraz bağlanma derecesinin artırılmasını sağlayan bu modifikasyon metotları uzun zincirli alifatik yapıları göz önüne alındığında bitkisel yağlar, hidrofobik polimerlerin sentezlenmesi için uygun monomerlerdir [16,19].

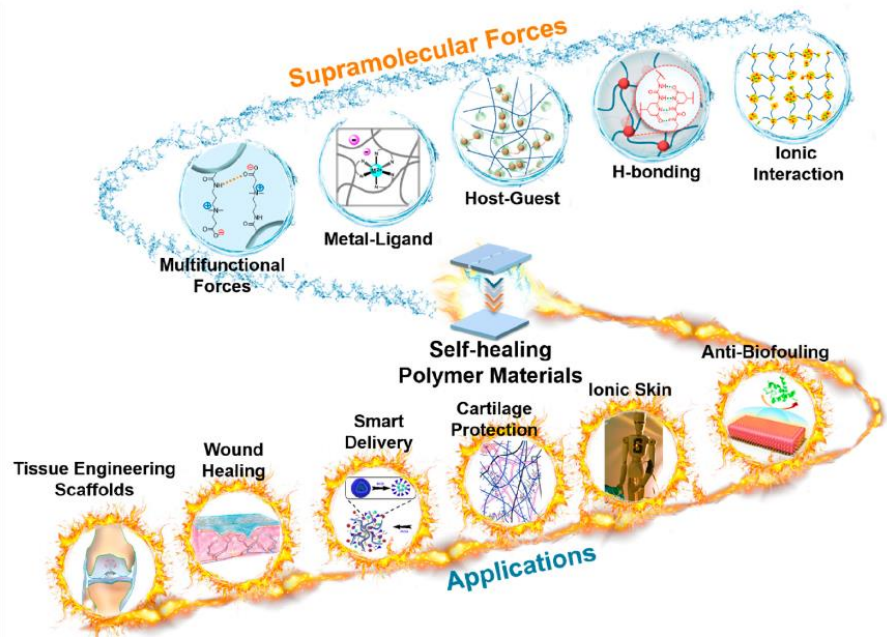
1.4. Kendi Kendini İyileştiren Sistemler (Self-Healing)

Akıllı sistemler olarak da anılan fonksiyonel malzemeler 1980'lerden itibaren hızlıca gelişme kaydetmiştir. Fizik, kimya, elektronik, uzay, biyomedikal ve diğer alanlarda geniş kullanım amacına hitap eden yeni türler kullanıma başlanmıştır.

Self-healing olarak da bilinen kendi kendini iyileştiren sistemler, fiziksel hasara maruz bırakıldığında mükemmel gelişmiş otonom iyileşme özelliği gösteren multifonksiyonel materyallerdir. Bu polimerik sistemler geniş uygulama alanlarında ilk olarak mikro çatlaklar ve/veya çizilmelerin iyileşmesi ile uzun ömürlü malzemelerin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Kendi kendini iyileştiren malzemeler geri dönüştürülebilmelerinin de etkisiyle dikkat çekerek önem kazanmıştır. [32,41]

Sürdürülebilir teknolojinin gelişmesiyle cihazların uzun ömürlü kullanımı ve onarımına alternatif sunulan, gelişmiş performansı ile yeni bir bakış açısı kazandıran sistemlerde özellikle tercih edilen kendi kendini iyileştirebilen polimerlerin eldesi son zamanlardaki araştırmalarda trend haline gelmiştir. [42]



Şekil 1.8: Self-Healing Bağ Yapısını Oluşturan Etmenler ve Uygulama Alanları [40]

Mekanik özellikleri geliştirilmiş polimerik kompozitlerin geliştirilmesiyle kaplama endüstrisinde korozyondan koruma amaçlı, yapı sektörü, uzay, otomotiv ve savunma sanayi alanında kullanılmaya başlanmıştır. [43]

Günümüz koşullarında herhangi bir hasar veya darbe sonrası malzemenin yapısal bütünlüğünü geri kazanabilen özellikte kendini onaran polimerler, seramikler, metaller ve kompozitler bulunmaktadır [44] Kendini onarım mekanizması otomatik ve otonom (çevresel etki ile müdahale edilerek iyileşebilen) olarak farklı yollarla gerçekleşebilmektedir. [45]
Otomatik kendi kendini iyileştirme mekanizmalarında polimerler dinamik tersinir kovalent bağlar içerebilir ve uygun koşullarda bu bağlar kolayca tekrar oluşabilmektedir. Ağ yapısı fiziksel olarak bozulduğunda yeniden bir araya gelerek kendi kendini onarma özelliği göstererek bütünleşebilmektedirler. Öte yandan dinamik kovalent bağlar ile elde edilen self-healing mekanizmalar herhangi bir dış müdahaleye gerek olmadan yeniden bağ kurabilme yetenekleri sayesinde güçlü mekanik ve fiziksel özellikler gösterebildiği gözlemlenmiştir. [46,47]. Bağların yeniden kurulmasında Van der waals bağları, iyonik bağlar, hidrojen bağları gibi kovalent olmayan etkileşimler veya disülfit bağları, metal-ligand bağları, imin bağları, açilhidrazone bağları ve Diels-Alder gibi kovalent bağlar tarafından gerçekleşebilmektedir. Ancak kovalent olmayan etkileşimler ile elde edilen kendi kendini onarabilen sistemler mekanik zayıflık ve esneklik kaybı gibi dezavantajlara neden olmaktadır. [46]
Dinamik bağlar, belirli koşullar altında polimer yapısının yeniden düzenlenmesine olanak veren, güçlü dayanım, yapışma ve iyi kontrol edilebilirlik özellikleri ile gelişmiş performans kazandırabilen tersinir özellikteki bağlardır. Bu bağlar, kovalent olmayan interaktif etkileşimler ve dinamik kovalent bağlar olarak iki kategoride incelenmektedir [48, 49]
Polimer ağlar içerisinde dinamik kovalent bağların varlığı kendiliğinden iyileşme, şekil hafızası, yeniden işlenebilirilik gibi makroskobik özelliklere önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Yeniden işlenebilir polimer ağları (vitrimerler), son on yıldır özellikle geri dönüşümde zayıf nokta olan geleneksel termoset malzemelere alternatif olan bir malzeme grubudur. [50]
Vitrimerler, termoset malzemelerin kovalent bağlarla oluşturulabilen ağ yapısı ile termoplastik polimerlerin ısı veya basınç altında geri dönüştürülebilen/yeniden şekillendirilebilen zincir yapıdaki özelliklerini bir arada sunabilen özel bir polimer sınıfıdır. [50].

Bu sistemlerde kovalent olarak adaptasyonlu ağlar yani yeniden işlenebilir dinamik kovalent ağlar, vitrimerlerin ısıtılması veya kimyasal reaksiyonlarla bağ değişimi gibi ısı, ışık veya basınç gibi dış etkenler ile gerçekleştirilmektedir. [51]

Yaygın olarak bilinen dinamik kovalent bağlar, hidrazin, Diels-Alder reaksiyonu, tiyol-Michael katılması, disülfit, transesterifikasyon, Schiff-base ve imin bağları örnek olarak verilebilir. [52] Bu sayede vitrimerler, potansiyel olarak kendi kendini iyileştirebilen, geri dönüştürülebilir malzemerler, üç boyutlu baskı uygulamaları ve endüstriyel uygulamalar için fırsatlar sunabilmektedir. [50]

1.4.1. Kendi Kendini İyileştirebilen Sistemlerde Dinamik Bağlar

Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kardanol ve bihidrazin-s-triazin esaslı polimer Schif-base bağlarının kurulması ile kendiliğinden iyileşebilen ve süper hidrofobik epoksi kaplamalar hazırlamışlardır [53]. Nergishan 2021'de yaptığı bir çalışmada pektin bazlı ve selüloz katkılı kendi kendini iyileştirebilen hidrojellerden yara örtüsü tasarlamıştır. [54] Gao ve arkadaşları, lignin-vanilin esaslı dinamik ağ yapısı elde ederek kendi kendini iyileştiren, iletken yapıştırıcılar üretmiştir. İyileşme mekanizması aldehit gruplarının varlığı ile diamin arasında dinamik bağlar tersinir ağ yapısı üzerinden gerçekleşmiştir. [47]

Son yıllarda doğal bitkisel yağlardan dinamik kovalent bağlar ile kendini iyileştirebilen ve geri dönüştürülebilen malzemelerin hazırlanması giderek önem kazanmaktadır. [55] Bu alanda ilk çalışmayı Leibler ve ekip arkadaşları gerçekleştirmiştir.

Dikarboksilik ve trikarboksilik türevlerinden tamamen kendiliğinden iyileşebilen ve geri dönüştürülebilir malzemeler geliştirilmiştir. [56]

Zhang ve arkadaşları, hint yağından hazırladıkları su bazlı poliüretan sistemlerinin mükemmel çok yönlü şekil hafızası etkisi ve kendini iyileştirme verimliliği gösterdiğini belirtmişlerdir. [55] Li ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise oleik asit ve histidinden elde edilen bir dizi elastomer sentezleyerek, yeterli miktarda geçiş metali tuzlarının (Zn^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+3}) eklenmesiyle oda sıcaklığında hızlıca kendi kendine iyileştirme yeteneğine sahip elastomerler elde edilmişlerdir. [57] Xu ve arkadaşları ise hint yağından dinamik olarak çapraz bağlı poliüretan sistemler geliştirmişlerdir. [58]

Guo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada amin-yne ile aminoasetat-amin gruplarının dinamik bağlar çerçevesinde bir polimer ağ yapı oluşturduğu vitrimer malzemeler hazırlanmıştır. Mükemmel mekanik özelliklere sahip olan bu vitrimerlerin özellikle yalıtım macunu ve yapıştırıcı endüstrilerinde potansiyel olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. [57]

Wang ve arkadaşları, aldehit ile modifiye edilmiş terafenilen türevlerininin polidimetilsiloksan (PDMS) ağlarına eklenmesiyle gerçekleşen dinamik kovalent çapraz bağlanma ile iki farklı işlevselliğe sahip elastomerler hazırlamıştır.

Elastomerlerin mükemmel floresans etki, termal kararlılık ve gelişmiş mekanik özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda dinamik kovalent bağların tersinir olmasından dolayı da hasar gören elastomerlerin oda sıcaklığında hızlıca iyileşme gösterebildiği ve uygun koşullar artında geri dönüştürülebildiği belirtilmiştir. [41]

1.5. Klik Kimyası

Klik kimyası ilk olarak Sharpless ve arkadaşları tarafından 2001'de ortaya konmuştur. Bu kimyasının önemli özellikleri arasında yüksek seçicilik, verimlilik, uygun ortam koşullarında gerçekleşebilme ve yüksek fonksiyonaliteye tolerans yer almaktadır. Klik reaksiyonun en çok kullanılan türleri azid ve alkinlerin bakır katalizörlü 1,3 dipolar siklokatılması, tiyol-en reaksiyonu, Diels-Alder katılması, epoksi halka açılması reaksiyonu, aza-Michael katılması ve amino-yne katılmalarıdır. Son zamanlarda azid ve alkin grupları arasında gerçekleşen siklokatılması reaksiyonunun biyolojik koşullar için uygulanabilmeye hazır olması, sulu ortamda yan reaksiyonlar oluşturmadığından ve yüksek verimde gerçekleşebildiğinden kullanımı önem kazanmıştır. Buna ek olarak klik reaksiyonlar özellikle polimerlerin modifikasyonunda ve kopolimerizasyonda çeşitli fonksiyonaliteye ulaşmak için kullanışlı bir yoldur. [59]

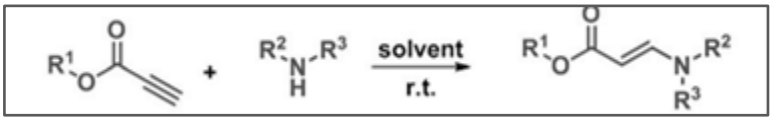
1.5.1. Aza-Michael Katılması

Aza-Michael katılması, birincil veya ikincil amin (Michael donör) ile elektronca yetersiz alken (Michael acceptor) gruplarını içeren reaksiyona dayanmaktadır. Organik kimya dalında klik reaksiyonlar arasında en temel reaksiyonlardan biri Aza-Michael reaksiyonudur. Özellikte biyoaktif moleküller veya yapı monomerlerinin sentezinde yaygın kullanılmaktadır. Michael katılması ise ilk olarak 1874 yılında kullanılmıştır. Özellikle amin gibi bir nükleofil içeren ve elektron bakımından yetersiz çift bağ molekülünü içeren akrilatlar, akrilamidler, akrilonitriller, vinil ketonlar, vinil sülfonlar ve vinil fosfonatlar bu reaksiyona gerçekleştirebilirler. Micheal katılması üçüncü derece reaksiyon kinetiğine sahip bir reaksiyondur. İkinci derece bir nükleofilik amin ile birinci dereceden alken arasında gerçekleşir. [60]

Michael katılma reaksiyonlarının ılıman reaksiyon koşullarında gerçekleşebilmesi, yüksek dönüşüm, yan ürün oluşmaması veya toksik metal katalizörlerinin kullanılmaması, yüksek verimlik gibi çok sayıda avantajı bulunmaktadır. [61]

1.5.2. Amin-yne Reaksiyonu

Amin-yne reaksiyonu amin grupları ile alkin üçlü bağ fonksiyonel gruplarının çapraz bağlanması ile gerçekleşmektedir. (Şekil 1.9) Amin-yne klik reaksiyonu yüzey immobilizasyonu, ilaç salınım taşıma tasarımı, hidrojel malzemeler ve eşsiz makromoleküllerin sentezi gibi uygulama alanlarındaki polimer yapılarının sentezinde tercih edilmektedir. [35]



Şekil 1.9: Kendiliğinden gerçekleşen amin-yne klik reaksiyonu [35]

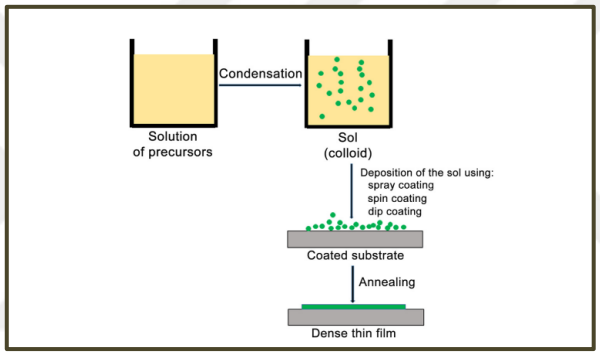
Klik reaksiyonlar kapsamında bahsedilen genel avantajlarının yanı sıra amin-yne katılması üç ana etkiye sahiptir. Birincisi, reaksiyon prosesi oldukça basit olup, oda sıcaklığında herhangi bir katalizöre/uyarıcıya ihtiyaç duyulmadan kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. İkincil olarak, amin ham maddeleri pazarda kolaylıkla bulunabilir durumdadır.

Propiyolatlar ticari anlamda temin edilebilen propiyolik asit ve aromatik/alifatik diollerden uygun reaksiyon koşulları altında tek aşamalı esterleştirme prosesi yoluyla kolayca sentezlenebilmektedir. Bu da geniş bir uygulama alanında kullanımını geliştirmektedir. Son faktör ise sentezlenen aminoakrilat bazı spesifik uyaranlarla bölünebilir ki bu da uyaranlara duyarlı malzemelerin tasarımında tercih edilen bir klik reaksiyon olmasını sağlamaktadır. [35].

1.6. Film Kaplama Yöntemleri

1.6.1. Sol-jel Metodu

Sol-jel prosesi Şekil 1.10'da görüldüğü gibi sıvı (sol) fazın katı (gel) faza geçişinden oluşmaktadır. Sırasıyla hidroliz, polikondenzasyon, jelleşme, kürlenme, kuruma, yoğunlaşma ve kristalizasyon gibi aşamalardan meydana gelmektedir. Diğer geleneksel teknikleri ile kıyaslandığında, sol-jel yöntemi kimyasal birleşimin kontrollü gerçekleşebilmesi ve mikro-yapıda ince film oluşmasını sağlayabilen düşük maliyetli ve basit bir uygulamadır. Kürlenme için gereken ısıl işlemde dip coating yöntemine göre daha az sıcaklığa ihtiyaç duyar. Öncü çözelti içindeki moleküler seviyede iyi karışım sağlandığından, yüksek derecede homojen filmler elde edilebilmektedir. [62, 63].

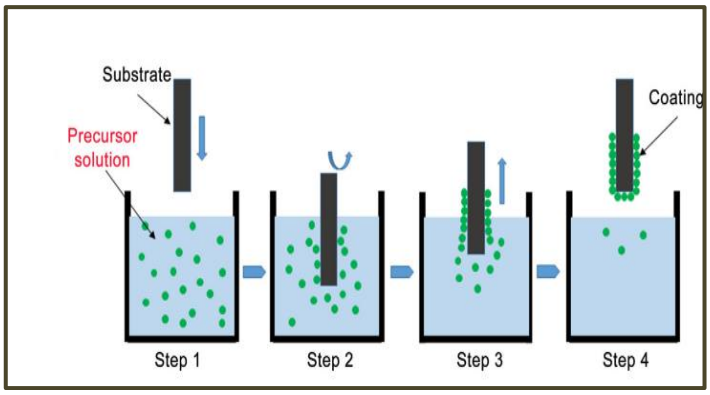


Şekil 1.10: Sol-gel metodu kullanılarak serbest ince film oluşumu [63]

1.6.2. Dip Coating metodu

Dip coating metodu oldukça yaygın kullanılan, homojen ve ince film tabakaları oluşturabilmek için substratın hazırlanan çözeltiye daldırılması ve belirli süre sonra geri çıkarılması ile yüzeyde biriktirilen filmin kürlenerek kaplama haline gelmesini sağlayan pratik yöntemlerden biridir. Oda sıcaklığında kürlenmeye bırakıldığında uçucu solventlerin uzaklaşmasıyla film oluşumu gerçekleşir. Basit, düşük maliyetli, güvenilir ve tekrarlanabilir bir yöntemdir. [64]

Kaplamanın kalınlığı, çözeltinin viskozitesi, çözücünün buharlaşma hızı, substratın çıkarılma açısı gibi parametrelere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Buharlaşma ise çözelti içerisindeki çözücünün doğasına bağlı olarak kaynama noktası ile ilişkilendirilmektedir. [65]



Şekil 1.11: Dip Coating metodunun şematik gösterimi [63]

1.6.3. Sprey Kaplama Metodu

Bu metotta, yüzeye kaplanmak istenen nanoparçacıkların dağıtılarak püskürtme yöntemi ile biriktirme işlemleri sayesinde hem mikro hem de nano ölçekli pürüzlülük sergileyen hiyerarşik morfolojik yapılar oluşmasını sağlanmaktadır. Konsantrasyon, fonksiyonelite, uygulama süresi ve kullanılan solvent türü sprey kaplamada sonucu etkileyen önemli parametrelerdendir.[35] Aynı zamanda film tabakası oluşumuna hava basıncı, nozül ile uygulama mesafesi, nozül çapı gibi sprey kaplama faktörlere de etkilemektedir. [34]

Hu ve arkadaşları, süperhidrofobik bir kaplama elde etmek amacıyla 0° temas açısına sahip hidrofilik özellikte olan titanyum dioksit nanopartiküllerini hidrotermal reaksiyon ve trietoksioktilsilan ile modifikasyonu sonrası sprey kaplama metoduyla cam yüzeye uygulamıştır. Yüzey enerjisini düşürmek amacıyla titanyum dioksit nanopartiküllerinin modifiyesi sonucu temas açısı yaklaşık 151° olarak ölçülmüştür. Bunun yanında nanokompozit kaplamanın yapışma performansını geliştirmek ve nanopartiküllerin birbirine bağlanması amacıyla kullanılan polisiloksan reçine ile birlikte yüzeye uygulanması sonucu kaplamanın aşınma dayanımını önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. [28]

Karmouch ve Ross ise düşük maliyetli ve dış ortamda kullanıma uygun süperhidrofobik kaplamalar hazırlanmışlardır. Silika nanopartikülleri ve epoksi kullanarak rüzgar türbini panellerini sprey kaplama yöntemi ile kaplanmışlardır. Çalışmada kullanılan nanosilika partiküllerinin derişiminin kaplama performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Nanosilika konsantrasyonunun %2.5'e kadar artması temas açısı değerini artırmış, >%2.5 ve daha yüksek konsantrasyonlarda nanosilikanın temas açısının gerilemesine ve sabit kalmasına neden olduğu saptanmıştır.

