

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN OKSİT - SİLİKA NANOHİBRİT KATKILI SU
BAZLI POLİMERİK NANOKOMPOZİT
KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Mete ÜNLÜTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale BERBER

Kasım, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN OKSİT – SİLİKA NANOHİBRİT KATKILI SU
BAZLI POLİMERİK NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

Mete ÜNLÜTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 25.11.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale BERBER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yasemin TAMER, Üye
Yalova Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Grafen Oksit – Silika Nanohibrit Katkılı Su Bazlı Polimerik Nanokompozit Kaplamaların Geliştirilmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mete ÜNLÜTÜRK

İmza



Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2022-5137” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



*Aileme
ve
eşıme*

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Hale BERBER'e araştırmam boyunca verdiği rehberlik, değerli bilgi ve uzmanlık için derin şükranlarımı sunuyorum.

Bu çalışma, onların değerli katkıları olmadan tamamlanamazdı, her adımda bana destek olan aileme, özellikle eşim Kumru KARAMAN ÜNLÜTÜRK'e sabrı ve bana olan inancı için minnettarım. Ayrıca tez yazım sürecimde bir an olsun yanımdan ayrılmayan kızım Mai'ye (kedi) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu zorlu süreçte ve eğitim yolculuğumda beni motive eden ve cesaretlendiren ikinci ailem, arkadaşlarıma teşekkür etmek istiyorum. Çalışmama önemli katkıları olan ve bilgi ve emeklerini paylaşmaktan asla çekinmeyen Dr. Oğuz KARAAHMET, Emre TOY, Zeynep HOŞGÖR ve Fahriye TAŞKIRAN'a özellikle teşekkür ederim.

Mete ÜNLÜTÜRK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	x
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
2 POLİMERİK KAPLAMALAR	6
2.1 Polimerik Kaplamaların Özellikleri	6
2.2 Polimerik Kaplamaların Genel Yapısı	8
2.2.1 Bağlayıcılar	9
2.2.2 Pigment ve Dolgu Maddeleri	9
2.2.3 Katkı Maddeleri	11
2.2.4 Çözücüler	11
2.3 Polimerik Kaplamaların Sınıflandırılması	12
2.3.1 Matrisine Göre Polimerik Kaplamalar	12
2.3.2 İşlevselliğine Göre Polimerik Kaplamalar	20
3 KOROZYON ÖNLEYİCİ KAPLAMALAR	22
3.1 Korozyon ve Mekanizmaları	22

3.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması	22
3.2 Korozyonu Etkileyen Faktörler.....	23
3.2.1 Elektrolit Varlığı.....	23
3.2.2 Oksijen Konsantrasyonu.....	23
3.2.3 Sıcaklık.....	24
3.2.4 pH ve Asidite.....	24
3.3 Korozyon Türleri	24
3.3.1 Eşit Korozyon.....	24
3.3.2 Çukurlaşma Korozyonu.....	24
3.3.3 Galvanik Korozyon	25
3.3.4 Gerilim Korozyon Çatlaması.....	25
3.4 Korozyonun Önlenmesi için Stratejiler.....	25
3.4.1 Katodik Koruma	25
3.4.2 Pasivasyon	25
3.4.3 Korozyon Koruyucu Kaplamalar	25
3.4.4 Korozyon İnhibitörleri.....	26
3.5 Korozyon Önleyici Kaplamalar	26
4 BİYOKİRLİLİK ÖNLEYİCİ KAPLAMALAR	28
4.1 Biyokirlilik Önleyici Kaplamalar	28
4.2 Biyokirlilik Önleyici Kaplamaların Tarihsel Gelişimi.....	31
4.3 Biyokirlilik Önleyici Kaplamaların Sınıflandırılması	32
4.4 Biyosit İçeren Kaplamalar	33
4.4.1 Çözünmez Matrisli Kaplamalar.....	34
4.4.2 Çözünür Matrisli Kaplamalar.....	34
4.4.3 Kendinden Cilalı Kaplamalar (SPC)	35
4.4.4 Biyosit İçeren Kaplamaların Çevresel, Biyolojik ve Endüstriyel Etkileri	36
4.5 Biyosit İçermeyen Kaplamalar	36
4.5.1 Biyokirlilik Dirençli Kaplamalar.....	37
4.5.2 Biyokirlilik Salımlı Kaplamalar	39
4.5.3 Amfilik Kaplamalar.....	46

5 BİYOKİRLİLİK ÖNLEYİCİ POLİMER MATRİSLİ

NANOKOMPOZİTLER

47

5.1 Nanokompozit Kaplamalar	47
5.2 Katkı Malzemeleri	47
5.2.1 Nano Titanyum Dioksit	47
5.2.2 Nano Çinko Oksit	48
5.2.3 Grafen Oksit	49
5.2.4 Nano Silika	50
5.2.5 Nanohibritler	51

6 METARYAL VE METOD

52

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
6.2 Ekipmanlar	54
6.3 Grafen Oksit Sentezi	55
6.4 Grafen Oksit Nanotabakalarının APTES ile Modifikasyonu	56
6.5 Silika Nanotaneciklerinin Sentezi	57
6.6 APTES-modifiye Silika Nanotaneciklerinin Sentezi	58
6.7 GO-SiO ₂ Nanohibritlerinin Sentezi	59
6.8 Polimer Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması	60
6.9 Karakterizasyonlar	62

7 BULGULAR VE TARTIŞMA

64

7.1 Nano Yapıların Karakterizasyonu	64
7.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	64
7.1.2 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi	67
7.1.3 Mikroyapısal Analiz	69
7.1.4 Boyut ve Yüzey Yüğü Ölçümü	72
7.2 Polimer Nanokompozit Kaplamaların Karakterizasyonu	74
7.2.1 Kaplama Kalınlığı	74
7.2.2 Temas Açısı	75
7.2.3 Korozyon Dayanımı	79
7.2.4 Biyokirlilik Önleme Kabiliyeti Ölçümleri	83

8 SONUÇ	89
KAYNAKÇA	92
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	107



SİMGE LİSTESİ

A	Amper
°	Açı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
θ_{CB}	Cassie-Baxter durumunda ki temas açısı
GPa	Gigapaskal
g	Gram
J	Jul
θ	Katı bir yüzey üzerinde ki sıvının temas açısı
γ_{SV}	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{SL}	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
f	Katı-sıvı arayüzünün alan fraksiyonu
K	Kelvin
cos	Kosinüs
γ_c	Kritik yüzey enerjisi
L	Litre
m ²	Metre kare
m	Metre
μ	Mikron
mg	Miligram
mJ	Milijul
ml	Mililitre
mN	Milnewton
mPa	Milipaskal
mV	Milivolt
nm	Nanometre
N	Newton
Pa	Paskal
r	Pürüzlülük faktörü

s	Saniye
cm ²	Santimetre kare
C	Selsiyus
γ_{LV}	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
θ	Teta
V	Volt
W	Wat
θ_w	Wenzel modelinde ki temas açısı
θ_Y	Young denkelimden elde edilen temas açısı
θ_Y	Young denkleminde elde edilen temas açısı
%	Yüzde
ζ	Zeta potansiyel

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devleti
ACAT	Amino-ucuyla kaplanmış anilin trimer
AHEW	Amin hidrojen eşdeğer ağırlığı
AMS	Amino-modifiye edilmiş silika
APTES	3-aminopropil trietoksisilan
Ar-Ge	Araştırma ve geliştirme
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
BFRGO	İki işlevsel gruba sahip indirgenmiş grafen oksit
BIMCO	Baltık ve Uluslararası Denizcilik Konseyi
CA	Temas açısı
CAGR	Bileşik yıllık büyüme oranında
CDP	Kontrollü tüketim polimeri
CNTs	Karbon nanotüpler
CRS	Soğuk haddelenmiş çelik
Dk.	Dakika
DLS	Dinamik ışık saçılımı
E	Elastik modül
EDS	Enerji dağılımı spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ELS	Elektroforetik ışık saçılması
EPDM	Etilen propilen dien monomer
FT-IR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GLGO	GO, lizin ve GSiO ile kimyasal olarak modifiye edilmesi yoluyla geliştirilmiş bir hibrit malzeme
GO	Grafen oksit
GSiO ₂	Silika nanotaneciklerinin 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane adlı bir organosilan ile kimyasal olarak modifiye edilmiş hali
HDPE	Yüksek yoğunluklu PE

I_{corr}	Korozyon akım yoğunlukları
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
LDPE	Düşük yoğunluklu PE
M	Molarite
M.Ö.	Milattan önce
MEPC	Deniz Çevresini Koruma Komitesi
M_w	Molekül ağırlıkları
N-Hibrit	Nanohibrit
PE	Polietilen
PEG	Polietilen glikol
PMMA	Polimetil metakrilat
PS	Polistiren
RPM	Dakikadaki tekrar sayısı
SCC	Gerilim korozyonu çatlaması
SCE	Satürasyon kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SiO_2 -APTES	APTES modifiye nano silika
SPC	Kendinden cilalalı kaplamalar
TBT	Organotin tributilin
TEOS	Tetraetil ortosilikat
UHMWPE	Ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE
UV	Ultraviyole
VOC	Bulunan uçucu organik bileşikler
WEP	Su bazlı epoksi kaplamalarda
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım analizi
YY	Yüzyılda

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Polimerik kaplamaların bileşenleri.....	9
Şekil 2.2	Epoksi önpolimer kimyasal yapısı	13
Şekil 2.3	Doymamış polyesterlerin kimyasal yapısı	14
Şekil 2.4	Polistiren üretim aşamaları	17
Şekil 2.5	Polimetil metakrilat polimerizasyonu	19
Şekil 2.6	İşlevselliğine göre polimerik kaplamalar	20
Şekil 4.1	Biyofilm oluşum aşamaları	29
Şekil 4.2	Biyofilm oluşumunun karakteristik süresi ve organizmaların boyutları	30
Şekil 4.3	Biyokirillik önleyici kaplamaların tarihsel gelişimi.....	32
Şekil 4.4	Biyokirillik önleyici kaplamaların sınıflandırılması	33
Şekil 4.5	Biyosit esaslı biyokirillik önleyici sistemlerin şematik temsili (A) Çözünmez matris, (B) Çözünür matris, (C) Kendinden cıvalı kaplama (SPC).....	34
Şekil 4.6	Biyosit içermeyen kaplamaların çalışma mekanizmaları A) biyokirillik salımlı kaplamalar, B) biyokirillik dirençli kaplamalar	37
Şekil 4.7	Hidrasyon tabakası ile biyokirillik önleme mekanizmasının şematik gösterimi	38
Şekil 4.8	Temas açısının yapışma kuvveti üzerine etkisini gösteren diagram	39
Şekil 4.9	Nilüfer yaprağı (nelumbo nucifera) mikroskop görüntüsü.....	40
Şekil 4.10	Katı yüzeyinde sıvının oluşturduğu farklı temas açılarının gösterimi	40
Şekil 4.11	(a) Wenzel modeli (b) Cassie-Baxter modeli	42
Şekil 4.12	Baier eğrisi	44
Şekil 4.13	Biyokirillik önleyici yüzeylerdeki bağıl yapışmanın, kritik yüzey enerjisi (γ_c) ve E modülü ile bağıntısı	45
Şekil 6.1	Deneysel akış şeması.....	52
Şekil 6.2	Grafen oksit sentezi.....	55
Şekil 6.3	Grafen oksit nanotabakalarının APTES ile modifikasyonu	56
Şekil 6.4	Silika nanotanecik sentezi	57
Şekil 6.5	APTES-modifiye silika nanotaneciklerinin sentezi	58
Şekil 6.6	Nanohibrit sentezi.	59

Şekil 7.1 GO, GO-APTES'ye ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	65
Şekil 7.2 SiO ₂ , SiO ₂ -APTES'ye ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	66
Şekil 7.3 GO, GO-APTES, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES ve N-Hibrite ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 7.4 GO, GO-APTES, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES ve N-Hibrite ait karşılaştırmalı XRD spektrumu	68
Şekil 7.5 SiO ₂ (a) ve SiO ₂ -APTES (b) SEM görüntüleri ve SiO ₂ -APTES oksijen elementi (c) ve azot elementi (d) EDS haritaları	70
Şekil 7.6 GO (a) ve GO-APTES (b) SEM görüntüleri ve GO-APTES karbon elementi (c) ve azot elementi (d) EDS haritaları	71
Şekil 7.7 N-Hibrit (a) SEM görüntüsü ve (b) karbon elementi EDS haritası.....	72
Şekil 7.8 a) GO b) SiO ₂ c) SiO ₂ -APTES d) GO-APTES e) N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin polarizasyon eğrileri.....	79



TABLO LİSTESİ

Tablo 6.1 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar	54
Tablo 6.2 Numune listesi	61
Tablo 7.1 Nanotaneceklerin ortalama tanecik boyutu ve zeta potansiyeli değerleri	72
Tablo 7.2 GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin kaplama kalınlıkları.	75
Tablo 7.3 GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin temas açısı değerleri.....	76
Tablo 7.4 GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmler ile temas eden su damlalarının kaplama yüzeyindeki görüntüleri.	78
Tablo 7.5 GO GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin korozyon akım yoğunluğu (Icorr) değerleri.....	80
Tablo 7.6 Ağırlıkça %0.1 oranında GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit kaplanmış substratların 10, 20 ve 40 gün deniz suyunda kaldıktan sonraki görüntüleri.....	86
Tablo 7.7 Ağırlıkça %0.25 oranında GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit kaplanmış substratların 10, 20 ve 40 gün deniz suyunda kaldıktan sonraki görüntüleri.	87
Tablo 7.8 Ağırlıkça %0.5 oranında GO, SiO ₂ , SiO ₂ -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit kaplanmış substratların 10, 20 ve 40 gün deniz suyunda kaldıktan sonraki görüntüleri.....	88

ÖZET

Grafen Oksit – Silika Nanohibrit Katkılı Su Bazlı Polimerik Nanokompozit Kaplamaların Geliştirilmesi

Mete ÜNLÜTÜRK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale BERBER

Yüzeylerin biyokirliliğe karşı dayanıklı olma özelliği, son yıllarda malzeme mühendisliği ve diğer mühendislik disiplinleri için önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Birçok uygulama alanının yanı sıra, özellikle denizcilik sektörü bu konuya büyük önem atfetmektedir. Denizlerde biyokirlilik, çeşitli deniz canlılarının yüzeylere istenmeyen bir şekilde yapışması anlamına gelir. Bu durum, ciddi güvenlik sorunlarına yol açarken, büyük ekonomik kayıplara ve yakıt verimliliği, gemi manevra kabiliyeti ve hızı, motor ömrü ve deniz ekolojik dengesi açısından önemli çevresel sorunlara neden olabilir. Bu problemi çözmek amacıyla geliştirilen ve yaygın olarak kullanılan biyokirlilik önleyici boyalar (anti-fouling paints), başarılı sonuçlar vermekle birlikte, deniz suyuna saldıkları toksik maddeler (biyositler) nedeniyle hedef dışı deniz organizmalarının ölümüne yol açarak ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bu çalışmada deniz taşıtları için biyosit salan kaplamalar yerine farklı yüzey özelliklerine sahip çevre dostu nanohibrit katkılı su bazlı polimerik nanokompozit kaplamalar geliştirilmiştir.

Yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş nano silika (SiO_2) parçacıklarının yüzeyi 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiştir. Grafen oksit (GO), modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenmiştir. Modifiye nano silikalar (SiO_2 -APTES) ve GO ile reaksiyonu sonucunda GO- SiO_2 nanohibrit (N-Hibrit) yapısı elde edilmiştir.

Sentezlenen nano yapılar ağırlıkça %0.1, 0.25 ve 0.5 oranında su bazlı epoksi matrisi içerisinde dağıtılarak nanokompozitler hazırlanmış ve düşük karbonlu çelik sac (DKP DC01) yüzeylerine uygulanarak polimerik kaplamalar oluşturulmuştur. Epoksi kaplamaların, optik tensiyometre cihazı ile temas açıları ölçüldüğünde ağırlıkça % 0.25 oranında SiO_2 -APTES içeren kaplamanın 100.32° derece ile en yüksek temas açısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Potansiyostat yardımı ile korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}) ölçülen kaplamalar arasında $0.09 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ değeri ile 0.25 N-Hibrit içeren kaplama en yüksek korozyon dayanımına sahip numune olmuştur. Biyokirillik direnç testleri de N-Hibrit yapının mikroorganizmaların yüzeye tutunma eğilimini azalttığını göstermiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, nanotanecik türü ve miktarının epoksi nanokompozit kaplamaların özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığını ve N-Hibrit yapının endüstriyel polimerik kaplama uygulamaları için yenilikçi ve dayanıklı bir çözüm potansiyeli taşıdığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, nano silika, nanohibrit, biyokirillik önleyici polimer nanokompozit kaplamalar, su bazlı epoksi

ABSTRACT

Development of Graphene Oxide – Silica Nanohybrid Added Water Based Polymeric Nanocomposit Coatings

Mete ÜNLÜTÜRK

Department of Materials Engineering and Science

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hale BERBER

The antifouling properties of solid surfaces have become a critical focus in materials and other engineering fields in recent years. These properties hold particular significance in the maritime industry, where marine biofouling the unwanted accumulation of various marine organisms on surfaces poses severe challenges. Such biofouling can lead to safety risks, substantial economic losses, and environmental concerns, including reduced fuel efficiency, diminished ship maneuverability and speed, shorter engine lifespans, and disruptions to marine ecosystems. Although antifouling paints have been widely adopted to address these issues, their reliance on biocides to deter organisms can harm non-target marine life and result in significant ecological damage. In this study, environmentally friendly water-based polymeric nanocomposite coatings with nanohybrid additives having different surface properties were developed instead of biocide-releasing coatings for marine vehicles.

In order to improve the surface properties, the surface of nano silica (SiO_2) particles synthesized by sol-gel method was modified with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). Graphene oxide (GO) was synthesized by modified Hummers method.

As a result of the reaction of modified nano silicas ($\text{SiO}_2\text{-APTES}$) and GO, GO- SiO_2 nanohybrid (N-Hybrid) structure was obtained.

The synthesized nanostructures were dispersed in water-based epoxy matrix at 0.1, 0.25 and 0.5% by weight to prepare nanocomposites and applied to low carbon steel sheet (DKP DC01) surfaces to form polymeric coatings. When the contact angles of the epoxy coatings were measured with an optical tensiometer device, it was observed that the coating containing 0.25% $\text{SiO}_2\text{-APTES}$ by weight had the highest contact angle value with 100.32° degrees. Among the coatings whose corrosion current densities (I_{corr}) were measured with the help of a potentiostat, the coating containing 0.25 N-Hybrid was the sample with the highest corrosion resistance with a value of $0.09 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Biofouling resistance tests also showed that the N-Hybrid structure reduced the tendency of microorganisms to adhere to the surface. The results obtained in this study revealed that the type and amount of nanoparticles play an important role on the properties of epoxy nanocomposite coatings and the N-Hybrid structure has the potential to be an innovative and durable solution for industrial polymeric coating applications.

Keywords: Graphene oxide, nano silica, nanohybrid, antifouling polymer nanocomposite coatings, water-based epoxy

1.1 Literatür Özeti

Okyanus ve denizlerde bugüne kadar mikroorganizmalar, bakteriler, diatomlar ve ulva sporları gibi 4000'den fazla yapışkan organizma keşfedilmiştir. Denizlerde yaşayan bu organizmalar, deniz suyuna batmış yüzeylere yapışma eğilimindedir. Bu organizmaların yüzeylerde bulunması, biyokirliliğe yol açmaktadır. Deniz taşıtlarının suya temas eden yüzeyleri bu kirliliğin gerçekleştiği yerlerden biridir. Deniz taşıtlarının suya temas eden yüzeylerinde meydana gelen biyobiyokirlilik, çeşitli olumsuz etkilere yol açar. Bu etkiler arasında sürtünme direncinin artması, ağırlıkta artış ve dolayısıyla yüksek yakıt tüketimi yer alır. Ayrıca, gemilerin havuzlama sürelerinin uzaması bekleme maliyetlerini artırırken, istilacı türlerin taşınması da ek bir çevre soruna neden olur [1], [2].

Biyobiyokirlilik oluşumunu önlemek için suyla temas eden yüzeyler, biyokirlilik önleyici kaplamalar olarak bilinen işlevsel kaplamalarla kaplanır. 1960'larda geliştirilen en etkili biyokirlilik önleme yöntemlerinden biri organotin tributilin (TBT) ve kendi kendini cilalayan kaplamaların (SPC) kullanılmasıdır. Ancak TBT bazlı hedef organizmayı zehirleyen (biyosit) bu kaplamaların istiridyelerde deformasyonlara ve salyangozlarda cinsiyet değişikliklerine neden olduğu tespit edilmiş ve bu kaplamalar ekolojik zararları nedeniyle 2008 yılında yasaklanmıştır. Sonuç olarak, ekolojik ve çevresel kaygılar biyosit içermeyen kaplamalara doğru bir geçişi zorunlu kılmıştır [3], [4].

Bilim insanları, çeşitli kaplama türleri geliştirmek amacıyla biyomimetik yaklaşımlar kullanmaktadır. Bu kaplamaların temel mekanizmaları; yüzey enerjisi ve nano katkılarının son isterlere uygun tasarlanmasıyla elde edilir. Bu alanda biyokirlilik dirençli kaplamalar ve biyokirlilik salımlı kaplamalar olmak üzere iki

ana yaklaşım ortaya çıkmıştır. Deniz ekosisteminin sürdürülebilirliği için deniz yaşamına zarar vermeden yüzey enerjisinden faydalanarak biyolojik kirliliği önleyen biyokirlilik salan kaplamalar daha sürdürülebilir ve çevreci bir çözüm sunmaktadır. Biyomimetik yaklaşımlarda ise malzeme tasarımlarında, nano malzemelerin üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri katkı malzemeleri olarak kullanımlarını ön plana çıkarmıştır. Birden fazla nanomalzemenin aynı matris içerisinde hibrit bir yapıda kullanılması ise birden fazla işlevsel özelliğe sahip kaplamanın tasarlanmasına olanak tanımıştır. Bu işlevsel özellikler; biyokirlilik önleme, korozyon dayanımı ve kendi kendini iyileştirme gibi çeşitli işlevlerin kombinasyonlarını içerebilir. Ek olarak kullanılan matrisin de zararlı uçucu bileşenler açısından çevreci bir yaklaşıma sahip olması, kaplamayı daha çevreci bir kaplama yapar. Bu durum su bazlı, çevre dostu nanohibrit kompozit kaplamalara olan ilginin artmasına yol açmış ve literatüre katkı sunulmasını sağlamıştır [5], [6].

Huang ve diğerleri, çalışmalarında elektroaktif epoksi ve amino-modifiye edilmiş silika (AMS) nanotaneçiklerden oluşan hibrit nanokompozit malzemeler kullanılarak geliştirilen ileri düzey antikorozyon kaplamaları incelemiştir. Amino-silika taneçikleri, tetraetil ortosilikat (TEOS) ve (3-aminopropil)-trimetoksisilan (APTES) kullanılarak baz katalizli sol-jel reaksiyonlarıyla sentezlenmiş ve bu taneçikler, amino-ucuyla kaplanmış anilin trimer (ACAT) ve epoksi reçinesi arasında gerçekleşen halka açılma polimerizasyon reaksiyonları ile epoksi matrisine entegre edilmiştir. Elektroaktif hibrit malzemelerin redoks davranışları, elektrokimyasal döngüsel voltametri methodu ile belirlenmiş ve soğuk haddelenmiş çelik (CRS) üzerinde kaplama olarak kullanıldığında, tuzlu su ortamında yapılan elektrokimyasal korozyon ölçümleriyle üstün korozyon koruma performansı olduğunu göstermiştir. Bu kaplamalar, fiziksel bariyer işlevi görmeleri, AMS nanotaneçiklerinin oksijen bariyer özelliğini artırmaları sayesinde etkili koruma sağlanmıştır [7].

Damian ve diğerleri, grafen oksit (GO) ile fonksiyonelleştirilmiş SiO_2 nanoyapılarının epoksi nanokompozitlerdeki etkisini incelemiştir. GO yüzeyine modifiye edilmiş SiO_2 nanotaneçiklerinin bağlanmasıyla yeni bir strateji geliştirilmiştir. Yüzey modifikasyonu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile Si 2p bandının varlığı ve Raman spektroskopisi ile D bandı ile G bandı yoğunluk oran (ID/IG) oranının artışıyla doğrulanmıştır. Bu hibrit yapılar, epoksi matrisinde

%0.25, %0.5 ve %1 oranında takviye edici ajan olarak kullanılmış ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektron mikroskobu ve termo-mekanik analizler, ısı kararlılığının arttığını ve SiO₂ dağılımının genleşme modülü değerlerini yaklaşık %20, çekme gerilimini ise %40'tan fazla artırdığını göstermiştir [8].

Wang ve diğerleri, grafen oksit (GO), lizin ve GSiO₂ (silika nanotaneceklerinin 3-glycidoxypopyltrimethoxysilane adlı bir organosilan ile kimyasal olarak modifiye edilmiş hali) ile kimyasal olarak modifiye edilmesi yoluyla geliştirilmiş bir hibrit malzeme olan GLGO'nun su bazlı epoksi (WEP) kaplamalarda korozyon dayanımını artırıcı etkileri incelenmiştir. Bu modifikasyonlar, GO'nun matriste homojen dağılmasını sağlamış ve GO katmanları arasındaki mesafeyi artırarak malzemenin fiziksel bir bariyer etkisi göstermesini mümkün kılmıştır. GLGO'nun WEP kaplamalara yalnızca %0.1 oranında eklenmesi, ağırlıkça %3.5 sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde yapılan 40 günlük testlerde korozyon direncini önemli ölçüde artırmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon testlerine göre, GLGO katkılı kaplamaların empedans modülü, saf WEP kaplamalara kıyasla iki büyüklük mertebesi daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, GLGO'nun kaplamada bir “labirent etkisi” oluşturarak, suyun ve korozyon iyonlarının metal yüzeye ulaşmasını engellemesiyle açıklanmıştır. Ayrıca, GO'nun lizin ile fonksiyonelleştirilmesi sayesinde matriste daha iyi bir dispersiyon sağlanmış, nano silikanın katkısı ise kaplamanın termal kararlılığını artırmıştır [9].

Ramírez-Soria ve diğerleri, iki işlevsel gruba sahip indirgenmiş grafen oksit (BFRGO) bazlı süper antikorozyon malzemelerin tasarımını ve performansını incelemiştir. BFRGO, NH₂ ve NH₃⁺ grupları ile fonksiyonelleştirilmiş olup, bu gruplar epoksi reçine matrisine çapraz bağlayıcı ajanlar olarak entegre edilmiştir. NH₂ grupları, epoksi reçinenin uç gruplarıyla reaksiyona girerek BFRGO tabakaları ile polimer matrisi arasındaki boşluğu kapatırken, NH₃⁺ grupları negatif yüklü atom veya molekülleri (örneğin, Cl⁻) etkili bir şekilde tutarak koruyucu bir bariyer oluşturmuştur. A36 yumuşak çelik üzerine kaplanan bu nanokompozit kaplamalar, 1 M NaCl çözeltisinde korozyona karşı olağanüstü bir direnç göstererek, korozyon akım yoğunluğunu (I_{corr}) 6 mertebe azaltmıştır. Bu çalışma, NH₂ ve NH₃⁺ gruplarıyla bifonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit kullanarak malzeme tasarımı için yeni bir yol açmaktadır [10].

Carneiro ve diğeri, yüzey işlevselleştirilmiş silika nanotaneceklerini akrilik boya formülasyonuna dahil ederek nanokompozit kaplamaların kendi kendini temizleme özelliklerini araştırmıştır. SEM analizleri, bu silika taneciklerinin polimer matrisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Bu çalışma hibrit kaplamaların, geleneksel boyalara kıyasla organik ve inorganik biyokirilliklere karşı daha düşük kirlilik eğilimi sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, akan su ile yıkama işlemi, kir birikimini daha da azaltmakta ve bu temizleme performansı, çoklu kirlilik/yıkama döngüleri sonrasında bile değişmeden kalmaktadır [11].

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, GO-SiO₂ nanohibrit yapıların, denizcilik sektöründe hem biyokirillik önleyici hem de korozyon dayanımlı bir kaplama tasarımına yönelik çalışmaların sınırlı olduğu saptanmıştır. Bu sebeple bu tez çalışması kapsamında GO-SiO₂ nanohibrit yapısının biyokirillik önleme ve korozyon direnci potansiyeli birlikte ele alınarak incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Denizcilik sektöründeki biyokirilliklerin, yok edilmesi amacıyla biyosit içeren boyaların kullanılmasının deniz ekosistemine ciddi zararlar verdiği bilinmektedir. Ek olarak literatürde, GO-SiO₂ nanohibritlerinin hem biyokirillik önleyici hem de korozyon dayanımlı kaplamalarda kullanımına yönelik çalışmaların sınırlı olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu yüksek lisans tez çalışmasında, deniz ekosistemini korumak için GO-SiO₂ nanohibritlerle zenginleştirilmiş, biyosit içermeyen, biyokirillik salımlı, çevre dostu, su bazlı polimerik nanokompozit kaplamaların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada "Denizcilik uygulamaları için GO-SiO₂ nanohibrit katkılı, biyokirillik önleme ve korozyon dayanımlı, çevre dostu bir polimer nanokompozit kaplama nasıl geliştirilebilir?" sorusuna cevap aranmıştır. Bu soru, Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO) 2008 yılında organotin tributilin (TBT) içeren biyolojik biyokirillik önleyici kaplamalara yönelik yasağının ardından önem kazanmıştır. Literatür taramasına ve güncel araştırmalara dayanarak aşağıdaki hipotezler geliştirilmiştir:

- Su bazlı epoksi kullanılarak üretilen polimerik nanokompozit kaplamalar, film oluşumu sırasında zararlı uçucu organik kimyasallar yaymaz, bu da onları çevre dostu bir kaplama seçeneği haline getirebilir.
- Biyokirlilik salım özelliğinin etkili olabilmesi için yüzey ile biyokirlilik arasındaki bağı mekanik kuvvetlerle giderilebilecek kadar zayıf olması gerekmektedir. Nanohibrit katkı maddeleri, yüzeyde bir mikro pürüzlülük sağlayarak polimerik nanokompozit kaplamaların biyokirlilik giderme kapasitesini arttırabilir.
- Epoksi matrisine, takviye olarak nano silika eklenmesi biyokirlilik salım özelliğini iyileştirmektedir. Grafen oksit takviyesi ise düşük iyon geçirme özelliğinden kaynaklı deniz ortamında korozyon dayanımını artırmaktadır. Nanohibrit ile takviyelendirilmiş kaplama denizcilik endüstrisinde kullanılabilecek çevre dostu bir kaplama tercihi olabilir.

2 POLİMERİK KAPLAMALAR

2.1 Polimerik Kaplamaların Özellikleri

Kaplama, bir yüzeyin özelliklerini iyileştirmek veya korumak amacıyla üzerine uygulanan ince bir katmandır. Kaplamalar, nesnelerin yüzeylerine uygulanır ve bu nesneler alt tabaka (substrate) olarak adlandırılır. Alt tabakalar, metaller, seramikler ve çeşitli sentetik malzemeler gibi farklı türde malzemelerden oluşabilmektedir [12]. Kaplamalar pürüzsüz ya da pürüzlü yüzeylere uygulanabilir ve bir veya birden fazla ihtiyacı aynı anda karşılayabilir. Bu işlevler genel olarak dekoratif ve koruyuculuk olmak üzere iki ana başlık altında incelenmektedir. Ancak, gelişen teknolojilere uyum sağlamak amacıyla bu işlevlerin kapsamı oldukça genişlemektedir. Bu kapsamı karşılamak için, organik veya inorganik malzemeler yüzeylere çeşitli kompozisyonda ve yöntemlerde uygulanmaktadır. Kolay uygulanabilme ve film oluşturabilme kabiliyetleri ile polimerik kaplamalar diğer kaplamalar arasında öne çıkmaktadır.

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin polimerizasyon tepkimeleri sonucunda kimyasal bağlarla zincir oluşturarak meydana getirdikleri makromoleküllerdir. Kaplama malzemesi olarak polimer kullanıldığında, oluşturulan film polimerik kaplama olarak adlandırılmaktadır. Polimerik kaplamalar, organik maddelerden oluşmakla birlikte, inorganik katkıları da içerebilmektedir. Bu katkı maddelerinin amacı malzemeye yeni özellikler kazandırmak, mevcut özelliklerini geliştirmek ve estetik bir görünüm sağlamaktır. Bu bağlamda, katkıları hem dekoratif hem de koruyucu ihtiyaçlara hizmet etmektedir [13].

Polimerler zincir yapılarına göre elastomerler, termoplastikler veya termosetler olarak sınıflandırılmaktadır. Polimer kaplamalar bağlamında termosetler en sık

kullanılan türdür. Bu kaplamalar tipik olarak sıvı formda uygulanır ve kürlendikten sonra katı forma geçmektedir [12].

Polimerik kaplamaların uygulanması tipik olarak bir katmanın diğerinin üzerine katmanlanmasını (levelling) içerir. Bu katmanlar kullanım amaçlarına göre üç ana arayüze ayrılmıştır. Astar olarak bilinen ilk arayüz, izolasyona ve alt tabakaya yapışmaya hizmet etmektedir. İkinci arayüzün rolüne bağlı olarak belirli işlevleri vardır ve yüzeyi son katman için hazırlamaktadır. Üçüncü ve son arayüz çeşitli işlevleri yerine getirip dekoratif bir görünüm sunabilmektedir. Bu üç arayüzey sayesinde polimerik kaplama teknolojisi etkili bir şekilde uygulanabilmektedir [14].

Kaplama teknolojileri, çeşitli teknolojilerdeki ilerlemeler ve dünya çapında daha gelişmiş ürünlere olan talebin artması nedeniyle önemli bir büyümeye tanıklık etmektedir. 2020 ile 2027 yılları arasında küresel boya ve kaplama sektörünün %4,3'lük bileşik yıllık büyüme oranında (CAGR) büyümesi beklentisi bulunmaktadır. İmalat, otomotiv ve genel sanayi sektörlerinin bu artan talebe yön vermesi beklenmektedir. Kaplama teknolojisi sektöründe artan talep, araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) faaliyetlerine olan ilgiyi de artırmaktadır. Ar-Ge çalışmalarındaki bu artışın iki temel nedeni vardır: birincisi, uygun maliyetli ve yüksek performanslı kaplamalara yönelik artan pazar talebi; ikincisi, uluslararası kuruluşların şirketler üzerinde, hava ve su kirliliğini arttıran bulunan uçucu organik bileşikler (VOC'ler) gibi zararlı atıkları ortadan kaldıran kaplamalar kullanmaları yönünde artan baskıdır [15].

Malzeme seçimi yalnızca polimerlerin hacim özelliklerine dayanıyorsa, mükemmel hacimsel özelliklere sahip malzemeler zayıf yüzey özellikleri sergileyebilir. Bu, polimerik kaplamaların genel etkinliğini kısıtlamaktadır [12], [16]. Bu nedenle polimerik kaplamaların değerlendirilmesinde alternatif bir yaklaşım gereklidir. Kaplamaların yüzeye iyi yapışmasının yanı sıra neme, tuza, ateşe ve kimyasallara karşı da dayanıklı olması gerekmektedir. Bu özellikler polimerik kaplamaların çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasına olanak tanımaktadır [17].

