T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN TABANLI POLİMER KAPLAMALARIN ARAYÜZ ETKİLEŞİMLERİ: ÇOK ÖLÇEKLİ MOLEKÜLER SİMÜLASYON ÇALIŞMASI

DENİZ KIZILKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GENETİK VE BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. GÖKHAN KAÇAR

EDİRNE - 2022

Yüksek Lisans Tezi

Poliüretan Tabanlı Polimer Kaplamaların Arayüz Etkileşimleri: Çok Ölçekli Moleküler Simülasyon Çalışması

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Genetik ve Biyomühendislik Anabilim Dalı

ÖZET

Hedeflenen arayüzde arzu edilen fonksiyonlara sahip, çevre koşullarına uyarlanabilir kaplamaların geliştirilmesi kaplama bilimindeki en büyük çabalardan biridir. Endüstride geniş kullanım alanlarına sahip olan poliüretan (PU), kaplamaların programlanabilir davranışını sağlamada oldukça fonksiyonel bir materyaldir. PU kaplamalara, farklı özelliklerde sarkan zincirlerin dahil edilmesiyle yüzey fonksiyonunun değişen yüzey koşullarına adaptasyonu sağlanabilmektedir. Bu amaç doğrultusunda, deneysel yöntemler maliyetlidir ve polimer/sıvı arayüzündeki davranışın moleküler ölçekte doğrudan anlaşılması yer yer eksik kalabilmektedir. Bu sebeple moleküler simülasyon yöntemleri, arayüzdeki moleküler yapının mekanik özelliklerini araştırmak için deneysel tekniklerden alınan bilgileri kullanan etkili bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında, kaba taneli moleküler simülasyon yöntemi olan Dağıtıcı Parçacık Dinamiği (DPD) yöntemi kullanılarak hidrofilik ve hidrofobik arayüzlerde çapraz bağlı PU kaplamaların arayüz morfolojisindeki değişiminin araştırılması hedeflenmiştir. Farklı PU yapılarındaki polimerik kaplamaların, farklı fiziksel özellik gösteren yüzeyler yakınındaki (su, hava, yağ) davranışları moleküler yöntemlerle incelenmiştir. Tez kapsamında geliştirilen yöntemlerin ve elde edilen sonuçların benzer sistemlerin moleküler simülasyonların daha iyi anlaşılmasına ve deneysel çalışmalara yol göstermesi beklenmektedir.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 67

Anahtar Kelimeler : Akıllı polimer yüzeyler, poliüretan, polimer kaplamalar, moleküler simülasyonlar, Dağıtıcı Parçacık Dinamiği (DPD) yöntemi

Master's Thesis

Interface Interactions of Polyurethane-Based Polymer Coatings: A Multi-Scale Molecular Simulation Study

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Genetics and Bioengineering

ABSTRACT

One of the most significant contributions to coating research has been the forming of environmentally adaptable coatings with desirable properties at the targeted interface. Polyurethane (PU), which is widely used in industry, is a highly functional substance that enables coatings to behave in ways that may be customized. By integrating dangling chains with various characteristics into PU coatings, it is possible to adapt the surface function to shifting surface circumstances. Experimental techniques are expensive for this purpose, and a direct understanding of the behavior at the polymer/liquid interface at the molecular scale may not be complete in some cases. Consequently, molecular simulation methods are a useful way for examining the mechanical characteristics of the molecule structure at the interface using data from experimental methods. In this thesis, changes in the interface morphology of cross-linked PU coatings at hydrophilic and hydrophobic interfaces will be investigated using the Dissipative Particle Dynamics (DPD), a coarse-grained molecular modeling method. The behavior of polymeric coatings with various PU structures near surfaces with various physical properties (water, air, oil) was studied using molecular methods. A better knowledge of molecular simulations of related systems and experimental research is anticipated as a result of the approaches established within the purview of the thesis and the outcomes realized.

Year : 2022

Number of Pages : 67

Keywords : Smart polymer surfaces, polyurethane, polymer coatings, molecular simulations, Dissipative Particle Dynamics (DPD) method

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii

ABSTRACT iii

İÇİNDEKİLER iiv

SİMGELER DİZİNİ vi

KISALTMALAR DİZİNİ vii

ŞEKİLLER DİZİNİ viii

ÇİZELGELER DİZİNİ x

EKLER DİZİNİ xii

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 4

GENEL BİLGİLER 4

2.1. PU Sistemler ve Önemi 4

2.2. Araştırma Problemi 6

2.3. Moleküler Modelleme Yöntemleri 8

2.4. Dağıtıcı Parçacık Dinamiği (DPD) Yöntemi 9

2.5. Geri-haritalandırma (Reverse-Mapping) Yöntemi 11

BÖLÜM 3 13

MATERYAL VE SİMÜLASYON DETAYLARI 13

3.1. Materyal 13

3.2. Materyallerin Kaba Taneli Modellenmesi 14
3.3. DPD Simülasyon Parametreleri 15
3.4. DPD Simülasyon Detayları 16
BÖLÜM 4 20
BULGULAR VE TARTIŞMA 20
4.1. DPD Yöntemi ile PU Yığın Yapının Eldesi 20
4.2. PU Üzerinde Su-Hava-Yağ Yüzeylerinin Geçişli Modellenmesi 26
4.3. Geri-Haritalandırma Yöntemi ile Atomistik Yapıya Çevrim 33
4.4. Geleceğe Yönelik Öneriler 33
BÖLÜM 5 35
SONUÇLAR 35
KAYNAKLAR 37
EKLER 41
ÖZGEÇMİŞ 53