%5 konsantrasyonda ise hızlıca temas açısının küçüldüğü görülmüştür. <%2.5 değerinin altındaki nanosilika konsantrasyonlarda ise mikro seviyede boşluklar tamamen nano partikül ile dolmadığından mikro boyutta yüzey pürüzlülüğü temas açısın istenilen düzeyde arttırmamıştır. [66]

Raza ve arkadaşları ise süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde florlu benzoksazin monomerleri ile silika nanoparçacıkları içeren çözeltinin sprey uygulama metoduyla cam yüzey üzerine kaplayarak termal polimerizasyon ile çapraz bazlı polibenzoksazin matrikslerin hazırlamışlardır. Kürlenme prosesi adımlarında 220°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda çalışma gerektirmesine rağmen, elde edilen film örnekleri dayanıklılık göstermiştir. Sprey uygulama metodu, geliştirilmek istenen mekanik deformasyonlar (sürtünme, soyulma, germe vb.), solvent dayanıklılığı, termal dayanım ile birlikte hidrofobik yüzey elde edilmesinde kullanılabilecek bir yöntem olarak literatürde yerini almıştır. [32]

İstenilen performansta fonksiyonel süper hidrofobik kaplamaların sprey kaplama metoduyla üretilmesi, farklı kimyasal yapılardaki büyük ve düz olmayan yüzeylere uygulanabilme, düşük üretim ve proses maliyeti, sprey kaplama yönteminin mevcutta kaplama endüstrisinde kullanılıyor olması, basit ve pratik proses koşulları, özel ve yüksek maliyetli ekipman gerektirmemesi ve kısa süre içerisinde elde edilebilirliği, transparan kaplamaların üretimine olanak vermesi ve son kullanıcı açısından kullanıcı dostu olması vb. avantajları ile çok sayıda araştırmanın konusu haline gelmiştir. [33,34]

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

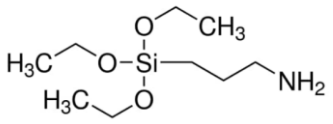
a) Epoksi Soya Yağı

Tedarikçi : KİMTEKS POLİÜRETAN SAN. VE TİC. A.Ş.
Epoksi % İçeriği : %17.44

b) Hint Yağı

Tedarikçi : ATAMAN KİMYA | CAS: 8001-79-4
Moleküler Formülü : $C_{57}H_{104}O_9$
Molar Kütlesi : 933.45 g/mol
Kaynama Noktası : 313 °C

c) 3-Aminopropiltrietoksisilan, (APTES) ≥98%



Tedarikçi : SIGMA ALDRICH | CAS: 919-30-2
Linear Formül : $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
Moleküler Ağırlık : 221.37 g/mol
Yoğunluk : 0.946 g/cm3
Erime Noktası : < -70 °C
Kaynama Noktası : 217 °C
Parlama Noktası : 93 °C - Kapalı kap - DIN 51758
Bozunma sıcaklığı : > 217 °C

d) Propiyolik Asit, >98%

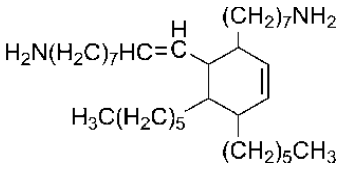
Tedarikçi : ALFA AESAR | CAS: 471-25-0
Linear Formül : HC=CCO2H
Molar Kütlesi : 70.04 g/mol
Erime Noktası : 16°C
Kaynama Noktası : 102°C /200mm
Parlama Noktası : 58°C (136°F)
Yoğunluk : 1.13 g/gmol
Refraktif İndeks : 1.4330
Çözücü Türü : Su, eter, etanol ve kloroform

e) Titanyum (IV) Dioksit



Tedarikçi : BDH (Poole, England) | 30446
Moleküler Ağırlık : 79.87 g/mol

f) PRIAMINE™ 1074 (Dimerdiamin)



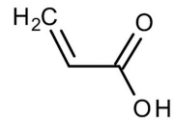
Tedarikçi : CRODA - PRIAMINE™ 1074-LQ-(GD) |CAS No: 68955-56-6
Fonksiyonalite : 2
Amin İçeriği : 202 – 212 mgKOH/g
ISCC PLUS certified sustainable bio-content : %100
Molar Kütlesi : 534 g/mol
Yoğunluk : 0.9 g/cm3
Erime Noktası : < -30 °C
Kaynama Noktası : > 350 °C
Parlama Noktası : > 200 °C
Viskozite, dinamik : 316 mPa.s (20 °C)

g) Hidrofobik Toz Silica Nano partikülleri (NP)

Tedarikçi : EVONIK | Aerosil R 972 | CAS NO: 68611-44-9
Linear Formül : SiO_2
Ortalama Partikül Boyutu : 16 nm
Spesifik Yüzey Alanı : 110 +-20 m2/g
Moleküler Ağırlık : g/mol
Yoğunluk : 0.946 g/cm3
Erime Noktası : < -70 °C
Kaynama/ Parlama Noktası : 217 °C/ 93 °C - Kapalı kap - DIN 51758
Bozunma sıcaklığı : > 217 °C

h) Akrilik Asit

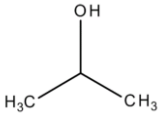
Yapısal Formülü:



Tedarikçi : MERCK | CAS: 79-10-7
Linear Formül : $C_3H_4O_2$
Moleküler Ağırlık : 72.06 g/mol
Yoğunluk : 1.05 g/cm^3
Erime Noktası : 13 °C
Kaynama Noktası : 141 °C
Parlama Noktası : 48.5 °C - kapalı kap - DIN 51755 Part 1

i) İzopropil Alkol (IPA) , 2- Propanol

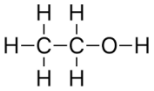
Yapısal Formül: C_3H_8O



Tedarikçi : MERCK | CAS: 67 -63 -0
Linear Formül : $CH_3CH(OH)CH_3$
Moleküler Ağırlık : 60.1 g/mol
Yoğunluk : 0.78 g/cm3
Erime Noktası : - 89.5 °C
Kaynama Noktası : 82.4 °C
Parlama Noktası : 12 °C – Kapalı Kap
Buhar Basıncı : 43 hPa

j) Etanol

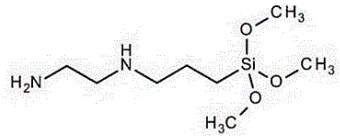
Yapısal Formül:



Tedarikçi : SCHARLAU| CAS: 64-17-5
Linear Formül : C_2H_5OH
Moleküler Ağırlık : 46.07 g/mol
Yoğunluk : 0.79 g/cm3
Erime Noktası : - 114.5 °C
Kaynama Noktası : 78.3 °C
Parlama Noktası : 12 °C – Kapalı Kap
Buhar Basıncı : 59 hPa

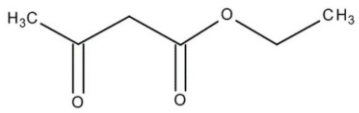
k) N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (NAPTMS)

Yapısal Formül:



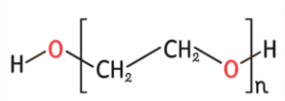
Tedarikçi : SIGMA ALDRICH| CAS: 1760-24-3
Linear Formül : $C_8H_{22}N_2O_3Si$
Moleküler Ağırlık : 222.36 g/mol
Yoğunluk : 1,02 g/mL
Kaynama Noktası : 261 - 263°C
Parlama Noktası : 136 °C - DIN 51758

l) Etilasetoasetat



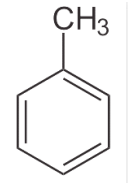
Tedarikçi : MERCK | CAS: 41-97-9
Moleküler Ağırlık : 130.14 g/mol
Linear Formül : $C_6H_{10}O_3$
Kaynama Noktası : 180.6 °C at 1,013 hPa

m) Polietilen glikol (PEG1500)



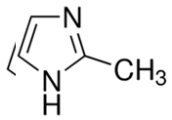
Tedarikçi : DOW CHEMICALS
Moleküler Ağırlık : 1500 g/mol
Linear Formül : $C_{2n}H_{4n}+2O_{n+1}$
Yoğunluk : 1.125 g/mL

n) Toluen



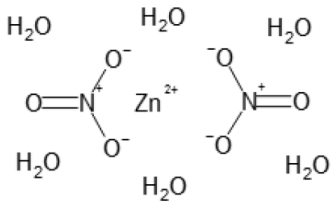
Tedarikçi : SIGMA ALDRICH | Cas No: 108-88-3
Moleküler Ağırlık : 92.14 g/mL
Linear Formül : $C_6H_5CH_3$

o) 2- Metil İmidazol



Tedarikçi : SIGMA ALDRICH | Cas No: 693-98-1
Moleküler Ağırlık : 82.10 g/mL
Linear Formül : $C_4H_6N_2$

p) Çinko Nitrat Hekzahidrat



Tedarikçi : SIGMA ALDRICH | Cas No: 10196-18-6
Moleküler Ağırlık : 297.49 g/mL
Linear Formül : $Zn(NO_3)_2.6H_20$

2.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

2.2.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi:

SHIMADZU - IRSpirit™ marka cihaz kullanılarak ATR metoduyla yapı karakterizasyonu incelenmiştir.

2.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{1}H-NMR):

ESO ve sentezlenen AESO yapısal analizinin detaylı incelenebilmesi için Boğaziçi Üniversitesi'nde bulunan Varian Mercury-VX 400 MHz BB marka $^+$H-NMR cihazı kullanılmıştır.

2.2.3. Temas Açısı Testi (Water Contact Angle) :

Polikarbonat ve cam tabakalar üzerine hazırlanan kaplamaların hidrofobik özelliğini incelemek amacıyla, KRUSS DSA 10 ve KRUSS ADVANCE 1.6.2.0 cihazları kullanılarak filmlerin su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür. Metot olarak 2.0µL hacmindeki su damlası 2.6 µL/s hızı ile yüzeye damlatılıp 30 s süresince görüntü alınarak ortalama temas açısı görüntüleri alınarak grafikleri elde edilmiştir.

2.2.4. Çekme Kopma Testi

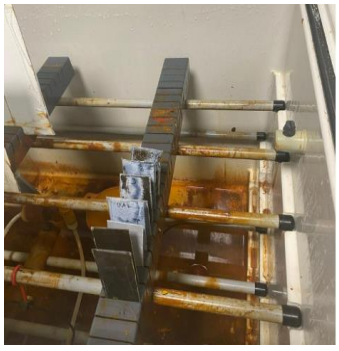
Zwick Roell BDO-FB0.5TH marka cihaz ile elde edilen filmlerin mekanik performansını ölçmek amaçlanmıştır. Test %100 deformasyon ile ön yükü 5 N ve test hızı 10 mm/dk olarak uygulanmıştır.

2.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC):

Hazırlanan serbest filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerlerini belirlemek için PerkinElmer marka Diamond modeli DSC cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan serbest filmlerin her birinden 5-10 mg aralığında numuneler tartılıp alüminyum panlara yerleştirilmiştir. Deney sırasında ortalama 20 mg/dk hız ile azot gazı ortama verilmiştir. DSC grafikleri üzerinden filmlerin Tg ve delta H değerleri belirlenmiştir.

2.2.6. Tuzlu Su Korozyon (Salt Spray Testi):

Liebisch S 400 A TR TOUCH marka cihaz kullanılarak DIN EN ISO 9227 NSS standardına göre 7 gün 24 saat boyunca her açıdan eşit püskürtme metoduyla metal levhalar aşağıda görüntüde gösterildiği gibi 35°C tuzlu su çözeltisine bırakılarak korozyon testi uygulanmıştır.





2.2.7. Kalem Sertlik Testi:

Sertlik tayini için, farklı sertlikte kalemler ile kaplanan yüzeyin çizilmesiyle oluşan gerilmeye bağlı yüzey sertliğinin seviyesi gözlemlenmiştir. İz bırakmayan sertlikteki kalemin sertliği, kaplamanın sertlik seviyesinin ölçüsü olarak alınmıştır. Kalemler 1H-7H aralığında farklı sertlik seviyesine sahiptirler.

2.2.8. Yapışma (Cross-cut) Testi:

Yapışma performansını ölçmek için kürlenen kaplama üzerinde ASTM-D3359-2017 standardına göre dikey ve yatay olmak üzere çapraz kesme bıçağı kullanılarak kaplama üzerinde çizildikten sonra standart bir bant ile yüzeyin yapışma seviyesi ölçülmüştür.

2.2.9. Pendulum Sarkaç Testi:

BYK Gardner markası ile kaplanan yüzeylere Konig/sec ölçü biriminde sertlik testi yapılmıştır.

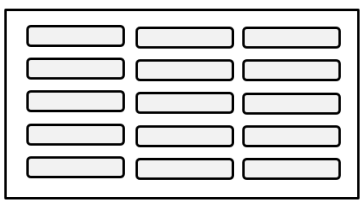
2.2.10. Ekipmanlar:

Ultrasonik Sonikatör: HD 3100 marka Bandelin Sonopuls Ultrasonik homojenizatör cihaz kullanılarak hazırlanan karışımlar ses dalgaları yöntemiyle parçalanarak homojenize edilmiştir.

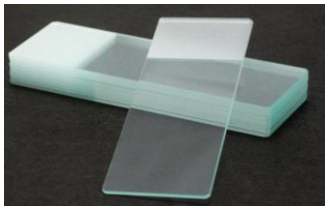
Sprey Tabancası: Azot gazı basıncı (50 psi) sayesinde, alt haznedeki formülasyonun püskürtme yöntemi ile sürüklenerek yüzeye uygulanması için 0.5 mm çapında nozülü bulunan LOTUS marka 138 AirBrush Sprey Boya Hava Tabancası kullanılmıştır.



PTFE Kalıp: 100 mm x 110 mm ebatlarındaki teflon kalıp, üzerinde yer alan her biri 50 mm x 10 mm x 5 mm ebatlarında toplam on beş bölmeden oluşmaktadır.
Hazırlanan formülasyonların teflon kalıp üzerindeki bölmelere dökülerek serbest film elde edilmesi amacıyla tasarlanmıştır.



Mikro Cam Tabakası (Glass Plate): Boyutları 26 x 76 x 1 mm olan cam tabakalar, hazırlanan formülasyonun cam baget yardımıyla veya sprey tabancası yöntemiyle ince film tabaka kaplanması amacıyla tercih edilen substrat mikro cam malzemelerdir.



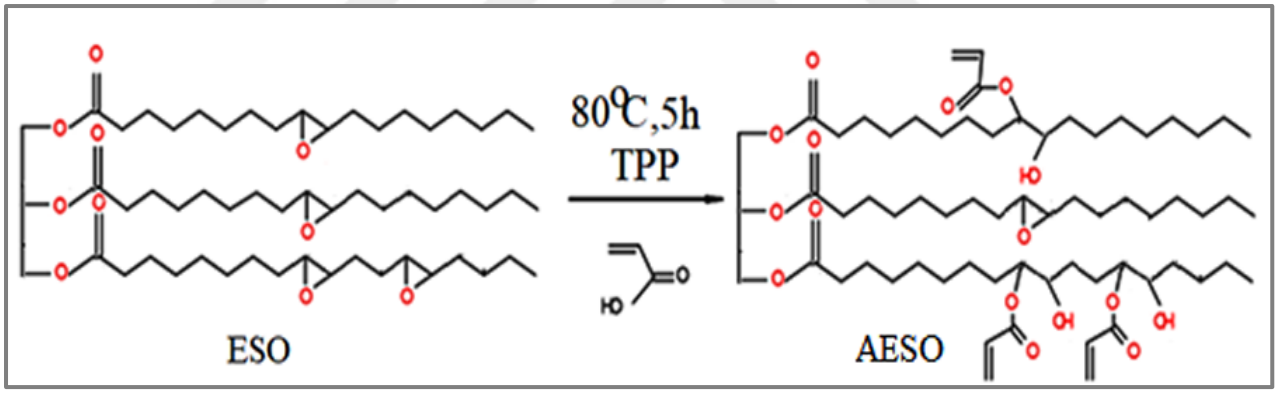
3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Bitkisel Yağ Esaslı Süperhidrofobik Malzemelerin Hazırlanması

3.1.1. Akrillenmiş Epoksi Soya Yağının (AESO) Sentezi:

Azot girişi, damlatma hunisi ve geri soğutucu ile donatılmış 100 mL 3 boyunlu bir balon içerisinde azot gazı altında 20 g ESO, 0.2 g trifenilfosfin (TPP) ve 0.02 g hidrokinon oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda 4.312 g akrilik asit damlatma hunisi ile kontrollü bir şekilde 1 saat içerisinde karışıma eklenmiştir. Tüm ekleme işlemi bittikten sonra son karışım saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

Elde edilen son ürünün yapısal analizleri FTIR ve H-NMR spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

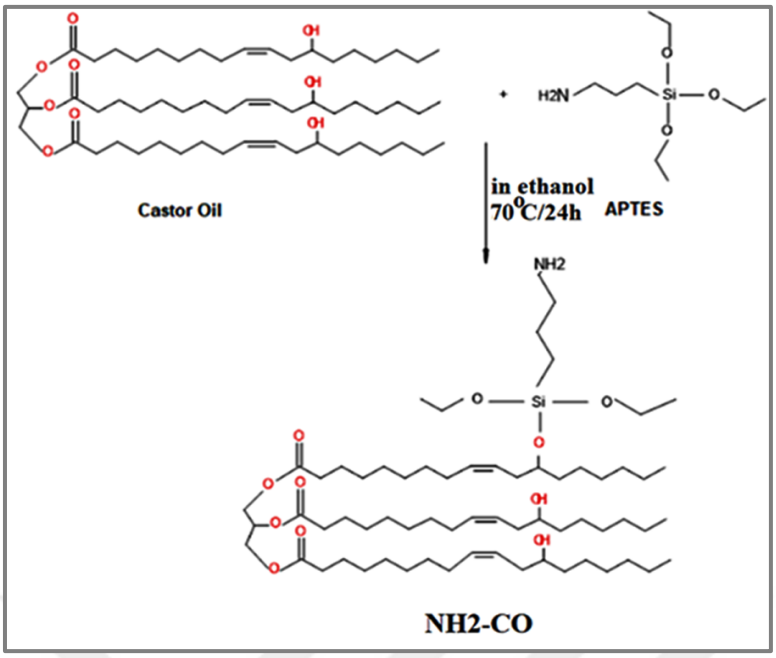


Şekil 3.1: AESO Sentezi reaksiyon şeması

3.1.2. Amin Modifiyeli Silan İçerikli Hint Yağı Sentezi (NH2-CO) :

Azot girişi ve geri soğutucu ile donatılmış 100 mL iki boyunlu bir balon içerisinde azot gazı altında 10 g hint yağı, 10 ml etanol ve silan ajanı olarak 3 ml APTES oda sıcaklığında karıştırılmıştır. %1 p-TSA katalizör olarak ilave edilerek ve 70°C de 8 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Elde edilen son ürünün yapısal analizi ATR- FTIR spektroskopi tekniği ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Hint yağından amin modifiyeli silan ajanı sentezi reaksiyon şeması

3.1.3. Kaplamaların Hazırlanması ve Formül Optimizasyon Çalışmaları

AESO, dimerdiamin (DDA) ve 3 farklı silan ajan (NAPTS, APTES ve NH2-CO) kullanılarak üç farklı teknik ile kaplamalar hazırlanmıştır. Kaplamalar cam ve metal yüzeylere uygulanmıştır. Aynı zamanda birinci teknikteki her bir örnek teflon kalıplar içerisinde serbest film olarak da hazırlanmıştır. Formülasyon içerikleri Tablo 2' de verilmiştir.