Polimerik kaplamalar çok yönlüdür ve çok sayıda endüstriyel uygulama için uygundur. Heykelerde, koruyucu yüzeylerde, ambalajlama ve üretim bileşenlerinde, yarı iletkenlerde, mikroakışkan yapılarda, optik cihazlarda, floresan

sensörlerde, ilaç dağıtımında ve kapsüllemelerde, akustik cihazlarda ve çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [18].

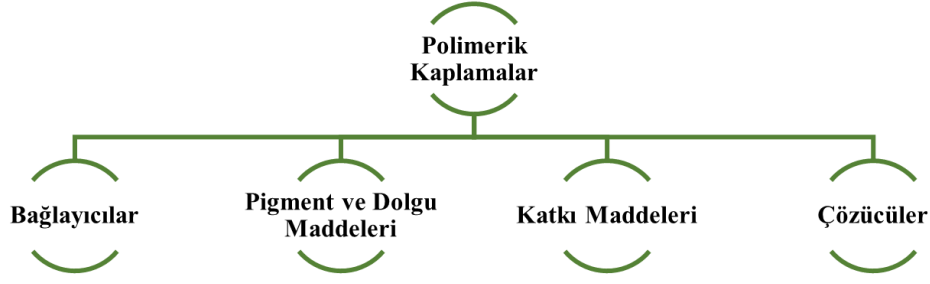
Polimerik kaplamaların sağladığı özellikler hem işlevsel hem de dekoratif uygulamalardaki gereksinimleri karşılamaktadır. Dekoratif ihtiyaçlar için polimerik kaplamalar; renk, parlaklık ve yansıma gibi görselliğe hitap eden özellikler sunmaktadır. Koruyucu ihtiyaçlar ise alt tabakanın mekanik, kimyasal ve biyolojik dış etkenlerden korunmasıyla ilgilidir. Bu faktörler mantar, bakteri, ışık, nem, kir ve mekanik aşınma gibi bir dizi parametreyi kapsamaktadır [13].

Polimerik kaplamaların performansını, kalitesini, maliyetini ve ömrünü etkileyen çok sayıda faktör vardır. Bu faktörler arasında film oluşturma özellikleri, akış özellikleri (viskozite ve reoloji), mekanik özellikler (esneklik ve aşınma direnci), termal özellikler (cam geçiş sıcaklığı), yapışma, kimyasal özelliklerin yanı sıra optik özellikleri (renk ve parlaklık) yer alır [19].

Polimerik kaplamaların tipik olarak düşük veya uçucu olmayan kimyasal bileşiklere sahip olması, uygulanmasının kolay olması, uygun maliyetli olması ve yüzeylere güçlü yapışma sağlaması gibi belirli ek özellikler sergilemesi beklenmektedir [17].

2.2 Polimerik Kaplamaların Genel Yapısı

Polimerik kaplamaların yapısında kullanılan bileşenler, kullanım alanı, kullanım süresi, istenen özellikler, alt tabaka ve çevresel ile ekonomik kısıtlamalar gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu bileşenler tipik olarak bağlayıcıları (reçineleri), pigmentleri veya dolgu maddelerini, katkı maddelerini ve çözücülerini içerir. Ancak kaplama formülasyonunda pigmentlere her zaman ihtiyaç duyulmaz. Örneğin pigment içermeyen vernikler bu elementlere ihtiyaç duymamaktadır [20]. Polimerik kaplamaların bileşenleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Polimerik kaplamaların bileşenleri

2.2.1 Bağlayıcılar

Bağlayıcılar polimerik kaplamaların temel bileşenleridir. Yapısal bütünlüğü koruyan, genellikle katı ve yapışkan olan maddelerdir [21]. Bu maddeler, molekül ağırlıkları (M_w) 500 ila 30.000 arasında değişen makromoleküler ürünlerdir. Bağlayıcılar hem polimerleri hem de reçineleri kapsamaktadır. Film oluşumunu, mekanik özellikleri ve alt katmana yapışmayı sağlamaktadır. Ayrıca, kaplamanın uygulanma yöntemini belirlemede de etkilidir [12], [20].

Bağlayıcılar, kullanım alanı, katman tipi, yapışma özellikleri, hedef özellik koşulları, uygulama süreci, çevresel etkileri ve maliyet hususları gibi faktörlere göre seçilmektedir [12].

Polimerik kaplamadaki bağlayıcının molekül ağırlığı arttığında sertlik ve darbe direnci gibi özellikler de artar. Ancak bu aynı zamanda bağlayıcının çözelti viskozitesinde de bir artışa yol açar. Eko-tasarım açısından bakıldığında bu ideal değildir çünkü yüksek katı madde içeriğine sahip düşük emisyonlu boyalar ve solvent içermeyen boyalar üretmek için düşük viskozite gereklidir. Bu nedenle malzemenin istenen özellikleri arasında bir denge ve optimizasyon esastır. Bu nedenle moleküler ağırlık çok önemli bir faktördür. Bağlayıcılar; düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı olmak üzere iki sınıfta ele alınabilir [22].

2.2.2 Pigment ve Dolgu Maddeleri

Pigmentler, boya içinde dağılmış ince öğütülmüş katılardır. Bu kuru bileşenler, renk, dayanıklılık ve kamuflaj sağlamak için alt tabakaya uygulanmaktadır. Pigmentlerin etkinliği, renk yoğunluğu, tanecik boyutu, pigment dağılımı ve renk pigmentlerinin seçimi gibi faktörlerle belirlenmektedir. Kullanım amaçlarına bağlı olarak pigmentler, birincil pigmentler ve dolgu maddeleri olmak üzere çeşitli

gruplara ayrılmaktadır. Birincil pigmentler estetik amaçlı kullanılırken, dolgu maddeleri maliyetleri azaltmak için kullanılmaktadır [21], [23].

Boyalardaki pigmentler, renk, opaklık, parlaklık, metalik görünüm ve derinlik gibi özellikler sağlamaktadır. Pigmentler ayrıca inorganik ve organik olarak ikiye ayrılmaktadır.

2.2.2.1 İnorganik Pigmentler

İnorganik pigmentler, metal oksit veya sentetik kimyasallardan elde edilen, yansıyan veya iletilen ışığın rengini seçici dalga boyu Emilimi yoluyla değiştiren malzemelerdir. Bu pigmentler boya içerisinde bulunan solventlere maruz kaldığında şişmedikleri için zamanla boyanın viskozitesini arttırmazlar. Ayrıca inorganik pigmentler, inorganik solventlerle kullanıldığında tutuculuk özelliği göstererek boyanın akmasını engeller ve renk kalıcılığının korunmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca termal stabiliteleri ve ısı dirençleri yüksektir. İnorganik pigmentler bu özellikleri ile dış cephe boyası üretiminde avantajlı olmaktadır [24].

İnorganik pigmentler renklendirici veya dolgu maddesi olarak işlev görebilmektedir. Renk pigmentleri genellikle karbon siyahı, kompleks metal oksitler ve metalik pullar gibi maddeleri içermektedir. Beyaz rengin elde edildiği pigment örnekleri titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve çinko sülfür (ZnS) olabilmektedir. Dolgu pigmentleri sülfatlar, karbonatlar veya silika gibi malzemelerden yapılmaktadır [12].

2.2.2.2 Organik Pigmentler

Organik pigmentler, karbon temelli yapıya sahip olup doğal kaynaklardan veya sentetik yollarla elde edilebilen renklendirici maddelerdir. Bu pigmentler, özellikle sanat, tekstil, kozmetik ve plastik sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle inorganik pigmentlere göre daha parlak ve canlı renkler sağlayabilmektedirler. Bu da onları sanatsal ve endüstriyel uygulamalarda popüler kılmaktadır [25].

Bu pigmentlerin doğal formu, bitkilerden, böceklerden ve bazı deniz canlılarından elde edilebilmektedir. Örneğin, karmin kırmızısı böceklerden üretilirken; klorofil, bitkilerden yeşil pigment olarak elde edilir. Doğal kaynaklı organik pigmentler genellikle çevre dostu olarak kabul edilirken, üretim süreçlerinde düşük maliyet ve

yüksek renk performansı için sentetik organik pigmentler de geniş bir kullanım alanı bulmuştur [26].

Organik pigmentler, yapısal özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Bunlar arasında azo pigmentleri, ftalosiyaninler ve kinakridonlar en yaygın olanlarıdır. Azo pigmentleri, kırmızı, sarı ve turuncu tonlarını içerir ve sentetik organik pigmentlerin en büyük grubu olarak bilinir. Bu pigmentler, azo ($-N=N-$) bağlarını içeren kimyasal yapılarından kaynaklanan stabil renk özellikleri ile dikkat çekmektedir. Ftalosiyaninler, özellikle mavi ve yeşil renklerde kullanılır ve bakır bazlı yapıları sayesinde yüksek termal ve kimyasal dayanıklılık sergilemektedir. Kinakridon pigmentleri ise genellikle mor, kırmızı ve pembe tonlarında görülür ve özellikle yüksek ışık dayanımıyla bilinmektedir [27].

Bu sınıflandırma, organik pigmentlerin renk çeşitliliği ve performansı açısından geniş bir yelpazeye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, organik pigmentler çevresel sürdürülebilirlik açısından da önemli bir rol oynamaktadır çünkü çevreye daha az zararlı çözücüler ve kimyasallar içerebilen üretim süreçleri ile üretilmeleri mümkündür [26].

2.2.3 Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri, boyalara veya kaplamalara işlevsel özellikleri iyileştirmek amacıyla eklenen yardımcı bileşenlerdir. Bu maddeler, kaplamalara eklenirken genellikle bir özelliği iyileştirme veya belirli bir sorunu çözme amacı taşımaktadır. Çözeltideki katkı maddelerinin küçük miktarları bile önemli etkiler yaratabilmektedir. Bununla birlikte, bir formülasyonda iyi sonuç veren bir katkı maddesi, başka bir formülasyonda istenmeyen etkilere neden olabilmektedir [20].

Katkı maddeleri geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Bu maddeler, köpük önleyici maddeler, matlaştırıcı maddeler, koyulaştırıcı maddeler, korozyon önleyiciler, yüzey aktif maddeler, biyositler, ıslatma ajanları ve çökeltme önleyici maddeleri kapsamaktadır [12], [20].

2.2.4 Çözücüler

Çözücü, çözünen maddelerle etkileşime girerek katı, sıvı veya gaz formundaki maddeleri çözebilen ve bir çözelti oluşturan sıvı ya da gazdır. Tipik olarak oda sıcaklığında sıvıdırlar ve belirli bir süre boyunca kaplamaların içerisinde

kalabilmektedirler. Çoğu polimer bazlı kaplama sıvı formda uygulandığından bu kaplamalarda çözücüler çok önemlidir. Çözücüler, kaplamanın işlenebilirliğini, film oluşumunu ve görünüm özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca boya bileşenleri arasındaki uyumsuzlukları gidermek, pigment ıslanmasını ve dağılımını iyileştirmek ve kaplamanın saklama stabilitesini kontrol etmek gibi işlevleri bulunmaktadır [22].

Çözücüler, solvent ve su bazlı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Solvent bazlı çözücüler, buharlaştıklarında uçucu organik bileşikler (VOC) yaymakta, bu da atmosferde potansiyel tehlikeler yaratmakta ve ağır bir koku üretmektedir. Su bazlı çözücüler ise çevre açısından daha güvenlidir, ancak bağlayıcı sistemlerinin maliyeti yüksektir [12], [20].

2.3 Polimerik Kaplamaların Sınıflandırılması

Polimerik kaplamalar, altlık malzemenin işlevsel performansının artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır [28]. Polimer matrisli çok fazlı kompozit malzemeler, temel malzemeye üstün fiziksel ve kimyasal özellikler katmaktadır [29]. Polimerik kaplamaların uygulanması yarı iletken cihazlar, denizcilik ve otomotiv endüstrileri dahil olmak üzere çeşitli alanları kapsamaktadır. Kompozit malzeme ve kaplama teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte bu uygulamalar daha da yaygınlaşmıştır [28]. Kompozit malzeme ve kaplama teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte bu uygulamalar daha da yaygınlaşmıştır [30].

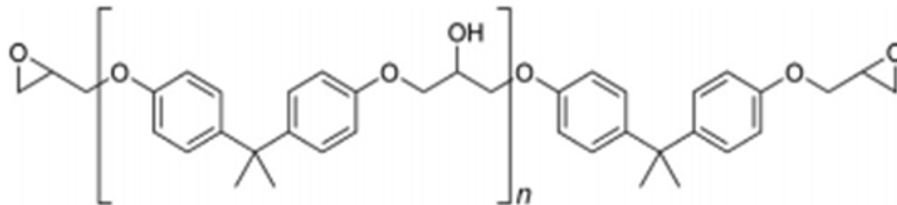
2.3.1 Matrisine Göre Polimerik Kaplamalar

Tipik olarak petrokimyasal kaynaklardan türetilen polimer matrisli kompozit malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kompozitler matrislerine göre termoset, termoplastik ve elastomer matris kompozitleri olarak kategorize edilmektedir [31].

2.3.1.1 Termoset Esaslı Polimerik Kaplamalar

Termoset polimerler (reçineler), sıvı bir çözeltiden başlayarak ısı işlem sonrasında geri döndürülemez bir şekilde katı bir faza dönüşmeleriyle karakterize edilen bir polimer sınıfıdır [32]. Termoset polimerler, gelişmiş mekanik mukavemet, mükemmel kimyasal direnç, dikkate değer boyutsal kararlılık ve hava koşullarına dayanıklılık gibi üstün özellikler sunmaktadır. Takviyeler, termoset polimerin

- **Epoksi Reçineler**
Epoksi, en yaygın olarak bilinen termoset reçinelerden biridir ve geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Epoksi reçineler, kullanım alanı ve amacına göre çeşitli formülasyonlarla hazırlanabilen birçok türe sahiptir. Termoset matrisli polimerler tipik olarak düşük viskoziteli ve düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden oluşmaktadır. Epoksi reçinelerin ana bileşenleri bisfenol A ve epiklorohidridir. Bisfenol A'nın tek başına doğrudan bir işlevi yoktur ancak epoksi reçinelerin oluşumunda çok önemli bir rol oynamaktadır. Epoksi reçinelerde, epoksit grupları polimer zincirinin uçlarında bulunmaktadır ve bu grupların "n" sayısındaki tekrarı, polimerin moleküler ağırlığını artırmaktadır [35]. Epoksi önpolimer kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.

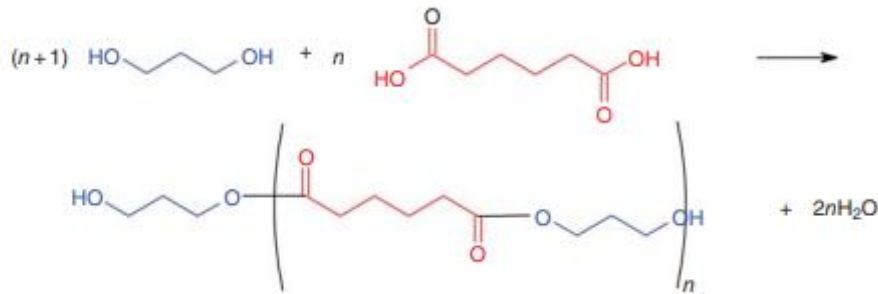


Farklı bağlayıcılar, sertleştiriciler ve işleme koşulları dahil olmak üzere epoksilerin parametrelerini ayarlayarak bir dizi özellik elde edilebilmektedir. Bu parametrelerde yapılan değişiklikler, tokluk, kimyasal direnç, mekanik özellikler, güçlü yapışma, nem ve ısı direnci ve elektrik direncinin geliştirilmesine olanak tanımaktadır [36]. Epoksi reçine, yapıştırıcılar, kaplamalar, kompozit malzemeler ve inşaat gibi çeşitli endüstrilerde geniş uygulama alanı nedeniyle en yaygın polimer matrislerinden biridir [37]. Epoksi kaplama, iyi yapışma, iyi asit/alkali ve solvent direnci, yüksek mekanik özellikleri ve çapraz bağlama yoğunluğu nedeniyle metal korumalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [38]. Epoksi

kaplamalar bir elektrolite maruz kalan metalik alt tabakanın korozyonunu azaltmaktadır. Zararlı türlerin girişini kontrol etmek için fiziksel bariyer tabakası görevi görürler [39]. Bununla birlikte epoksi kaplamalar, çatlakların başlamasına ve yayılmasına karşı zayıf direnç göstermektedirler. Bu tür işlemler kaplamada lokal kusurlar oluşturmaktadır. Dolayısıyla görünümlerini ve mekanik mukavemetlerini bozulmaktadır. Bu lokal kusurlar metalik alt tabakaya su, oksijen ve agresif türlerin girişini hızlandıran yollar olarak işlev görebilmekte ve bunun sonucunda lokalize korozyon meydana gelebilmektedir [40]. Bu kaplamaların sağladığı korozyon direncini iyileştirmenin bir yöntemi, bariyer özelliği sağlayan nanotaneceklerin eklenmesidir. Nanometre ölçeğinde inorganik dolgu parçacıkları, epoksi reçine matrisi içinde dağıtılarak bir epoksi nanokompoziti oluşturulabilmektedir. Nanotaneceklerin epoksi reçinelere dahil edilmesi, kaplamaların bütünlüğünü ve dayanıklılığını artırmak için çözümler sunmaktadır çünkü kaplamalarda dağıtılan ince parçacıklar boşlukları doldurabilmektedir [41]. Nanotanecekler ayrıca kürlenme sırasında epoksi parçalanmasını önleyebilmekte ve daha homojen bir kaplama elde edilebilmektedir. Nanotaneceklerin epoksi reçinesinin kürlenmesi sırasında oluşan lokal büzülmeden kaynaklanan küçük delik kusurlarını doldurma eğilimindedir ve daha fazla molekülü birbirine bağlayan bir köprü görevi görmektedir. Bu, toplam serbest hacmin azalmasına ve çapraz bağlama yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır [42].

- **Doymamış Polyesterler**

Doymamış polyesterler, poliollerin ve poliasitlerin polikondenzasyonu yoluyla sentezlenmekte ve işlem sırasında su açığa çıkmaktadır. Doymamış polyesterlerin kimyasal yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Doymamış polyesterlerin kimyasal yapısı

Polyesterler, kimyasal yapılarının gereği olarak çeşitli bileşimlere ve moleküler ağırlıklara izin verirler. Korozyon direnci yüksek olan polyesterler, hızlı çapraz bağ oluşturma özellikleri ile dikkat çekmektedir. Kimyasal olarak çok çeşitli bileşimlere izin vermeleri, geniş bir kullanım alanına sahip olmaları, kolay üretilebilmeleri ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. Bununla birlikte, polyesterlerin dezavantajları arasında düşük mekanik özellikler ve ısı dayanımı, kısa malzeme ömrü ve %10'a kadar çekme sonucu oluşan kayıplar bulunmaktadır [43]. 1930 yılından beri doymamış polyester reçineleri, önemli bir termoset sistemi olarak geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu reçineler, çeşitli dolgu maddeleri ve takviyeler ile birleştirilir ve serbest radikal başlatıcılar kullanılarak kürlenmektedir. Diasitler, dioller, çapraz bağlayıcı maddeler, başlatıcılar ve diğer katkı maddelerinin seçimine bağlı olarak geniş bir kimyasal ve mekanik özellik yelpazesine sahip termoset ürünler elde edilmektedir. Nispeten düşük maliyetle ilişkili olan termoset ürünün özelliklerindeki bu çok yönlülükleri sebebiyle önemli bir matris malzemesi olarak kullanılmaktadır [44]. Doymamış polyester, yüksek parlaklık, sertlik, darbe direnci ve hızlı kürlenme özellikleri nedeniyle kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [45].

- **Fenolik Reçineler**

Fenolik reçineler endüstride kullanılan ilk termoset malzemelerden biridir. Tipik olarak, yan ürün olarak su açığa çıkaran fenol ve formaldehitin kondenzasyon polimerizasyonu yoluyla oluşturulmaktadır. Bu reçineler düşük toksisiteleriyle bilinmektedir. Aromatik yapıları çapraz bağlayarak oluşan fenolik reçineler, epoksilere benzer şekilde mükemmel ısı yalıtımı, nem direnci ve kimyasal direnç sunmaktadır. Ayrıca çapraz bağlama işlemi malzemeye yüksek sertlik ve mekanik mukavemet kazandırmaktadır [46]. Farklı amino fenollerden türetilen amino fenolik reçineler, korozyon önleme maddeleri olarak muazzam bir alternatiftir [47]. Modifiye fenolik reçineler üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikleri nedeniyle endüstriyel düzeyde metallerin ve seramiklerin yerini almak üzere

sentetik/doğal elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [48].

2.3.1.2 Termoplastik Esaslı Polimerik Kaplamalar

Termoplastikler, çeşitliliklerine rağmen matris olarak nadiren kullanılır ve polimer matris kompozit endüstrisinde en az tercih edilen matris türlerinden biridir. Bu malzemeler ısıtıldığında kalıplanabilmekte ve soğuduğunda şeklini koruyabilmektedir. Bu işlem birçok kez tekrarlanarak termoplastiklerin gerektiği gibi yeniden şekillendirilebilmesi sağlanmaktadır. Termoplastiklerde polimer zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmamaktadır. Bu da onların eriyebilir olmasını sağlamaktadır. Isı ve basınç altında yumuşayan termoplastikler, soğutulduklarında sertleşmekte, uygun çözücülerle çözünebilmekte ve kalıplanabilmektedir. Termoplastik matris malzemelerde, termosetlerin aksine çapraz bağlanmaya gerek yoktur. Bu, üretim sürelerinin kısılmasına ve sürecin daha kolay otomasyonuna yol açarak seri üretimde maliyetleri azaltmaktadır. Termoplastikler amorf veya yarı kristal yapı sergileyebilmektedir. Amorf bölgelerin ve alternatif kristal bölgelerin varlığı, polimer zincirlerinin rastgele sarılmasıyla sonuçlanmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki termoplastikler, termosetlere kıyasla daha yüksek süneklik sergilemektedir. T_g değerinin üzerinde süneklik hızla artarken mukavemet azalmakta ve malzemenin kauçuksu bir faza girmesine neden olmaktadır. Avantajlı özelliklerine rağmen termoplastik matrisler yüksek erime viskozitesine sahiptirler ve yüksek sıcaklıklarda aşırı sünme gösterirler. Isıl dayanıklılıkları ve basınç dayanımları düşüktür ve yapıları gereği nem emmeye eğilimlidirler. En yaygın termoplastik matrisler arasında poliolefinik (polietilen ve polipropilen gibi) ve vinilik polimerler bulunur [43].

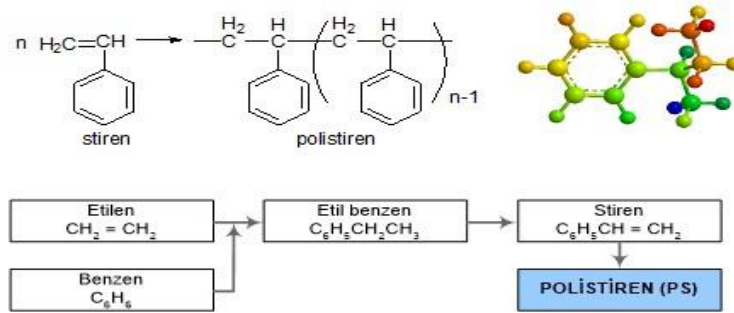
- **Polietilen (PE)**

Poliolefinlerin ana grubuna ait olan polietilenler, dünya çapında en yaygın kullanılan plastikler arasındadır. Popülerlikleri, diğer ticari plastiklerle karşılaştırıldığında çok yönlülüklerinden ve basit yapılarından kaynaklanmaktadır. Polietilenler hafiftir, esnektir, birçok solvente karşı dayanıklıdır ve düşük sıcaklıklarda iyi tokluğu korumaktadır. Çeşitli katkı maddeleri ile işleme sıcaklıkları 200°C ile sınırlıdır. Diğer termoplastiklerden daha düşük erime sıcaklığına sahip olan polietilen,

kalıplamada, borularda ve kablolarda yaygın olarak kullanılır. HDPE (yüksek yoğunluklu PE), UHMWPE (ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE) ve LDPE (düşük yoğunluklu PE) gibi yoğunluk ve dallanmaya göre kategorize edilir [46]. Wang ve diğerlerinin yaptığı bir çalışma, yüksek yoğunluklu alüminyum-polietilen kompozit kaplamaların denizde kendiliğinden sızdırmazlık sağlayan korozyon önleyici kaplamalar geliştirmek için yeni bir yol hakkında parlak bir fikir vermektedir [49].

- **Polistiren (PS)**

Aromatik polimer polistiren, stiren monomerlerinin polimerizasyonu yoluyla, tipik olarak bir serbest radikal polimerizasyon mekanizması yoluyla üretilir. Polistirenin üretim aşamaları Şekil 2.4'te verilmiştir. Stiren, benzen ve etilen gibi petrokimyasal ürünlerden elde edilir. Sonuç olarak polistiren, doğada ayrışma süresinin uzun olması ve sürdürülebilirliğe olumsuz etkisi nedeniyle çevre dostu bir malzeme olarak görülmemektedir [50], [51].



Şekil 2.4 Polistiren üretim aşamaları

Polistirenin özellikleri incelendiğinde ultraviyole (UV) ışınları ile uzun süre etkileşimde yapısının bozulduğu belirtilmektedir. Ayrıca polistiren şeffaf ve parlaktır ancak UV ışığına veya nemli ortamlara maruz kaldığında zamanla parlaklığını kaybetmektedir. Bu nedenle uzun süreli dış mekân uygulamaları için uygun değildir. Ayrıca, polistiren mekanik olarak sert ve kırılğan olduğundan darbe direnci düşüktür. Darbe dayanımını artırmak için üretim sırasında polimerizasyon sürecine polibütadien gibi elastomerik malzemeler eklenebilmektedir [13].

Polistiren, enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi teknikler kullanılarak şekillendirilmektedir. Sıvı haldeki düşük viskozitesi nedeniyle enjeksiyonlu kalıplama sırasında yalnızca düşük basınca ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak işleme sırasında yüksek sıcaklıklara (200 °C'nin üzerinde) maruz kaldığında yapısı ısıya bağlı bozulmaya uğrayabilmektedir. Polistiren, işlenmesi kolay ve uygun maliyetli olduğundan endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kaplama endüstrisinde, 150°'den fazla yüksek su temas açıları ve 10°'den düşük temas açısı histerezisi değerleri gösteren süperhidrofobik yüzeyler, anti fouling, yağ-su ayırma, anti bakteriyel, buzlanmayı önleme, kendi kendini temizleme veya akış iyileştirme gibi son derece istenen avantajları nedeniyle hem akademik hem de endüstri tarafından büyük ilgi görmektedir. Baba ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, polistiren-silika kompozit filmlerin ortalama geçirgenlik değerleri görünür aralıkta yaklaşık %40 ile yaklaşık %90 arasında değişmiştir. SiO₂ konsantrasyonundaki artışın kaplamaların geçirgenlik değerlerini düşürdüğü sonucuna varılabilir. Polistiren-silika kompozit filmler, özellikle görünür aralıkta, SiO₂ konsantrasyonunu değiştirerek opak ile şeffaf durumlar arasında geçiş yapabilir çünkü filmlerin emilim kenarları SiO₂ konsantrasyonundaki azalmayla daha düşük dalga boyuna kaymaktadır. Yüzeyler yüksek şeffaflık göstermiştir ancak beklendiği gibi yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla süperhidrofobik yüzeylerin şeffaflığı azalmıştır [52].

- **Polimetil metakrilat (PMMA)**

Metil akrilatın polimerizasyonu sonucu üretilmektedir. Şekil 2.5'te poli (metil metakrilat) polimerizasyonu verilmiştir. Bu polimer neredeyse cam kadar şeffaftır, mükemmel optik özelliklere sahiptir ve ışığın %92'sini iletir. Ek olarak PMMA'nın düşük su emmesi, yüksek boyutsal kararlılığı ve mekanik dayanım özelliği bulunmaktadır. Bu da onu sert bir malzeme haline getirmektedir. Bu özellikler onu uçak pencereleri, otomobiller ve mercek imalatında kullanıma uygun hale getirmektedir.

Poli (metil metakrilat) saf haliyle 65°C'ye kadar görece düşük sıcaklıklara dayanabilmektedir. Bu polimer, sıcaklık dalgalanmalarına karşı minimum hassasiyet göstermektedir. Erimiş haldeki yüksek viskozitesi nedeniyle enjeksiyon kalıplama sırasında enjeksiyon hızı düşük bir seviyede

yaklaşık $67.8 \pm 1.4^\circ$ temas açısına (CA) değerine sahip, özünde hidrofil bir polimerdir. Süperhidrofobik özelliğe sahip işlevsel PMMA kaplamaları elde etmek için dolgu maddesinin PMMA matrisine doğrudan eklenmesi, süperhidrofobisiteye sahip fonksiyonel malzeme elde etmek için potansiyel bir yöntem olarak kabul edilmektedir [54].

metakrilat
poli(metil metakrilat)

2.3.1.3 Elastomer Esaslı Polimerik Kaplamalar

19

Poliüretan elastomer kaplamalar, aşınmaya ve darbelere karşı mükemmel bir direnç gösterirken, silikon elastomer kaplamalar ise yüksek sıcaklıklara dayanma yeteneği ve mükemmel UV direnci ile öne çıkmaktadır. EPDM bazlı kaplamalar ise genellikle dış cephe uygulamaları, su yalıtımı ve hava koşullarına karşı koruma sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [55], [56].

2.3.2 İşlevselliğine Göre Polimerik Kaplamalar

İşlevsel polimer esaslı kaplamalar, malzeme yüzeylerine belirli özellikler kazandırmak üzere tasarlanmıştır ve uygulamalarına bağlı olarak çeşitli özellikler sergileyebilmektedir. Bu kaplamalar, korozyon önleyici kaplamalar gibi kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmaktadır. Tek bir kaplama birden fazla işlevselliğe sahip olabilmektedir. Örneğin, bir kaplama hem korozyon direnci hem de biyokirillik önleyici özellikler sağlayabilmektedir. Kaplamaların birden fazla özellik sergilemesi çoğu zaman avantajlıdır [57].

Bu işlevselliklerden bazıları ise Şekil 2.6’da verilmiştir [58], [59];

İşlevselliğine Göre Polimerik Kaplamalar



Şekil 2.6 İşlevselliğine göre polimerik kaplamalar

İşlevsel polimerik kaplamalar birden fazla özelliğe sahip olabilir veya tek bir amaca hizmet edebilmektedir. Bu işlevsel özellikler, içerisine katkılanırılan takviye malzemeleri ile sağlanmaktadır. Son dönemlerde bu katkı malzemeleri nano

boyuttaki malzemelerden tercih edilmesi malzemelerin, yüksek yüzey alanlarından kaynaklıdır. Bu durum ise çeşitli uygulamalarda bir çok avantaj sağlar.

2.3.2.1 Nanokompozit Polimerik Kaplamaların İşlevselliği

Polimer nanokompozitler son zamanlarda kaplamalarda öne çıkmaktadır. Bu malzemeler nanometre boyutunda katkıları içerir ve genellikle iki fazdan oluşmaktadır; bir matris ve takviye maddeleri. Polimerik nanokompozit kaplamalar, nano katkı maddelerinin bir polimer matris içerisinde dağıtılmasıyla oluşturulmaktadır. Bu kaplamalar, minimum miktarda nano katkı maddesiyle elde edilen yüksek sertlik ve dayanıklılık gibi olağanüstü mekanik özelliklerinden dolayı hem akademide hem de endüstride büyük ilgi görmüştür. Ayrıca biyokirillik önleme, alev geciktirici, korozyon direnci, manyetik, elektriksel ve optik özellikler dahil olmak üzere çeşitli avantajlı özellikler sunmaktadır.

3

KOROZYON ÖNLEYİCİ KAPLAMALAR

3.1 Korozyon ve Mekanizmaları

Korozyon, metalik malzemelerin çevreleriyle girdiği kimyasal reaksiyonlar sonucunda bozulmasına neden olan karmaşık bir elektrokimyasal süreçtir. Endüstriyel uygulamalarda, korozyon genellikle büyük bir sorun teşkil eder çünkü metalik yapıların mekanik dayanıklılığını zayıflatarak maliyetli arızalara ve güvenlik sorunlarına yol açar. Özellikle endüstriyel tesisler, enerji nakil hatları, gemi ve uçak yapıları, boru hatları gibi kritik altyapılarda korozyonun kontrol edilmesi hayati bir öneme sahiptir. Dünya genelinde korozyon kaynaklı ekonomik kayıpların çok büyük miktarlara ulaştığı bilinmektedir.

Korozyon, doğası gereği çevre koşullarına, kullanılan metal veya alaşımın türüne ve metalin maruz kaldığı fiziksel ve kimyasal koşullara bağlı olarak farklı şekillerde meydana gelebilir. Korozyon süreci, metalin yüzeyinde başlayan reaksiyonlarla başlar ve bu reaksiyonlar zamanla metalin derinliklerine kadar nüfuz edebilir. Bu süreçte metaller, çevredeki oksijen, su, asitler veya bazlar gibi reaktif bileşenlerle birleşerek, metal oksitleri, hidroksitleri veya diğer bileşikler oluştururlar. Korozyon, özellikle hava, deniz suyu, asidik çözeltiler gibi agresif çevresel faktörlere maruz kalındığında hızlanır [60].

3.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması

Korozyon, elektrokimyasal bir hücre içinde gerçekleşen bir dizi reaksiyonla tetiklenir. Bu hücrede iki temel bölge bulunur: anodik bölge ve katodik bölge. Anodik bölgede metalin oksidasyonu gerçekleşir; metal atomları elektronlarını kaybederek çözünür iyonlara dönüşür. Bu süreç, metalin aşındığı yerlerde başlar. Örneğin, demirin korozyona uğradığı durumlarda, demir (Fe) atomları anotta elektron kaybederek demir iyonlarına (Fe^{2+}) dönüşür:



Bu elektronlar katodik bölgeye hareket eder ve burada çevresel bir ajan (genellikle oksijen) indirgenir. Katodik reaksiyon genellikle oksijen indirgenmesi ile devam eder:



Anod ve katod bölgeleri arasındaki bu elektron akışı, metalin yüzeyinde korozyon hücreleri oluşturarak malzemenin yavaş yavaş bozulmasına yol açar. Sonuç olarak, metal oksit veya hidroksit gibi korozyon ürünleri oluşur. Örneğin, demir korozyonunda oluşan pas, demir hidroksittir ($Fe(OH)_3$), bu bileşik zamanla demir okside (Fe_2O_3) dönüşür [61].

3.2 Korozyonu Etkileyen Faktörler

Korozyonun gerçekleşmesi ve hızı, bir dizi çevresel ve kimyasal faktöre bağlıdır. Bu faktörler metalin korozyona karşı direncini büyük ölçüde etkiler ve korozyon mekanizmasını hızlandırabilir veya yavaşlatabilir:

3.2.1 Elektrolit Varlığı

Korozyon sürecinin gerçekleşmesi için bir elektrolit gereklidir. Elektrolit, iyonların hareket etmesini sağlayarak elektron transferine olanak tanır. Su ve tuz çözeltileri gibi elektrolitler, metalin korozyonunu hızlandırır. Özellikle deniz suyu gibi yüksek tuz konsantrasyonuna sahip ortamlarda, metal yüzeyinde oluşan ince su tabakası korozyon hücresinin oluşmasına neden olur ve bu da korozyonu hızlandırır [62].