SİMGELER DİZİNİ

a_{ij}: i ve j kaba tanecikleri arasındaki DPD etkileşim parametresi

$\hat{a}_{ij}$: i ve j kaba tanecikleri arasındaki DPD nötr etkileşim parametresi

D_0: Potansiyelin derinliği

E: Enerji

M_a: Moleküler ağırlık

N: Parçacık sayısı

P: DPD simülasyonlarında kullanılan basınç değeri

r_0: Denge durumu hidrojen bağ uzunluğu

r_{DPD}: DPD simülasyonlarında kesme (cut-off) uzaklığı değeri

T: Sıcaklık

V: Hacim

V_m: Sistemdeki kaba tanelerin ortalama moleküler hacmi

ρ_i: i kaba taneciğinin boyutsuz yoğunluğu

δ_i: Çözünürlük parametresi

R_{ee}: Molekülün uçtan uca mesafesi

R_g: Molekülün dönme yarıçapı

KISALTMALAR DİZİNİ

API:	Amfifilik grup
Brij™ S20:	Polioksietilen (20) Stearil Eter
DPD:	Dağıtıcı Parçacık Dinamiği (Dissipative Particle Dynamics)
HDI-BT:	Tris(izosiyanatoheksil)biüret
HPB:	Hidrofobik grup
HPI:	Hidrofilik grup
MD:	Moleküler Dinamik
MEK:	Metil Etil Keton
mPEG:	Metoksi Polietilen Glikol
MSD:	Ortalama Kare Yer Değiştirme (Mean Squared Displacement)
nBAC:	n-Bütil Asetat
oDEC:	1-Oktadekanol
PC:	Poli(heksametilen Karbonat
PU:	Poliütetan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Sistemlerde kullanılan moleküllerin kaba taneli gösterimi. 15

Şekil 3.2. HPI, HPB ve API sarkan zincirler içeren yığın PU yapıların DPD simülasyonları için genelleştirilmiş akış şeması. 17

Şekil 4.1. PU kaplamaların iki aşamalı polimerizasyonu. İlk adım (Adım 1), çapraz bağlayıcıya (prepolimer) bağlı sarkan zincirlerle sonuçlanır ve ikinci adımda (Adım 2), makrodiol (PC) ve ayrıca çapraz bağlayıcı eklenerek elde edilmiş PU ağlarının son durumu. 21

Şekil 4.2. İki aşamalı çapraz bağ reaksiyonu simülasyonlarının bir sonucu olarak farklı çapraz bağlı sistemler için yüzde cinsinden çapraz bağ dönüşüm değerleri. İç kısım, görsel netlik için ana tabloda yakınlaştırılmıştır. 22

Şekil 4.3. Simülasyon anlık görüntüleri, solvent buharlaştırıldıktan ve sistem gevşetildikten sonra final yapılara karşılık gelmektedir. Sırasıyla mPEG (HPI) ve oDEC (HPB) zincirlerini göstermek için mavi ve kırmızı renkler atanmıştır. Görsel netlik için hem çapraz bağlayıcıya hem de PC zincirlerine sarı renk atanmıştır. 23

Şekil 4.4. Yığın yapının z-boyutunda HPI ve HPB grupları için hesaplanan yoğunluk profilleri. 24

Şekil 4.5. mPEG %15, Karışım %15 ve Brij™ S20 sistemleri için HPI, HPB ve API zincirlerinin hesaplanan R_g ve R_{ee} profilleri. 25

Şekil 4.6. Karışım %15 sistemi için Su-Hava-Yağ simülasyonları yoğunluk profilleri. 27

Şekil 4.7. Sırasıyla yağ, hava ve yüzeyleriyle etkileşime giren Karışım %15 sisteminin özellikleri. 1. sıra: *z*-boyutunda hesaplanan yoğunluk profilleri. Renkler: mavi, kırmızı, yeşil (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPI yoğunluğu), turuncu, mor, siyah (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPB yoğunluğu), ekli küçük resimde simülasyonun son anlık görüntüleri. Mavi, kırmızı, sarı, kahverengi, pembe ve camgöbeği renkleri sırasıyla mPEG, oDEC, hem PC hem de çapraz bağlayıcı, yağ, hava ve suya atanmıştır. 2. sıra: MSD profilleri, renkler: mavi (HPI), kırmızı (HPB). 3. sıra: R_{ee} frekans dağılımları, renkler: yeşil (yığın-HPI), siyah (arayüz-HPI), kırmızı (yığın-HPB), mavi (arayüz-HPB) ile R_g. 28

