MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZGE TEZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Aslı BEYLER ÇİĞİL

İSTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZGE TEZEL

(520817001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Aslı BEYLER ÇİĞİL

İSTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Özge TEZEL'in "**Kendi Kendini Onarabilen UV Işınlarıyla Kuruyabilen Kaplamaların Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi**" başlıklı tez çalışması, ___/___/2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN (Danışman)
Marmara Üniversitesi .....

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN (Üye)
Marmara Üniversitesi .....

Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYRAMOĞLU (Üye)
Yalova Üniversitesi .....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26 /06/ 2019 tarih ve 2019/13-02 sayılı kararı ile Özge TEZEL'in Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Bu yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-DRP-090414-0100 proje kapsamında desteklenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimlerini her zaman fazlasıyla paylaşan, gerek tez gerek tez dışı konularda yakın ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen ve ihtiyaç duyduğum her konuda yardımını gördüğüm değerli danışman hocam Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a,

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimlerini her zaman fazlasıyla aktaran, benimle heyecanlanan, benimle sevinen, bana öğrenci öğretmen ilişkisinin yanında abla kardeş sevgisini de her zaman hissetiren değerli eş danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Aslı BEYLER ÇİĞİL'e,

Çalışmalarım sırasında desteklerini her zaman yanımda hissettiğim, Arş. Gör. Hatice BİRTANE ve Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU'ya,

Bugünlere gelmemi sağlayan, tüm eğitim hayatım boyunca bana inanan, güvenen, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Şerife Hüsniye TEZEL'e, babam Mustafa İlyaz TEZEL'e, kardeşlerim Melike Neşe TEZEL ve Mine CAMADAN'a,

tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışmanın başta sevgili yiğenlerim Mira ve Mevsim CAMADAN'a sonra da gelecek tüm nesillere ışık olması umudu ile.

Haziran, 2019 **Özge TEZEL**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **i**

İÇİNDEKİLER ..... **iii**

ÖZET ..... **xiii**

ABSTRACT ..... **xv**

YENİLİK BEYANI ..... **xvii**

SEMBOLLER ..... **xix**

KISALTMALAR ..... **xxi**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **xxvii**

TABLO LİSTESİ ..... **xxxv**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Giriş 1

1.2. Amaç 3

2. GENEL BİLGİ **5**

2.1. Biyomimetik 5

2.1.1. Hareket teknolojilerinde biyomimetik 6

2.1.2. İnşaat ve mimarlık teknolojilerinde biyomimetik 6

2.1.3. Yapısal malzeme teknolojilerinde biyomimetik 7

2.2. Biyolojik Sistemlerde Kendi Kendini Onarma 8

2.3. Kendi Kendini Onaran Materyaller 9

2.3.1. Fiber tabanlı kendi kendini onaran materyaller 11

2.3.2. Mikrokapsül tabanlı kendi kendini onaran materyaller 13

2.4. Mikroenkapsülasyon Teknikleri 18

2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Mikrokapsül Sentezi 20

2.5.1. Emülsiyon polimerizasyonu ile mikrokapsül sentezini etkileyen faktörler..... 24
2.5.1.1. Yüzey aktif madde 24
2.5.1.2. pH değeri 27
2.5.1.3. Karıştırma hızı 28
2.5.1.4. Reaksiyon sıcaklığı 29
2.6. Pleksiglas (poli metilmetakrilat) 30
2.7. Yüzey Kaplamaları 31
2.7.1. Metalik kaplamalar 32
2.7.2. Metalik olmayan kaplamalar 32
2.7.2.1. İnorganik yüzey kaplamaları 33
2.7.2.2. Organik yüzey kaplamaları 33
2.8. Fotokimyasal Polimerizasyon 33
2.9. UV Işınları ile Kuruyabilen Kaplamalar 35
2.9.1. UV ışınları ile kuruyabilen kaplamaların bileşenleri 36
2.9.1.1. Fotobaşlatıcı 36
2.9.1.2. Oligomerler 36
2.9.1.3. Reaktif seyrelticiler 37
2.9.2. UV ışınları ile kuruyabilen kaplamalara uygulanan performans testleri 38
2.9.2.1. Dinamik mekanik ölçümler (DMA) 38
2.9.2.2. Yapışma testi 38
2.9.2.3. Kalem sertliği testi 38
2.9.2.4. Taber aşınma testi 38
2.9.2.5. Işık geçirgenlik testi 38

2.9.2.6. Temas açısı ölçümü (ıslanabilirlik testi) 39

3. MATERYAL VE YÖNTEM 41

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 41

3.2. Kullanılan Cihazlar 49

3.3. Mikrokapsüllerin Sentezi 51

3.3.1. Epoksi içeren PUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi (birinci seri çalışma) 51

3.3.2. Trikloroasetik asit ve trifloroasetik asit içeren PMUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi (ikinci seri çalışma) 52

3.3.3. İçi boş (hollow) PMUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi (üçüncü seri çalışma) 54

3.3.3.1 İçi boş (hollow) PMUF kabuklu mikrokapsüllerin polietilen imin ile doldurulması 54

3.4. Kendi Kendini Onarabilen Kaplamaların Hazırlanması 55

3.4.1. Hidrolize 3-Metakriloksi propil trimetoksisilan (hMEMO) hazırlanması 55

3.4.2. Epoksi/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların hazırlanması (birinci seri çalışma) 55

3.4.3. TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların hazırlanması (ikinci seri çalışma) 56

3.4.4. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların hazırlanması (üçüncü seri çalışma) 58

3.5. Hasar Alan Kendi Kendini Onarabilen Kaplamaların İncelenmesi 58

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 59

4.1. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu 59

4.1.1. Epoksi içeren PUF Kabuklu mikrokapsüllerin karakterizasyonu (birinci seri çalışma) 59

4.1.1.1. ATR-FTIR spektrumu 59

4.1.1.2. Morfoloji 60

4.1.1.3. Kabuk çekirdek oranı ve kapsülleme verimi 62

4.1.1.4. Termal özellikler 63

4.1.2. Trikloroasetik asit ve trifloroasetik asit içeren PMUF kabuklu mikrokapsüllerin karakterizasyonu (ikinci seri çalışma) 64

4.1.2.1. ATR-FTIR spektrumu 64

4.1.2.2. Morfoloji 66

4.1.2.3. Kabuk çekirdek oranı ve kapsülleme verimi 68

4.1.2.4. Termal özellikler 69

4.1.3. PEI içeren PMUF kabuklu mikrokapsüllerin karakterizasyonu (üçüncü seri çalışma) 72

4.1.3.1. ATR-FTIR spektrumu 72

4.1.3.2. Morfoloji 73

4.1.3.3. Kabuk çekirdek oranı ve kapsülleme verimi 74

4.1.3.4. Termal özellikler 75

4.2. Kaplamaların Kendi Kendini Onarma Performansı 77

4.2.1. EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı (birinci seri çalışma) 77

4.2.2. TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı (ikinci seri çalışma) 79

4.2.3. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı (üçüncü seri çalışma) 80

4.3. Kaplamaların Karakterizasyonu 81

4.3.1. PUF-E kaplamalarının karakterizasyonu (birinci seri çalışma) 81

4.3.1.1. ATR-FTIR spekturumu 81

4.3.2. PMUF-TCA ve PMUF-TFA kaplamalarının karakterizasyonu (ikinci seri çalışma) 82

4.3.2.1. ATR-FTIR spekturumu 82

4.3.3. PMUF-PEI kaplamalarının karakterizasyonu (üçüncü seri çalışma) 84

4.3.3.1. ATR-FTIR spekturumu 84

5. SONUÇLAR 85

KAYNAKLAR 89

ÖZET

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN UV IŞINLARIYLA KURUYABİLEN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kendi kendini onarabilen kaplamalar, biyolojik varlıklar gibi alınan hasarı otomatik olarak iyileştirme yeteneklerinden dolayı son birkaç yılda malzeme bilimi açısından en heyecan verici gelişmelerden biri olarak görülmektedir.

Yaralandıktan sonra iyileşme kabiliyetine sahip olan biyolojik sistemler, kendini iyileştirici materyallerin gelişimi için ilham kaynağı olmuştur. Bu biyolojik mükemmellikten esinlenerek, doğal materyalleri taklit etmek ve kendiliğinden iyileşme kabiliyetini polimerlere ve polimer kompozitlere entegre etmek için sürekli çaba sarf edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, iyileştirici ajanı ihtiva eden mikrokapsüllerin sentezlenmesi ve mikrokapsül içeren kaplama formülasyonlarının pleksiglas levhalara UV ışınları ile uygulanması ve kaplamanın hasar alma durumunda kendi kendini onarma performansının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak üç farklı çalışma serisi oluşturulmuş ve dört farklı çekirdek içeriğine ve çalışma mekanizmasına sahip mikrokapsüller sentezlenmiştir. Çalışma serilerinin her birinde elde edilen mikrokapsüllerin yapısal özellikleri ATR-FTIR ve SEM ile karakterize edilmiş ve termal, optik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında her bir çalışma serisinde oluşturulan mikrokapsüller kaplama formülasyonlarına ağırlıkça belirli yüzdelerde eklenerek UV ışınları ile kürlenmiştir. Kürlenen her bir kaplamanın yapısal özellikleri ATR-FTIR ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü ve son kısmında çalışma serilerinde oluşturulan tüm kaplamaların hasar sonrası kendi kendini onarma performansları dijital kamera, optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir.

ABSTRACT

PREPARATION OF SELF-HEALING UV COATINGS AND INVESTIGATION OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS

Self-healing coatings, due to their ability to automatically recover damage like as biological assets, have been seen as one of the most exciting developments in material science over the last few years.

Biological systems capable of self-healing have inspire the development of self-healing materials. Inspired by this biological excellence, constant efforts are being made to mimic natural materials and to integrate self-healing ability into polymers and polymer composites.

In this thesis, aimed to synthesize microcapsules containing healing agent and to apply coating formulations containing microcapsules to plexiglass plates, then curing with UV rays and to examine self-healing performance of these coatings after they are damaged. For this purpose, three different study series have been created and microcapsules have been synthesized, which has four different core contents and working mechanisms. The structural properties of the microcapsules obtained in each study series were characterized by ATR-FTIR and SEM and thermal, optical and morphological properties of microcapsules were investigated.

In the second part of the study, the microcapsules formed in each study series were added to the coating formulations in certain percentages and cured with UV rays. The structural properties of each cured coating were characterized by ATR-FTIR.

In the third and last part of the study, the self-healing performance of all the coatings formed in the study series was examined by digital camera, optical microscope and SEM.

YENİLİK BEYANI

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN UV IŞINLARIYLA KURUYABİLEN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Literatürde mikrokapsül tabanlı kendi kendini onarabilen kaplamaların hazırlanışı ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Çekirdek malzemesi epoksi, kabuk malzemesi PUF olan mikrokapsüller kendi kendini onarabilen kaplamalarda çokça kullanılsa da, literatürde kaplamadaki hasar bölgesinde (mikrokapsülden sızan) epoksi + (kaplama matrisinde bulunan) tiyol reaksiyonunun gerçekleştiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca kendini onarabilen kaplamalar ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, trikloroasetik asit ve trifloroasetik asitin PMUF kabuklu mikrokapsül içinde çekirdek malzemesi olarak kullanılmadığı görülmüştür.

Literatürde, içi boş olarak sentezlenmiş mikrokapsüllerin polietilen imin içeren çözelti ile muamele edilerek polietilen imin ile doldurulduğu ve daha sonra bu mikrokapsüllerin kendi kendini onarabilen kaplamalarda kullanılarak performans incelemesinin yapıldığı bir çalışma görülmemiştir.

Bu açıdan bakıldığında tüm çalışma serilerinde hazırlanan hem mikrokapsüllerin hem de kendi kendini onarabilen kaplamaların orijinal oldukları görülmektedir.

Bu tez çalışmasının sonuçları, SCI indeks kapsamındaki dergilerde 1 makale olarak yayınlanmıştır. Ayrıca, tez çalışmalarından ikinci ve üçüncü seri çalışmalar, iki ayrı makale olarak yayınlanmak üzere hazırlanmaktadır.

1- "Design and development of self-healing coating based on thiol–epoxy reactions", Reactive and Functional Polymers, 142, (2019), 69-76, Doi: https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.004

Haziran, 2019 Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN, Dr. Öğr. Üyesi Aslı BEYLER ÇİĞİL, Özge TEZEL

SEMBOLLER

°C **:** Santigrat derece

µm **:** Mikrometre

dk **:** Dakika

M **:** Molar

mL **:** Mililitre

nm **:** Nanometre

pH **:** Asitlik – bazlık derecesi

rpm **:** Dakikadaki dönüş sayısı

KISALTMALAR

2-AE **:** Trimetilolpropan dialil eter

3-APTES **:** (3-Aminopropil) trietoksisilan

4-SH **:** Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat)

Ag **:** Gümüş

ATR-FTIR **:** Fourier transform infrared spektroskopisi

Cr **:** Krom

Cu **:** Bakır

DMA **:** Dinamik mekanik termal analiz cihazı

DSPD **:** Disiklopentedien

EMA **:** Etilen maleik anhidrit

ENB **:** 5 etiliden-2-norbornen

EPO/PUF **:** Epoksi içeren Poli (üre-formaldehit) kabuklu mikrokapsüller

GA **:** Arap Zamkı

GMA **:** Glisidil metakrilat

GPTMS **:** (3-glisidiloksipropil) trimetoksisilan

HCl **:** Hidroklorik asit

MEMO **:** 3-metakriloksi propil trimetoksisilan

MF **:** Melamin-formaldehit

MUF **:** Melamin-üre-formaldehit

NaOH **:** Sodyum Hidroksit

Ni **:** Nikel

NVP **:** N-vinil-pirolidon

PAO **:** Poliester akrilat oligomer

Pb **:** Kurşun

PEGDA **:** Poli(etilenglikol) diakrilat

PEI **:** Polietilen imin

PEI/PMUF **:** Polietilen imin içeren Poli (melamin üre formaldehit) kabuklu mikrokapsüller

PF **:** Fenol formaldehit

PI **:** Fotobaşlatıcı

PMF **:** Poli (melamin-formaldehit)

PMMA **:** Poli (metil metakrilat)

PMUF **:** Poli (melamin üre formaldehit)

PMUF-PEI **:** PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonu

PMUF-TCA **:** TCA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonu

PMUF-TFA **:** TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonu

P-TSA **:** p-toluen sülfonik asit

PUF **:** Poli (üre-formaldehit)

PUF-E **:** EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonu

SDBS **:** Sodyum dodesil benzen sülfonat

SDS **:** Sodyum dodesil sülfat

SEM **:** Taramalı elektron mikroskobu

SLS **:** Sodyum lauril sülfat

Sn **:** Kalay

TCA **:** Trikloroasetik asit

TCA/PMUF **:** Trikloroasetik asit içeren Poli (melamin üre formaldehit) kabuklu mikrokapsüller

TFA **:** Trifloroasetik asit

TFA/PMUF **:** Trifloroasetik asit içeren Poli (melamin üre formaldehit) kabuklu mikrokapsüller

TGA **:** Termal gravimetrik analiz

TMPTA **:** Trimetilolpropan triakrilat

TPDA **:** Tri (propilen glikol) diakrilat

UF **:** Üre-formaldehit

UV **:** Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Termit höyüğü ile Eastgate Merkezi'nin biyomimetik olarak ilişkisi 7

Şekil 2.2. Biyolojik sistemlerde yara onarımının şematik diyagramı 9

Şekil 2.3. Biyolojik iyileşmenin kendi kendini onaran malzemeler ile ilişkisi..... 9

Şekil 2.4. Kendini onarabilen sistem tasarımının akış şeması 11

Şekil 2.5. İçi boş kanallar içeren kompozit malzemelerin şematik diyagramı..... 12

Şekil 2.6. İçi boş kanallar ve fiberler içeren kompozit malzemelerin şematik diyagramı 12

Şekil 2.7. Mikrokapsüllerin morfolojisi 14

Şekil 2.8. Mikrokapsül bazlı kendini onarabilen sistemin şematik diyagramı..... 16

Şekil 2.9. Üre ve formaldehitin polimerizasyonu..... 21

Şekil 2.10. *In-situ* polimerizasyonu ile sentezlenen UF kapsüllerinin şematik diyagramı 21

Şekil 2.11. Melamin ve formaldehitin polimerizasyonu 22

Şekil 2.12. Mikroenkapsülasyonun şematik olarak gösterimi..... 24

Şekil 2.13. SDBS, EMA ve GA yüzey aktif maddeleri içeren PUF mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüleri 26

Şekil 2.14. Poli (etilen alt-maleik anhidrit) (EMA)'nın moleküler yapısı 27

Şekil 2.15. pH değerleri sırasıyla a) 2,5 b) 3,5 c) 4,5 olan emülsiyonlarda sentezlenmiş PUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü 28

Şekil 2.16. Mikrokapsül sentezinde kullanılan mekanik karıştırıcı uçları 29

Şekil 2.17. a) 40 ^{0}C b) 50 ^{0}C c) 60 ^{0}C d) 70 ^{0}C'de sentezlenmiş mikrokapsüllerin SEM görüntüsü 30

Şekil 2.18. Elektromanyetik spektrum 34

Şekil 2.19. UV görünür bölgede fotobaşlatıcı ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu 35

Şekil 3.1. Mikrokapsül sentezinin şematik olarak gösterimi..... 52

Şekil 3.2. Sentezlenen mikrokapsüllerin yapısı..... 53

Şekil 3.3. Hazırlanan kaplamaların şematik olarak gösterimi..... 55

Şekil 4.1. Boş PUF mikrokapsüllerinin, EPO/PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin ATR-FTIR spekturumları 59

Şekil 4.2. a) EPO/PUF mikrokapsül optik mikroskop görüntüsü b) EPO/PUF mikrokapsül SEM görüntüsü 35000x c) EPO/PUF mikrokapsül SEM görüntüsü 50000x d) EPO/PUF mikrokapsül SEM görüntüsü 35000x..... 60

Şekil 4.3. EPO/PUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı..... 61

Şekil 4.4. Boş PUF mikrokapsüllerinin, EPO/PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin TGA spektrumları 63

Şekil 4.5. Boş PMUF mikrokapsüllerinin, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin, TCA'nın ve TFA'nın ATR-FTIR spekturumları 64

Şekil 4.6. TCA/PMUF mikrokapsüllerinin a) 5000x b) 10000x c) 25000x d) 50000x TFA/PMUF mikrokapsüllerinin e) 5000x f) 10000x g) 15000x h) 35000x SEM görüntüleri 66

Şekil 4.7. a) TCA/PMUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü (100µm) b) TCA/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı c) TFA/PMUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü (100µm) d) TFA/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı 67

Şekil 4.8. Boş PMUF mikrokapsüllerinin, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ve TCA'nın TGA ve DTGA spektrumları 69

Şekil 4.9. Boş PMUF mikrokapsüllerinin, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ve TFA'nın TGA ve DTGA spektrumları 70

Şekil 4.10. PEI'nin, PEI/PMUF mikrokapsüllerinin ve boş PMUF mikrokapsüllerinin ATR-FTIR spektrumları 72

Şekil 4.11. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin a) 35000x b) 100000x SEM görüntüleri 73

Şekil 4.12. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin a) optik mikroskop görüntüsü (100 μm) b) boyut dağılımı 73

Şekil 4.13. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin, boş PMUF mikrokapsüllerinin ve PEI'nin TGA ve DTGA spektrumları 75

Şekil 4.14. a) PUF-E2 kaplamasının SEM görüntüsü (20000x) b) PUF-E2 kaplamasının SEM görüntüsü (50000x) c) PUF-E2 kaplamasının hasar aldıktan sonraki SEM görüntüsü (10000x) d) PUF-E2 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 14. gün SEM görüntüsü (10000x) e) PUF-E3 kaplamasının hasar aldıktan sonraki SEM görüntüsü (5000x) f) PUF-E3 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 14. gün SEM görüntüsü (5000x) 77

Şekil 4.15. EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma mekanizmasının şematik olarak gösterimi 78

Şekil 4.16. a) PMUF-TCA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki dijital kamera görüntüsü b) PMUF-TCA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün dijital kamera görüntüsü c) PMUF-TCA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün SEM görüntüsü (500x) d) PMUF-TFA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki dijital kamera görüntüsü e) PMUF-TFA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün dijital kamera görüntüsü f) PMUF-TFA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün SEM görüntüsü (500x) . 79

Şekil 4.17. PMUF-PEI2 kaplamasının a) hasar aldıktan sonraki optik mikroskop görüntüsü b) hasar aldıktan sonraki 7. gün optik mikroskop görüntüsü c) hasar aldıktan sonraki 18. gün optik mikroskop görüntüsü 80

Şekil 4.18. PUF-E0, PUF-E1, PUF-E2, PUF-E3 ve PUF-E5 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları 81

Şekil 4.19. PMUF-TCA0, PMUF-TCA1, PMUF-TCA2, PMUF-TCA3 ve PMUF-TCA5 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları 82

Şekil 4.20. PMUF-TFA0, PMUF-TFA1, PMUF-TFA2, PMUF-TFA3 ve PMUF-TFA5 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları 83

Şekil 4.21. PMUF-PEI0, PMUF-PEI0,5, PMUF-PEI1 ve PMUF-PEI2 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları 84

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Mikrokapsül tabanlı kendi kendini iyileştiren kaplamanın performansını etkileyen faktörler 17

Tablo 2.2. Mikroenkapsülasyon teknikleri 18

Tablo 2.3. Farklı teknikler kullanılarak elde edilen mikrokapsül boyutları 19

Tablo 2.4. Literatürde *in-situ* polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokapsüllerin üretim aşamasında kullanılan bazı yüzey aktif maddeler 25

Tablo 3.1. Bu tez çalışmasındaki çalışma serilerinin tablo halinde gösterimi 51

Tablo 3.2. EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri ... 56

Tablo 3.3. TCA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri 57

Tablo 3.4. TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri 57

Tablo 3.5. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri . 58

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Modern endüstri alanında daha iyi performans arayışında olan bilim insanları, ekosistemin ve ekosistem içinde yaşayan canlıların karşılaştığı zorluklara karşı nasıl tepki verdiğini gözlemlemiş ve yaptıkları gözlemler sonucu doğadan öğrenme, doğayı taklit etme anlamlarına gelen ve literatürde, biyomimesis, biyomimikri, biyonik gibi isimlerle de görülen "Biyomimetik" kavramını ortaya atmışlardır. Doğada gözlemlenen döngülerin, şekillerin, hareketlerin, hayvansal ve bitkisel organizmaların hücresel-fiziksel-kimyasal işleyiş biçimlerinin; endüstride, materyallere, tasarımlara ve ürünlere uyarlanması biyomimetik teknolojisine örnek verilebilir.

Endüstrinin ve günlük yaşamın vazgeçilmez parçası haline gelmiş neredeyse tüm doğal veya sentetik malzemeler bozulmaya karşı hassastır ve zamanla bozulmaktadır. Sentetik malzemeler söz konusu olduğunda, uzun süreli bozulma süreci, mikro çatlaklara yol açabilmektedir. Tüketimin hızla arttığı ve doğal kaynakların gittikçe azaldığı günümüzde hem malzemenin ömrünü hızla tüketen hem de olası bir arızaya neden olabilecek derecede önem arz eden mikro veya makro çatlakların, malzemelerin güvenilirliğini ve ömrünü arttırmak için onarılması vazgeçilmezdir. İşte bu noktada hasar aldıktan sonra hasarı otonom olarak iyileştirebilen biyolojik sistemlerin örnek alınması, kendi kendini iyileştirebilen materyallerin geliştirilmesinde en büyük ilham kaynağı olarak gösterilebilir.

Yaklaşık olarak 35 yılı aşkın bir geçmişi olan kendiliğinden iyileşen materyaller kavramı, bir malzemenin otomatik ve otonom olarak, yani herhangi bir dış müdahaleye gerek kalmadan kendini iyileştirme/onarma yeteneği olarak tanımlanabilir. Herhangi dış müdahaleye gerek kalmadan alınan hasarı otomatik olarak iyileştirme ve aşınma özelliklerini iyileştirme yeteneklerine sahip olan kendiliğinden iyileşen materyaller, son yıllarda malzeme bilimi açısından en heyecan verici gelişmelerden biri olarak görülmektedir ve iyileşme yeteneğinin polimer ve polimer kompozit malzemelere entegre edilmesi için sürekli çaba sarf edilmektedir.

Plastikler/polimerler, boyalar/kaplamalar, metaller/alaşımlar ve seramik/beton gibi bozulma veya hasar alma ihtimaline sahip olan malzeme türleri kendi kendini onarma mekanizmalarına sahip olarak üretilebilir. Kendiliğinden iyileşen materyaller, iyileştirici ajanın serbest kalması stratejisi ile tasarlanabilir. Birçok kendiliğinden iyileşen materyal stratejileri araştırılmış olsa da diğerlerine göre en başarılı yöntem mikrokapsül tabanlı iyileşme yöntemidir.

Mikrokapsül tabanlı iyileşme yöntemine göre; monomerler, boyalar, katalizörler veya sertleştiriciler gibi sıvı aktif maddeler ihtiva eden mikrokapsüller üretim aşamasında polimerik sistemlere gömülür. Herhangi bir hasar alma durumunda mikrokapsüller kırılarak iyileştirici maddeyi hasar gören bölgeye bırakır. İyileştirici ajan serbest kalır ve matriste bulunan aktif bileşen ile reaksiyona girerek polimerleşir. Böylece hasar bölgesinde otonom olarak onarım gerçekleştirilir.

Günümüzde mikrokapsül teknolojisine; kaplama, inşaat, tekstil, temizlik, kişisel bakım ürünleri gibi pek çok endüstri alanında rastlamak mümkündür.

- 2000'li yılların başında Nissan Motor Co. Şirketinin boyalı yüzeylerde çizikleri onarmak için tasarladığı "Scratch Guard Coat" (çizilmeye karşı dayanıklı kaplama) boyasını otomotivleri üzerinde uygulaması,
- Kendini onararak kullanım ömrünü uzatmak ve güvenirliğini arttırmak amacıyla mikrokapsül içeren çimento, kireç, beton, harç, suni mermer, dolgu macunlarının tasarlanması,
- Ses, ışık ve ısı yalıtımını sağlamak amacıyla içi hava dolu mikrokapsüller içeren yalıtım malzemelerinin üretilmesi,
- Yaşlanmayı geciktirme, inceltme, nemlendirme, kötü kokuyu giderme gibi farklı etkilerde bulunan kozmetik aktif madde içeren mikrokapsüllerin üretim aşamasında kumaş ipliklerine sabitlenerek tekstil ürünlerinin üretilmesi,
- Tekstil ürünlerinin kararlılığını arttırmak amacıyla kozmetik aktif madde ile dolu mikrokapsüller içeren yumuşatıcıların veya deterjanların üretilmesi

ve bu uygulamaların birbirine uyarlanarak yeni ürünlerin ortaya çıkması, endüstride kullanılan mikrokapsül teknolojilerine örnek olarak verilebilir.

1.2. Amaç

Bu çalışmada ilk olarak kendi kendini onarabilen kaplamaların hazırlanması için sırasıyla; epoksi, trifloroasetik asit (TFA), trikloroasetik asit (TCA), polietilen imin (PEI) içeren mikrokapsüller sentezlenmiştir. Kaplama formülasyonu ile karıştırılan mikrokapsüller, pleksiglas yüzeyine aplikatör ile uygulanarak UV ışınları yardımıyla kurutulmuştur. Daha sonra kaplama yüzeyinin hasar alması sağlanmış ve kendi kendini onarma ve performans özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Biyomimetik

Antik yunanca "βίος (bios)" hayat ve "μίμησις (mimesis)" imitasyon, kopya kelimelerinden türetilen "Biyomimetik" terimi 1957 yılında Amerikan biyofizikçi Otto Schmitt tarafından ortaya atılmıştır [1]. 1974'te Merriam-Webster'ın sözlüğünde biyomimetik ilk olarak, "Biyolojik olarak üretilen maddelerin, materyallerin ve biyolojik mekanizmaların ve proseslerin, özellikle benzer ürünlerin yapısal veya işlevsel olarak doğal olanı taklit ederek, yapay mekanizmalarla sentezlenmesi." şeklinde tanımlanmıştır [2].

Bilim insanı ve yazar Janine Benyus tarafından 1977'de yazılan "Biomimicry: Innovation Inspired by Nature" adlı kitapta biyomimetik veya biyomimikri, "Doğanın modellerini inceleyen ve sonra insan problemlerini çözmek için bu tasarımlardan ve süreçlerden ilham alan yeni bir bilim" olarak tanımlanmıştır [3].

Yıllar içinde biyonik, biyomimesis, biyomimikri olarak farklı şekillerde de isimlendirilmiş [2] olsa da biyonik, biyomimesis, biyomimikri ve biyomimetik günümüzde kısaca "doğadan öğrenme, doğayı taklit etme, doğayı model alma" şeklinde tanımlanmaktadır [3].

Kaydedilen en eski yazılarda bile doğanın mühendisliğinin mekanizmalara ve mevcut teknolojiye aktarmanın paralel arzusunu bulmak mümkündür. En bilinen biyomimetik referansı, "Doğa asla kendi yasalarını çiğnemez" sözünün sahibi, rönesans döneminin ünlü ressamlarından Leonardo da Vinci'nin "Flying Machine" eskizlerinde görülmektedir [4].

Biyomimetik teknolojilerini;

- doğanın ve canlıların geometrik ve kinematik özelliklerini model alan hareket teknolojileri
- doğanın estetik yapısını ve canlıların yaşam alanlarını model alan inşaat ve mimarlık teknolojileri

- doğanın ve canlıların fizyolojik ve anatomik özelliklerini model alan yapısal teknolojiler

olmak üzere 3 ana başlıkta inceleyebiliriz.

2.1.1. Hareket teknolojilerinde biyomimetik

Biyomimetik mekanizma üreticileri, performansı artırmak için, ilgi ortamlarında iyi performansa sahip canlıların geometrik ve kinematik özelliklerini uygulamayı kendine hedef edinir. Canlıların hem hareketlerini hem de vücut şekillerini taklit ederek, üstün hareket kabiliyeti özellikleri veren ve çevre ile dinamik etkileşimleri olan mekanizmaları yeniden yaratmayı umut etmektedirler [5]. Amerikan şirketi Boston Dynamics'in tasarladığı ve videoları tüm dünyada internet virali olmuş robotlarının hareket kabiliyeti, biyomimetiğin hareket teknolojisinde kullanılmasına örnek verilebilir [6].

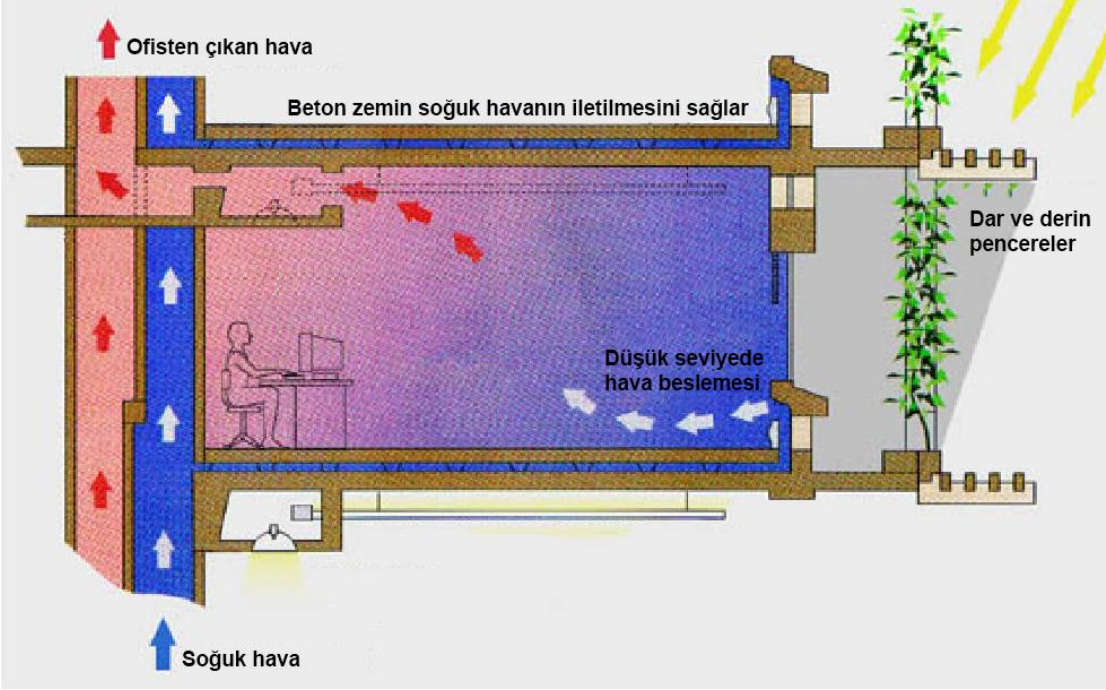
2.1.2. İnşaat ve mimarlık teknolojilerinde biyomimetik

Günümüzde modern binaların yerine getirmesi gereken şartlar çok karmaşıktır, çoğu zaman çelişkilidir ve yaşam döngüleri boyunca kullanım, ekonomik ve ekolojik nedenlere göre uyarlanmalıdır. Son yıllarda, ortaya çıkan ekolojik talepler, malzeme geliştirme ve otomasyon da dahil olmak üzere son derece gelişmiş yapı teknolojilerinin geliştirilmesinde itici bir güç olmuştur [7].