3.2.2 Oksijen Konsantrasyonu

Oksijen, birçok korozyon mekanizmasının ana bileşenidir. Metalin maruz kaldığı oksijen miktarı, korozyon hızını belirleyen faktörlerden biridir. Örneğin, oksijen konsantrasyonundaki değişiklikler, metal yüzeyinde farklı potansiyel bölgeler oluşturarak lokalize korozyona (örneğin çukurlaşma korozyonuna) yol açabilir. Çukurlaşma, koruyucu bir film tabakasının küçük bir bölgede bozulması sonucu oluşur ve bu bölgede metal hızla çözünmeye başlar.

3.2.3 Sıcaklık

Korozyon hızı sıcaklıkla birlikte artar. Yüksek sıcaklıklar, reaksiyon kinetiğini hızlandırarak korozyon süreçlerinin daha hızlı gerçekleşmesine yol açar. Özellikle yüksek sıcaklıklara maruz kalan metaller, oksidasyon ve diğer korozyon türlerine daha duyarlı hale gelir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklar suyun buharlaşmasına ve elektrolit konsantrasyonlarının artmasına neden olarak korozyonu daha da hızlandırabilir.

3.2.4 pH ve Asidite

Çevre koşullarının pH seviyesi, korozyon hızını önemli ölçüde etkiler. Asidik (düşük pH) ortamlar, hidrojen iyonlarının (H^+) bolluğu nedeniyle korozyonun hızlanmasına neden olur. Asidik ortamlarda metal, hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle hızlı bir şekilde aşınır. Örneğin, endüstriyel atıklar veya asidik yağmurlar, metallerin korozyon hızını artıran koşullar yaratır [63].

3.3 Korozyon Türleri

Korozyon, çeşitli formlarda meydana gelebilir ve her biri farklı türde malzeme hasarına yol açabilir. Bu korozyon türleri, malzemenin maruz kaldığı çevresel koşullara ve kullanılan metalin kimyasal özelliklerine bağlıdır.

3.3.1 Eşit Korozyon

Eşit korozyon (uniform corrosion), metal yüzeyinin tamamında eşit şekilde meydana gelen bu korozyon türü, genellikle en yaygın ve öngörülebilir olanıdır. Metalin yüzeyindeki korozyon, malzemenin zamanla incelmeye neden olur. Bu tür korozyon, metalin genel kalınlığını azaltırken, tespit edilmesi ve önlenmesi nispeten daha kolaydır.

3.3.2 Çukurlaşma Korozyonu

Çukurlaşma (pitting corrosion), metalin yüzeyinde küçük ama derin çukurlar oluşturan lokalize bir korozyon türüdür. Çukurlaşma, genellikle koruyucu bir film tabakasının küçük bir alanında bozulmasıyla başlar ve bu bölgede metal hızla çözünebilir. Çukurlaşma korozyonu, genellikle deniz suyu gibi yüksek tuz içeren ortamlarda görülür ve metalin genel yapısını hızla zayıflatabilir.

3.3.3 Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon (galvanic corrosion), iki farklı metalin elektriksel olarak bağlandığı durumlarda ortaya çıkar. Daha reaktif olan metal (anot), korozyona uğrayarak daha asil olan metalin (katot) korunmasını sağlar. Galvanik korozyon, özellikle çelik ve alüminyum gibi farklı metallerin birlikte kullanıldığı yapılarda yaygındır.

3.3.4 Gerilim Korozyon Çatlaması

Gerilim korozyonu çatlaması (stress corrosion cracking - SCC), mekanik gerilim ve korozif çevre koşullarının bir araya gelmesiyle metallerde çatlakların oluşmasına ve ilerlemesine neden olur. Yüksek mukavemetli alaşımlar, özellikle klorür iyonları içeren ortamlarda SCC'ye karşı hassastır. SCC, metal yapılarında ani ve beklenmedik arızalara yol açarak güvenlik riskleri oluşturabilir [64].

3.4 Korozyonun Önlenmesi için Stratejiler

Korozyonun önlenmesi veya kontrol altına alınması amacıyla çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu stratejiler, metalin türüne, maruz kaldığı çevre koşullarına ve kullanım alanına göre belirlenir.

3.4.1 Katodik Koruma

Katodik koruma, korozyonu önlemenin en etkili yollarından biridir. Bu yöntem, metal yüzeyini daha kolay korozyona uğrayan bir "kurban" metal (örneğin çinko) ile bağlayarak veya dış bir elektrik akımı uygulayarak metalin anodik reaksiyonunu engeller. Katodik koruma, petrol boru hatları, su altı yapıları ve depolama tankları gibi büyük endüstriyel yapılarda yaygın olarak kullanılır.

3.4.2 Pasivasyon

Pasivasyon, alüminyum ve paslanmaz çelik gibi metallerin yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşumunu içerir. Bu ince oksit tabakası, metalin çevresel etkilere karşı korunmasını sağlar. Pasivasyon, alaşımların kimyasal olarak işlenmesiyle veya krom gibi elementlerin eklenmesiyle güçlendirilebilir.

3.4.3 Korozyon Koruyucu Kaplamalar

Metal yüzeylerinin çevresel faktörlerden izole edilmesi için koruyucu kaplamalar (örneğin boya, galvanizasyon, anodizasyon) uygulanır. Bu kaplamalar, metalin

nem, oksijen ve diğ er korozi  maddelere maruz kalmasını önler. Özellikle deniz ortamları ve açık hava koşullarında, koruyucu kaplamalar malzemenin ömrünü önemli ölçüde uzatır.

3.4.4 Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörleri, korozi  bir ortama eklendiğinde korozyon hızını azaltan kimyasal bileşiklerdir. Bu inhibitörler, elektrokimyasal reaksiyonları yavaşlatarak metalin anodik veya katodik tepkimelerini baskılar. Özellikle soğutma sistemleri, boru hatları ve kapalı devrelerde kullanılan inhibitörler, sistemin güvenliğini sağlamak ve korozyon hızını kontrol altına almak için yaygın olarak kullanılır [65].

3.5 Korozyon  nleyici Kaplamalar

Korozyon  nleyici kaplamalar, metal yüzeylerini dış çevresel etkilerden koruyarak korozyon hızını azaltmayı hedefleyen stratejik    mlerden biridir. Bu kaplamalar, korozi  maddelerin (su, oksijen, tuz vb.) metal yüzeyi ile temasını keserek korozyon hücrelerinin oluşumunu engeller. Kaplamalar genellikle metalin yüzeyinde fiziksel bir bariyer oluşturur, böylece oksijen ve nem gibi korozyon sürecini başlatan bileşenlerin metalle etkileşime girmesini engeller. Bu tür kaplamalar, petrol boru hatları, deniz araçları, endüstriyel ekipmanlar ve altyapı tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Korozyon  nleyici kaplamalar organik, inorganik veya hibrit kompozit yapıda olabilir. Epoksi kaplamalar, genellikle petrol ve gaz endüstrisinde kullanılan en yaygın organik kaplama türlerinden biridir. Epoksi kaplamalar, sert ve dayanıklı bir bariyer oluşturur ve kimyasal direnci yüksektir. Polimer esaslı kaplamalar, hafif olmaları ve esneklikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Seramik kaplamalar, yüksek sıcaklık ve aşınma direnci nedeniyle aşındırıcı ortamlarda tercih edilen inorganik kaplamalar arasında yer alır [61].

Son yıllarda, grafen oksit (GO) içerikli kaplamalar, üstün koruma özellikleri nedeniyle korozyon önleyici kaplama alanında dikkat çekmiştir. Grafen oksit, m kemm l mekanik dayanıklılığı, kimyasal kararlılığı ve bariyer özellikleri sayesinde korozyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır. Grafen oksit katkılı kaplamalar, metal yüzeylerinde geçirimsiz bir tabaka oluşturarak korozi  maddelerin metalle etkileşimini neredeyse tamamen engeller [66].

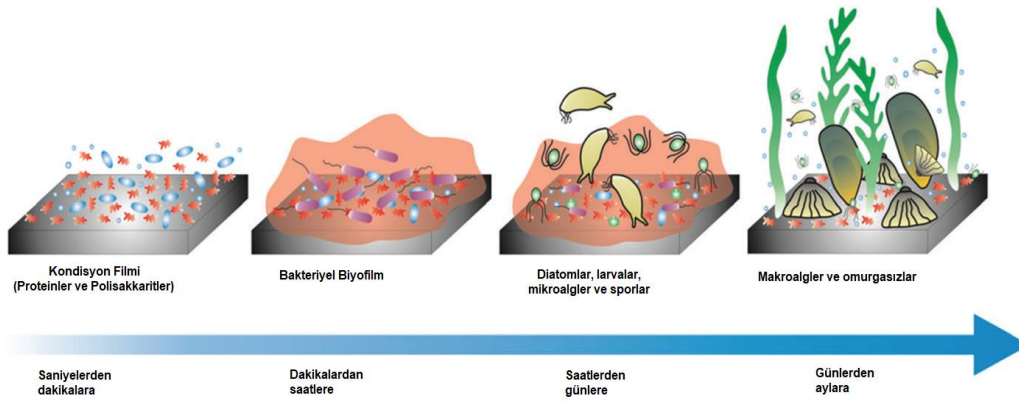
Wang ve arkadaşları, grafen oksit içeren epoksi kaplamaların deniz suyu ortamında korozyona karşı gösterdiği performansı araştırmıştır. Çalışmada, epoksi matrise eklenen düşük konsantrasyonlu GO'nun (ağırlıkça %0.1-0.5) metal yüzeylerde korozyon hızını önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir. GO'nun metal yüzeyinde oluşturduğu bariyer, oksijen ve su buharının geçişini engelleyerek, deniz ortamında metalin korozyona karşı direncini artırmıştır. Bu çalışmada, GO içeren kaplamaların korozyon hızı üzerinde %40'a varan bir azalma sağladığı rapor edilmiştir [67]



4.1 Biyokirlilik Önleyici Kaplamalar

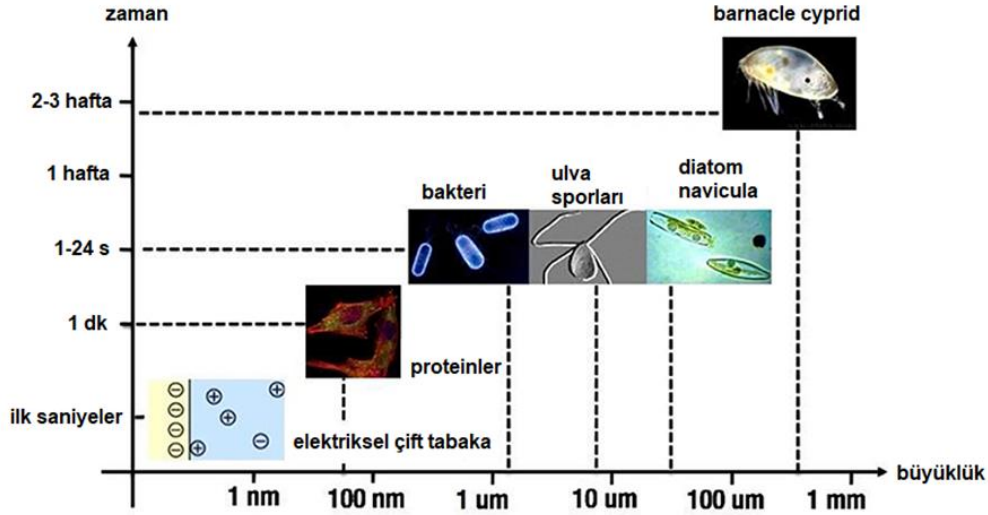
Deniz suyu ortamında bulunan doğal veya sentetik yüzeylerde bitki, hayvan ve mikroorganizmaların birikimi biyokirlilik veya deniz biyolojik kirliliği olarak tanımlanır [4]. Bu tarz biyokirliliklere engel olabilecek kaplamalara olan ihtiyacın tespiti için biyolojik biyokirlilik süreci incelenmelidir. Yüzeylerin su ile etkileşimi ile başlayan biyokirlilik artan etkileşim süresiyle birlikte yüzeydeki çeşitlilik ve miktar artar. Biyokirlilik seviyesi çevre, ekoloji, ekonomi gibi birçok alanda problemler ve sorunlar meydana getirebilmektedir.

Biyokirlilik temel olarak üç aşama ile oluşur; kondisyon filminin oluşumu (i), mikro biyokirlilik oluşumu (ii) ve makro biyokirlilik oluşumu (iii). Kondisyon filmi, deniz suyunun yüzey ile ilk etkileşim anından itibaren oluşmaya başlayan yapıdır. Bu aşamadaki biyokirlilik zayıf bağlar içermektedir. Zayıf bağlı bu yapıların yüzeyden temizlenmesi mümkün olabilecek iken deniz suyu ile artan etkileşim süresinin artmasıyla daha güçlü olan kovalent bağlı yapılar gerçekleşebilir. Bu durumda yüzeyin arındırılması ve özelliklerinin geri kazanılması mümkün olamamaktadır. Kovalent bağlar ve meydana gelen bileşikler ile oluşan yığın yapılar mikro kirliliğin oluşma aşamasının belirteçidir. Kondisyon filmi biyolojik kirliliğin önemli aşamalarından biri olduğu dikkate alınmalıdır. Biyokirliliğin etkin bir şekilde oluşması ve sonraki aşamalara ilerleyebilmesi için kondisyon filmi yüzeyde sağlıklı bir biçimde oluşmalıdır (Şekil 4.1) [68].



Şekil 4.1 Biyofilm oluşum aşamaları

Mikro biyokirlilik birincil filmin oluşması ile başlamaktadır. Bu aşama tamamlanana kadar yüzey ile etkileşime giren canlı yapılar ürettikleri biyolojik salgılar ile hem yüzeyde sabit kalabilmekte hem de diğer canlıların yüzeye yapışabilmelerini kolaylaştırırlar. Fiziksel yapışma kuvvetleri yüksek olan birincil kolonizörler olarak da bilinen diatomlar ve bakteriler film üzerine yerleşebilirler ve bu yerleşimin tersine döndürülmesi kolaydır. Biyokirlilik arttıkça ikincil film oluşumu meydana gelir. İkincil kolonizörler, protozoa ve makroalg sporları sayesinde mikrofilmin kütlesi parabolik şekilde büyür [68]. 14-21 günlük süre sonunda alg, spor ve hayvan larvaları gibi yapıların yüzeye tutunmasıyla mikro biyokirlilik makroya evrilmektedir. Makro biyokirlilikler tipik olarak hızlı başkalaşma ve büyüme oranları ve farklı koşullara yüksek adaptasyonludur (Şekil 4.2) [4], [69].



Şekil 4.2 Biyofilm oluşumunun karakteristik süresi ve organizmaların boyutları

Biyolojik biyokirlilik doğaya önemli zararlar verir. İşgalci türlerin bir alandan diğerine transferi, bu alanlarda kıymetli ve hassas türlerin yok olmasına, bunun sonucunda da biyolojik tür zenginliğinin azalmasına yol açmaktadır [70]. Ayrıca bu organizmaların deniz taşıtlarının su altı yüzeylerinde birikmesi de önemli ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Denizcilik sektörünün yıllık yaklaşık 150 milyar ABD doları tutarındaki maliyeti bu sorundan önemli ölçüde etkilenmektedir [68]. Yüzeylere yapışan biyolojik biyokirlilik katmanları, deniz taşıtlarının sürtünme direncini ve hidrodinamik ağırlığını arttırmakta, nakliye hızını ve manevra kabiliyetini azaltmaktadır [71]. Ağırlığı artan gemilerin, planlanan teslimat sürelerini karşılamak için hızlanması gerekmektedir, bu da %40'a kadar daha fazla yakıt tüketimine yol açmaktadır. Bu da asit yağmurlarına neden olan ve toprağa zarar veren kükürt oksitler ve nitrojen oksitler gibi zararlı bileşiklerin emisyonlarının yanı sıra karbondioksit (CO₂) emisyonlarını da artırır. Sonuç olarak bu durum ciddi çevresel zararlara neden olmaktadır [71]. Diğer bir olumsuz etki ise gemiler için kuru havuzlama sıklığının artmasıdır [72]. Gemilerin varsayılan 25 yıllık ömrü boyunca ortalama 10 kez (2,5 yılda bir) havuza alınmasının beklendiği dikkate alındığında, bir yük gemisinin ömrü boyunca havuzlama maliyeti yaklaşık 11.059.810 ila 19.095.890 ABD Doları civarındadır. Bu durum hem bakım maliyetlerini arttırmakta hem de zaman kaybına neden olmaktadır.

Ek olarak deniz suyunun özellikleri öncelikle gerekli kaplamaların özelliklerini etkiler. Sonuç olarak bugüne kadar bilim insanları tarafından çeşitli biyokirlilik

önleme sistemi geliştirildi. Özellikle çevreci çözümler oluşturma esaslı çalışmalar halen sürdürülmektedir.

4.2 Biyokirlilik Önleyici Kaplamaların Tarihsel Gelişimi

Tarihi kayıtlara göre biyolojik biyokirlilik önlemeye yönelik ilk çalışmalar M.Ö. 7. yy'de Akdenizde bulunan medeniyetler tarafından geliştirildi. Keresteleri kurşun, arsenik ve kükürt gibi elementler içeren farklı karışımlarla kaplamışlardır [5]. Daha sonraki yüzyıllarda ise koruyucu olarak ziftin farklı yağlarla karıştırılması başka bir yöntem olmuştur [71].

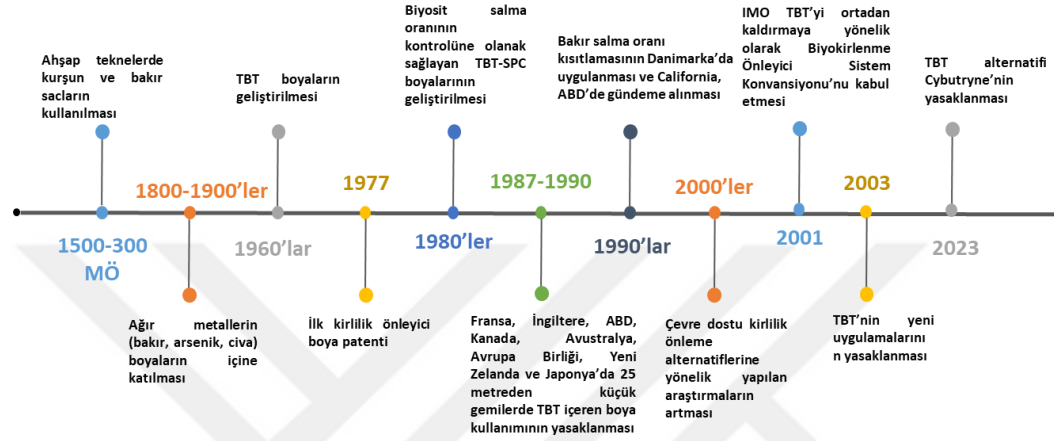
Kurşunun gemi bileşenleri üzerindeki zararlı etkileri keşfedildiğinde ve kurşunun yasaklanmasına yol açtığında, bakır kaplamaların geliştirilmesi önemli bir dönüm noktası oldu [44,47].

Demir gemilerin ortaya çıkmasıyla birlikte bakır kaplamaların çeşitli korozyon sorunlarına neden olması nedeniyle yeni bir çözüme ihtiyaç duyuldu. Sonuç olarak, gemilerin suyla temas eden bölgeleri için ilk boyaların geliştirilmesine yol açan çok sayıda biyokirlilik önleyici formülasyon oluşturuldu [71]. Kayıtlar, bu dönemde yalnızca İngiltere'de 300'ün üzerinde başarısız boya patentinin başvurusunun yapıldığını göstermektedir [73]. Bu boyalar tipik olarak bir matris içinde dağılmış metal bileşikler içeriyordu. 20. yüzyılın ortalarına gelindiğinde TBT tabanlı biyokirlilik önleme sistemleri geliştirildi. Başarıları geniş çapta benimsenmesine yol açtı. 1970'lere gelindiğinde çoğu gemi TBT bazlı biyokirlilik önleyici boyalar kullanıyordu [70]. Özellikle kendi kendini cilalayan kopolimer (SPC) boyalar, düşük maliyetleri ve uzun ömürleri nedeniyle üstünlük kazanmıştır [72]. Ancak bu sistemler biyositler içeriyordu. Biyositler deniz suyuyla temas ettiğinde çeşitli mekanizmalar yoluyla salınıyor, deniz yaşamını öldürüyor ve organizmalarda birikerek sonunda besin zincirine giriyor. Zararlı organizmaları ortadan kaldırmadaki etkinliklerine rağmen, hedef olmayan türler üzerindeki zararlı etkileri IMO'nun 2003 yılından itibaren TBT tabanlı sistemleri yasaklamasına yol açmıştır. Bu yasaklarla birlikte cybutryne kullanımı hızlı bir şekilde arttı.

Baltık ve Uluslararası Denizcilik Konseyi'nden (BIMCO) alınan bilgiye göre, Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO), Deniz Çevresini Koruma Komitesi (MEPC) tarafından yapılan bir değerlendirme sonucunda, "cybutryne" adlı

maddenin deniz ekosistemi üzerinde zararlı etkilerinin tespit edildiği belirtilmiştir. Bu sebeple, IMO tarafından 1 Ocak 2023 tarihinden itibaren, cybutryne'in biyokirlilik önleyici sistemlerde kullanılmasının yasaklandığı bildirilmiştir.

Bununla birlikte, cybutryne'in de tributyltin gibi deniz organizmaları için son derece zehirli olduğu ve deniz çevresinde birikerek uzun vadede ciddi olumsuz etkiler yaratabileceği belirtilmiştir [74].



Şekil 4.3 Biyokirlilik önleyici kaplamaların tarihsel gelişimi

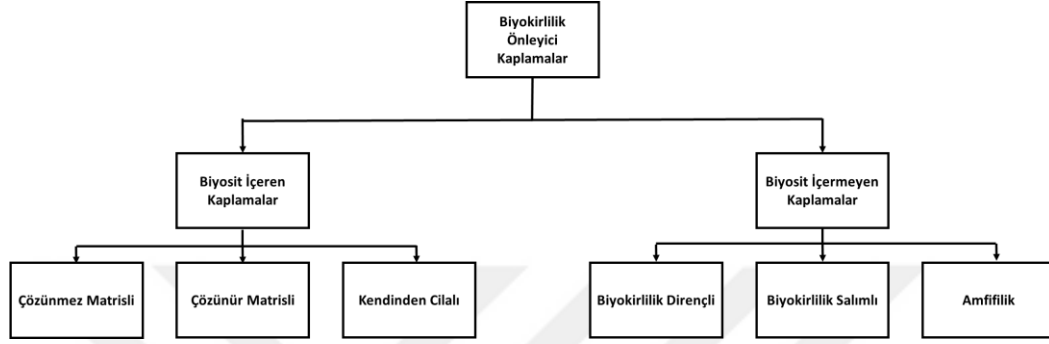
Yasaklar ve çevresel kaygılar, bilim insanlarını biyosit içermeyen, çevreci teknolojilere yöneltmiş ve bunun sonucunda yüzey ıslanma kabiliyetine dayalı farklı polimerik kaplamaların geliştirilmesine yol açmıştır.

4.3 Biyokirlilik Önleyici Kaplamaların Sınıflandırılması

Deniz ekosisteminden kaynaklanan çevresel biyokirlilik önlemek için biyokirlilik önleyici kaplamalar geliştirilmiştir. Zamanla çeşitli mekanizmalar geliştirildi ve kullanıldı. Çeşitli mekanizmalara ve kimyasal bileşimlere rağmen bu kaplamaların birtakım ortak özelliklere sahip olması beklenir. Bu nedenle, biyokirlilik önleyici bir kaplamanın ideal özellikleri şu şekilde özetlenebilir: Çok çeşitli biyokirliliklere karşı geniş spektrumlu aktiviteye sahip olmalı, yalnızca hedef organizmalar için toksik olmalı, suda düşük çözünürlüğe sahip olmalı, uzun vadeli çevresel kalıcılığı önlemek için kısa yarılanma ömrüne sahip olmalıdır ve iyi bir maliyet-performans değeri sunmalıdır [70].

Bu tez kapsamında, biyokirlilik önleyici kaplamalar iki ana gruba ayrılmıştır: biyosit içeren ve biyosit içermeyen kaplamalar. Biyositler deniz suyuyla temas

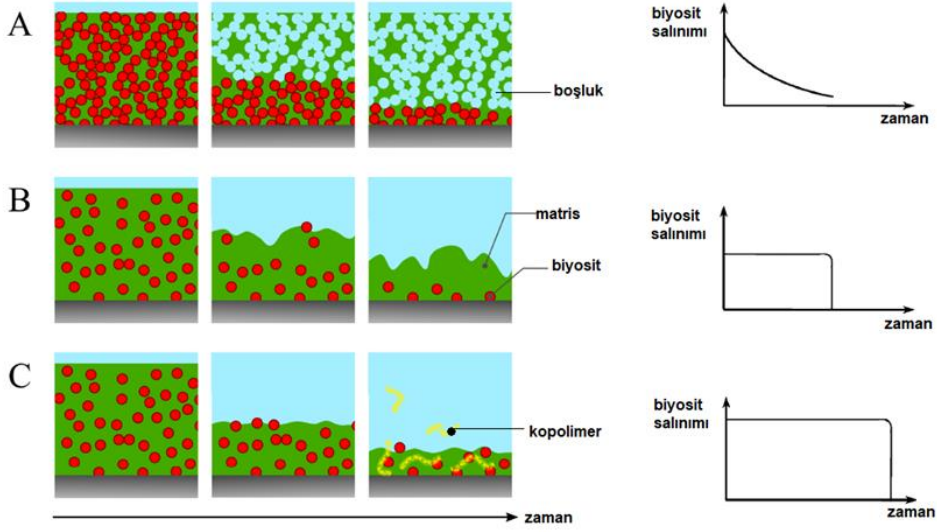
ettiğinde suya salınan zararlı kimyasallardır [75]. Etkili bir biyosidal biyokirillik önleyici sistem, biyosit salım mekanizmasının kaplamanın ömrünü belirleyen kritik bir parametre olmasıyla birlikte, hizmet ömrü boyunca biyositleri salabilme kapasitesine sahip olmalıdır [73]. Biyosit salımı çok hızlı olursa boyanın ömrü kısılır; çok yavaşsa etkinlik azalır. Bu nedenle kontrollü biyosit salımı kritik bir değişkendir.



Şekil 4.4 Biyokirillik önleyici kaplamaların sınıflandırılması

4.4 Biyosit İçeren Kaplamalar

Bu tür kaplamalara toksik boyalar da denilmektedir. Bu grubun ortak özelliği, farklı mekanizmalara sahip olmalarına rağmen bileşimlerinde biyositlerin bulunmasıdır. Bu kaplamalarla ilişkili çevresel riskler içerdikleri biyosit türüne ve biyositin salınma hızına bağlıdır [76]. Biyositleri serbest bırakarak yüzeye yapışan biyokirillikleri öldürürler ve böylece biyokirilliliği önlerler. Biyosit salım mekanizmasına göre üç kategoriye ayrılırlar: çözünmeyen matris (A), çözünebilir matris (B) ve kendinden cilalı kaplama (SPC) (C) (Şekil 4.4).



Şekil 4.5 Biyosit esaslı biyokirliik önleyici sistemlerin şematik temsili (A) Çözünmez matris, (B) Çözünür matris, (C) Kendinden cıralı kaplama (SPC)

4.4.1 Çözünmez Matrisli Kaplamalar

Bu sistemler, çözünebilir bir biyosit ile birleştirilmiş çözünmeyen bir matristen oluşur ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı sert boyalar olarak bilinirler [76], [77]. Bu sistemlerde matris olarak polivinil ve alkid reçineler, klorlu kauçuk ve selüloz türevleri gibi polimerler kullanılırken, toksik maddelerden yaygın olarak metalik bakır ve bakır oksit kullanılmaktadır [78]. Bu boyalar yüksek konsantrasyonda biyosit içerir [78]. Başlangıçta aşırı miktarda biyosit salımı olur fakat bu salım zamanla azalır ve sonunda etkinliğini kaybeder [79].

Biyositler zamanla çözünüp boyalı yüzeyi deniz suyuyla temas halinde bıraktıkça gözenekli bir yapı kalır. Bu gözenekli matris kalınlaştıkça (kaplama eskidikçe), kalan biyositlerin suya difüzyonu zorlaşır ve koruyucu etkileri azalır [76], [77]. Sonuç olarak, gözenekli yapı devamlı biyosit salımını engelleyerek salım hızının zamanla azalmasına neden olur [1]. Bu kaplamalar nispeten kısa ömürlüdür ve genellikle 1 ile 1,5 yıl arasında sürer [79].

4.4.2 Çözünür Matrisli Kaplamalar

Bu sistemler biyositlerle birleştirilmiş çözünebilir bir matristen oluşur. Boya filmi matrisi uzun süreli dayanıklılığa sahip değildir; Kuruduktan sonra zayıf film özellikleri sergiler ve düşük sıcaklıklarda kırılğan hale gelir, bu da dikkate değer

dezavantajlardır [79]. Ancak uygulama sonrasında çabuk kuruyabilme avantajına sahiptirler. Çözünmeyen matris sistemleriyle karşılaştırıldığında çok daha düşük konsantrasyonda biyosit içerirler [78].

Bu dezavantajları gidermek için Kontrollü Tüketim Polimeri (CDP) sistemleri geliştirilmiştir [77]. CDP'ler hidrasyon yoluyla biyositleri denize salarlar. Tipik olarak biyokirlilik oranlarının düşük olduğu bölgelerde ve havuzlama aralıklarının kısa olduğu gemilerde kullanılırlar ve yaklaşık üç yıllık bir kullanım ömrüne sahiptirler [75]. Hidrasyonu ve çözünürlüğü kontrol etmek amacıyla bu kaplamalarda daha esnek reçineler tercih edilir [73].

4.4.3 Kendinden Cilalı Kaplamalar (SPC)

Bu sınıfın biyosit çözünme sistemi kontrollü kimyasal çözünmeyi veya hidrolizi içerir. Diğer sistemlerle karşılaştırıldığında mükemmel biyokirlilik önleyici özellikler sergiler. Başlıca avantajları arasında kontrollü ve sürekli biyosit salımı ve uzun kullanım ömrü yer alır [73]. Kolaylıkla hidrolize olabilen matris için akrilik veya metakrilik kopolimerler kullanılır [77]. Akrilik polimerlerin hidrolizi veya iyon değişiminden kaynaklanan devamlı yüzeyin yenilenmesi, boya kullanım ömrünün süresince kararlı biyosit çözünümü özelliği katar [76]. Bu kaplamalar toksitise için TBT'yi kullanır. 20. yüzyılın orta dönemlerinde Van Der Kerk ve diğerleri, TBT'nin mükemmel biyokirlilik önleyici özellikler sergilediğini gösterdi. TBT deniz suyuyla etkileşime girdiğinde hidrolize olur ve TBT-kopolimerinden suya salınır [79]. Bu reaksiyon, kontrollü çözünmeyle sonuçlanır, biyositlerin yüzeye çıkmasına ve biyolojik biyokirlilik oluşturan organizmalar için uygun olmayan bir katman oluşmasına neden olur. Ancak bu kaplamalar statik koşullar altında daha az etkilidir [1]. Hidroliz yoluyla bozulan bağlayıcılar ve matrisler biyokirliliği yüzeyden uzaklaştırır [77]. Bu sistemler havuzlama aralıkları uzun olan gemilerde tercih edilmekte ve yaklaşık 5 yıllık kullanım ömrüne sahiptir [75].

Yıllar boyunca çok sayıda biyokirlilik önleyici sistemin geliştirilmesine rağmen, TBT içeren kaplamalar, üstün biyokirlilik önleyici özellikleri ve uzun ömürleri (60 ay) nedeniyle denizcilik endüstrisine hakim oldu. Ancak araştırmalar TBT'nin zararlı etkilerini ortaya çıkardı, bu da kısıtlamaya ve sonunda yasaklanmaya yol açtı. IMO, 2003 yılından itibaren yeni sistemlerde TBT uygulamasını yasaklamış ve 2008'den beri gemilerde TBT içerikli yapıların bulunmasını yasaklanmıştır [70]. Bu yasaklar, bilim insanlarının biyosit içermeyen kaplamalar geliştirmeye teşvik

etti ve bunun sonucunda TBT içermeyen SPC kaplamaların geliştirilmesi sağlandı. Bu kaplamalarda farklı biyositler kullanılsa da çözünme sistemleri aynıdır. Başka bir kaplama türü hibrit SPC'lerdir. Hibrit SPC'ler, biyositleri serbest bırakmak için hidroliz ve hidrasyonu birleştiren ve ömrü 3-5 yıl olan bir mekanizma kullanır [75].

4.4.4 Biyosit İçeren Kaplamaların Çevresel, Biyolojik ve Endüstriyel Etkileri

Zamanla biyositlerin çevresel zararları keşfedildi ve bu da bunların kısıtlanmasına veya yasaklanmasına yol açtı. Buna rağmen uzun ömürleri ve üstün kabiliyetleri sayesinde denizcilik sektörüne uzun süre hakim oldular. Özellikle TBT içeren kaplamalar, mükemmel biyokirillik önleyici özelliklerinden dolayı yaygın kullanım alanı buldu.

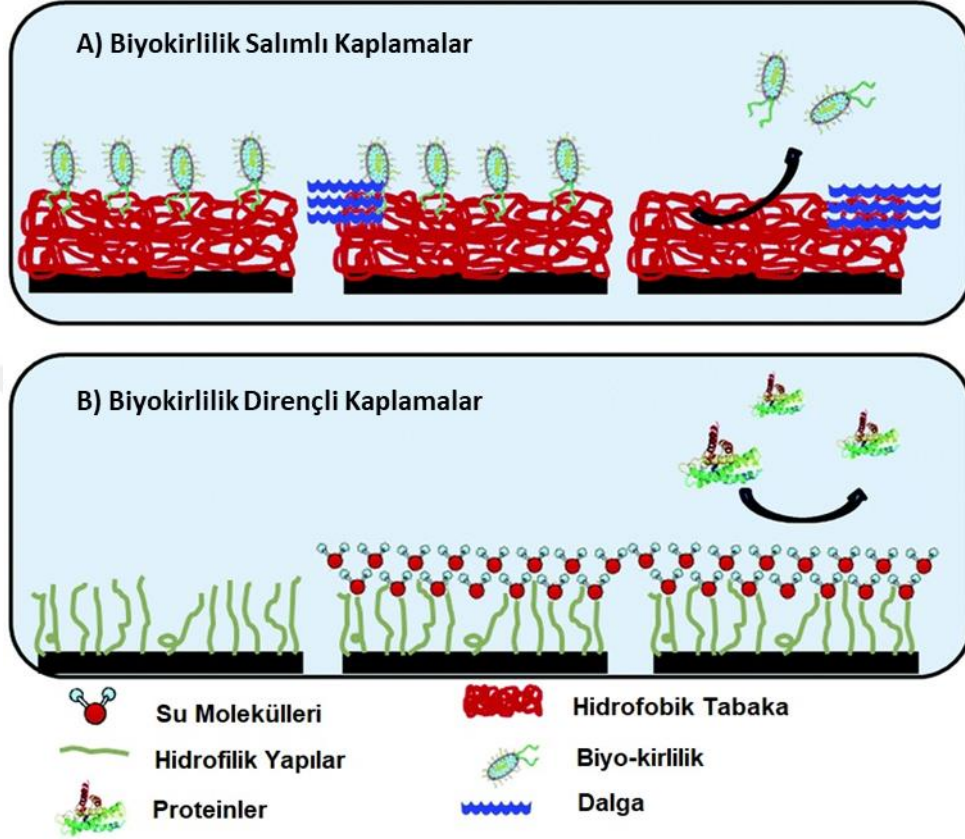
TBT kirlilikleri ilk kez 1970'li yıllarda Arcachon Körfezi'ndeki istiridyelerin biyokirillik nedeniyle satılamaz hale gelmesiyle tespit edildi. TBT'nin yarı ömürleri çok uzundur (>6 ay), bu özellikte organizmalarda birikmesine neden olur. Besin zincirinde oluşan birikimler insan yaşamını da tehdit ediyor. TBT kirliliği özellikle tekne ve gemilerin yoğunlaştığı marina ve limanlarda belirgindir [70]. Sudaki TBT, çok düşük younluklarda dahi deniz yaşamı için tehlikelidir [75]. Hedef dışı türler üzerindeki zararlı etkileri ile birlikte bu türlerde birikmesi ve bu sebele besin zincirine girmesi nedeniyle TBT, 2008 yılında IMO tarafından tamamen yasaklanmıştır. Sonuç olarak, daha az etkili toksik bileşikler içeren diğer kaplamalar, bunların yerine ikame olarak [75], [80].