Şekil 4.8. Sırasıyla yağ, hava ve su yüzeyleri ile etkileşime giren mPEG %15 sisteminin özellikleri. 1. sıra: z-boyutunda yoğunluk profilleri, renkler mavi, kırmızı, yeşil (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPI yoğunluğu), simülasyonun son anlık görüntüleriyle birlikte. Mavi, kırmızı, sarı, kahverengi, pembe ve camgöbeği renkleri sırasıyla mPEG (HPI), oDEC (HPB), hem PC hem de çapraz bağlayıcı, yağ, hava ve

suya atanmıştır. 2. sıra: MSD profilleri, mavi renk (HPI). 3. sıra: R_{ee}, renkler yeşil (toplu), siyah (arayüz) ile birlikte R_g..... 30

Şekil 4.9. Sırasıyla yağ, hava ve su yüzeyleriyle etkileşime giren Brij™ S20 sisteminin özellikleri. 1. sıra: z-boyutunda yoğunluk profilleri, renkler mavi, kırmızı, yeşil (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPI yoğunluğu), turuncu, mor, siyah (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPB yoğunluğu) ekli küçük resimde simülasyonun son anlık görüntüleri. Mavi, kırmızı, sarı, kahverengi, pembe ve camgöbeği renkleri sırasıyla Brij™'in HPI gruplarına, Brij™'in HPB gruplarına, sırasıyla hem PC hem de çapraz bağlayıcı, yağ, hava ve su olarak atanmıştır. 2. sıra: MSD profilleri, yeşil renk (API). 3. sıra: R_{ee}, renkler yeşil (toplu), siyah (arayüz) ile birlikte R_g. 32

Şekil 4.10. Karışım %15 sisteminin kaba taneli (DPD) ve geri haritalanmış atomistik (MD) gösterimi……33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Karışım %15 sistemini oluşturan moleküller ve sayıları. 14
Çizelge 3.2. mPEG %15 sistemini oluşturan moleküller ve sayıları. 14
Çizelge 3.3. Brij S20 sistemini oluşturan moleküller ve sayıları. 14

EKLER DİZİNİ

EK-1 Karışım %15 sistemi Adım 1 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, FloryHuggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij.... 41

EK-2 Karışım %15 sistemi Adım 2 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 42

EK-3 Karışım %15 sistemi yağ arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij... 43

EK-4 Karışım %15 sistemi su arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij... 44

EK-5 mPEG %15 sistemi Adım 1 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 45

EK-6 mPEG %15 sistemi Adım 2 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 46

EK-7 mPEG %15 sistemi yağ arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij... 47

EK-8 mPEG %15 sistemi su arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 48

EK-9 Brij S20 sistemi Adım 1 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 49

EK-10 Brij S20 sistemi Adım 2 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 50

EK-11 Brij S20 sistemi yağ arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 51

EK-12 Brij S20 sistemi su arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χij ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri aij. 52

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde toplumlarının ileri teknoloji ihtiyaçlarını karşılamak için malzemelerin yeni teknikler ile gelişimi günden güne önem kazanmaktadır. Bu kapsamda polimerler çeşitli alanlarda kullanılabilmeleri, istenen özelliğe uygun tasarlanabilmeleri düşünüldüğünde bu hızlı gelişime oldukça iyi uyum sağlamaktadır (Peponi, Arrieta, Mujica-Garcia, and López (2017). Malzemelerin üst yüzeyine uygulanan kaplamalar endüstriyel olarak üretilen polimerlere dayanır ve dış ortamla temas eden yüzeyde dayanıklı bir film meydana getirir. Polimerik kaplamalar uzay ve havacılık, giyim, biyomedikal, denizcilik, mobilya koruması gibi hayatın çeşitli alanlarında mevcut olup (Zain & Zubir, 2016), koruma amaçlı kullanılmaktadır.

Polimer kaplamaların geniş kullanım alanlarına sahip olması, malzeme için daha uzun ömür ve farklı yüzey fonksiyonuna sahip olma ihtiyacını beraberinde getirmektedir. Bu durum kaplamaları farklı fonksiyonel grupların incelenmesi konusunda teşvik etmektedir. Birçok teknolojide olduğu gibi, polimerik kaplamalar da doğadaki yüzey kaplamalarının özelliklerinden ve davranışlarından (örn. kendini iyileştirme mekanizması) ilham alınarak tasarlanmaktadır (Mauldin & Kessler, 2010). Kaplamanın farklı çevre koşullarına maruz kalmasının malzemeye sınırlı bir kullanım ömrü sunması sebebiyle, bu konudaki fonksiyonel davranış beklentisi malzemenin hasarla kendisinin baş etmesidir.