Afrika'daki termit höyüklerinin 1,5-40 °C arasındaki atmosferik sıcaklıklarda bile sabit sıcaklık ve nem tutma özelliklerinden ilham alınarak, termit höyüğü taranmış ve höyük yapısının 3 boyutlu görüntüleri oluşturulmuştur. Böylece insan yapı tasarımını etkileyebilecek mimari tasarımlar ortaya çıkmıştır. Höyük yapısının mimari yapısına uygun olarak tasarlanan Harare, Zimbabwe'deki bir ofis kompleksi olan yedi katlı Eastgate Merkezi, klimasız olarak serin kalmaktadır ve aynı boyutlardaki bir binanın harcayacağı enerjinin sadece % 10'unu kullanmaktadır [8].

Yüksek termal kütleye sahip beton ve tuğlalar ile kaplı Eastgate Merkezi'nin dışı kaktüs gibi dikenli bir görünüme sahiptir. Bunun nedeni yüzey alanını arttırarak gündüz daha çok sıcaklığı absorblamak ve sıcaklık kaybını gece boyunca en aza indirmektir. Binanın

zemin katında bulunan ve düşük güç kullanan fanlar gece boyunca çalışarak yedi kata soğuk havayı dağıtır. Binanın içindeki beton duvarlar soğuk havayı absorplar ve böylece soğuk havanın katlar arası sirkülasyonu kolayca gerçekleşir. Sabah olunca ısınan hava, ofis kanallarından yükselerek binanın bacalarından atmosfere bırakılır. Böylece binanın genel olarak sıcaklığı gündüz 27,7 °C'de; gece ise 13,8 °C'de sabit tutulabilmektedir.



Şekil 2.1. Termit höyüğü ile Eastgate Merkezi'nin biyomimetik olarak ilişkisi [9]

2.1.3. Yapısal malzeme teknolojilerinde biyomimetik

Yapısal malzemelerin biyomimetik ile ilişkisinin en bilineni "Lotus Etkisi"dir. Lotus yaprağı, kendi kendini temizleme amacıyla damlacıkların hareketliliğini arttıran, kendine özgü su itici özelliğine sahiptir. Araştırmacılar lotus yaprağının davranışını gözlemledikten sonra, su itme yeteneğini günlük yaşamımızda kullandığımız endüstriyel ürünlere uygulayarak, suyun nesneye yayılmasını önleyen hidrofobik yüzeyler oluşturmayı başarmışlardır [3, 10].

Ağaç kurbağalarının ayak fizyolojisinden esinlenerek yol tutuşu yüksek araba lastiklerinin, üretilmesi [11], köpek balığının hızlı ve çevik olmasını sağlayan

hidrodinamiği yüksek derisinden esinlenerek sentetik köpek balığı cilt zarının tasarlanması [12], insan veya hayvan yaralarının kendi kendini otonom olarak iyileştirebilmesinden esinlenerek kendi kendini onarabilen yüzeylerin oluşturulması biyomimetik yapısal malzeme teknolojilerine ayrıca örnek olarak verilebilir.

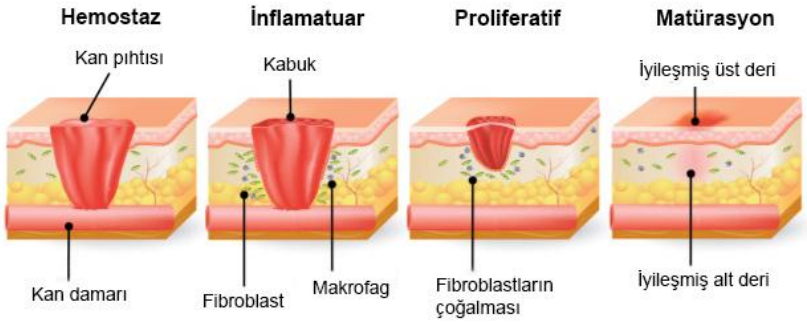
En eski yazılardan rönesansa, rönesans döneminden günümüze kadar teknoloji gelişmiş olsa da doğa gibi kusursuz işleyen bir düzeni mentor olarak gören biyomimetik teknolojisinin kendini geliştirmesi kaçınılmazdır. Bunun için de her geçen gün doğa derinlemesine incelenmekte, yeni çalışmalar yapılmakta ve var olan çalışmalar, doğanın mühendisliğine denk oluncaya kadar geliştirilmektedir.

2.2. Biyolojik Sistemlerde Kendi Kendini Onarma

Biyolojik sistemlerde kendi kendini onarma, dengesiz, hastalıklı veya zarar görmüş bir organizmanın iyileşme süreci olarak tanımlanabilir. Fiziksel hasar veya hastalığa maruz kalan organizmanın iyileşme sürecini, canlı dokunun, organların ve biyolojik sistemin kendini bir bütün olarak onarması ve normal işleyişini yerine getirmesi oluşturur [13].

Memelilerde çürümüş veya hasar görmüş bir alandaki hücrelerin onarımı, hasarın boyutuna göre iki farklı şekilde gerçekleşebilir; çürümüş alandaki hücreler rejenerasyon geçirerek eskisine benzer dokuyu oluşturabilirler veya hasar görmüş alandaki dokular yara dokusu oluşturabilirler [14].

Yara dokusu oluşturarak iyileşme, hemostaz, enflamasyon, proliferasyon ve matürasyon olmak üzere 4 aşamanın organize bir şekilde ilerlemesiyle gerçekleşir. Bir kan damarının kesilmesiyle gerçekleşen hemostaz fazı, kanın vücuttan dışarı çıkmasıyla başlar. Daha sonra kan içindeki trombositler, damar duvarındaki yırtılmayı kapatmak için birbirine yapışır. Son olarak pıhtılaşan trombositler fibrin iplikleriyle güçlendirilir. İnflamatuar fazında kanama kontrol altına alınır ve yara dokusu oluşturularak, bölgenin bakteri ve virüslere karşı koruması tekrar kazandırılır. Proliferatif fazda, eskisine benzer yeni dokular oluşarak yara büzülür. Yara iyileşmesinin yeniden biçimlenme aşaması olarak da adlandırılan matürasyon fazında ise yara tamamen kapanarak, iyileşmede kullanılan ancak artık ihtiyaç duyulmayan hücreler, programlanmış hücre ölümü ile giderilir [15].

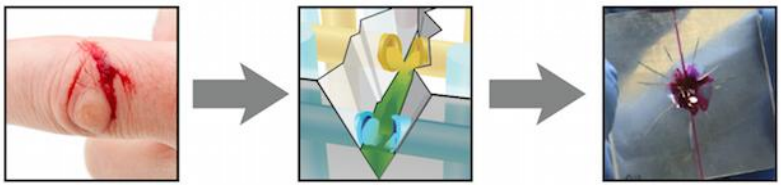


Şekil 2.2. Biyolojik sistemlerde yara onarımının şematik diyagramı [16]

2.3. Kendi Kendini Onaran Materyaller

Doğal veya yapay neredeyse tüm malzemeler bozulmaya karşı hassastır ve zamanla bozulmaktadır. Endüstride, evlerimizde, günlük yaşantımızda sürekli kullandığımız yapısal malzemeler söz konusu olduğunda, uzun süreli bozulma süreci, arızaya neden olan mikro çatlaklara yol açabilir. Bundan dolayı, malzemelerin sağlamlığını ve ömrünü arttırmak amacıyla onarım yapılması gereklilik haline gelmektedir [17].

Geçtiğimiz otuz yılda, şekil hafızalı polimerler veya adaptif ve duyarlı polimer yüzeyler gibi "akıllı" polimerik malzemeler alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Akıllı polimerik malzemelerin ana fikri; malzemenin, işlevselliğini kullanarak belirli uyaranlara otonom olarak yanıt vermesidir. Yeni geliştirilmiş ve akıllı malzemeler sınıfında değerlendirilen kendiliğinden iyileşen polimerlerde de, tıpkı canlı türlerindeki yaraların ve kesiklerin doğal iyileşmesi durumunda gözlemlendiği gibi; materyale verilen hasar uyaran gibi davranır ve cevap, o hasarı otonom olarak tamir eden bir süreç olarak gözlemlenir [18].



Şekil 2.3. Biyolojik iyileşmenin kendi kendini onaran malzemeler ile ilişkisi [19]

Adından da anlaşılacağı gibi kendi kendini iyileştirme; bir malzemenin hasar sonrası, otomatik ve özerk bir şekilde, herhangi bir dış müdahaleye gerek kalmadan

iyileşme/onarma yeteneği olarak tanımlanabilir. Yapısal malzemelerde böyle bir özelliği tanımlamak için kendini onarma, otonomik iyileşme ve otonomik onarım gibi birçok yaygın terim kullanılmaktadır.

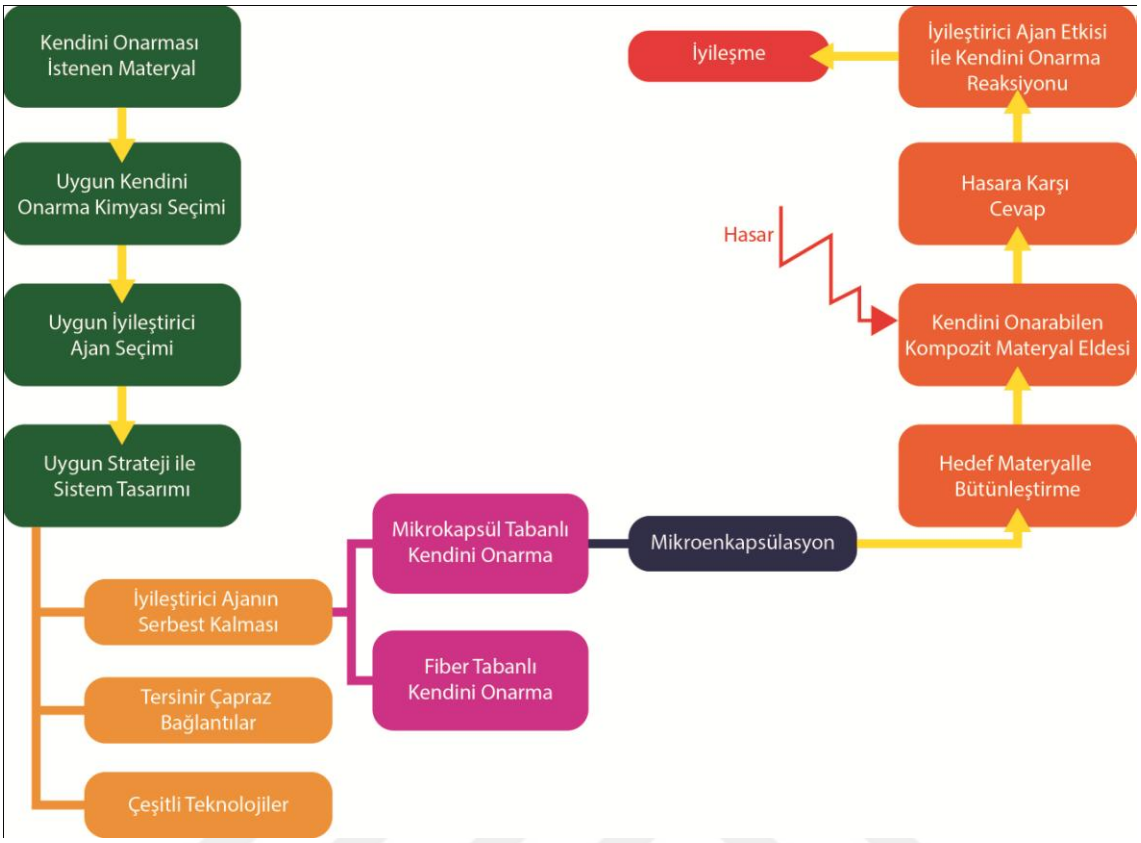
İnsan yapımı materyallerde kendi kendine iyileşme eylemi, harici bir tetikleyici olmadan gerçekleştiremez. Bundan dolayı kendi kendine iyileşme otonomik (herhangi bir dış müdahale olmadan) ve otonomik olmayan (insan müdahalesi gerektirir veya UV ışığı veya ısı gibi harici tetiklemeye ihtiyaç duyar) olmak üzere iki tipte olabilir [20].

Plastikler/polimerler, boyalar/kaplamalar, metaller/alaşımlar ve seramik/beton gibi hasar alma ihtimaline sahip olan malzeme türleri kendi kendini iyileşme mekanizmalarına sahip olarak üretilebilir. Burada temel amaç, kendi kendini onarma yetenekleri olan materyallerin hasar gördükten sonra hızla fiziksel ve mekanik bütünlüklerini yeniden kazanmasını sağlayabilmektir. Kompozit malzemelerin kendiliğinden iyileşme özelliği ile nasıl donatılacağı ve kendi kendini iyileştirme verimliliğinin nasıl geliştirileceğiyle ilgili olarak, birkaç yıl boyunca birçok deneysel çalışma ve keşif gerçekleştirilmiş ve birçok yenilikçi strateji oluşturulmuştur [21, 22].

Kendiliğinden iyileşen materyaller,

- İyileştirici ajanın serbest kalması
- Tersinir çapraz bağlantılar
- Çeşitli teknolojiler (elektro hidrodinamik, iletkenlik, şekil hafıza efekti, nanopartikül göçü, ortak biriktirme) stratejileri ile tasarlanabilir [20].

İyileştirici ajanın serbest kalması stratejisine göre; monomerler, boyalar, katalizörler veya sertleştiriciler gibi sıvı aktif maddeler ihtiva eden fiberler, kanallar veya mikrokapsüller üretim aşamasında polimerik sistemlere gömülür. Herhangi bir hasar alma durumunda fiberler, kanallar veya mikrokapsüller kırılarak iyileştirici maddeyi hasar gören yüzeye bırakır. İyileştirici ajan serbest kalır ve matriste bulunan katalizör ile reaksiyona girerek polimerleşir. Böylece hasar bölgesinde otonom olarak onarım gerçekleştirilir [20].



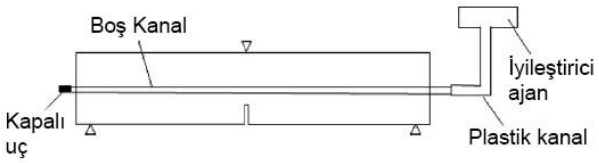
Şekil 2.4. Kendini onarabilen sistem tasarımının akış şeması

İdeal olarak iyileştirici ajanın serbest kalması stratejisine göre tasarlanmış kendi kendini onarabilen bir sistem, hâlihazırda mevcut ve uygun maliyetli olmalıdır. Uygun bir iyileştirici madde, kolaylıkla ortaya çıkabilmeli ve hasarın meydana geldiği bölgelere göç edebilecek kadar hızlı olmalı, kaplandığı yüzeye zarar vermemelidir (korozyon, çözünme vb.). Ayrıca, iyileşmiş bölgelerin, ideal olarak kaplama matrisine eşit ya da daha büyük mekanik özelliklere sahip olması gereklidir. Materyalin uzun süre kendini onarma yeteneğinin kararlı olması için matrisin ve onarma yeteneği kazandıran özelliğin uyumlu olması gerekmektedir [23].

2.3.1. Fiber tabanlı kendi kendini onaran materyaller

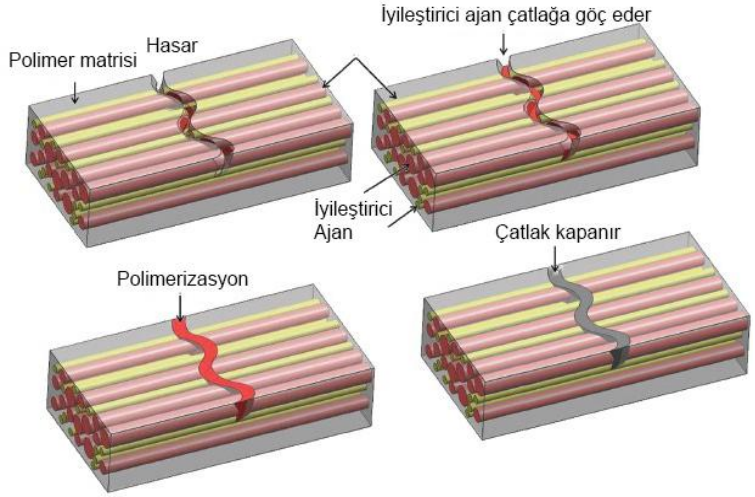
Dry ve ark. tarafından, atardamarların organizmadaki dolaşımından esinlenerek, kaplamaların matrisinde içi boş kanallar içeren kompozit malzemeler kullanılması fikri ortaya atılmıştır. Bu tür kompozit malzemelerde, matris içinde gömülü olan içi boş kanallar hasar alma durumunda kırılır. Ayrı bir alanda muhafa edilen iyileştirici ajan,

mekanik olarak kanallara yüklenir ve iyileştirici ajan hasarı onarana kadar yükleme işlemi devam eder [24]. İçi boş kanallar içeren kompozit malzemeler, kendini onarabilen materyaller adı altında bir inovasyon yaratsa da sınırlı bir başarı elde etmiştir [20].



Şekil 2.5. İçi boş kanallar içeren kompozit malzemelerin şematik diyagramı [22]

Bond ve ark. biyomimetik yaklaşımı ile kanama ve pıhtılaşma yeteneğine benzer bir özelliğe sahip kompozit malzemeler üretmişlerdir. Bu malzemeler matrislerinde, bükülme mukavemetinin % 97'sine kadar geri yüklenebilen ve sıvı iyileştirici ajanlar ve/veya boyalar ihtiva eden kanallar ve fiberler içerir. Hasar gören bölgede kanallar kırılarak, fiberler yırtılarak veya ikisi aynı anda gerçekleşerek iyileştirici ajan hasar bölgesine bırakılır. Böylece ajan, matristeki katalizör ile tepkimeye girerek onarımı gerçekleştirir [25].



Şekil 2.6. İçi boş kanallar ve fiberler içeren kompozit malzemelerin şematik diyagramı [20]

İyileştirici ajanın serbest kalması stratejisine göre tasarlanan, fiber içeren kendi kendini onaran materyaller yaklaşımının;

- hasarın onarılması için yüksek miktarda iyileştirici maddenin mevcut olması,
- farklı aktivasyon yöntemleri/reçine tipleri ile kullanılabilmesi,
- hasarlı alanın iyileşmesinin görsel olarak takip edilebilmesi,
- içi boş kanallar ile fiberlerinin aynı matris içinde kolayca kullanılabilmesi

gibi belirli avantajları olsa da,

- iyileştirici ajanı serbest bırakmak için kanalların ve fiberlerin mutlaka hasar alması,
- sızmayı kolaylaştırmak için viskozitesi düşük iyileştirici ajanın kullanılması,
- içi boş kanallar ile fiberlerinin aynı matris içinde kullanılmasının termal, genleşme katsayısında uyumsuzluğa neden olması

gibi dezavantajları da mevcuttur [20].

2.3.2. Mikrokapsül tabanlı kendi kendini onaran materyaller

Kapsülleme teknolojisi, makro boyuttaki bir kuşun yumurtası veya bir bitkinin tohumundan, mikroskobik ölçekte ise bir canlı hücresinden ilham alınarak geliştirilmiştir [22].

Bir kapsülleme teknolojisi olan mikroenkapsülasyon ise; mikron boyutundaki katı madde parçacıklarını, sıvı veya gaz damlacıklarını, dış ortamda istenmeyen reaksiyonlardan izole etme ve koruma amacıyla inert bir kabuk içine yerleştirme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Mikroenkapsülasyon işleminin son basamağında elde edilen mikron boyutundaki maddeler ise mikrokapsül olarak isimlendirilmektedir [20].

Mikrokapsüller, farklı tipteki polimerik duvarlar (kabuk) içinde kapsüllenmiş, sıvı uyarıcıyı (çekirdek malzemesi) kapsülleyen mikrometre ölçeğindeki boyutlara sahip (>1μm), küresel veya düzensiz şekle sahip küçük parçacıklardır. Bu mikrokapsüller, gerekli uygulamalara bağlı olarak katılar, sıvılar ve gazlar gibi farklı materyalleri kapsülleyebilmektedir [26].

Mikroenkapsülasyon işleminin verimliliğini etkileyen en önemli kriterlerden biri, çekirdek malzemesinin kabuk ile uyumluluğudur. Çekirdek malzemesi ile kabuk

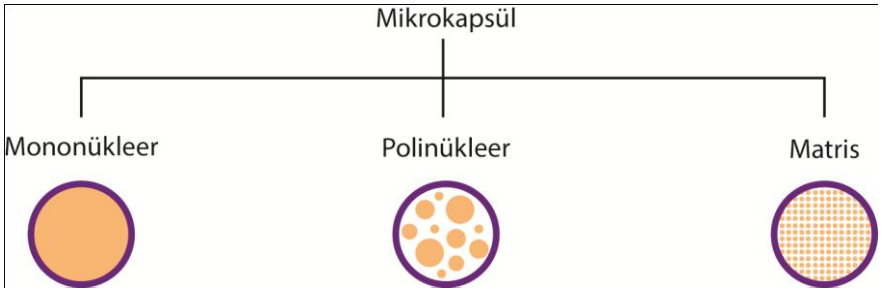
arasındaki uyumluluğu sağlamak amacıyla, mikroenkapsülasyondan önce çekirdek malzemesi bir takım ön işlemlerden geçirilebilir.

Mikrokapsüllerin kabuk kısmı; geçirgen, yarı geçirgen ya da geçirgen olmayan özelliğe sahip olarak üretilebilir. Geçirgen kabuklar serbest bırakma uygulamaları için kullanılır. Yarı geçirgen kabuklar genellikle çekirdek malzemesini sızdırmazlar, ancak düşük molekül ağırlıklı sıvıları sızdırabilmektedirler. Bu nedenle yarı geçirgen kabuklara sahip mikrokapsüller, çevredeki maddeleri absorbe etmek ve başka bir ortama getirildiğinde absorbladığı maddeyi tekrar serbest bırakmak için kullanılabilir.

Geçirgen olmayan kabuk, çekirdek malzemesini çevreler ve dış ortamdan korur. Bu nedenle geçirgen olmayan kabuğa sahip olan mikrokapsüller ihtiva ettiği çekirdek malzemesini serbest bırakmak için; uygulama alanına bağlı olarak basınç altında yırtılmalı, eritilmeli, kurutulmalı, çözücü içinde çözülmeli ya da ışığın etkisi altında parçalanmalıdır. Çekirdek malzemesinin salınması, temel olarak kabuk cidarının kalınlığı veya gözenek büyüklüğü ile kontrol edilir. Bir mikrokapsülün boyutu, endüstriyel uygulamalar için önemli bir kriterdir [27].

Kendi kendini iyileştiren bir malzemede hasar bölgesine göç edecek olan iyileştirici madde miktarı, mikrokapsül ağırlık fraksiyonu ve mikrokapsül çapı ile belirlenir. Bununla birlikte çatlak hacmi, mikrokapsülün ihtiva ettiği mevcut iyileştirici ajan miktarını aştığında, daha az başarılı iyileşme performansı elde edilebilir [18].

Mikrokapsüller düzenli veya düzensiz şekillere sahip olabilir ve morfolojilerine göre mononükleer, polinükleer ve matris olmak üzere 3 sınıfa ayrılabilirler.



Şekil 2.7. Mikrokapsüllerin morfolojisi

Mononükleer mikrokapsüller, çekirdeğin etrafındaki kabuğu içerirken, polinükleer kapsüller, kabuk içine alınmış birçok çekirdeğe sahiptir. Matris kapsüllemesinde ise, çekirdek malzemesi kabuk malzemesine homojen olarak dağılır. Bu üç temel morfolojiye ek olarak, mikrokapsüller, mikrokapsül kümeleri oluşturabilirler veya birden fazla kabuk katmanı içerecek şekilde sentezlenebilirler [27].

Mikrokapsül tabanlı kendini onarabilen sistemler yapısal malzeme matrisinde homojen olarak dağılmış,

- sadece mikrokapsül
- katalizör + mikrokapsül
- ayrılmış faz damlacıkları + mikrokapsül
- farklı çekirdek içeriğine sahip 2 farklı mikrokapsül
- birden fazla kabuk katmanına sahip mikrokapsül

içeren sistemler olarak tasarlanabilir [28].

Mikrokapsülleme teknolojisinin materyallerde kullanılmasının nedenleri,

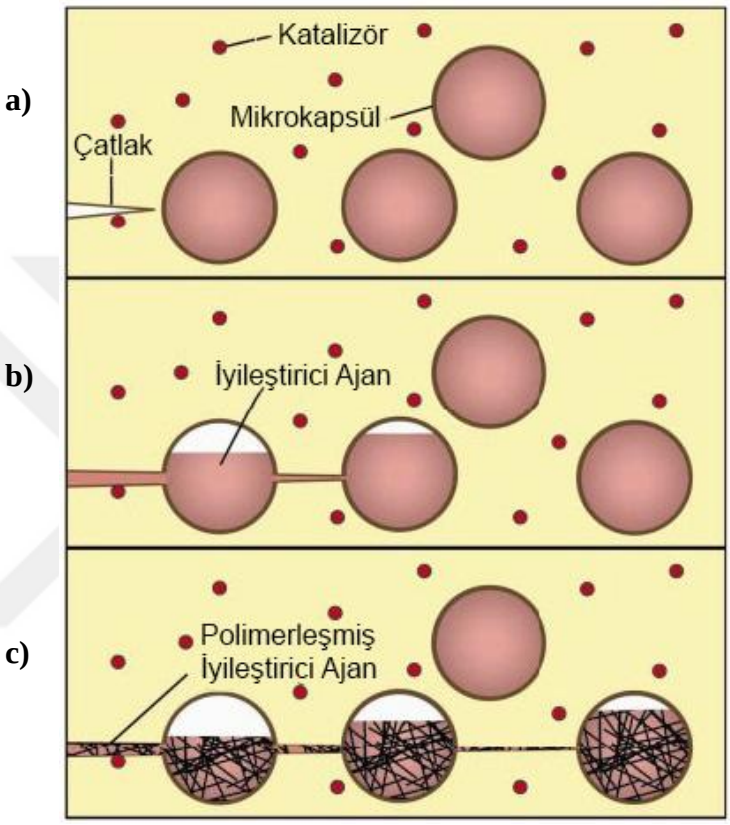
- Çekirdek içeriğini pH, sıcaklık, nem ve diğer maddeler gibi olumsuz çevresel etkilerden korumak
- Aktif bileşenlerin etki alanına göçme zamanını kontrol etmek
- Çok işlevli bir yapı için iki uyumsuz bileşeni aynı ortamda kullanabilmek

şeklinde özetlenebilir [29].

Mikrokapsüller; kopyalama için karbon kağıdı yerine, 1956 yılında patenti alınan [30] ve boya içeren mikrokapsülleri matrisinde bulunduran kâğıtların üretilmesi ile endüstriyel ürünlerde kullanılmaya başlamıştır [22]. Mikrokapsüller; tarım, ilaç salınımı, inşaat, tekstil, yiyecek, boya ve kaplamalar, kendi kendini iyileştiren materyaller ve diğer endüstri alanlarında neredeyse sınırsız uygulamalarda kullanılabilir.

Yapısal malzemelerde mikrokapsül tabanlı kendi kendini onarabilen kaplama yüzeyi sistemlerini ilk olarak 2001 yılında White ve ark. bildirmiştir [31]. Bu çalışmada *in-situ*

polimerizasyonu ile iyileştirici ajan (disiklopentadien) içeren mikrokapsüller sentezlenerek kaplama yüzeyine gömülmüş ve mikrokapsüllerin kendi kendini onarma performansı üzerine etkisi incelenmiştir. White ve ark. mikrokapsüllerin kaplama yüzeylerinde uygulanabilirliğini ve malzemenin kendi kendini onarabildiğini bildirerek, akıllı polimerler alanında yeni bir çağ başlatmışlardır.



Şekil 2.8. Mikrokapsül bazlı kendini onarabilen sistemin şematik diyagramı [31]

White ve ark. önerdiği mikrokapsül tabanlı kendi kendini onarabilen kaplama yüzeyi sistemine göre;

- **a)** kaplama yüzeyinde hasar sonrası çatlaklar oluşur,
- **b)** çatlak, mikrokapsülleri parçalar ve iyileştirici madde kapiler etki ile çatlak düzlemine göç eder,
- **c)** iyileştirici ajan, katalizöre ile temas eder ve polimerizasyon başlar

ve böylece otonomik olarak kendi kendini onarma işlemi başarı ile gerçekleşmiş olur [31].

Tablo 2.1. Mikrokapsül tabanlı kendi kendini iyileştiren kaplamanın performansını etkileyen faktörler [21]

Mikrokapsül İçeren Kaplamaların Faktörleri ve Parçaları		**Mikrokapsül İçeren Kaplamalardan Beklenenler**
Mikrokapsüllerin mikroenkapsilasyonu	*Kabuk duvarı monomeri ve kabuk polimeri,*	- kolay erişilebilir ve termal, asit/baz stabilitesine sahip olmalıdır. - kaplama matrisi ile uyumlu ve güçlü bir ara yüzey çekimine sahip olmalıdır.
	Kapsüller,	- uzun raf ömrüne sahip olmalıdır. - hasar anında kırılabilmelidir. - gömüldüğü reçine matrisinin doğal özellikleri üzerinde en az etkiye sahip olmalıdır.
	Çekirdek materyali veya monomeri,	- kolayca kapsüllenebilmelidir. - düşük erime ve donma noktasına sahip olup toksik veya uçucu olmamalıdır. - kararlı ve sadece istenen bileşiklere karşı reaktif olmalıdır. - hasar bölgesine ulaşabilmesi için düşük viskoziteye sahip olmalıdır.
İyileşme mekanizması	*Reaksiyon,*	- hızlı olmalıdır. - herhangi bir dış müdahale gerektirmeden oda sıcaklığında gerçekleşmelidir.
	Katalizör,	- iyileştirici monomer hariç, iyileşme sisteminin her bir kısmına karşı kararlı olmalıdır. - reçinenin matrisinde homojen bir dağılım göstermelidir. - termal ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. - ortam koşullarında bozunmamalıdır.

İdeal olarak, mikrokapsüllerin;

- kimyasal ve mekanik olarak kararlı,
- kaplama matrisi ile uyumlu,
- geçirgen olmayan veya sızdıran kabuk yapısına sahip,
- kılcal bir hasarda bile çekirdek malzemesini serbest bırakacak hassasiyete ve boyuta sahip,
- kaplama matrisine homojen olarak dağılmış,

olması beklenmektedir. Bu özelliklerin sağlanabilmesi için mikrokapsüllerin sentezi ve son yapısı, kendi kendini iyileştiren kaplamanın performansında hayati bir rol oynamaktadır [32].

2.4. Mikroenkapsülasyon Teknikleri

Mikrokapsüller genellikle, gereksinimlerine ve spesifik uygulamalara bağlı olarak kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki farklı teknikle sentezlenir. Fiziksel teknikler, kendi içinde fiziko-kimyasal ve fiziko-mekanik teknikler olmak üzere ikiye ayrılır [21].

Tablo 2.2. Mikroenkapsülasyon teknikleri [21, 27, 33]

Kimyasal Teknikler	**Fiziksel Teknikler**	
	Fiziko-kimyasal	**Fiziko-mekanik**
▪ Emülsiyon polimerizasyonu ✓ *In-situ* polimerizasyonu ▪ Süspansiyon polimerizasyonu ▪ Dispersiyon polimerizasyonu ▪ Ara yüzey polimerizasyonu ▪ Polikondenzasyon	▪ Koaservasyon ▪ Faz ayrımı ▪ Çözücü buharlaşması ▪ Katman katman adsorpsiyon ▪ İyonik jelleşme ▪ Süperkritik sıvı çöktürme ▪ Sol-jel enkapsülasyonu	▪ Spreyle kurutma ▪ Elektrostatik enkapsülasyon ▪ Pan kaplama ▪ Santrifüjlü ekstrüzyon ▪ Döner disk ▪ Akışkan yatak kaplaması ▪ Vakum enkaps

İyileştirici ajanının kimyasal veya fiziksel metodlarla kapsüllenemediği özel durumlarda ise iyileştirici ajanlar, genellikle geçirgen zar davranışı gösteren içi boş olarak (hollow) sentezlenmiş mikrokapsüllere sonradan yüklenirler [21, 34].

Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılacak teknik, çekirdek malzemenin tipine, gerekli mikrokapsül boyutuna, kabuk duvarının geçirgenliğine ve mikrokapsülün farklı özelliklerine bağlıdır. Tatmin edici bir mikrokapsül performansı elde etmek için uygulanacak teknik, bu istenen özelliklere göre tercih edilmelidir [27].

Tablo 2.3. Farklı teknikler kullanılarak elde edilen mikrokapsül boyutları [27]

Mikroenkapsülasyon tekniği	Mikrokapsül Boyutu (µm)
Ekstrüzyon	250-2500
Spreyle kurutma	5-5000
Akışkan yatak kaplaması	20-1500
Döner disk	5-1500
Koaservasyon	2-1200
Çözücü buharlaşması	0,5-1000
Faz ayrımı	0,5-1000
In-situ polimerizasyonu	0,5-1100
Ara yüzey polimerizasyonu	0,5-1000
Miniemülsiyon	0,1-0,5
Sol-jel enkapsülasyonu	2-20
Katman katman adsorbsiyon	0,02-20

Kendi kendini onarabilen sistem uygulamalarında kullanılacak mikrokapsüllerin sentezi için kullanılan en yaygın mikroenkapsülasyon teknikleri, ara yüzey polimerizasyonu ve yağ/su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonudur [28].

Bu tez kaplamında yağ/su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiş tek katman kabuklu, mononükleer mikrokapsüller ele alınmıştır.

2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Mikrokapsül Sentezi

Emülsiyon polimerizasyonunun en yaygın türü, monomer damlacıklarının sürekli bir su fazında emülsifiye edildiği yağ-su emülsiyon polimerizasyonudur. Ara yüzey polimerizasyonuna oldukça benzer olan yağ-su emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen katıların veya sıvıların enkapsüle edilmesinde kullanılan metodlardan biridir [33].

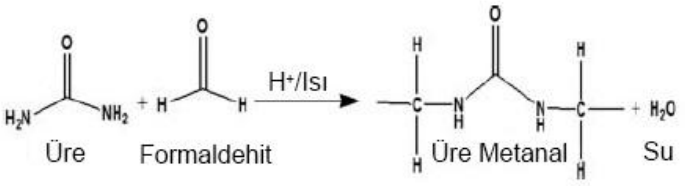
Yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu, 1980'li yıllarda bir kapsülleme yöntemi olarak kullanıldı ve 1990'larda endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlandı. Bu yöntem, kontrol edilebilir mikrokapsül boyutu ve kabuk kalınlığı, düşük maliyet ve sanayileşme kolaylığı gibi birçok avantaj sağlasa da, diğer kapsülleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında, daha uzun reaksiyon süreleri gerektirmektedir [28].

Yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu tekniği ile yapılacak mikroenkapsülasyon işleminde kabuk kısmını oluşturacak monomerler yağ/su emülsiyonunda su ile karışabilen, çekirdek kısmını oluşturacak malzeme ise su ile karışmayacak şekilde seçilmelidir [21].

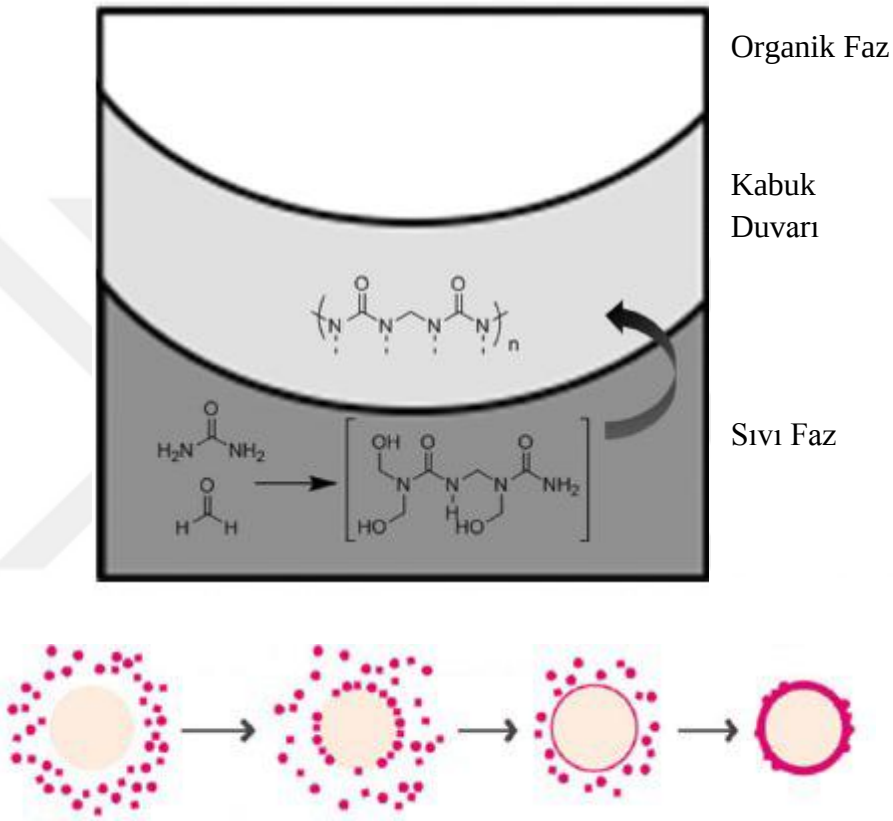
Yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu, hem çekirdek hem de kabuk monomerlerini ve yüzey aktif maddeyi içeren bir yağ/su emülsiyonu içinde başlar. Daha sonra monomerler, fazlardan birinde çözünür. Belirli bir oligomerizasyon seviyesinden sonra polarite değişir ve oligomerler, ikinci faza göç ederler. Sistem ısıtıldıkça kabuk kısmını oluşturacak olan polimer çapraz bağlanır ve ikinci fazın (iyileştirici maddeyi içeren yağ fazı) etrafında bir zar oluşturarak mikrokapsülü meydana getirir.

Bu teknik, kabuk kısmı; üre-formaldehit (UF), melamin-formaldehit (MF), melamin-üre-formaldehit (MUF) veya fenol formaldehit (PF)'ten oluşan mikrokapsüllerin hazırlanmasında kullanılır [35].

White ve ark. tarafından literatüre kazandırılmış olan kendi kendini onarabilen sistemlerde iyileştirici ajan olarak disiklopentedien (DSPD) içeren mikrokapsüllerde kabuk malzemesi olarak poli (üre-formaldehit) (PUF) kullanılmıştır [31].



Şekil 2.9. Üre ve formaldehitin polimerizasyonu [21]



Şekil 2.10. *In-situ* polimerizasyonu ile sentezlenen UF kapsüllerinin şematik diyagramı [35, 36]

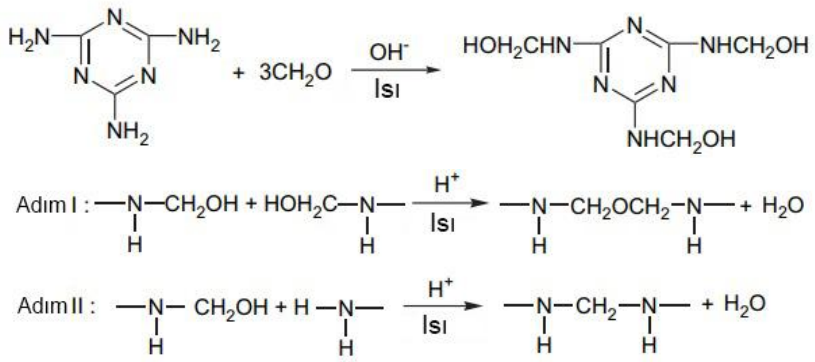
Haiyan Li ve ark. çekirdeğinde tung yağı içeren PUF kabuklu mikrokapsülleri *in-situ* polimerizasyonu ile sentezlemiş, yaklaşık 2 μm kabuk kalınlığına sahip çapı ortalama 105 μm olan mikrokapsülleri epoksi matrisine gömülü olarak çelik yüzey üzerine kaplamış ve kaplamanın hasara karşı performans özelliklerini incelemişlerdir. Kaplamaların kendiliğinden iyileşme ve kendi kendini yağlama işlevi, mikrokapsül içindeki tung yağının çatlak veya aşınma durumu ile serbest bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak hem mükemmel korozyon direncine hem de kendini

onarma yeteneğine sahip kaplamaların pratik uygulamaları için büyük potansiyele sahip olduğunu bildirmişlerdir [37].

Haoran Wang ve ark. keten tohumu yağı içeren ortalama 80 μm çapında PUF mikrokapsülleri, epoksi-poliamin kaplama matrisine gömerek kaplamanın performans özelliklerini incelemişlerdir. Hasar alan kaplama, mikro çatlaklar için mükemmel iyileştirme kabiliyeti ve korozyon önleme işlevi göstermiştir, ancak yine de sağlam kaplama gibi bariyer özelliğini geri kazanamamıştır. Bunun olası nedenini, keten tohumu yağı filmi ile epoksi matrisi ve/veya PUF mikrokapsül kabuğu arasındaki ara yüzeyde iletken yolların oluşumu olarak açıklamışlardır [38].

Her ne kadar kendini onarabilen sistemlerde PUF kabuklu mikrokapsüller sıklıkla kullanılsa da [39-41] üre-formaldehit mikrokapsüller, sentez sonunda bir yığın haline gelebilir (aglomer oluşturabilir) ve bu aglomer, mikrokapsüllerin gömülü olduğu matrisin içinde çatlakların başlama bölgelerine neden olabilir. Ayrıca bu aglomer, matris yüzeyinde homojen olarak dağılmayacağından düzensiz ve gözenekli yüzey görünümü oluşturabilir [21].

Yuan ve ark. PUF mikrokapsüllerinin üre bileşenini melamin ile değiştirerek, poli (melamin-formaldehit) (PMF) kapsülleri sentezlemişlerdir. Melaminin, formaldehitin ve oligomerlerin yüzey aktivitesinin reaksiyonun hızını arttırmada olumlu yönde etki gösterdiğini bildirmişlerdir [42].



Şekil 2.11. Melamin ve formaldehitin polimerizasyonu [42]

Reaksiyon süresinin kısa olması iyi bir avantaj olarak görülse de PMF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi, PUF mikrokapsüllere göre daha maliyetlidir. Melamin formaldehit malzemelerinin bir kopolimerinin hazırlanması, hem kapsamlı özellikler elde etmek hem de maliyeti azaltmak için uygun bir strateji olarak görülmüştür [28].

Liu ve ark. 2009 yılında poli (melamin üre formaldehit) (PMUF) mikrokapsülleri sentezlemiş ve mikrokapsüllerin üretim sürecinin yaygın olarak kullanılan PUF mikrokapsüllerine kıyasla daha basit olduğunu ve ayrıca PMUF mikrokapsüllerinin, daha iyi termal kararlılığa, daha kalın ve sağlam bir kabuğa sahip olduğunu bildirmişlerdir [43].

H. H. Noh ve ark. iki farklı iyileştirici ajan olarak, disiklopentadien ve 5 etiliden-2-norbornen (ENB)'i floresan boya ile beraber kullanarak kabuk kalınlığı sırası ile ~880 nm ve ~620 nm olan PMUF mikrokapsülleri *in-situ* polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Mikrokapsülleri kaplama yüzeyine gömerek malzemenin iyileşme performansını incelemişlerdir. Mikrokapsüllerin içeriğinde ayrıca bulunan floresan boya, hasar sonrası iyileştirici ajanının çatlaklara dolduğunu göstermiş ve iyileşmenin ilk basamağının başarı ile başladığını kanıtlamıştır [44].

Lei Qiao ve ark. epoksi reçinesi ve epoksi çözücü içeren, ortalama çapı 51 ila 323 μm arasında değişen fenol-formaldehit (PF) mikrokapsüllerini, *in-situ* polimerizasyonu ile sentezleyerek, mikrokapsül bazlı kaplamanın mükemmel iyileştirici özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak PF kabuklu epoksi-çözücü mikrokapsülleri ilk kez başarıyla hazırlayarak çok yüksek verimde gerçekleşen iyileşme performansını bildirmişlerdir [45].

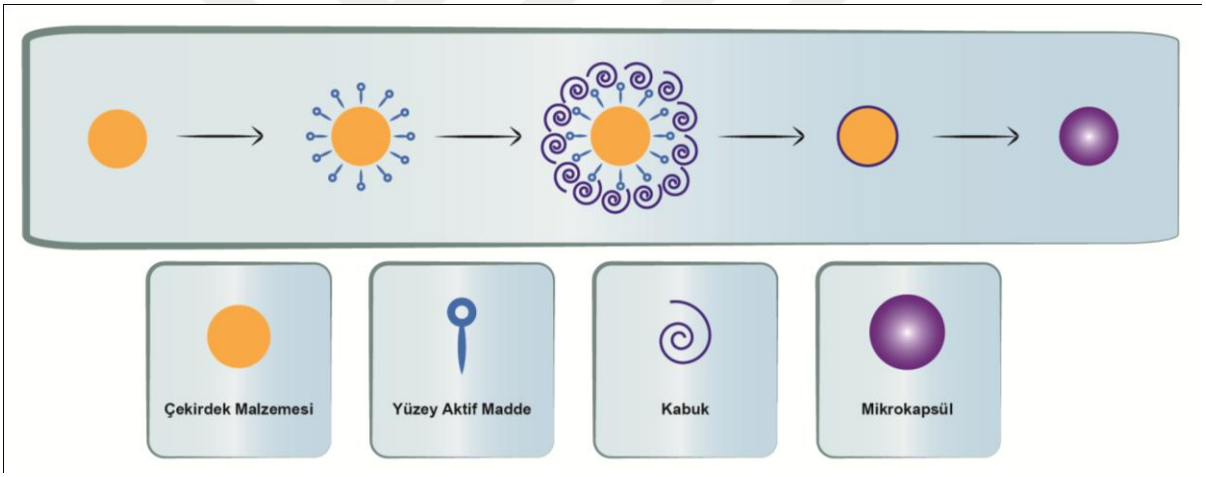
Qi Li ve ark. çekirdeğinde epoksi reçinesi ve reçine sertleştiricisi içeren ortalama 50–62 μm çapına sahip iki farklı poli (metil metakrilat) (PMMA) kabuklu mikrokapsülleri epoksi matrisine gömerek, iki bileşenli çatlak iyileşme yeteneğini araştırmışlardır. Sonuç olarak çift bileşenli mikrokapsüllerin gömülü olduğu epoksi matrisinin uygulanabilirliğini dolayısı ile kendiliğinden iyileşmenin oda sıcaklığında başarıyla gerçekleştirildiğini ve yüksek iyileşme etkinliğinin sağlandığını kanıtlamışlardır [46].

Yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu tekniği ile yapılacak mikroenkapsülasyon işleminin verimini etkileyen faktörler sadece çekirdek ve kabuk malzemesi olmak üzere seçilen monomerler değildir. Yüzey aktif madde, pH değeri, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı mikroenkapsülasyon işleminin verimini etkileyen en önemli parametrelerdir.

2.5.1. Emülsiyon polimerizasyonu ile mikrokapsül sentezini etkileyen faktörler

2.5.1.1. Yüzey aktif madde

Yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu sürecinde yüzey aktif maddeler, yağ damlacıklarını stabilize ederek mikrokapsül kabuğu oluşumunda önemli bir rol oynarlar. Yüzey aktif maddeler, emülsifiye edilmiş organik fazın (çekirdek malzemesinin) yüzeyinde adsorbe edilecek ön polimerler için temel oluşturur [47].



Şekil 2.12. Mikroenkapsülasyonun şematik olarak gösterimi

Mikrokapsül sentezinde kullanılan yüzey aktif maddeler etilen maleik anhidrit kopolimeri, poli (akrilik asit), metilvinil eter maleik anhidrit kopolimeri, stiren maleik anhidrit kopolimeri, sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS), arap zamkı (GA) ve jelatin gibi negatif yüklü polielektrolit maddeler olarak genellenebilir. Mikrokapsüllerin ortalama çapında ve kabuk çeperinin oluşumunda hayati bir rol oynayan yüzey aktif maddeler, çekirdek malzemesinin türüne göre seçilmelidir [21, 28].

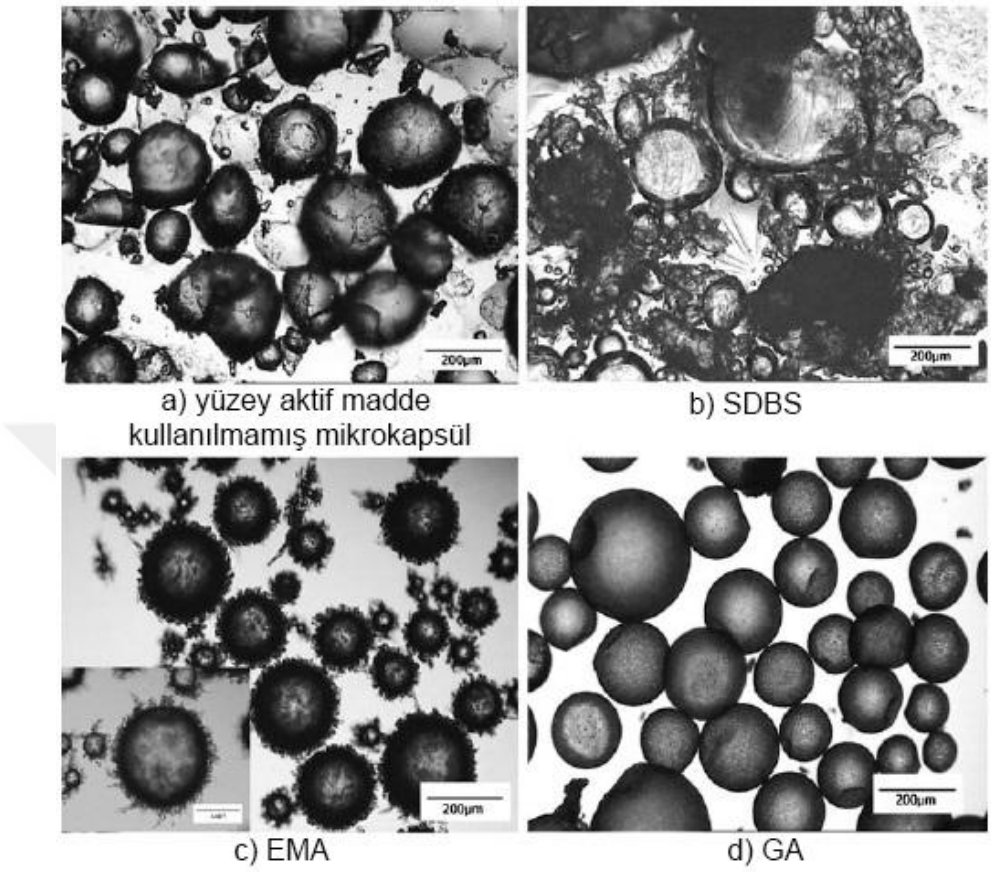
Tablo 2.4. Literatürde *in-situ* polimerizasyonu ile sentezlenen mikrokapsüllerin üretim aşamasında kullanılan bazı yüzey aktif maddeler

Yüzey Aktif Madde	Çekirdek Malzemesi	Kabuk
Etilen Maleik Anhidrit (EMA)	DSPD	PUF [31]
Sodyum Dodesil Benzen Sülfanat (SDBS)	Epoksi	PUF [48]
Sodyum Lauril Sülfat (SLS)	ENB	PMUF [43]
Polivinil Prolidon	Keten Tohumu Yağı	PMUF [47]
(Poli) Stiren Maleik Anhidrit	Politiol	PMF [42]
Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)	Epoksi	PMMA [49]

Chuanjie Fan ve ark. tetrakloroetilen ihtiva eden PUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezlenmesinde yüzey aktif maddelerin türünün, konsantrasyonunun ve farklı kompleks yüzey aktif madde formülasyonlarının mikrokapsülleme ve mikrokapsüllerin morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS), arap zamkı (GA) ve poli (etilen alt-maleik anhidrit) (EMA) kullanmışlardır.

Aynı sentez şartlarında yüzey aktif madde türünün mikrokapsül boyutuna etkisini incelediklerinde, ortalama çapı SDBS'de 88 µm, EMA'da 108 µm ve GA'da 216 µm olarak gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini ise; EMA ve GA'nın emülsiyon içinde, geniş boyut dağılımına sahip büyük damlacıklar, SDBS'nin ise dar boyut dağılımına sahip küçük damlacıklar oluşturduğu olarak açıklamışlardır. Ayrıca mikrokapsülleri optik mikroskop ile incelediklerinde, yüzey aktif maddelerin mikrokapsüllerin morfolojik yapısında etkisi olduğunu kanıtlamışlardır. Hiçbir yüzey aktif madde kullanılmadığında ise mikrokapsüllerin düzensiz bir şekle sahip olduğunu ve bunun emülsiyon içindeki

çekirdek damlacıklarının mekanik karıştırma yardımı ile bile stabil hale getirilemediği olarak açıklamışlardır [50].

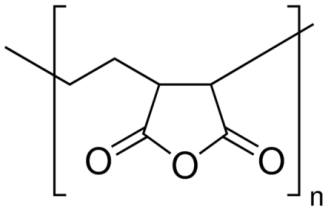


Şekil 2.13. SDBS, EMA ve GA yüzey aktif maddeleri içeren PUF mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüleri [50]

Yüzey aktif madde olarak kullanılan yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküler EMA, yağ-su emülsiyon sisteminde daha güçlü adsorbilite ve dağılma özelliğine sahiptir. Bundan dolayı yağ bazlı çekirdek malzemesinin kullanıldığı PUF mikrokapsülerinin sentezinde yaygın olarak EMA kullanılır [50].

Emülsiyon içinde, poli (etilen alt-maleik anhidrit) (EMA) molekülünün hidrofilik ucu, karboksil grubunu su fazına doğru uzatır, ancak oleofilik ucu yağ damlacıkları içinde çözülür. Çok uzun molekül zincirine sahip olan poli (etilen alt-maleik anhidrit), üzerinde birçok karboksil grubu (-COOH) bulundurur ve bu karboksil grupları,

polimerizasyonu katalize ederek UF polimerinin zincir çevresinde oluşmasını sağlarlar [50].



Şekil 2.14. Poli (etilen alt-maleik anhidrit) (EMA)'nın moleküler yapısı

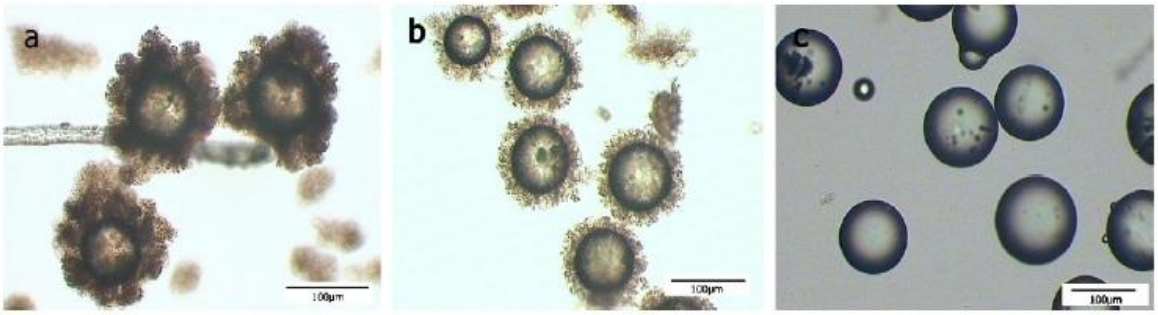
Yüzey aktif madde konsantrasyonu düşük tutulduğunda yağ-su ara yüzünün viskozitesi o kadar küçüktür ki, UF nanopartikülleri kapsül yüzeyine hızlı ve düzensiz bir şekilde tutunarak kabuk yüzeyinin pürüzlülüğünü artırır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu yüksek tutulduğunda ise yağ-su ara yüzünün viskozitesi o kadar büyüktür ki, UF nanopartikülleri arayüz üzerinde birikemez dolayısı ile pürüzsüz ve ince polimer cidarlı mikrokapsüller oluşur. Yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında çalışıldığında oluşan mikrokapsül duvarı pratik uygulamadaki gerilime dayanacak kadar kararlı olmayabilir. Bundan dolayı mikroenkapsülasyonda kullanılacak yüzey aktif madde konsantrasyonu, mikroenkapsülasyon verimini etkileyen diğer parametrelere uygun olarak optimize edilmelidir [21, 50].

2.5.1.2. pH değeri

In-situ polimerizasyonu ile mikrokapsül sentezinin verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri de yağ-su emülsiyonunun pH değeridir. PUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi sırasında emülsiyon genellikle bazik özellik gösterir. Bu bazik ortam, emülsiye edilmiş çekirdek malzemesi etrafında UF (üre-formaldehit) polimerinin bolca birikmesine ve dolayısı ile mikrokapsül kabuğunun kalın oluşmasına neden olur. Emülsiyonun pH'ının düşürülmesiyle yapılacak bir etki ile UF polimeri, çekirdek malzemesinin etrafında sıkıca polimerleşir ve daha ince bir kabuk duvarı üretilmesini sağlar [21].

Chuanjie Fan ve ark. *in-situ* polimerizasyonu ile PUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezlenmesinde pH değerinin, mikrokapsül morfolojisi üzerine etkisini

incelemişlerdir. Pürüzsüz bir kabuk yüzeyine sahip tüm mikrokapsüllerin, 3,0'ın üzerindeki bir pH değerinde oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Chuanjie Fan ve ark. gözlemlerine göre daha yüksek pH değeri, UF polimerinin molekül ağırlığının emülsiye edilmiş çekirdek malzemesinin etrafında birikemeyecek kadar düşük olmasına neden olmaktadır. Diğer yandan daha düşük pH değeri ise, üre ve formaldehitin hızlı bir şekilde polimerleşmesine ve mikrokapsül üzerindeki UF nanoparçacıklarının birikme hızının artmasıyla mikrokapsüllerin yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmaktadır [51].



Şekil 2.15. pH değerleri sırasıyla **a)** 2,5 **b)** 3,5 **c)** 4,5 olan emülsiyonlarda sentezlenmiş PUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü [51]

2.5.1.3. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı, mikrokapsül sentezi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Brown ve ark. DSPD içeren PUF mikrokapsülleri *in-situ* polimerizasyonu ile sentezlemiş ve karışma hızının mikrokapsül boyutuna ve mikrokapsül morfolojisine etkisini incelemişlerdir. Karıştırma hızını 200-2000 rpm arasında ayarlayarak, ortalama çapı 10-1000 µm arasında olan mikrokapsüller elde etmişlerdir. Ortalama çap ile karıştırma hızı arasındaki ilişkinin log-log ölçeğinde doğrusal olduğunu, karıştırma hızı arttıkça ortalama mikrokapsül çapının düştüğünü bildirmişlerdir.

Ayrıca UF nanoparçacıklarının mikrokapsül yüzeyinde birikerek oluşturduğu pürüzlülüğün, kendi kendini iyileştirme uygulamalarında mikrokapsüllerin matrise daha kolay tutunmasını sağladığını gözlemlemişlerdir [52].

Yuan ve ark. mikrokapsüllerin ihtiva ettiği çekirdek miktarının (kapsülleme veriminin) karıştırma hızından etkilendiğini bildirmişlerdir. Karıştırma hızı yavaş olduğunda daha yüksek verim elde edilirken karıştırma hızı arttıkça verimin azaldığını gözlemlemişlerdir. Yavaş karıştırma hızı, çekirdek malzemesinin daha büyük damlacıklar oluşturmasına dolayısı ile daha büyük mikrokapsüllerin oluşmasına neden olmaktadır. 350 rpm'den daha yüksek karıştırma hızında küçük çapa sahip mikrokapsüller oluşur ancak karıştırma hızının etkisi ile mikrokapsüller yırtılır/kırılır ve bu kırılma verimde düşüşe neden olur [32].

Brown ve ark., pervane bıçağı çevresindeki çekirdek malzemesi damlacıklarının, pervane bıçağından uzak damlacıklarla karşılaştırıldığında daha küçük olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini, karıştırıcı pervanesine yakın damlacıkların pervane bıçakları tarafından daha küçük parçalara bölünmesi ve pervaneden uzak olanların nispeten daha büyük kalması olarak açıklamışlardır [52]. Bundan dolayı mikroenkapsülasyonda kullanılacak pervane bıçaklarının yerleşimi de verimi etkileyen önemli faktörlerden biri olarak gösterilmektedir [21].



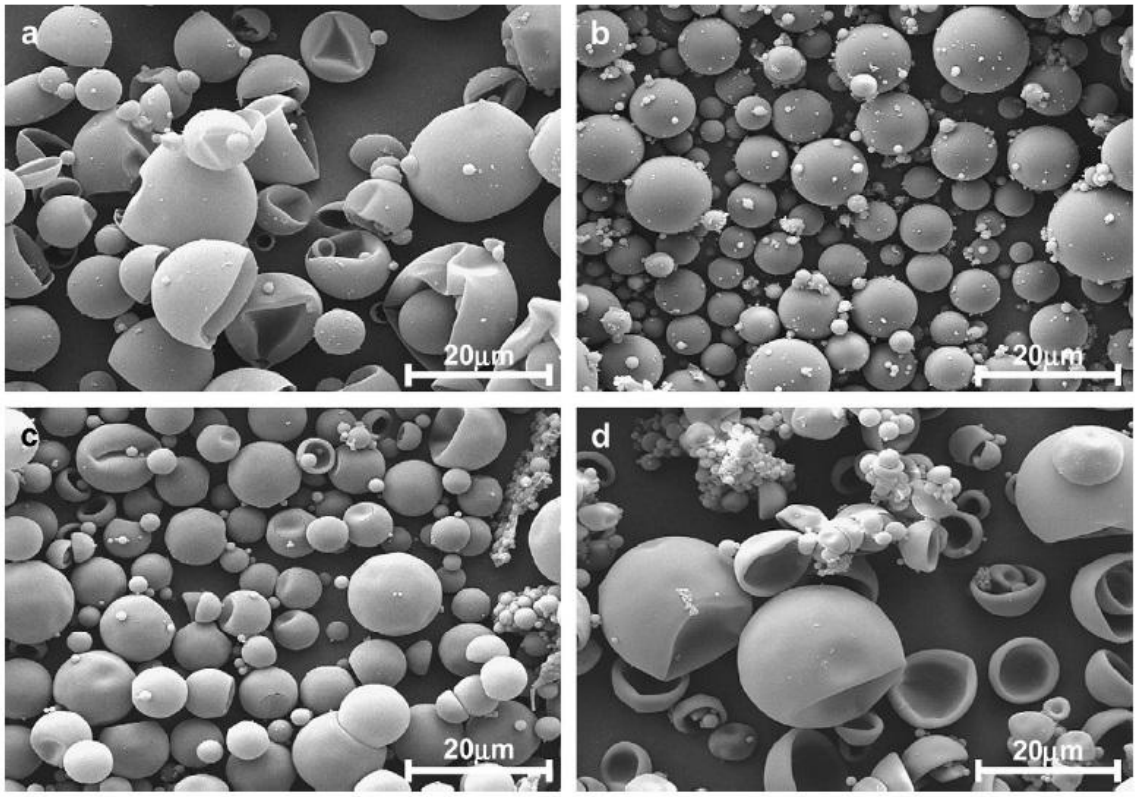
Şekil 2.16. Mikrokapsül sentezinde kullanılan mekanik karıştırıcı uçları [21]

2.5.1.4. Reaksiyon sıcaklığı

Reaksiyon sıcaklığı mikrokapsül sentezinin verimini etkileyen en önemli faktördür. Yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu ile mikrokapsül sentezi genellikle 55-70 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda yaklaşık olarak 4-5 saat süren bir zaman zarfında gerçekleştirilir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında, reaksiyon süresi kısalır ve

polikondenzasyon artar [44, 53, 54]. Ancak yüksek sıcaklıklar emülsiyonların stabilitesi azaltarak mikrokapsül sentezinin verimini düşürür [55].

Tatyana Nesterova ve ark., çalışmalarında en küçük çapa sahip mikrokapsüllerin, reaksiyonun devam edebileceği en düşük sıcaklıkta (40 ^{0}C) üretilebildiğini, ancak reaksiyon hızının yetersiz olmasından dolayı düşük bir verim elde edildiğini gözlemlemişlerdir [55].