TBT'nin yasaklanmasının ardından daha az toksik bileşikler kullanılmaya başlandı. Ancak bu bileşiklerin çeşitli deniz organizmalarına da zarar verdiği rapor edilmiştir. Ayrıca gemi yüzeylerinden boyayı çıkarmak için kullanılan solventlerin atmosfer üzerinde zararlı etkileri vardır [70]. Bu sebeplerden ötürü araştırmacılar daha çevreci biyosit içermeyen kaplamaları doğadan esinlenerek (biyomimetik) geliştirmeye çalışmışlardır [6], [81].

4.5 Biyosit İçermeyen Kaplamalar

Çevre kaygılarının artması nedeniyle araştırmacılar 2000'li yıllardan bu yana biyosit içermeyen biyokirillik önleyici mekanizmalara yöneldiler. Bu sistemlerde biyositlerin yerini geliştirilmiş yüzeyler almıştır. Öncelikle yüzeyin fiziksel özelliklerine dayanan bu sistemler iki tür mekanizmayı içerir: hidrofilik yüzeylerin

oluşturduğu bir hidrasyon tabakası yoluyla yüzeyin biyokirlilikten korunması ve hidrofobik yüzeyler aracılığıyla biyokirliliklerin yüzeye güçlü bir şekilde yapışmasının önlenmesi. Bu sistemler arasındaki fark, biyokirliliklerin yerleşmesine ve tutunma gücüne bağlıdır [12].



Şekil 4.6 Biyosit içermeyen kaplamaların çalışma mekanizmaları A) biyokirlilik salımlı kaplamalar, B) biyokirlilik dirençli kaplamalar

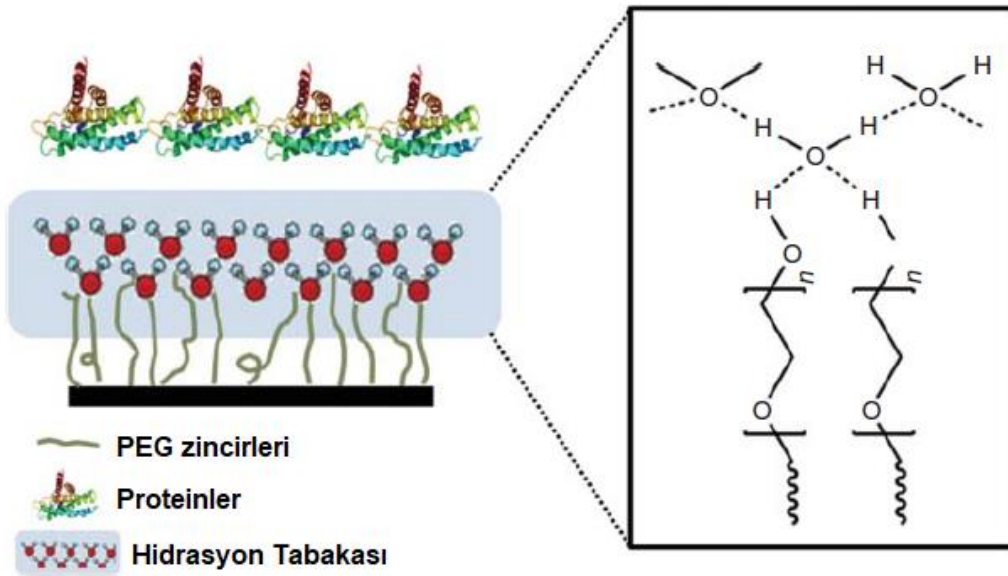
4.5.1 Biyokirlilik Dirençli Kaplamalar

Biyokirlilik önleyici kaplamalar tipik olarak hidrofilik polimerleri ile oluşturulur. Bu kaplamalar yüzeyde oldukça hidratlı bir tabaka oluşturarak proteinlerin yapışmasını önler ve böylece biyofilm oluşumunu durdurur [82].

Yüzeylere tutunan organizmalar kalıcı bir yerleşim kurmayı amaçlar. Çökelme, biyokirliliklerin salgı yoluyla yüzeye geri döndürülemez şekilde yapışması ve hareketlilik kaybına yol açması olarak tanımlanır. En büyük zorluk, organizmaların çeşitliliği nedeniyle her tip salığa uygun bir mekanizmanın geliştirilememesidir [83].

Biyokirliliğin aşamaları incelendiğinde, biyokirliliğin başlaması ve büyümesi, koşullandırıcı bir filmin oluşumuna bağlıdır. Koşullandırma filmi oluşuktan sonra mikro ve makro biyokirli organizmalar yüzeye yapışabilir ve yerleşmek için salgılar üretebilir. Biyokirlilik dirençli kaplamaların temel amacı, yumuşatıcı filmin oluşumunu önlemek, böylece biyokirliliğin gelişmesini ve ilerlemesini durdurmaktır. Bu amaçla hidrofilik özelliğe sahip yüzeyler oluşturulur. Bu yüzeyler deniz suyuyla temas ettiğinde koruyucu bir hidrasyon tabakası oluşturur.

Bu tür kaplamalarda en yaygın olarak polietilen glikol (PEG) polimerleri kullanılır. PEG zincirleri yüzeye yaklaşan proteinlere karşı baskı yaparak elastik bir itme kuvveti oluşturur ve su molekülleri ile etkileşimler yoluyla ozmotik stres sağlayarak ayrılmayı önler. PEG zincirlerinin uzunlukları, yoğunlukları ve esneklikleri de kaplamanın kabiliyetini belirleyici temel özelliklerdir [83]. Bununla birlikte PEG, oksijen elementi ve geçiş metallerinin birliktelikleriyle kolaylıkla oksitlenir ve ısı olarak bozunmaya karşın çok hassastır [82].



Şekil 4.7 Hidrasyon tabakası ile biyokirlilik önleme mekanizmasının şematik gösterimi

Biyokirliliğe dirençli kaplamalarda geniş yüzeyler üzerinde devamlı hidrasyon tabakasının muhafaza edilemez. Üstelik yaygın olarak kullanılan biyosit içeren kaplamalarla karşılaştırıldığında bu kaplamaların ömrü daha kısadır.

4.5.2 Biyokirlilik Salımlı Kaplamalar

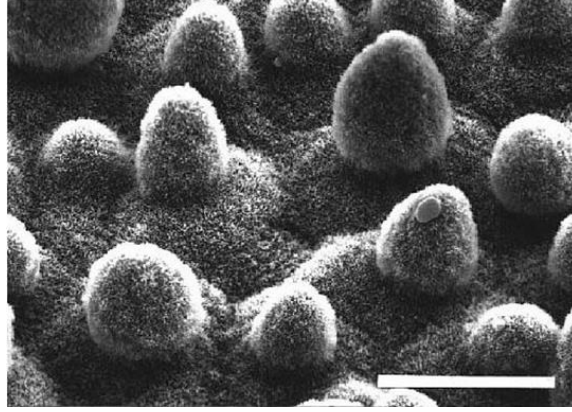
Biyokirlilik salımlı kaplamalar, biyosidal olmayan polimerik kaplamaların bir alt kümesidir. Denizcilik kaplamalarının toksik olmama ve uzun hizmet ömrü gereksinimleriyle kısıtlanmadığı zamanlarda, biyosit bazlı kaplamaların geliştirilmesi nedeniyle biyokirlilik önleyici kaplamalar daha az tercih ediliyordu. Ancak yasakların ardından biyokirlilik önleyici kaplamalara olan ilgi yeniden arttı ve bu alandaki araştırmalar hızlandı.

Biyokirlilik salımlı kaplamaların biyokirlilik önleyici performansı yapışmaz özellik davranışına dayanmaktadır. Yapışmazlık özellikleri bu kaplamaların hidrofobik özelliklerine bağlanabilir. Yüzey geriliminin düşük olması yapışmanın mukavemetini önemli ölçülerde düşürebilir. Pürüzsüz kaplama yüzeyi biyokirlilik bağının en düşük seviyeyede tutar. Yapışmanın mukavemetinin azalması kalıcı bağların azalmasına yol açarak ayrılmayı kolay hale getirir [58].



Şekil 4.8 Temas açısının yapışma kuvveti üzerine etkisini gösteren diagram

Biyokirlilik önleyici kaplamaların hidrofobik özellikleri, özellikle de temas açıları, nano pürüzlülük yoluyla artırılabilir. Bu fenomen, Wilhelm Barthlott tarafından keşfedilen "nilüfer etkisi" olarak bilinir. Barthlott, yaprak yüzeylerinin süperhidrofobik doğasını iki faktöre bağladı: mum benzeri bir yapı ve yüksek miktarda mikro boyutta çıkıntı. Mum benzeri yapıların hidrofobik yapısı, su damlacıklarının etkileşimini azaltarak yeterince yüksek temas açıları sağlamlarını sağlamaktadır. Su ile yaprak yüzeyi arasında 90°'den daha büyük bir temas açısıyla sonuçlanır. Çıkıntılar hidrofobikliği bir adım daha ileriye taşıyarak süperhidrofobik bir yüzey oluşturur. Tepecikler arasında sıkışan hava, değme açısını 160°'nin üzerine çıkarır [84].

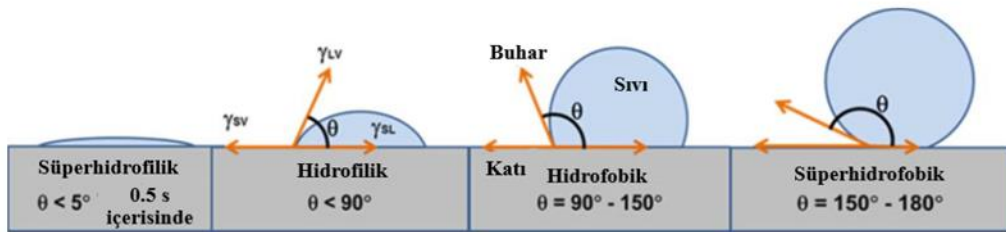


Şekil 4.9 Nilüfer yaprağı (*nelumbo nucifera*) mikroskop görüntüsü

Yüzeylerin temas açılarını incelemek, biyokirlilik salım mekanizmasını anlamada kritik bir rol oynar.

4.5.2.1 Temas Açısı

Temas açısı, bir sıvının yüzeyi ile sıvı-buhar sınırının teğeti arasında, sıvının bir yüzeyle bulunduğu noktada oluşan açıdır. Temas açısına göre yüzeyler şu şekilde sınıflandırılabilir: 0° ile 90° arasında temas açısına sahip yüzeyler hidrofilik, 90° ile 150° arasında temas açısına sahip yüzeyler hidrofobik ve 150° 'den büyük temas açısına sahip yüzeyler süperhidrofobik olarak adlandırılır [85]. Temas açısı 0° ile 5° arasındaysa ve yarım saniye boyunca bu aralıkta kalırsa yüzey süperhidrofilik olarak sınıflandırılır [86].



Şekil 4.10 Katı yüzeyinde sıvının oluşturduğu farklı temas açılarının gösterimi

Thomas Young, iki malzeme arasındaki spesifik ara yüzey enerjisinin ara yüz alanına orantılı olduğunu öne sürmüştür. Düz ve pürüzsüz bir yüzey üzerindeki temas açısı için ise nicel ifadeyi şu şekilde türetmiştir [87].

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4.1)$$

γ_{SV} : Katı-buhar ara yüzey gerilimi

γ_{SL} : Katı-sıvı ara yüzey gerilimi

γ_{LV} : Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi

θ : Katı bir yüzey üzerinde ki sıvının temas açısı

Düz ve pürüzsüz bir yüzeyde ulaşılabilecek en büyük temas açısı 120° olarak belirlenmiştir [88].

Pürüzlü yüzeylerin ıslanma davranışını açıklamak amacıyla Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri kullanılmaktadır. Wenzel modelinde, su damlasının pürüzlü yüzeydeki girinti ve çıkıntıları tamamen doldurarak yüzeyi bütünüyle ıslattığı varsayılır ve bu durum üzerinden modellenir [88].

4.5.2.2 Wenzel Modeli

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta_Y \quad (4.2)$$

θ_w : Wenzel modelinde ki temas açısı

θ_Y : Young denkeliinden elde edilen temas açısı

r : pürüzlülük faktörü [89]

$$r = \frac{\text{Gerçek yüzey}}{\text{Geometrik yüzey}} \quad (4.3)$$

4.5.2.3 Cassie-Baxter Modeli

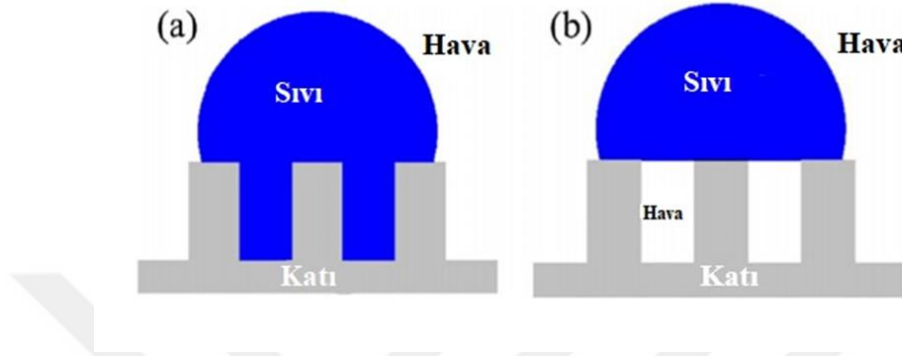
Cassie-Baxter modelinde ise, yüzeydeki girintiler arasına su damlası nüfuz edemez. Bunun nedeni, girintiler içinde hapsolmuş hava tabakasıdır. Bu modelde temas açısı, yüzey ile su damlası arasındaki etkileşimlerin yanı sıra hava ve yüzeyin birleşik etkisini de dikkate alarak şu şekilde açıklanır [90].

$$r\cos\theta_{CB} = f(\cos\theta_Y + 1) - 1 \quad (4.4)$$

θ_{CB} : Cassie-Baxter durumunda ki temas açısı

θ_Y : Young denkleminde elde edilen temas açısı

f : katı-sıvı arayüzünün alan fraksiyonu [91]



Şekil 4.11 (a) Wenzel modeli (b) Cassie-Baxter modeli

4.5.2.4 Biyokirlilik Salımlı Polimerik Kaplamaların Mekanizması

Biyokirlilik salımlı kaplamaların ardındaki temel prensip, yüzey ile biyokirliliklerin arasında zayıf bağlantı noktaları oluşturmaktır. Bu, bu bağlantıların kolayca kırılmasına olanak tanır ve birikim meydana geldikçe ağırlık veya dalga etkisi (hidrodinamik akış) nedeniyle biyokirliliğin yüzeyden ayrılmasına neden olur [92].

Bu etkiyi elde etmek için Brady ve Singer, deniz organizmalarının tek tek veya kombinasyon halinde yapışkan ürettiği ve yüzeylere yapıştığı dört mekanizma belirlediler. Biyokirlilik yaratan kaplamalarda bu mekanizmaların elimine edilmesi gerektiğini iddia ettiler [93].

Bu mekanizmalar:

- **Kimyasal Etkileşimler:** Dipolar, iyonik ve kovalent bağlar, yüzeye polar olmayan ve reaktif olmayan gruplar dahil edilerek engellenebilir. Bu grupların konformasyonel olarak esnek olmaları idealdir.
- **Elektrostatik Etkileşimler:** Biyokirliliklerin giderilmesi, yüzeyde hetero atomların ve polar ile iyonik grupların varlığının önlenmesiyle sağlanabilir.

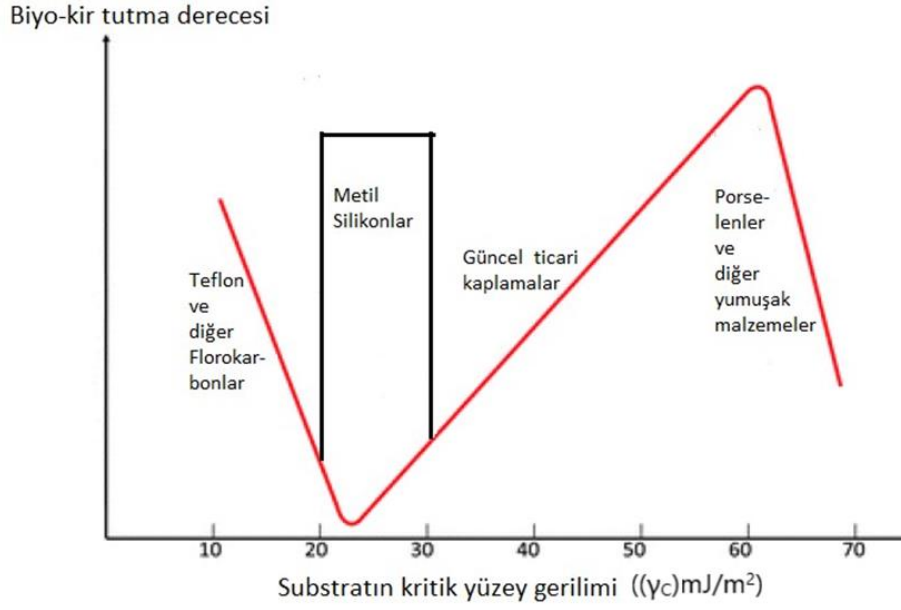
- **Mekanik Kitlenme:** Kimyasal bağlanma ve elektrostatik etkileşimler önlenirse bile biyokirillikler yüzey boşluklarına girip iç yüzeylere yapışabilir. Bu yüzden geniş, pürüzlü ve gözenekli yüzeylerden kaçınmak önem taşır.
- **Kararsız Yüzeyler:** Düzenli olmayan yüzeyler, biyoyapışkanların varlığında hızla yeniden düzenlenme ve biyokirilliklerin nüfuz etmesine izin veren geçici mikro boşluklar oluşturma yetenekleriyle bilinir. Bu yeniden düzenlemeleri ve kimyasal grupların hareketliliğini önlemek için, birbirine yakın paketlenmiş fonksiyonel grupların ve difüzyonu engellemek için çapraz bağlanmanın kullanılması gereklidir [93].

Bu mekanizmaların ortadan kaldırılması, biyokirillik salımlı kaplamaların başarısı için esastır. Bu kaplamaların en önemli özellikleri kritik yüzey enerjisi, elastic modülü ve kalınlığıdır [94].

4.5.2.5 Yüzey Enerjisi

"Yüzey gerilimi" olarak da bilinen yüzey enerjisi, termodinamik olarak iç kısımdakilerle karşılaştırıldığında bir yüzeydeki moleküllerin fazla enerjisini ifade eder. Yüzey enerjisi seviyesi, yüzeyin diğer malzemelerle kendiliğinden etkileşime girme kapasitesini gösterir [93].

Baier, yüzey enerjisi ile yapışma kuvveti arasındaki bağlantıyı araştırdı. Kritik yüzey enerjisi ile bağlı yapışma arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram, "Baier Eğrisi" olarak adlandırılır. Bu eğrinin temel özelliklerinden biri, yüzey geriliminin 22-24 mN.m⁻¹ (veya mJ.m⁻²) aralığında en düşük bağlı yapışmayı sergilemesidir. Bu aralıkta yüzey, farklı malzemelerin yapışmasını minimum seviyeye indirir, bu da özellikle düşük yapışma gereksinimi olan uygulamalarda avantaj sağlar. Baier Eğrisi, bu nedenle, yüzey mühendisliğinde optimal biyokirillik önleyici ve düşük yapışma özelliklerinin elde edilmesinde rehber olarak kullanılmaktadır [12], [95].



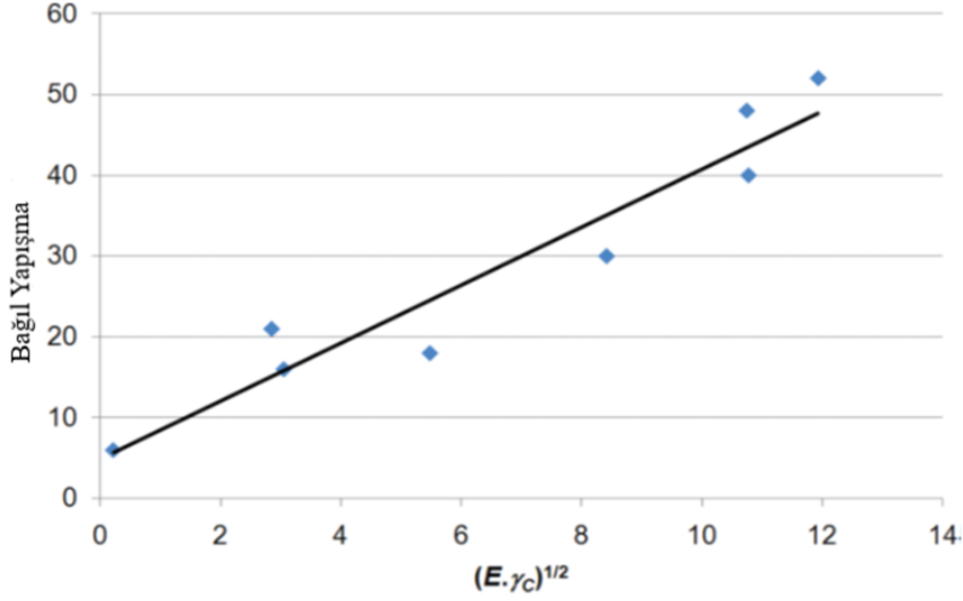
Şekil 4.12 Baier eğrisi

Brady ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda, biyokirliklik salımı mekanizmasının yalnızca düşük yüzey geriliminden değil aynı zamanda kaplamanın elastik modülünden (E) de önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir [93], [96].

4.5.2.6 Elastik Modül

Elastik modül, biyokirliklikde çok önemli bir rol oynar. Brady ve diğerleri, kritik yüzey enerjisi ile elastik modül arasında bir ilişki olduğunu bildirdi. Bulguları, minimum yapışmanın, en düşük yüzey enerjisinden ziyade alt tabakanın en düşük elastik modül değeriyle ilişkili olduğunu göstermektedir [93].

Bu olgu, üç tip çatlak açılma modunu tanımlayan kırılma mekaniği aracılığıyla anlaşılabilir: soyulma, düzlem içi kesme ve düzlem dışı kesme. Diğer iki kayma moduna göre daha az enerji gerektirdiğinden, elastik modülü düşük olan malzemeler soyulma modunda hasara karşı daha hassastır. Sonuç olarak, düşük yüzey gerilimine sahip olan flor esaslı polimerler, silikon esaslı polimerlere göre daha zayıf biyokirliklik salım performansı sergiler [2], [58].



Şekil 4.13 Biyokirlilik önleyici yüzeylerdeki bağli yapışmanın, kritik yüzey enerjisi (γ_c) ve E modülü ile bağıntısı

4.5.2.7 Kalınlık

Kalınlık, biyokirlilik salımlı kaplamaların kritik bir özelliğidir. Yaklaşık 50 μm kuru film kalınlığına sahip kaplamalar, herhangi bir kesik meydana geldiğinde alt tabakanın astarının kolayca açığa çıkmasına neden olabilir. Bu maruz kalma, biyokirliliklerin maruz kalan alana daha kolay ve sıkı bir şekilde yapışmasına olanak tanıyarak, biyokirlilik salma fonksiyonunun o spesifik bölge için etkisiz hale gelmesini sağlar [94], [97].

4.5.2.8 Biyokirlilik Salımlı Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları

Biyokirlilik salımlı kaplamalar, minimum etkileşim sayesinde düşük sürtünme direnci ve son derece düzgün bir topoloji sağlayarak deniz organizmalarının yüzeylere yapışmasını önleyen etkili alternatifler olarak hizmet eder. Bu kaplamalar aşağıdaki özelliklere sahiptir [71].

- Biositleri denize sızdırmaz veya salmazlar.
- Maksimum hıza, düşük sürtünme direncine ve daha az yakıt tüketimine ulaşmak için ideal olan ultra pürüzsüz yüzeylere sahiptirler.
- Çevreye minimum düzeyde zararlı madde yayarlar.
- 5-10 yıl arası daha uzun biyokirlilik önleme hizmeti ve kuru havuzlamalar arasında daha uzun aralıklar vardır.

- Kimyasal olarak dirençlidirler ve düşük oranda uçucu organik bileşiklere sahiptirler [71].

Biyokirlilik salımlı kaplamaların bazı dezavantajları ise şu şekildedir:

- Kendini temizleme özelliğinin çalışması için 8 knot üzerinde bir hız gereklidir.
- Mekanik mukavemetleri düşüktür, bu da onları hasara karşı hassas hale getirir.
- Kondisyon filmini yüzeylerden çıkarmak, yüksek hızlarda bile zor olabilir [98].

4.5.3 Amfilik Kaplamalar

Hem hidrofobik hem de hidrofilik alanlara sahip amfilik kaplamalar, gelişmiş biyokirlilik önleyici özelliklerine sahip tek bir malzemede hem biyokirlilik salımlı hem de biyokirlilik dirençli yaklaşımlarının bir kombinasyonuna sahip olarak araştırılmıştır [12]. Polimerik yüzeyler için amfiliklik, birimlerin mikron altı veya nano ölçeklerde zıt kimya alanlarına (yani hem hidrofilik hem de oleofilik) sahip blok kopolimerlerden veya bazen polimer karışımlarından oluştuğu anlamına gelir [58]. Amfilik kaplama yüzeyleri, organizmanın tutunmasına direnmek için hidrofilik segmentleri (örneğin, polietilen glikol, PEG) içerir. yapışma mukavemetini azaltmak için hidrofobik segmentlerle (örn. polidimetilsiloksan, PDMS) birlikte kullanılır [99].

Hidrofilik kaplamalar ilk biyokirliliklerin tutunmasını önleyebilirken, hidrofobik yüzeyler düşük yüzey enerjisi nedeniyle salımı kolaylaştırır. Ancak, farklı deniz organizmaları çeşitli yapışma stratejileri kullandığından, hiçbir yüzey tipi deniz biyokirliliklerinin geniş yelpazesıyla etkili bir şekilde mücadele etmez. Makro biyokirlilikler hidrofobik, düşük modüllü yüzeylere zayıf bir şekilde yapışırken, diatomların hakim olduğu mikro biyokirlilikler hidrofobik kaplamalara, özellikle silikon bazlı olanlara daha güçlü yapışır. Hidrofobisite ve hidrofilisitenin tek bir kaplamaya entegre edilmesi, çeşitli biyokirliliklere direnen ve hidrodinamik kuvvetler yoluyla kolay salım sağlayan evrensel bir çözüm yaratabilir. Bu ikili ıslanabilirlik, amfilik kaplamaların biyokirlilik önleyici uygulamalarda etkili olabileceğini düşündürmektedir [100], [101].

5

BİYOKİRLİLİK ÖNLEYİCİ POLİMER MATRİSLİ NANOKOMPOZİTLER

5.1 Nanokompozit Kaplamalar

Nano boyutlu malzemeler, boyutu 1 nm ile 100 nm arasında olan malzemelerdir. Malzemeler nano boyutta olduğunda yüzey alanının hacme oranı değişir. Malzemeler nano boyutta olduğunda yüzey alanları ve arayüzey etkileşimleri artar. Nanokompozit malzemeler, en az bir bileşenin nano boyutta olduğu malzemelerdir. Nanokompozit malzemelerde nano boyuttaki takviye genellikle matris malzemesi içerisinde dağılmış durumdadır. Matris malzemesine nano boyutlu parçacıklar eklenerek kompozit malzemenin mekanik, elektriksel iletkenlik ve ısı iletkenlik özellikleri iyileştirilebilmektedir. Yaygın nano malzeme örnekleri ise; titanyum dioksit, çinko oksit, silika, grafen oksit vb.'dir [102].

5.2 Katkı Malzemeleri

5.2.1 Nano Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit (TiO_2) literatürde anataz, brokit ve rutil olarak bilinen üç farklı kristal formda bulunmaktadır. Anataz ve brokit kristal formunda iken metastabil halde bulunan titanyum dioksit, termal olarak uygun koşullar sağlandığında rutil kristal formuna dönüşmektedir. Brokit kristal formunun ticari uygulaması bulunmaz iken anataz kristal formu daha fotoreaktif olduğundan fotoelektrokimyasal enerji dönüşümü için avantajlıdır. Rutil formunun ise fotoreaktivitesi düşük olduğu ve yüksek kırılma indisinin de yüksek opaklık verdiği bilinmektedir. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinde yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, kristal türü ve kristal boyutu, uygulanan ışık şiddeti ve süresi, ortam sıcaklığı gibi pek çok parametre rol oynamaktadır. TiO_2 'nin kristal boyutu ve fazı TiO_2 'in band

boşluk enerjisini değiştireceğinden aktivitesini de değiştirir [103]. Fotoreaktivitesi yüksek olan titanyum dioksit, 320-400 nm UV ışığı altında su moleküllerini parçalayarak $\bullet\text{OH}$ ve O_2^- radikallerini oluştururlar ve böylece organik yapıdaki biyokirillilikleri CO_2 ve H_2O 'ya indirgeyebilirler [104]. Bununla birlikte, fotokatalizör titanyum dioksit yüzey ve su damlaları arasında temas açısının artırarak veya azaltarak (süperhidrofilik veya süperhidrofobik) yüzeye birçok özellik kazandırmaktadır.

Nano titanyum dioksit, uygulama alanlarının geniş olması nedeniyle dünyada en yaygın üretilen nano boyutlandırılmış taneciklerdir. Boyutları 1 ila 100 nm arasında bulunan nano titanyum dioksit tanecikleri yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve küçük tane boyutları sayesinde benzersiz fiziksel, kimyasal ve optik özelliklere sahiptirler. Güneş kremleri, fotokatalizör, boyalar, kaplamalar, çevresel uygulamalar gibi birçok alanda kullanımı tercih edilmektedir [105]. Özellikle çevresel uygulamalarda kullanımında, organik biyokirillilikleri parçalama kabiliyeti sayesinde onu değerli hale getirmektedir. Güneş varlığında, dışarıda bulunan biyokirillilikler nano TiO_2 içeren kaplamalar ile parçalanabilmektedir. Son yıllarda sentezlenen TiO_2 aerosolleri, aerojeller, nanotüpler, nano kristaller ve mezo gözenekli malzemeler dahil olmak üzere çeşitli TiO_2 malzemeleri umut verici fotoreaktivite göstermektedir.

5.2.2 Nano Çinko Oksit

Yerkabuğunda zinkit minerali olarak ve demirden sonra en bol bulunan ikinci metal oksit olan çinko oksit (ZnO), beyaz bir toz olarak görünür ve suda neredeyse çözünmez [106]. ZnO tozu, çimento, kauçuk, seramik, cam, pigmentler, piller, yağlayıcılar, boyalar, merhemler, yapıştırıcılar, plastikler, sızdırmazlık maddeleri ve yangın geciktiriciler dahil olmak üzere çok sayıda malzeme ve üründe katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Nano boyutlu çinko oksit (ZnO), benzersiz özellikleri nedeniyle çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Biyouyumlu ve antimikrobiyal özelliğinin olması ile tıbbi uygulamalarda, piller ve enerji depolama sistemlerinde, fotokatalitik özelliğe sahip olması nedeni ile fotokatalitik bozunumun tercih edileceği su arıtımı ve saflaştırılması, kozmetik, tekstil vb. birçok alanda kullanımı yaygındır [106], [107].

Nano boyutlu çinko oksit tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu morfolojide bulunmaktadır. Nanorodlar, nanoiğneler, nanoheliksler, nanoyaylar, nanohalkalar, nanokurdeleler, nanotüpler, nanokemerler, nanoteller ve nanotarakları tek boyutlu formlarıdır; nanoplakalar/nanotabakalar ve nanopeletler bunların iki boyutlu formlarıdır; çiçekler, karahindibalar, kar taneleri, iğne yapraklı deniz kestanesi benzeri yapılar vb. ise ZnO nanotaneceklerinin üç boyutlu morfolojileri olarak sayılır.

5.2.3 Grafen Oksit

Grafen, hekzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı ve mevcut tüm karbon allotroplarının temel yapıtaşı olan tek katmanlı ve bir atom kalınlığında nano boyutta parçacıktır [108]. Karbon atomları 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120° açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri ise grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek ona sıra dışı özellikler kazandırır [109]. Karbon atomunun allotropları incelendiğinde tüm allotropları yapı taşı grafendir. Grafit üst üste yığılı birçok grafen tabakası, nanotüp boru haline yuvarlatılmış grafen tabakası, fulleren ise buruşturulup top haline getirilmiş grafen tabakasıdır [110]. İki boyutlu, tek atom kalınlığında olması ve kuvvetli bağ yapısı ile eşsiz moleküler bir yapı olan grafen, çok iyi elektrik, elektrokimyasal, optik, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Yapılan çalışmalar tek tabakalı grafenin yaklaşık olarak 1100 GPa E modülüne ve 130 GPa çekme mukavemetine sahip olduğunu göstermektedir. Grafen, oda sıcaklığında $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ iletkenliğine ve yaklaşık $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'lik bir geniş yüzey alanına sahiptir. Grafen $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ termal iletkenliği ile karbon nanotüpler (CNTs) ile altın, gümüş ve bakır gibi metallerden daha iyi iletkenliğe sahiptir. Tek tabakalı grafenin optik geçirgenliği %97.7'dir [111]. Bahsedilen bu üstün özelliklerinden dolayı Grafen günümüzde birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaya başlamış olup geleceğin malzemesi olarak da umut vaat etmektedir. Grafenin uygulama alanları; sensörler, transistörler, şeffaf iletken elektrodlar, kompozit materyali (özellikle uçak endüstrisi; düşük ağırlık, yüksek direnç), hidrojen depolama, yakıt hücreleri, entegre devre komponentleri, adsorbent, katalizör destek malzemesi, ısı transfer malzemesi, bataryalar (şarj ömrü çok uzun süper pil malzemesi, kapasitörler (elektrik depo eden ultra kapasitorler) olarak sıralanabilir [112].