Bir diğer konu ise malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için uygulanan yüzey modifikasyonlarıdır. Malzemenin bulunduğu ortam koşullarına göre yüzeye hidrofilik (HPI) veya hidrofobik (HPB) olma gibi özellikler ile istenen

fonksiyonun kazandırılmasıdır. Üretim aşamasında polimer kaplamaya kazandırılan fonksiyonel yüzey özellikleri ile malzemeye daha uzun ömür ve programlanmış davranışlar sağlanmaktadır.

Günümüzde kaplamaların programlanabilir davranışını sağlayan ve endüstride önemli bir materyal olan poliüretanın (PU), 1937 yılında Otto Bayer tarafından icadı ile malzeme biliminde yeni bir alan açılmıştır (Bayer, 2006). Aşınma, darbe ve hava koşullarına dayanıklılık, çok çeşitli mekanik özellikler ve ayarlanabilir arayüz özellikleri PU'yu, kompozitler, kaplamalar (Adamczeski, 2000), hidrojeller (Jinze, Ma, Chen, Zhou, & Li, 2015), kontakt lensler ve tıbbi cihazlar (Lamba, 1998) gibi birçok uygulama alanında çok yönlü bir malzeme haline getirmektedir.

PU'lar genellikle izosiyanatlar ve polioller arasındaki çapraz bağ reaksiyonları ile elde edilmektedir (Delebecq, Pascault, Boutevin, & Ganachaud, 2013). Genel olarak, üç boyutlu çapraz bağlı bir PU sistemi, ortalama işlevselliği ikiden fazla olan bileşenler kullanılarak oluşturulur. Sarkan zincirlerle bir ağ oluşturmak için tek bir işlevselliğe sahip bir bileşeni yapıya dahil etmek de mümkündür. PU ağındaki sarkan zincirler, ağın her iki tarafından bağlanan polimer zincirlere kıyasla daha hızlı dinamik özellikler ve daha geniş bir hareket aralığı göstermektedir. Reaktif grupların yüksek uyumluluğu ve kullanılabilirliği sebebiyle PU malzemelerin çok yönlülüğünün bir sonucu olarak, geleneksel PU kaplamalar, akıllı davranış sergilemek için sarkan zincirlerle zenginleştirilebilir. Böylece değişim sonucunda işlevselliğini değiştirme yeteneği kazanır. Sarkan zincirlerin varlığının yüzeyin moleküler hareketliliğini etkilediği (Kojio vd., 2012), biyolojik kirlenme önleyici yüzeyler sağladığı (Ghermezcheshme vd., 2021; Tehrani vd., 2021) ve kayganlık davranışını arttırdığı saptanmıştır (Kim, Baez, & Atala, 2000). Sarkan zincirli PU kaplamaların, iyileştirilmiş termal ve mekanik özelliklerle birlikte kendi kendini yenileme ve kendi kendini iyileştirme özellikleriyle sonuçlandığı da bilinmektedir (Dikic, Ming, van Benthem, Esteves, & de With, 2012; Esteves, Lyakhova, van der Ven, van Benthem, & de With, 2013). Ayrıca, mikrofaz ayrışması saf çözücülerde kararlı olmadığından ikili çözücünün rolü burada önemlidir (Avaz, Oguz, Kurt, Menceloglu, & Atilgan, 2017). Sentez aşamasında HPI ve HPB özellikte ikili solvent kullanımı iyi tanımlanmış konformasyonel özelliklere, kontrollü morfolojilere ve gelişmiş fonksiyonel özelliklere sahip PU tasarlamak için kullanışlıdır

(Avaz Seven, Oguz, Menceloglu, & Atilgan, 2019; Sami vd., 2014; Yildirim, Yurtsever, Yilgör, Yilgör, & Wilkes, 2018).

Bu tez çalışmasında, polar ve apolar ortamların varlığında yüzey işlevselliğini, yani hidrofilikliğini ve hidrofobikliğini değiştirebilen akıllı PU kaplamanın programlanabilir işlevselliğinin moleküler simülasyon yöntemleriyle incelenmesi hedeflenmiştir. PU kaplamalar, farklı konfigürasyonlarda hidrofilik, hidrofobik ve amfifilik sarkan zincirler ile modifiye edilmiştir. Polar bir ortamın varlığı, kaplamaların büyük kısmında mevcut olan sarkan zincirlerin (HPI kısmının) polimer/su arayüzüne göç etmesine yol açmaktadır ve sarkan zincirler (HPB kısmının) polimer/yağ arayüzünde benzer bir davranış göstermektedir. Bu sebeple, dinamik ve programlanabilir bir yüzey işlevselliğine (çevrenin bir işlevi olarak) sahip bazı akıllı kaplamalar önerilmiş ve farklı sarkan zincirler ile modifiye edilmiş kaplamaların arayüz davranışının yer değiştirilebilirliği (switchability) karşılaştırılmıştır. Tez kapsamında incelenen malzemelerin zehirli boyadan fonksiyonel dekoratif kaplamalara ve denizcilikten sağlık sektörlerine kadar değişen uygulama alanları bulması beklenmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. PU Sistemler ve Önemi