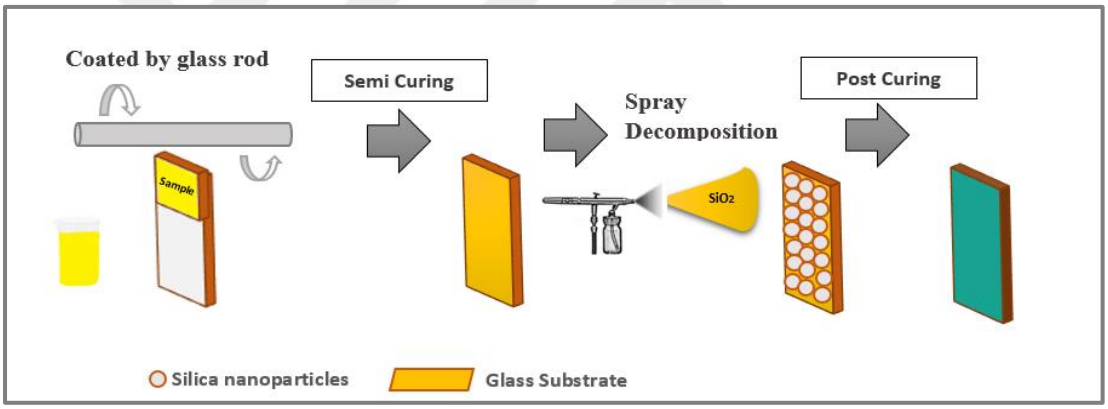
- Birinci teknik FM tekniği olarak kısaltılmıştır. Hazırlanma prosedürü Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Bu teknikte AESO, DDA ve silan ajanlar küçük bir beherde sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Homojen karışım cam yüzey üzerine cam baget yardımıyla kaplanmıştır.

  Islak kaplamalar bir etüv içerisinde sırasıyla oda sıcaklığında başlayarak kür sıcaklığına kadar kontrollü bir şekilde ısıtılarak bekletilmiştir. Her sıcaklık geçişinde 10 °C artırılarak 15'er dakika bekletilmiştir. Kürlenme sıcaklığına ulaşıldığında 30 dakika boyunca bekletildi. Bu sürenin sonunda kaplamalar tamamen kürlendiler.

  Daha sonra kürlenen bu kaplama yüzeylerinde silika-nanoparçacıkları sprey yöntemi ile kaplanmıştır.

Bu amaçla isopropil alkol içerisinde hazırlanmış %5 (a/a) nano-silika çözeltisi 15 cm mesafeden yüzeye uygulanmıştır. Bir etüv içerisinde sırasıyla 100 °C de 1 saat ve 120 °C de 30 dakika post-kürlenme işlemi yapılmıştır.

Serbest filmler için aynı içerikler kullanıldı ıslak formülasyon teflon kalıp içerisinde döküldü ve kalıp bir etüv içerisinde oda sıcaklığında başlayarak kür sıcaklığına kadar kontrollü bir şekilde ısıtılarak bekletilmiştir. Her sıcaklık geçişinde 10 °C artırılarak 15'er dakika bekletilmiştir. Kürlenme sıcaklığına ulaşıldığında 30 dakika boyunca bekletildi. Bu sürenin sonunda %5 (a/a) nano-silika çözeltisi hazırlandı ve 15 cm mesafeden film yüzeylerine uygulandı. Bir etüv içerisinde sırasıyla 100 °C de 1 saat ve 120 °C de 30 dakika post-kür işlemi yapılmıştır. Mekanik ve termal performanslarını gözlemlemek amacıyla filmlerin Zwick ve DSC cihazlarında mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.



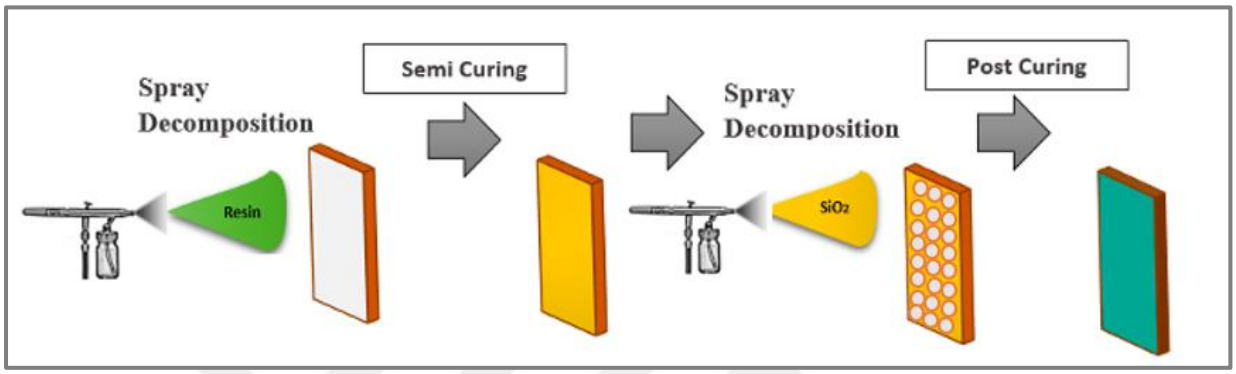
Şekil 3.3: İki Basamaklı Teknik ile Süperhidrofobik Kaplama Hazırlanma Aşamalarının Şematik Gösterimi (FM Tekniği) – Birinci Teknik

- İkinci teknik SM tekniği olarak kısaltılmıştır. Hazırlanma prosedürü Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu teknikte AESO, DDA ve silan ajanlar küçük bir beherde sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Homojen karışım cam yüzey üzerine sprey tabancası ile uygulanarak kaplanmıştır.

  Islak kaplamalar bir etüv içerisinde sırasıyla oda sıcaklığından başlayarak kür sıcaklığına kadar kontrollü bir şekilde ısıtılarak bekletilmiştir. Her sıcaklık geçişinde 10 °C artırılarak 15'er dakika bekletilmiştir. Kürlenme sıcaklığına ulaşıldığında 30 dakika boyunca bekletildi. Bu sürenin sonunda kaplamalar tamamen kürlendiler.

Daha sonra kürlenen bu kaplama yüzeylerine silika-nanoparçacıkları sprey yöntemi ile kaplandı.

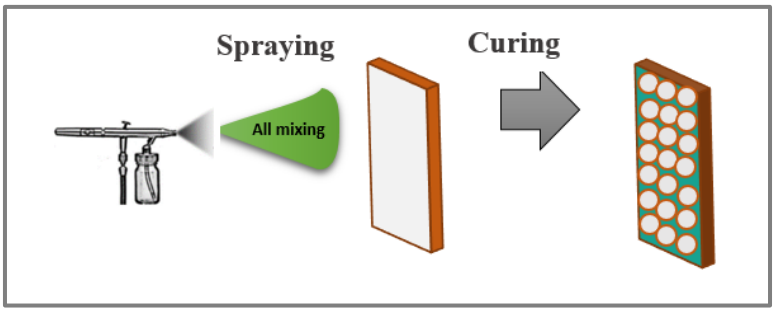
Bu amaçla isopropil alkol içerisinde hazırlanmış %5 (a/a) nano-silika çözeltisi hazırlanarak 15 cm mesafeden yüzeye sprey ile uygulandı. Bir etüv içerisinde sırasıyla 100 °C de 1 saat ve 120 °C de 30 dakika post-kür işlemi yapıldı. Bu teknik ile serbest filmler hazırlanmamıştır.



Şekil 3.4: İki Basamaklı Teknik İle Süperhidrofobik Kaplama Hazırlanma Aşamalarının Şematik Gösterimi (SM Tekniği) – İkinci Teknik

- Üçüncü tekniğin hazırlanma prosedürü Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Öncelikle izopropil alkol içerisinde nanosilika %5 (a/a) çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözelti içerisine AESO, DDA ve silan ajan eklenerek sonikatör yardımıyla karıştırılmıştır. Homojen karışım cam yüzey üzerine sprey tabancası ile uygulanarak kaplanmıştır. Islak kaplamalar bir etüv içerisinde sırasıyla oda sıcaklığından başlayarak kür sıcaklığına kadar kontrollü bir şekilde ısıtılarak bekletilmiştir. Her sıcaklık geçişinde 10 °C artırılarak 15'er dakika bekletilmiştir. Kürlenme sıcaklığına ulaşıldığında 30 dakika boyunca bekletildi. Bu sürenin sonunda kaplamalar tamamen kürlendiler. Daha sonra kürlenen bu kaplama yüzeylerine silika-nanoparçacıkları sprey yöntemi ile kaplandı. Bu amaçla isopropil alkol içerisinde hazırlanmış %5 (a/a) nano-silika çözeltisi hazırlanarak 15 cm mesafeden yüzeye uygulandı. Bir etüv içerisinde sırasıyla 100 °C de 1 saat ve 120 °C de 30 dakika post-kür işlemi yapıldı. Bu teknik ile serbest filmler hazırlanmamıştır.

  Bu teknik ile hazırlanan kaplamaların temas açısı değerleri istenilen hidrofobik aralıkta olmadığı için ilerleyen aşamalarda daha fazla karakterizasyon işlemi yapılmamıştır.

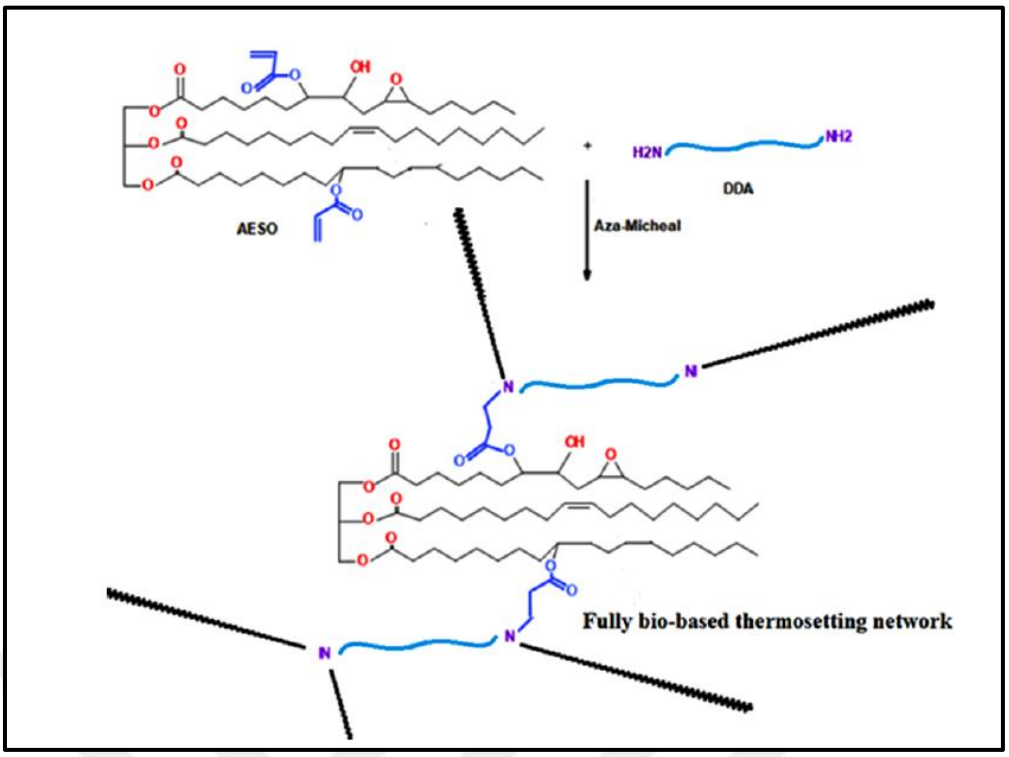


Şekil 3.5: Tüm Bileşenlerin Karıştırılarak Spreylenmesi ile Kaplamaları Hazırlanma Prosedürünün Şematik Gösterimi – Üçüncü Teknik

Tablo 2'de ise tüm formülasyonların içeriği ve uygulama metotlarını kodlamalarıyla birlikte gösteren özet hali bulunmaktadır.

Tablo 2: Seçilen Serbest Film Kaplama Çalışmalarının Formülasyonu

Örnek Numerolojisi		AESO (mol)	DDA (mol)	NAPTMS (mol)	APTES (mol)	NH2-CO (mol)	Hidrofobik Toz Nano Silika NP (Kütlece %5 IPA içerisinde çözünmüş)
İki aşamalı film+sprey metodu **(FM)**	**FM**	2	1				%5
	FM-NAPTMS	2	1	2			%5
	FM-APTES	2	1		2		%5
	FM-NH2-CO	2	1			2	%5
İki aşamalı sprey metodu **(SM)**	**SM**	2	1				%5
	SM-NAPTMS	2	1	2			%5
	SM-APTES	2	1		2		%5
	SM-NH2-CO	2	1			2	%5



Şekil 3.6: AESO ile DDA arasında gerçekleşen Aza-Micheal Reaksiyonu Çapraz Bağlı Ağ Yapı Şematik Gösterimi

II. ÇALIŞMA

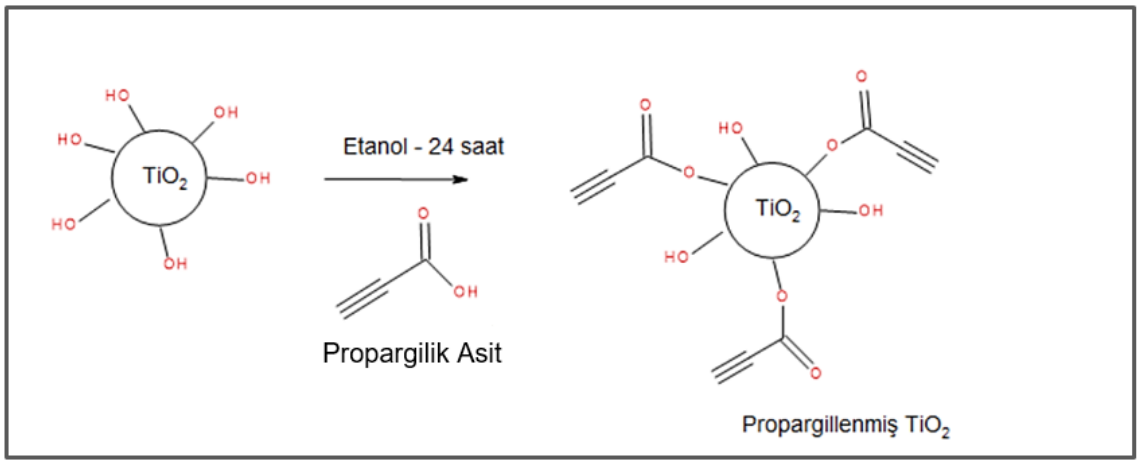
3.2. Biyo-esaslı Kendi-kendini Onaran Malzemelerin Hazırlanması

Bu kısımda biyo-içeriği yüksek kendi-kendini onaran malzemeler hazırlanmıştır. Kendi kendini onarma konsepti iki farklı mekanizma ile dinamik bağlar üzerinden sağlanmaktadır. Dinamik bağlardan birisi propargil ve amin grupları arasında (amin-yne) diğeri ise keton ve amin grupları (vinolog üretan) arasında gerçekleşmektedir.

3.2.1. Titanyum Dioksit (TiO_2) Yüzey Modifikasyonu

TiO_2 parçacıklarının yüzeyleri propargil grupları ile modifiye edilmiştir. Öncelikle 0.5 g TiO_2 parçacıkları 20 ml susuz etanol içerisinde 2 dakika süreyle iki kez sonikasyon ile homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Daha sonra TiO_2 parçacıkları geri soğutucu ve azot girişi ile donatılmış 2 boyunlu 100 mL balon içerisine alınarak 0.8 g propargilik asit eklenmiştir. Karışım azot gazı altında 60°C sıcaklıkta 24 saat boyunca reflüks edilmiştir. Bu sürenin sonunda santrifüj yardımıyla modifiye edilen TiO_2 parçacıkları ayrılmıştır.

Son olarak propargil grupları ile modifiye edilen TiO_2 parçacıkları 2 kez 20 mL temiz etanol ile yıkama işlemi yapılarak vakum etüvünde 1 gece boyunca bekletilmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 3.6'da gösterilmektedir.