Oksidasyon yöntemi ile elde edilen grafen türevleri grafen tabanlı materyal/kompozit üretiminde fonksiyonel gruplar sebebiyle bağ yaparak yüzey oluşumuna daha uygundur. Grafenin aksine yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran grafen oksit (GO), 19. yüzyıl başlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir. Hummers metodu ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları grafit yapısı içerisine yerleşmektedir. Fonksiyonel gruplar, oksidasyon işlemi ile tabakalar arasına girilerek kuvvetli etkileşim kurdurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmüş olur. GO'nun çözücülerde kolaylıkla disperse olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Diğer yandan hidrofilik özellikli GO'da sp^2 bağlarının bozulması sebebiyle elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan hale gelmektedir [108]. GO, bol miktarda hidrofilik oksijenli fonksiyonel grup getirmesi nedeniyle suda stabil bir şekilde dağılmış tek tabakalı tabakalara kolayca eksfoliye edilebilir [113].

5.2.4 Nano Silika

Nano silikalar da nano titanyum dioksit gibi, küçük parçacık boyutu nedeniyle artan yüzey alanı ve reaktivite gibi benzersiz özellikler sergiler. Bu özellikler onu çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda değerli kılmaktadır. Kullanıldığı başlıca uygulamalar ise; çimento, beton, kauçuk, plastik, kozmetik ürünler, farmasötik uygulamalar vb. birçok alanda tercih edilmektedir [114].

Nano silika ilave edildiği ürünlerde mekanik özellikleri geliştirirken malzemenin aşınmaya, korozyona ve zor hava koşullarına karşı dayanımını artırır. Yüksek yüzey alanına sahip olması ile hidrofobik veya UV direncine sahip yüzeyler elde etmek için idealdir. Kaplamaların aynı zamanda çizilme direncini, sertliğini, kimyasal kararlılığını artırmaktadır. Kendini onaran beton uygulamalarında su geçirimsizliği sağlayarak gözenek ve çatlakların arasını dolduran kalsiyum silikat hidratı oluşturmak için kalsiyum hidroksitle birleşerek kendini yenileyen malzemeler oluşturur [115].

5.2.5 Nanohibritler

Nanohibrit katkı maddeleri nanotanecikleri diğer bileşenlerle (polimerler, metaller veya seramikler gibi) birleştirerek yeni özellikler geliştiren veya yaratan gelişmiş malzemelerdir. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanı ve iyileştirilmiş reaktivite gibi nanomalzemelerin benzersiz özelliklerini kullanarak mekanik mukavemet, kimyasal direnç, elektriksel iletkenlik ve yüzey özellikleri gibi çeşitli uygulamalarda üstün performans sağlar.

ZnO, SiO₂ ve TiO₂ nanotanecikleri içeren nanohibrit katkı maddeleri, geliştirilmiş özellikleri ve işlevsellikleri nedeniyle kompozit malzemeler, katmanlı üretim, kaplamalar, termal ve elektriksel iletkenlik, çevresel uygulamalar, biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

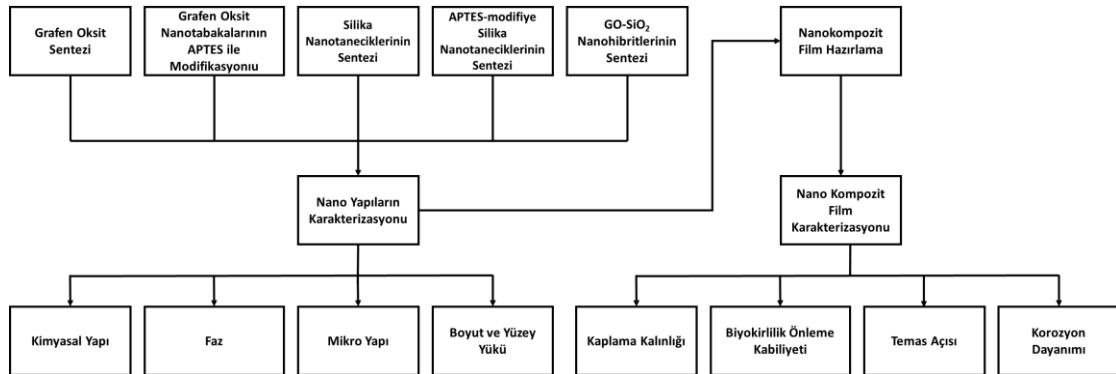
Kompozit malzemelerin üretiminde ZnO nanotaneciklerin yapıya dahil edilmesi kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Örneğin, aramid elyaf takviyeli kompozitlerin darbe direncinin artırılmasında ve malzemenin kırılabilirliğinin azaltılmasında ZnO nanotanecikler büyük rol oynamaktadır [116]. Hibrid materyallerin hazırlanmasında polimerler matris olarak akrilik ve siloksan yaygın olarak kullanılırken ve içerisine SiO₂, alüminyum oksit (Al₂O₃), kalay oksit (SnO₂) ve TiO₂ nanotanecikleri eklenerek hibrid kaplamalar elde edilmektedir [117].

Kaplama tasarımına nano ZnO, GO, SiO₂ ve TiO₂ taneciklerinin ilave edilmesi kaplamaların korozyon direncini, dayanıklılığını ve mekanik mukavemetini artırırken bu gelişmeler otomotiv ve endüstriyel kaplamalar için uygun hale gelmektedir [118].

Polimer matris yapıya ZnO ve TiO₂ nanohibritlerinin eklenmesi, polimerlerin termal ve elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde iyileştirebilir ve bunları elektronik ve termal yönetim sistemlerindeki uygulamalar için uygun hale getirebilir.

Çevresel uygulamalarda ise yukarıda da bahsedilen ZnO ve TiO₂ nanohibritleri özellikle UV ışığı altında ışığın dalga boyunu kullanarak biyokirillikleri parçalamada rol alarak fotokatalitik uygulamalarda kullanımı araştırılmaktadır. Aynı zamanda çevresel açıdan, biyokirillik önleyici uygulamalarda nano SiO₂ gibi katkıları katkılanarak yüzey morfolojisi değiştirilmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Bu tez çalışması, grafen oksit ve silika esaslı nanotaniciklerin sentezi ve bu nanotaniciklerin su bazlı epoksi reçineye katkılanarak polimer nanokompozit kaplamaların geliştirilmesi olmak üzere 2 temel bölümden oluşmaktadır. Birinci aşamada; grafen oksit nanotabakaları, silika nanotanicikleri, bu iki nano yapının 3-aminopropil) trietoksisilan ile modifiye edilmiş türleri ve grafen oksit-silika nanohibriti olmak üzere 5 farklı nanoyapı sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen bu 5 farklı nanoyapı karakterize edilmiştir. İkinci aşamada ise; bu nano yapılar polimer matrisin ağırlıkça % 0.1, % 0.25 ve % 0.5'i olacak şekilde epoksi reçineye katkılanarak farklı bileşimde toplam 16 adet polimer nanokompozit hazırlanmıştır. Elde edilen polimer nanokompozit lateksler, aplikatör yardımı ile 2 mm kalınlığında DKP DC01 (JIS G 3141) çelik sac yüzeyine uygulanarak film haline getirilmiş ve oluşan polimer nanokompozitlerin kaplama özellikleri ayrıntılı olarak tayin edilmiştir. Şekil 6.1 bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerin akış şemasını göstermektedir.



Şekil 6.1 Deneysel akış şeması.

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Grafit tozu (%99), sülfürik asit (H_2SO_4 ; %98), potasyum permanganat (KMnO_4), sodyum nitrat (NaNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2 ; %35) ve hidroklorik asit (HCl ; %37) grafit oksit sentezinde kullanılmıştır. Tetraetilortosilikat (TEOS, %98), etanol (%99), amonyak (NH_3 ; %25), etanol (%99.9) ve (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) modifiye nano silika taneciklerinin eldesinde kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Polimerik kaplamaların hazırlanmasında polimer matris olarak katı madde oranı % 75-80, 25 °C'deki viskozite değeri 4000-7000 mPa.s ve epoksi molar kütlesi 250 g.eq⁻¹ olan bir su bazlı epoksi reçine emülsiyonu (MYPOX W 100) kullanılmıştır. Epoksi reçine sertleştiricisi olarak ise 25 °C'deki viskozite değeri 1000-3000 mPa.s ve amin hidrojen eşdeğer ağırlığı (AHEW) 210 g.eq⁻¹ olan poliamid tipi su bazlı bir sertleştirici (RECURE W 900) kullanılmıştır. Epoksi reçine ve sertleştiricisi Reaksiyon Kimya firmasından temin edilmiştir. Polimerik kaplamaların hazırlanmasında substrat olarak 2 mm kalınlığında ve kimyasal bileşimi maksimum % 0.12 karbon (C), % 0.60 mangan (Mn), % 0.045 fosfor (P) ve % 0.045 kükürt (S) olan Yametaş Yassı Metal Mamulleri San. Ve Tic A.Ş.'den temin edilen soğuk haddelenmiş düşük karbonlu çelik sac (DKP DC01) levhalar kullanılmıştır. Deneylerde bidistile su kullanılmıştır.

6.2 Ekipmanlar

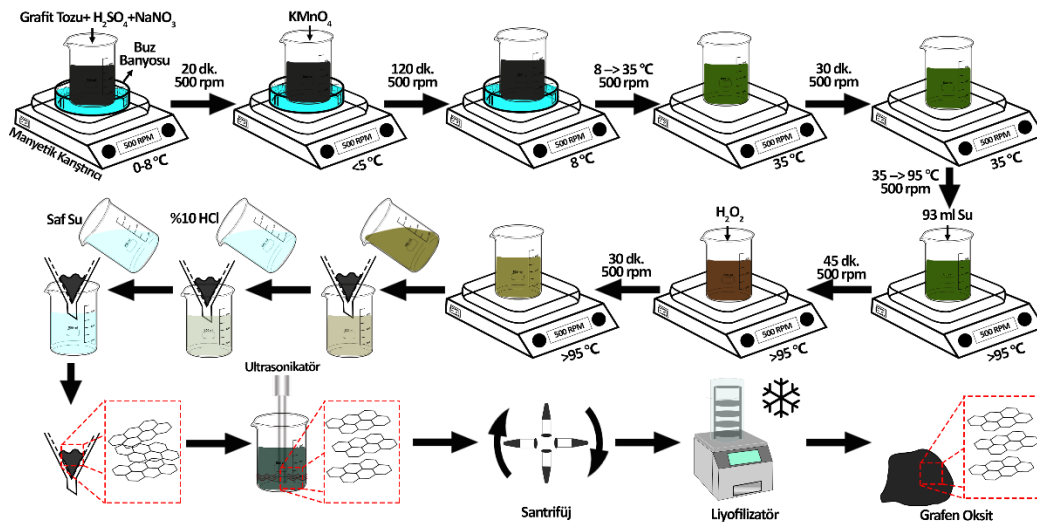
Tablo 6.1’de deneylerde kullanılan laboratuvar ekipmanları verilmiştir.

Tablo 6.1 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar

Kullanılan Ekipmanlar	Özellikler	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	Isolab; 10-1500 rpm, 0-300 °C	Çözeltilerin hazırlanması ve karıştırılması
Etüv	Blulab; 25-250 °C	Numune ve malzemelerin kurutulması
Hassas Terazî	Denver Instrument, TB-124; 0-210 g, 0.0001 g hassaslıkta	Kimyasal madde tartımı
Ultrasonikatör	Bandelin, Sonopuls	Nanotaneceklerin dağıtılması
Sonikasyon Su Banyosu	Bandelin Sonorex	Çözelti hazırlama
Liyafilizatör	Telstar Croyodos-80	Sentezlenen yapılardan suyun uzaklaştırılması
Santrifüj cihazı	Nüve Nf 800R	Sentezlenen yapıların çöktürülmesi
Dağıtıcı	Lau Disperser DAS200	Homojen karışımların hazırlanması
Film aplikatörü	TQC Baker film aplikatörü genişlik 100 mm, kalınlık 30/60/90/120 µm	Sentezlenen nanokompozit polimer lateksin film haline getirilmesi

6.3 Grafen Oksit Sentezi

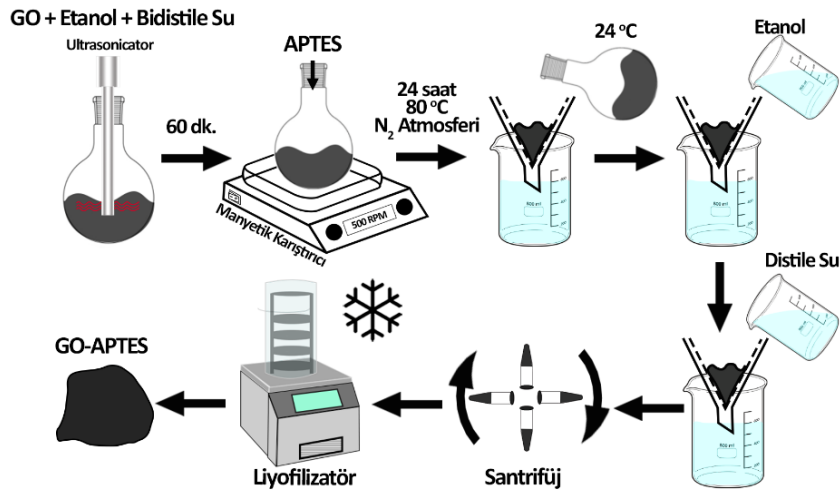
GO, Modifiye Hummers metodu temel alınarak hazırlanmıştır [119]. Reaksiyon soğuk ve sıcak olmak üzere iki aşamada oluşturulmuştur. İlk aşama olan soğuk (0-8 °C) aşamada, buz banyosu içerisinde 0.5 g grafit tozu üzerine 11.5 mL %98'lik H_2SO_4 ve 0.25 g $NaNO_3$ eklenerek 20 dk. 500 rpm'de karıştırılmıştır. Karışım üzerine 3 g $KMnO_4$ 25 dk. boyunca yavaş yavaş eklenmiştir. $KMnO_4$ eklenmesi sırasında sıcaklığın 5 °C'yi aşmamasına dikkat edilmiştir. $KMnO_4$ tamamen eklendikten sonra 2 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. İkinci aşamada ise, sıcaklık 35 °C'ye çıkarılmıştır ve yarım saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında tutulmuştur. 17 °C'den sonra oksidasyonun başlaması ile rengin koyu yeşile döndüğü gözlemlenmiştir. Sonrasında; 23 mL distile su reaksiyon ortamına damla damla eklenerek sıcaklığın 95 °C üzerine çıkması sağlanmış ve bu sıcaklıkta yarım saat boyunca 500 rpm'de karışıma devam edilmiştir. Karışım üzerine 70 mL distile su eklenerek 15 dk. daha karıştırılıp, 4 mL H_2O_2 yavaşça eklenerek koyu kahverengi olan rengin altın sarısına döndüğü gözlemlenmiştir. Grafit oksit tabakalarını reaksiyon ortamından ayırmak için sıcak karışım filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur ve ikişer kez sırasıyla ağırlıkça %10'luk sulu HCl çözeltisi ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrası elde edilen grafit oksit ürünü suda dağıtılarak 2 saat süreyle ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonikasyon sonrası dispersiyonlara santrifüj işlemi uygulanmış ve elde edilen sulu çökelti liyofilizatörde 2 gün boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 6.2'de GO sentezi adımlarının şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 6.2 Grafen oksit sentezi.

6.4 Grafen Oksit Nanotabakalarının APTES ile Modifikasyonu

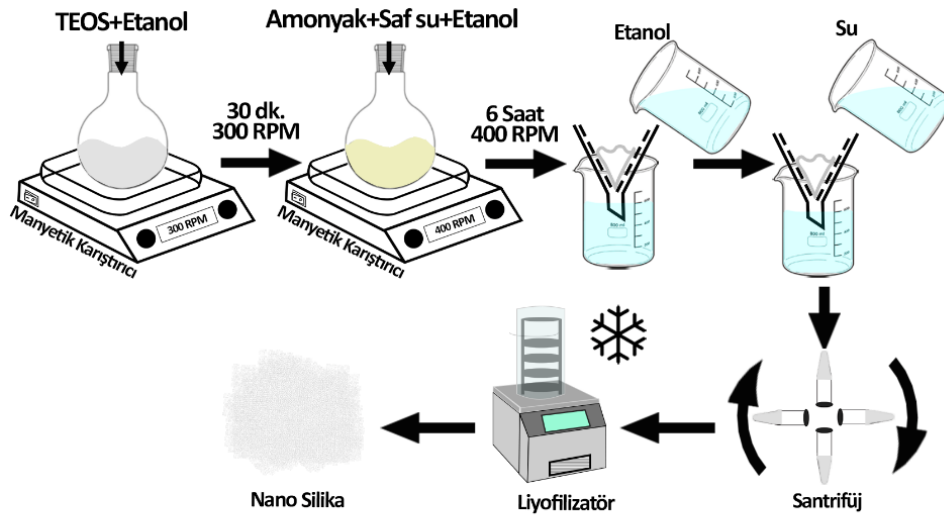
İlk olarak 200 mg GO 60 mL etanol – bidistile su (hacimce etanol/bidistile su: 2/3) karışımında ultrasonikatör yardımı ile 1 saat boyunca tek boyunlu balonda dağıtılmıştır. Sonrasında tek boyunlu balon manyetik karıştırıcıya alınmış ve üzerine 2 g APTES yavaş yavaş damlatılarak karıştırma altında eklenmiştir. APTES'in eklenmesi tamamlandıktan sonra 24 saat boyunca 80°C de azot atmosferi altında karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Bu süre sonunda, karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen ürün çözelti ortamından alınmış ve iki kere etanol iki kere de distile su ile yıkanmıştır. Sonrasına ürün, 9000 rpm'de santrifüjlenerek çöktürölüp liyofilizatörde kurutulmaya bırakılmıştır [120]–[122].



Şekil 6.3 Grafen oksit nanotabakalarının APTES ile modifikasyonu

6.5 Silika Nanotaneciklerinin Sentezi

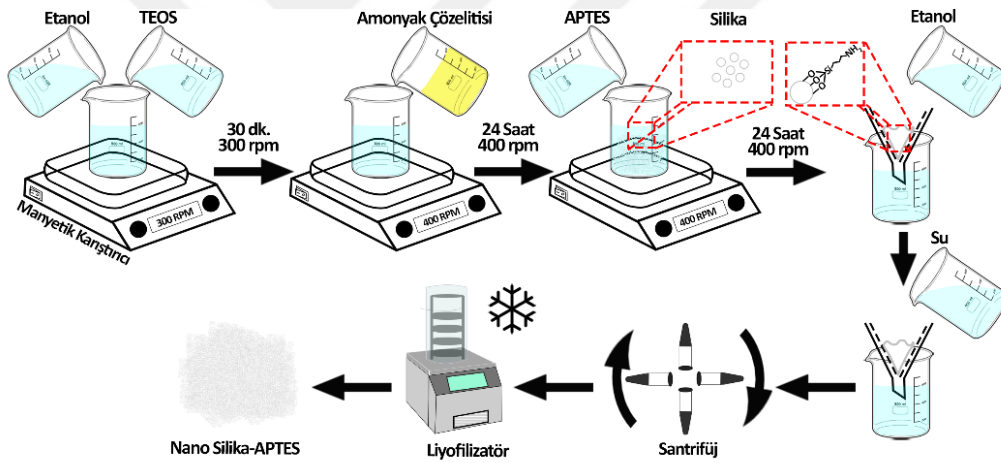
Nano silika sentezi sol-jel yöntemi esas alınarak sentezlenmiştir [123]. Kullanılan kimyasal oranları tanecik boyutunun 60-70 nm aralığında tutulması için optimize edilmiştir. Silika sentezi 3.35 mL TEOS ve 14.5 mL etanolün tek boyunlu bir balona alınıp 300 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 30 dk. boyunca karıştırılması ile başlatılmıştır. 30 dk.'nın sonunda 1.14 mL amonyak çözeltisi, 0.5 mL saf su ve 14.5 mL etanol sisteme eklenerek 400 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 6 saat süresince karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen nanotanecikler çözelti ortamından ayrıldıktan sonra iki kere etanol iki kere de distile su ile yıkanmıştır. Ürün 9000 rpm'de santrifüjlenerek yıkama ortamından çöktürülmüştür. Daha sonrasında; çöktürülen ıslak ürün liyofilizatörde kurutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 6.4 Silika nanotanecik sentezi

6.6 APTES-modifiye Silika Nanotaneciklerinin Sentezi

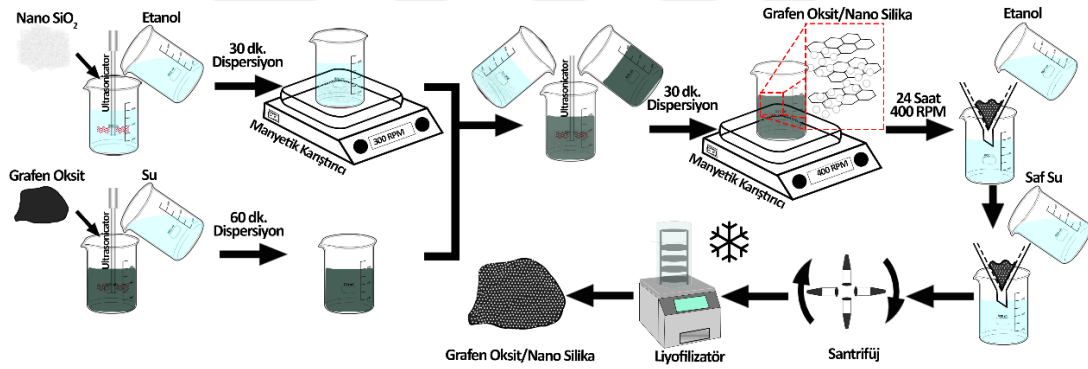
APTES-modifiye silika nanotaneciklerinin sentezi sol-jel yöntemi esas alınarak sentezlenmiştir [124]. 1.9 mL TEOS ve 60 mL etanolün tek boyunlu bir balona konulup 300 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 30 dk. boyunca karıştırılmıştır. 30 dakikanın sonunda 2.85 mL amonyak çözeltisi karışıma eklenerek 400 rpm hızında ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda ise oluşan silika taneciklerinin yüzeyini modifiye etmek için 2 mL APTES damla damla sisteme eklenmiştir. APTES eklemesi tamamlandıktan sonra 400 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığında sistem 24 saat daha karıştırılmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda elde edilen ürün reaksiyon ortamından ayrıldıktan sonra iki kere etanol iki kere de distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan ürün 9000 rpm'de santrifüj işlemine tabi tutularak yıkama ortamından çöktürülmüş ve sonrasında liyofilizatörde kurutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 6.5 APTES-modifiye silika nanotaneciklerinin sentezi

6.7 GO-SiO₂ Nanohibritlerinin Sentezi

İlk olarak 0.1 g SiO₂ nanotanecekleri (Bölüm 6.6’da elde edilen) 30 dk. boyunca ultrasonikasyonda 12 mL etanol içerisinde dağıtılmıştır. Elde edilen süspansiyon 30 dk.’nın sonunda manyetik karıştırıcıya alınarak 300 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Diğer taraftan, 0.02 g GO (Bölüm 6.3’de elde edilen) 12 mL bidistile su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikasyonda dağıtılmıştır. Bu GO dispersiyonu üzerine SiO₂ – etanol süspansiyonu eklenerek 30 dk. daha karışım ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrası elde edilen homojen dispersiyon, bir balon içerisine alınarak manyetik karıştırıcıda 400 rpm karıştırma hızında ve oda koşullarında 24 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen ürün reaksiyon ortamından ayrılıp iki kere etanol iki kere de distile su ile yıkanmıştır. Yıkama ortamından 9000 rpm’de santrifüj işlemi ile çöktürülen ürün sonrasında liyofilizatörde kurutulmaya bırakılmıştır. Şekil 6.4’de nanohibritlerin sentez aşamalarını göstermektedir.



Şekil 6.6 Nanohibrit sentezi.

6.8 Polimer Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması

Polimer nanokompozit kaplamaları hazırlama işlemleri aşağıdaki adımlar sırasıyla izlenerek gerçekleştirilmiştir:

- İlk olarak GO nanotanecekleri su bazlı epoksi reçinenin ağırlıkça % 0.1 olacak şekilde reçineye eklenmiştir.
- GO nanotabakalarının epoksi matris içerisinde homojen dispersiyonunu sağlamak için; LAU dispersiyon cihazı kullanılarak ve ağırlıkça aynı miktarda 6 mm çapında alümina bilyalar varlığında karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından katkılanırılmış karışım 20 mesh elekten süzülerek katkılanırılmış reçine bilyalardan ayrılmıştır.
- Elde edilen bu nanokompozit lateks üzerine ağırlıkça 1:2 oranında (su bazlı epoksi:sertleştirici) epoksi sertleştiricisi eklenerek karıştırılmıştır.
- Hazırlanan karışım 10*10 cm ölçülerinde kesilmiş DKP DC01 çelik sac üzerine film aplikatörü yardımı ile 120 µ yaş film kalınlığında kaplanmış ve çapraz bağlanama reaksiyonlarının tamamlanıp polimer nanokompozit film oluşumu için oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

Ağırlıkça % 0.25 ve % 0.5 GO içeren ve ağırlıkça % 0.1, % 0.25 ve % 0.5 oranında Bölüm 6.4, 6.5, 6.6 ve 6.7’de sentezlenen diğer nanotanecekleri içeren kaplama numunelerinin hazırlanmasında da bu polimer nanokompozit kaplama yöntemi yukarıda verildiği şekliyle aynen uygulanmıştır. Tablo 6.2 hazırlanan tüm polimer nanokompozit kaplamaların numune kodlarını ve kaplama bileşimlerini göstermektedir.

Tablo 6.2 Numune listesi

Numune Adı	Nanotanecek Türü	Nanotanecek Oranı (%)¹
0.1-GO	Grafen Oksit	0.1
0.25-GO	Grafen Oksit	0.25
0.5-GO	Grafen Oksit	0.5
0.1-SiO ₂	Silika	0.1
0.25-SiO ₂	Silika	0.25
0.5-SiO ₂	Silika	0.5
0.1-GO-APTES	APTES Modifiye Grafen Oksit	0.1
0.25-GO-APTES	APTES Modifiye Grafen Oksit	0.25
0.5-GO-APTES	APTES Modifiye Grafen Oksit	0.5
0.1-SiO ₂ -APTES	APTES Modifiye Silika	0.1
0.25-SiO ₂ -APTES	APTES Modifiye Silika	0.25
0.5-SiO ₂ -APTES	APTES Modifiye Silika	0.5
0.1-N-Hibrit	Grafen Oksit-Silika Nanohiriti	0.1
0.25-N-Hibrit	Grafen Oksit-Silika Nanohiriti	0.25
0.5-N-Hibrit	Grafen Oksit-Silika Nanohiriti	0.5

¹ Nanotanecek oranı kullanılan su bazlı epoksi reçinenin ağırlıkça %'si olarak alınmıştır.

6.9 Karakterizasyonlar

Fourier-transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi (Perkin-Elmer Spectrum FT-IR Spektrometresi, ATR yöntemi) 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

X-ışını Kırınımı (XRD) analizi için Bruker D8 Gelişmiş Difraktometre cihazı kullanılmıştır. Analiz parametreleri; CuK α radyasyonu, 40 kV hızlanma voltajı ve 25 mA akım olup 10–80° aralığında 2 θ değerleri alınmıştır.

Nano yapıların morfolojisi ve elemental dağılımı Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi (SEM-EDS) analizi ile IXRF EDS ile donatılmış JEOL JSM-6060 LV cihaz ile incelenmiştir. Tüm numuneler analiz öncesi Au-Pt (Quorum SC7620 - Mini Sputter Moater/Glow Discharge System) ile kaplanmıştır.

Nano yapıların ortalama tanecik boyutları dinamik ışık saçılımı (DLS) tekniğinden faydalanılarak Zetasizer (Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK) cihazıyla tespit edilmiştir. Zeta potansiyel (ζ) analizleri ise yine Zetasizer cihazıyla elektroforetik ışık saçılması (ELS) metoduyla belirlenmiştir. Hem boyut hem de zeta potansiyel analizlerinde ölçümler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirmiştir. Bu ölçümler için numuneler, ultrasonikatör kullanılarak ve 0.1 mg/mL konsantrasyonda olacak şekilde suda dağıtılarak hazırlanmıştır.

Elde edilen polimer kaplamaların kalınlığı ISO 2178:2016 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [125]. Kaplama kalınlığının düzgün dağılımını incelemek için ölçümler DeFelsko Positest DFT Combo model kaplama kalınlığı ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler üç ayrı alandan alınarak ve elde edilen ortalama kaplama kalınlığı olarak kaydedilmiştir.

Polimer kaplamaların ıslatılabilirlikleri, ASTM D7334-08 standartına uygun olarak yaklaşık 5 μl 'lik bir damıtılmış su damlası kullanılarak optik tensiyometre (One Attention yazılımıyla Attention Theta optik tensiyometresi) ile ölçülmüştür [126].

Polimer kaplamaların DKP DC01 substratları için korozyon dayanım ölçümleri Potansiyostat (GAMRY model interface 1010B) ile gerçekleştirilmiştir. Potansiyostat, bir elektrokimyasal hücredeki çalışma elektroduna belirli bir potansiyel uygularken, buna karşılık gelen akım yoğunluğunu ölçmektedir. Potansiyostat, özellikle Tafel eğrisini elde etmek için kullanılan en yaygın cihazdır.

Tafel eğrisini ölçmek için kullanılan elektrokimyasal hücrede üç elektrot bulunmaktadır. Çalışma elektrodu, korozyon özellikleri incelenecek olan metal örneğidir. Referans Elektrot, potansiyel ölçümleri için sabit bir referans sağlar (genellikle Ag/AgCl veya Satürasyon Kalomel Elektrot (SCE) kullanılır). Karşı (Yardımcı) elektrot, hücreden geçen akımı iletme için kullanılır (genellikle platin veya grafit çubuğu tercih edilir). Bu tez çalışmasında; referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşı elektrod olarak platin ve ağırlıkça % 3.5 NaCl içeren sulu çözelti kullanılmıştır.

Tafel eğrisi, metal veya alaşımın korozyon davranışını, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) parametresi ile analiz etmeyi sağlamaktadır. Bu parametre yorumlanarak malzemenin korozyon dayanımı hakkında kapsamlı bir değerlendirme yapılabilmektedir.

Farklı bileşimlerdeki polimerik kaplamalarla kaplanmış metal plakalar, Kurşunlu Yat Limanında (40°21'52.2"N 29°02'00.4"E, Bursa, Türkiye) 1 m derinlikteki deniz suyuna daldırılmıştır. 10, 20 ve 40 gün sonra plakalar fotoğraflanmış ve son olarak deniz suyundan çıkarılarak laboratuvar testlerini yapmak üzere laboratuvara getirilmiştir. 10, 20 ve 40 gün sonrasında numunelere deniz suyu ortamının etkisi değerlendirilmiştir.