Şekil 2.17. a) 40 ^{0}C b) 50 ^{0}C c) 60 ^{0}C d) 70 ^{0}C'de sentezlenmiş mikrokapsüllerin SEM görüntüsü [42]

2.6. Pleksiglas (poli metilmetakrilat)

Akrilik veya akrilik cam olarak bilinen Crylux, Pleksiglas, Akrilit, Lucit ve Perspex ticari isimleriyle de tanınan poli (metil metakrilat) (PMMA), cama göre daha hafif ve dayanıklı olan ve levha, tüp veya çubuklar halinde kullanılan, mükemmel korozyon direncine sahip şeffaf bir termoplastiktir. Pleksiglas, dış hava koşullarına karşı

dayanıklıdır ancak orta derecede mekanik mukavemet ve çizilme dayanımına sahiptir [56].

Pleksilas endüstride ve günlük yaşamda pek çok kullanım alanına sahiptir. Bunlardan bazıları;

- Aydınlatma elemanları
- Teknolojik aletlerin ekranları
- Uçak camları
- Medikal malzemeleri
- Dekorasyon ve iç mimari malzemeleri
- Sanatsal ve estetik kullanımlar

olarak özetlenebilir.

Günlük hayatta ve endüstride bu kadar çok kullanım alanına sahip pleksiglasın, kendi kendini onaran materyal olarak tasarlanması doğal kaynakların gittikçe azaldığı günümüzde malzemelerin güvenilirliğini ve ömrünü arttırmak için zorunlu hale gelmiştir.

Bu tez kapsamında orta derecede mekanik mukavemete ve çizilme dayanımına sahip pleksiglas levhalar, kendi kendini onarması istenen materyal olarak tercih edilmiştir. Kendi kendini onarma performansının incelenmesi için iyileştirici ajan içeren mikrokapsüller ağırlıkça belli oranlarda kullanılarak kaplama formülasyonu oluşturulmuş ve pleksiglas levhanın yüzeyine çekme patı ile uygulanmıştır.

2.7. Yüzey Kaplamaları

Kaplama, yeni bir yüzey tabakası elde etmek amacıyla çeşitli kaplama yöntemleri kullanarak ana malzemeden farklı özellikte kimyasal bileşimi bilinen metalik ya da metalik olmayan malzemenin ana malzeme yüzeyine kaplanması olarak tanımlanmaktadır. Malzemelerin ömrünü uzatmak, olumsuz şartlardan etkilenme oranını azaltmak ve mekanik, termal ve görsel özelliklerini iyileştirmek için yüzey kaplama işlemleri yapılmaktadır [27].

Yüzey kaplamaları;

- Korozyondan koruma ve aşınma direnci kazandırma,
- Sürtünme kuvvetini arttırma-azaltma,
- Antibakteriyel yüzeyler oluşturma,
- Yanıcı veya ıslatıcı maddelerden koruma,
- Elektrik direnci oluşturma veya iletkenlik özelliği kazandırma,
- Işın emme veya ışından koruma vb.

amacına veya amaçlarına yönelik olarak tasarlanabilir.

Yüzey tekniklerinin önemli bir grubu olan yüzey kaplamaları, kaplanabilir malzeme yüzeyine göre metalik kaplamalar ve metalik olmayan kaplamalar olmak üzere ikiye ayrılır.

2.7.1. Metalik kaplamalar

Ag, Cu, Sn, Pb, Ni ve Cr gibi metalik element veya alaşımlar içeren metalik kaplamalar, aşınmayı önlemek veya azaltmak, yüzeyin fiziksel veya mekanik özelliklerini değiştirmek ve istenen dekoratif etkiyi elde etmek ve sürdürmek amacı ile kaplama yüzeylerine uygulanır. Metalik kaplamalar, püskürtücü kullanılarak, elektrokimyasal, kimyasal veya mekanik olarak uygulanabilir. Uygulama yöntemi kaplama yüzeyinde; yeterli kalınlıkta, örtücülüğü yüksek ve homojen bir görünüm oluşturacak şekilde seçilmelidir [57].

2.7.2. Metalik olmayan kaplamalar

Metalik olmayan kaplamalar, uygulandıkları kaplama yüzeyini değerli kılan üstün özelliklere sahip olarak tasarlanabilir. Bu tür kaplamalar yüzeyi çevreden izole ederek; elektriksel yalıtım, ısı direnci ve bazı yüksek sıcaklık dayanım özellikleri katarak, kararlı, inert ve korozyon direnci yüksek kaplama yüzeyleri oluşturur. Boyalar, vitre emayeler, plastikler, elastomerler gibi çeşitli tipteki inorganik ve organik maddeler metalik olmayan kaplamalara örnek olarak verilebilir [58].

2.7.2.1. İnorganik yüzey kaplamaları

İnorganik kaplamalar genel olarak kaplama yüzeyini darbelere ve hasarlara karşı koruma amacı için uygulanır. Kimyasal reaksiyon sonucu metal yüzeyinde oluşturulan emaye, beton kaplamalar, oksit, silikat, karbür, bor ve nitrür esasaslı seramik malzemeler inorganik kaplamalarda sıklıkla kullanılır.

Endüstriyel alanda inorganik kaplamalar ayrıca uygulansa da son yıllarda kaplama yüzeylerinde özel uygulamalar için hibrit kaplama olarak adlandırılan inorganik/organik kaplama kombinasyonu tercih edilmektedir [27].

2.7.2.2. Organik yüzey kaplamaları

Organik kaplamalar, mimari yüzey kaplamalarında ve endüstriyel kaplamalarda kullanılmaktadır. Poliester, polivinilklorür, poliüretan ve doğal veya sentetik reçineler gibi polimerik malzemeler içeren organik kaplamalar, dekoratif görünüm veya koruyucu işlevinin yanında işlevsel amaçlar için de kullanılır. İşlevsel amaçlar için kullanılan organik kaplamalara;

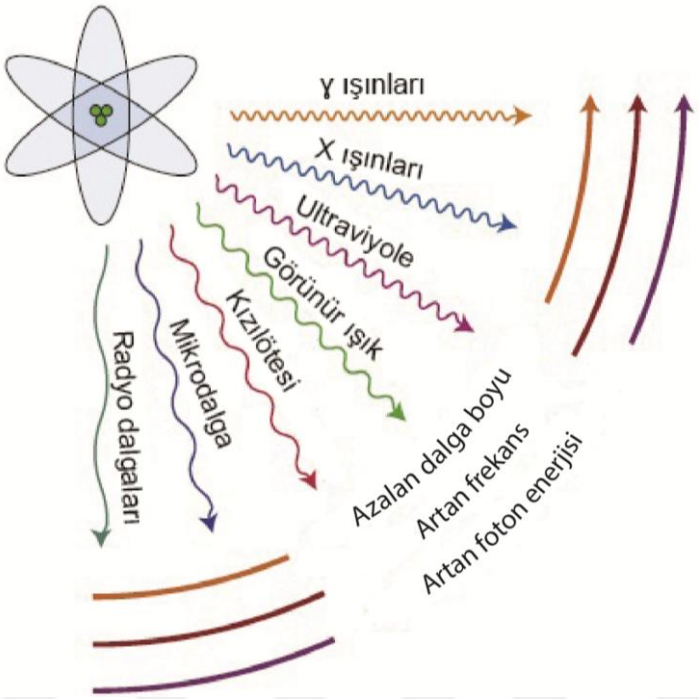
- hidrofobik/oleofobik/hidrofilik kaplamalar
- antimikrobiyal kaplamalar
- kir tutmayan kaplamalar
- antireflektif kaplamalar
- kendi kendini onarabilen kaplamalar

örnek olarak verilebilir. Genellikle sıvı halde bulunan organik kaplamaların kurutulması, çoğunlukla termal veya ultraviyole ışığı ile kürleme işlemleri ile gerçekleştirilir [27].

2.8. Fotokimyasal Polimerizasyon

Elektromanyetik ışınlar, fizikte elektromanyetik alan enerjisi taşıyan ve uzayda yayılan elektromanyetik alanın dalgaları olarak tanımlanır ve foton denilen enerji paketlerinde hareket eden hem elektrik hem de manyetik dalgalar halinde yayılan bir enerji şeklidir. Farklı özellikler kazandıran değişken dalga boyları ve frekanslara sahip elektromanyetik

ışın spektrumu; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür ışık, ultraviyole (UV), X ışınları ve gama (ɣ) ışınlarını içerir [59].



Şekil 2.18. Elektromanyetik spektrum [59]

Elektromanyetik ışınlar, madde ile etkileşime girdiğinde niteliksel değişikliklere neden olur. Frekans arttıkça meydana gelen niteliksel değişikliklerin etkisi de artar. Elektromanyetik spektrumunun en yüksek frekansına sahip ɣ ışınları canlı hücrelere zarar verebilecek derecede yüksek enerjiye sahiptir. X ışınları ɣ ışınlarına göre daha az tahrip edicidir [60].

Elektromanyetik spektrumun bir sonraki bölgesi, ultraviyole görünür bölge olarak adlandırılır. Ultraviyole (UV) ve görünür ışık aynı bölge içinde değerlendirilir çünkü hem UV hem de görünür ışığın madde üzerindeki etkileri benzerdir. Bu bölgedeki elektromanyetik ışın, maddeden geçebilecek kadar yüksek enerjili değildir [60].

Fotokimyasal bir reaksiyonda; ultraviyole görünür bölgedeki bir ışının, yapısında karbonil (C=O) grubunun konjuge olduğu ve en az bir adet aromatik halka olan fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmesi ile polimerizasyon veya çapraz bağlanma başlar [61].

Kaplama endüstrisinde UV ışınlarına duyarlı fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar genellikle radikal mekanizma ile polimerize edilmektedir. Radikal mekanizma ile polimerizasyon;

- Başlama reaksiyonu
- Çoğalma reaksiyonu
- Sonlanma reaksiyonu

olmak üzere 3 adımda gerçekleşir. Başlama reaksiyonunda ultraviyole görünür bölgedeki yüksek enerjili ışınlar tarafından uyarılmış fotobaşlatılar, serbest radikalleri oluştururlar. Serbest radikaller monomerlere bağlanarak aktif radikal moleküllerini meydana getirirler. Çoğalma reaksiyonunda aktif monomer radikalleri monomerler ile hızlıca polimerleşerek kürlenme reaksiyonunu hızlandırırlar. Sonlanma reaksiyonu, iki aktif zincir ucunun birleşmesi ile gerçekleşir [62].

Işın Absorpsiyonu	$PI \xrightarrow{h\nu} PI^*$
Radikal Polimerizasyon	$PI^* \longrightarrow R^\bullet$
Başlama Reaksiyonu	$R^\bullet + \text{Monomer} \xrightarrow{k_b} RM^\bullet$
Çoğalma Reaksiyonu	$RM_n^\bullet + \text{Monomer} \xrightarrow{k_ç} RM_{n+1}^\bullet$
Sonlanma Reaksiyonu	$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \xrightarrow{k_s} \text{Polimer}$
(PI: fotobaşlatıcı)	$RM^\bullet \xrightarrow{k_{s'}} \text{Sonlanmış Polimer}$

Şekil 2.19. UV görünür bölgede fotobaşlatıcı ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu [61]

2.9. UV Işınları ile Kuruyabilen Kaplamalar

UV ile kürleme; reaktif bir sıvının, ultraviyole görünür bölgedeki ışınlar yardımı ile katı bir filme dönüştürülme işlemidir. 1970 yılında endüstriyel çapta hizmet sunmaya başlayan UV ışınları ile kürlenebilen kaplamalar, metaller, plastikler, cam, kağıt, ahşap, vb. her türlü malzemenin yüzey koruması için uygulanabilmektedir. UV kaplamaların;

- çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmış yapının oluşmasına olanak sağlaması,

- sıcaklık, nem gibi özel ortam koşulları gerektirmemesi,
- solvent içermeyen formülasyonlara uygulanabilmesi dolayısı ile çevreye ve sağlığa karşı duyarlı olması,
- işlevselleştirilmiş kaplamaların uygulanabilirliğini sağlaması

gibi avantajları, endüstriyel alanda çok fazla kullanım alanına sahip olmasına neden olmaktadır. Değişik veya karmaşık yüzey şekillerine sahip materyallere uygulanamaması, pigment içeren kaplama formülasyonlarının kürlenmesinde hızlı büzülme ve sertleşme problemlerinin ortaya çıkması ve kürlenme işleminde kimyasal bağların kopması ile meydana gelen mekanik ve optik değişimlerin malzemenin mekanik dayanımını azaltarak hizmet ömrünü kısaltması UV kaplamaların dezavantajları arasında gösterilmek ile birlikte son yıllarda yapılan çalışmalarda bu yönde de olumlu ilerlemeler kaydedilmiştir [61].

2.9.1. UV ışınları ile kuruyabilen kaplamaların bileşenleri

2.9.1.1. Fotobaşlatıcı

Kaplama formülasyonuna genellikle ağırlıkça % 1-3 oranında eklenen fotobaşlatıcılar; aromatik ketonlar ve sinerjik aminler, alkil benzoin eterleri, tioksanlar ve türevleri, benzil ketalleri, asilfosfin oksit, ketoksim ester veya asiloksim esterler, katyonik kurutmalı kuaterner amonyum tuzları ve asetofenon türevleri olmak üzere 8 sınıfta toplanabilir. Uygulamada kullanılacak fotobaşlatıcı, formülasyonda kullanılan oligomerlerin absorbsiyon yaptığı dalga boyuna, kimyasal yapısına, UV lamba tipine ve konumuna, sertleşme hızına ve istenen yüzey özelliklerine uygun olacak şekilde seçilmelidir [61-63].

2.9.1.2. Oligomerler

Serbest radikal polimerizasyon ile kuruyabilen UV kaplamalarda işlevselleştirilmiş oligomerler, düşük molekül ağırlıklı doymamış polimerler olup genellikle molekül uçlarına veya polimer zincirine asılı doymamış akrilik gruplar içerirler. Bu tür oligomerler yüksek reaktivite ve düşük uçuculuk özelliklerinden dolayı UV kaplamalarda sıklıkla kullanılır [61, 62].

Akrilik reçineler, oda sıcaklığında daha yüksek kürlenme oranları ve daha düşük oksijen inhibisyonu nedeniyle metakrilatlanmış (epoksi akrilat) olanlara tercih edilir. Akrilik poliesterler ve akrilik polieterler diğer akrilik prepolimerlere kıyasla daha ucuzdur ve daha düşük viskoziteye sahiptir. Sertlik, yüksek kimyasal dayanım, ışık stabilitesi gibi özelliklere sahip poliüretanlar akrillenerek UV kaplamalarda oligomer olarak kullanılabilir. Düşük çalışma sıcaklıklarında mükemmel esneklik özelliği sunan silikon akrilatlar ve tiyol-en sistemleri, UV kaplamalar alanında araştırmacıların dikkatini çeken diğer bazı önemli reaktif oligomerlerdir [61].

Tiyol molekülleri içeren kaplama formülasyonları, karbon-karbon çift bağları taşıyan moleküllerin işlevselleştirilmesinde ve polimer malzemelerin çapraz bağlanmasındaki rolünden dolayı son yıllarda yüzey kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [64, 65]. Epoksi ile tiyol arasında gerçekleşen reaksiyon ile endüstriyel ölçekte yapıştırıcılar, plastik sertleştiriciler ve kendini onarabilen malzemeler elde edilebilir. Buna bağlı olarak Ortiz ve ark. uygulandığında kendiliğinden iyileşen özellik gösterebilen epoksi reçinesi elde etmek amacı ile çok fonksiyonlu bir tiyol olan hipervalent iyot (III) bileşiğinin kısmi oksidasyonu ile tiyoldisülfit oligomerini elde etmişlerdir. Belirli oranlarda bisfenol A, diamin, tiyoldisülfit, dimetoksifenil asetofenon ve tributilfosfin kullanarak bir kaplama formülasyonu oluşturmuşlar ve kürlenme işleminden sonra kaplama yüzeyinin hasar almasını sağlamışlardır. 10 dakika boyunca 80°C'de tutulan hasarlı numunelerin tiyol-disülfid oligomerinin disülfür bağları sayesinde kendi kendine onarıldığını bildirmişleridir [66].

2.9.1.3. Reaktif seyrelticiler

UV kaplamalarda kullanılan oligomerlerin çoğu kaplama formülasyonunun vizkositesini arttırıcı etkide bulunur. Bu nedenle formülasyonun uygulama viskozitesine kadar seyreltilmesi için reaktif seyrelticiler kullanılır. Reaktif seyrelticiler; kürlenme hızı, film özellikleri, polimerizasyon sırasında büzülme, maliyet, raf ömrü, uçuculuk, koku ve toksisite gibi pek çok parametreyi etkiler. Mono-di-tri-tetra akrilatlar, vinil eterler, stiren ve N-vinil-pirolidon UV kaplamalarda sıkça kullanılan reaktif seyrelticilerdir. N-vinil-pirolidon, kaplamanın esnekliğini arttırıcı etkide bulunur. Genellikle akrilatlarla kullanılır ve düşük toksisiteye sahiptir [61].

2.9.2. UV ışınları ile kuruyabilen kaplamalara uygulanan performans testleri

2.9.2.1. Dinamik mekanik ölçümler (DMA)

UV kaplama filmlerine küçük deformasyonlar uygulanarak kuvvete ve sıcaklığa karşı davranışı gözlemlenir. Malzemenin mekanik deformasyona tepkisi, dinamik mekanik termal analiz cihazı kullanılarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülebilir.

2.9.2.2. Yapışma testi

Yapışma testi, kaplama yüzeyinde oluşturulan filmin yüzeyden koparılması için gerekli olan kuvvetin değer aralığını belirlemek amacı ile yapılmaktadır. Yapışma testinde kaplamanın oluşturulduğu yüzey üzerine cross-cut (çapraz kesme) aparatı ile birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgiler oluşturulur. Daha sonra çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak bant çekilir ve yüzeyden kopan film miktarı ile test sonucu belirlenir [62].

2.9.2.3. Kalem sertliği testi

Kalem sertliği testinde; 1H'dan 6H'a kadar farklı sertlik derecesinde olan kalemler kaplama yüzeyine uygulanır ve yüzeye zarar veren kalemin sertlik derecesi, o kaplamanın sertlik derecesini verir [67].

2.9.2.4. Taber aşınma testi

Taber aşınma testi, kaplamanın aşınmaya karşı direncini belirlemek amacı ile kullanılır. Kaplama numunesi, yatay bir tabla üzerinde sabitlenir ve aşındırıcı disk dönerek, numune üzerine belirli bir yükle bastırılır. Belirli süre uygulanan mekanik kuvvet sonrası kaplama numunesinde meydana gelen azalma miktarı ölçülerek aşınma direnci hesaplanır.

2.9.2.5. Işık geçirgenlik testi

Kaplama işlemi ışık geçirgenliği yüksek bir yüzey üzerine uygulandığı ve yüzeyin ışık geçirgenliğinin azalmasının istenmediği durumlarda, kaplama numuneleri UV görünür bölgede ışık geçirgenliği testine tabi tutulur.

2.9.2.6. Temas açısı ölçümü (ıslanabilirlik testi)

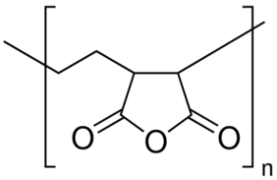
Kaplama yüzeylerinin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenir. Analizler, oda sıcaklığında gerçekleştirilir ve her bir numune için en az beş ölçüm alınarak ortalama bir değer hesaplanır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

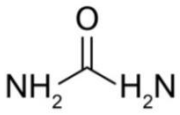
Sentezler esnasında aşağıda bilgileri verilmiş olan kimyasallar kullanılmıştır.

Poli (etilen alt-maleik anhidrit) (EMA)



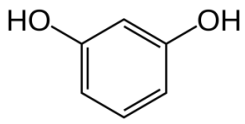
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Ağırlığı	400,000 g/mol
Tg	235 °C

Üre



Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	CH_4N_2O
Molekül Ağırlığı	60,06 g/mol
Erime Noktası	133 °C

Rezorsinol



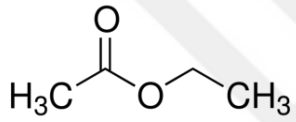
Üretici Firma	Sigma Aldrich

Molekül Formülü	$C_6H_6O_2$
Molekül Ağırlığı	110,1 g/mol
Erime Noktası	110 °C

EPO-KEM 1150

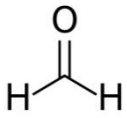
Üretici Firma	PAG Kimya
Viskozite (25 °C)	1000-1500 cp
Yoğunluk (25 °C)	1,1-1,2 g/mL

Etil asetat



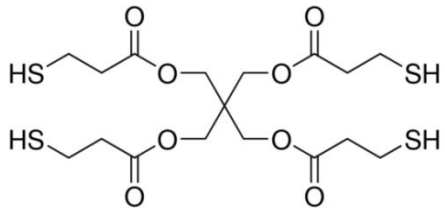
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$C_4H_8O_2$
Molekül Ağırlığı	88,11 g/mol

Formaldehit



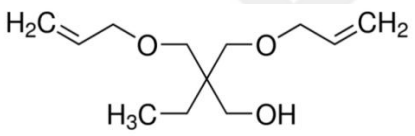
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	CH_2O
Molekül Ağırlığı	30,031 g/mol
Kaynama Noktası	-19 °C

Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) (4-SH)



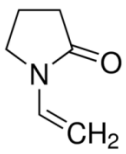
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$(HSCH_2CH_2COOCH_2)_4C$
Molekül Ağırlığı	488,66 g/mol
Kaynama Noktası	275 °C/1 mmHg

Trimetilolpropan dialil eter (2-AE)



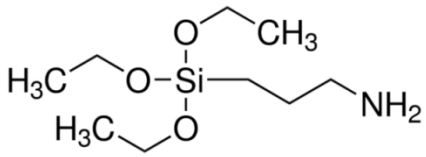
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$C_2H_5C(CH_2OCH_2CH=CH_2)_2CH_2OH$
Molekül Ağırlığı	214,30 g/mol
Kaynama Noktası	135 °C/13 mmHg

N-vinil-pirolidon (NVP)



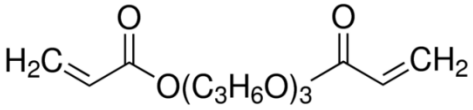
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	C_6H_9NO
Molekül Ağırlığı	111,14 g/mol

(3-Aminopropil) trietoksisilan (3-APTES)



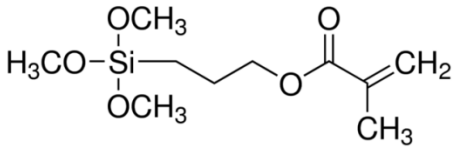
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
Molekül Ağırlığı	221,37 g/mol
Kaynama Noktası	217 °C/760 mmHg

Tri (propilen glikol) diakrilat (TPDA)



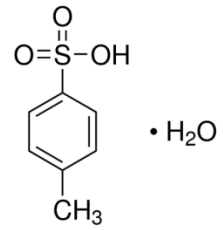
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$H_2C=CHCO(OC_3H_6)_3O_2CCH=CH_2$
Molekül Ağırlığı	300,35 g/mol

3-metakriloksi propil trimetoksisilan (MEMO)



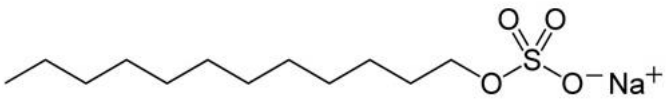
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
Molekül Ağırlığı	248,35 g/mol
Kaynama Noktası	190 °C

p-toluensülfonik asit (P-TSA)



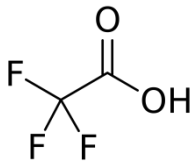
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$
Molekül Ağırlığı	190,22 g/mol
Erime Noktası	103-106 °C

Sodyum dodesil sülfat (SDS)



Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$
Molekül Ağırlığı	288,372 g/mol
Erime Noktası	206 °C

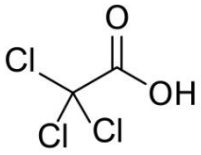
Trifloroasetik asit (TFA)



Üretici Firma	Alfa Aesar
Molekül Formülü	$C_2HF_3O_2$

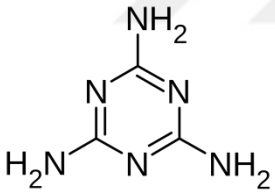
Molekül Ağırlığı	114,02 g/mol
Kaynama Noktası	72,4 °C

Trikloroasetik asit (TCA)



Üretici Firma	Alfa Aesar
Molekül Formülü	$C_2HCl_3O_2$
Molekül Ağırlığı	163,38 g/mol
Kaynama Noktası	197 °C

Melamin

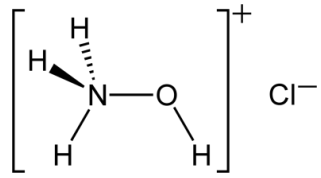


Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$C_3H_6N_6$
Molekül Ağırlığı	126,12 g/mol
Erime Noktası	345 °C

Poliester Akrilat Oligomer (PAO)

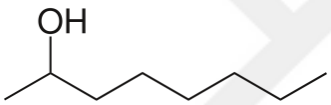
Üretici Firma	Sartomer
Kod	CN2252

Amonyum klorür



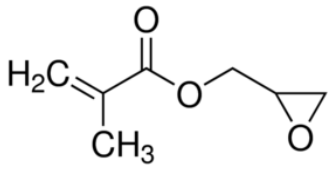
Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	NH_4Cl
Molekül Ağırlığı	53,49 g/mol
Erime Noktası	338 °C

n-oktanol



Üretici Firma	Sigma Aldrich
Molekül Formülü	$C_8H_{18}O$
Molekül Ağırlığı	130,23 g/mol
Kaynama Noktası	188 °C

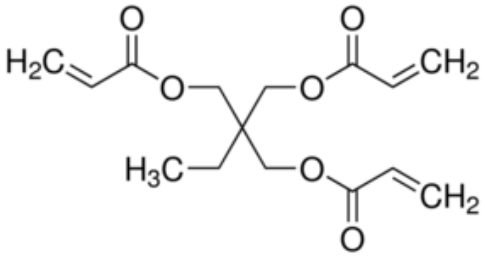
Glisidil metakrilat (GMA)



Üretici Firma	Sigma-Aldrich
Molekül Formülü	$C_7H_{10}O_3$
Molekül Ağırlığı	142,154 g/mol

Kaynama Noktası 189 °C

Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)



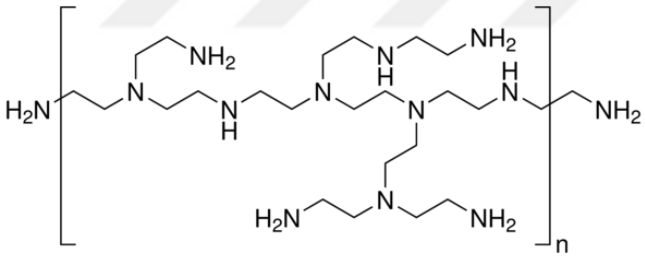
Üretici Firma Sigma-Aldrich

Molekül Formülü $C_{15}H_{20}O_6$

Molekül Ağırlığı 296,32 g/mol

Erime Noktası -66 °C

Polietilen imin (PEI)

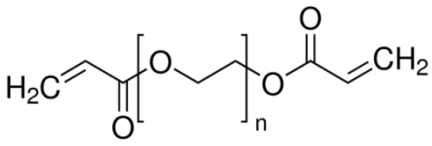


Üretici Firma Sigma-Aldrich

Molekül Formülü $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$

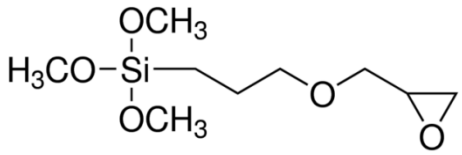
Kaynama Noktası 250 °C

Poli(etilenglikol) diakrilat (PEGDA)



Üretici Firma	Sigma-Aldrich
Viskozite (25 °C)	57 cp
Yoğunluk (25 °C)	1.12 g/mL

(3-glisidiloksipropil) trimetoksisilan (GPTMS)



Üretici Firma	Sigma-Aldrich
Molekül Formülü	$C_9H_{20}O_5Si$
Molekül Ağırlığı	236,34 g/mol
Kaynama Noktası	120 °C/2 mmHg

3.2. Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazi

Tüm tartımlar 0,1 mg hassasiyete sahip Presica ES2200 C marka dijital göstergeli terazide yapılmıştır.

Mekanik Karıştırıcı

Mikrokapsül sentezinde reaksiyon ortamının karıştırılması için dört kanatlı çapraz karıştırma şaft uçlu IKA WERK marka RW20 dijital model mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Laboratuar Tipi UV Lamba

Pleksiglas levhalar ve teflon® kalıplar üzerine uygulanan mikrokapsül içeren kaplama formülasyonlarının sertleştirilme işlemi, yüksek basınçlı civa lambası (λ max = 360 nm) ile gerçekleştirilmiştir.

Optik Mikroskop

Hem sentezlenen mikrokapsüllerin boyutunu ve morfolojik yapısını incelemek hem de hasar gören kaplamaların iyileşme performansını takip etmek amacı ile LEICA S8AP0 optik mikroskobu kullanılmıştır.

Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektrometresi

Mikrokapsüllerin, mikrokapsül çekirdek-kabuk malzemelerinin ve mikrokapsül içeren-içermeyen kaplama filmi numunelerinin Fourier dönüşümü, 4000-400 cm^{-1} aralığında ölçüm yapan Perkin Elmer marka Spectrum100 ATR-FTIR spektrofotometre ile incelenmiştir.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Mikrokapsüllerin, mikrokapsül çekirdek-kabuk malzemelerinin ve mikrokapsül içeren-içermeyen kaplama filmi numunelerinin termal dayanıklılığı, azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-750 °C aralığında çalışan Perkin Elmer Pyris marka termogravimetrik analiz cihazı ile belirlenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mikrokapsüllerin ve mikrokapsül içeren-içermeyen kaplama filmi numunelerinin morfolojisi, Phillips XL 30 ESEM-FEG marka taramalı elektron mikroskopisi ile incelenmiştir.

Nano Partikül Boyut/Zeta Potansiyel Analizi

Mikrokapsüllerin boyut dağılımı, Brookhaven Instruments 90Plus marka partikül boyut/zeta potansiyel analizi ile incelenmiştir.

3.3. Mikrokapsüllerin Sentezi

Bu tez çalışması kapsamında, dört farklı çekirdek içeriğine ve çalışma mekanizmasına sahip mikrokapsüller sentezlenerek Tablo 3.1'de verildiği gibi çalışma serileri oluşturulmuştur. Çalışma serilerine uygun olarak oluşturulan kaplama formülasyonları, pleksiglaslar üzerine uygulanmış ve UV ışınları yardımıyla kürlenmiştir.

Tablo 3.1. Bu tez çalışmasındaki çalışma serilerinin tablo halinde gösterimi

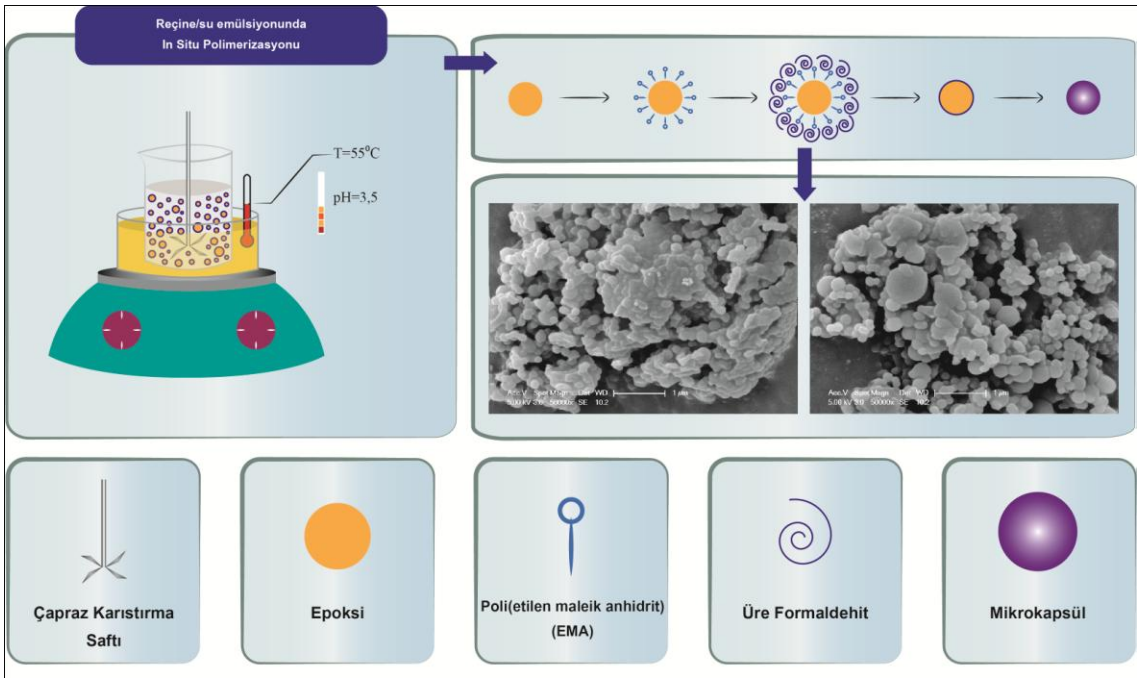
Çalışma Adı	Mikrokapsül			Kaplama Kodu
	Kabuk	**Çekirdek**	**Mikrokapsül Kodu**	
Birinci Seri Çalışma	PUF	Epoksi	EPO / PUF	PUF-E
İkinci Seri Çalışma	PMUF	TCA	TCA / PMUF	PMUF-TCA
	PMUF	TFA	TFA / PMUF	PMUF-TFA
Üçüncü Seri Çalışma	PMUF	PEI	PEI / PMUF	PMUF-PEI

Her bir çalışma serisinde oluşturulan kaplama formülasyonlarına kaplama kodu verilerek kürlenme sonrası oluşturulan kaplamaların kendi kendini onarma ve kaplama performansları incelenmiştir.