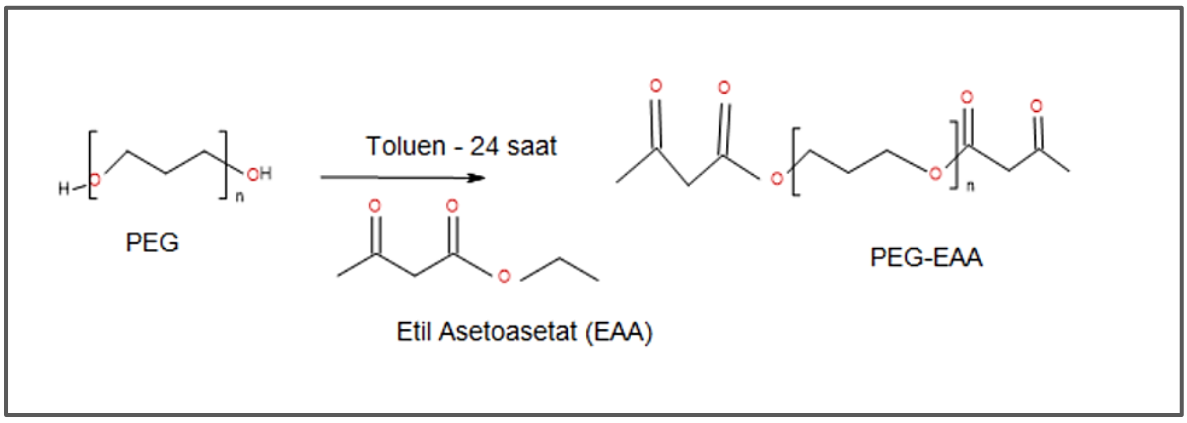


Şekil 3.7: TiO_2 parçacıklarının propargil grupları ile modifikasyon şeması

3.2.2. Etilasetoasetat (EAA) Sonlu PEG Sentezi:

5 g (1 mol) PEG1500, 3.9 g (9 mol) etilasetoasetat ve 50 ml toluen geri soğutucu ve azot girişi ile donatılmış 2 boyunlu 100 mL balon içerisine konulmuştur. Karışım azot gazı altında 130°C'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğultularak soğuk eter içerisinde çöktürülmüştür. Son olarak filtre edilen çökelti 2 kez temiz eter ile yıkanarak vakum etüvünde 1 gece boyunca bekletilmiştir. Reaksiyon sonunda beyaz mumsu bir ürün elde edilmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8: PEG-EAA Sentezi Reaksiyon Şeması

3.2.3. Amin Fonksiyonel Zeolit Metal-Organik Kafes (ZIF-NH2) Sentezi

$ZIF\text{-}NH_2$ literatürdeki çalışma takip edilerek gerçekleştirilmiştir [67]. Öncelikle ZIF sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve 2-metil-imidazolün metanol içerisindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Beyaz renkli tanecikler santrifüj ile ayrılarak 2 kez temiz metanol ile yıkanmıştır ve 1 gece boyunca vakum etüvünde bekletilmiştir.

ZIF taneciklerinin amin modifikasyonu için 1 g ZIF 25 mL amonyak ve 10 mL su içerisinde sonikasyon ile dağıtılmıştır. Daha sonra karışım 60 °C de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda beyaz renkli tozlar santrifüj ile ayrılarak temiz metanol ile 2 kez yıkanmıştır. Elde edilen amin modifiye ZIF tanecikleri 1 gece boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.2.4. Biyo-Esaslı Kendi-Kendini Onaran Filmlerinin Hazırlanması

Dual mekanizma ile kendi-kendini onaran filmlerde propargil ile amin grupları arasında amin-yne bağları ve keton ile amin grupları arasında vinolog üretan bağları üzerinden filmler sertleştirilmiştir. Amin-yne ve vinolog üretan bağları aynı zamanda dinamik bağlardır. Onarma mekanizması bu dinamik bağlar üzerinden sağlanmıştır.

Amin bileşeni olarak dimerdiamin (DDA) (Priamin 1174), ZIF-NH2 ve tetraetilentetramin (TETA) kullanılmıştır.

Propargil bileşeni olarak propiyolik asit modifiyeli titanyum dioksit parçacıkları ve keton bileşeni olarak da PEG-etilasetoasetat (PEG-EAA) kullanılmıştır.

Filmlerin optimizasyon çalışmaları için farklı oranlar kullanılmıştır. Aşağıdaki Tablo 3'de formülasyon içerikleri, film kodlamaları ve stokiyometrik oranlar özetle verilmiştir.

Tablo 3: Kendi-kendini Onaran Film Örneklerinin İçerikleri

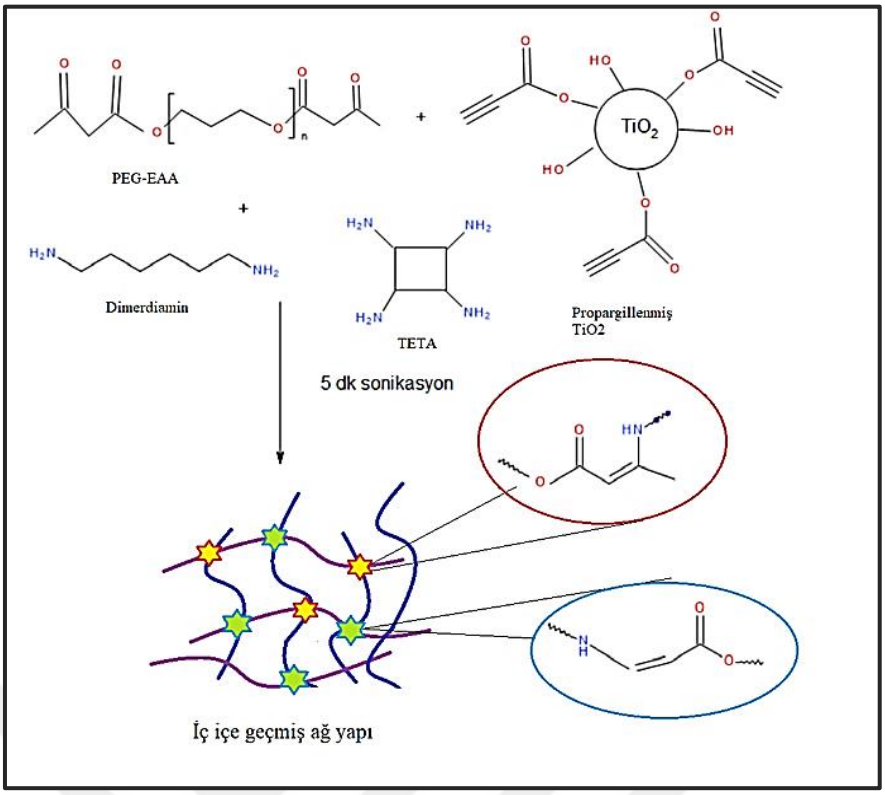
Örnek Kodları	TiO_2- Propargil (g)	DDA (g)	PEG-EAA (g)	TETA (g)	ZIF-NH2 (%)	Film Oluşum Durumu
SH- A1	0.1	0.5	-	-	-	Kürlendi
SH- A2	-	1.82	0.5	0.018	-	Kürlendi
SH- A3	-	0.25	0.5	0.05	-	Kürlenmedi
SH- A4	0.1	0.5	0.25	-	-	Kürlenmedi
SH- A5	0.1	0.5	0.1	-	-	Kürlenmedi
SH- B	0.1	2.32	0.5	0.018	-	Kürlendi
SH- B1	0.1	2.32	0.5	0.018	1	Kürlendi
SH- B3	0.1	2.32	0.5	0.018	3	Kürlendi
SH- B5	0.1	2.32	0.5	0.018	5	Kürlendi

Öncelikle her bir mekanizmanın kendisi için deneme yapılmıştır. Bu amaçla ilk olarak birinci formülasyon denemesinde sadece propargil-TiO_2 ve DDA kullanılmıştır. Karışım teflon kalıba dökülerek 6 saat 90ºC ve 30 dakika 150°C'de bekletilmiştir. Burada amin ile modifiye titanyum dioksit içindeki propargil grupları arasında kendiliğinden gerçekleşen amin-yne reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu denemenin kodu SH-A1 olarak belirtilmiştir.

Daha sonra ikinci tek mekanizma için PEG-EEA, DDA ve TETA kullanılmıştır. Karışım teflon kalıba dökülerek 6 saat 90ºC ve 30 dakika 150°C'de bekletilmiştir.

Burada amin-keton grupları arasında arasında kendiliğinden gerçekleşen vinilog üretan reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu denemenin kodları SH-A2 ve SH-A3 olarak belirtilmiştir. SH-A3 örneğinde film oluşumu gerçekleşmemiştir.

Bu üç formülasyon iki sistemin karışımı için referans oluşturulmuştur. Karışım formülasyonlar SH-A4, SH-A5 ve SH-B olarak belirtilmiştir. SH-A4 ve SH-A5 örneklerinde film oluşumu gerçekleşmemiştir. SH-B örneğinde film oluşumu gerçekleşmiştir. Karışımlar için en uygun oranlara sahip formülasyon SH-B olarak belirlenmiştir. Bu formülasyon içerisine %1, %3 ve %5 oranlarında ZIF-NH2 eklenerek SH-B1, SH-B3 ve SH-B5 örnekleri hazırlanmıştır.



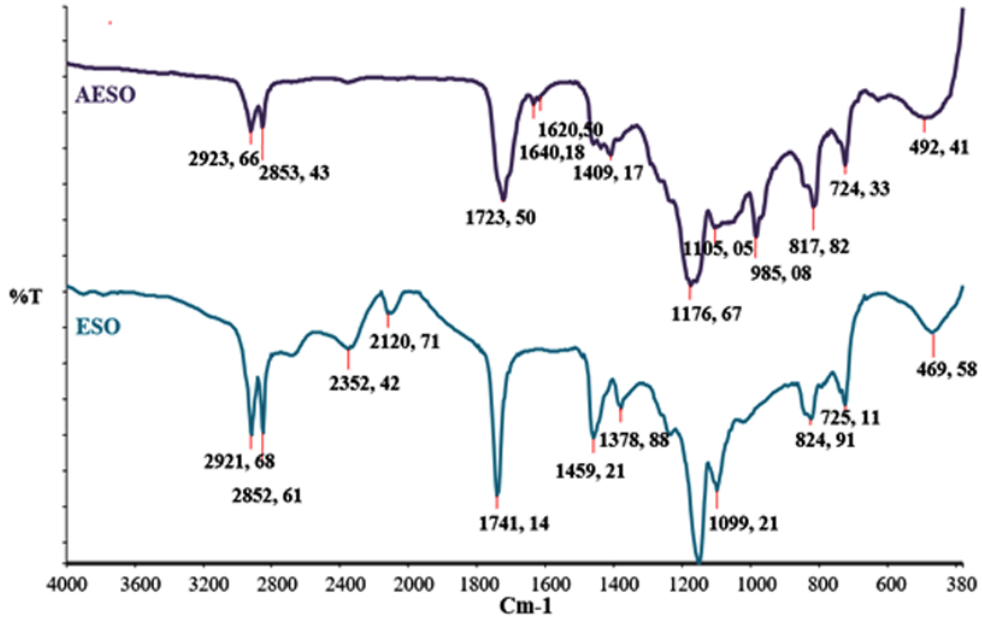
Şekil 3.9: Kendi-kendini onaran (Self-healing) filmlerin reaksiyon mekanizması şematik gösterimi

Yukarıdaki Şekil 3.8 de kendi-kendini onarma performansı gözlemlenen formülasyonların reaksiyon mekanizması verilmiştir. Kendiliğinden gerçekleşen amin-yne ve keton-amin bağlarının dinamik bağlar sayesinde çapraz bağlanması sonucu polimerik ağ yapı elde edilmiştir. Farklı oran ve içeriklere sahip örneklerin kendi kendini onarma işleminden sonra mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

4 . BULGULAR ve TARTIŞMA

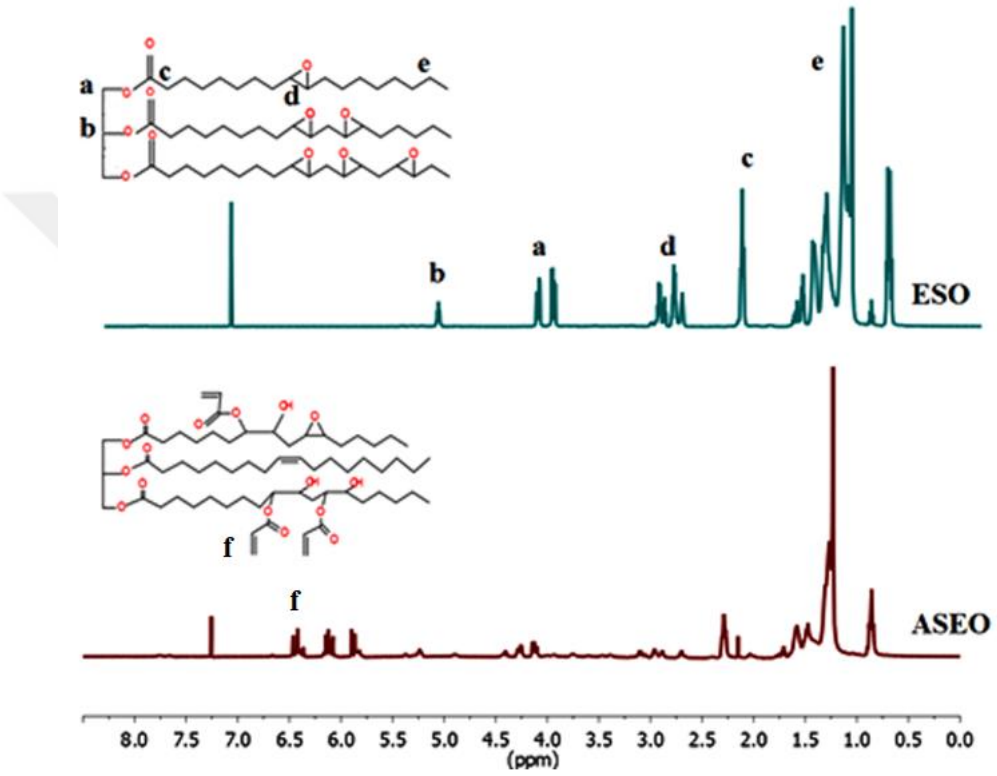
4.1. AESO Yapısal Karakterizasyonu

Epokside soya yağının akrilik asit ile akrilasyon reaksiyonu sonucunda akrillenmiş soya yağı elde edilmiştir. Yağ üzerindeki akrilat grupları Aza-micheal klik katılma reaksiyonunda Michael akseptörü olarak kullanılacaktır. Elde edilen ürünün yapısal analizleri FTIR ve ^{1}H-NMR spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. AESO ile ESO'nun çakışık FTIR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Her iki spektrumda da 2900 ve 2850 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen pikler soya yağının CH_2 ve CH_3 gruplarındaki C-H deformasyonlarından kaynaklanmaktadır. Akrillenme işleminde sonra 1640 cm^{-1} de yeni bir pik oluşmuştur. Bu yeni pik akrillenmiş epokside soya yağının C=C çift bağına aittir. Aynı zamanda 817 cm^{-1} de gözlenen pik de akrilat grubunun yapıya kovalent olarak bağlandığını göstermektedir. 1741 cm^{-1} de gözlenen karbonil grubu titreşimi modifikasyon reaksiyonundan sonra 1723 cm^{-1} bölgesine kaymıştır. Buna ek olarak ester gruplarının Si-O-C gruplarından gelen titreşimleri 1176 cm^{-1} de gözlenmiştir. Oksiran halkasına ait 825 cm^{-1} de gözlenen karakteristik pik ise akrilasyon reaksiyonundan sonra yok olmuştur. Bu pikin kaybolması oksiran halkasının açıldığını göstermektedir. [68]



Şekil 4.0: Soya yağı ve Akrillenmiş epokside soya yağı FT-IR Spektrumları

^{1}H-NMR spekturumu Şekil 4.2'de gösterilmektedir. 5.89, 6.10 ve 6.40 ppm (AESO/**f**) de gözlenen pikler akrilat gruplarının varlığını göstermektedir. Aynı zamanda epoksi gruplarına ait 2.84-3.21 ppm (ESO/**d**) bölgesinde gözlenen pikler akrilasyon aşamasından sonra kaybolmuştur. [3]

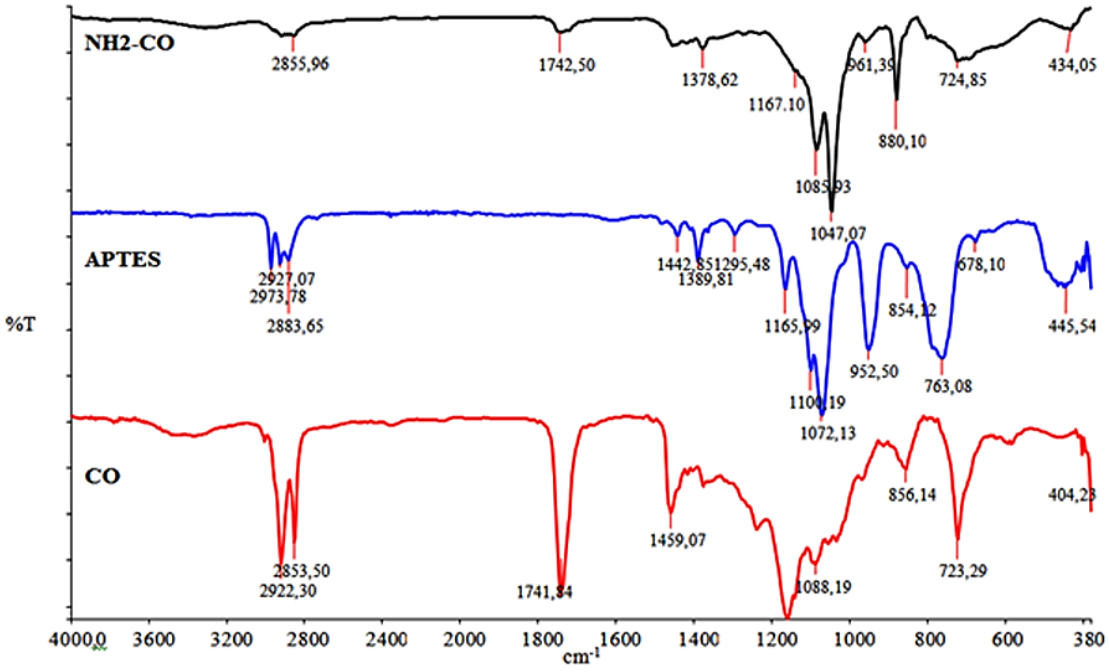


Şekil 4.1: Soya yağı ve akrillenmiş epokside soya yağı ^{1}H-NMR spektrumları

4.2. Amin ve Silan Modifiyeli Hint Yağının (NH2-CO) FT-IR Spektrumu

Hint yağının amin-sonlu silan ajanı, APTES ile reaksiyonu sonucunda amin ve silan gruplarına sahip Micheal donörü ve silan bağlama (coupling) ajanı olarak kullanılacaktır. Elde edilen ürünün yapısal analizi FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'de FT-IR spektrumu gösterilmiştir.