7

BULGULAR VE TARTIŞMA

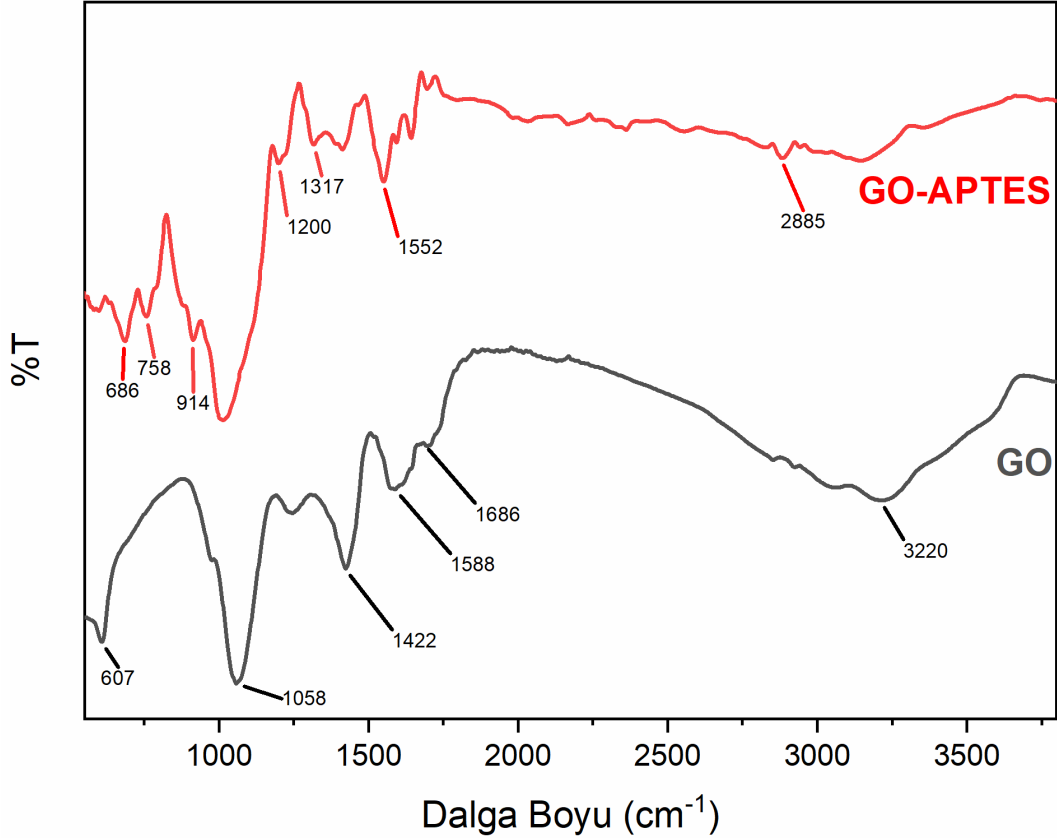
7.1 Nano Yapıların Karakterizasyonu

Bölüm 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 ve 6.7’de verildiği gibi sentezlenen GO, SiO₂, APTES ile modfiye edilmiş GO ve SiO₂ nanotanecekleri ve GO-SiO₂ nanohibritinin karakterizasyonları FT-IR, XRD, SEM-EDS, dinamik ışık saçılması (DLS) ve zeta potansiyeli analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

7.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Şekil 7.1 GO ve GO-APTES’nin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. GO spektrumundaki 3000-3500 cm⁻¹ aralığındaki yaklaşık 3220 cm⁻¹ merkezli geniş pik ve 1686 cm⁻¹’deki zayıf pik sırasıyla O-H ve C=O gerilme titreşimlerini, 1422 cm⁻¹’deki pik O-H eğilme, 1058 cm⁻¹ merkezli şiddetli pik C-O gerilme ve 607 cm⁻¹’deki pik O-H düzlem dışı eğilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bantlar oksidasyon sonucu grafit tabakalarına hidroksil, karbonil ve karboksilik asit gruplarının bağlandığını göstermektedir. Buna karşın; 1588 cm⁻¹’de gözlemlenen keskin pik ise grafit tabakalarının oksitlenmemiş aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşim bandını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile uyumludur ve grafit oksidasyonunun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir [127]–[131]. GO tabakalarının APTES ile modifikasyonundan sonra, 3220 cm⁻¹ merkezli geniş O-H gerilme titreşim bandının daraldığı ve şiddetinin azaldığı, 1422 ve 607 cm⁻¹’deki O-H eğilme bandlarının ise şiddetlerinde önemli derecede azalma olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, 1900-1200 cm⁻¹ bölgesindeki piklerin şiddetlerinde ve tepe noktası değerlerinde değişim görülmektedir. Bu bölgede 1552 cm⁻¹’de beliren şiddetli pik N-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 2885 cm⁻¹’de ortaya çıkan yeni pik APTES’in propil gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri bandını göstermektedir. GO-APTES’in spektrumunda 1317, 1200, 914,

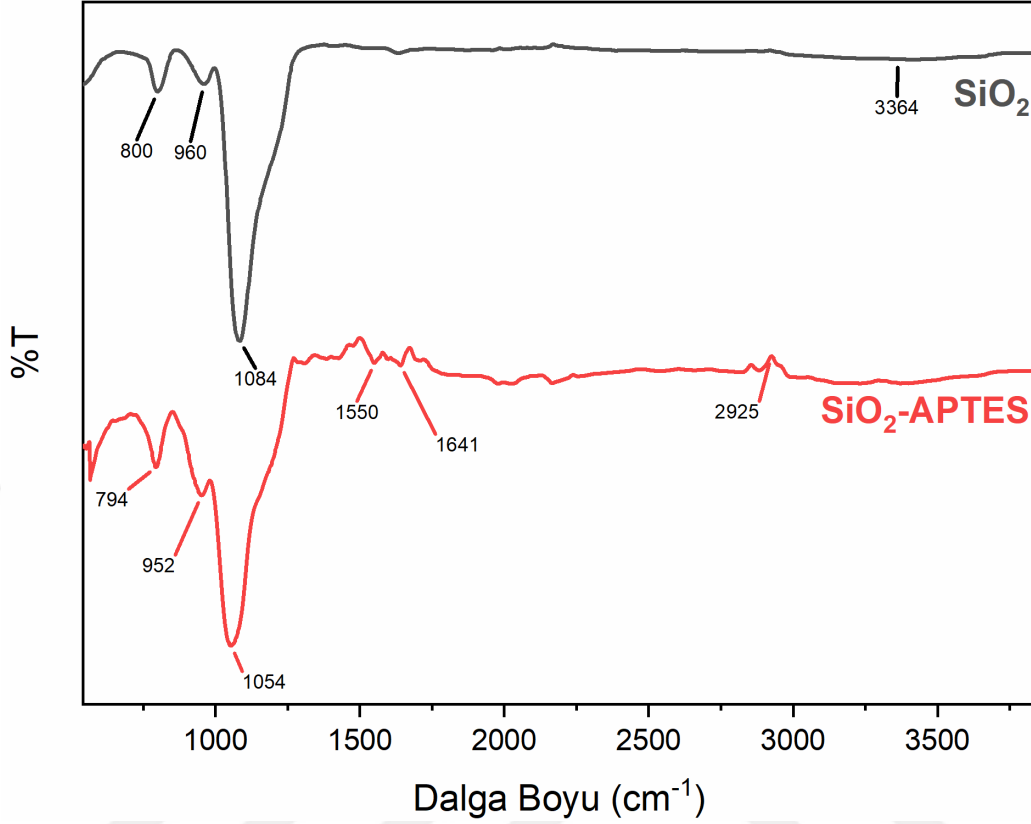
758 ve 686 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan yeni pikler sırasıyla C-N gerilme, Si-O-C gerilme, Si-OH gerilme (APTES'in hidrolizi ile oluşabilir), N-H düzlem dışı eğilme ve C-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. GO nanotabakalarına APTES modifikasyonu ile FT-IR spektrumunda meydana gelen bu değişimler APTES'in GO'ya kimyasal olarak bağlandığı ve modifikasyonun başarı ile gerçekleştiği sonucunu desteklemektedir [132]–[134]



Şekil 7.1 GO, GO-APTES'ye ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

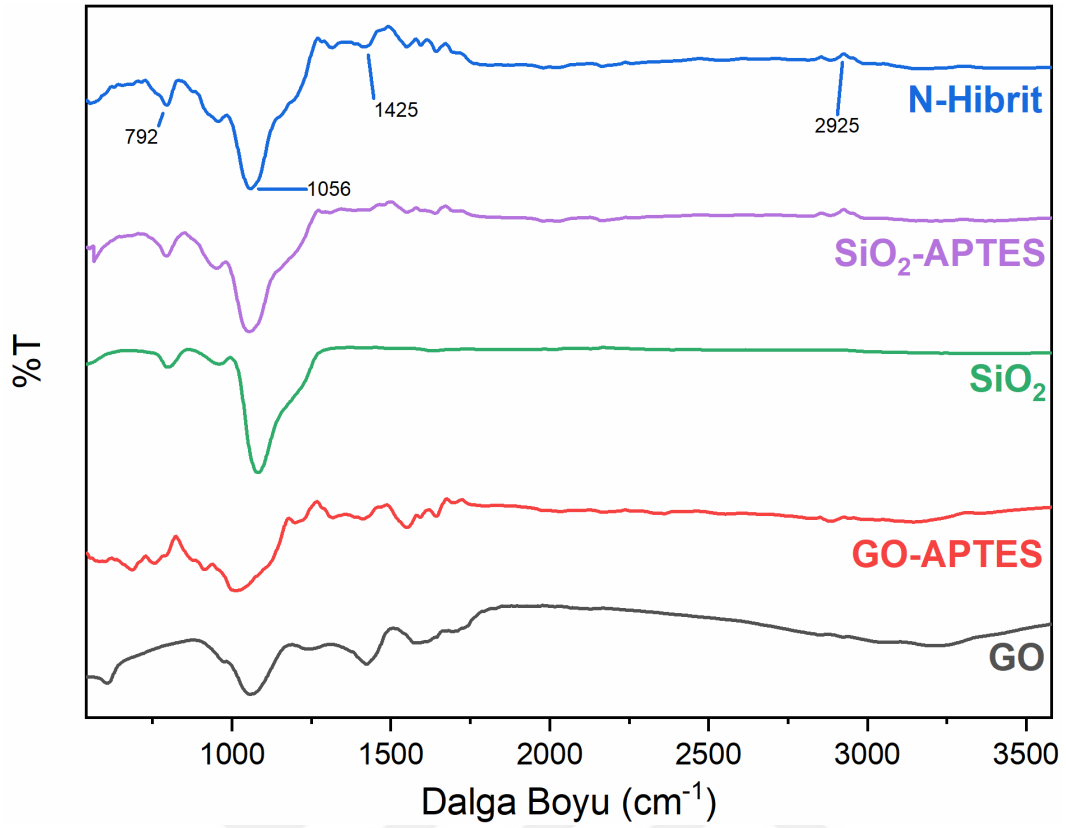
Şekil 7.2 SiO_2 ve SiO_2 -APTES'nin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Silika taneciklerinin FT-IR spektrumunda ortaya çıkan 1084 cm^{-1} 'deki şiddetli pik Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 960 ve 800 cm^{-1} 'deki bandlar ise sırasıyla Si-OH gerilme ve Si-O-Si simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Si-OH gerilme titreşiminin belirlenmesi, silika sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır. Modifiye edilmemiş silika ile kıyaslandığında, APTES modifiye silika örneğinde ortaya çıkan 2925 ve 1550 cm^{-1} 'deki yeni pikler sırasıyla APTES'in propil gruplarına ait C-H gerilme ve amin gruplarına ait N-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, APTES

bileşenlerinin silanizasyon işlemi sırasında silika parçacıklarının yüzeyine başarılı bir şekilde aşılandığını göstermektedir [135].



Şekil 7.2 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-APTES}$ 'ye ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

Şekil 7.3'de sentezlenen GO- SiO_2 nanohibrit yapıya ait FT-IR spektrumu görülmektedir. GO'nun oksijen içeren gruplarına ait karakteristik bandlarının büyük çoğunluğunun kaybolduğu ya da belirgin şekilde şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, $\text{SiO}_2\text{-APTES}$ 'e ait karakteristik pikler bu spektrumda da yer almaktadır. Ayrıca, C-N gerilme titreşimine karşılık gelen 1425 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni pik APTES'in amino grupları aracılığıyla GO yüzeyine bağlandığını göstermektedir. GO- SiO_2 nanohibrit yapının FT-IR spektrumundaki bu sonuçlar, nanohibrit yapının başarılı bir şekilde oluştuğunu desteklemektedir [131], [135].

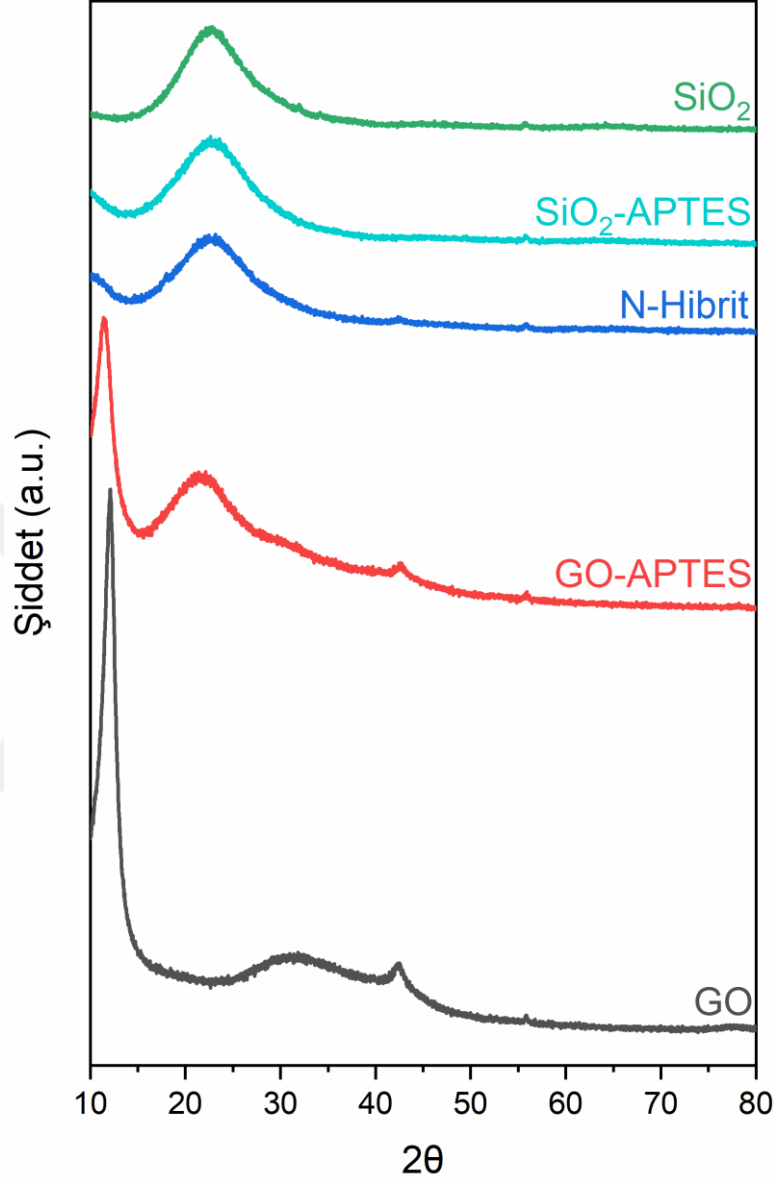


Şekil 7.3 GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve N-Hibrite ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

7.1.2 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Şekil 7.4 sentezlenen nanotaneceklerin XRD spektrumlarını göstermektedir. GO nanotabakalarının XRD spektrumunda, (002) düzlemine karşılık gelen $2\theta=10.07^\circ$ 'de gözlemlenen keskin ve yüksek yoğunluklu pik ve (100) düzlemine ait olan $2\theta=41.46^\circ$ 'de ortaya çıkan daha zayıf bir yoğunluğa sahip pik GO'nun kristalin yapısını ortaya koymaktadır [136]. Bragg kanununa göre hesaplanan GO tabakaları arasındaki mesafe 0.88 nm olarak belirlenmiştir [119]. Bu sonuçlar, grafitin oksidasyonu sonucu tabakalı yapıya oksijen içeren fonksiyonlu grupların bağlandığını ve bu grupların varlığı sonucu tabakalar arası mesafenin arttığını kanıtlar niteliktedir. GO'nun XRD spektrumu ve analiz değerleri literatürdeki GO XRD sonuçları ile örtüşmektedir [137]–[139]. APTES modifikasyonu gerçekleştirilmiş GO nanotabakalarında ise $2\theta=10.07^\circ$ 'deki kırınım pikinin kaybolmadığı gözlenmiştir. Bu, GO'nun yapısının tahrip olmadığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, bu kırınım pikin şiddetinin azaldığı ve ayrıca $2\theta=21.44^\circ$ 'de yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu sonuç; GO tabakaları

üzerine APTES modifikasyonunun etkin bir şekilde gerçekleştiğini ve silanli grupların yerleşmesinin GO tabakalarının düzenli diziliminde bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir [140].



Şekil 7.4 GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve N-Hibrite ait karşılaştırmalı XRD spektrumu

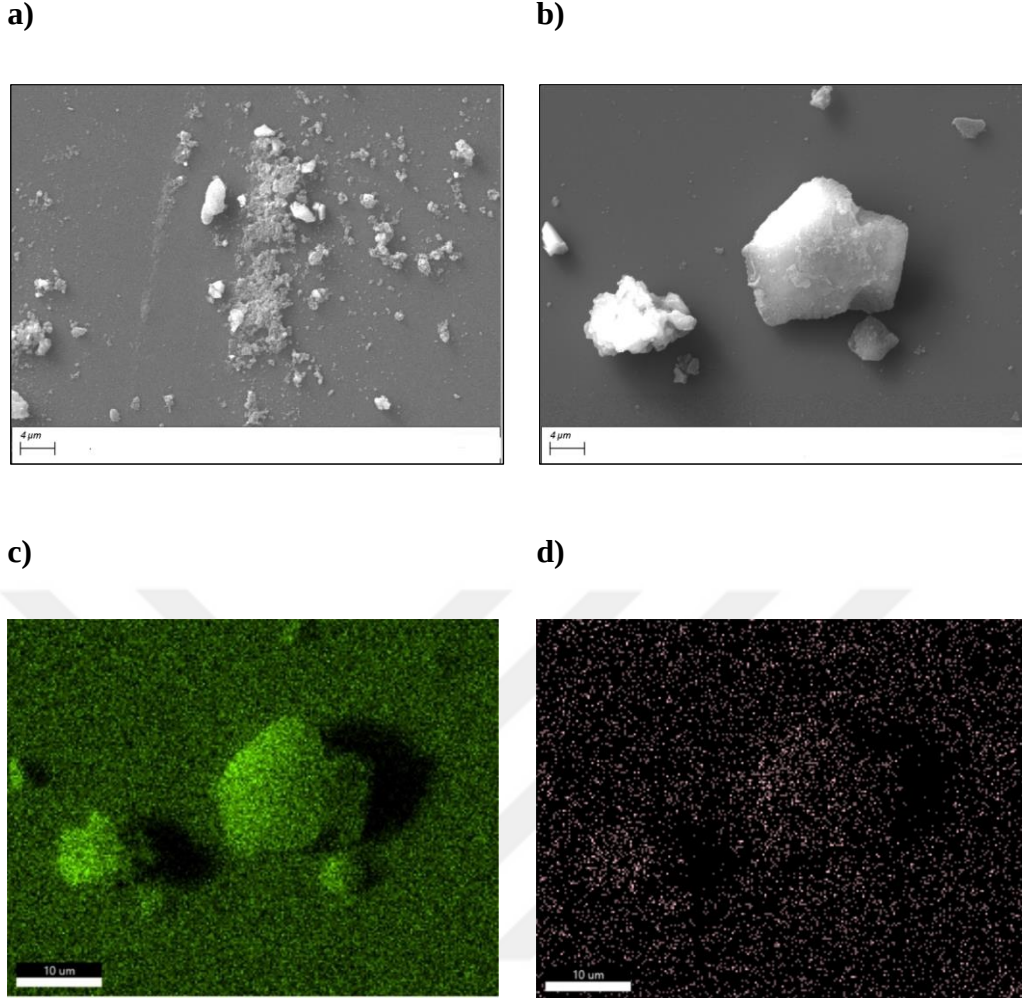
Şekil 7.4’de görüldüğü üzere SiO₂ nanotaneceklerine ait XRD spektrumunda SiO₂ nanotaneceklerinin parmak izi özelliği olarak bilinen ve amorf yapısını gösteren $2\theta=22.51^\circ$ ’de geniş bir pik saptanmıştır [141]. Bu nanotaneceklerle APTES modifikasyonunun XRD spektrumunda belirgin bir değişiklik yaratmadığı ve geniş pikin tepe noktasının $2\theta=22.88^\circ$ ’ye kaydığı gözlenmiştir.

GO-SiO₂ nanohibritinin (N-Hibrit) XRD spektrumunda ise SiO₂-APTES nanotaneciklerinin gösterdiği kırınım piklerine benzer bir kırınım profili ortaya çıkmış ve amorf silika yapısıyla uyumlu (101) kristalografik düzleme karşılık gelen $2\theta=23.60^\circ$ 'de geniş bir pik görülmüştür. GO spektrumunda görülen $2\theta=10.07^\circ$ 'deki kırınım pikinin tamamen kaybolduğu ve $2\theta=41.46^\circ$ 'deki pikin ise şiddetinin belirgin bir şekilde azaldığı saptanmıştır. GO-SiO₂ nanohibriti için bu kırınım pikleri, GO yüzeyine SiO₂ taneciklerinin bağlanması ve GO yüzeyindeki bazı oksijen içeren fonksiyonel gruplarının indirgenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır [127]–[131], [142]. Ayrıca, SiO₂ taneciklerinin GO nanotabakalarının arasına girerek yeniden istiflenmelerini azalttığı bilinmektedir [143].

7.1.3 Mikroyapısal Analiz

EDS analizinde gözlemlenen yüksek oksijen yoğunluğu, yalnızca SiO₂ yapısının içsel oksijen atomlarından değil, yüzeydeki hidroksil (-OH) gruplarından da kaynaklanmaktadır. SiO₂ yüzeylerindeki hidroksil (Si-OH) grupları oksijen sinyalini artırır. SEM görüntülerinde gözlemlenen yüzey morfolojisindeki tanecik boyutlarındaki çeşitlilik ve aglomere yapıların varlığı, yüzeyin pürüzlülüğünü ve aktif bölge sayısını artırmaktadır. Yüzeydeki bu morfolojik özellikler, SiO₂'nin kimyasal kararlılığı, reaktivitesi ve yüzey kaplama performansı açısından kritik bir rol oynamaktadır [144].

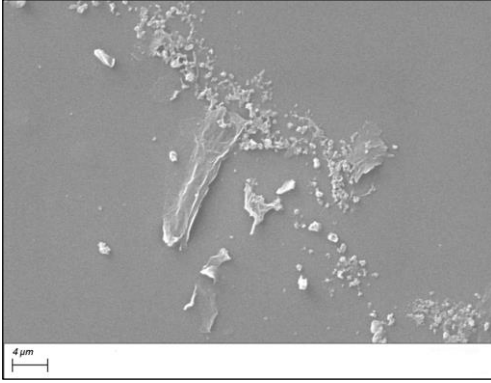
Şekil 7.5 (a-b) SiO₂ ve SiO₂-APTES nanotaneciklerinin x5000 büyütmedeki SEM görüntülerini göstermektedir. Her iki görüntüde de nanotaneciklerin bir araya gelerek aglomere oldukları gözlenmiştir. Şekil 7.5 (b)'de görüldüğü üzere, APTES modifikasyonu ile, SiO₂ taneciklerinin bir araya gelmesi artmış ve daha büyük boyutlu aglomere tanecikler oluşmuştur. Şekil 7.5 (c-d) ise SiO₂-APTES nanotaneciklerinin SEM analizi ile elde edilen oksijen ve azot elementlerinin EDS haritalamasını göstermektedir. APTES modifikasyonu sonrası yapıda homojen bir oksijen ve azot elementi dağılımı görülmektedir. Ortaya çıkan homojen azot dağılımı, SiO₂ nanotaneciklerinin yüzeyinde azot içeren grupların varlığını ve APTES ile modifikasyonunun sağlandığını göstermektedir [145]–[147].



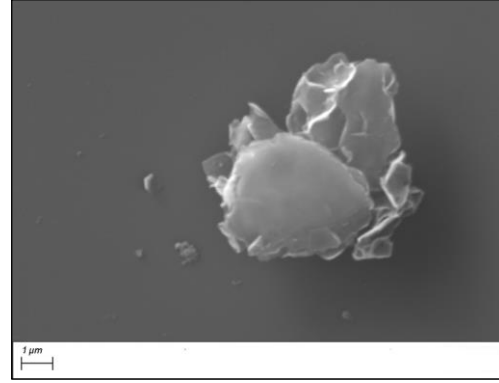
Şekil 7.5 SiO₂ (a) ve SiO₂-APTES (b) SEM görüntüleri ve SiO₂-APTES oksijen elementi (c) ve azot elementi (d) EDS haritaları

GO'nun x5000 büyütmedeki ve GO-APTES'in x18000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 7.6 (a-b)'de verilmiştir. GO'nun yaprak şeklinde tabaka yapısı ve katlanmış yüzey morfolojisi görülmektedir (Şekil 7.6 (a)). GO tabakalarının APTES ile modifikasyonu sonucunda yapraksı tabaka yapının korunduğu ancak tabakaların bir araya gelerek katmanlı yığınlar oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 7.6 (b)). GO-APTES nanotabakalarının SEM analizi ile elde edilen Şekil 7.6 (c-d)'deki karbon ve azot elementlerinin EDS haritalaması ise yüksek karbon elementi içeriğine sahip GO nanotabakalarında azot elementi varlığını göstermektedir. Bu sonuç, APTES'in GO yüzeyine modifikasyonunun gerçekleştiğini doğrulamaktadır [148], [149].

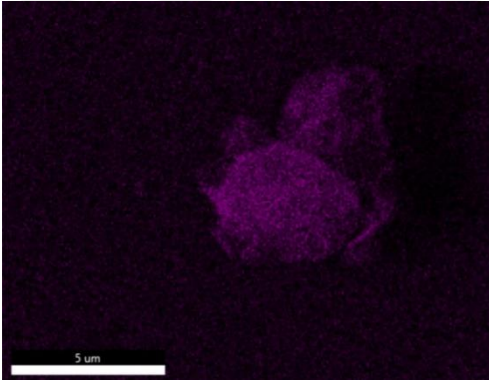
a)



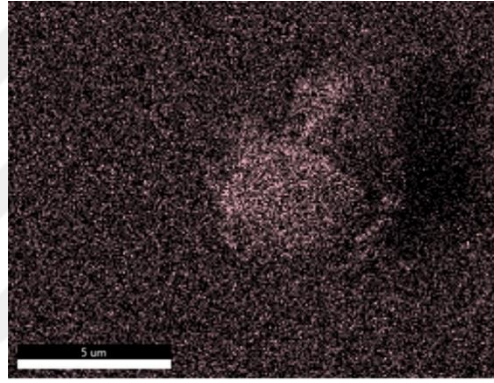
b)



c)



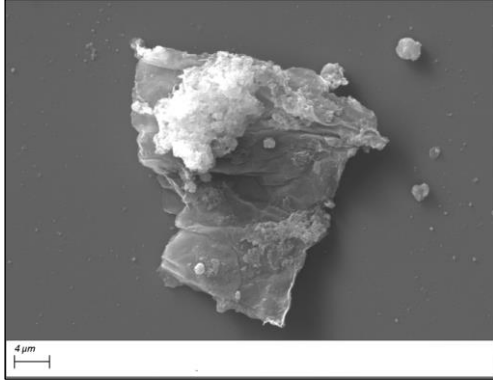
d)



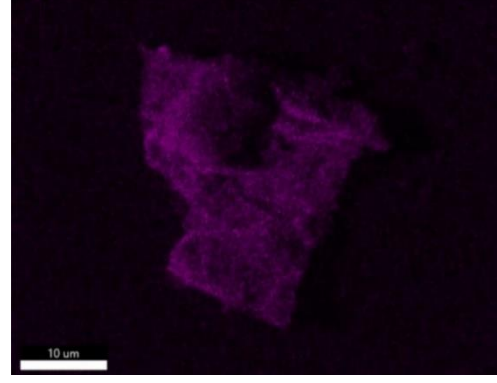
Şekil 7.6 GO (a) ve GO-APTES (b) SEM görüntüleri ve GO-APTES karbon elementi (c) ve azot elementi (d) EDS haritaları

N-Hibrit (GO-SiO₂) yapısına ait x5000 büyütmedeki SEM görüntüsünü ve karbon elementinin EDS haritalamasını gösteren Şekil 7.7, yüzeydeki karbon dağılımı ve yüzey morfolojisi hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. SEM görüntüsünde (Şekil 7.7 (a)) gözlemlenen yapraksı tabakalı yapı, nano SiO₂ tanecikleriyle fonksiyonelleştirilmesine rağmen GO'nun yapısal bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir. Aglomere olmuş SiO₂ taneciklerinin GO tabakası üzerine yerleşimi gözlenmiştir. Karbon elementi EDS haritası (Şekil 7.7 (b)) ise GO'nun hibrit yapı içerisinde temel karbon yapısını koruduğunu doğrulamaktadır [150].

a)



b)



Şekil 7.7 N-Hibrit (a) SEM görüntüsü ve (b) karbon elementi EDS haritası

7.1.4 Boyut ve Yüzey Yüğü Ölçümü

Dinamik ışık saçılması (DLS) yöntemi ile belirlenen, 1 mg/100 mL oranında suda homojen dağıtılarak hazırlanmış GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES ve N-Hibrit numunelerin ortalama tanecik boyutları ve zeta potansiyeli değerleri Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1 Nanotaneciklerin ortalama tanecik boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

Numune	Tane boyutu (nm)	Zeta Potansiyel (mV)
GO	160	-40.10
SiO ₂	65	-14.90
SiO ₂ -APTES	130	+3.52
GO-APTES	230	-3.38
N-Hibrit	129	-25.60

GO nanotabakalarının sudaki dispersiyonlarında ortalama boyut 160 nm olarak ölçülmüştür. GO yüzeylerinin APTES ile modifikasyonu sonucu ortalama boyut 230 nm'ye yükselmiştir. Bu yükseliş, uzun alkil zincirleri ve silan gruplarına sahip APTES moleküllerinin GO tabakasının yüzeyine bağlanması ile meydana gelen GO yüzey özelliklerindeki değişim ve tabakalar arası mesafenin artması sonucu ortaya [151], [152]. Ayrıca, GO'nun zeta potansiyeli değeri -40.10 mV ölçülmüştür. Bu değer, yüzeyindeki hidroksil ve karboksilik asit gruplarının sulu ortamda negatif yük oluşturmamasından kaynaklı GO'nun güçlü bir negatif yüzey yükü taşıdığını ve sudaki koloidal kararlılığının oldukça yüksek olduğunu gösterir [124], [129]. GO yüzeyine APTES modifikasyonu sonucu ise GO-APTES nanotabakalarının zeta potansiyeli değeri -3.38 mV olarak ölçülmüştür. Zeta potansiyelindeki bu düşüş (daha az negatif hale gelmesi) , APTES'in GO yüzeyine bağlanmasının karboksil ve hidroksil gibi negatif yüklü grupları ve yüzey yük yoğunluğunu azaltması ile açıklanır [153].

SiO₂ taneciklerinin APTES ile modifikasyonu sonrasında ortalama tanecik boyutları 65 nm'den 130 nm'ye yükselmiştir. APTES moleküllerinin SiO₂ taneciklerinin yüzeyine bağlanması ile tanecik yüzeyinde oluşan organik katman, tanecik boyutunda artışa sebep olur [154]. Ayrıca, bu modifikasyonla birlikte tanecik-tanecik arasındaki etkileşimlerin sonucu olarak tanecik aglomerasyonunun artması da tanecik boyutunda artışa sebep olmaktadır [155]. SiO₂ nanotaneciklerinin zeta potansiyeli değeri -14.90 mV ölçülmüştür. SiO₂ nanotaneciklerinin yüzeyindeki yoğun hidroksil grupları taneciğe negatif yüklü bir yüzey sağlamaktadır. Ancak, SiO₂ nanotaneciklerinin APTES modifikasyonu ile zeta potansiyeli değerinin +3.52 mV'a çıktığı tespit edilmiştir. Tanecik yüzeyine hidroksil grupları üzerinden bağlanan APTES molekülleri negatif yüzey yük yoğunluğunu azaltmaktadır. Ayrıca, tanecik yüzeyindeki APTES moleküllerindeki amin gruplarının protonlanarak pozitif yüklü (-NH₃⁺) hale gelmesi zeta potansiyelin pozitif değerlere kaymasına neden olur [124], [129], [156].

GO nanotabakalarının SiO₂-APTES nanotanecikleri ile modifikasyonu sonucu elde edilen N-Hibritlerin ortalama tanecik boyutları 129 nm bulunmuştur. Elde edilen bu düşük tanecik boyutu, GO'nun geniş yüzey alanı ve yüzeyindeki fonksiyonel grupları sayesinde SiO₂ nanotanecikleri ile arasındaki sıkıca bağlanma ile açıklanır. Bu bağlanma, nanotanecik aglomerasyonunu önleyerek taneciklerin GO yüzeyinde

homojen bir şekilde dağılmasına ve tanecik boyutunun küçük kalmasına katkıda bulunur [157]. SiO₂-APTES nanotaneciklerinin GO nanotabakaları ile bağlanması sonucu elde edilen N-Hibritin zeta potansiyeli değeri -25.60 mV'dur. Bu değer, SiO₂-APTES nanotaneciklerinin +3.52 mV'luk zeta potansiyeli değerinden çok daha yüksektir. Bu sonuç, genellikle hibrit yapıdaki kimyasal modifikasyon seviyesine ve yüzeydeki fonksiyonel grupların yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Pozitif yüklü amino gruplarına sahip SiO₂-APTES nanotaneciklerinin yüksek negatif yük yoğunluğuna sahip GO'ya bağlanması ile GO'nun negatif yükleri azalsa bile tamamen ortadan kalkmamaktadır ve bu da hibrit yapının genel zeta potansiyelinin -25.60 mV gibi negatif bir değerde kalmasına neden olmaktadır [158].

7.2 Polimer Nanokompozit Kaplamaların Karakterizasyonu

7.2.1 Kaplama Kalınlığı

Nanokompozit lateksler, substrat üzerine el aplikatörü yardımı ile 120 µm yaş film kalınlığı oluşturacak şekilde uygulanmıştır. Filmler kuruduktan sonra ölçülen kaplama kalınlıkları Tablo 7.2'de verilmiştir. GO içeren kaplamalar, konsantrasyon arttıkça kalınlıklarını artırırken, SiO₂ içeren kaplamalar ağırlıkça %0.1 konsantrasyonda maksimum kalınlığa ulaşmıştır. APTES modifiye GO ve SiO₂ içeren nanokompompozitler ise yüksek konsantrasyonlarda kaplama kalınlığını azaltmıştır. Bu durum modifikasyonların kaplama etkinliğini sınırlayabileceğini göstermiştir. N-Hibrit içeren kaplamalar, ağırlıkça %0.25 konsantrasyonda en yüksek kalınlığa ulaşmıştır. Bu sonuçlar, nanokompozit içerisindeki nanotanecik türü ve konsantrasyonunun kaplama kalınlığını etkilediğini göstermiştir.

Tablo 7.2 GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin kaplama kalınlıkları.

Numune	Kaplama Kalınlığı (μm)		
	Kaplamadaki Nanotanecik İçeriği (ağırlıkça; %)		
	%0.1	%0.25	%0.5
GO	84 ± 5	87 ± 5	93 ± 5
SiO ₂	92 ± 5	86 ± 5	87 ± 5
GO-APTES	88 ± 5	86 ± 5	80 ± 5
SiO ₂ -APTES	82 ± 5	80 ± 5	77 ± 5
N-Hibrit	84 ± 5	88 ± 5	86 ± 5
Su bazlı Epoksi	87 ± 5		

7.2.2 Temas Açısı

Bu bölümde, modifiye edilmiş ve edilmemiş GO ve SiO₂ nanotaneciklerinin varlığının ve konsantrasyonunun polimerik kaplamaların yüzey özellikleri ve temas açılarına etkileri incelenmiştir. Tablo 7.3 farklı oranda GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin temas açısı değerlerini göstermektedir. Bu nanokompozit filmler ile temas eden su damlalarının kaplama yüzeyindeki görüntüleri ise Tablo 7.4’de verilmiştir. Katkısız epoksi reçine ile hazırlanan kaplama için ortalama temas açısı değeri 87° olarak ölçülmüştür. Nanotanecik türünün ve miktarının polimerik nanokompozit kaplamaların su temas açısı değerlerini önemli derecede etkilediği saptanmıştır. Nanotanecik miktarına ve türüne bağlı olarak, polimerik kaplamada nanotanecik varlığının temas açısı değerlerini önemli derecede arttırdığı ve değerin 100.3°’ye kadar yükseldiği görülmüştür.

Tablo 7.3 GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin temas açısı değerleri.