Malzemelerin yüzeyine uygulanan birçok kaplama, endüstriyel olarak üretilen sentetik polimerlere dayanır ve malzemeye yüzeyinde dayanıklı bir film kazandırmaktadır. Kaplamanın çeşitli çevre koşullarına zamanla maruz kalması malzemede sınırlı bir fonksiyonellik ve kullanım ömrüne sebep olmaktadır. Özellikle son yıllarda modern toplumların giderek artan beklentileri hem yeni malzemeler hem de yeni teknikler için çeşitli çalışma alanlarının gelişimini teşvik etmiştir.

Bu senaryoda polimerler, çok yönlü malzemeler olup farklı formlarda bulunabilmesi ve en önemlisi de malzemede istenen final özellikleri başarıyla somutlaştırabilmesi düşünüldüğünde, bu gelişmelere oldukça iyi uyum sağlamaktadır (Peponi vd., 2017). Daha uzun dayanım sürelerine ulaşmak, kaplamanın fonksiyon ve kararlılığını korumak için fonksiyonel yüzey davranışı sergileyen akıllı uygulamaların geliştirilmesi bu yönden önemlidir. Buna yönelik polimerik kaplamalar aşağıdaki ana beklentilere yanıt verecek şekilde geliştirilmektedir (de With, 2018):

1. Su bazlı, solventsiz, termal yalıtımlı, hava temizleyici ve çevre dostu kaplamalar sağlamak.
2. Çizilme ve bozulma direnci, gelişmiş korozyon ve ısı direnci, parmak izi önleme performansları vb. dahil olmak üzere mevcut kaplamaların performanslarını geliştirmek.

3. Kendi kendini temizleyen kaplamalar, sıcaklık kontrollü kaplamalar, biyonik kirlenme önleyici kaplamalar, kendi kendini iyileştiren kaplamalar, ışık/ısı/elektrik geçişli kaplamalar, duyusal kaplamalar vb. dahil olmak üzere çok işlevli hatta akıllı kaplamalar geliştirmek.

Geleneksel PU, farklı tip ve oranlarda izosiyanat ve poliol moleküllerinin kombinasyonları ve çapraz bağlanmaları ile üründe istenen son özelliklerin kontrolüne izin veren (Zain & Zubir, 2016) çok yönlü bir polimerik malzeme sınıfıdır. Çapraz bağlar, kovalent kimyasal bağlardan veya fiziksel etkileşimlerden meydana gelir ve bu bağlar ile bir polimer ağ yapısı oluşturulup sabitlenebilir. Aynı zamanda elde edilen polimer ağlar, elastik davranış veya iyi mekanik özelliklere sahip olabilir.

Fonksiyonel (akıllı) PU ise yukarıda bahsedilen geleneksel PU'ya benzerlik gösterir; ancak akıllı PU'nun segmentli (sert-yumuşak-sert) yapılara, geniş bir camsı geçiş sıcaklığı aralığına sahip olması ve fonksiyonellik kazanması onu geleneksel PU'dan farklı kılmaktadır. PU'nun yapısındaki sert segmentler çapraz bağlayıcı moleküllerden, yumuşak segmentler ise uzun ve esnek poliol zincirlerinden oluşur ve PU yığın yapısı için bir omurga görevi görür. PPG ve PTMG, PU ağları üretmek için yaygın olarak kullanılan poliol örnekleridir. Akıllı PU yapısına fonksiyonellik, tek reaktif uca sahip sarkan zincirlerin yığın yapıya dahil edilmesi ile sağlanabilir.

Kaplamalar, malzemeye uygulandığında altındaki katmanın yüzey özelliklerini değiştirmektedir (Horie, 1987). Polimerik malzemelerin yüzey özelliklerini istenilen yönde iyileştirmek için yüzey modifikasyonu benimsenecek ilk adımdır. Ayrıca, polimerik malzemelerin yüzey özelliklerinin süperhidrofobik (suya karşı itici) veya süperhidrofilik (suya karşı çekici) olarak modifikasyonu ve aynı zamanda yığın özelliklerinin korunması önemli bir araştırma alanıdır. Süperhidrofilik bir yüzey genellikle 10 dereceden daha düşük bir su temas açısı sergiler. Böyle bir yüzeyde su damlacıkları hızla yayılır ve yüzeyden aşağı akar (Wu, 2015). Ortaya çıkan ince su filmi, yağ bazlı kirleticilere karşı kirlenme önleyici özellikler sağlayabilir. Bu sebeple, süperhidrofilik yüzeyler atık su arıtımı, yağlı suyun ayrılması, optik cihazlar ve biyomedikal cihazlarda yüzey uygulamaları için önemli bir potansiyele sahiptir (Wu, 2015).