3.3.1. Epoksi içeren PUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi (birinci seri çalışma)

İlk olarak, 250 mL'lik bir beherde ağırlıkça % 0,5'lik EMA çözeltisi hazırlandı. Daha sonra 2 g üre ve 0,2 g rezorsinol eklenerek beher, sıcaklık kontrollü yağ banyosuna daldırıldı. Beher içindeki çözelti homojen olana kadar ucunda dört kanatlı çapraz karıştırma şaft olan mekanik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 500 rpm hızında karıştırıldı. Çözünme tamamlanınca, çözeltinin pH'ı 1M HCl çözeltisi ile pH'ı 3,5'a ayarlandı. 30 g epoksi reçinesi ve 2 g etil asetat ile çekirdek çözeltisi 20 dakika boyunca 500 rpm'de karışan çözeltiye beslendi. Karışım stabil hale geldikten sonra, 5 mL % 37'lik

formaldehit çözeltisi eklendi. Emülsiyon, alüminyum folyo ile kaplandı ve 500 rpm'de sıcaklık dakikada 1 °C arttırılacak şekilde 55 °C'ye ısıtıldı. 4 saat boyunca bu sıcaklıkta kalındıktan sonra emülsiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu, süzüldü ve mikrokapsüller süzgeç kağıdında toplandı. Mikrokapsüller birkaç kez reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırılmak için damıtılmış su ve aseton ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

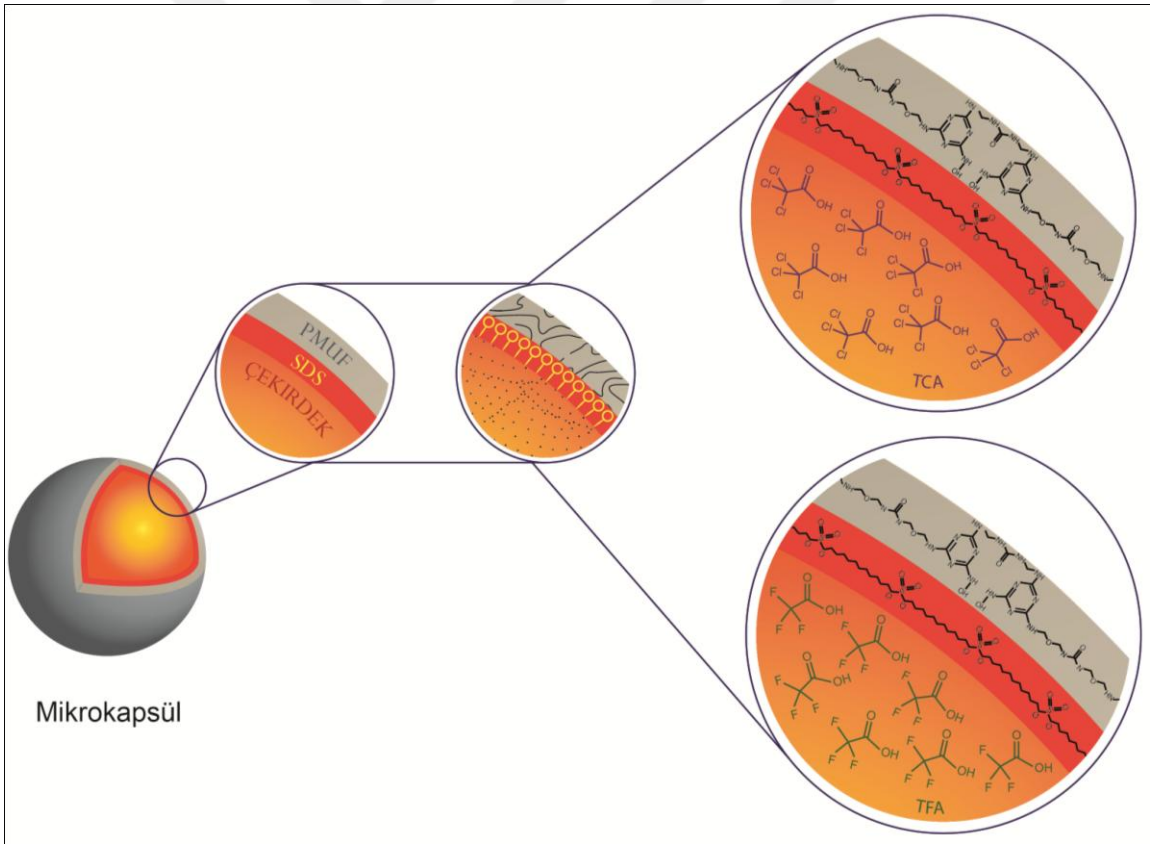


Şekil 3.1. Mikrokapsül sentezinin şematik olarak gösterimi

3.3.2. Trikloroasetik asit ve trifloroasetik asit içeren PMUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi (ikinci seri çalışma)

İki ayrı 250 mL'lik beherlerde 150 mL deiyonize suya 0,635 g sodyum dodesil sülfat (sürfaktan emülgatör) eklendi. Beherler yağ banyosuna yerleştirildi ve karışımlar, 15 dakika oda sıcaklığında 250 rpm'de çalışan mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözünmenin gözlenmediği durumda, sıcaklık arttırıldı. Yağ banyosundaki beherlerde homojen bir karışım oluştuğunda, bir behere trikloroasetik asit (TCA) diğer behere trifloroasetik asit (TFA) 15 dakika boyunca 250 rpm'de 10'ar g olmak üzere beslendi ve 5 dakika karışımın stabil hale gelmesi beklendi. Yağ banyosundaki beherlerde homojen bir karışım oluştuğunda 2,47 g üre, 3,58 g melamin, 0,25 g amonyum klorür ve 0,25 g

resorsinol sırası ile eklendi. Yağ banyosundaki karışımlar, oda sıcaklığında 250 rpm'de 20 dakika boyunca stabil hale getirildi. 20 dakikanın sonunda mekanik karıştırıcının hızı, 450 rpm'e yükseltilerek karışımların pH'ı ölçüldü. 1 M NaOH eklenerek karışımların pH'ı 3,7 olacak şekilde ayarlandı. 450 rpm'de karıştırılan yağ banyosundaki karışımlara 5 mL % 37'lik formaldehit çözeltisi ve 2 damla n-oktanol eklendi. Daha sonra yağ banyosundaki beherlerin ağzı alüminyum folyo ile kaplandı ve 450 rpm'de karıştırılarak, sıcaklık dakikada 1 °C arttırılacak şekilde 57 °C'ye ısıtıldı. Reaksiyonlar 4 saat boyunca 450 rpm 57 °C'de sürekli karıştırıldı ve 4 saatin sonunda süt rengi süspansiyon elde edildi. Süspansiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu, süzüldü ve mikrokapsüller süzgeç kağıdında toplandı. Mikrokapsüller birkaç kez reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırılmak için damıtılmış su ve aseton ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.2. Sentezlenen mikrokapsüllerin yapısı

3.3.3. İçi boş (hollow) PMUF kabuklu mikrokapsüllerin sentezi (üçüncü seri çalışma)

250 mL'lik beherde 150 mL deiyonize suya 0,635 g sodyum dodesil sülfat (sürfaktan emülgatör) eklendi. Beher yağ banyosuna yerleştirildi ve karışım, 15 dakika oda sıcaklığında 250 rpm'de çalışan mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözünmenin gözlenmediği durumda, sıcaklık arttırıldı. Yağ banyosundaki beherde homojen bir karışım oluştuğunda 2,47 g üre, 3,58 g melamin, 0,25 g amonyum klorür ve 0,25 g resorsinol sırası ile eklendi. Yağ banyosundaki karışım, oda sıcaklığında 250 rpm'de 20 dakika boyunca stabil hale getirildi. 20 dakikanın sonunda mekanik karıştırıcının hızı, 450 rpm'e yükseltilerek karışımın pH'ı ölçüldü. 1 M HCl eklenerek karışımın pH'ı 3,8 olacak şekilde ayarlandı. 450 rpm'de karıştırılan yağ banyosundaki karışıma 5 mL % 37'lik formaldehit çözeltisi ve 2 damla n-oktanol eklendi. Daha sonra yağ banyosundaki beherin ağzı alüminyum folyo ile kaplandı ve 450 rpm'de karıştırılarak, sıcaklık dakikada 1 °C arttırılacak şekilde 57 °C'ye ısıtıldı. Reaksiyon 4 saat boyunca 450 rpm 57 °C'de sürekli karıştırıldı ve 4 saatin sonunda süt rengi süspansiyon elde edildi. Süspansiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu, süzüldü ve mikrokapsüller süzgeç kağıdında toplandı. Mikrokapsüller birkaç kez reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırılmak için damıtılmış su ve aseton ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

3.3.3.1 İçi boş (hollow) PMUF kabuklu mikrokapsüllerin polietilen imin ile doldurulması

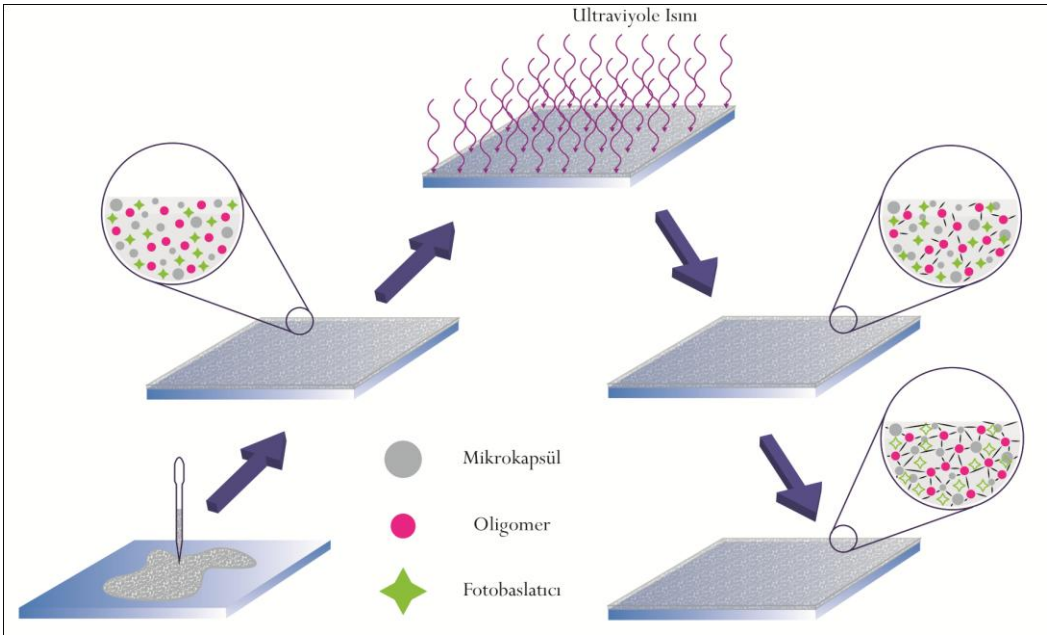
Sentezlenen içi boş PMUF kabuklu mikrokapsüllerden 0,5 g tartılarak % 25'lik 50 mL polietilen imin çözeltisine eklendi. Karışım, 2 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra çalkalayıcıya yerleştirildi ve 1 gece boyunca 15 °C'de çalkalandı [68]. Ertesi gün mikrokapsüller süzgeç kağıdında toplandı, birkaç kez damıtılmış su ve aseton ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

3.4. Kendi Kendini Onarabilen Kaplamaların Hazırlanması

3.4.1. Hidrolize 3-Metakriloksi propil trimetoksisilan (hMEMO) hazırlanması

0,04 mol MEMO koyu renkli bir şişeye alındı, 0,12 mol su ve 0,06 mol etanol eklendi. Karışıma 1 saat arayla üç defa 0,01 g p-toluen sülfonik asit (P-TSA) eklenmek üzere 250 rpm'deki manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı.

3.4.2. Epoksi/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların hazırlanması (birinci seri çalışma)



Şekil 3.3. Hazırlanan kaplamaların şematik olarak gösterimi

EPO/PUF mikrokapsüllerini kaplama matrisinde barındıran PUF-E kaplamalarında, hasar sonrası epoksinin çatlağa dolarak kaplama formülasyonunda bulunan çok miktarda tiyol ile reaksiyona girmesi ve böylelikle kaplamanın otonom olarak kendi kendini onarması amaçlandı.

Mikrokapsüllerin kaplama formülasyonunda homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla her bir formülasyon için, EPO/PUF mikrokapsülleri 2 mL'lik NVP ve 1 mL diklorometan ile oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca homojenize edildi. Tablo 3.2'de verilen yüzdelerde mikrokapsül içermeyen (PUF-E0) ve ağırlıkça %

1, 2, 3 ve 5 mikrokapsül içeren kaplama formülasyonları hazırlandı. Formülasyonlar, deiyonize su ve aseton ile ultrasonik olarak yıkanmış 30 x 30 x 1 mm boyutundaki pleksiglas'lar üzerine çekme patı kullanılarak uygulandı. Kaplanmış yüzeyler, UV ışığı altında 3 dakika tutularak kurutuldu. Karşılaştırma için aynı kalınlıkta mikrokapsül içermeyen kaplamalar hazırlamak için benzer bir işlem gerçekleştirildi. Ayrıca Tablo 3.2'de verilen yüzdelere uygun olarak mikrokapsül içeren serbest kaplama filmleri teflon kalıp içerisinde (10 x 50 x 1 mm) hazırlandı ve karakterizasyon işlemlerinde kullanıldı.

Tablo 3.2. EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri

Kaplama Kodu	4SH (%)	2-A.E (%)	NVP (%)	hMEMO (%)	3-APTES (%)	TPDA (%)	Darocure 1173 (%)	EPO/PUF Mikrokapsül (%)
PUF-E0	36	42	2	4	4	8	3	0
PUF-E1	36	42	2	4	4	8	3	1
PUF-E2	36	42	2	4	4	8	3	2
PUF-E3	36	42	2	4	4	8	3	3
PUF-E5	36	42	2	4	4	8	3	5

3.4.3. TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların hazırlanması (ikinci seri çalışma)

Mikrokapsüllerin kaplama formülasyonunda homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla her bir formülasyon için, TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsülleri, 2 mL'lik NVP ve 1 mL diklorometan ile oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca homojenize edildi. Hem TCA hem de TFA mikrokapsülleri için Tablo 3.3'de ve Tablo 3.4'de verilen yüzdelerde mikrokapsül içermeyen ve ağırlıkça % 1, 2, 3 ve 5 mikrokapsül içeren kaplama formülasyonları hazırlandı. Elektronegatifliğin/yüksek reaktivitenin iyileşme performansına etkisini incelemek amacı ile kaplama formülasyonlarındaki TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin yüzdeleri aynı

oranda tutuldu. Formülasyonlar, deiyonize su ve aseton ile ultrasonik olarak yıkanmış 30 x 30 x 1 mm boyutundaki pleksiglas'lar üzerine çekme patı kullanılarak uygulandı. Kaplanmış yüzeyler, UV ışığı altında 3 dakika tutularak kurutuldu. Karşılaştırma için aynı kalınlıkta mikrokapsül içermeyen kaplamalar hazırlamak için benzer bir işlem gerçekleştirildi. Ayrıca Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de verilen yüzdelere uygun olarak mikrokapsül içeren serbest kaplama filmleri teflon kalıp içerisinde (10 x 50 x 1 mm) hazırlandı ve karakterizasyon işlemlerinde kullanıldı.

Tablo 3.3. TCA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri

Kaplama Kodu	PAO (%)	GMA (%)	NVP (%)	TMPTA (%)	Darocure 1173 (%)	TCA/PMUF Mikrokapsül (%)
PMUF-TCA0	30	40	17	10	3	0
PMUF-TCA1	30	40	17	10	3	1
PMUF-TCA2	30	40	17	10	3	2
PMUF-TCA3	30	40	17	10	3	3
PMUF-TCA5	30	40	17	10	3	5

Tablo 3.4. TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri

Kaplama Kodu	PAO (%)	GMA (%)	NVP (%)	TMPTA (%)	Darocure 1173 (%)	TFA/PMUF Mikrokapsül (%)
PMUF-TFA0	30	40	17	10	3	0
PMUF-TFA1	30	40	17	10	3	1
PMUF-TFA2	30	40	17	10	3	2
PMUF-TFA3	30	40	17	10	3	3
PMUF-TFA5	30	40	17	10	3	5

3.4.4. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların hazırlanması (üçüncü seri çalışma)

Mikrokapsüllerin kaplama formülasyonunda homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla her bir formülasyon için, PEI/PMUF mikrokapsülleri 2 mL'lik NVP ve 1 mL diklorometan ile oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca homojenize edildi. Tablo 3.5'de verilen yüzdelerde mikrokapsül içermeyen ve ağırlıkça % 0,5, 1 ve 2 mikrokapsül içeren kaplama formülasyonları hazırlandı. Formülasyonlar, deiyonize su ve aseton ile ultrasonik olarak yıkanmış 30 x 30 x 1 mm boyutundaki pleksiglas'lar üzerine çekme patı kullanılarak uygulandı. Kaplanmış yüzeyler, UV ışığı altında 3 dakika tutularak kurutuldu. Karşılaştırma için aynı kalınlıkta mikrokapsül içermeyen kaplamalar hazırlamak için benzer bir işlem gerçekleştirildi. Ayrıca Tablo 3.5'de verilen yüzdelere uygun olarak mikrokapsül içeren serbest kaplama filmleri teflon kalıp içerisinde (10 x 50 x 1 mm) hazırlandı ve karakterizasyon işlemlerinde kullanıldı.

Tablo 3.5. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların formülasyon yüzdeleri

Kaplama Kodu	PAO (%)	PEGDA (%)	NVP (%)	hMEMO (%)	GPTMS (%)	Irgacure 184 (%)	Darocure 1173 (%)	PEI/PMUF Mikrokapsül (%)
PMUF-PEI 0	30	10	17	20	17	3	3	0
PMUF-PEI 0,5	30	10	17	20	17	3	3	0,5
PMUF-PEI 1	30	10	17	20	17	3	3	1
PMUF-PEI 2	30	10	17	20	17	3	3	2

3.5. Hasar Alan Kendi Kendini Onarabilen Kaplamaların İncelenmesi

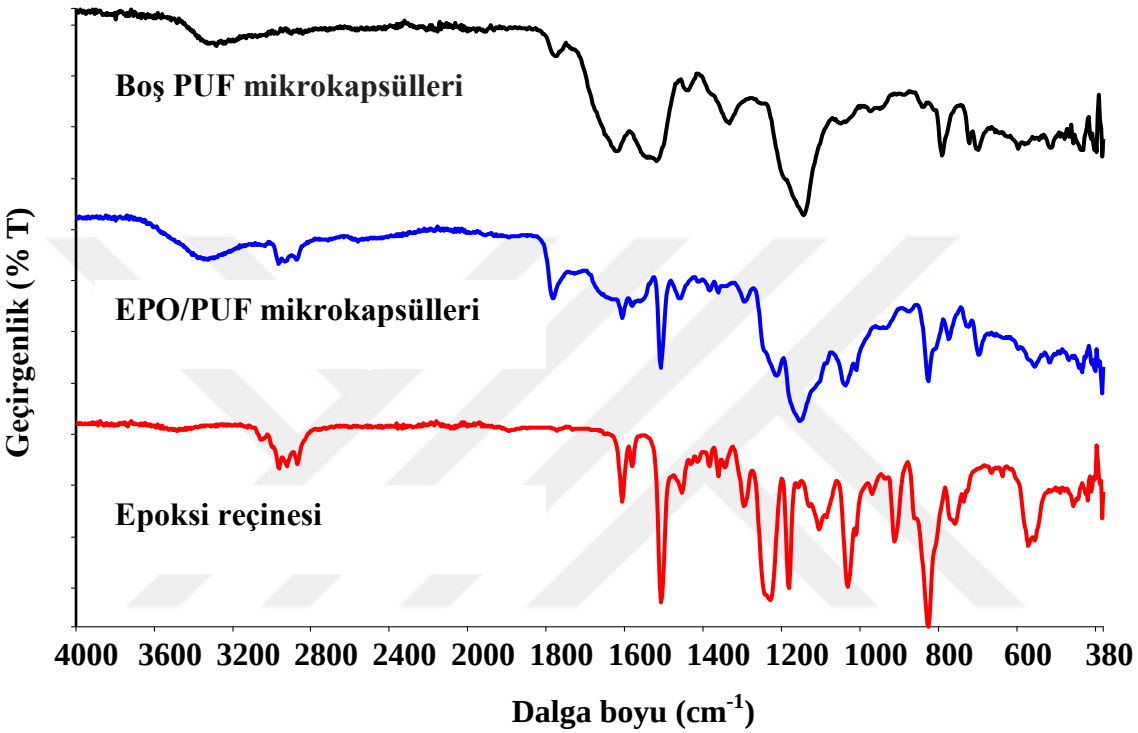
Yüzeyinde kalemtraş bıçağı ile suni çizik oluşturulan kaplamaların kendi kendini onarma performansları; dijital kamera, SEM ve optik mikroskop kullanılarak incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu

4.1.1. Epoksi içeren PUF Kabuklu mikrokapsüllerin karakterizasyonu (birinci seri çalışma)

4.1.1.1. ATR-FTIR spektrumu



Şekil 4.1. Boş PUF mikrokapsüllerinin, EPO/PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin ATR-FTIR spekturumları

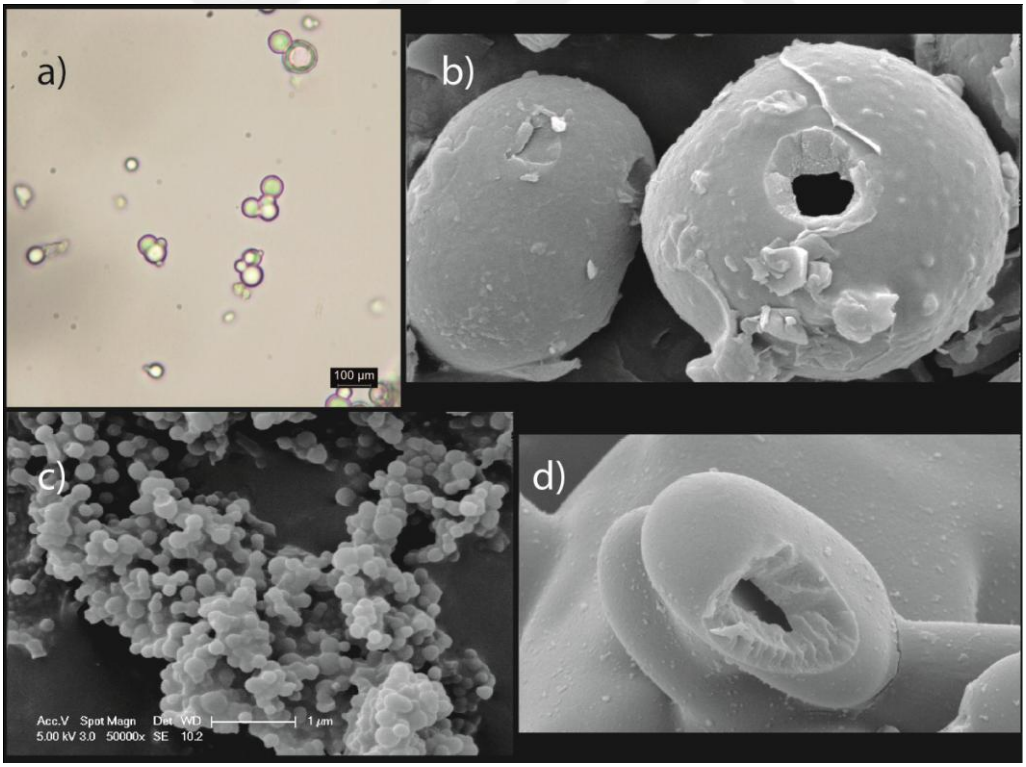
EPO/PUF mikrokapsüllerin yapısının aydınlatılması ve çekirdek malzemesinin (epoksi reçinesi) başarıyla mikrokapsüllendiğini göstermek amacıyla Şekil 4.1'de; boş PUF mikrokapsüllerinin, EPO/PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin ATR-FTIR spektrumları verilmiştir.

Epoksi reçinesinin spektrumunda C-O-C bağlarına ait titreşim pikleri 831 cm^{-1} ve 913 cm^{-1}'de görülmektedir. Bunlara ek olarak, 2925 cm^{-1} ve 2965 cm^{-1}'de sırasıyla CH_2 ve CH_3'e ait C-H titreşim bantları görülmektedir. Epoksi reçinesinde bulunan benzen halkasına ait aromatik C=C ve C-C gerilme bantları 1455 cm^{-1} ve 1507 cm^{-1}'de görülmüştür.

Boş PUF mikrokapsüllerinin spekturumuna bakıldığında, O-H ve N-H gerilme bantları 3600 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. PUF kabuk yapısında amid grubunun C=O gerilmesi 1623 cm^{-1}'in yakınlarında görülmüştür.

Son olarak EPO/PUF mikrokapsüllerinin ATR-FTIR spektrumları boş PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin spektrumlarına çok benzer bulunmuştur. EPO/PUF mikrokapsüllerinin spektrumunda görülen C–H gerilme ve benzen halkasına ait aromatik C=C ve C-C gerilme pikleri epoksi reçinesinden; O-H, N-H gerilme pikleri ve amid grubunun C=O gerilme pikleri ise saf PUF kabuk materyalinden kaynaklanmaktadır. ATR-FTIR spekturumuna göre epoksi reçinesinin PUF kabuk içerisinde bulunduğu ve mikroenkapsülasyonun başarı ile gerçekleştirildiği düşünülmektedir [54, 69].

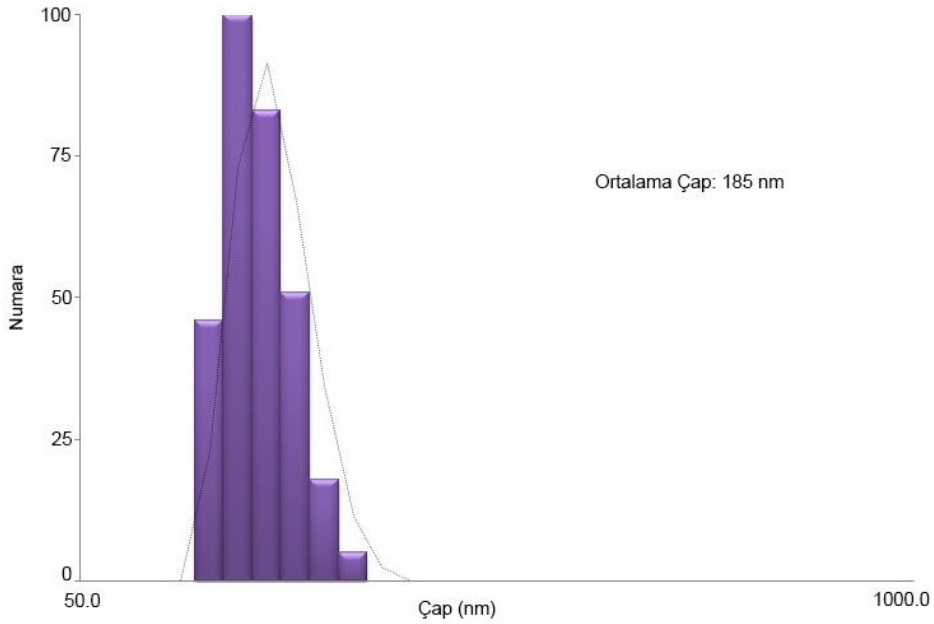
4.1.1.2. Morfoloji



Şekil 4.2. a) EPO/PUF mikrokapsül optik mikroskop görüntüsü **b)** EPO/PUF mikrokapsül SEM görüntüsü 35000x **c)** EPO/PUF mikrokapsül SEM görüntüsü 50000x **d)** EPO/PUF mikrokapsül SEM görüntüsü 35000x

EPO/PUF mikrokapsüllerinin yüzey morfolojilerini ve şekillerini gözlemlemek için optik mikroskop ve SEM kullanılmıştır. Şekil 4.2a.'da gösterilen optik mikroskop görüntüsü; deiyonize su içinde dispers halde bulunan EPO/PUF mikrokapsüllerinin küresel şekilli olduğunu göstermektedir. Küresel şekilde olmaları, mikrokapsüllerin depolanmasını ve kaplama matrisine dağılmasını sağlamak için olumlu bir sonuçtur. Tekli ve çoklu mikrokapsüllerin SEM görüntüsü, mikrokapsüllerin yüzeyinin pürüzlü olduğunu fakat gözenekli olmadığını göstermektedir (Şekil 4.2b ve 4.2c).

Mikrokapsüllerin pürüzlü yüzeyi, mikrokapsüller ve kaplama matrisi arasında mükemmel bir arayüz etkileşimi sağlaması açısından çok önemlidir [70]. Ayrıca, gözenekli olmayan yapı, kapsüllenmiş çekirdek malzemesinin difüzyonunu ve geçirgenliğini azaltarak, çekirdek malzemesinin mikrokapsül kırılana kadar mikrokapsülün içerisinde kalmasını sağlar [71].



Şekil 4.3. EPO/PUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı

EPO/PUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Şekil 4.3'e göre mikrokapsüllerin yaklaşık olarak % 90'ının, 143 ila 260 nm aralığında olduğu ve ortalama çapın 185 nm olduğu görülmektedir. Literatürde kendi kendini onarabilen kaplamalarda kullanılan ve epoksi reçinesi ihtiva eden mikrokapsüllerin ortalama boyutu 40-150 μm aralığındadır [72-74]. Buna bağlı olarak sentezlenen EPO/PUF

mikrokapsüllerinin boyut olarak literatüre kıyasla çok daha küçük olduğu açıkça söylenebilir. Küçük boyuta sahip mikrokapsüller, kılcal bir hasarda bile çekirdek malzemesinin serbest bırakılmasını sağlayabilmektedir. Bundan dolayı küçük boyuta sahip mikrokapsüller kendi kendini onarabilen kaplamaların performansında hayati bir rol oynamaktadır. Ayrıca mikrokapsüllerin küçük boyutta olması, kaplama matrisinde ışığı daha az kıracağı için kaplamaların şeffaflığını daha az etkileyecektir.

4.1.1.3. Kabuk çekirdek oranı ve kapsülleme verimi

EPO/PUF mikrokapsüllerinin içinde kapsüllenen epoksi miktarı, Liu ve ark. [75] önerdiği gibi, seçici çözünme ilkesine dayanan ekstraksiyon yöntemi ile belirlendi. İlk olarak, W_i ağırlığındaki EPO/PUF mikrokapsülleri havanda yeterli miktarda ezildi ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda aseton içerisinde tutuldu. Karışım, kabuk malzemesinden çekirdek içeriğini iyice uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 48 saat bekletildikten sonra, dikkatlice süzüldü ve aseton ile tamamen yıkandı. Hassas bir ölçüm yapabilmek için süzüntü, vakumlu etüvde sabit tartıma gelene dek kurutuldu. Kurutulmuş malzemenin son ağırlığı ölçüldü ve W_r olarak kaydedildi. Daha sonra hazırlanan mikrokapsüllerin çekirdek içeriği;

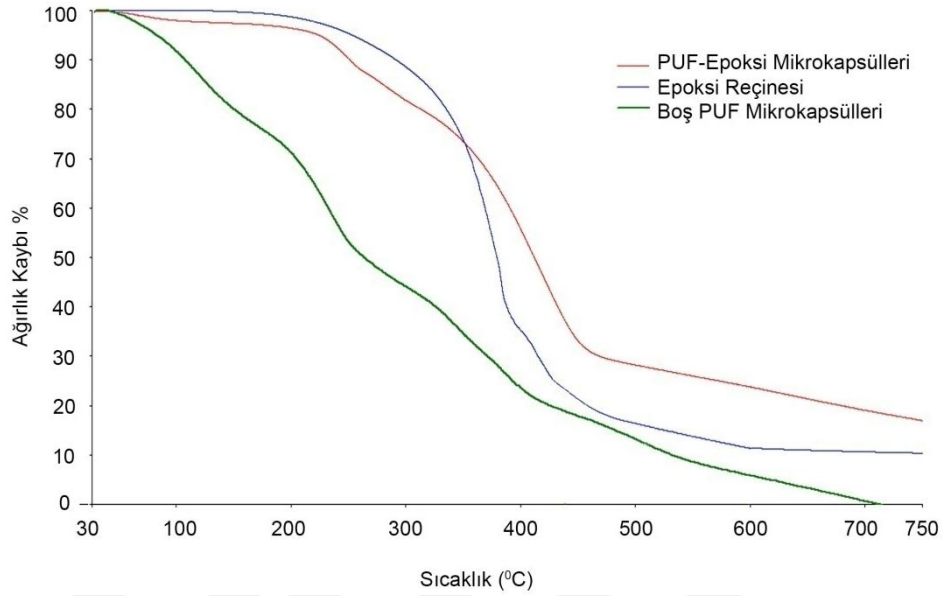
$$\frac{Wi-Wr}{Wi} x\ 100 \qquad \text{Eşitlik (1)}$$

eşitliğinden;

$$\frac{0{,}5022 - 0{,}2017}{0{,}5022} x\ 100 \cong \%\ 60$$

olarak hesaplandı.