APTES'e ait karakteristik pikler; 2974 cm^{-1} de metil gruplarının asimetrik gerilmesi, 1454 cm^{-1} de metil gruplarının titreşimleri, 1389 cm^{-1} de metilen gruplarının deformasyonu, 961 cm^{-1} de Si-O-C titreşimi, 724 cm^{-1} de C-H bükülmesi, 1167 cm^{-1} de Si-O titreşimi görülmektedir. [69] NH2-CO FTIR spektrumunda gözlenen 1742 cm^{-1} pik yağın yapısından gelen ester karbonilini göstermektedir. [70]



Şekil 4.2: Amin Modifiyeli Hint Yağı, APTES ve Castor Oil(CO) FT-IR Spektrumları

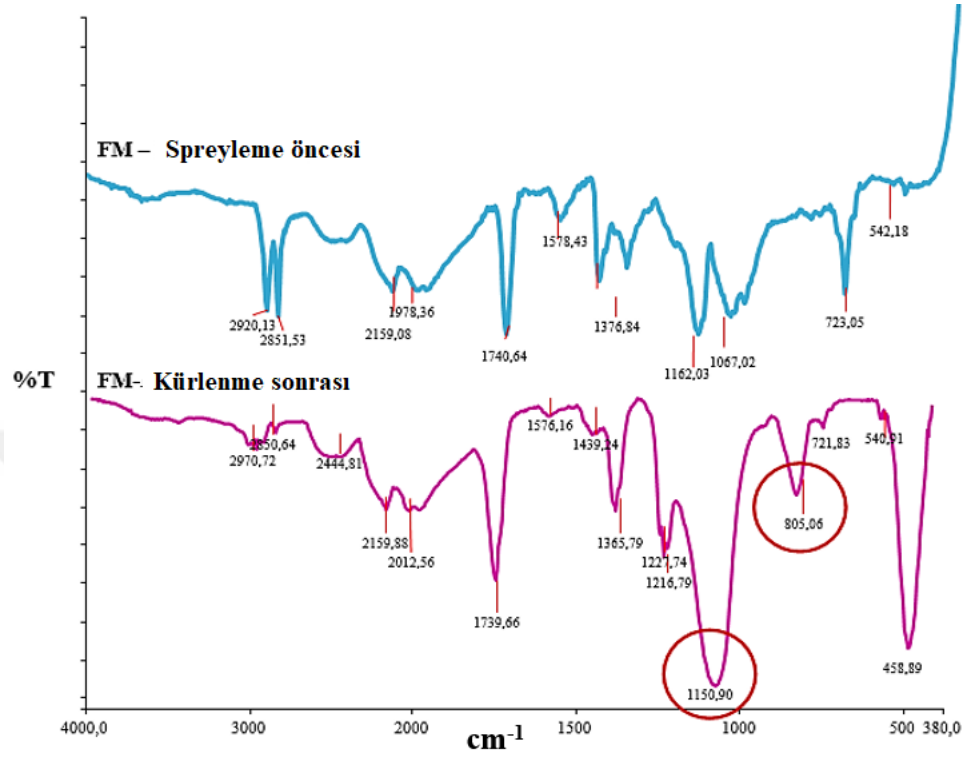
Aynı zamanda 952 cm^{-1} de gözlenen Si-OH pikinin büyük oranda azalması ve 1086-1047 cm^{-1} bölgesinde yeni Si-O-C piklerini oluşması silan ajanının hint yağına başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. [70]

4.3. Aza-Michael Reaksiyonu ile Film ve Kaplamaların Hazırlanması

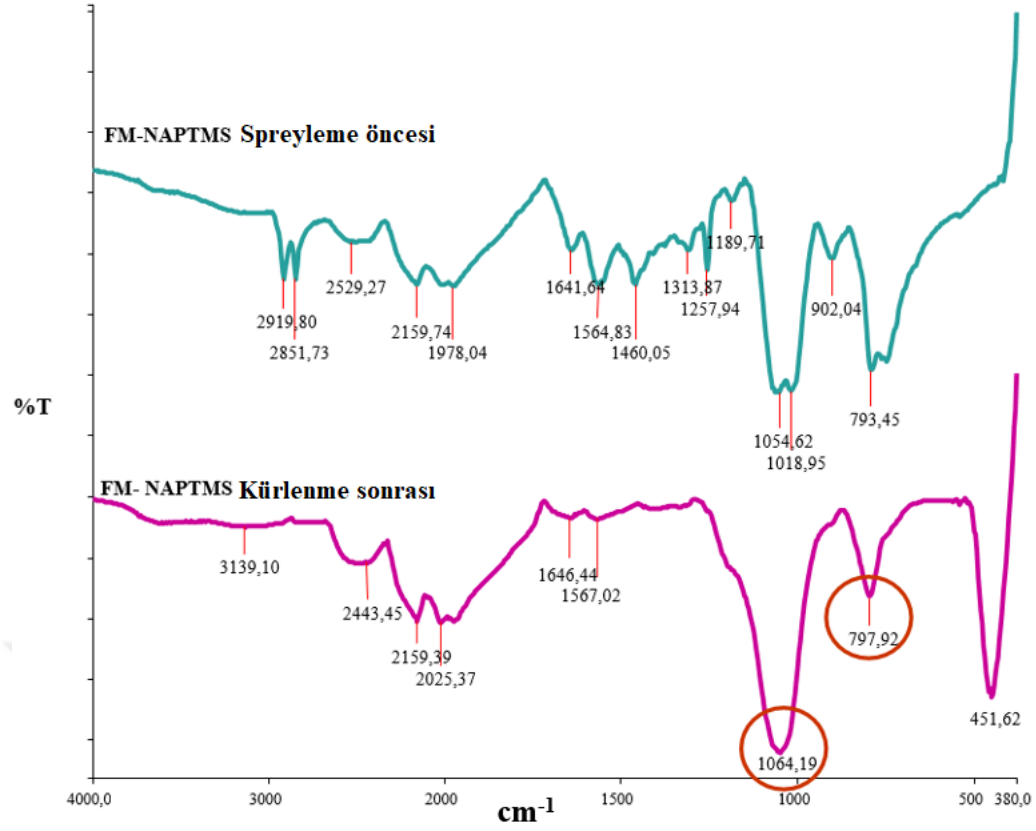
Aza-micheal klik katılma reaksiyon takibi FTIR spektroskopisi ve DSC analizi ile yapılmıştır. Bu amaçla kaplamaların kürlenme öncesi ve sonrası FTIR spektrumlar karşılaştırıldı. Her bir örnek için çakışık IR spektrumları Şekil 4.4 - Şekil 4.7 aralığında gösterilmiştir.

Kürlenme öncesinde AESO'ya ait 1637 cm^{-1} ve 810 cm-1'de görülen akrilat piklerinin ve 3330 cm^{-1} de görülen DDA ve silan ajanların N-H gerilmelerinin kaybolması reaksiyonun başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir. [71]

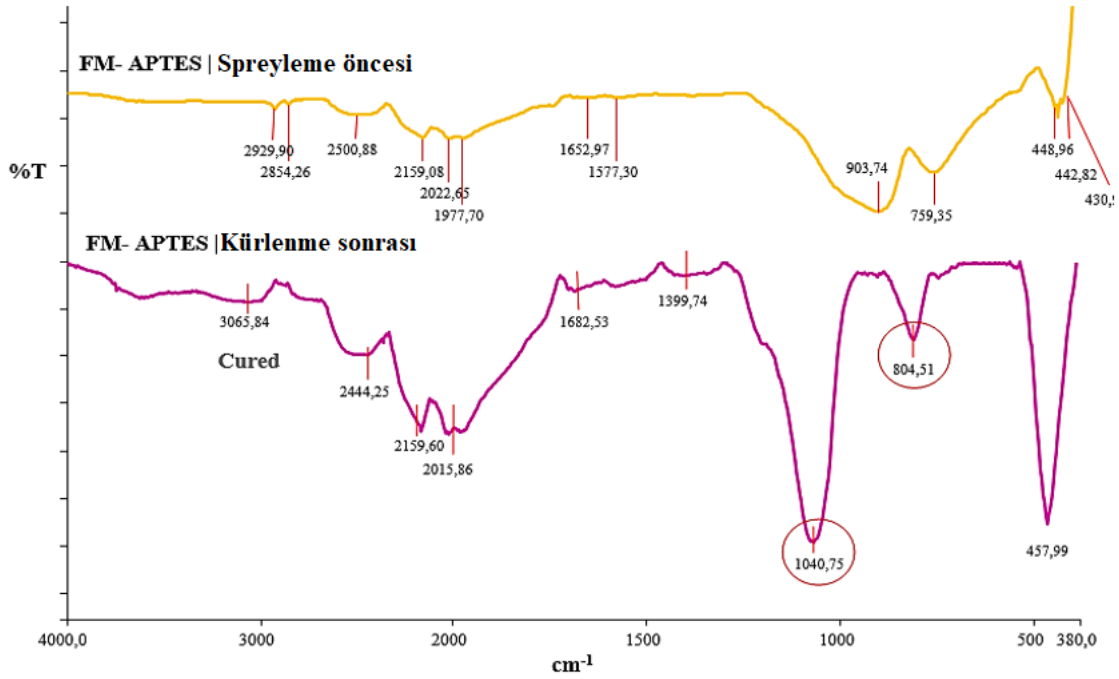
Aynı zamanda kaplamaların post-kürlenme aşamasında sonra 1100 ve 800 cm^{-1} bölgelerinde Si-O-Si gerilmelerine ait piklerin oluşması ve 950 cm^{-1} bölgesinde görülen Si-OH pikinin yok olması nano-silika ile silan ajanları arasındaki reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. [72]



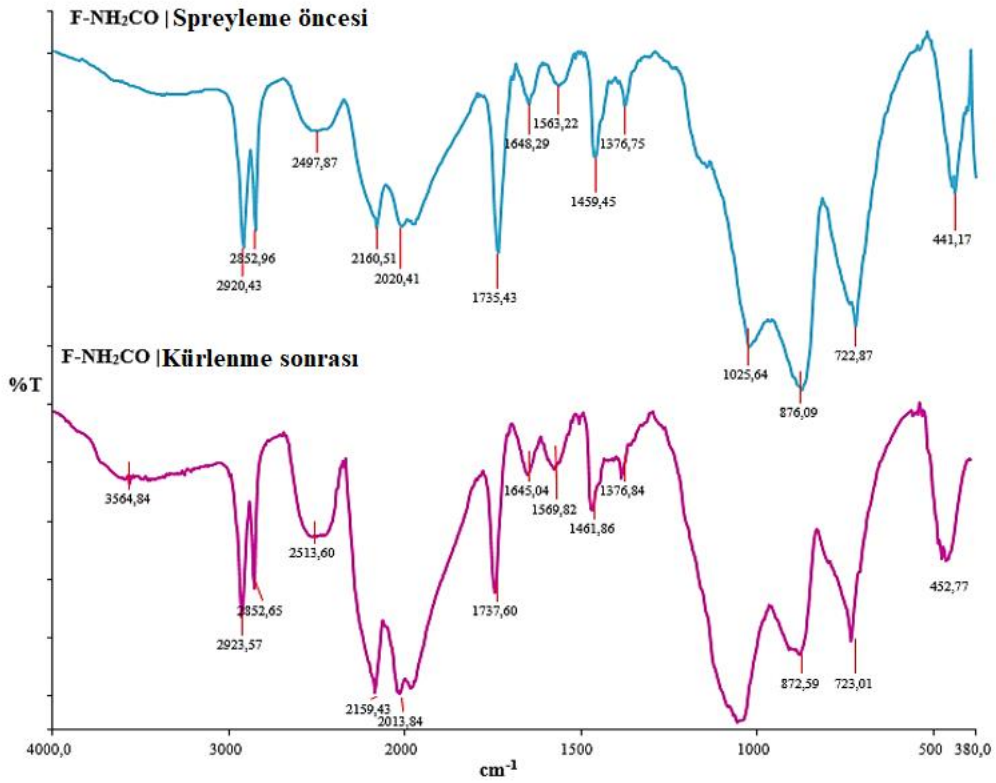
Şekil 4.3: FM-B Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu



Şekil 4.4: FM-NAPTMS Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu



Şekil 4.5: FM-APTES Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu



Şekil 4.6: FM-NH_2CO Sprey Öncesi ve Sprey Sonrası Kürlenme FT-IR Spektrumu

AESO, DDA ve silan ajanı içeren formülasyonlarda akrilat ve amin grupları arasındaki Aza-micheal klik katılma reaksiyon sıcaklığı DSC analizleri ile belirlendi. Sıvı örnekler oda sıcaklığından 150 °C ye kadar 10°C/dakika hız ile ısıtılmasıyla ısıtıldı.

Her bir örnek için kür sıcaklığı belirlendikten sonra kaplamalar kür sıcaklık değerine kadar ısıtıldı. AESO-DDA örneği için 85-125 °C aralığında reaksiyon entalpi piki gözlenmiştir. Pikin tepe noktası 100 °C olarak belirlenmiştir. APTES silan ajan içeren örnek AESO-DDA/APTES 30-55 °C ve 80-100°C aralığında reaksiyon iki entalpi piki gözlenmiştir. Piklerin tepe noktaları 48 ve 70 °C olarak belirlenmiştir NAPTMS silan ajan içeren örnek AESO- DDA/NAPTMS 30-55 °C ve 80-100°C aralığında reaksiyon iki entalpi piki gözlenmiştir. Piklerin tepe noktaları 46 ve 83 °C olarak belirlenmiştir. NH2-CO silan ajan içeren örnek 30-55 °C arasında tek bir entalpi piki göstermiştir. Pikin tepe noktası 41 °C olarak belirlenmiştir. Kaplamalar için kürlenme sıcaklıkları olarak her bir örneğin tepe noktası seçilmiştir.

4.4. Kaplamaların Fiziksel ve Mekanik Performans Özellikleri

Hazırlanan kaplamaların malzeme perfomans özelliklerini belirlenmesi amacıyla kalem sertliği testi, yapışma (çapraz kesme), pendulum sarkaç testi, temas açısı ve tuzlu-su korozyon testleri yapılmıştır. Test sonuçları aşağıda Tablo 4'de özet olarak verilmiştir.

Tablo 4. Kaplamaların Fiziksel Performans Test Sonuçları

Örnekler	Kalem Sertliği	Yapışma (Cross-cut)	Sarkaç sertliği (König)	Temas Açısı (°)
FM -B	7H+	1B	16	148
FM-NAPTMS	7H+	5B	54	159
FM- APTES	7H+	5B	73	167
FM -NH2-CO	7H+	5B	71	147
SM-B	7H+	2B	20	144
SM- NAPTMS	7H+	5B	27	147
SM – APTES	7H+	5B	25	148
SM - NH2-CO	7H+	5B	12	142
S- Sadece silika	7H+	5B	48	133

4.4.1. Kalem Sertlik Testi

Çizilme testi olarak 1-7H arası kalemler kullanılarak kaplama üzerine çizme denemeleri yapılmıştır. Bitkisel yağ türevlerinin uzun alifatik zincirlerinden dolayı sahip oldukları çizilme dayanımını sayesinde tüm kaplamaların çizilmeye karşı 7H+ sertlik değerindedir.

4.4.2. Yapışma (Cross-Cut) Testi

Yüzeyi nano-silika ile modifiye edilmeyen örnekler FM ve SM, ASTM standart sınıflandırmasına göre 1 değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Nano-silikanın (NP) yüzeye spreylenmesinden sonra yapılan post-kürleme formülasyonların yüzeye daha iyi yapışmasına sebep olduğu görülmektedir. Bu örneklerin çapraz kesme değerleri 5 olarak belirlenmiştir.

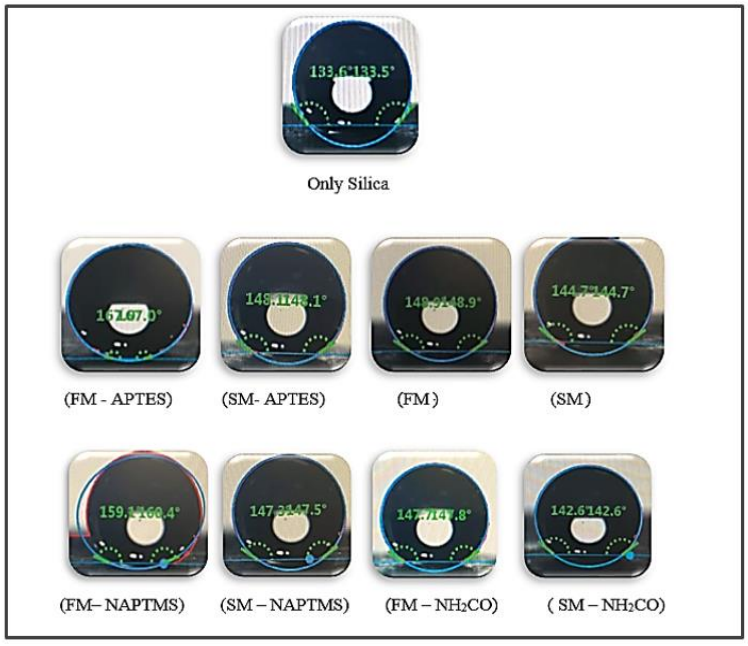
4.4.3. Pendulum Sarkaç Testi

Sarkaç sertliği sonuçlarına göre nano-silika ile kaplanmayan yüzeylere ait (B) FM ve SM örneklerinin sertlik değerleri sırasıyla 16 ve 20'dir.

Bitkisel yağ türevli malzemelerin daha esnek yapıya sahip olmasından dolayı silika ile kaplı örneklere göre daha düşük değerler göstermişlerdir. Silika malzeme yüzeyini daha sert yapıda geliştirmesine sebep olmuştur. FM serisi içerisinde silan ajanın değişmesiyle sertlik değerlerindeki artış çok fazladır. Fakat SM serisinde artış daha düşük seviyelerdedir. Hatta NH2-CO örneğinde azalma görülmektedir. Aynı içeriklere sahip olmalarına rağmen farklı hazırlama tekniklerinin kullanılması malzeme yüzey özelliklerini etkilediği görülmektedir. Spreylemede alifatik zincirlerin yüzeye doğru yönelmiş olmaları daha esnek bir yüzey elde edilmesine sebep olabilmektedir.