Numune	Kaplama Temas Açısı (°)		
	Kaplamadaki Nanotanecek İçeriği (ağırlıkça; %)		
	%0.1	%0.25	%0.5
GO	68.00°	91.50°	90.00°
SiO ₂	74.00°	96.00°	90.50°
GO-APTES	89.44°	92.00°	92.50°
SiO ₂ -APTES	93.76°	100.32°	93.44°
N-Hibrit	92.11°	99.00°	97.50°
Su bazlı epoksi	87.00°		

Her iki nanotanecek türünün yüzeyinde hidrofilik gruplar bulundurması nedeniyle kaplama yüzeylerinde benzer davranışlar gösterdiği gözlenmiştir. GO ve SiO₂ yüzeylerinde su ile etkileşime girebilen oksijen içeren işlevsel gruplar bulundurlar. GO yüzeyinde hidroksil (-OH), epoksit (-O-) ve karboksil (-COOH) grupları bulunurken, SiO₂ yüzeyinde silanol (Si-OH) grupları yer almaktadır. Bu işlevsel gruplar, GO ve SiO₂'nin hidrojen bağları yoluyla suyla etkileşime girmesine ve yüzeyde hidrofilik özellik göstermesine neden olmaktadır [159], [160]. GO ve SiO₂, yapıda yüksek oranlarda kullanıldığında yüzeyde aglomerasyon eğilimi göstermektedir. GO'nun tabaka yapısı ve SiO₂'nin nano boyuttaki küresel yapısı nedeniyle agregasyon davranışları farklılık gösterse de, her iki yapı da bir araya gelerek yüzeyde mikro-pürüzlülük oluşturmaktadır.. Bu durum, su damlasının yüzeyle daha az temas etmesine ve temas açısının artmasına yol açabilmektedir. Cassie-Baxter modeline göre, yüzeydeki pürüzlülüğün artması, su damlasının

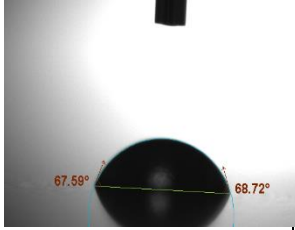
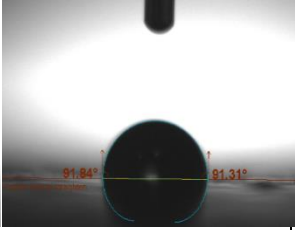
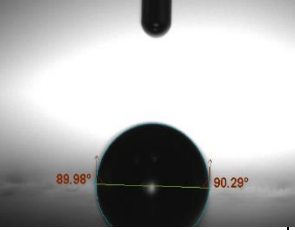
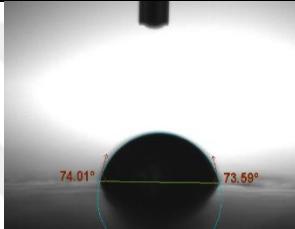
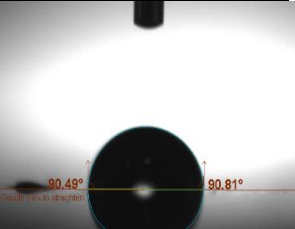
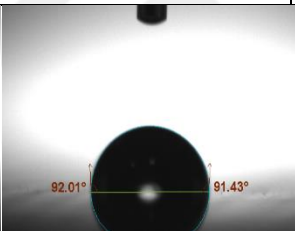
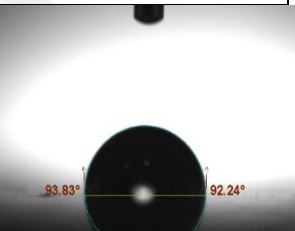
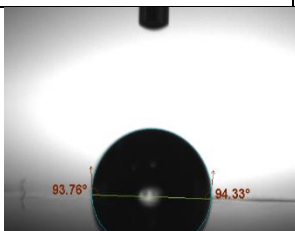
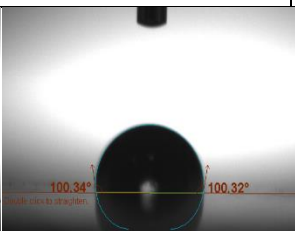
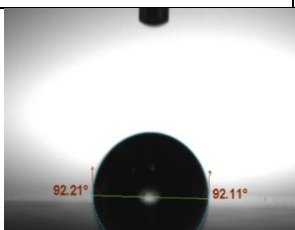
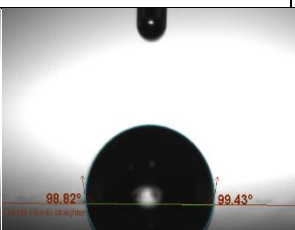
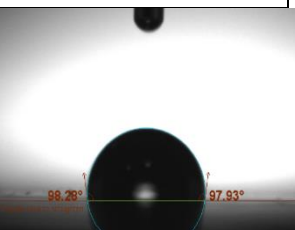
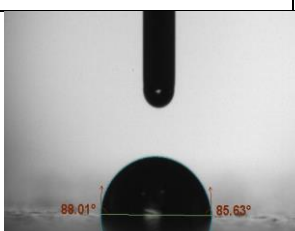
yüzeye tam temas etmesini engelleyerek yüzeydeki hidrofobik özellikleri desteklemektedir [132], [161].

Polimerik kaplamalarda GO ve SiO₂'nin APTES ile modifiye edilmiş yapılarının varlığı ile temas açısında gözle görülür artışlar elde edilmiştir. GO ve SiO₂ yüzeylerine uygulanan yüzey modifikasyonları, her iki nano yapıya da hidrofobik özellik kazandırmada etkilidir. APTES gibi silan bileşikler, GO ve SiO₂ yüzeylerindeki hidrofilik gruplarla reaksiyona girerek yüzeyi su itici bir katmanla kaplamaktadır. Bu organosilan tabaka, yüzeydeki su ile temas edebilecek hidrofilik grupların üzerini örterek yüzey enerjisini düşürmekte ve temas açısını artırmaktadır [162]. Bu bulgular, APTES'in hem GO'nun oksijen içeren gruplarını hem de SiO₂'nin silanol gruplarını kaplayarak yüzeyin hidrofobik özellik kazanmasını sağladığını göstermektedir [146], [163], [164].

GO ve SiO₂-APTES'in reaksiyonu sonucu elde edilen nanohibrit ile hazırlanan kaplamalarda ise; nanohibritin yüzeydeki dağılımı sonucu pürüzlülük etkisi, su ile temas eden yüzey alanını değiştirmekte ve temas açısını artırmaktadır. Nanohibrit yapıda GO ve SiO₂-APTES'in birlikte kullanılması, her iki nanoyapının özelliklerini birleştirerek daha güçlü bir hidrofobik etki yaratmaktadır. Nanohibritin SiO₂-APTES tarafı yüzeyde ince bir hidrofobik kaplama görevi görürken, GO tabakaları yüzey pürüzlülüğünü artırarak temas açısında önemli bir artış sağlamaktadır. Bu kombinasyon, Cassie-Baxter modeline göre yüzeyde mikro ve nano ölçekli pürüzler oluşturarak su damlasının yüzeyle daha az temas etmesine neden olmaktadır [131], [165]. Sonuç olarak; SiO₂-APTES'in GO yüzeyinde dağılması ile oluşan nanohibrit yapı kaplamada yüzey enerjisini değiştirmektedir. Nanohibrit yapının varlığı ile polimer kaplamanın hem pürüzlülükten kaynaklı su teması azalmakta hem de yüzeyin su itici özellikleri güçlenmektedir.

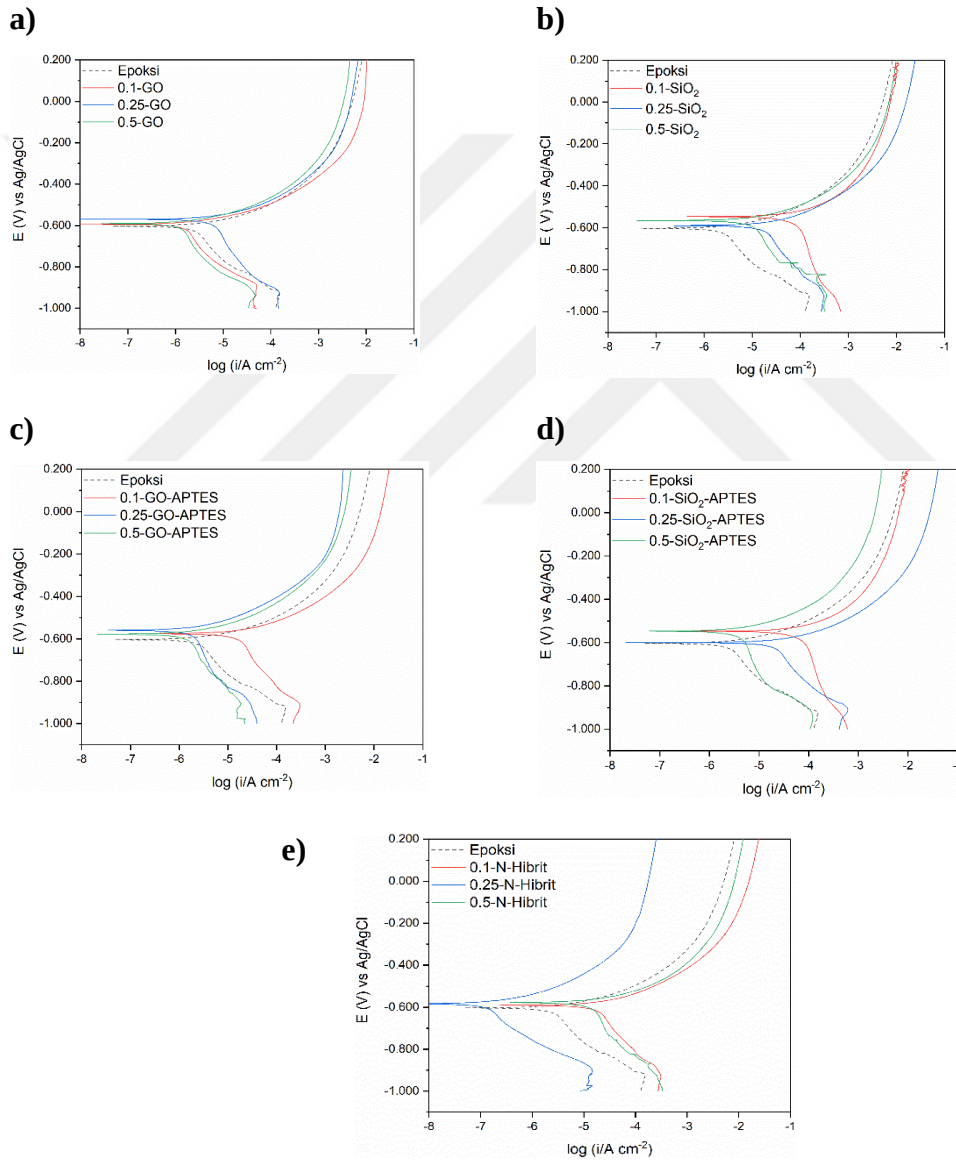
Kaplama içerisinde nanotanecik oranının artması ile nanotanecik türüne bağlı olarak 74° ile 100.3° arasında değişen temas açısı değerleri ölçülmüştür. Nanotanecik miktarı belirli oranda kullanıldığında (ağırlıkça %0.25) temas açısı değerlerinin önemli derecede yükseldiği belirlenmiştir. Ancak bu oranın üzerine çıkıldığında temas açısı değerlerinde genel bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum; nanotaneciklerin belirli bir oranın üzerinde kullanıldığında aglomere olarak pürüzlülüğü fazlasıyla arttırarak heterojen yüzeylerin oluşması ile açıklanabilir [10].

Tablo 7.4 GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmler ile temas eden su damlalarının kaplama yüzeyindeki görüntüleri.

Numune	Kaplamadaki Nanotanecek İçeriği (ağırlıkça; %)		
	%0.1	%0.25	%0.5
GO			
SiO ₂			
GO-APTES			
SiO ₂ -APTES			
N-Hibrit			
Su bazlı Epoksi			

7.2.3 Korozyon Dayanımı

Polimer nanokompozit kaplamaların korozyon dayanımı testleri sonucu elde edilen Tafel eğrileri Şekil 7.8’de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{corr} parametresi) değerleri Tablo 7.5’de yer almaktadır. Epoksi matris içerisine farklı türde ve oranda nanotanecek katkılандırılmasının polimerik kaplamaların Tafel eğrilerinin davranışını ve I_{corr} değerlerini önemli derecede etkilediği görülmüştür.



Şekil 7.8 a) GO b) SiO₂ c) SiO₂-APTES d) GO-APTES e) N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin polarizasyon eğrileri

Nanotaniciklerin korozyon davranışları, su bazlı epoksi reçinenin I_{corr} değeri ($1.95 \mu A.cm^{-2}$) referans alınarak incelenmiştir. Bu referans değere göre I_{corr} değerlerinde ki artış veya düşüşlerin nanotaniciklerin su bazlı epoksi içerisindeki dispersiyon kabiliyeti ve nanotaniciklerin fiziksel özellikleri ile doğrudan ilişkili olduğu saptanmıştır.

Tablo 7.5 GO, SiO_2 , SiO_2 -APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit filmlerin korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değerleri.

Numune	Numune I_{corr} değerleri ($\mu A.cm^{-2}$)		
	Kaplamadaki Nanotanicik İçeriği (ağırlıkça; %)		
	%0.1	%0.25	%0.5
GO	1.20	4.90	1.02
SiO_2	74.13	15.14	7.76
GO-APTES	13.49	2.51	1.26
SiO_2 -APTES	64.57	15.85	3.16
N-Hibrit	14.79	0.09	11.17
Su Bazlı Epoksi	1.95		

0.1-GO, 0.25-GO ve 0.5-GO katkıli kaplamalarda sırasıyla 1.20, 4.90 ve 1.02 $\mu A.cm^{-2}$ I_{corr} değerleri kaydedilmiştir. 0.25-GO katkıli kaplamada kaydedilen korozyon dayanımındaki düşüş, su bazlı epoksi matris içerisinde aglomerasyonu sonucu yapıda geçirgen bölgelerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Artan GO oranı ile korozyon dayanımında artış gözlemlenmiştir. GO katkıli kaplamalar, yüksek yüzey alanı, çok katmanlı yapısı ve iyon geçirmez özellikleri sayesinde üstün korozyon dayanımı sunar. GO, yüzey alanı sayesinde kaplamaya “bariyer etkisi” kazandırarak koroziif maddelerin (su, oksijen) metal yüzeye ulaşmasını

geciktirir. Polar yüzeyleri sayesinde su bazlı matrislerle uyumlu çalışır, homojen dağılım sağlar ve mikro gözenekleri azaltarak korozyonu sınırlar. Ayrıca, GO'nun oksijenli fonksiyonel grupları, kaplama matrisine güçlü bağlanarak mekanik dayanımı artırır ve korozif iyonların penetrasyonunu engeller [166]–[169].

0.1-SiO₂, 0.25-SiO₂ ve 0.5-SiO₂ katkılı kaplamalarda sırasıyla 74.13, 15.14 ve 7.76 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ I_{corr} değerleri ölçülmüştür. Artan nano tanecik miktarı ile korozif iyonların substrata ulaşması zorlaşmıştır fakat SiO₂ nanotanecikleri, yüksek yüzey enerjisi nedeniyle kaplama matrisinde homojen olarak dağılmak yerine bir araya toplanabilmektedir. Su bazlı epoksi sistemlerde, SiO₂ ile matris arasındaki bağlanma zayıf olabilmekte, bu da kaplamanın bütünlüğünü olumsuz etkilemekte ve korozyondan koruma performansını düşürebilmektedir [152].

GO nanotabakalarının APTES modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra polimer matrise katkılandırılması ile elde edilen kaplamaların korozyon dirençleri GO miktarına bağlı olarak farklılık gösterse de yalnız GO katkılı kaplamalara göre nispeten azalmıştır. Su bazlı sistemlerde, APTES'in etoksil grupları suyla temas ettiğinde hızla hidroliz olmaktadır ve silanol gruplarına dönüşmektedir. Oluşan silanol grupları, diğer silanol gruplarıyla kondensasyon reaksiyonu geçirerek Si–O–Si köprüleri oluşturmaktadır. Bu köprüler, nanotaneciklerinin kaplama içinde aglomere olmasına neden olmaktadır. Nanotaneciklerin homojen olmayan bir şekilde dağılması, kaplamada geçirgen bölgeler ve mikro gözenekler oluşturmaktadır. Bu gözenekler koruyucu tabakanın sürekliliğini bozmakta ve kaplamada korozif maddelerin geçişini kolaylaştırmaktadır. Gözenekli yapı, su, oksijen ve klor iyonları gibi korozyona neden olan maddelerin substrata doğrudan temas etmesine yol açmaktadır. Bu durum, metal yüzeyde oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırarak korozyon dayanımının azalmasına neden olmaktadır [10], [170], [171].

SiO₂-APTES katkılı polimerik kaplamalarda ise SiO₂-APTES miktarı arttıkça korozyon dirençlerinin yalnız SiO₂ nanotanecikleri ile katkılandırılmış kaplamaların korozyon direnci davranışlarıyla benzer olduğu ancak I_{corr} değerlerinin nispeten azalıp korozyon dirençlerinin bir miktar arttığı görülmüştür. SiO₂ taneciklerine APTES modifikasyonu SiO₂ taneciklerinin hidroksil grupları ile APTES'in etoksi grupları üzerinden gerçekleşir. Bu modifikasyon sonrasında SiO₂ tanecikleri üzerinde serbest amin grupları oluşur ve epoksi matris ile kimyasal

bağlanma potansiyeli taşırlar. Bu da; kompozit yapıda nanotanecik ve matris arasındaki etileşimi arttırarak kaplamanın korozyon direncine katkı sağlamaktadır [170], [172], [173].

0.1-N-Hibrit, 0.25-N-Hibrit ve 0.5-N-Hibrit içeren polimer nanokompozit kaplamaları için sırasıyla $14.79 \mu\text{A.cm}^{-2}$, $0.09 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ve $11.17 \mu\text{A.cm}^{-2}$ I_{corr} değerleri kaydedilmiştir. Nanohibrit konsantrasyonunun epoksi kaplamanın korozyon direnci üzerinde önemli rol oynadığı ve maksimum bir korozyon koruması için optimum bir nanohibrit konsantrasyonunun olduğu saptanmıştır. Bu kaplamalarda en iyi korozyon direnci, nanotaneciklerin homojen dağılımının sağlandığı %0.25 konsantrasyonda nanohibrit içeren kaplama numunesi için elde edilmiştir. %0.1 nanohibrit konsantrasyonunda bariyer etkisi yetersiz kalırken, %0.25’de iyon geçirgenliği engellenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise taneciklerin aglomerasyonu, kaplamada düzensizlik ve mikro gözenekler oluşturarak direnci düşürmüştür. GO ve SiO_2 nanoyapılarının birbirine kimyasal bağlanması ile elde edilen nanohibritler, polimerik kaplamanın korozyon dayanımında sinerjik bir etki yaratarak metal yüzeylere gelişmiş koruma sağlamaktadırlar. GO, yüksek yüzey alanı ve iki boyutlu yapısı ile kaplamanın iyon ve oksijen geçirgenliğini düşürürken, SiO_2 nanotanecikleri ise mikroskobik gözenekleri doldurarak kaplamayı daha sıkı ve dayanıklı hale getirmektedir. SiO_2 ’nin kaplamadaki gözenekleri kapatması ve GO’nun yüksek bariyer özellikleri, su bazlı sistemlerde dahi oldukça etkili bir korozyon direnci sağlar [152], [174]–[177].

7.2.4 Biyokirlilik Önleme Kabiliyeti Ölçümleri

Biyokirlilik (biofouling) değerlendirme sistemine göre, yüzeylerin biyokirlilik seviyeleri:

- **Seviye I:** Yüzeyde hiçbir biyokirlilik yoktur.
- **Seviye II:** Yüzeyde ince bir mikrofilm tabakası oluşmuştur.
- **Seviye III:** Yüzeyde kalın bir mikrofilm tabakası ve makro biyokirlilik sporları bulunur.
- **Seviye IV:** Yüzeyde yumuşak ve sert biyokirlilikler vardır (toplam yüzeyin %50'sinden azını kaplar).
- **Seviye V:** Yüzey ağır biyokirlilikler tarafından kaplanmıştır (toplam yüzeyin %50'sinden fazlasını kaplar).

şeklinde derecelendirilmektedir [178].

Yüzey enerjisi, bir yüzeyin kimyasal bileşimi ve yapısına bağlı olarak suyu itme veya çekme eğiliminde olup olmadığını belirleyen bir ölçüttür. Genel olarak, düşük yüzey enerjisine sahip hidrofobik yüzeyler biyokirliliğe karşı daha dirençlidir, çünkü mikroorganizmalar bu tür yüzeylerde tutunma eğilimi göstermezler. Yüksek yüzey enerjili hidrofilik yüzeyler ise mikroorganizmalar için daha uygun bağlanma alanları sağladıklarından genellikle daha fazla biyokirlenme eğilimi gösterirler [78], [179].

Tablo 7.6, Tablo 7.7 ve Tablo 7.8 sırasıyla ağırlıkça % 0.1, % 0.25 ve % 0.5 oranında nanotanecek içeren polimer nanokompozitler ile kaplanmış metal plakaların deniz suyuna daldırıldıktan 10, 20 ve 40 gün sonraki yüzey görüntülerini göstermektedir. Nanotanecek içermeyen epoksi ile kaplanmış yüzeyde, seviye IV seviyesinde ciddi bir biyokirliliğin meydana geldiği görülmektedir.

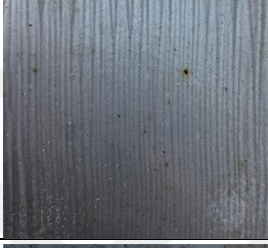
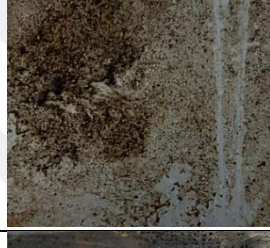
Grafen oksit, yüzeyinde çok sayıda hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) gibi polar gruplar içerir. Bu işlevsel gruplar yüzeyin yüksek yüzey enerjisine sahip ve dolayısıyla hidrofilik olmasına neden olur. Hidrofilik yapıdaki GO, suyu ve mikroorganizmaları yüzeyde daha fazla tutarak biyokirliliğe daha yatkın hale gelir. Literatürde, yüksek yüzey enerjili GO katkısının, yüzeyin pürüzlülüğünü artırarak mikroorganizmalar için bağlanma alanlarını artırabileceğini belirtilmektedir [180]. %0.25 ve %0.5 oranlarında GO katkısının, bu bağlanma bölgelerini artırarak Seviye

V derecesinde ağır bir biyokirliliğe neden olduğu görülmektedir. %0.1 GO katkısı ise daha düşük bir biyokirlilik gösterse de, Seviye IV seviyesindeki biyokirliliğe direnç sağlayamamıştır. Bu durum, GO katkılı yüzeylerin yüksek hidrofilik karakteri antifouling özelliklerinden yoksun olduğunu göstermektedir. GO nanotabakalarının APTES ile modifiye edildikten sonra polimer matrise katkılandırıldırılmasının ise nanokompozit kaplamaların biyokirlilik direncini artırdığı gözlenmiştir. GO'nun hidrofilik gruplarının APTES'in amin grupları ile etkileşime girerek yüzeyde amid bağlarını oluşturmasının yanı sıra APTES yapısındaki silan ve hidrofobik alkil gruplarının varlığı daha hidrofobik bir yapı oluşturmakta ve yüzey enerjisini düşürmektedir [10]. Bu nedenle, GO-APTES katkısı, yüzey enerjisini GO'ya göre daha düşük seviyelerde tutarak biyokirlilik direncini iyileştirmektedir. Ağırlıkça %0.1 ve %0.25 GO-APTES katkılı kaplama Seviye III seviyesinde biyokirlilik gösterirken, 0.5 GO-APTES katkılı kaplama ise Seviye II seviyesinde kalır ve yüzey enerjisi düşmüş olduğundan ince bir mikrofيلم tabakası ile sınırlı biyokirlilik görülür. Bu durum, APTES modifikasyonunun yüksek katkılendirma oranlarında daha etkili bir biyokirlilik direnci sağladığını göstermektedir [10], [95], [181].

Ağırlıkça %0.1, 0.25 ve 0.5 SiO₂ nanotanecekleri içeren kaplamalar sırasıyla Seviye II, Seviye III ve Seviye IV derecesinde biyokirlilik göstermişlerdir. SiO₂ yüzeyindeki Si-OH grupları, yüzey enerjisini yükselterek yüzeyin hidrofilik bir özellik kazanmasına neden olur. Bu durum, yüzeyin mikroorganizmalar için daha uygun bir tutunma alanı oluşturmaya yol açar ve biyokirlilik seviyesini artırır [182]. SiO₂ nanotaneceklerinin APTES ile modifikasyonu sonrasında polimer matrise katkılandırıldırılmasının nanokompozit kaplamaların biyokirlilik direncini artırdığı gözlenmiştir. Ağırlıkça %0.1, 0.25 ve 0.5 SiO₂-APTES nanotanecekleri içeren kaplamalar Seviye I derecesinde biyokirlilik göstermişlerdir. SiO₂ yüzeyindeki Si-OH grupları APTES'in amin grupları ile etkileşime girerek yüzeyde amid bağlarını oluşturmasının yanı sıra APTES yapısındaki silan ve hidrofobik alkil gruplarının varlığı daha hidrofobik bir yapı oluşturmakta ve yüzey enerjisini düşürmektedir. Bu düşük yüzey enerjisi, yüzeyde biyokirlilik önleme etkisini en güçlü şekilde sağlayarak SiO₂-APTES katkısının en yüksek biyokirlilik önleme performansı göstermesini sağlamıştır [94], [183], [184].

N-hibrit katkılı epoksi kaplamalar, yüzey enerjisini düşürerek biyokirlenmeyi azaltmada etkili olmuş ancak SiO_2 -APTES katkısının üstün hidrofobik etkisine ulaşamamıştır. Ağırlıkça %0.1 oranında N-hibrit katkısı, Seviye III olarak sınıflandırılan kalın bir mikrofilm tabakası ve orta düzeyde kirlenme göstermiştir. Buna karşılık, ağırlıkça %0.25 ve %0.5 oranlarında kullanılan N-hibrit katkıları, Seviye II düzeyinde daha ince mikrofilm tabakası ve sınırlı makro kirletici oluşumuyla daha iyi performans sergilemiştir. Hibrit yapılar, GO'nun hidrofilik grupları (ör. hidroksil ve karboksil) ile SiO_2 -APTES'in hidrofobik amin gruplarını birleştirerek yüzey enerjisini optimize etmiş ve mikroorganizmaların yüzeye bağlanmasını kısmen engellemiştir. Ancak, GO'nun yüksek yüzey enerjisi ve hidrofilik özellikleri biyokirlenmeye karşı etkisini sınırlandırırken, SiO_2 -APTES'in düşük yüzey enerjisi ve hidrofobik etkisi, mikroorganizmaların yüzeye tutunmasını daha etkin bir şekilde önlemektedir [132], [185], [186]. Bu durum, N-hibrit katkısı SiO_2 -APTES katkısı ile kıyaslandığında, N-hibrit katkısı daha sınırlı bir biyokirlenme direnci sunmuştur.

Tablo 7.6 Ağırlıkça %0.1 oranında GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit kaplanmış substratların 10, 20 ve 40 gün deniz suyunda kaldıktan sonraki görüntüleri.

Numune	Kaplama ların Suda Bekleme Süreleri (Gün)		
	10. gün	20. gün	40. gün
Su Bazlı Epoksi			
% 0.1 GO			
%0.1 GO-APTES			
%0.1 SiO₂			
%0.1 SiO₂-APTES			
%0.1 N-hibrit			

Tablo 7.7 Ağırlıkça %0.25 oranında GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit kaplanmış substratların 10, 20 ve 40 gün deniz suyunda kaldıktan sonraki görüntüleri.

Numune	Kaplama ların Suda Bekleme Süreleri (Gün)		
	10 gün	20 gün	40 gün
Su Bazlı Epoksi			
% 0.25 GO			
%0.25 GO-APTES			
%0.25 SiO ₂			
%0.25 SiO ₂ -APTES			
%0.25 N-hibrit			

Tablo 7.8 Ağırlıkça %0.5 oranında GO, SiO₂, SiO₂-APTES, GO-APTES, N-Hibrit içeren nanokompozit kaplanmış substratların 10, 20 ve 40 gün deniz suyunda kaldıktan sonraki görüntüleri.

Numune	Kaplama ların Suda Bekleme Süreleri (Gün)		
	10. gün	20. gün	40. gün
Su Bazlı Epoksi			
% 0.5 GO			
%0.5 GO-APTES			
%0.5 SiO ₂			
%0.5 SiO ₂ -APTES			
%0.5 N-hibrit			

Bu çalışmada, GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve GO-SiO₂ nanohibrit olmak üzere beş farklı nanotanecik sentezlenmiş ve yapıları ortaya konmuştur. Bu nano yapılar farklı konsantrasyonlarda su bazlı epoksi reçineye katkılandırılarak DKP DC01 substratları üzerine uygulanmış ve polimer nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Bu nanoyapıların türlerinin ve konsantrasyonlarının polimerik kaplamaların korozyon dayanımına ve biyokirlilik önleme performansına olan etkileri incelenmiştir.

GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve GO-SiO₂ nanohibrit yapılarına uygulanan FT-IR, XRD ve zeta potansiyeli analizleri nanotaneciklerin kimyasal yapılarını ve gerçekleştirilen kimyasal modifikasyonların başarı ile gerçekleştirildiğini doğrulamıştır. Bulgular, literatür ile uyumludur.

SEM ve EDS analizi SiO₂'nin aglomere tanecik ve GO'nun tabakalı yapıda olduğunu göstermiştir. Bu yapılara APTES modifikasyonu ile SiO₂ taneciklerinin aglomerasyonunun arttığı ve GO tabakalarının yığınlar oluşturduğu görülmüştür. GO-SiO₂ nanohibritin SEM görüntüleri, GO tabakalarının nano SiO₂ tanecikleriyle fonksiyonelleştirilmesine rağmen yapısal bütünlüğünü koruduğunu, EDS analizi ise GO'nun karbon yapısının hibrit içinde korunduğunu ve SiO₂ taneciklerinin GO yüzeyine etkin bir şekilde bağlandığını ortaya koymuştur.

DLS analizleri sonucunda, GO'nun ortalama boyutu 160 nm belirlenmiş ve APTES modifikasyonu sonrası boyutu 230 nm'ye yükselmiştir. SiO₂ nanotaneciklerinin ortalama boyutu APTES modifikasyonu öncesinde 65 nm, sonrasında ise 130 nm olarak ölçülmüştür. Elde edilen GO-SiO₂ nanohibrit yapısının ortalama tanecik boyutu 129 nm olarak belirlenmiştir. GO'nun geniş yüzey alanı ve fonksiyonel grupları sayesinde aglomerasyon engellenmiştir.

Farklı oranlarda GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve GO-SiO₂ nanohibrit içeren epoksi kaplamaların temas açısı analizleri, nanotaneciklerin APTES ile modifiye edilmiş formlarının polimerik kaplamaların yüzey özelliklerini iyileştirdiğini ve temas açısını önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Katkısız epoksi reçine kaplamanın ortalama temas açısı 87° iken, ağırlıkça %0.25 oranında SiO₂-APTES nanotaneciklerin eklenmesiyle bu değer 100.3°'ye kadar yükselmiştir. GO ve SiO₂-APTES'in birleşimiyle elde edilen nanohibrit yapılar, yüzeyde mikro ve nano ölçekli pürüzlülük oluşturarak Cassie-Baxter modeline uygun şekilde su damlasının yüzeyle temasını azaltmıştır.

Nanotanecik katkılı kaplamalarda korozyon dayanımı, nanotanecik türü ve konsantrasyonuna göre değişmiştir. Su bazlı epoksi reçinenin referans Icorr değeri 1.95 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür. GO katkılı kaplamalarda 0.1-GO, 0.25- GO ve 0.5-GO numuneleri için sırasıyla 1.20, 4.90 ve 1.02 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ Icorr değerleri kaydedilmiştir. 0.25-GO'da aglomerasyon nedeniyle korozyon direncinin düştüğü görülürken, diğer oranlarda iyi bir koruma sağlanmıştır. SiO₂ katkılı kaplamalarda 0.1-SiO₂, 0.25- SiO₂ ve 0.5-SiO₂ numuneleri için Icorr değerleri sırasıyla 74.13, 15.14 ve 7.76 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür APTES modifikasyonu ile artan SiO₂ ve epoksi matris etkileşimi korozyon direncini de arttırmıştır. 0.1-N-Hibrit, 0.25-N-Hibrit ve 0.5- N-Hibrit kaplama numuneleri için sırasıyla 14.79, 0.09 ve 11.17 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ Icorr değerleri kaydedilmiştir. Homojen dağılımın sağlandığı %0.25 nanohibrit konsantrasyonunda maksimum korozyon dayanımı saptanmıştır. Daha yüksek nanohibrit konsantrasyonunda aglomerasyon nedeniyle direnç düşüşü gözlenmiştir. GO'nun bariyer etkisi ve SiO₂'nin gözenekleri doldurma yeteneği, hibrit kaplamalarda sinerjik bir korozyon koruması sağlamıştır.

Ağırlıkça %0.1, 0.25 ve 0.5 oranında GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve GO-SiO₂ nanohibrit tanecikleri içeren epoksi nanokompozitler ile kaplanmış metal substratlar, Kurşunlu Yat Limanında (40°21'52.2"N 29°02'00.4"E, Bursa, Türkiye) 1 m derinlikteki deniz suyuna daldırılmış ve 10., 20. ve 40. günün sonunda yüzeyleri fotoğraflanmıştır. Katkısız epoksi yüzey, biyokirliliğe açık olup Seviye IV derecesinde biyokirlilik sergilemiştir. GO katkısı, mikroorganizmaların tutunmasını kolaylaştırmış ve ağırlıkça %0.5 katkı oranında Seviye V derecesinde ağır biyokirlilikle sonuçlanmıştır. Ancak, APTES modifikasyonu, biyokirlilik seviyesini iyileştirmiş ve ağırlıkça %0.5 GO-APTES katkısında, Seviye II

derecesinde düşük biyokirlilik görülmüştür. SiO₂-APTES içeren kaplamalarda, biyokirliliğe karşı en yüksek direnci sağlanmış ve yüzey Seviye I derecesinde temiz kalmıştır. N-hibrit türündeki katkı ise, GO'ya kıyasla kaplamanın biyokirlilik direncini arttırmış ve ağırlıkça %0.5 katkı oranında Seviye II biyokirlilik derecesine ulaşılmıştır.

Sonuç olarak; nanotanecik türü ve miktarının nanokompozit epoksi kaplamaların özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. GO, GO-APTES, SiO₂, SiO₂-APTES ve GO-SiO₂ nanohibrit taneciklerinin optimum miktarları kullanılarak elde edilen su bazlı epoksi nanokompozit kaplamaların korozyon ve biyokirlilik önleme uygulamaları için yüksek potansiyel taşıdıkları ortaya çıkmıştır. Özellikle, N-Hibrit içeren kaplamaların iyon ve oksijen geçirgenliğini önemli ölçüde azaltarak metal yüzeylerin korozyona karşı uzun süreli korunmasına ve mikroorganizmaların yüzeye tutunma eğilimini azaltarak biyokirlilik direncinin artmasına katkı sağladığı sonucuna varılmıştır. Tüm bu özellikler, N-Hibrit yapının endüstriyel polimerik kaplama uygulamalarında yenilikçi ve dayanıklı bir çözüm sunarak metal yüzeylerin ömrünü uzatma ve bakım maliyetlerini azaltma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

.

- [1] Q. Xie, J. Pan, C. Ma, and G. Zhang, "Dynamic surface antifouling: Mechanism and systems," *Soft Matter*, vol. 15, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1087–1107, 2019, doi: 10.1039/c8sm01853g.
- [2] M. Lejars, A. Margailan, and C. Bressy, "Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 8, pp. 4347–4390, Aug. 2012, doi: 10.1021/cr200350v.
- [3] Y. K. Demirel, M. Khorasanchi, O. Turan, and A. Incecik, "On the importance of antifouling coatings regarding ship resistance and powering," 2013.
- [4] D. M. Yebra, S. Kiil, and K. Dam-Johansen, "Antifouling technology - Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, no. 2. pp. 75–104, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.06.001.
- [5] S. H. Yang, "Formation of silica/graphene oxide hybrid nano films by layer-by-layer self-assembly and biomimetic silicification," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 2, pp. 1209–1212, 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.9306.
- [6] A. E. Vellwock and H. Yao, "Biomimetic and bioinspired surface topographies as a green strategy for combating biofouling: A review," *Bioinspiration and Biomimetics*, vol. 16, no. 4, 2021, doi: 10.1088/1748-3190/ac060f.
- [7] T. C. Huang *et al.*, "Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive epoxy-SiO₂ hybrid nanocomposite materials," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 17, pp. 6142–6149, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.053.
- [8] C. M. Damian, M. I. Necolau, I. Neblea, E. Vasile, and H. Iovu, "Synergistic effect of graphene oxide functionalized with SiO₂ nanostructures in the epoxy nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 507, no. 1, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145046.
- [9] S. Wang *et al.*, "Co-modification of nano-silica and lysine on graphene oxide nanosheets to enhance the corrosion resistance of waterborne epoxy coatings in 3.5% NaCl solution," *Polymer (Guildf)*, vol. 222, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123665.
- [10] E. H. Ramírez-Soria, U. León-Silva, L. Rejón-García, T. E. Lara-Ceniceros, R. C. Advíncula, and J. Bonilla-Cruz, "Super-Anticorrosive Materials Based on Bifunctionalized Reduced Graphene Oxide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 40, pp. 45254–45265, 2020, doi:

10.1021/acsami.0c11004.