Son zamanlarda, sarkan zincirlere sahip akıllı çapraz bağlı PU kaplamalar, kaplama yüzeyinin ortamın doğasına göre yeniden düzenlendiği, yani kaplamanın suda HPI (yüksek bağıl nem koşulu altında) ve aerobik (kuru) koşul altında HPB olacağı şekilde geliştirilmiştir (Vakili vd., 2020).

Akıllı fonksiyonlara sahip PU, özellikle yüzey modifikasyonu özelliklerinin yoğun olarak çalışıldığı elektronik cihazlarda, motor parçalarında, ambalajlarda, boyalarda, biyomedikal ve marin mühendisliği ekipmanlarında ve daha birçok üründe bulunduğu için günlük hayatımızda yüksek kapasitede kullanılmaktadır (Zain & Zubir, 2016). Aşınma, darbe ve hava koşullarına dayanıklılık, elastikiyet özellikleri PU malzemelere bu uygulama alanlarında üstün bir özellik kazandırmaktadır.

2.2. Araştırma Problemi

PU bazlı kaplamaların çoğu HPB özelliktedir ve amaca bağlı olarak istenilen hidrofiliklik kaplamaya dahil edilen fonksiyonel sarkan zincirler ile sağlanabilmektedir. HPI fonksiyonel davranışlar, HPB ağ yapıya fonksiyonel sarkan zincirlerin (PEG ve türevleri) dahil edilmesi ve bu sarkan zincirlerin yüzeye göçünün desteklenmesi ile elde edilebilmektedir. PEG ve türevleri, sentetik olarak elde edilmesi ve biyo-uyumluluk göstermesi gibi avantajlı özelliklerinden dolayı, özellikle vücut içi biyomedikal uygulamalarda tercih sebebidir (Ghermezcheshme vd., 2021).

Literatürde HPI PU kaplamalar genellikle denizcilik ve biyomedikal uygulamalarında kirlenme önleme amacı ile kullanılmaktadır. Makki ve grubunun, PTMG ve tHDI moleküllerinin çapraz bağlanması ile oluşturulan PU matrise mPEG zincirlerinin kazandırarak HPI yüzey elde etmiştir (Ghermezcheshme, Makki, Mohseni, & Ebrahimi, 2020). Çalışmada, su ortamında HPI sarkan zincirlerin yüzeye göçü ile oluşan hidrasyon tabakasının proteinleri iterek yüzeye fonksiyonellik kazandırdığı gözlenmiştir. Yapıdaki yüzeye göç eden PEG zincirlerinin sayıca fazla olması yüzey fonksiyonelliğini de belli oranda arttırmıştır. Bu davranış, yapıda daha fazla PEG molekülünün kullanılmasına işaret etmektedir; ancak, PU yapıdaki PEG oranının arttırılmasının, yığın yapının su alıp şişmesine ve fonksiyon kaybına yol açtığı bildirilmiştir.

Esteves ve grubunun güncel bir çalışmasında, bahsedilen bir önceki çalışmaya benzer şekilde, PPG ve tHDI ile oluşturulmuş çapraz bağlı HPB PU kaplamaya PEG zincirlerinin dahil edilmesiyle yapıya HPI özellik kazandırıldığı bildirilmiştir (Albers vd., 2019). PEG zincirlerinin su arayüzünde oluşturduğu hidrasyon tabakası ile yüzey sürtünmesinin azaldığı ve yüzeye kayganlık sağladığı, buna karşın artan PEG konsantrasyonu ile şişme davranışının gözlendiği kaydedilmiştir.

Yüzey hidrofilik grupları içeren ve aynı zamanda kendini iyileştirme fonksiyonuna sahip bir çalışmada ise PC ve tHDI ile bir PU matris oluşturulmuş; aynı şekilde mPEG zincirleri yapıya dahil edilmiştir (Jiménez-Pardo, Van der Ven, Van Benthem, de With, & Esteves, 2018). Yeterli mPEG konsantrasyonunda su ile etkileşen kaplamada HPI zincir göçü sayesinde sabit bir yüzey hidrofilik özelliği sağlanmıştır. Ayrıca, bir yüzey hasarı meydana geldiğinde HPI zincirlerin yüzeye çıkarak, HPB matrisin suyla temasını önlediği ve hasarı iyileştirdiği gözlenmiştir.