4.4.4. Temas Açısı Sonuçları

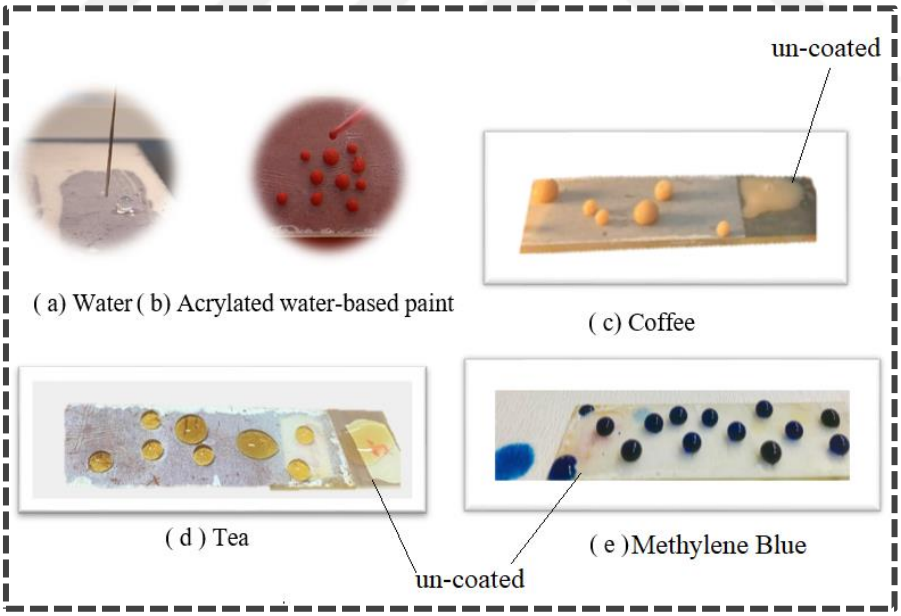
Hazırlanan kaplamaların su-iticilik (süperhidrofobik) özelliklerini incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısı sonuçları Tablo 4 ve Şekil 4.8'de gösterilmektedir. FM örneğinde silan ajan katkısı olmadan kaplamanın sahip olduğu temas açısı ortalama 148ºC olarak ölçülmüştür. Silan ajanların eklenmesiyle birlikte temas açısının artması, yüzeyde kurulan Si-O-Si köprüsünün süperhidrobik özelliğe katkı sağladığını göstermektedir. Bunun yanında sadece silika nanopartikülleri ile sprey kaplanan cam filmin temas açısı ortalama 133ºC olup süperhidrofobiklik özelliğe en büyük katkının polimerin yapısından ve silan ajanları ile kurulan gelişmiş çapraz bağlanmadan geldiği de açıkça anlaşılmaktadır. Silan içeriklerinin de reaksiyona katılmasıyla farklı katkılar gösterdiği ve en çok katkının cam tabaka üzerine kaplanan FM-APTES örneğinde olup temas açısı ortalama 167 ºC olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7: Kaplamaların Su ile Temas açısı Görüntüleri

SM-serilerinde iki adımda sprey kaplama uygulama metodu ile FM-serilerinde film+sprey kaplama metodu karşılaştırıldığında, FM yöntemi ile uygulanan kaplamalarda temas açısının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi polimerin spreyleme aşamasında yeterince seyreltik olmaması ve kolay spreylenememesi olarak görülebilir.

Aynı zamanda kaplama yüzeylerine yağ bazlı ve organik bazlı bileşen içeren çay, kahve, boya, gibi farklı sıvılar damlatılarak incelenmiştir. Aşağıda Şekil 4.9'da FM numunesine ait kaplamalara (a) örneğinde su damlacığı, (b) örneğinde akrilik su bazlı kırmızı renkte boya damlatıldığında ise yüzey üzerinde süperhidrofobik görüntü görülmektedir. (c) ve (d) görsellerinde sırasıyla kahve ve çay damlatıldığında, en sağda camın kaplanmamış kısmında kahve yüzeye yayılırken, kaplanmış yüzey üzerinde süperhidrofobik davranış gözlemlenebilmektedir. (e) görüntüsünde ise indikatör olarak metilen mavisi damlatılıp kaplanan yüzey ile kaplanmayan kısım arasındaki fark açıkça görülebilmektedir.

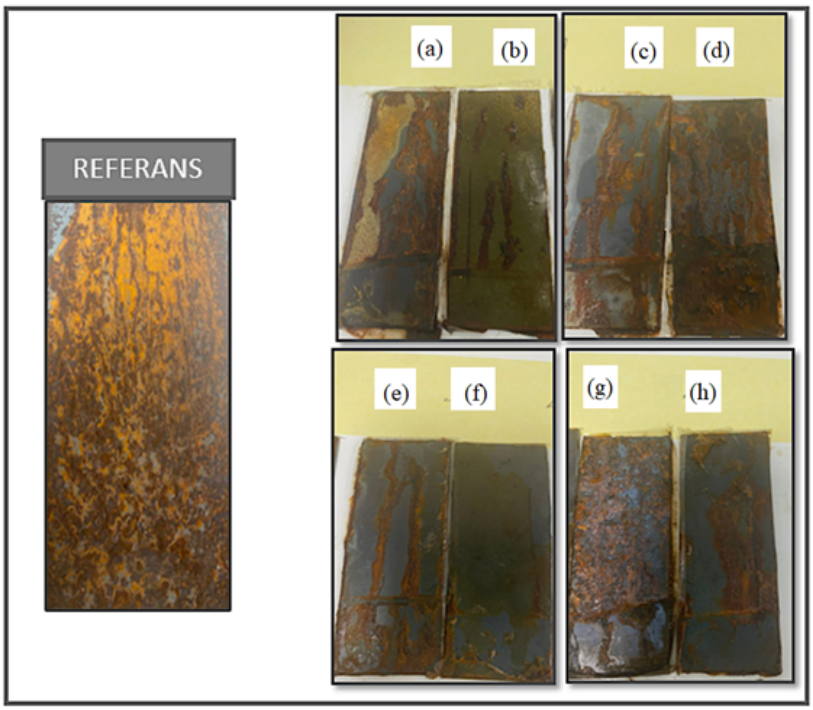


Şekil 4.8: Damlatılan farklı sıvıların süper-hidrofobik yüzey üzerindeki davranış görüntüleri: a)Su, b) Su bazlı Akrilik Boya, c) Kahve, d) Çay, e) Metilen Mavisi

4.4.5. Tuzlu Su Korozyon Testi

Hazırlanan kaplamaların korozyona karşı dirençleri tuz testi ile incelenmiştir. Bir hafta boyunca 7 gün 24 saat tuzlu suya maruz bırakılan kaplanmış filmler Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Farklı silanlı ajan içeriğine sahip filmlerin farklı korozif dirence sahip olduğu görülmektedir. Referans örneğe bakıldığında boş substratın üzerindeki tuzlu su etkisinde kabarma (blister) oluşumu gözlenmiş ve pasın çizgi hattı dışındaki her noktada ilerlemiş olduğu görülmektedir.

Yüzeyleri kaplanmış örnekler arasında ise silan içerikli formülasyonlarda en iyi korozyona karşı direnç performansının sırasıyla FM-NH2-CO (f), FM- NAPTMS (b), ve SM -NH2-CO (e) olduğu görülmektedir. Çizgi boyunca ilerleyen pasın, kürlenen kaplama yüzeyi üzerinde ilerlemediği görülmektedir. Sadece toz silika nanopartiküllerinin sprey kaplama metoduyla uygulandığı örnek sadece silika (g) pasın yüzeyde anlaşılmaktadır. Silan ajanı içermeyen baz örnekte FM (h) ise kesik çizgi boyunca ilerleyen pas haricinde ilerlememiştir. Bu durum filmin korozyona karşı direnç oluşturarak pasın çok fazla ilerlemesini engellediğini göstemektedir. Dolayısıyla reçine ve amin (AESO ve DDA) birleşiminden oluşan filmin kendi başına da korozyona karşı dayanıklılığa sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9 Tuzlu su korozyon testi performans sonuçları
(a) SM- NAPTMS, (b)FM- NAPTMS, (c)FM-APTES, (d)SM-APTES, (e) SM-NH2-CO, (f) FM-NH2-CO, (g) only nano-silica, (h) FM-B

4.5. Serbest Filmlerin Performans Özellikleri

FM serisi için kaplama örneklerine ek olarak aynı hazırlama yöntemi takip edilerek aynı içeriklerde serbest film örnekleri de hazırlanmıştır. Hazırlanan serbest filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg), mekanik performansı ve % jel içeriği değerleri incelenmiştir

.

4.5.1. Filmlerin Termal Karakterizasyonu

Hazırlanan serbest filmlerin (FM, FM- APTES, FM- NAPTMS, and FM- NH2-CO) Tg değerleri DSC ile bulunmuştur. DSC sonuçları Tablo 5' de gösterilmiştir.
FM örneğinin Tg değeri 20ºC olarak ölçülmüştür. Beklendiği şekilde bitkisel yağ esaslı bileşikler uzun alifatik zincirlerden dolayı plastifiyan etkisi gösterirler [68, 73]. Bu nedenle örneğin Tg değeri de düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir.
İnorganik partikülleri sayesinde Tg değerinin arttığı anlaşılmaktadır.
Silan ajanların formülasyon içerisine eklenmesiyle Tg değerlerinde artış olduğu görülmektedir. FM-NAPTMS and FM-APTES için 56°C and 34°C olarak ölçülmüştür.

Bu durum eklenen silan ajanları ve silika ile kovalent olarak etkileşerek çapraz ağ yapısının artması ve polimer zincirlerindeki mobilitenin azalması sonucu zincir esnekliğinin azalmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla örneklerin Tg değerleri de artış göstermektedir. FM-NH_2CO için ise daha düşük sıcaklıklarda Tg görülmektedir. Bu örnek için kullanılan silan ajanı bitkisel yağ esaslı olduğu için daha esnek bir yapının oluşmasına sebep olarak Tg değerinin azalmasına neden olmuştur.

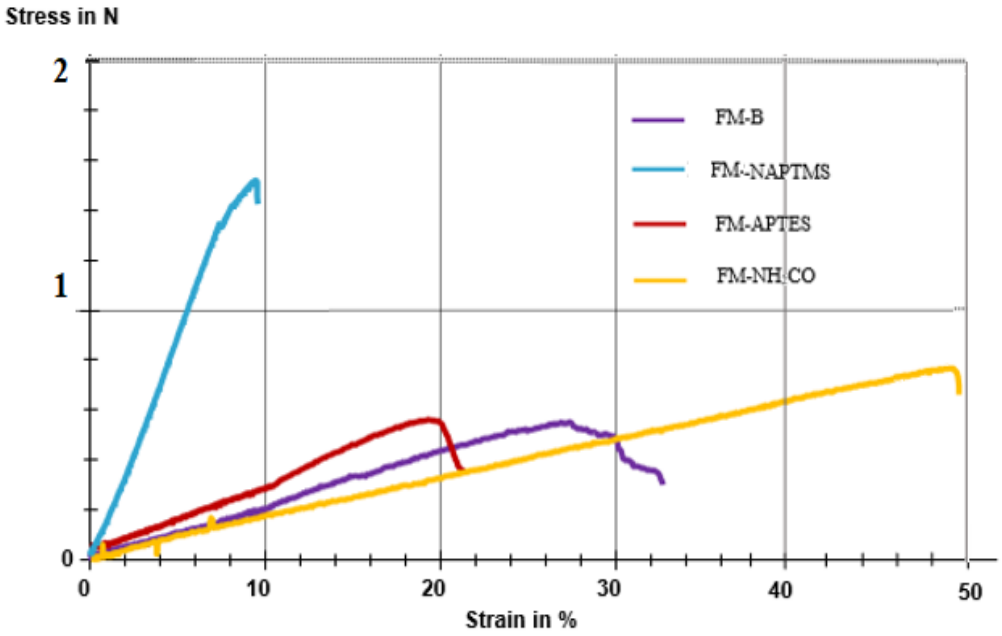
Tablo 5: Serbest Filmlerin Termal ve Mekanik Test Sonuçları

Örnekler	T_g (ºC)	E-Modul (€)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Jel içeriği (%)
FM	20	0,28	0.07	36	95
FM-NAPTMS	56	1,87	0.53	15	94
FM-APTES	34	0,21	0.08	20	96
FM-NH2CO	-2	0,30	0.16	64	85

4.5.2. Filmlerin Mekanik Özellikleri | Çekme-kopma Test Sonuçları

Serbest filmlerin mekanik test sonuçları E-modül, çekme mukavemeti ve % uzama değerleri Tablo 5' de verilmiştir. Filmlerin çekme-kopma eğrileri de Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

Genellikle bitkisel yağ içerikli malzemelerde genellikle modül değerlerinin düşük, % uzama değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir [74]. Tüm serbest film örneklerine bakıldığında elde edilen sonuçlar literatürdeki bu bilgiyi desteklemektedir. Modül değerleri 0.28-1.28 MPa arasındadır. NAPTMS ve APTES silan ajan eklenmesiyle kopma uzaması değerlerinde %36'dan %15 ve %20' ye azalma eğilimi görülmektedir. Fakat hint yağı esaslı silan ajan eklediğinde kopma uzama değeri %64'e çıkmaktadır. Bu durumun nedeni tüm formülasyon içerisinde bitkisel yağ içeriği oranı arttığı için silika kısmının sertliğe katkısı diğer formülasyonlardan daha az olmuştur. Dolayısıyla daha esnek bir yapı oluşturduğu için kopma uzama değeri de artış göstermiştir.



Şekil 4.10: Tüm Filmlerin Zwick Stress-Strain Performansları

4.5.3. Filmlerin %Jel İçeriği Sonuçları

Sekiz farklı örneğin her birinden bir serbest film parçası kesilerek aseton içerisine 6 saat süre boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda örnekler etüvde 70-80°C kurutularak tekrar tartım işlemi yapılmıştır. Jel içeriği yüzde hesabı için aşağıdaki formül kullanılmıştır. Sonuçlar yukarıdaki Tablo 5' de verilmiştir.

$$\% \text{ Jel İçeriği} = \frac{m2}{m1} * 100$$

m1: İlk tartım kütlesi (g)
m2: Son tartım kütlesi (g)

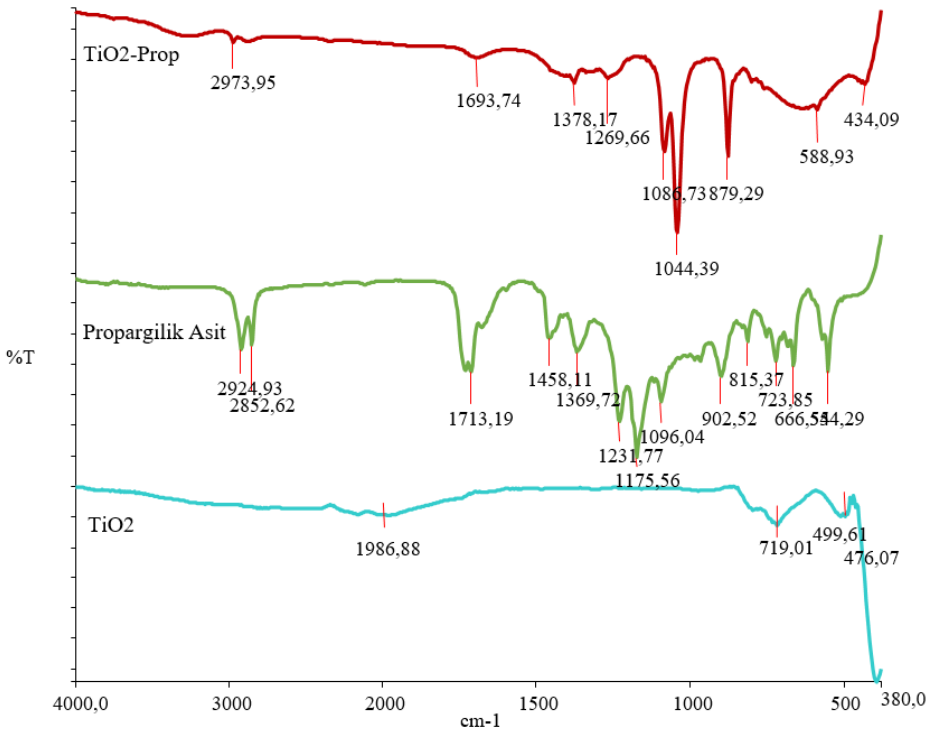
Filmlerin jel içerikleri %85-96 arasındadır. Yüksek jel içerik değerleri, akrilat esaslı reçine ile dimer diamin arasındaki organik kısım ile ve silan ajanlardaki inorganik grupların arasındaki kovalent bağlanma sonucunda ağ yapının oluştuğunu göstermektedir. FM-NH2-CO tüm örnekler içerisinde en düşük jel içeriğine sahiptir. Bu durumun nedeni uzun hint yağı birimlerinin sterik etkisidir. Hint yağı çapraz bağlanmayı sağlayacak grupların birbiriyle reaksiyona girebilme etkinliğini azaltmıştır. [75]

4.6. Kendi-kendini Onarabilen Biyo esaslı Filmlerin Karakterizasyonu

4.6.1. Propargil Modifiye Titanyum Dioksit (Propargil-TiO_2) FT-IR Spektrumu

Titanyum dioksit ile propargilik asit arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu TiO_2'deki OH grupları ile propargilik asidin karboksilik asit grupları arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucunda propargil grupları yapıya bağlanmıştır. Reaksiyon takibi FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12 de FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Modifikasyon öncesinde, Ti-OH gruplarının 1600 cm^{-1} absorpsiyon pikleri görülmektedir. Aynı zamanda TiO_2 e ait hidroksil (OH) grupları 3140 cm^{-1} de gözlenmektedir. Modifikasyondan sonra bu hidroksil pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Propargil gruplarının bağlanmasıyla beraber yeni pikler meydana gelmiştir. 2940 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} de gözlenen pikler C-H gerilmesine aittir. Aynı zamanda 1723 cm^{-1}'deki yeni oluşan pik propargil gruplarının ester karbonil grubununun varlığını göstermektedir.