- [11] C. Carneiro, R. Vieira, A. M. Mendes, and F. D. Magalhães, “Nanocomposite acrylic paint with self-cleaning action,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 9, no. 6, pp. 687–693, 2012, doi: 10.1007/s11998-012-9407-9.
- [12] M. Mishra and B. Duan, “Polymer Coatings,” in *The Essential Handbook of Polymer Terms and Attributes*, G. de With, Ed. Boca Raton: CRC Press, 2024, pp. 159–160.
- [13] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitapevi, 2012.
- [14] A. Kausar, “Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances,” *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 55, no. 5. Taylor and Francis Inc., pp. 440–448, May 04, 2018, doi: 10.1080/10601325.2018.1453266.
- [15] A. S. H. Makhoul and I. Tiginyanu, *Nanocoatings and ultra-thin films*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [16] M. A. Rufin and M. A. Grunlan, “Surface-Grafted Polymer Coatings,” in *Functional Polymer Coatings*, Wiley, 2015, pp. 218–238.
- [17] H. F. Bruce, P. J. Sheskey, P. Garcia-Todd, and L. A. Felton, “Novel low-molecular-weight hypromellose polymeric films for aqueous film coating applications,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 37, no. 12, Dec. 2011, doi: 10.3109/03639045.2011.584194.
- [18] S. M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, Eds., *Polymer Coatings*. CRC Press, 2020.
- [19] U. C. Mellon, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley, 2002.
- [20] D. Stoye *et al.*, “Paints and Coatings,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [21] A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*. CRC Press, 2005.
- [22] R. Lambourne and T. A. Strivens, *Paint and surface coatings*. Woodhead Publishing Limited, 1999.
- [23] J. A. Kent, T. V. Bommaraju, and S. D. Barnicki, Eds., *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [24] James A. Kent, Ed., “Riegel’s handbook of industrial chemistry,” *Choice Rev. Online*, vol. 41, no. 09, pp. 41-5315-41–5315, May 2004, doi: 10.5860/CHOICE.41-5315.
- [25] E. E. Jaffe, “Pigments, Organic,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2004.
- [26] J. Lye, “Colour chemistry,” *Color Res. Appl.*, vol. 27, no. 5, p. 376, Oct. 2002, doi: 10.1002/col.10090.
- [27] W. Herbst, K. Hunger, G. Wilker, H. Ohleier, and R. Winter, *Industrial Organic Pigments*. Wiley, 2004.

- [28] S. M. Yeo and A. A. Polycarpou, "Micromechanical properties of polymeric coatings," *Tribol. Int.*, vol. 60, pp. 198–208, 2013, doi: 10.1016/j.triboint.2012.11.009.
- [29] Y. Seki, K. Sever, M. Sarikanat, A. Sakarya, and E. Elik, "Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 1534–1540, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.09.083.
- [30] Y. Kurihara, "Polymer matrix composite materials in automobile industries," *Adv. Compos. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 209–219, Jan. 1995, doi: 10.1163/156855195X00023.
- [31] V. V. Valsiliev and E. V. Morozov, *Mechanics and Analysis of Composite Materials. First Edition*, Second Edi. Elsevier, 2001.
- [32] J. Pascault and R. J. J. Williams, "Thermosetting Polymers," in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, Wiley, 2013, pp. 519–533.
- [33] S. Utekar, S. V K, N. More, and A. Rao, "Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods," *Compos. Part B Eng.*, vol. 207, p. 108596, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108596.
- [34] H. Xie, C. Li, and Q. Wang, "Thermosetting Polymer Modified Asphalts: Current Status and Challenges," *Polym. Rev.*, vol. 64, no. 2, pp. 690–759, Apr. 2024, doi: 10.1080/15583724.2023.2286706.
- [35] M. M. MARAS, "Betonarme Yapıların Güçlendirilmesinde Kullanılan FRP Kompozitin Yapısal Performansa Etkisi," *Eur. J. Sci. Technol.*, no. 23, pp. 108–119, Mar. 2021, doi: 10.31590/ejosat.797437.
- [36] K. N. S. Adema *et al.*, "The influence of the exposure conditions on the chemical and physical changes of polyester-urethane coatings during photodegradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 123, pp. 13–25, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.026.
- [37] A. Allahverdi, M. Ehsani, H. Janpour, and S. Ahmadi, "The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating," *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 4, pp. 543–548, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.013.
- [38] Y. Hao, F. Liu, E.-H. Han, S. Anjum, and G. Xu, "The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating," *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 77–86, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.11.025.
- [39] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 3, pp. 237–245, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.06.048.
- [40] V. Panaite and V. Muşat, "Effect of ZnO Nanoparticles on the Anticorrosion Properties of Epoxy Coating," *Ann. "Dunarea Jos" Univ. Galati. Fascicle IX, Metall. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 24–28, 2014.
- [41] H. Jeon, J. Park, and M. Shon, "Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no.

- 3, pp. 849–853, May 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.10.030.
- [42] O. Becker, R. Varley, and G. Simon, “Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins,” *Polymer (Guildf)*, vol. 43, no. 16, pp. 4365–4373, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00269-0.
 - [43] A. S. Borodulin, “Polyester resins for production of goods from polymer composite materials by pressing methods,” *Polym. Sci. - Ser. D*, vol. 6, no. 3, pp. 269–270, 2013, doi: 10.1134/S1995421213030052.
 - [44] B. Dholakiya, “Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications,” in *Polyester*, InTech, 2012.
 - [45] J. Dai *et al.*, “Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 78, pp. 49–54, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.007.
 - [46] F. Truckenmüller and H. -G. Fritz, “Injection molding of long fiber-reinforced thermoplastics: A comparison of extruded and pultruded materials with direct addition of roving strands,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 18, pp. 1316–1329, Sep. 1991, doi: 10.1002/pen.760311806.
 - [47] M. C. Hithesh, K. N. S. Mohana, Y. M. Harsha, M. Sreelakshmi, A. M. Madhusudhana, and M. C. S. Kumar, “Effects of curing temperature and addition of functionalized graphene oxide on corrosion barrier performance of phenol furfural polymer-amino phenolic resin composite,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 188, p. 108164, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.108164.
 - [48] M. Asim, N. Saba, M. Jawaidd, M. Nasir, M. Pervaiz, and O. Y. Alothman, “A Review on Phenolic Resin and its Composites,” *Curr. Anal. Chem.*, vol. 14, no. 3, pp. 185–197, May 2018, doi: 10.2174/1573411013666171003154410.
 - [49] X. Wang, H. Zhao, S. Wu, X. Suo, X. Wei, and H. Li, “Aluminum-polyethylene composite coatings with self-sealing induced anti-corrosion performances,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 282, p. 116642, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2020.116642.
 - [50] B. Xu *et al.*, “Thermo-mechanical properties of polystyrene-based shape memory nanocomposites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 17, pp. 3442–3448, 2010, doi: 10.1039/b923238a.
 - [51] Y. A. Sütcüler, A. M. Sevim, T. Ç. Çanak, İ. E. Serhatlı, and A. Gül, “A novel polystyrene with non-symmetrical zinc phthalocyanines as terminal group,” *Dye. Pigment.*, vol. 144, pp. 58–68, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.05.013.
 - [52] E. M. Baba, C. E. Cansoy, and E. O. Zayim, “Investigation of wettability and optical properties of superhydrophobic polystyrene-SiO₂ composite surfaces,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, pp. 378–385, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.06.016.
 - [53] A. Akinci, S. Sen, and U. Sen, “Friction and wear behavior of zirconium oxide reinforced PMMA composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 42–47, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.015.

- [54] X. Xu, Z. Zhang, F. Guo, J. Yang, and X. Zhu, "Fabrication of superhydrophobic binary nanoparticles/PMMA composite coating with reversible switching of adhesion and anticorrosive property," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 16, pp. 7054–7060, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.136.
- [55] R. P. Brown, "Plastics materials," *Polym. Test.*, vol. 8, no. 5, p. 370, 1988, doi: 10.1016/0142-9418(88)90055-4.
- [56] C. S. H. Bawn, "Encyclopedia of polymer science and engineering," *Polymer (Guildf.)*, vol. 28, no. 7, p. 1234, Jun. 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90274-6.
- [57] Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed, and A. M. Asiri, Eds., *Polymer Coatings*. Wiley, 2020.
- [58] L. Wu and J. Baghdachi, *Functional polymer coatings: Principles, methods, and applications*, no. June. 2015.
- [59] C. I. Idumah, C. M. Obele, E. O. Emmanuel, and A. Hassan, "Recently Emerging Nanotechnological Advancements in Polymer Nanocomposite Coatings for Anti-corrosion, Anti-fouling and Self-healing," *Surfaces and Interfaces*, vol. 21. Elsevier B.V., Dec. 01, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100734.
- [60] L. L. Shreir, R. A. Jarman, and G. T. Burstein, *Corrosion: Third Edition*, 3rd ed., vol. 1–2. Oxford: Elsevier, 2013.
- [61] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley, 2008.
- [62] P. R. Roberge, *Principles and Practice Principles and Practice Editors*. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [63] R. Walker, "Principles and prevention of corrosion," *Mater. Des.*, vol. 14, no. 3, p. 207, Jan. 1993, doi: 10.1016/0261-3069(93)90066-5.
- [64] B. Spisák and S. Szávai, "Mechanisms of Stress Corrosion Cracking," 2019, doi: 10.26649/musci.2019.052.
- [65] *Corrosion Science and Technology, Third Edition*. CRC Press, 2018.
- [66] C. Wang *et al.*, "Anti-corrosion and wear-resistant coating of waterborne epoxy resin by concrete- like three-dimensional functionalized framework fillers," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 242, p. 116748, 2021, doi: 10.1016/j.ces.2021.116748.
- [67] B. Ramezanzadeh, S. Niroumandrad, A. Ahmadi, M. Mahdavian, and M. H. M. Moghadam, "Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide," *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 283–304, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.11.033.
- [68] M. S. Selim, S. A. El-Safty, and M. A. Shenashen, "Superhydrophobic foul resistant and self-cleaning polymer coating," in *Superhydrophobic Polymer Coatings*, Elsevier, 2019, pp. 181–203.
- [69] M. Grzegorzczuk, S. J. Pogorzelski, A. Pospiech, and K. Boniewicz-Szmyt, "Monitoring of marine biofilm formation dynamics at submerged solid

- surfaces with multitechnique sensors,” *Front. Mar. Sci.*, vol. 5, no. OCT, Oct. 2018, doi: 10.3389/fmars.2018.00363.
- [70] O. S. OKAY, “Antifouling İçeren Gemi Boyalarının Uluslararası Kurallar Çerçevesinde Kirletici Etkilerinin İncelenmesi,” in *Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu Bildirileri*, 2004, no. October, pp. 168–178, [Online]. Available: <http://knot.gidb.itu.edu.tr/staff/unsan/Kongre2004/17.pdf>.
- [71] M. S. Selim *et al.*, “Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 87, pp. 1–32, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.02.001.
- [72] P. Thorlaksen, D. M. Yebra, and P. Catala, “Hydrogel - Based Third Generation Fouling Release Coatings,” 2010. [Online]. Available: http://www.gallois.be/ggmagazine_2010/gg_05_09_2010_218.pdf.
- [73] Y. K. Demirel, O. Turan, and A. Incecik, “Predicting the effect of biofouling on ship resistance using CFD,” *Appl. Ocean Res.*, vol. 62, pp. 100–118, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apor.2016.12.003.
- [74] K. Takahashi, “Release rate of biocides from antifouling paints,” in *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*, T. Arai, H. Harino, M. Ohji, and W. J. Langston, Eds. Tokyo: Springer Japan, 2009, pp. 3–22.
- [75] Y. K. Demirel, “Gemi Boyalarında Yeni Ufuklar,” *Gemi Ve Deniz Teknol.*, vol. 213, pp. 37–53.
- [76] M. Lagerström, *Occurrence and environmental risk assessment of antifouling paint biocides from leisure boats*. Stockholm, 2019.
- [77] S. Pradhan, S. Kumar, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Environmentally Benign Fouling-Resistant Marine Coatings: A Review,” *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 58, no. 5. Taylor and Francis Inc., pp. 498–518, Mar. 24, 2019, doi: 10.1080/03602559.2018.1482922.
- [78] “Characteristics of Antifouling Coatings,” 1952.
- [79] K. Takahashi, “Release rate of biocides from antifouling paints,” in *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*, Springer Japan, 2009, pp. 3–22.
- [80] A. Ali *et al.*, “An overview of controlled-biocide-release coating based on polymer resin for marine antifouling applications,” *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 4. Springer, Apr. 01, 2020, doi: 10.1007/s10965-020-02054-z.
- [81] G. Wen, Z. Guo, and W. Liu, “Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: From fabrication to applications,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 10, pp. 3338–3366, 2017, doi: 10.1039/c7nr00096k.
- [82] W. J. Yang, K. G. Neoh, E. T. Kang, S. L. M. Teo, and D. Rittschof, “Polymer brush coatings for combating marine biofouling,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 1017–1042, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.02.002.
- [83] M. Mishra and B. Duan, “Polymer Coatings,” in *The Essential Handbook of Polymer Terms and Attributes*, vol. 220, Boca Raton: CRC Press, 2024, pp. 159–160.

- [84] J. Jeevahan, M. Chandrasekaran, G. Britto Joseph, R. B. Durairaj, and G. Mageshwaran, "Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 231–250, 2018, doi: 10.1007/s11998-017-0011-x.
- [85] A. Marmur, "Hydro- hygro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification," *Soft Matter*, vol. 8, no. 26, pp. 6867–6870, 2012, doi: 10.1039/c2sm25443c.
- [86] R. Asmatulu, W. S. Khan, R. J. Reddy, and M. Ceylan, "Synthesis and analysis of injection-molded nanocomposites of recycled high-density polyethylene incorporated with graphene nanoflakes," *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 9, pp. 1565–1573, 2015, doi: 10.1002/pc.23063.
- [87] S. Parvate, P. Dixit, and S. Chattopadhyay, "Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 8, pp. 1323–1360, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08567.
- [88] K. Maghsoudi, E. Vazirinasab, G. Momen, and R. Jafari, "Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Polymeric Surfaces by Polymer Molding Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 20, pp. 9343–9363, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c00508.
- [89] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [90] A. B. D. CASSIE and S. BAXTER, "Wettability of Porous Surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 546–551, 1944.
- [91] C. Weng, F. Wang, M. Zhou, D. Yang, and B. Jiang, "Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding from nature and function-oriented design," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 436, no. December, pp. 224–233, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.268.
- [92] C. Paper and M. C. Trindade, "International Maritime Organization (IMO) for the Control and Management of Ship ' s Biofouling to Minimize the Transfer of ...," no. November, 2016.
- [93] R. F. Brady and I. L. Singer, "Mechanical factors favoring release from fouling release coatings," *Biofouling*, vol. 15, no. 1–3, pp. 73–81, May 2000, doi: 10.1080/08927010009386299.
- [94] R. L. Townsin and C. D. Anderson, "Fouling control coatings using low surface energy, foul release technology," in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, Elsevier, 2009, pp. 693–708.
- [95] R. E. Baier, "Correlations of Materials Surface Properties with Biological Responses," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 05, no. 01, pp. 42–51, 2015, doi: 10.4236/jsemt.2015.51005.
- [96] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, and K. Terpilowski, "Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials," *Soft Matter*, vol. 7, no. 21, pp. 9804–9828, 2011, doi: 10.1039/c1sm05849e.
- [97] C. Anderson, M. Atlar, M. Callow, M. Candries, a Milne, and R. L. Townsin, "The development of foul-release coatings for seagoing vessels," *J. Mar. Des. Oper.*, vol. 2003, no. B4, pp. 11–23, 2003.

- [98] M. Lejars, A. Margaillan, and C. Bressy, "Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 8, pp. 4347–4390, 2012, doi: 10.1021/cr200350v.
- [99] H. Guo *et al.*, "Amphiphilic Marine Antifouling Coatings Based on a Hydrophilic Polyvinylpyrrolidone and Hydrophobic Fluorine-Silicon-Containing Block Copolymer," *Langmuir*, vol. 36, no. 48, pp. 14573–14581, 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02329.
- [100] Z. Zhou *et al.*, "Amphiphilic triblock copolymers with PEGylated hydrocarbon structures as environmentally friendly marine antifouling and fouling-release coatings," *Biofouling*, vol. 30, no. 5, pp. 589–604, May 2014, doi: 10.1080/08927014.2014.897335.
- [101] S. Krishnan *et al.*, "Anti-biofouling properties of comblike block copolymers with amphiphilic side chains," *Langmuir*, vol. 22, no. 11, pp. 5075–5086, 2006, doi: 10.1021/la052978l.
- [102] E. Kayalvizhi Nangai and S. Saravanan, "Synthesis, fabrication and testing of polymer nanocomposites: A review," *Mater. Today Proc.*, vol. 81, no. 2, pp. 91–97, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.261.
- [103] G. B. Goffredo, E. Quagliarini, F. Bondioli, and P. Munafò, "TiO₂ nanocoatings for Architectural Heritage: Self-Cleaning Treatments On Historical Stone Surfaces," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part N J. Nanoeng. Nanosyst.*, vol. 228, no. 1, pp. 2–10, Mar. 2014, doi: 10.1177/1740349913506421.
- [104] C. Kapridaki and P. Maravelaki-Kalaitzaki, "TiO₂–SiO₂–PDMS nanocomposite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 2–3, pp. 400–410, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.10.006.
- [105] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, Jun. 2000, doi: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [106] S. Raha and M. Ahmaruzzaman, "ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives," *Nanoscale Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 1868–1925, 2022, doi: 10.1039/D1NA00880C.
- [107] S. Bagheri, K. G. Chandrappa, and S. B. A. Hamid, "Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method," *Der Pharma Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 265–270, 2013.
- [108] M. Yazici *et al.*, "Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi Ve Karakterizasyonu," *Gazi Univ. J. Sci. Part C Des. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 41–48, 2016, [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/en/pub/gujsc/issue/24939/263249>.
- [109] A. Oshiyama, S. Okada, and S. Saito, "Prediction of electronic properties of carbon-based nanostructures," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 21–29, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0921-4526(02)00960-2.
- [110] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5,

- pp. 638–670, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.
- [111] M. S. Ersoy *et al.*, “Graphene applied textile materials for wearable e-textiles,” *5th Int. Istanbul Text. Congr.*, no. May 2016, pp. 82–86, 2015.
 - [112] N. Kartal Temel, K. Sertakan, and Ü. N. Temel, “Improvement of Affecting Parameters to Synthesis Grafene Oxide by Hummer Method),” *Cumhur. Sci. J.*, vol. 40, no. 1, pp. 674–680, Dec. 2017, doi: 10.17776/csj.356379.
 - [113] H. Bai, C. Li, X. Wang, and G. Shi, “A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 14, pp. 2376–2378, 2010, doi: 10.1039/c000051e.
 - [114] H. E. Bergna and W. O. Roberts, “Colloidal silica: Fundamentals and applications,” *Colloid. Silica Fundam. Appl.*, pp. 1–897, 2005.
 - [115] P. P. Abhilash, D. K. Nayak, B. Sangoju, R. Kumar, and V. Kumar, “Effect of nano-silica in concrete; a review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 278, p. 122347, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122347.
 - [116] A. T. Erturk and G. Özer, “Nanocomposites and nanohybrids in additive manufacturing,” in *Nanocomposite and Nanohybrid Materials*, De Gruyter, 2023, pp. 223–236.
 - [117] G. Cappelletti, P. Fermo, and M. Camiloni, “Smart hybrid coatings for natural stones conservation,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 78, pp. 511–516, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.05.029.
 - [118] Y. T. Kang, D. P. Kang, D. J. Kang, and I. D. Chung, “Synthesis and Properties of Nanohybrid Materials with SiO₂ and Epoxy Resin,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 5, pp. 3557–3560, May 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.7797.
 - [119] Y. Tamer, M. D. Özeren, and H. Berber, “High Adsorption Performance of Graphene Oxide Doped Double Network Hydrogels for Removal of Azo Dyes from Water and Their Kinetics,” *J. Polym. Environ.*, vol. 29, no. 12, pp. 4000–4016, 2021, doi: 10.1007/s10924-021-02162-x.
 - [120] F. Papiya, S. Das, P. Pattanayak, and P. P. Kundu, “The fabrication of silane modified graphene oxide supported Ni–Co bimetallic electrocatalysts: A catalytic system for superior oxygen reduction in microbial fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 47, pp. 25874–25893, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.020.
 - [121] Y. Zhang *et al.*, “What factors control the mechanical properties of poly (dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide?,” *Polymer (Guildf)*, vol. 54, no. 14, pp. 3605–3611, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.04.057.
 - [122] X. Zhi *et al.*, “ γ -Aminopropyl triethoxysilane functionalized graphene oxide for composites with high dielectric constant and low dielectric loss,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 194–202, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.05.015.
 - [123] A. van Blaaderen and A. Vrij, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 156, no. 1, pp. 1–18, Mar. 1993, doi: 10.1006/jcis.1993.1073.

- [124] L. F. De Oliveira *et al.*, “Tailored silica nanoparticles surface to increase drug load and enhance bactericidal response,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 28, no. 9, pp. 1715–1724, 2017, doi: 10.21577/0103-5053.20170017.
- [125] “ISO 2178:2016 - Non-magnetic coatings on magnetic substrates — Measurement of coating thickness — Magnetic method, International Organization for Standardization, Geneva, 2016.”
- [126] S. T. Method, “Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement1 This,” vol. 08, no. Reapproved 1989, pp. 3–4, 2000, doi: 10.1520/C1709-18.
- [127] T. Jiang, T. Kuila, N. H. Kim, B. C. Ku, and J. H. Lee, “Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 115–125, 2013, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.02.018.
- [128] B. Ramezanzadeh, Z. Haeri, and M. Ramezanzadeh, “A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 511–528, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.028.
- [129] K. Liu, Y. Shang, L. Yang, and A. Du, “Silica/GO hybrids reinforced NR: Better interface interaction and dynamic behavior,” *J. Elastomers Plast.*, vol. 52, no. 7, pp. 575–592, 2020, doi: 10.1177/0095244319877671.
- [130] A. Mousavi, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, S. Shahi, and A. Abdollahi, “Grafting of silica nanoparticles at the surface of graphene for application in novolac-type phenolic resin hybrid composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 216, pp. 468–475, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.017.
- [131] A. Bouibed and R. Doufnoune, “Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 8, pp. 834–860, 2019, doi: 10.1080/01694243.2019.1571660.
- [132] D. Hou *et al.*, “Investigation of composite silane emulsion modified by in-situ functionalized graphene oxide for cement-based materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 304, no. August, p. 124662, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124662.
- [133] L. Hu *et al.*, “Amine-graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites: effects of different amine modifiers on physical properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 18, pp. 8296–8309, Sep. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9993-5.
- [134] A. Suddai, P. Nuengmatcha, P. Sricharoen, N. Limchoowong, and S. Chanthai, “Feasibility of hard acid-base affinity for the pronounced adsorption capacity of manganese(II) using amino-functionalized graphene oxide,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 8, pp. 4162–4171, 2018, doi: 10.1039/c7ra12999h.
- [135] A. Abdollahi, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, A. Mousavi, B. Razavi, and S. Shahi, “Preparation of organic-inorganic hybrid

- nanocomposites from chemically modified epoxy and novolac resins and silica-attached carbon nanotubes by sol-gel process: Investigation of thermal degradation and stability,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 117, no. October 2017, pp. 154–165, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.01.001.
- [136] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [137] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, “Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005.
- [138] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, and S.-J. Kim, “The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation,” *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 38–49, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.013.
- [139] S. S. Maktedar, S. S. Mehetre, M. Singh, and R. K. Kale, “Ultrasound irradiation: A robust approach for direct functionalization of graphene oxide with thermal and antimicrobial aspects,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 4, pp. 1407–1416, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.022.
- [140] R. K. Sharma, A. Sharma, S. Sharma, S. Dutta, S. Yadav, and B. Arora, “Design and Exploration of Catalytic Activity of Two-Dimensional Surface-Engineered Graphene Oxide Nanosheets in the Transannulation of N-Heterocyclic Aldehydes or Ketones with Alkylamines,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 2, pp. 3146–3158, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b02902.
- [141] S. Musić, N. Filipović-Vinceković, and L. Sekovanić, “Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 89–94, 2011, doi: 10.1590/S0104-66322011000100011.
- [142] H. Xue, F. Zhao, Y. Song, S. Ma, and H. Wang, “Synthesis of nanoSiO₂/graphene oxide nanocomposite as a novel engine oil additive for reducing friction and wear,” *J. Mater. Sci.*, vol. 59, no. 3, pp. 896–914, Jan. 2024, doi: 10.1007/s10853-023-09258-w.
- [143] L. C. Fonseca *et al.*, “Nanocomposites based on graphene oxide and mesoporous silica nanoparticles: Preparation, characterization and nanobiointeractions with red blood cells and human plasma proteins,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 437, pp. 110–121, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.082.
- [144] J. Geng, Q. Zhou, J. Ge, B. Bai, and L. Ni, “Synthesis and characterization of highly oxidative resistant silicon–acetylene hybrid resin grafted with modified mesoporous silica,” *High Perform. Polym.*, vol. 30, no. 3, pp. 283–291, 2018, doi: 10.1177/0954008317692851.
- [145] X. He *et al.*, “PP/PP-HI/silica nanocomposites for HVDC cable insulation: Are silica clusters beneficial for space charge accumulation?,” *Polym. Test.*, vol. 98, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107186.
- [146] E. N. Ngouangna, M. A. Manan, J. O. Oseh, M. N. A. M. Norddin, A. Agi, and A. O. Gbadamosi, “Influence of (3–Aminopropyl) triethoxysilane on silica nanoparticle for enhanced oil recovery,” *J. Mol. Liq.*, vol. 315, p. 113740, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113740.

- [147] A. Andriayani, S. B. Sembiring, N. Aksara, and N. Sofyan, "Synthesis of mesoporous silica from tetraethylorthosilicate by using sodium ricinoleic as a template and 3-aminopropyltrimethoxysilane as co-structure directing agent with volume variation of hydrochloric acid 0.1 M," *Adv. Mater. Res.*, vol. 789, pp. 124–131, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.789.124.
- [148] Y. Tian, Y. Xie, F. Dai, H. Huang, L. Zhong, and X. Zhang, "Ammonium-grafted graphene oxide for enhanced corrosion resistance of waterborne epoxy coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 383, no. December 2019, p. 125227, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125227.
- [149] Y. Zhang *et al.*, "Preparation and mechanism of graphene oxide/isobutyltriethoxysilane composite emulsion and its effects on waterproof performance of concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 208, pp. 343–349, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.015.
- [150] D. Liu, H. Fu, H. Zhang, L. Zou, and Y. Huang, "Experimental investigation of the mechanical properties of graphene oxide-silica nanoparticles reinforced rigid polyurethane foam," *Des. Monomers Polym.*, vol. 26, no. 1, pp. 235–244, 2023, doi: 10.1080/15685551.2023.2281866.
- [151] S. Gurunathan, J. Woong Han, and J. Kim, "Green chemistry approach for the synthesis of biocompatible graphene," *Int. J. Nanomedicine*, p. 2719, Jul. 2013, doi: 10.2147/IJN.S45174.
- [152] S. Tang, B. Lei, Z. Feng, H. Guo, P. Zhang, and G. Meng, "Progress in the Graphene Oxide-Based Composite Coatings for Anticorrosion of Metal Materials," *Coatings*, vol. 13, no. 6, 2023, doi: 10.3390/coatings13061120.
- [153] M. Kristl, U. Ostroško, I. Ban, I. Petrinić, and J. Stergar, "Thermal study of APTES-functionalized magnetite nanoparticles with citric acid and polyacrylic acid for advanced forward osmosis systems," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 149, no. 19, pp. 10449–10463, Oct. 2024, doi: 10.1007/s10973-024-12983-2.
- [154] E. J. Cueto-Díaz *et al.*, "APTES-Based Silica Nanoparticles as a Potential Modifier for the Selective Sequestration of CO₂ Gas Molecules," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, p. 2893, Oct. 2021, doi: 10.3390/nano11112893.
- [155] M. Laghaei, M. Sadeghi, B. Ghalei, and M. Dinari, "The effect of various types of post-synthetic modifications on the structure and properties of MCM-41 mesoporous silica," *Prog. Org. Coatings*, vol. 90, pp. 163–170, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.007.
- [156] Y. Mehmood *et al.*, "Amino-decorated mesoporous silica nanoparticles for controlled sofosbuvir delivery," *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 143, p. 105184, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ejps.2019.105184.
- [157] B. Gou, X. Song, Z. Wu, and X. Chen, "Effects of Silicon Dioxide/Graphene Oxide Hybrid Modification on Curing Kinetics of Epoxy Resin," *ACS Omega*, vol. 7, no. 41, pp. 36551–36560, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c04505.
- [158] S. Zhao *et al.*, "Synergistic effect of graphene and silicon dioxide hybrids through hydrogen bonding self-assembly in elastomer composites," *RSC*

- Adv.*, vol. 8, no. 32, pp. 17813–17825, 2018, doi: 10.1039/C8RA01659C.
- [159] A. Bhattacharya and B. N. Misra, “Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 767–814, 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002.
- [160] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010, doi: 10.1039/b917103g.
- [161] D. Shi *et al.*, “Efficacy and mechanism of graphene oxide modified silane emulsions on waterproof performance of foamed concrete,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 16, p. e00908, 2022, doi: 10.1016/j.cscm.2022.e00908.
- [162] W. Y. D. Yong, Z. Zhang, G. Cristobal, and W. S. Chin, “One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 460, pp. 151–157, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.039.
- [163] S. Park and R. S. Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [164] Q. Xie, T. Hao, J. Zhang, C. Wang, R. Zhang, and H. Qi, “Anti-icing performance of a coating based on nano/microsilica particle-filled Amino-Terminated PDMS-Modified Epoxy,” *Coatings*, vol. 9, no. 12, pp. 1–13, 2019, doi: 10.3390/coatings9120771.
- [165] J. Ou *et al.*, “Tribology study of reduced graphene oxide sheets on silicon substrate synthesized via covalent assembly,” *Langmuir*, vol. 26, no. 20, pp. 15830–15836, 2010, doi: 10.1021/la102862d.
- [166] M. Kasaeian, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, and G. Bahlakeh, “Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM),” *Corros. Sci.*, vol. 145, pp. 119–134, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.09.023.
- [167] M. Cui, S. Ren, H. Zhao, Q. Xue, and L. Wang, “Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating,” *Chem. Eng. J.*, vol. 335, no. October 2017, pp. 255–266, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.172.
- [168] N. Wang, H. Gao, J. Zhang, Y. Qin, and D. Wang, “Phytic acid intercalated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy resin coating,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 12, 2019, doi: 10.3390/polym11121950.
- [169] J. Cui, Z. Xiong, H. Qiu, J. Li, and J. Yang, “Functionalized graphene oxide: Carrier for corrosion inhibitor and barrier in waterborne epoxy coatings,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 144, no. December 2020, p. 106354, 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106354.
- [170] T.-R. Ovari, T. Toth, G. Katona, G. S. Szabó, and L. M. Muresan, “Epoxy Coatings Doped with (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silica Nanoparticles for Anti-Corrosion Protection of Zinc,” *Coatings*, vol. 13, no. 11, p. 1844, Oct. 2023, doi: 10.3390/coatings13111844.

- [171] G. Hu, Y. Xiao, and J. Ying, "Nano-SiO₂ and silane coupling agent co-decorated graphene oxides with enhanced anti-corrosion performance of epoxy composite coatings," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 20, 2021, doi: 10.3390/ijms222011087.
- [172] O. H. Lin, H. M. Akil, and Z. A. Mohd Ishak, "Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies," *Polym. Compos.*, vol. 32, no. 10, pp. 1568–1583, Oct. 2011, doi: 10.1002/pc.21190.
- [173] Y. Liu *et al.*, "APTES Modification of Molybdenum Disulfide to Improve the Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coating," *Coatings*, vol. 11, no. 2, p. 178, Feb. 2021, doi: 10.3390/coatings11020178.
- [174] H. Assad, I. A. Lone, A. Sihmar, A. Kumar, and A. Kumar, "An overview of contemporary developments and the application of graphene-based materials in anticorrosive coatings," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Nov. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-30658-7.
- [175] A. Ahmadi, B. Ramezanzadeh, and M. Mahdavian, "Hybrid silane coating reinforced with silanized graphene oxide nanosheets with improved corrosion protective performance," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 59, pp. 54102–54112, 2016, doi: 10.1039/C6RA04843A.
- [176] L. Kou and C. Gao, "Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings," *Nanoscale*, vol. 3, no. 2, pp. 519–528, 2011, doi: 10.1039/c0nr00609b.
- [177] K. Ollick and M. Lieder, "Review of the application of graphene-based coatings as anticorrosion layers," *Coatings*, vol. 10, no. 9, pp. 1–27, 2020, doi: 10.3390/coatings10090883.
- [178] N. Mert, G. Topcam, and L. Cavas, "RP-HPLC optimization of econea by using artificial neural networks and its antifouling performance on the Turkish coastline," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 3, pp. 627–635, 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.11.027.
- [179] Y. Gu *et al.*, "Research strategies to develop environmentally friendly marine antifouling coatings," *Mar. Drugs*, vol. 18, no. 7, 2020, doi: 10.3390/MD18070371.
- [180] A. Buchsteiner, A. Lerf, and J. Pieper, "Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22328–22338, 2006, doi: 10.1021/jp0641132.
- [181] S. Fazli-Shokouhi, F. Nasirpour, and M. Khatamian, "Polyaniline-modified graphene oxide nanocomposites in epoxy coatings for enhancing the anticorrosion and antifouling properties," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 16, no. 4, pp. 983–997, 2019, doi: 10.1007/s11998-018-00173-3.
- [182] Y. Yan, Y. Cai, X. Liu, G. Ma, W. Lv, and M. Wang, "Hydrophobic Modification on the Surface of SiO₂ Nanoparticle: Wettability Control," *Langmuir*, vol. 36, no. 49, pp. 14924–14932, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02118.
- [183] M. H. J. H. Al-Atia, H. K. Saeed, A. R. Fliayh, and A. J. Addie,

- “Investigating the effects of calcination temperatures on the structure of modified nanosilica prepared by sol–gel,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 590–596, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.020.
- [184] N. Thangarajoo, A. R. Abdul Rahim, K. Johari, and N. Saman, “(3-Aminopropyl) triethoxysilane-functionalized silica nanocapsule adsorbent: Synthesis and analysis of physicochemical characteristics,” *J. Solid State Chem.*, vol. 310, no. March, p. 123019, 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2022.123019.
- [185] C. Y. Wong *et al.*, “Monolayer grafting of APTES modified graphene oxide on silica coated magnetite: Synthesis, characterization and application in heavy oil removal,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 943, no. 1, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/943/1/012023.
- [186] M. B. Kale *et al.*, “Waterborne polyurethane/graphene oxide-silica nanocomposites with improved mechanical and thermal properties for leather coatings using screen printing,” *Polymer (Guildf)*, vol. 170, no. February, pp. 43–53, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.02.055.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. M. Unluturk and H. Berber, “Development of Graphene Oxide - Silica Nanohybrid Doped Water Based Polymeric Nanocomposite Coatings” in 3rd International Graduate Research Symposium, Istanbul, 2024.