Literatürde bu tip sistemler sadece HPI veya sadece HPB sarkan zincirler içerecek şekilde tasarlandığı görülmüştür. İki tip fonksiyonel grubu da içeren sistem çalışmaları literatürde büyük bir eksiklik olarak fark edilmiştir. Buna ek olarak, bu sistemlerin moleküler modelleme yaklaşımlarıyla incelenmesi de literatürde yeterince mevcut değildir. Buradan yola çıkarak, bu tez kapsamında, sulu ortamda HPI zincirlerin yüzeye göçünü destekleyerek su alıp şişmesi önlenecek, ayrıca ortama göre HPB ve HPI olmak üzere ikili sarkan zincirlerin seçici göçü ile API yüzey özelliklerini birbirinden bağımsız olarak sergileyebilecek bir yapının tasarlanması ve moleküler simülasyonlar yoluyla incelenmesi hedeflenmiştir.

Tez kapsamında belirlenen malzemelerin çok ölçekli (multi-scale) simülasyon yöntemiyle incelenmesi planlanmıştır. Çok ölçekli yaklaşımdan kasıt kaba-taneli (coarse-grained) ve atomistik simülasyon yaklaşımlarının birleştirilmesidir. Tez kapsamında öncelikle kaba-taneli simülasyonlarla çapraz bağlı polimer elde edilecek ve bu yapı daha sonra atomistik detay geri kazandırma algoritması yardımıyla moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirmek için kullanılacaktır. Bu sayede polimerik malzemenin gevşemesi (relaxation) ve malzeme özelliklerinin hesaplanması farklı ölçeklerde gerçekleştirilen simülasyon yöntemleriyle sağlanacaktır.

Çalışmada oluşturulan PU kaplamada; yumuşak segmentleri oluşturacak poliol molekülü PC, sert segmentleri oluşturacak çapraz bağlayıcı HDIBT, yapıya seçici fonksiyonelliği kazandıracak HPI zincir mPEG, HPB sarkan zincir oDEC ve uygun reaksiyon ortamının sağlanması için nBAC ve MEK solvent molekülleri tercih edilmiştir.

2.3. Moleküler Modelleme Yöntemleri

Moleküler modelleme ve simülasyon, atomistik ve moleküler düzeydeki yapıların ve ilintili dinamiklerinin ayrıntılarına ilişkin önemli bilgi vermekte ve deneysel çalışmaların verimliliğini artırmak için kullanılmaktadır (Lyakhova vd., 2014). Deneylerin görece yüksek ekonomik maliyetleri (örneğin, deney ortamını oluşturacak ekipman ve malzemeler) ve polimerik zincirlerin nanoyapısını ve dinamiklerini gözlemlemede deneysel yöntemlerin yer yer eksik kalması, malzeme düzeyinde moleküler simülasyonlar gerçekleştirilmesini cazip kılmaktadır. Bu yöntemler, polimerik malzemelerin moleküler ölçekli yapısını ve davranışını incelemek için malzeme bilimi çalışmalarında vazgeçilmez araçlar haline gelmiştir.

PU sistemlerin moleküler morfolojisinin, saçılım (Tian vd., 2018), termomekanik (Makki vd., 2016) ve taramalı uç mikroskobu (Schön vd., 2011) gibi çeşitli yöntemlerin kullanılarak araştırıldığı birçok deneysel çalışma, bununla birlikte çok sayıda moleküler dinamik (MD) simülasyon çalışması (Iype, Esteves, & de With, 2016; Gokhan Kacar, Albers, Esteves, & de With, 2018; Makki vd., 2014) literatürde mevcuttur. Ayrıca, su temas açısı (Jiménez-Pardo vd., 2018), AFM (Wang vd., 2011), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) (Zhang vd., 2016) gibi arayüz katmanına doğru zincirlerin ayrılmasını tespit etmek için kullanılabilecek birkaç deneysel teknik bulunmaktadır. Bu yöntemlerin çoğu, polimer ve sıvı bir materyalin (esas olarak ultra yüksek vakum koşulundan dolayı) ara yüzeyindeki ayrışmanın doğrudan moleküler ölçekte anlaşılmasını sağlayamaz ve malzemelerin arayüzdeki moleküler davranışı bu yöntemler ile tam olarak yakalanamaz. Bu sebeple moleküler simülasyonlar, sıvı malzemelerle beraber arayüzde polimer kaplamaların moleküler morfolojisini, makromoleküllerin yığın halde ve su ile arayüzünde statik ve dinamik özelliklerini araştırmak için deneysel yüzey teknikleriyle kullanılabilen oldukça etkili bir araçtır.

MD yöntemler genel itibariyle atomların ya da moleküler grupların zaman içerisindeki hareketlerini Newton'un hareket yasalarına göre modelleyen yaklaşımlardır (Frenkel & Smit, 2002). MD simülasyonlarında esas, gerçek zaman ve boyut birimlerinin kullanılarak deneysele yakın verilerin elde edilmesinde güvenilir bir yöntemdir. Atomlar arası potansiyeller, önceden tanımlanmış kuvvvdanları ile belirlenir ve tanımlanan etkileşimlerle atomların hareketi sağlanır. Polimer gibi büyük ve karmaşık yapıdaki sistemler, çok ölçekli MD yöntemleri kullanılarak görece uzun simülasyon sürelerine ulaşmaktadır. Bu sebeple tez çalışmasındaki polimerik sistem öncelikli olarak mezoskopik boyuttaki DPD yöntemi ile çalışılmıştır. Sonrasında, yapının atomistk MD yönteminde kullanılması için geri-haritalandırma algoritması geliştirilmiştir.