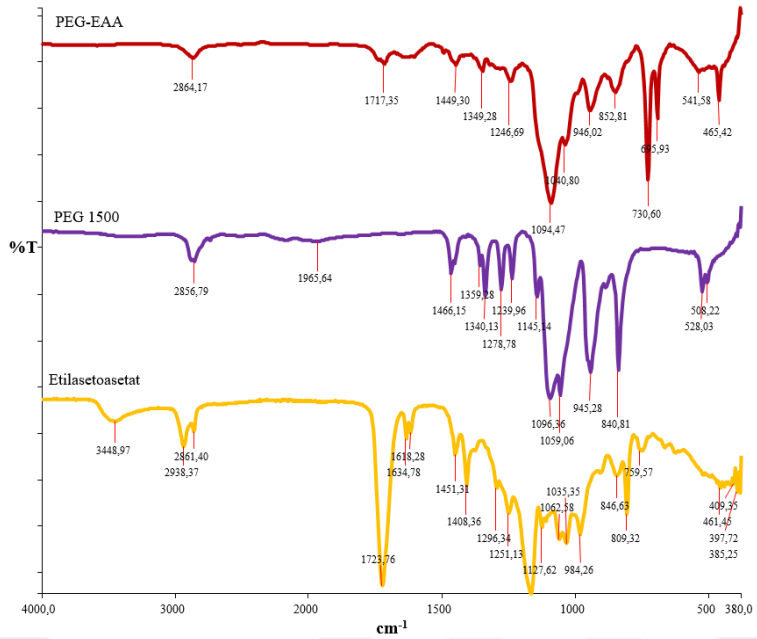
Yeni oluşan bu pikler propargil gruplarının TiO_2 yüzeyine kovalent olarak bağlandığını göstermektedir. [76]



Şekil 4.11. (a) TiO2, (b) Propiyolik asit ve (c) Propargil modifiye TiO_2 FT-IR Spektrumu

4.6.2. PEG-Etilasetoasetat (PEG-EAA) FT-IR Spektrumu

PEG1500 ile etilasetoasetat arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünün karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumu Şekil 4.13 de verilmiştir.1717 cm-1 de oluşan yeni pik asetoasetat gruplarının PEG uçlarına bağlanmasıyla oluşan karbonil gruplarına aittir. Bu pikin varlığı reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

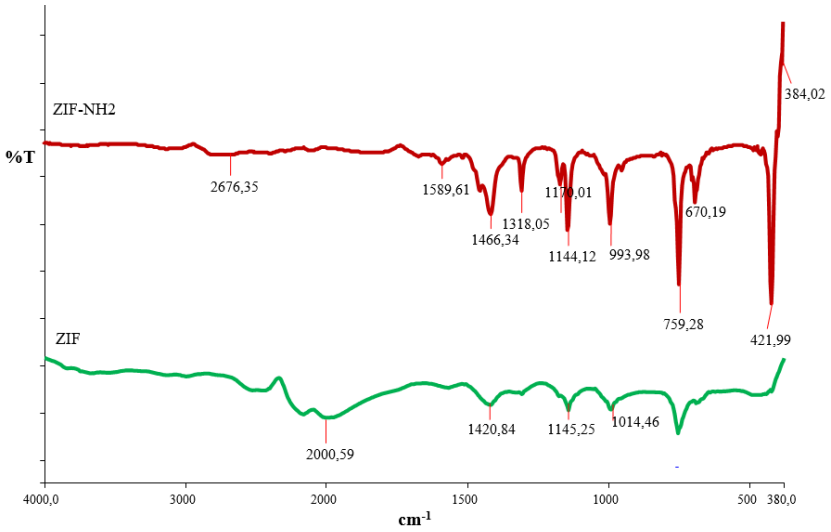


Şekil 4.12: PEG-EAA, PEG1500 ve Etilasetoasetat çakışık FT-IR Spektrumu

4.6.3. ZIF-NH_2 Yapısal Karakterizasyonu

ZIF ve ZIF-NH_2 yapısal analizi FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 4.14'de amin modifikasyon öncesi ve sonrası çakışık IR spektrumları gösterilmektedir. İmidazol grubuna ait karakteristik pikler 2963 cm^{-1} (C-H gerilmesi) 1470, 1145, 759 cm^{-1} (imidazol halkası) gözlenmektedir. Zn-N gerilmesi ZIF için 1014 cm^{-1} ve ZIF-NH_2 için 993 cm^{-1} de gözlenmiştir. ZIF-NH_2' de 421 cm^{-1} bölgesinde Zn-N gerilme titreşiminin izleri görülmektedir.

Amin modifikasyonundan 1318 ve 670 cm^{-1} de iki yeni pik meydana gelmiştir. [77].

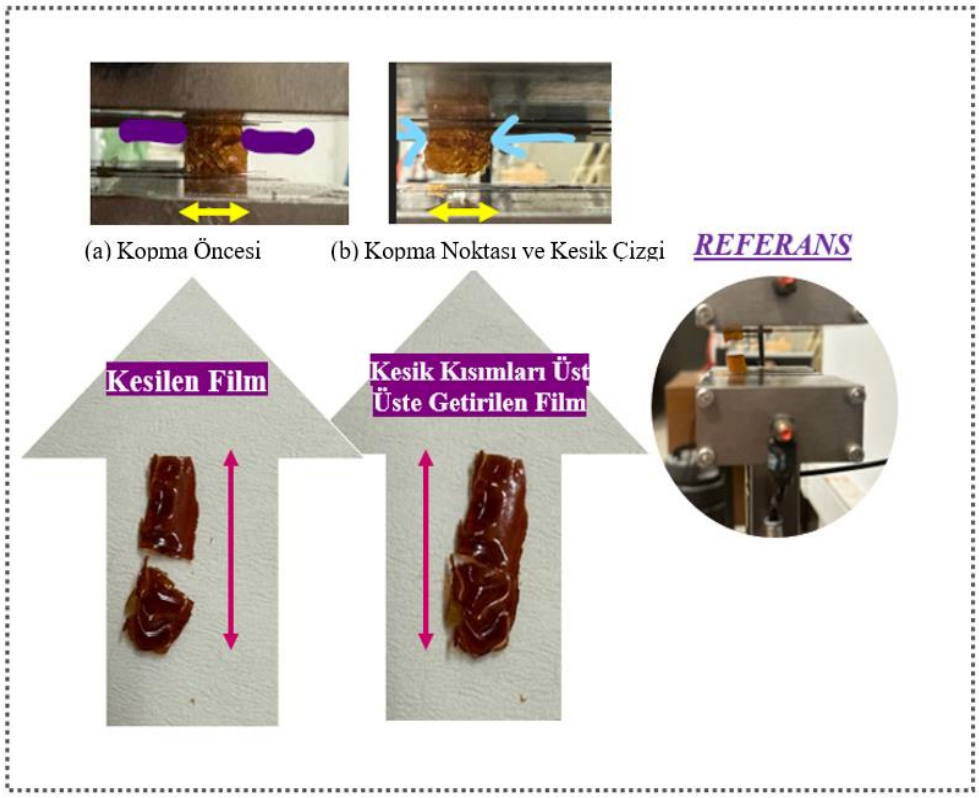


Şekil 4.13. ZIF ve ZIF-NH_2 Çakışık FT- IR Spektrumu

4.7. Filmlerin Kendi Kendini Onarma Performansı ve Mekanik Dayanımı

Filmlerin kendi-kendini onarma performansını incelemek amacıyla öncelikle SH ve SH-3 kodlu filmler ortasından kesilerek iki eş parçalara ayrıldı. Daha sonra kesilen filmlerin uçları birbirine temas edecek şekilde üst üste getirilerek 150°C de 30 dakika bekletilmiştir. 10 x 10 x 4 cm ebatlarında ve 600 g ağırlığında bir küp beton blok filmlerin üzerine basınç yaratmak amacıyla konmuştur.

Yarım saat sonunda etüvden çıkarılan filmlerin mekanik performansı çekme-kopma testi ile incelenmiştir. Onarma öncesi ve sonrası mekanik özellikler karşılaştırılmıştır. Şekil 4.15 (a) görüntüsünde kopma öncesi kesilen kısım işaretliyken, kendi-kendini onarma sonrası (b) görüntüsünde gerçekleşen kopmanın kesilen yerin aşağısında olduğu görülmektedir. Kopma noktasının filmin kesilen ve onarılan bölgesinden olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum onarma sonucunda malzemenin ilk haline geri döndüğünü göstermektedir.



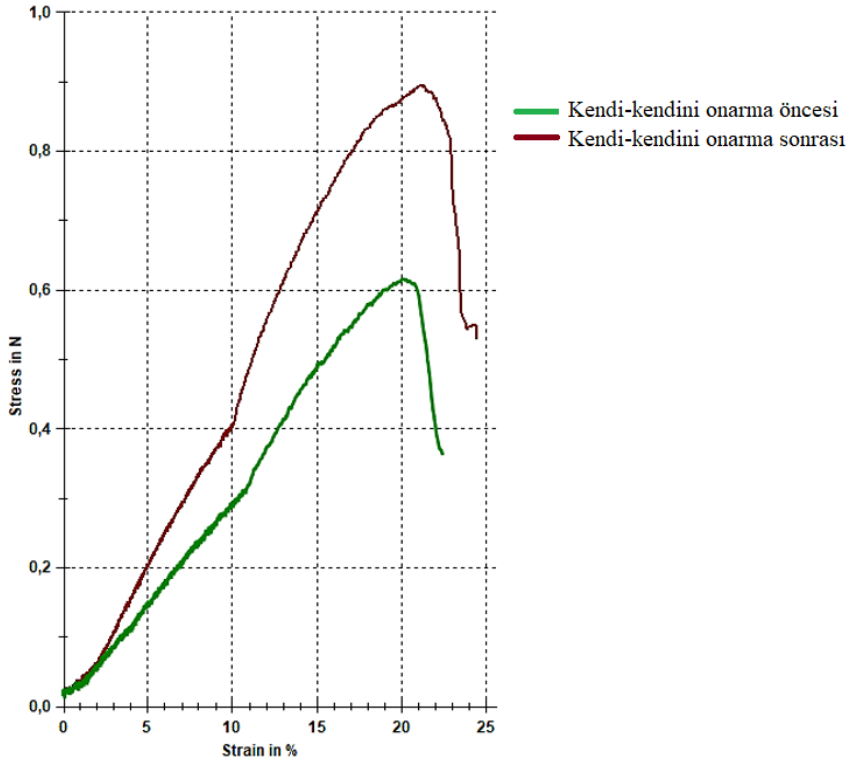
Şekil 4.14: Kendi-kendini onarma davranışı görüntüleri
(Görüntü içerisinde referans olarak belirtilen hiç hasar verilmemiş, kesilip-ısıl işlem uygulanmamış örneği göstermektedir)

Tablo 6'da ise SH-B ve SH-B3 (%3 ZIF-NH_2 katkılı) örneklerinin onarma öncesi (referans) ve sonrası çekme-kopma sonuçları özetlenmiştir. Her iki filmde de kendi-kendini onarma sonrası modül ve kopma mukavemetinde artış gözlendiği görülmektedir. Buna ek olarak %3 ZIF-NH_2 katkısının da modül ve kopma muk. değerinin SH-B örneğine kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir.

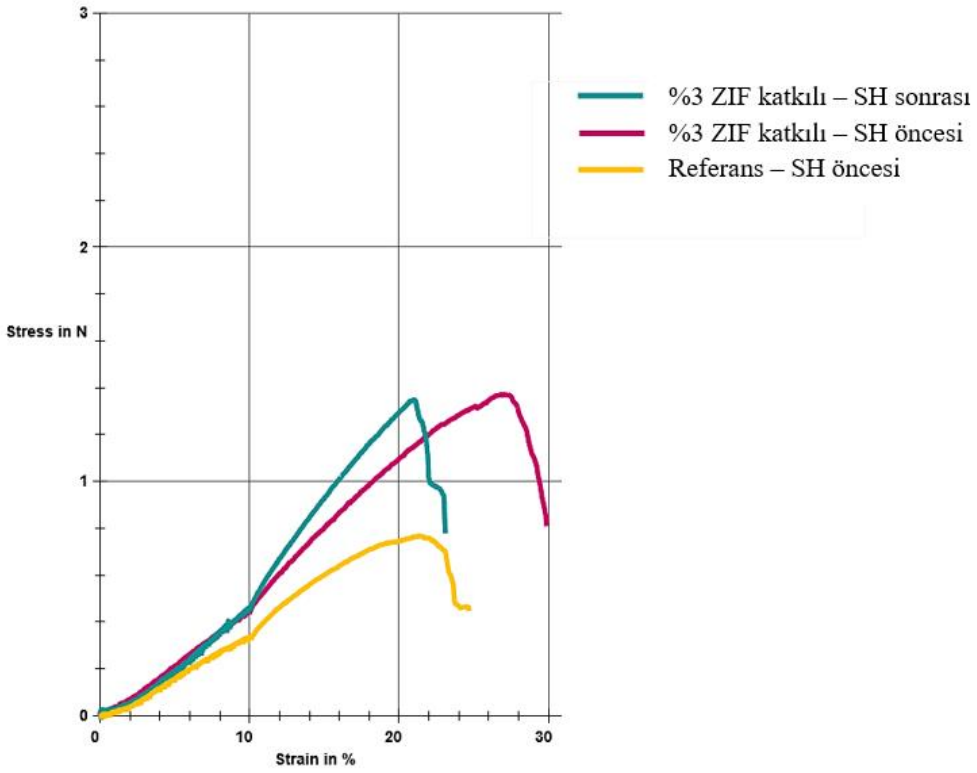
Tablo 6: Kendi-kendini Onaran Film Numuneleri Mekanik Performans Sonuçları

Kendi-kendini Onarma Performansı ve Mekanik Dayanım Sonuçları		**Young Modulü**	**Çekme Muk.**	**Çekme Uzaması**	**Kopma Muk.**	**Kopma Uzaması**
		(N/mm^2)	(MPa)	(%)	(kg/cm^2)	(%)
SH-B	Kendi-kendini onarma **öncesi**	0,16	0,05	21,16	0,30	24,47
	Kendi-kendini onarma **sonrası**	0,48	0,11	19,52	0,65	23,56
SH-B3	Kendi-kendini onarma **öncesi**	0,28	0,34	26,8	2,06	29,87
	Kendi-kendini onarma **sonrası**	0,75	0,39	20,9	2,30	23,05

Tablo 6'da kendi kendini onarma öncesi ve sonrası çekme-kopma testi ile analiz edilen mekanik dayanım sonuçları özetlenmiştir. Çekme-kopma test grafikleri ise Şekil 4.16 ve 4.17 de gösterilmiştir. Kendi-kendini onarma prosesi öncesindeki serbest filmin çekme-kopma gerilmesi referans olarak alınmıştır. SH-B ve SH-B3 için kendi kendini onarma prosesinden sonra modülün ve mekanik özelliklerin geliştiği gözlemlenmektedir (Şekil 4.16). Çekme-kopma eğrilerinden görüldüğü gibi kendi-kendini onarma sonrası mekanik dayanımın arttığı ve esnekliğin azaldığı anlaşılmaktadır. Bunun yanında eklenen %3 ZIF-NH_2 katkısı ile beraber filmlerin hiç katkı içermeyen filme göre daha iyi modül ve mekanik performans sergilediği görülmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.15: SH-B Kendi-kendini onarma öncesi ve sonrası çekme-kopma grafikleri



Şekil 4.16: SH-B3 Kendi-kendini onarma öncesi ve sonrası çekme-kopma grafikleri

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında anti-korozif, süperhidrofobik, kendi-kendini onarabilme fonksiyonel özelliklerine sahip termal ve mekanik özellikleri geliştirilmiş polimerik malzemeler sentezlenerek birbirinden bağımsız iki farklı çalışma geliştirilmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında, doğal kaynaklardan birisi olan bitkisel yağlar kullanılarak sürdürülebilir antikorozif ve süperhidrofobik kaplamalar kolay ve kendiliğinden gerçekleşen Aza-micheal klik reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak epokside soyağı yağı akrilleme reaksiyonu ile akrillenmiştir. Akrillenmiş soya yağının yapısal karakterizasyonu FTIR ve H-NMR spektrokopileri ile gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumunda 1640 ve 817 cm^{-1} de gözlenen yeni pikler akrilleme reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşerek kovalent olarak bağlandığını göstermektedir. Aynı zamanda NMR spektrumunda 5.89, 6.30 ve 6.40 ppm oluşan yeni pikler de yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Akrilat ve amin fonksiyonel gruplarına sahip bitkisel yağlardan meydana gelen formülasyon içerisine 3 farklı bi-fonksiyonel silan ajan kullanılarak kaplama ve filmler hazırlanmıştır. Kullanılan silan ajanlardan birisi ise APTES modifiyeli hint yağı sentezlenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan hint yağı esaslı silan ajanın yapısal analizi FTIR spektrokopisi ile gerçekleştirilmiştir. 1742 cm^{-1} de gözlenen ester karbonili ve 1086-1047 cm^{-1} bölgesinde yeni Si-O-C piklerinin oluşması silan ajanının hint yağına başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Kaplamalar ve filmlerin kürlenme profili DSC ile takip edilmiştir. DSC grafiğinde görülen entalpi aralıklarının tepe noktaları her bir örnek için kürlenme sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan filmlerin Tg değerleri DSC ile belirlenmiştir. Üç farklı amin içerikli ve baz filmlerin DSC sonuçlarına göre en düşük T_g değerinin biyo içeriğin en yüksek olduğu amin fonksiyonel hint yağı içeren filmde (- 2°C) olduğu görülmüştür. Bitkisel yapısından gelen uzun alifatik birimler zincir esnekliğine neden olarak daha esnek bir yapı elde edilmesini sağlamıştır. Diğer örnekler için silan ajan eklenmesiyle beraber Tg değerleri 20° C'den 34°C ve 56 °C'ye yükseldiği görülmüştür. Bu durum silan ajanların çapraz bağ yoğunluğunun arttırarak polimer zincirlerinin mobilitesindeki azalmasına sebep olduğunu göstermektedir.

Filmlerin çekme-kopma testi sonuçlarına bakıldığında tüm örnekler düşük modül yüksek uzama değeri göstermiştir. Silan ajan eklenmesiyle beraber modül değerleri gelişirken yüzde uzama değerleri azalmıştır. Amin modifiyeli hint yağının (FM-NH2CO) katıldığı formülasyonda ise en yüksek yüzde kopma değerine ulaştığı görülmüştür. Aynı zamanda düşük modül ve gerilme direnci sonucuna bakıldığında bunun artan bitkisel içeriğin yapısındaki esneklikten kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Filmlerin % jel içeriği %96 ile %85 aralığında gözlenmiştir. Akrilat bazlı organik kısımlar ile silan ajanı bileşenlerinin, çapraz ağ yapısı oluşumunda güçlü etkileşimler ile bağlandığı doğrulanmaktadır. Amin modifiyeli hint yağı katkısı (NH2CO) ile elde edilen filmde jel içeriğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu da hint yağı yapısındaki uzun karbon zincirlerinin sterik engelleri sonucu bağlanmada zayıf etkileşimlere yol açtığından kaynaklanabilmektedir.

Kaplamaların korozyon testi sonuçlarında anti-korozif etkiyi incelenmek üzere referans numunenin kaplanmadığı için tuzlu su varlığında blisterler oluşturduğu ve pasın kaplama boyunca yayıldığı gözlemlenmiştir. Sırasıyla FM-NH2-CO, FM- NAPTMS, and SM-NH2-CO filmlerinde pasın sadece ince çizgi boyunca ilerleyip kaplama boyunca ilerlemediği bir kalınlık görülmüştür. Sprey kaplama metodu ile kaplanan nanosilika partiküllerinin yüzeyde anti-korozif etki göstermediği ancak silan içermeyen baz formülasyonun bitkisel içeriğin arttığı formülasyonda doğal olarak anti-korozif etki oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Kalem ve sertlik mekanik test sonuçlarında farklı silan içerikli amin katkıların ve nanosilika partiküllerinin yüzey modifikasyonuna etkisi incelenmiş olup, biyo içeriğin sahip olduğu polimer zincirlerindeki esneklik modifikasyon ile azalmıştır. Silan içeriği arttıkça çapraz bağ içerisindeki rigid kısım artarak malzeme sertliği geliştirilmiştir. En yüksek sertlik APTES içerikli kaplamada görülmüştür. Yapışma sonuçlarına göre ise tüm formülasyonların iyi yapışma özelliği gösterdiği kanıtlanmıştır.

Kaplamaların hidrofobik karakterlerini incelemek için yapılan temas açısı analizinde elde edilen sonuçlara göre 147-167° arağılında temas açıları görülmüştür. Bu sonuçlar hazırlanan kaplamaların süperhidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. En iyi temas açısı 167° olarak FM-APTES örneğinde görülmüştür. Yüzey kaplamalarının kendi kendini temizleme özelliği gösterdiği analiz edilmiştir.