4.1.1.4. Termal özellikler



Şekil 4.4. Boş PUF mikrokapsüllerinin, EPO/PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin TGA spektrumları

Şekil 4.4'te azot atmosferi altında değerlendirilen; boş PUF mikrokapsüllerinin, EPO/PUF mikrokapsüllerinin ve epoksi reçinesinin TGA termogramları gösterilmektedir.

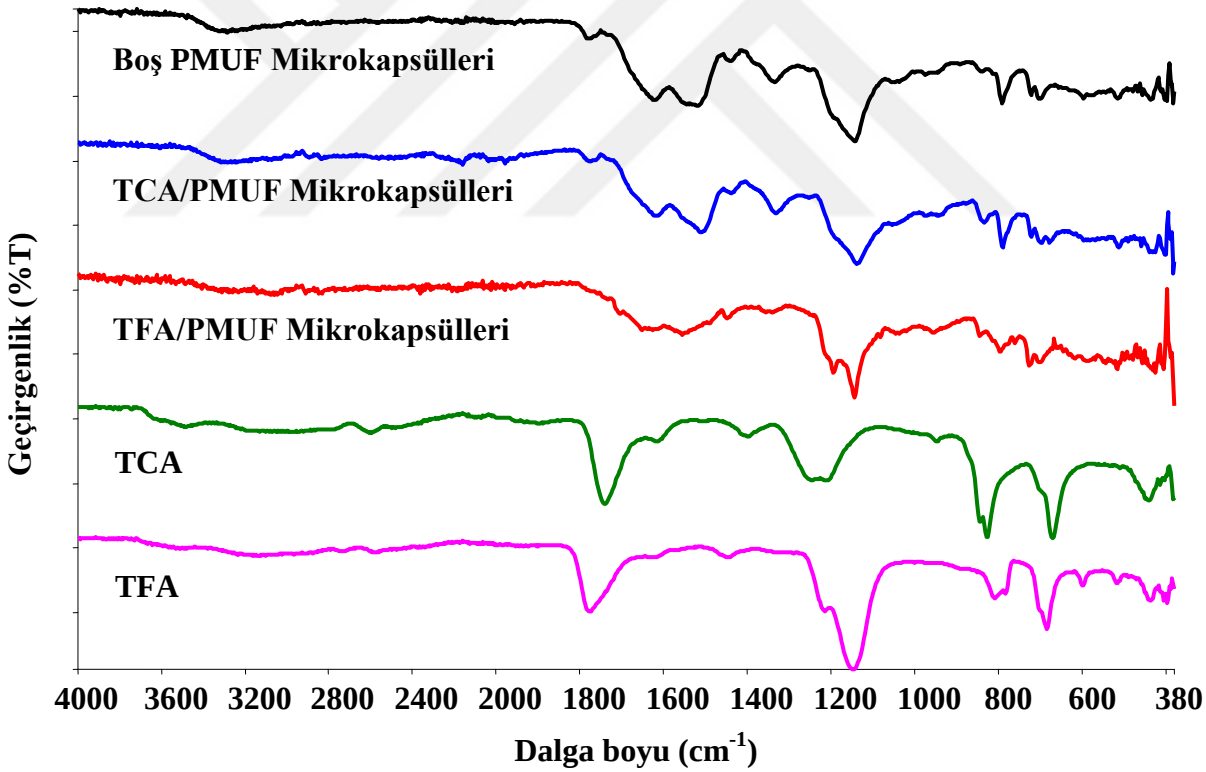
Boş PUF mikrokapsüllerine bakıldığında, 120 °C'den önce ağırlıkça % 5 absorplanan suya atfedilen kayıp vardır. Boş PUF mikrokapsülleri hızlıca 270 °C'de bozunmaya başlamış ve 700 °C'de tamamen bitmiştir.

EPO/PUF mikrokapsüllerinin eğrisinde 450 °C'de belirgin olmakla birlikte epoksi reçinesi eğrisinde de benzer şekilde görülen kütle kaybı; epoksi reçinesinin başarılı bir şekilde mikrokapsüllerin içine alındığı anlamına gelmektedir. Bu örnekteki termal bozunmanın boş mikrokapsüllere göre daha yüksek olmasının sebebi olarak; kapsüllenmiş epoksinin termal bozunma sonucu serbest kalarak, kabuk materyali ile muhtemel etkileşimi sonucunda termal bozunma sıcaklığının daha yüksek derecelere taşıdığı düşünülmektedir.

EPO/PUF mikrokapsüllerinin içinde kapsüllenen epoksi miktarı TGA eğrisinden Zhang ve ark. [54] önerdiği gibi belirlenmiştir. EPO/PUF mikrokapsüllerinin eğrisinde görüldüğü gibi kütle, ağırlıkça % 87'den 30'a düşmüştür. Buna bağlı olarak EPO/PUF mikrokapsüllerinin 250 ila 470 °C arasındaki kütle kaybının ağırlıkça % 57 olduğu anlaşılmaktadır (% 87-30 = % 57). Kütlede görülen % 57'lik kayıp, epoksi reçinesi ile ilişkilidir, dolayısıyla EPO/PUF mikrokapsüllerinin ağırlıkça % 57 epoksi reçinesi içerdiği söylenebilir. Bu sonuç, seçici çözünme ilkesine dayanan ve ekstraksiyon yöntemi ile belirlemiş olduğumuz sonuç (% 60) ile uyumlu bulunmuştur.

4.1.2. Trikloroasetik asit ve trifloroasetik asit içeren PMUF kabuklu mikrokapsüllerin karakterizasyonu (ikinci seri çalışma)

4.1.2.1. ATR-FTIR spektrumu



Şekil 4.5. Boş PMUF mikrokapsüllerinin, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin, TCA'nın ve TFA'nın ATR-FTIR spekturumları

TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin yapısının aydınlatılması ve çekirdek malzemelerinin (TCA ve TFA) başarıyla mikrokapsüllendiğini göstermek amacıyla

Şekil 4.5'te; boş PMUF mikrokapsüllerinin, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin, TCA ve TFA'nın ATR-FTIR spektrumları verilmiştir.

Boş PMUF mikrokapsüllerinin spekturumuna bakıldığında, C-N ve N-H gerilme bantları sırasıyla 1520 cm^{-1} ve 1622 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. PMUF kabuk yapısındaki N-H, H-C-H ve HN-CO-NH gruplarının gerilmesi 3286 cm^{-1}, 2948 cm^{-1} ve 1645 cm^{-1}'in yakınlarında görülmüştür [76, 77].

TCA'nın spektrumunda asit grubunun C=O gerilme piki, 1742 cm^{-1}'de görülmüştür. Asit grubunun hidrojen bağlı -OH gerilme frekansı, 3500 cm^{-1} ile 3300 cm^{-1} aralığında geniş bir bant olarak ortaya çıkmıştır.

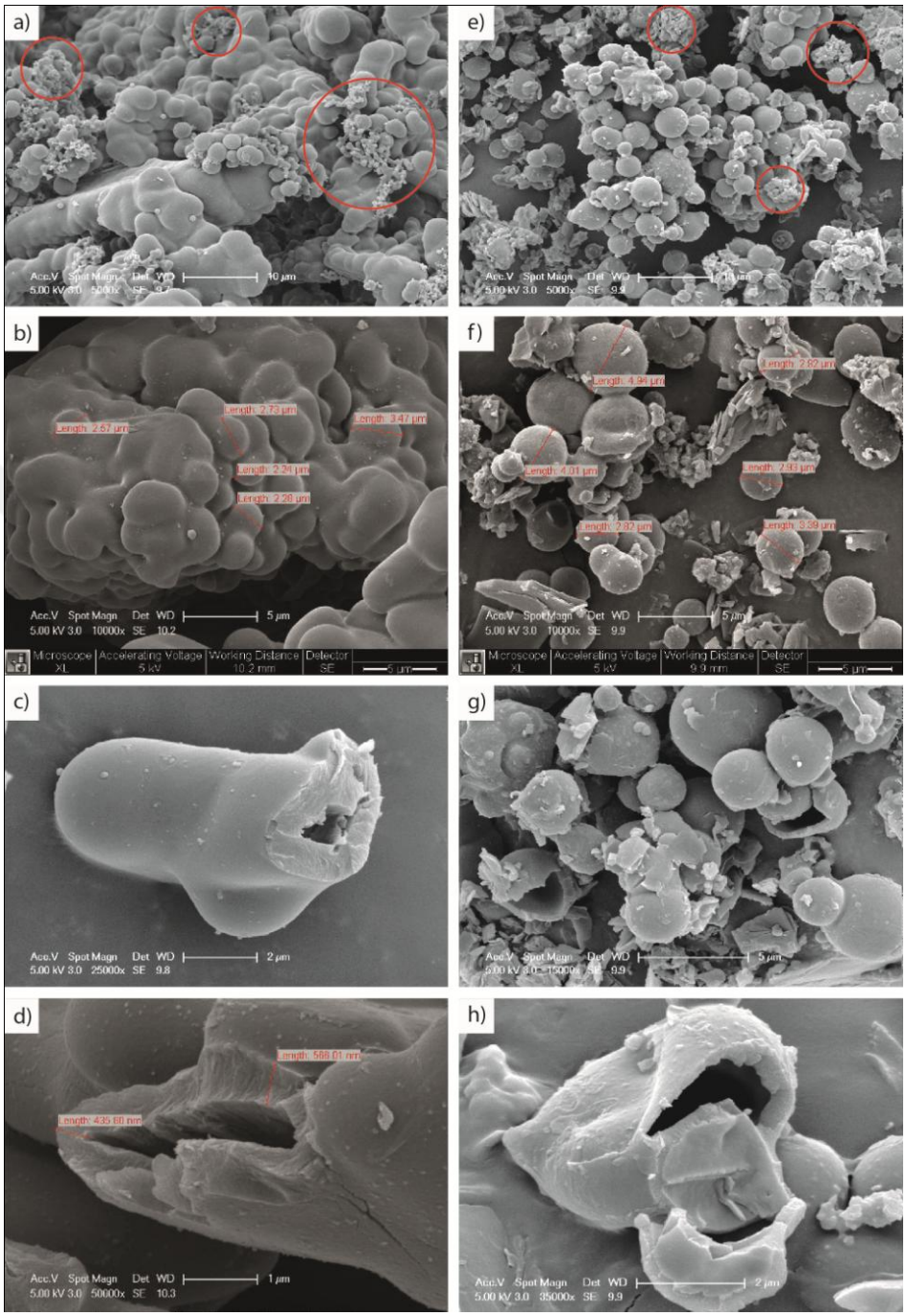
TCA/PMUF mikrokapsüllerinin spektrumunda görülen O-H, N-H gerilme pikleri PMUF kabuk materyalinden kaynaklanmaktadır. TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ATR-FTIR spektrumları boş PMUF mikrokapsüllerinin spektrumuna çok benzer bulunmuştur. Bu benzerlikten yola çıkılarak tüm TCA'nın başarı ile PMUF kabuğu içerisine enkapsüle edildiği düşünülmektedir.

TFA'nın spektrumda C=O gerilme piki 1776 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. 1140 cm^{-1} ile 1215 cm^{-1} aralığında CF_3 titreşimlerine atfedilen gerilme pikleri görülmektedir.

TFA/PMUF mikrokapsüllerinin spektrumunda 3077 cm^{-1}'de görülen O-H gerilme piki PMUF kabuk materyalinden kaynaklanmaktadır. TFA spektrumunda 1776 cm^{-1}'de belirgin şekilde gözlemlenen C=O gerilme pikinin TFA/PMUF mikrokapsüllerinin spektrumunda görülmemesinden yola çıkılarak tüm TFA'nın başarı ile PMUF kabuğu içerisine enkapsüle edildiği düşünülmektedir.

ATR-FTIR spekturumuna göre hem TCA hem de TFA'nın PMUF kabuk içerisinde bulunduğu ve mikroenkapsülasyonun başarı ile gerçekleştirildiği düşünülmektedir.

4.1.2.2. Morfoloji

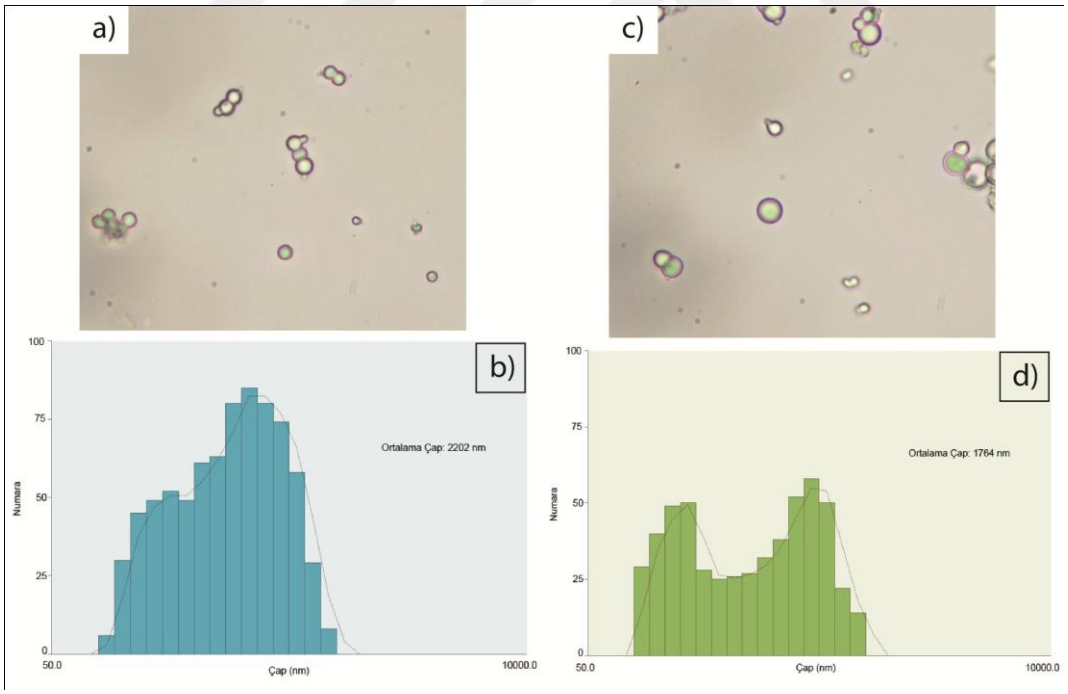


Şekil 4.6. TCA/PMUF mikrokapsüllerinin **a)** 5000x **b)** 10000x **c)** 25000x **d)** 50000x TFA/PMUF mikrokapsüllerinin **e)** 5000x **f)** 10000x **g)** 15000x **h)** 35000x SEM görüntüleri

TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin yüzey morfolojilerini ve şekillerini gözlemlemek için optik mikroskop ve SEM kullanılmıştır. Şekil 4.6a. ve 4.6e.'de gösterilen SEM görüntüsünde; PMUF nanoparçacıklarının kırmızı daire içine alınmış bölgelerde mikrokapsüllerin yüzeyinden çıkıntı yaptığı görülmektedir.

Formaldehit/üre oranındaki artış, mikroenkapsülasyon sırasında PMUF nanopartiküllerinin hızlı bir şekilde birikmesine neden olur. Oluşan bu nanoparçacıklar, mikrokapsüller için gerekli olan ek arayüzler arası alanı sağlayabilir ve mikrokapsüllerin matrise daha iyi tutunmasına yardımcı olabilir. Ayrıca bu nanoparçacıklar, kaplama üzerindeki çizilen bölgede oluşan gerilme nedeniyle mikrokapsüllerin kırılmalarını kolaylaştırabilmektedir [77].

Şekil 4.6f'de gösterilen SEM görüntüsünde görülen tuz kristallerinin, TFA mikrokapsüllerinin sentezi sırasında pH ayarlamalarında gerçekleşen asit baz reaksiyonundan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.7. a) TCA/PMUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü (100µm) **b)** TCA/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı **c)** TFA/PMUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü (100µm) **d)** TFA/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımı

Şekil 4.7'de TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüleri ve boyut dağılım grafikleri gösterilmiştir.

Şekil 4.7a ve 4.7b'de hem TCA/PMUF hem de TFA/PMUF mikrokapsüllerinin içi dolu küresel şekilli mikrokapsüller olduğu açıkça görülmektedir.

Şekil 4.7c'ye göre TCA/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımının genel olarak 120 ila 6426 nm aralığında olduğu ve ortalama çapın 2202 nm (~2 μm) olduğu görülmektedir. Şekil 4.7d'ye göre TFA/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımının yaklaşık olarak yarısının 960 ila 1224 nm ve diğer yarısının ise 2155 ila 2746 nm aralığında olduğu ve ortalam çapın 1764 nm (~1,7 μm) olduğu görülmektedir.

Singh ve ark. [78] tarafından yapılan çalışmada, ağırlıkça % 1, 5 ve 10 derişik hidroklorik asit (HCl) içeren bir mikrokapsülleme yöntemi bildirilmiştir. Bu asitlerin mikrokapsüllenmesi yüksek oranda hidrofobik silika nanoparçacıkları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutu 27 μm olarak rapor edilmiştir.

Literatürde kendi kendini onarabilen kaplamalarda kullanılan ve PMUF kabuklu mikrokapsüllerin ortalama çapı 1350-3300 nm (1,3-3,3 μm) aralığındadır [47, 77]. Sentezlenen TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin morfolojik özelliklerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

4.1.2.3. Kabuk çekirdek oranı ve kapsülleme verimi

TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin içinde kapsüllenen çekirdek miktarı, Liu ve ark. [75] önerdiği gibi, seçici çözünme ilkesine dayanan ekstraksiyon yöntemi ile belirlendi. İlk olarak, W_i ağırlığındaki mikrokapsüller havanda yeterli miktarda ezildi ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda aseton içerisinde tutuldu. Karışım, kabuk malzemesinden çekirdek içeriğini iyice uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 48 saat bekletildikten sonra, dikkatlice süzüldü ve aseton ile tamamen yıkandı. Hassas bir ölçüm yapabilmek için süzüntü, vakumlu etüvde sabit tartıma gelene dek kurutuldu. Kurutulmuş malzemenin son ağırlığı ölçüldü ve W_r olarak kaydedildi. Daha sonra hazırlanan mikrokapsüllerin çekirdek içeriği eşitlik 1'den;

TCA/PMUF mikrokapsülleri için;

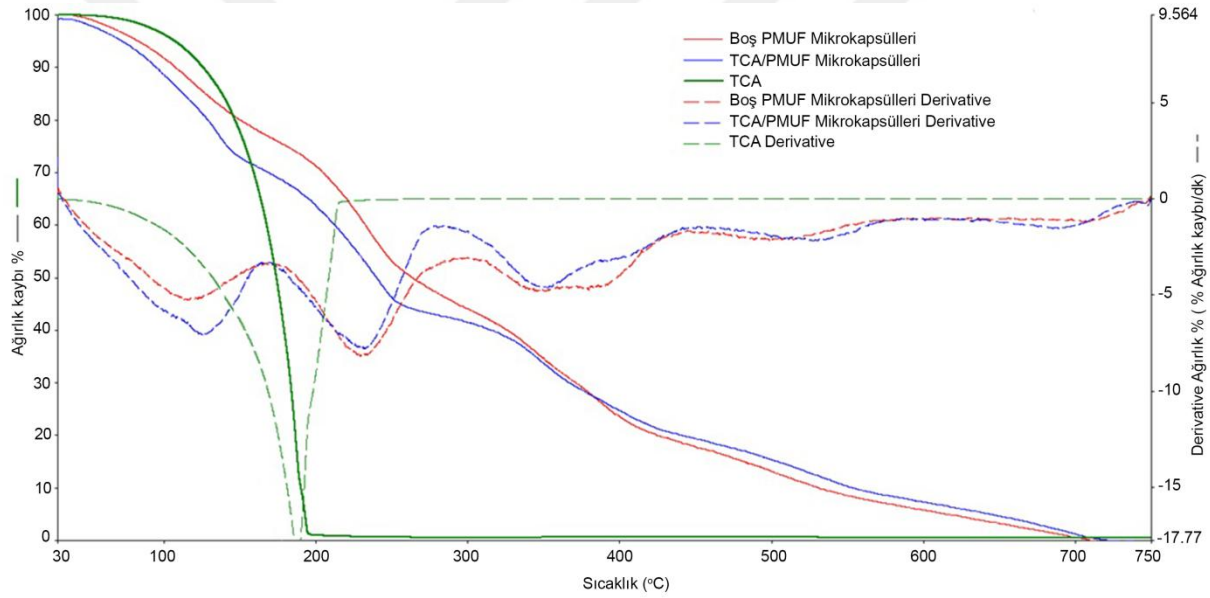
$$\frac{0{,}2008 - 0{,}1544}{0{,}2008} x\ 100 \cong \%\ 23$$

TFA/PMUF mikrokapsülleri için;

$$\frac{0{,}2398 - 0{,}1895}{0{,}2398} x\ 100 \cong \%\ 21$$

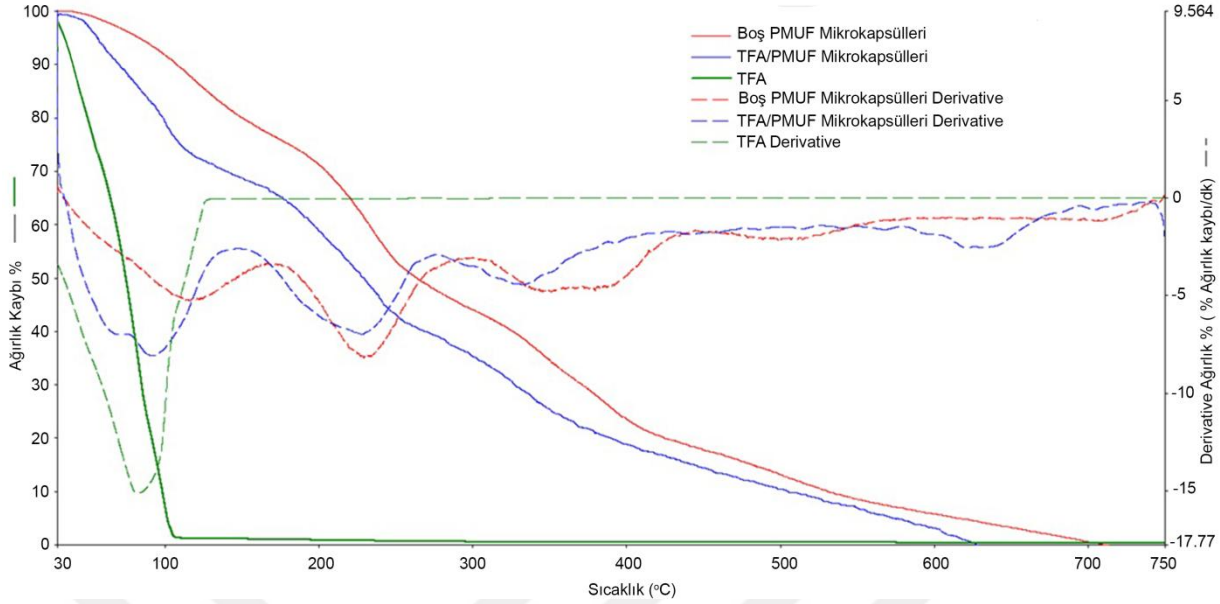
olarak hesaplandı.

4.1.2.4. Termal özellikler



Şekil 4.8. Boş PMUF mikrokapsüllerinin, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ve TCA'nın TGA ve DTGA spektrumları

Şekil 4.8'de; boş PMUF mikrokapsüllerinin, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ve TCA'nın; Şekil 4.9'da; boş PMUF mikrokapsüllerinin, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ve TFA'nın azot atmosferi altında değerlendirilen TGA ve türev termogravimetrik (DTGA) termogramları gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Boş PMUF mikrokapsüllerinin, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ve TFA'nın TGA ve DTGA spektrumları

Şekil 4.8 ve 4.9'daki boş PMUF mikrokapsüllerinin TGA spektrumuna bakıldığında, 150 °C'nin altında, suyun ve formaldehitin uzaklaşmasına atfedilen kütle kaybı görülmektedir. Boş PMUF mikrokapsülleri ilk aşamada 190-300 °C'de ve ikinci aşamada 300-590 °C'de bozunmaya başlamış ve 700 °C'de tamamen bitmiştir.

Şekil 4.8'deki TCA/PMUF mikrokapsüllerinin TGA spektrumuna bakıldığında, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ilk ağırlık kaybı, 100 °C civarında başlamış ve 180 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu kütle kaybı, PMUF kabukta bulunan formaldehitin uzaklaşmasına atfedilen bir azalmadır. Bozunmanın ikinci aşaması, kabuk içine alınmış TCA'nın uzaklaşmasından dolayı 200 ile 290 °C arasında gerçekleşmiştir. Bozunmanın üçüncü aşaması, boş PMUF mikrokapsüllerinin bozunmasına paralel olarak 300-590 °C arasında gerçekleşmiştir. TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ve boş PMUF mikrokapsüllerinin termal bozunması, örtüşen sıcaklık aralığında (~400-700 °C) gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, TCA/PMUF mikrokapsüllerinin TCA (çekirdek) içerdiği düşünülmektedir.

Şekil 4.9'daki TFA/PMUF mikrokapsüllerinin TGA spektrumuna bakıldığında, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ilk ağırlık kaybı, 120 °C'nin altında başlamıştır. Bu kütle kaybı, kabuk içine alınmış TFA'nın uzaklaşmasına atfedilen bir azalmadır.

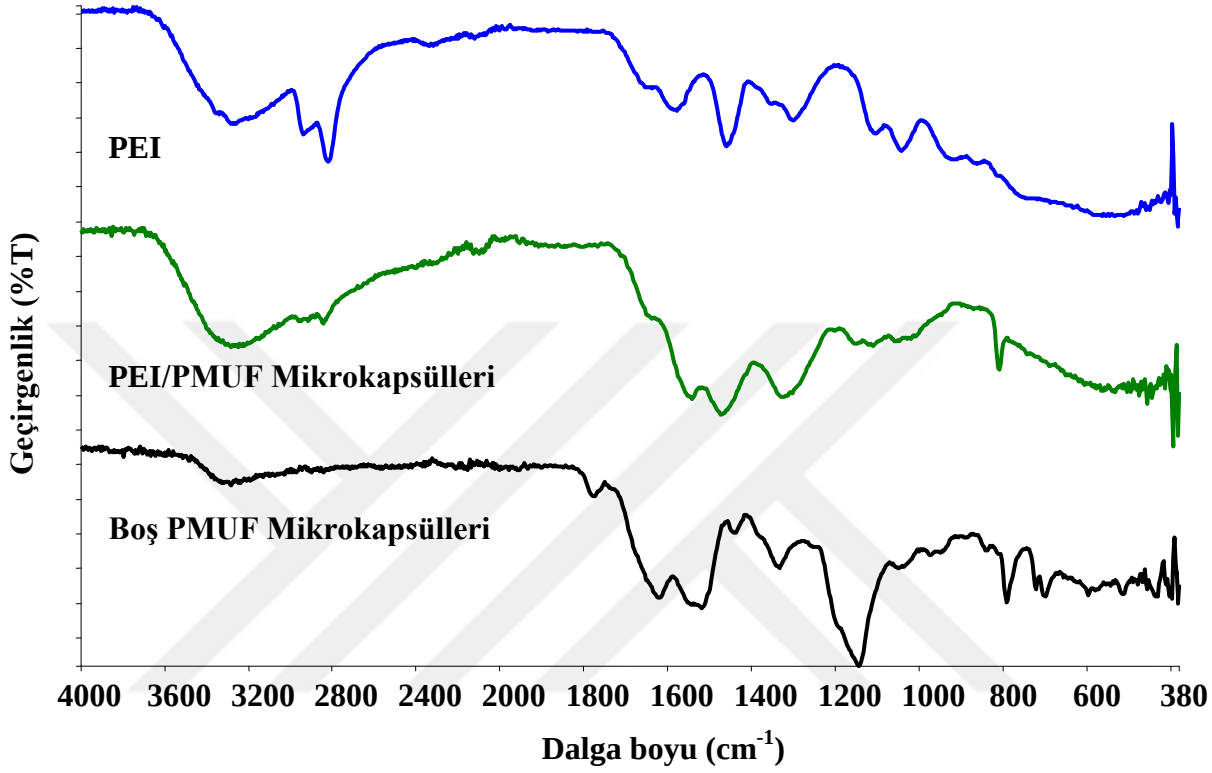
Bozunmanın ikinci aşaması, 170-280 °C arasında, üçüncü aşaması ise, boş PMUF mikrokapsüllerinin bozunmasına paralel olarak 300-590 °C arasında gerçekleşmiştir. TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ve boş PMUF mikrokapsüllerinin termal bozunmasının, örtüşen sıcaklık aralığında (~400-630 °C) gerçekleşmesinden yola çıkılarak, TFA/PMUF mikrokapsüllerinin TFA (çekirdek) içerdiği düşünülmektedir.

TCA/PMUF mikrokapsüllerinin içinde kapsüllenen TCA miktarı, Şekil 4.8'deki TGA eğrisinden Zhang ve ark. [54] önerdiği gibi belirlenmiştir. TCA/PMUF mikrokapsüllerinin eğrisinde görüldüğü gibi kütle, ağırlıkça % 74'ten 45'e düşmüştür. Buna bağlı olarak TCA/PMUF mikrokapsüllerinin 200 ile 290 °C arasındaki kütle kaybının ağırlıkça % 29 olduğu anlaşılmaktadır (% 74-45 = % 29). Kütlede görülen % 29'luk kayıp, TCA ile ilişkilidir ve buna bağlı olarak TCA/PMUF mikrokapsüllerinin ağırlıkça % 29 TCA içerdiği söylenebilir. Bu sonuç, seçici çözünme ilkesine dayanan ve ekstraksiyon yöntemi ile belirlenen sonuç (% 23) ile uyumlu bulunmuştur.

Şekil 4.9'daki TFA/PMUF mikrokapsüllerinin TGA eğrisinde görüldüğü gibi kütle, ağırlıkça % 98'ten 72'ye düşmüştür. Buna bağlı olarak TFA/PMUF mikrokapsüllerinin 30 ile 120 °C arasındaki kütle kaybının ağırlıkça % 26 olduğu anlaşılmaktadır (% 98-72 = % 26). Kütlede görülen % 26'lık kayıp, TFA ile ilişkilidir ve buna bağlı olarak TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ağırlıkça % 26 TFA içerdiği söylenebilir. Bu sonuç, seçici çözünme ilkesine dayanan ve ekstraksiyon yöntemi ile belirlenen sonuç (% 21) ile uyumlu bulunmuştur.