İkinci kısımında biyo-içeriği yüksek kendi-kendini onarabilen malzemeler hazırlanarak iyileşme sonrasında mekanik perfomanslarındaki değişim incelenmiştir. Biyo-esaslı filmlerin kendi-kendini onarma mekanizması iki farklı (dual) mekanizma ile hem amino-yne hem de vinilog üretan dinamik bağları ile sağlanmıştır. Bu amaçla öncelikle TiO_2 parçacıklarının yüzeyleri propargil grupları ile modifiye edilerek propargil fonksiyonel TiO_2 hazırlanmıştır. PEG1500 asetoasetat grupları ile modifiye edilerek PEG-asetoasetat sentezlenmiştir. Son olarak imidazole metal organik kafes sentezlenip yüzeyi amin grupları ile modifiye edilmiştir. Dinamik amin-yne ve vinilog üretan reaksiyonu bir arada gerçekleşerek farklı amin katkıları ile kendi kendini onarabilen farklı içerik ve oranlarda filmler hazırlanmıştır.

Filmlerin kendi-kendini iyileştirme performansını incelemek için ortasından kesilerek 30 dakika 150°C de bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda filmlere çekme-kopma testi yapılarak onarma öncesi ve sonrası çekme-kopma eğrileri karşılaştırılmıştır.
Kendi-kendine iyileşmeden sonra filmlerin kopma mukavemeti ve modül değerleri ilk hallerine göre artış göstermiştir. Dinamik kovalent bağlar, yapı içerisinde tekrardan kurularak çapraz bağlanmayı sağlamışlardır. Bu durum filmlerin ilk hallerinden daha güçlü olmasına katkı sağlamıştır. Aynı zamanda ZIF-NH2 eklenmesiyle beraber filmlerin daha iyi mekanik özellikler sergilediği gözlenmiştir. ZIF-NH2 katkısının mekanik performansa olumlu katkıda bulunduğu anlaşılmaktadır. Malzeme tutma kapasitesi göz önüne alınarak filtre ve membranlarda self-healing malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlayacaktır. Elde edilen bu kendi kendini onaran malzeme aynı zamanda vitrimer malzeme grubuna katkı sağlayacaktır.

Hazırlanan bu fonksiyonel malzemeler geniş uygulama alanlarında petrol türevli ham maddelerden hazırlanan malzemelere bir alternatif olarak yerini alarak sürdürülebilir ve çevreci yaklaşımıyla endüstriye önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Bayer, İ.S. (2020). Superhydrophobic Coatings from Ecofriendly Materials and Processes: A Review. Adv. Mater. Interfaces; 2000095, pp. 2-25.
[2] Grishchuk, S., Leanza, R., Kirchner, P., & Karger-Kocsis, J. (2011). "Greening" of unsaturated polyester resin based bulk molding compound with acrylated epoxidized soybean and linseed oils: effect of urethane hybridization. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 30(17), 1455–1466. DOI:10.1177/0731684411421541
[3] Ecochard, Y., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S. (2020). Linseed Oil-Based Thermosets by Aza-Michael Polymerization. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2019,1900145. DOI: 10.1002/ejlt.201900145
[4] Güner, S., Yağcı, Y., Erciyes, T.A. (2006). "Polymers from triglyceride Oils", Progress in Polymer Science, 31 (7), pp. 633–670.
[5] Bailey, A.E. (1996). Bailey' s industrial oil and fat products. New York: Wiley; 1996
[6] Miao, S.D., Wang, P., Su Z.G., Zhang, S.P. (2014). Vegetable-oil based polymers as future polymeric biomaterials. Acta Biomater,10, pp. 1692-704.
[7] Chakraborty, I., & Chatterjee, K. (2020). Polymers and Composites Derived from Castor Oil as Sustainable Materials and Degradable Biomaterials: Current Status and Emerging Trends. Biomacromolecules. DOI:10.1021/acs.biomac.0c01291)
[8] Park, S-J., Jin, F-L., & Lee, J-R. (2004). Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. Macromolecular Rapid Communications, 25(6), pp. 724–727. DOI:10.1002/marc.200300191
[9] Khot, S.N., et al. (2001). Development and application of triglyceride-based polymers and composites. Journal of Applied Polymer Science; 82:703–23.
[10] Karak, N.(2012). Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications. Elsevier Science, 1st Edition. pp.280-316
[11] Wool, R. et al. (2002). Affordable composites and plastics from renewable resources: part 1: synthesis of monomers and polymers. Advancing sustainability through green chemistry and engineering. ACS Symp Ser.;823:177–204
[12] Ren, T.; Tang, G.; Yuan, B.; Yan, Z.; Ma, L.; Huang, X. (2019). One-step Fabrication of Robust Superhydrophobic Coatings with Corrosion Resistance by a Self-curing Epoxy-resin-based Adhesive. Surf. Coatings Technol., 380, 125086. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125086.
[13] Saremi, K., Tabarsa, T., Shakeri, A., & Babanalb, A. (2012). Epoxidation of Soybean Oil. Annals of Biological Research, 3, 4254-4258.
[14] Tamami, B., Sohn, S. and Wilkes, G.L. (2004), Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks. J. Appl. Polym. Sci., 92: 883-891. https://doi.org/10.1002/app.20049
[15] Boruah, M., Gogoi, P., Adhikari, B., & Dolui, S.K. (2012). Preparation and characterization of Jatropha Curcas oil based alkyd resin suitable for surface coating. Progress in Organic Coatings, 74, 596-602.
[16] Kim, S.S.; Ha, H.; Ellison, C.J. (2018) Soybean Oil-Based Thermoset Films and Fibers with High Biobased Carbon Content via Thiol−Ene Photopolymerization,ACS Sustain. Chem. Eng., 6, pp. 8364–8373. DOI:10.1021/acssuschemeng.8b00435
[17] Fernandes, F.C., Kirwan, K., Lehane, D., Coles S.R. (2017). Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil, Eur. Polym. J. 89 (2017) pp. 449–460.
[18] Mahendran, A.R., Wuzella, G., Aust N., Kandelbauer, A., Müller, U. (2012). Photocrosslinkable modified vegetable oil based resin for wood surface coating application,

Prog. Org. Coat. 74 (2012) pp. 697–704.

[19] Li, Y., Sun, X.S. (2015). Camelina oil derivatives and adhesion properties, Ind. Crops Prod. 73 pp. 73–80.
[20] Samper, M.D., et al. (2019). Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil, Express Polym, Lett. 13 (2019) pp. 407–418.
[21] Trevino, A.S. & Trumbo, D. L.(2002). Acetoacetylated castor oil in coatings applications. Progress in Organic Coatings, 44(1), 49–54. DOI:10.1016/s03009440(01)00223-5
[22] Zuo, H. et al., (2019). Effect of structure on the properties of ambient-cured coating films prepared via a Michael addition reaction based on an acetoacetate-modified castor oil prepared by thiol-ene coupling. *Progress in Organic Coatings*, 135, pp. 27–33. DOI:10.1016/j.porgcoat.2019.05.032
[23] Kessler MR, Ding R, Zhang C (2014) Reduction of epoxidized vegetable oils: a novel method to prepare bio-based polyols for polyurethanes. Macromol Rapid Commun 35: pp.1068–1074
[24] Liu, W.; Xie, T.; Qiu, R. Biobased thermosets prepared from rigid isosorbide and flexible soybean oil derivatives. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5 (1), 774-783.
[25] Zhang C., Garrison T. et al. (2017). Recent advances in vegetable oil based polymers and their composites. Progress in Polymer Science (71), pp. 91- 143.
[26] Clark, A.J., Ross, A.H., Bon, S.A.F. (2017). Synthesis and Properties of Polyesters from Waste Grapeseed Oil: Comparison with Soybean and Rapeseed Oils. J.Polym.Environ(2017), 25, pp. 1-10. DOI: 10.1007/s10924-016-0883-3
[27] Li, Y., Wang, D., Sun, X.S. (2018). Epoxidized and acrylated epoxidized camelina oils for ultraviolet-curable wood coatings, J. Am. Oil Chem. Soc. 95 (2018) pp. 1307–1318.
[28] Sahoo, S.K., Khandelwal, V., Manik, G. (2019). Synthesis and characterization of low viscous and highly acrylated epoxidized methyl ester based green adhesives derived from linseed oil, Int. J. Adhes. Adhes. 89 (2019) pp. 174–177.
[29] Kostik, V., Memeti, S., Bauer, B. (2013). Fatty acid composition of edible oils and fats, J. Hygien. Eng. Des. 4 (2013) pp. 112–116.
[30] Acar, M., Dönmez, A. (2016). Kenevire Farklı Bir Bakış. 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 27-30 Eylül, 2016, Samsun, Türkiye, 265-270.
[31] Surender, R., Mahendran, A., Wuzella, G., & Vijayakumar, C. (2016). Synthesis, characterization and degradation behavior of thermoplastic polyurethane from hydroxylated hemp seed oil. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123(1), pp. 525-533.
[32] Sparks, B.J., Ethan, F.T., Hoff, T., et al. (2013). Superhydrophobic Hybrid Inorganic-Organic Thiol-ene Surfaces Fabricated via Spray-Deposition and Photopolymerization. ACS Applied Material Interfaces, 5, 1811-1817. DOI: 10.1021/am303165e
[33] Karapanagiotis, I., Grosu, D., Aslanidou, D., Aifantis, K.E., Facile Method to Prepare Superhydrophobic and Water Repellent Cellulosic Paper, Journal of Nanomaterials, 2015, 2015, 1–9.
[34] Yilgor, İ., Yilgor, E., Koşak, S.Ç. (2016). Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications, 1st ed., Smithers Rapra, Shawbury.
[35] Wang, N., Raza, A., Si, Y., Yu, J., Sun, G., & Ding, B. (2013). Tortuously structured polyvinyl chloride/polyurethane fibrous membranes for high-efficiency fine particulate filtration. Journal of colloid and interface science, 398, 240-6 .
[36] Baoli, Ou , Yuwei, Wang & Yi, Lu (2020). A review on fundamentals and strategy of epoxy-resin-based anticorrosive coating materials, Polymer-Plastics Technology and

Materials, DOI: 10.1080/25740881.2020.1819317

[37] Meng, L., et al. (2019). Improvement of Interfacial Interaction between Hydrophilic Starch Film and Hydrophobic Biodegradable Coating. ACS Sustainable Chem. Eng. 7, pp. 9506−9514

[38] Elzaabalawy, A., Meguid, S.A. (2020). Development of novel superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites. Chemical engineering Journal 398, 125403. DOI: 10.1016/6/j.cej.2020.125403

[39] Vazirinasab, E., Jafari R., Momen, G. (2018). Application of Superhydrophobic Coatings as a Corrosion Barrier: A Review, Surface and Coatings Technology, 2018, 341, pp. 40–56.

[40] Xie J., Yu P., Wang Z., Li J.(2022). Recent Advances of Self-Healing Polymer Materials via Supramolecular Forces for Biomedical Applications. Biomacromolecules 2022, 23 (3), pp. 641-660. DOI: 10.1021/acs.biomac.1c01647

[41] Wang, N., Feng, L., Xu, X.-D. and Feng, S. (2022), Dynamic Covalent Bond Cross-Linked Luminescent Silicone Elastomer with Self-Healing and Recyclable Properties. Macromol. Rapid Commun., 43: 2100885. https://doi.org/10.1002/marc.202100885

[42] Bingrui, Li, Peng-Fei, Cao, Tomonori, Saito, Alexei, P. Sokolov. (2023). Intrinsically Self-Healing Polymers: From Mechanistic Insight to Current Challenges. Chemical Reviews 2023, 123 (2) , 701-735.]

[43] Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., White, S. R., 2003, ―In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene‖, Journal Of Microencapsulation, 20 (6):pp. 719–730.

[44] Ghosh, S.K. (2009). Self healing materials: Fundementals, Design strategies and Applications. Wiley-VHC Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim.

[45] Blaiszik, B.J., Kramer,S.L.B., Olugebefola, S.C., Moore, J.S., Sottos, N.R. and White, S.R. (2010). Self-healing polymers and composites. Annu. Rev. Matter. Res., 40, 179-211.

[46] Talebian, S., Mehrali, M., Taebnia, N., Pennisi, C. P., Kadumudi, F. B., Foroughi, J., Dolatshahi-Pirouz, A. (2019). Self-Healable Hydrogels: Self-Healing Hydrogels: The Next Paradigm Shift in Tissue Engineering. (Adv. Sci. 16/2019). Advanced Science. https://doi.org/10.1002/advs.201970094.

[47] Malik, U.S et al. (2020). Nano-structured dynamic Schif base cues as robust self-healing polymers for biomedical and tissue engineering applications: a review, Environmental Chemistry Letters 20,pp. 495–517 https://doi.org/10.1007/s10311-021-01337-1

[48] Subarna, S., Sungjin, K. Tomonori, S., and Alexei, P. S. (2021) Polymers with Dynamic Bonds: Adaptive Functional Materials for a Sustainable Future, The Journal of Physical Chemistry B, p. 125 (33), pp. 9389-9401

[49] Huang, S., et al. (2020). An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications. European Polymer Journal, 41,110094 DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020

[50] Zhu, Y., Gao, F., Zhong J., Shen, L., and Lin, Y. (2020). Renewable castor oil and DL-limonene derived fully bio-based vinylogous urethane vitrimers. European Polymer Journal 135 (2020) 109865

[51] Guo, X., Gai, F., et al. (2021) Dynamic Enamine-one Bond Based Vitrimer via Amino-yne Click Reaction, ACS Macro Letter, 10, pp. 1186−1190

[52] Ying, H.; Zhang, Y.; Cheng, J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. Nat. Commun. 2014, 5 (1), 3218.]

[53] Cao, Y., Chen, C., Lu, X., Xu, D., Huang, J., & Xin, Z. (2020). Bio-based polybenzoxazine superhydrophobic coating with active corrosion resistance for carbon steel

protection. Surface and Coatings Technology, DOI :10.1016/j.surfcoat.2020.126569

[54] İyisan N. (2021). İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisans üstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. " Yara Örtüsü Uygulamaları için Kendini Yenileyen Selüloz Kaykılı Pektin Temelli Hidrojeller".

[55] Zhang, J., et. (2022), Castor-oil-based, robust, self-healing, shape memory, and reprocessable polymers enabled by dynamic hindered urea bonds and hydrogen bonds. Chemical Engineering Journal, 429,p. 131848. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131848

[56] Leibler, L., Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac F. (2011). Silica-like malleable materials from permanent organic networks, Science 334(6058), pp. 965-968. https://doi.org/10.1126/science.1212648. 28 [34]

[57] Guo, J. et al. (2019). Oil and Amino Acid-Derived Elastomers with Rapid Room Temperature Self-Healing Ability, Journal of Materials Chemistry A 7(38), pp. 21927-21933. https://doi.org/10.1039/C9TA05102C.

[58] Xu, J., Zheng, T., Shi, J., Zhang, Y. (2019). Reprocessable Cross-Linked Polyurethane with Dynamic and Tunable Phenol–Carbamate Network, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8(2),* pp. 1207-1218. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06435.

[59] Raza, A. et al. (2012). Novel fluorinated polybenzoxazine–silica films: chemical synthesis and superhydrophobicity, RSC Adv. 2, pp. 12804−12811.

[60] Kodolitsch, K., Gobec, F., Prof. C. Slugovc (2020). Solvent- and Catalyst-Free Aza-Michael Addition of Imidazolesand Related Heterocycles . European Journal of Organic Chemistry, pp. 2973–2978. DOI: 10.1002/ejoc.202000309

[61] Genest, A., Portinha, D., Fleury, E., & Ganachaud, F. (2017). The aza-Michael reaction as an alternative strategy to generate advanced silicon-based (macro)molecules and materials. Progress in Polymer Science, 72, 61–110. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2017.02.002

[62] Darmanin, T., & Guittard, F. (2014). Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials. J. Mater. Chem. A, 2(39), pp. 16319–16359. DOI:10.1039/c4ta02071e 7

[63] Neacşu, I. A., Nicoară, A. I., Vasile, O. R., & Vasile, B. Ş. (2016). Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering, 1271–295. DOI:10.1016/b978-0-323-42862-0.00009-2

[64] Joshi, M., Butola, B.S. (2013). in Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles.

[65] Grosso, D. How to exploit the full potential of the dipcoating process to better control film formation. J. Mater. Chem. 2011, 21, 17033–17038

[66] Karmouch R., Ross G.G., (2010). Superhydrophobic Wind Turbine Blade Surfaces Obtained by a Simple Deposition of Silica Nanoparticles Embedded in Epoxy, Applied Surface Science. 257 (3), pp. 665–669.

[67] Cenik, İ. (2023). Enerji Depolama Sistemleri için Fonksiyonel Nano Yapıların Tasarımı. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2023. pp. 17-18.

[68] Coste G., Negrell C., Averous L., Caillol S. (2020). Green Synthesis of Biobased Soft Foams by the Aza-Michael Reaction. ACS Sustainable Chem. Eng. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c01885

[69] Lucia, A.; Bacher, M.; van Herwijnen, H.W.G.; Rosenau, T. A (2020). Direct Silanization Protocol for Dialdehyde Cellulose. Molecules., 25, 2458. https://doi.org/10.3390/molecules25102458

[70] Belhassen, R.; Vilaseca, F.; Mutje, P.; Boufi, S. (2014). Thermoplasticized starch modified by reactive blending with epoxidized soybean oil. Ind. Crops Prod. 53, pp. 261−267.
[71] Bechi, D. M., Luca, M. A. de, Martinelli, M., & Mitidieri, S. (2013). Organic–inorganic coatings based on epoxidized castor oil with APTES/TIP and TEOS/TIP. Progress in Organic Coatings, 76(4), 736–742. DOI:10.1016/j.porgcoat.2013.01.004
[72] Naderizadeh, S., Bayer, I. et al. (2020). Bioresin-based superhydrophobic coatings with reduced bacterial adhesion. Journal of Colloid and Interface Science 574; pp. 20–32. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.04.031
[73] Carré, C. et al. (2014). Original Biobased Nonisocyanate Polyurethanes: Solvent- and Catalyst-Free Synthesis, Thermal Properties and Rheological Behaviour. RSC Adv., 4, 54018−54025.
[74] Lee, J.H., Kim, S.H. (2020). Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane. Sci Rep 10, 19152
[75] Yang, X., et al. (2017). Study on the synthesis of bio-based epoxy curing agent derived from myrcene and castor oil and the properties of the cured products]. RSC Adv.,7, p. 238.]
[76] Bandehali, S., Parvizian, F., Ansari, F. (2020). Oleic acid-functionalized TiO2 nanoparticles for fabrication of PES-based nanofiltration membranes. Chemical Eng. Research and Design 156 (2020). pp. 433–441. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.02.019
[77] Wang, S. et al. (2020) "Enhancement thermal stability and co2 adsorption property of zif-8 by pre-modification with polyaniline," Materials Research Express, 7(2), p. 025304.