4.1.3. PEI içeren PMUF kabuklu mikrokapsüllerin karakterizasyonu (üçüncü seri çalışma)

4.1.3.1. ATR-FTIR spektrumu



Şekil 4.10. PEI'nin, PEI/PMUF mikrokapsüllerinin ve boş PMUF mikrokapsüllerinin ATR-FTIR spektrumları

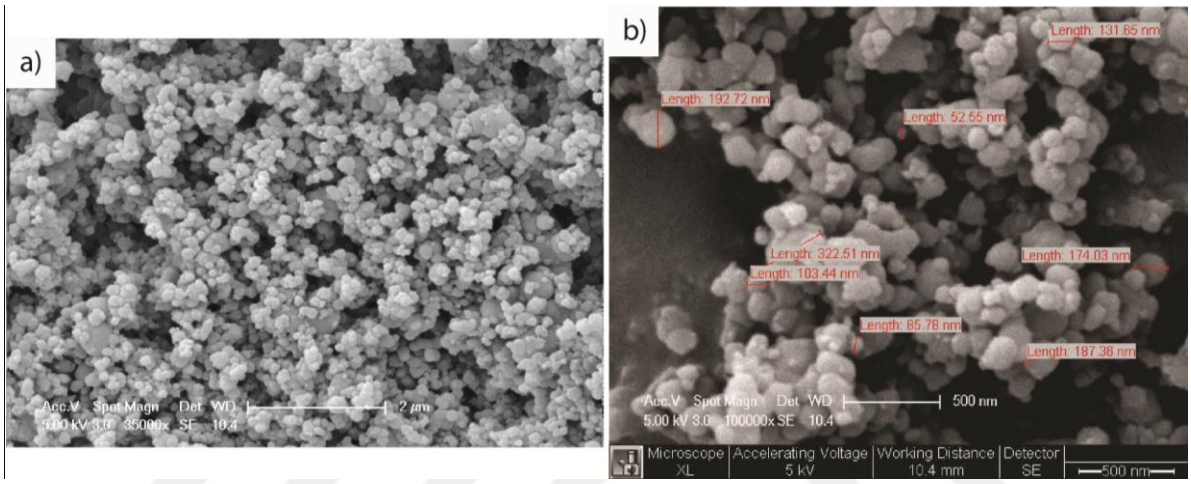
PEI/PMUF mikrokapsüllerinin yapısının aydınlatılması ve çekirdek malzemesinin (PEI) boş (hollow) mikrokapsüllerinin içine başarıyla nüfus ettiğini göstermek amacıyla Şekil 4.10'da; PEI'nin, PEI/PMUF mikrokapsüllerinin ve boş PMUF mikrokapsüllerinin ATR-FTIR spektrumları verilmiştir. Boş PMUF mikrokapsüllerinin spekturumuna bakıldığında, C-N ve N-H gerilme bantları sırasıyla 1520 cm^{-1} ve 1622 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. PMUF kabuk yapısındaki N-H, H-C-H ve HN-CO-NH gruplarının gerilmesi 3286 cm^{-1}, 2948 cm^{-1} ve 1645 cm^{-1}'in yakınlarında görülmüştür.

PEI'nin spektrumunda, 3288 cm^{-1}'de serbest amin gruplarından kaynaklanan N-H titreşimleri görülmektedir. C-H ve C-N gerilmelerine ait pikler sırası ile 2822 ve 1460 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin spektrumunda görülen geniş

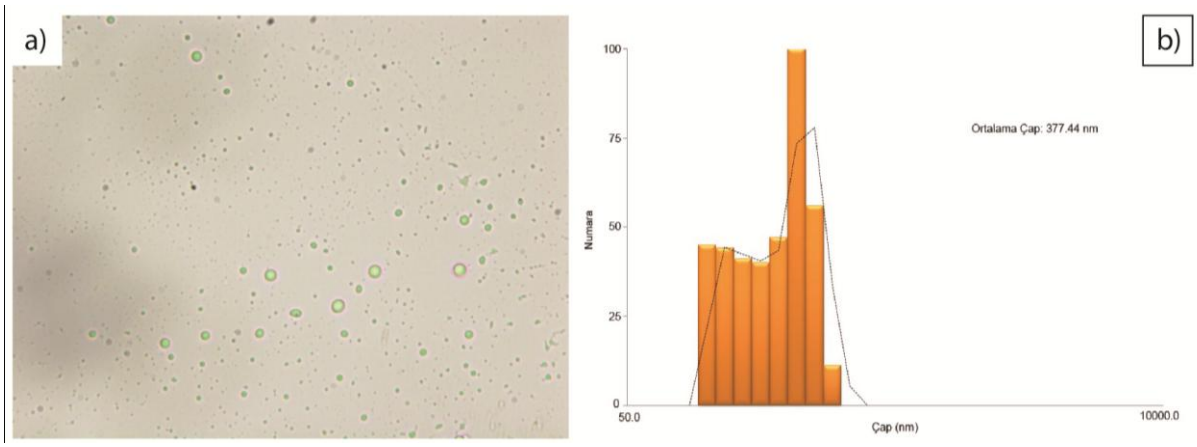
N-H gerilme bandı ve 1474 cm^{-1}'de görülen C-N gerilimi, çekirdek malzemesinden (PEI) kaynaklanmaktadır.

Tüm bunların ışığında, PEI'nin PMUF kabuk içerisine nüfus ettiği ve içi boş olarak sentezlenmiş PMUF mikrokapsüllerinin başarı ile çekirdek malzemesi ise doldurulduğu düşünülmektedir.

4.1.3.2. Morfoloji



Şekil 4.11. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin **a)** 35000x **b)** 100000x SEM görüntüleri



Şekil 4.12. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin **a)** optik mikroskop görüntüsü (100 µm) **b)** boyut dağılımı

PEI/PMUF mikrokapsüllerinin yüzey morfolojisini ve şeklini gözlemlemek için SEM ve optik mikroskop kullanılmıştır. Şekil 4.11'de gösterilen SEM görüntüsünde;

PEI/PMUF mikrokapsüllerinin düzgün bir kabuk yapısına sahip olduğu ve mikrokapsüllerin boyutunun oldukça küçük olduğu görülmektedir. Şekil 4.12'de gösterilen PEI/PMUF mikrokapsüllerinin optik mikroskop görüntüsü ve boyut dağılım grafiği, SEM görüntülerini destekler niteliktedir. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin boyut dağılımının genel olarak 248 ila 579 nm aralığında olduğu ve ortalama çapın 377 nm olduğu görülmektedir. Bu noktada, içi boş mikrokapsüllerin sentezi sırasında çekirdek malzemesinin yüklenmemesine ve sistem koşullarına (karıştırma hızı, pH, yüzey aktif madde) bağlı olarak PMUF nanopartiküllerinin küçük boyutta geçirgen zar davranışı gösteren mikrokapsüller oluşturduğu düşünülmektedir [79].

4.1.3.3. Kabuk çekirdek oranı ve kapsülleme verimi

Boş olarak sentezlenmiş PMUF mikrokapsüllerinin içine alınan PEI miktarı, gravimetrik yöntem ile belirlendi. Polietilen imin çözeltisine eklenen W_i g boş PMUF mikrokapsüller 1 gece boyunca 15 °C'de çalkalandı. Ertesi gün mikrokapsüller süzgeç kağıdında toplandı ve reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırılmak için damıtılmış su ve aseton ile yıkandı ve hassas bir ölçüm yapabilmek için, vakumlu etüvde sabit tartıma gelene dek kurutuldu. Kurutulmuş malzemenin son ağırlığı ölçüldü ve W_r olarak kaydedildi. Daha sonra hazırlanan mikrokapsüllerin çekirdek içeriği;

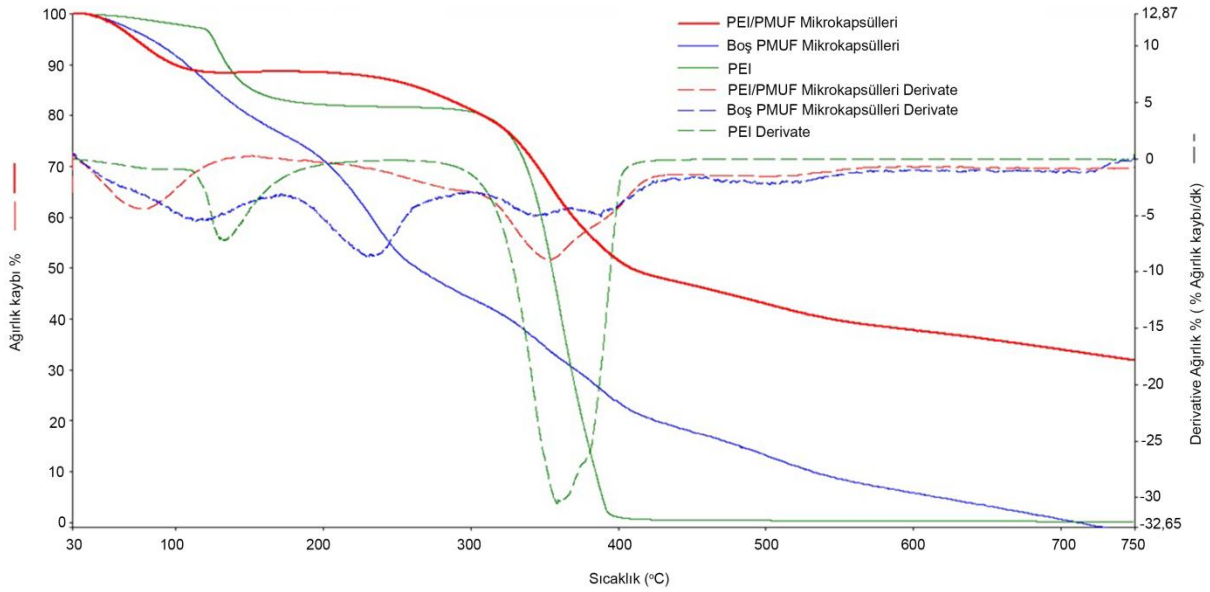
$$\frac{Wr-Wi}{Wr} x\ 100 \qquad \text{Eşitlik (2)}$$

eşitliğinden;

$$\frac{0{,}8615 - 0{,}6203}{0{,}8615} x\ 100 \cong \%\ 28$$

olarak hesaplandı.

4.1.3.4. Termal özellikler



Şekil 4.13. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin, boş PMUF mikrokapsüllerinin ve PEI'nin TGA ve DTGA spektrumları

Şekil 4.13'de; PEI/PMUF mikrokapsüllerinin, boş PMUF mikrokapsüllerinin ve PEI'nin azot atmosferi altında değerlendirilen TGA ve türev termogravimetrik (DTGA) termogramları gösterilmektedir.

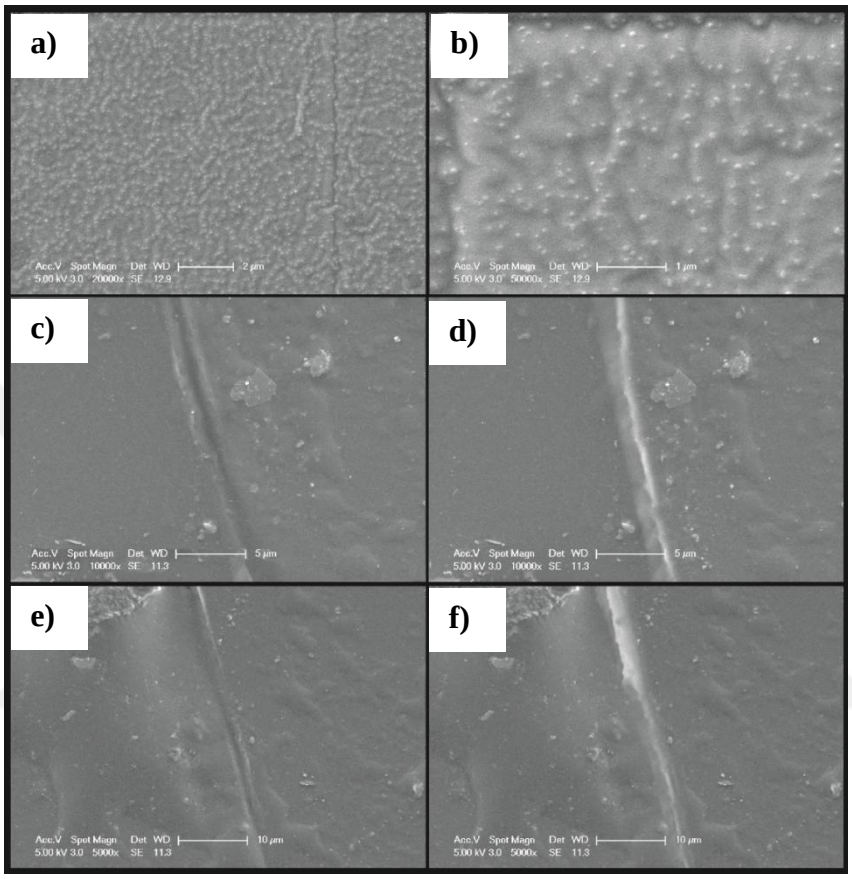
Şekil 4.13'deki boş PMUF mikrokapsüllerinin TGA spektrumuna bakıldığında, 150 °C'nin altında, suyun ve formaldehitin uzaklaşmasına atfedilen kütle kaybı görülmektedir. Boş PMUF mikrokapsülleri ilk aşamada 190-300 °C'de ve ikinci aşamada 300-590 °C'de bozunmaya başlamış ve 700 °C'de tamamen bitmiştir.

Şekil 4.13'deki PEI/PMUF mikrokapsüllerinin TGA spektrumuna bakıldığında, PEI/PMUF mikrokapsüllerinin ilk kütle kaybı, 120 °C civarında başlamıştır. Bu kütle kaybı, PMUF kabukta bulunan formaldehitin uzaklaşmasına atfedilen bir azalmadır. 350 ile 420 °C arasında bozunmanın ikinci aşaması gerçekleşmiş ve kabuk içine alınmış PEI uzaklaşmıştır. PEI/PMUF mikrokapsüllerinin ve boş PMUF mikrokapsüllerinin termal bozunması, örtüşen sıcaklık aralığında (~400-700 °C) gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, PEI/PMUF mikrokapsüllerinin PEI (çekirdek) içerdiği düşünülmektedir.

PEI/PMUF mikrokapsüllerinin içinde bulunan PEI miktarı, Şekil 4.13'deki TGA eğrisinden Zhang ve ark. [54] önerdiği gibi belirlenmiştir. TCA/PMUF mikrokapsüllerinin eğrisinde görüldüğü gibi kütle, ağırlıkça % 87'den 52'ye düşmüştür. Buna bağlı olarak PEI/PMUF mikrokapsüllerinin 120 ile 400 °C arasındaki kütle kaybının ağırlıkça % 35 olduğu anlaşılmaktadır (% 87-52 = % 35). Kütlede görülen % 35'lik kayıp, PEI ile ilişkilidir ve buna bağlı olarak PEI/PMUF mikrokapsüllerinin ağırlıkça % 35 PEI içerdiği söylenebilir. Bu sonuç, gravimetrik yöntem ile belirlenen sonuç (% 28) ile uyumlu bulunmuştur.

4.2. Kaplamaların Kendi Kendini Onarma Performansı

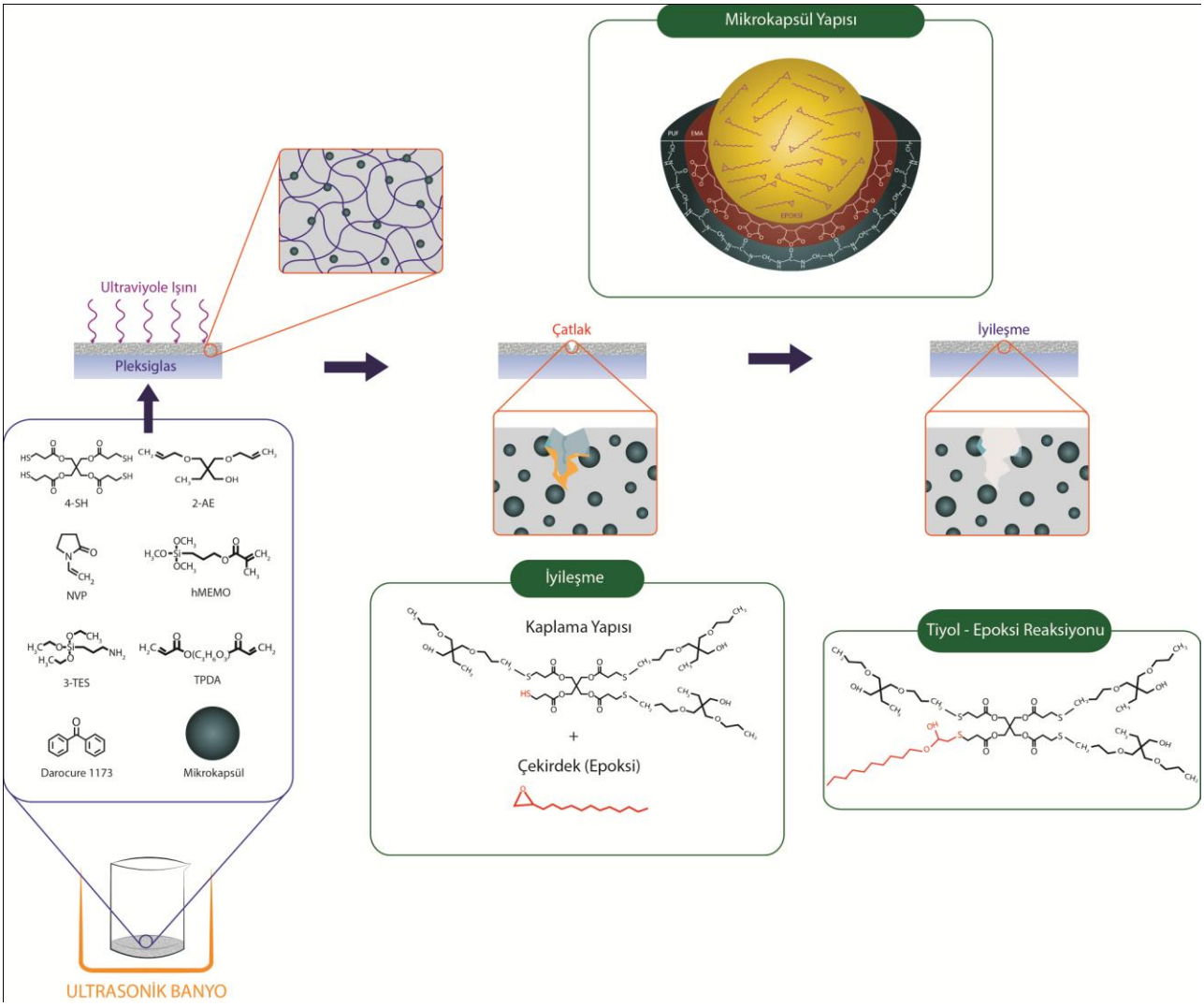
4.2.1. EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı (birinci seri çalışma)



Şekil 4.14. a)PUF-E2 kaplamasının SEM görüntüsü (20000x) **b)**PUF-E2 kaplamasının SEM görüntüsü (50000x) **c)**PUF-E2 kaplamasının hasar aldıktan sonraki SEM görüntüsü (10000x) **d)**PUF-E2 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 14. gün SEM görüntüsü (10000x) **e)**PUF-E3 kaplamasının hasar aldıktan sonraki SEM görüntüsü (5000x) **f)**PUF-E3 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 14. gün SEM görüntüsü (5000x)

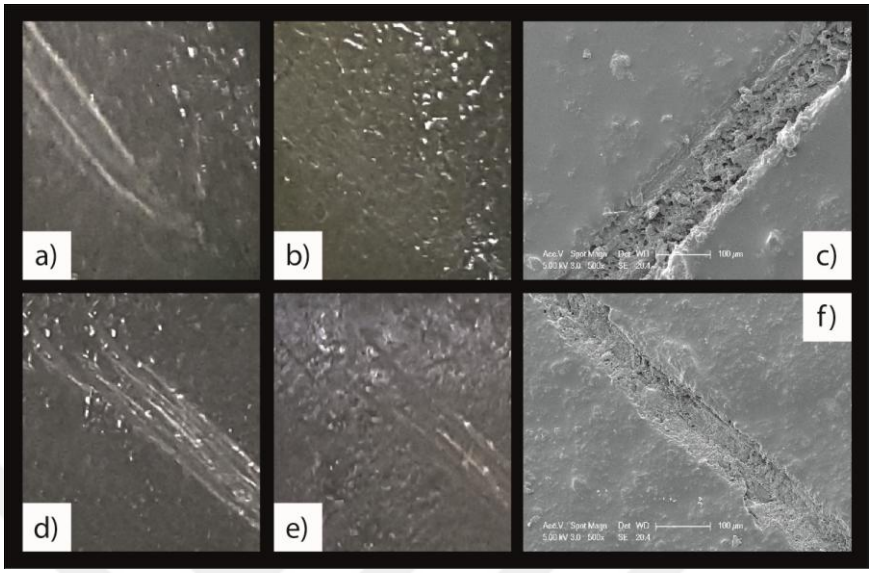
EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansını gözlemlemek amacıyla SEM görüntüleri kullanılmıştır. Şekil 4.14a ve 4.14b'de kendi kendini onarabilen kaplamada EPO/PUF mikrokapsüllerinin homojen olarak dağılmış olduğu görülmektedir. Şekil 4.14c ve 4.14e, bir kalem tıraş bıçağı tarafından çizilen ve tam çizilme anında çekilen PUF-E2 ve PUF-E3 kaplamalarının yüzeyindeki yapay çizikleri göstermektedir.

Şekil 4.14d ve 4.14f'de gösterilen PUF-E2 ve PUF-E3 kaplamalarının görüntüsü, kaplamaların kendi kendini onarmasının on dördüncü gözlem gününe aittir. Burada PUF-E2 ve PUF-E3 kaplamalarının matrisinde bulunan EPO/PUF mikrokapsüllerindeki epoksinin salındığı ve epoksinin kaplama formülasyonunda bulunan çok sayıda tiyol ile reaksiyona girerek çatlağın otonom olarak onarıldığı görülmektedir. Epoksi ile tiyol arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma mekanizmasının şematik olarak gösterimi

4.2.2. TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı (ikinci seri çalışma)



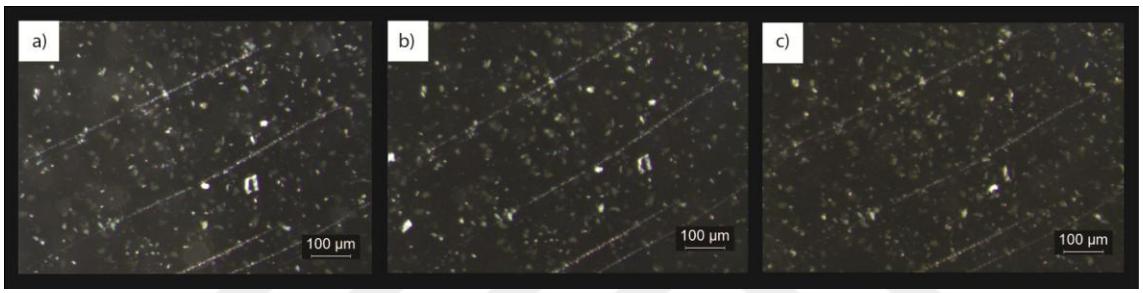
Şekil 4.16. a) PMUF-TCA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki dijital kamera görüntüsü **b)** PMUF-TCA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün dijital kamera görüntüsü **c)** PMUF-TCA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün SEM görüntüsü (500x) **d)** PMUF-TFA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki dijital kamera görüntüsü **e)** PMUF-TFA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün dijital kamera görüntüsü **f)** PMUF-TFA5 kaplamasının hasar aldıktan sonraki 10. gün SEM görüntüsü (500x)

TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansını gözlemlemek amacıyla dijital kamera görüntüleri kullanılmıştır. Şekil 4.16a ve 4.16d, PMUF-TCA5 ve PMUF-TFA5 kaplamalarının yüzeyinde bir kalem tıraş bıçağı tarafından oluşturulan ve tam çizilme anında çekilen yapay çizikleri göstermektedir.

Şekil 4.16b ve 4.16e'de gösterilen kaplamalarının görüntüsü, PMUF-TCA5 ve PMUF-TFA5 kaplamalarının kendi kendini onarmasının onuncu gözlem gününe aittir. Burada PMUF-TCA5 ve PMUF-TFA5 kaplamalarının her ikisinin de kendi kendini otonom olarak onardığı açıkça görülmektedir.

Çekirdek malzemesi olarak kullanılan TCA ile TFA arasındaki performans farkı incelendiğinde; Şekil 4.16c ve 4.16f'de gösterilen SEM görüntüsünde PMUF-TFA5 kaplamasının, PMUF-TCA5 kaplamasından daha iyi ve kaplama yapısına daha uygun bir iyileşme performansı sergilemiş olduğu görülmektedir. Buradaki performans farkının, TFA'nın TCA'ya göre daha asidik ve aynı zamanda daha reaktif olmasından kaynaklandığı dolayısı ile, iyileşme performansının beklendiği üzere PMUF-TFA5 kaplamasında daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.3. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı (üçüncü seri çalışma)



Şekil 4.17. PMUF-PEI2 kaplamasının **a)** hasar aldıktan sonraki optik mikroskop görüntüsü **b)** hasar aldıktan sonraki 7. gün optik mikroskop görüntüsü **c)** hasar aldıktan sonraki 18. gün optik mikroskop görüntüsü

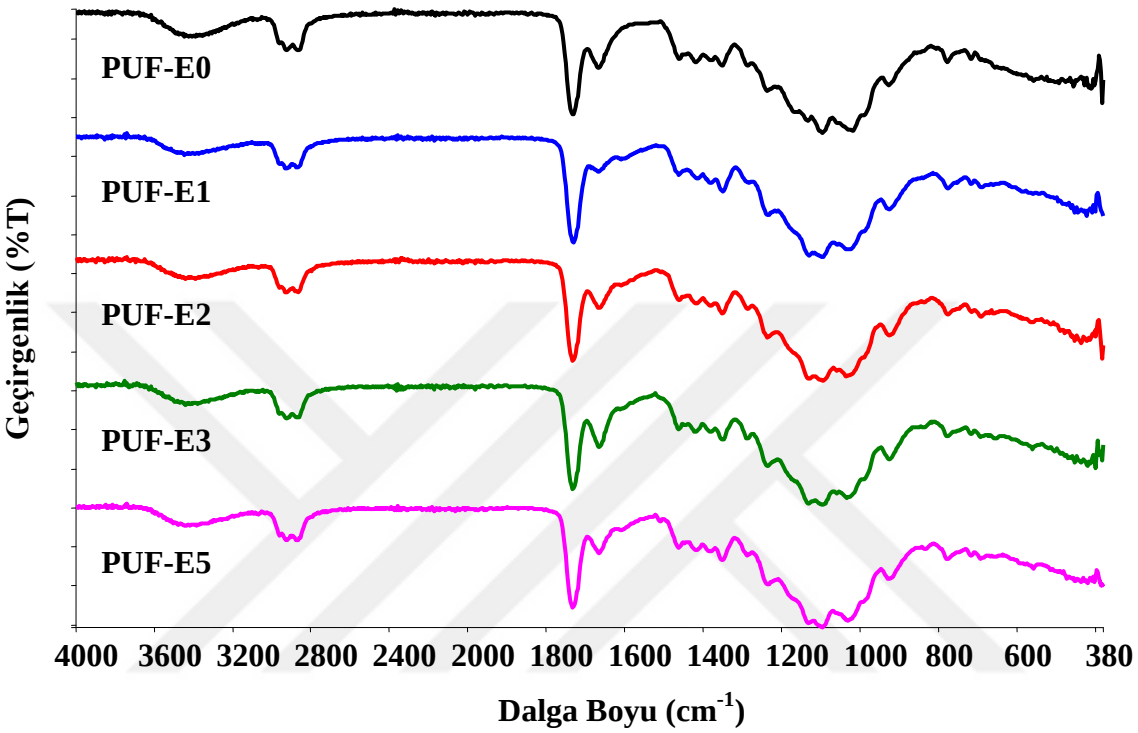
PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansını gözlemlemek amacıyla optik mikroskop görüntüleri kullanılmıştır. Şekil 4.17a, PMUF-PEI2 kaplamasının yüzeyinde bir kalem tıraş bıçağı tarafından oluşturulan ve tam çizilme anında çekilen yapay çizikleri göstermektedir.

Şekil 4.17b'de gösterilen PMUF-PEI2 kaplamasının görüntüsü, kaplamanın kendi kendini onarmasının yedinci gözlem gününe aittir. Burada mikrokapsül içinde bulunan PEI hasar alanına dolarak kaplama matrisi ile reaksiyona girmiş ve Şekil 4.17c'de görüldüğü gibi PMUF-PEI2 kaplamasının otonom olarak kendi kendini onarmasını sağlamıştır.

4.3. Kaplamaların Karakterizasyonu

4.3.1. PUF-E kaplamalarının karakterizasyonu (birinci seri çalışma)

4.3.1.1. ATR-FTIR spekturumu



Şekil 4.18. PUF-E0, PUF-E1, PUF-E2, PUF-E3 ve PUF-E5 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları

PUF-E kaplamalarının yapısının aydınlatılması amacıyla Şekil 4.18'de; PUF-E0, PUF-E1, PUF-E2, PUF-E3 ve PUF-E5 kaplamalarının ATR-FTIR spektrumları verilmiştir.

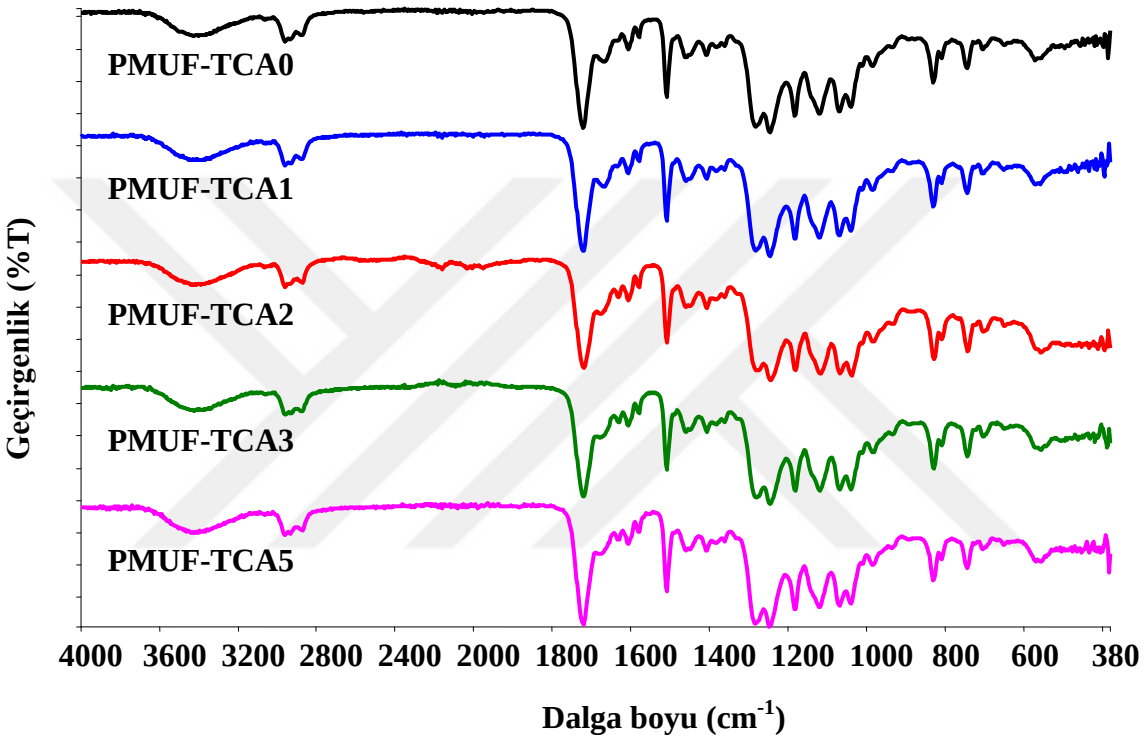
Mikrokapsül içermeyen kaplamanın (PUF-E0) spekturumuna bakıldığında, 1732 cm^{-1}'de kaplamada bulunan fonksiyonel grupların karakteristik gerilme frekansı görülmektedir. 1032, 2921 ve 3450 cm^{-1}'de sırası ile C-O, C-H ve N-H gruplarının gerilimleri gözlenmiştir.

Ağırlıkça % 1, 2, 3 ve 5 mikrokapsül içeren kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları, mikrokapsül içermeyen kaplamanın (PUF-E0) spekturumu ile çok benzer bulunmuştur.

Buna bağlı olarak kaplama matrisinde bulunan mikrokapsüllerin, kaplamaların yapısal özellikleri üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı düşünülmektedir.

4.3.2. PMUF-TCA ve PMUF-TFA kaplamalarının karakterizasyonu (ikinci seri çalışma)

4.3.2.1. ATR-FTIR spekturumu

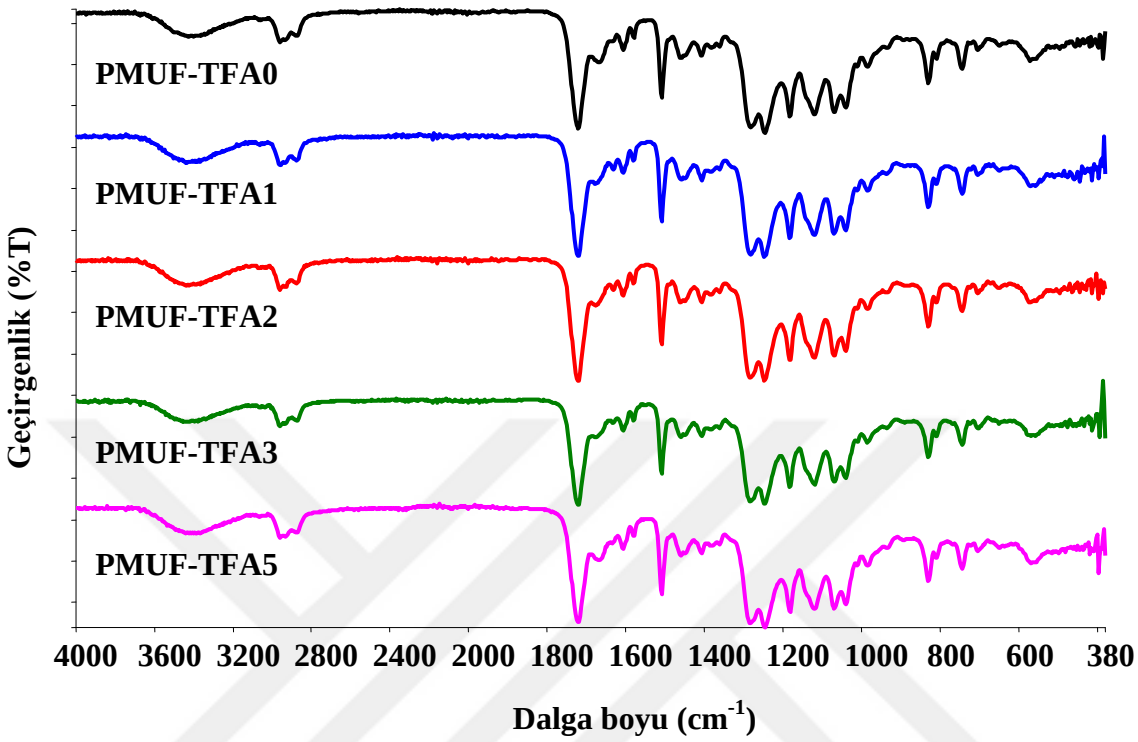


Şekil 4.19. PMUF-TCA0, PMUF-TCA1, PMUF-TCA2, PMUF-TCA3 ve PMUF-TCA5 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları

Aynı kaplama formülasyonu ile hazırlanan PMUF-TCA ve PMUF-TFA kaplamalarının yapılarının aydınlatılması amacıyla Şekil 4.19'da; PMUF-TCA0, PMUF-TCA1, PMUF-TCA2, PMUF-TCA3 ve PMUF-TCA5 kaplamalarının; Şekil 4.20'de PMUF-TFA0, PMUF-TFA1, PMUF-TFA2, PMUF-TFA3 ve PMUF-TFA5 kaplamalarının ATR-FTIR spektrumları verilmiştir.

Mikrokapsül içermeyen kaplamanın (PMUF-TCA0 VE PMUF-TFA0) spekturumuna bakıldığında, 1724 cm^{-1}'de kaplamada bulunan fonksiyonel grupların karakteristik

gerilme frekansı görülmektedir. 1283, 2964 ve 3426 cm^{-1}'de sırası ile C-O, C-H ve O-H gruplarının gerilimleri gözlenmiştir.

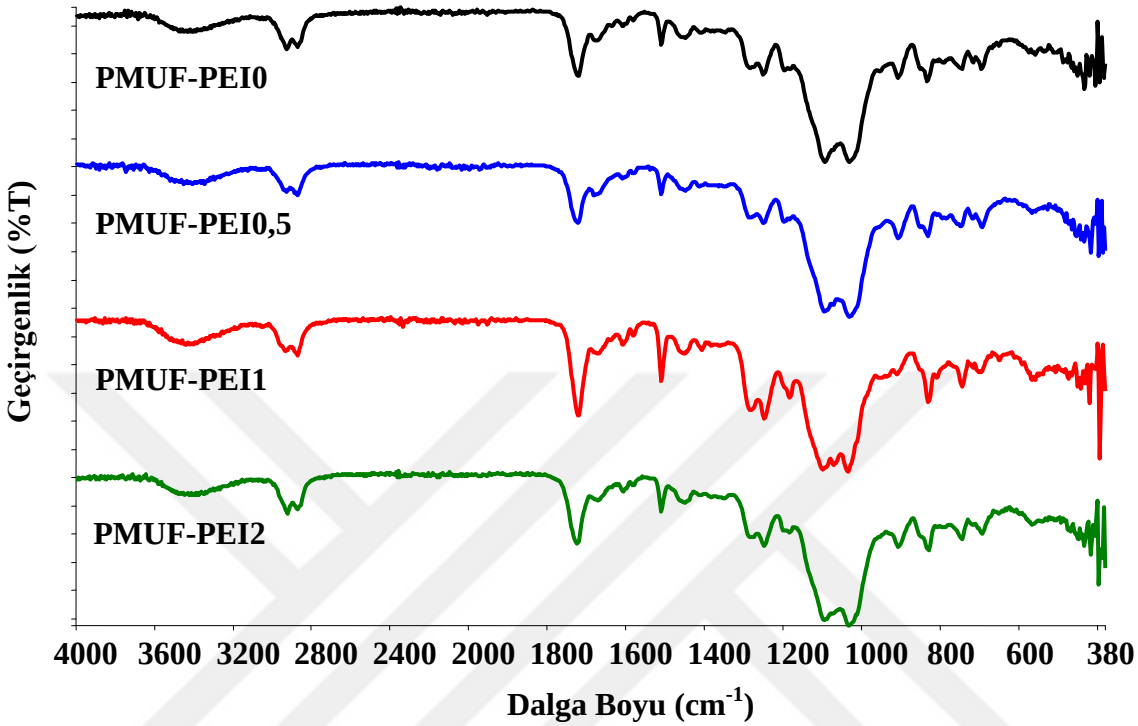


Şekil 4.20. PMUF-TFA0, PMUF-TFA1, PMUF-TFA2, PMUF-TFA3 ve PMUF-TFA5 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları

Şekil 4.19 ve 4.20'de görüldüğü gibi, ağırlıkça % 1, 2, 3 ve 5 mikrokapsül içeren kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları, mikrokapsül içermeyen kaplamanın (PMUF-TCA0 VE PMUF-TFA0) spekturumu ile benzer özellikler göstermektedir. Buna bağlı olarak mikrokapsüllerin, kaplamaların karakteristik özellikleri üzerinde ihmal edilebilecek kadar az etki yarattığı, kaplamaların yapısı üzerinde herhangi bir radikal değişikliğe neden olmadığı düşünülmektedir.

4.3.3. PMUF-PEI kaplamalarının karakterizasyonu (üçüncü seri çalışma)

4.3.3.1. ATR-FTIR spekturumu



Şekil 4.21. PMUF-PEI0, PMUF-PEI0,5, PMUF-PEI1 ve PMUF-PEI2 kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları

PMUF-PEI kaplamalarının yapılarının aydınlatılması amacıyla Şekil 4.21'de; PMUF-PEI0, PMUF-PEI0,5, PMUF-PEI1 ve PMUF-PEI2 kaplamalarının ATR-FTIR spektrumları verilmiştir.

Mikrokapsül içermeyen kaplamanın (PMUF-PEI0) spekturumuna bakıldığında, 1721 cm^{-1}'de kaplamada bulunan fonksiyonel grupların karakteristik gerilme frekansı görülmektedir. 1095, 2927 ve 3410 cm^{-1}'de sırası ile C-O, C-H ve N-H gruplarının gerilimleri gözlenmiştir.

Ağırlıkça % 0,5, 1 ve 2 mikrokapsül içeren kaplamalarının ATR-FTIR spekturumları, mikrokapsül içermeyen kaplamanın (PMUF-PEI0) spekturumu ile benzer özellikler göstermektedir. Buna bağlı olarak mikrokapsüllerin, kaplamaların yapısal özellikleri üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında iyileştirici ajan ihtiva eden mikrokapsüller, *in-situ* polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen mikrokapsülleri içeren kaplama formülasyonları pleksiglas plakalar üzerine uygulanarak UV ışınları yardımı ile kürlenmiş, kürlenen kaplamalar karakterize edilmiş ve kaplamaların oluşturulan hasar sonrası iyileşme performansı incelenmiştir. Çalışmanın ilk adımında literatür taraması yapılarak çalışma serileri oluşturulmuş, kabuk-çekirdek ve mikrokapsül-kaplama formülasyonu eşleştirmeleri yapılmıştır ve üç seri çalışma yapılmasına karar verilmiştir.

Birinci seri çalışmada ilk olarak, yağ-su emülsiyonunda *in-situ* polimerizasyonu ile epoksi içeren PUF kabuklu mikrokapsüller sentezlenmiştir. Mikrokapsüllerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapısal özellikleri; kapsülleme veriminin belirlenmesi amacıyla morfolojileri, boyut dağılımları ve termal özellikleri incelenmiştir. Optimum sentez koşullarında; literatüre kıyasla çok daha küçük boyutta, küresel şekilli ve iyileştirici ajanı (epoksi) ihtiva eden PUF kabuklu EPO/PUF mikrokapsüllerinin yüksek verim ile sentezlendiği gözlemlenmiştir.

Birinci seri çalışmanın ikinci adımında, UV ışınları yardımı ile kürlenebilen kaplama formülasyonu oluşturulmuştur. Kaplama formülasyonu oluşturulurken, formülasyona eklenecek EPO/PUF mikrokapsüllerinin kaplama matrisi ile uyumluluğuna dikkat edilmiştir. Mikrokapsül içermeyen ve ağırlıkça belirli yüzdelerde EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonları pleksiglaslar üzerine uygulanmış ve UV ışınları ile kürlenmiştir. Mikrokapsüllerin kaplama yapısına etkisini gözlemlemek amacıyla yapısal özellikleri incelenmiştir. Mikrokapsül içermeyen ve EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalar kıyaslandığında, mikrokapsül yüzdesi artsa bile mikrokapsüllerin kaplama yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Ancak ağırlıkça %5'ten fazla EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalar UV ışınları ile kürlenememiştir. Bundan dolayı bu tez kapsamında ağırlıkça %5'ten fazla mikrokapsül içeren kaplamalar ile ilgili çalışma yapılmamıştır.

Birinci seri çalışmanın üçüncü adımında, mikrokapsül içermeyen ve ağırlıkça belirli yüzdelerde EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma

performansı incelenmiştir. Kaplamaların kendi kendini onarma performansı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile takip edilmiştir. Oluşturulan bütün EPO/PUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalarda hasar alanında açığa çıkan epoksinin kaplama matrisinde bulunan tiyol ile beklenen reaksiyonunun gerçekleştiği, dolayısı ile kendi kendini onarımın başarı ile gerçekleştiği görülmüştür. Kaplamada bulunan mikrokapsül yüzdesi arttıkça iyileşmenin daha iyi gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Bu aşamada birinci seri çalışma, SCI index kapsamındaki "Reactive and Functional Polymers" isimli dergide "Design and development of self-healing coating based on thiol–epoxy reactions" başlığı ile yayınlanmıştır.

https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.004

İkinci seri çalışmada, çekirdek malzemesinin kendi kendini onarabilen kaplamalara etkisini incelemek amacı ile kabuk malzemesi aynı, çekirdek malzemesi farklı iki farklı mikrokapsülün iki ayrı sistemde sentezi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapısal özellikleri; kapsülleme verimlerinin belirlenmesi amacıyla morfolojileri, boyut dağılımları ve termal özellikleri incelenmiştir. Optimum sentez koşullarında; boyutları ve morfolojik özellikleri literatür ile uyumlu, iyileştirici ajanı (TCA) ihtiva eden PMUF kabuklu TCA/PMUF ve iyileştirici ajanı (TFA) ihtiva eden PMUF kabuklu TFA/PMUF mikrokapsüllerinin ideal verim ile sentezlendiği görülmüştür.

İkinci seri çalışmanın sonraki adımında, UV ışınları yardımı ile kürlenebilen kaplama formülasyonu oluşturulmuştur. Kaplama formülasyonu oluşturulurken, formülasyona eklenecek TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerinin kaplama matrisi ile uyumluluğuna dikkat edilmiştir. Çekirdek malzemesinin kendi kendini onarma performansına etkisini incelemek amacı ile ağırlıkça aynı yüzdelerde mikrokapsül içeren, aynı kaplama formülasyonları oluşturulmuştur. Mikrokapsül içermeyen, ağırlıkça belirli yüzdelerde TCA/PMUF mikrokapsüllerini ve ağırlıkça belirli yüzdelerde TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonları pleksiglaslar üzerine uygulanmış ve UV ışınları ile kürlenmiştir. Mikrokapsüllerin kaplama yapısına etkisini gözlemlemek amacıyla yapısal özellikleri incelenmiştir. Mikrokapsül içermeyen, TCA/PMUF ve TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalar

kıyaslandığında, mikrokapsül yüzdesi artsa bile mikrokapsüllerin kaplama yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.

İkinci seri çalışmanın sonuncu adımında, mikrokapsül içermeyen, ağırlıkça belirli yüzdelerde TCA/PMUF ve ağırlıkça belirli yüzdelerde TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı incelenmiştir. Kaplamaların kendi kendini onarma performansı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dijital kamera ile takip edilmiştir. Hem TCA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalarda hem de TFA/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalarda otonom olarak kendi kendini onarma gerçekleşmiş ve mikrokapsül yüzdesi arttıkça iyileşmenin daha iyi gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Çekirdek malzemesinin kendi kendini onarma performansına etkisi incelendiğinde, TFA içeren mikrokapsüllerin daha iyi bir iyileşme performansı sergilediği görülmüştür.

Üçüncü seri çalışmada çekirdek malzemesi olarak polietilen imin tercih edilmiştir. Ancak amin sertleştiricilerin bilinen kapsülleme yöntemleri ile enkapsüle edilmesi neredeyse imkansızdır [21]. Bu bilgiden yola çıkılarak üçüncü seri çalışmada ilk olarak, içi boş PMUF kabuklu mikrokapsüller sentezlenmiştir. Daha sonra mikrokapsüllere çekirdek malzemesi (PEI) yüklemesi yapılmıştır. Mikrokapsüllerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapısal özellikleri; çekirdek içeriğinin belirlenmesi amacıyla morfolojileri, boyut dağılımları ve termal özellikleri incelenmiştir. Optimum sentez koşullarında; küçük boyutta ve küresel şekilli içi boş mikrokapsüller sentezlenmiş ve sentezlenen içi boş PMUF kabuklu mikrokapsüllere başarı ile PEI yüklemesi yapıldığı görülmüştür.

Üçüncü seri çalışmanın ikinci adımında, UV ışınları yardımı ile kürlenebilen kaplama formülasyonu oluşturulmuştur. Kaplama formülasyonu oluşturulurken, formülasyona eklenecek PEI/PMUF mikrokapsüllerinin kaplama matrisi ile uyumluluğuna dikkat edilmiştir. Mikrokapsül içermeyen ve ağırlıkça belirli yüzdelerde PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplama formülasyonları pleksiglaslar üzerine uygulanmış ve UV ışınları ile kürlenmiştir. Mikrokapsüllerin kaplama yapısına etkisini gözlemlemek amacıyla yapısal özellikleri incelenmiştir. Mikrokapsül içermeyen ve PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamalar kıyaslandığında, mikrokapsül yüzdesi artsa bile

mikrokapsüllerin kaplama yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.

Üçüncü seri çalışmanın son adımında, mikrokapsül içermeyen ve ağırlıkça belirli yüzdelerde PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini onarma performansı incelenmiştir. Kaplamaların kendi kendini onarma performansı, optik mikroskop ile takip edilmiştir. PEI/PMUF mikrokapsüllerini içeren kaplamaların kendi kendini otonom olarak onarabildiği ve kaplamada bulunan mikrokapsül yüzdesi arttıkça iyileşmenin daha iyi gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Bütün çalışma serilerinde mikrokapsüller başarı ile sentezlenmiş ve mikrokapsül tabanlı, UV ışınları ile kuruyabilen ve kendi kendini otonom olarak onarabilen kaplamalar başarı ile elde edilmiştir. Bütün çalışma serileri tez çalışmasının başında belirlenen amaçlara uygun sonuçlar vermiştir.

KAYNAKLAR

1. Iouguina, A., J.W. Dawson, B. Hallgrimsson, and G. Smart, *Biologically informed disciplines: a comparative analysis of bionics, biomimetics, biomimicry, and bio-inspiration among others.* International Journal of Design & Nature and Ecodynamics, 2014. **9**(3): p. 197-205.

2. Vincent, J.F., O.A. Bogatyreva, N.R. Bogatyrev, A. Bowyer, and A.K. Pahl, *Biomimetics: its practice and theory.* J R Soc Interface, 2006. **3**(9): p. 471-82.

3. Okuyucu, C., *Biomimicry based on material science: The inspiring art from nature (review article).* MATTER: International Journal of Science and Technology, 2015. **2**(1): p. 49-53.

4. Vincent, J.F., *Biomimetics-a review.* Journal of Engineering in Medicine, 2009. **223**(8): p. 919-939.

5. Valdivia y Alvarado, P. and K. Youcef-Toumi, *Design of Machines With Compliant Bodies for Biomimetic Locomotion in Liquid Environments.* Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control, 2006. **128**(1): p. 3-13.

6. Bostondynamics. https://www.bostondynamics.com/atlas adresinden elde edildi [erişim tarihi: 15.12. 2018].

7. Knippers, J. and T. Speck, *Design and construction principles in nature and architecture.* Bioinspiration & Biomimetics, 2012. **7**(1): p. 1-10.

8. J Scott Turner, R.C.S., *Beyond biomimicry: What termites can tell us about realizing the living building*, in *First International Conference on Industrialized, Intelligent Construction (I3CON)*. 2008, Leicestershire : Loughborough University, Department of Civil and Building Engineering,: Loughborough University, Leicester, UK.

9. Livinspaces. https://livinspaces.net/ls-tv/watch-how-the-eastgate-center-in-zimbabwe-cools-itself-without-air-conditioning/ adresinden elde edildi [erişim tarihi: 17.12. 2018].

10. C. Neinhuis, W.B., *Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces.* Annals of Botany, 1997. **79**: p. 667-677.

11. Persson, B.N.J., *Wet adhesion with application to tree frog adhesive toe pads and tires.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(37): p. 376110.

12. Wen, L., J.C. Weaver, and G.V. Lauder, *Biomimetic shark skin: design, fabrication and hydrodynamic function.* The Journal of Experimental Biology, 2014. **217**(10): p. 1656-1666.

13. Egnew, T.R., *The meaning of healing: transcending suffering.* Annals Of Family Medicine, 2005. **3**(3): p. 255-62.

14. Beth Ann Mcbrearty, L.D.C., Xiang-Ming Zhang, Elizabeth P. Blankenhorn, Ellen Heber-Katz, *Genetic analysis of a mammalian wound-healing trait.* The National Academy of Sciences, 1998. **95**: p. 11792–11797.

15. WoundSourceEditors. https://www.woundsource.com/blog/four-stages-wound-healing adresinden elde edildi [erişim tarihi: 18.12. 2018].

16. InovaNewsroom. https://www.inovanewsroom.org/ilh/2017/05/wound-healing-center-at-inova-loudoun-treats-complex-wound-and-ostomy-cases/ adresinden elde edildi [erişim tarihi: 19.12. 2018].

17. Wu, D.Y., S. Meure, and D. Solomon, *Self-healing polymeric materials: A review of recent developments.* Progress in Polymer Science, 2008. **33**(5): p. 479-522.

18. Rule, J.D., N.R. Sottos, and S.R. White, *Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers.* Polymer, 2007. **48**(12): p. 3520-3529.

19. Diesendrucklab. http://diesendrucklab.com/ adresinden elde edildi [erişim tarihi: 29.12. 2018].

20. Ghosh, S.K., *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, in *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, S.K. Ghosh, Editor. 2009, Wiley-VCH. p. 1 -28.

21. Ullah, H., K.A. M Azizli, Z.B. Man, M.B.C. Ismail, and M.I. Khan, *The Potential of Microencapsulated Self-healing Materials for Microcracks Recovery in Self-healing Composite Systems: A Review.* Polymer Reviews, 2016. **56**(3): p. 429-485.

22. Wu, M., B. Johannesson, and M. Geiker, *A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material.* Construction and Building Materials, 2012. **28**(1): p. 571-583.

23. Yuan, X., W. Xu, W. Sun, F. Xing, and W. Wang, *Properties of Cement Mortar by Use of Hot-Melt Polyamides as Substitute for Fine Aggregate.* Materials, 2015. **8**(6): p. 3714-3731.

24. Dry, C., *Procedures Developed For Self-Repair Of Polymer Matrix Composite Materials.* Composite Structures, 1996. **35**: p. 263-269.

25. Trask, R.S. and I.P. Bond, *Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres.* Smart Materials and Structures, 2006. **15**(3): p. 704-710.

26. Siva, T. and S. Sathiyanarayanan, *Self healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules.* Progress in Organic Coatings, 2015. **82**: p. 57-67.

27. Ghosh, S.K., *Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective*, in *Functional Coatings*, S.K. Ghosh, Editor. 2006. p. 1-27.

28. Zhu, D.Y., M.Z. Rong, and M.Q. Zhang, *Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation.* Progress in Polymer Science, 2015. **49-50**: p. 175-220.

29. Hu, M., J. Guo, Y. Yu, L. Cao, and Y. Xu, *Research Advances of Microencapsulation and Its Prospects in the Petroleum Industry.* Materials (Basel), 2017. **10**(4).

30. Schleicher L, G.B., *Manifold record material*. 1956: United States.

31. S. R. White, N.R.S., P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Autonomic healing of polymer composites.* Nature, 2001. **409**(6822): p. 794-817.

32. Wei, H., ve ark., *Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(2): p. 469-480.

33. Sanjoy Kumar Das, S.R.N.D., Rajan Rajabalaya, Hirak Kumar Mukhopdhyay, Tripti Halder, Mohanraj Palanisamy, Jasmina Khanam, Arunabha Nanda, *Microencapsulation techniques and its practices.* International Journal of Pharmaceutical Science and Technology, 2011. **6**(2).

34. H. Jin, C.L.M., D. S. Stradley, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry.* Polymer, 2012. **53**(2): p. 581-587.

35. Diesendruck, C.E., N.R. Sottos, J.S. Moore, and S.R. White, *Biomimetic Self-Healing.* Angew Chem Int Ed Engl, 2015. **54**(36): p. 10428-47.

36. Stankiewicz, A., I. Szczygieł, and B. Szczygieł, *Self-healing coatings in anti-corrosion applications.* Journal of Materials Science, 2013. **48**(23): p. 8041-8051.

37. Li, H., Y. Cui, Z. Li, Y. Zhu, and H. Wang, *Fabrication of microcapsules containing dual-functional tung oil and properties suitable for self-healing and self-lubricating coatings.* Progress in Organic Coatings, 2018. **115**: p. 164-171.

38. Wang, H. and Q. Zhou, *Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating.* Progress in Organic Coatings, 2018. **118**: p. 108-115.

39. Blaiszik, B.J., ve ark., *Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials.* Polymer, 2009. **50**(4): p. 990-997.

40. Lang, S. and Q. Zhou, *Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development.* Progress in Organic Coatings, 2017. **105**: p. 99-110.

41. Xing, R., Q. Zhang, and J. Sun, *Preparation and Properties of Self-healing Microcapsules Containing an UV-curable Oligomers of Silicone.* Polymers & Polymer Composites, 2012. **20**: p. 77 - 82.

42. Yuan, Y.C., M.Z. Rong, and M.Q. Zhang, *Preparation and characterization of microencapsulated polythiol.* Polymer, 2008. **49**(10): p. 2531-2541.

43. Liu, X., X. Sheng, J.K. Lee, and M.R. Kessler, *Synthesis and Characterization of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents.* Macromolecular Materials and Engineering, 2009. **294**(6-7): p. 389-395.

44. Noh, H.H. and J.K. Lee, *Microencapsulation of self-healing agents containing a fluorescent dye.* Express Polymer Letters, 2013. **7**(1): p. 88-94.

45. Qiao, L., Y. Xue, and Q. Zhang, *Synthesis and characterization of phenol–formaldehyde microcapsules for self-healing coatings.* Journal of Materials Science, 2017. **53**(2): p. 1035-1048.

46. Li, Q., Siddaramaiah, N.H. Kim, D. Hui, and J.H. Lee, *Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy.* Composites Part B: Engineering, 2013. **55**: p. 79-85.

47. Khalaj Asadi, A., M. Ebrahimi, and M. Mohseni, *Preparation and characterisation of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing linseed oil in the presence of polyvinylpyrrolidone as emulsifier.* Pigment & Resin Technology, 2017. **46**(4): p. 318-326.

48. Yuan, L., G. Liang, J. Xie, L. Li, and J. Guo, *Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins.* Polymer, 2006. **47**(15): p. 5338-5349.

49. Li, Q., ve ark., *Effects of processing conditions of poly(methylmethacrylate) encapsulated liquid curing agent on the properties of self-healing composites.* Composites Part B: Engineering, 2013. **49**: p. 6-15.

50. Fan, C. and X. Zhou, *Effect of emulsifier on poly(urea–formaldehyde) microencapsulation of tetrachloroethylene.* Polymer Bulletin, 2010. **67**(1): p. 15-27.

51. Fan, C. and X. Zhou, *Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **363**(1-3): p. 49-55.

52. Brown, E.N., M.R. Kessler, N.R. Sottos, and S.R. White, *In situpoly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene.* Journal of Microencapsulation, 2010. **20**(6): p. 719-730.

53. Ollier, R.P., M.E. Penoff, and V.A. Alvarez, *Microencapsulation of epoxy resins: Optimization of synthesis conditions.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **511**: p. 27-38.

54. Zhang, C., H. Wang, and Q. Zhou, *Preparation and characterization of microcapsules based self-healing coatings containing epoxy ester as healing agent.* Progress in Organic Coatings, 2018. **125**: p. 403-410.

55. Nesterova, T., K. Dam-Johansen, L.T. Pedersen, and S. Kiil, *Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing.* Progress in Organic Coatings, 2012. **75**(4): p. 309-318.

56. Anne-Marie M. Baker, J.M., *Thermoplastics*, in *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition* C.A. Harper, Editor. 2004, McGRAW-HILL: New York. p. 1-108.

57. Gabe, D.R., G.D. Wilcox, V.E. Carter, and V.E. Annamalai, *General Principles of Protection by Coatings.* Materials Science and Materials Engineering, 2016: p. 1-13.

58. D.R.Gabeb.Sc., *Non-metallic Coatings*, in *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*. 1978, Pergamon Press: Oxford. p. 116-129.

59. Elliott, D.A., N. Nabavizadeh, S.K. Seung, E.K. Hansen, and J.M. Holland, *Radiation Therapy.* 2018: p. 268-290.

60. Houck, M.M., F. Crispino, and T. McAdam, *Detecting.* 2012: p. 139-155.

61. Ren, M.D.S.a.X., *UV-Curable Coating Technologies*, in *Photocured Materials*, A.P. Atul Tiwari, Editor. 2015: Cambridge, UK. p. 15-46.

62. Zeytuncu, B., *Uv Işınlarıyla Sertleşebilen Bor/Flor/Silisyum İçeren Hibrit Kaplamaların Hazırlanması ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi*, in *Fen Bilimleri Enstitüsü*. 2010, T.C. Marmara Üniversitesi: İstanbul. p. 1-122.

63. Shukla, V., M. Bajpai, D.K. Singh, M. Singh, and R. Shukla, *Review of basic chemistry of UV-curing technology.* Pigment & Resin Technology, 2004. **33**(5): p. 272-279.

64. Van Stappen, J., ve ark., *The microstructure of capsule containing self-healing materials: A micro-computed tomography study.* Materials Characterization, 2016. **119**: p. 99-109.

65. Zhao, Y.H., D. Vuluga, L. Lecamp, and F. Burel, *Photoinitiated thiol–epoxy addition for the preparation of photoinduced self-healing fatty coatings.* RSC Advances, 2016. **6**(38): p. 32098-32105.

66. Acosta Ortiz, R., ve ark., *Self-Healing Photocurable Epoxy/thiol-ene Systems Using an Aromatic Epoxy Resin.* Advances in Materials Science and Engineering, 2016. **2016**: p. 1-11.

67. Chattopadhyay, D.K., S.S. Panda, and K.V.S.N. Raju, *Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings.* Progress in Organic Coatings, 2005. **54**(1): p. 10-19.

68. Padma Narayan, M.A.W., *Preparation and Characterization of Hollow Microcapsules for Use as Ultrasound Contrast Agents.* Polymer Engineering And Science, 1999. **39**(11): p. 2242-2245.

69. Safaei, F., S.N. Khorasani, H. Rahnama, R.E. Neisiany, and M.S. Koochaki, *Single microcapsules containing epoxy healing agent used for development in the fabrication of cost efficient self-healing epoxy coating.* Progress in Organic Coatings, 2018. **114**: p. 40-46.

70. Tatiya, P.D., R.K. Hedaoo, P.P. Mahulikar, and V.V. Gite, *Novel Polyurea Microcapsules Using Dendritic Functional Monomer: Synthesis, Characterization, and Its Use in Self-healing and Anticorrosive Polyurethane Coatings.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(4): p. 1562-1570.

71. Chaudhari, A.B., P.D. Tatiya, R.K. Hedaoo, R.D. Kulkarni, and V.V. Gite, *Polyurethane Prepared from Neem Oil Polyesteramides for Self-Healing Anticorrosive Coatings.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(30): p. 10189-10197.

72. Ahangaran, F., M. Hayaty, A.H. Navarchian, Y. Pei, and F. Picchioni, *Development of self-healing epoxy composites via incorporation of microencapsulated epoxy and mercaptan in poly(methyl methacrylate) shell.* Polymer Testing, 2019. **73**: p. 395-403.

73. Ahangaran, F., M. Hayaty, A.H. Navarchian, and F. Picchioni, *Micromechanical assessment of PMMA microcapsules containing epoxy and mercaptan as self-healing agents.* Polymer Testing, 2017. **64**: p. 330-336.

74. Ye, Z., ve ark., *Novel dual-functional coating with underwater self-healing and anti-protein-fouling properties by combining two kinds of microcapsules and a zwitterionic copolymer.* Progress in Organic Coatings, 2019. **127**: p. 211-221.

75. Liu, X., H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, and S. Wang, *Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior.* Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(23): p. 4976-4980.

76. Amir Khalaj Asadi, M.E., Mohsen Mohseni, *Preperation and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing linseed oil in the presence of polyvinylprrolidone as emulsifer.* Pigment & Resin Technology, 2017. **46**(4): p. 318-326.

77. Khorasani, S.N., S. Ataei, and R.E. Neisiany, *Microencapsulation of a coconut oil-based alkyd resin into poly(melamine–urea–formaldehyde) as shell for self-healing purposes.* Progress in Organic Coatings, 2017. **111**: p. 99-106.

78. Robin Singh, K.P., and Kishore K. Mohanty, *Microencapsulation of Acids by Nanoparticles for Acid Treatment of Shales.* Energy & Fuels, 2017. **31**(11): p. 11755-11764.

79. Islam Khan, N., S. Halder, S. Das, and M.S. Goyat, *Parametric influence towards size reduction of poly(methylmethacrylate) shelled microcapsule with epoxy core.* Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(1): p. 2295-2299.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özge TEZEL

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa/17.06.1992

Yabancı Dil : İngilizce

E-posta : ozgetzl@gmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Fen	Bursa Hasan Ali Yücel Lisesi	2010
Üniversite	Kimya Mühendisliği	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2015
Yüksek Lisans	Organik Kimya	Marmara Üniversitesi	2019

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	DOSAB Atıksu Arıtma Tesisi Bursa	Stajyer
2013	Pulcra Kimya A.Ş İstanbul	Stajyer
2015	Sisar Mühendislik Yangın Güvenlik Sistemleri Sanayi ve Tic. Ltd. Şti.	Proje ve Satış Mühendisi

Projeler

1. "Kendi Kendini Onarabilen UV Işınlarıyla Kuruyabilen Kaplamaların Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi", Marmara Üniversitesi BAPKO tarafından desteklenen Proje, Araştırmacı, 2018-2019. (FEN-C-DRP-090414-0100)

Eserler

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Tezel Özge, Beyler Çiğil Aslı, Kahraman Memet Vezir. "Design and development of self-healing coating based on thiol–epoxy reactions" Reactive and Functional Polymers, (2019), Doi: https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.004

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler:

1. A. Beyler Çiğil, Ö. Tezel, and M. V. Kahraman, Mikroenkapsüle epoksi ile kendi kendini iyileştirebilen kaplamaların hazırlanması. 30. Ulusal Kimya Kongresi, 5-8 Kasım 2018, KKTC. (Sözlü Sunum)