2.4. Dağıtıcı Parçacık Dinamiği (DPD) Yöntemi

DPD yöntemi, boncuk olarak adlandırılan kaba taneli yapıların zaman gelişimini simüle eden bir kafes dışı simülasyon yöntemidir. İlk olarak Hoogerbrugge ve Koelman tarafından (Hoogerbrugge & Koelman, 1992), karmaşık akışkanları incelemek için kafes gazı otomatlarında bir iyileştirme olarak geliştirilmiştir (Frisch, Hasslacher, & Pomeau, 1986). Daha sonra, Groot ve Warren, DPD yöntemini, polimerler, lipitler, biyopolimerler, (Liu, Liu, Zhou, & Chang, 2015) vb. karmaşık sıvılara uygulanabilir hale getiren mezoskopik etkileşimleri hesaplamak için Flory-Huggins (FH) ortalama alan teorisine eşlemiştir (Groot & Warren, 1997).

Kaba taneli boncukların zamana göre gelişimi, Newton'un hareket denklemleri ile çözülmektedir. Belirli bir boncuk üzerine etki eden toplam kuvvet $\mathbf{F}_i$ üç kuvvetin toplamıdır, yani korunumlu kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{C}$, dağıtıcı (enerji tüketen) kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{D}$ ve rastgele kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{R}$ (bkz. Denklem 2.1). Koruyucu kuvvet, esas olarak deneysel FH parametreleri ile karakterize edilen DPD'deki son yapıyı belirler (Flory, 1953). Rastgele ve dağıtıcı kuvvetler kolektif olarak çalışır ve termostat göreviyle sıcaklığın kontrolünden sorumludur. Kimyasal kovalent bağlar harmonik kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{H}$ aracılığıyla modellenir ve toplam kuvvete eklenir (Groot & Warren, 1997) (bkz. Denklem 2.1):

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^{C} + \mathbf{F}_{ij}^{D} + \mathbf{F}_{ij}^{R} + \mathbf{F}_{ij}^{H}) \tag{2.1}$$

DPD'de kimyasal bağlı olmayan potansiyel enerji şu şekilde ifade edilmektedir (bkz. Denklem 2.2):

$$V_{\mathrm{DPD},ij}(r) = \begin{cases} \frac{a_{ij}}{2}\left(1 - \frac{r}{r_{\mathrm{DPD}}}\right)^2 & r < r_{\mathrm{DPD}} \\ 0 & r \geq r_{\mathrm{DPD}} \end{cases} \tag{2.2}$$

Klasik DPD yönteminde, polimer gibi yapıların eşit hacimlerde kaba tanelere ayrılmasındaki zorlukların parametrizasyonu zorlaştırdığı bilinmektedir. DPD parametrizasyonunda daha önce yapılmış modifikasyonlar ile çeşitli boncuk boyutlarını içeren sistemlerde daha gerçekçi sonuçlar elde edilebilmektedir (G. Kacar, Peters, & de With, 2013). Kaba taneli boncukların değişken hacimlerinin, saf sıvı yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak elde edildiği alternatif DPD parametrizasyonunda a_{ij} parametresi şu şekilde ifade edilir (bkz. Denklem 2.3):

$$a_{\mathrm{ij}} = \hat{a}_{ij} + \frac{\mathrm{P}}{0{,}0454(a_{ii}\rho_i^{\mathrm{saf}} + a_{\mathrm{jj}}\rho_{\mathrm{j}}^{\mathrm{saf}})}\chi_{\mathrm{ij}}\, k_{\mathrm{B}}T \tag{2.3}$$

$$\hat{a}_{ij} = \sqrt{a_{ii}\, a_{jj}} \qquad a_{\mathrm{ii}} = \frac{P - \rho_{\mathrm{i,saf}}\, k_{\mathrm{B}}T}{\alpha\, \rho_{i,saf}^2\, r_{\mathrm{DPD}}^3}$$

Denklem 2.3'te, farklı i ve j taneleri için a_{ii} ve a_{jj} aynı tip boncuklar için itme gücü değerlerini, $\hat{a}_{ij}$ itme gücü olmayan nötr etkileşim parametresini, ρ_{i} saf bileşenlerin boyutsuz sayı yoğunluklarını temsil etmektedir. α parametresi sabit alınır ve 3'ten yüksek boyutsuz sayı yoğunlukları için 0.101'e eşittir (Gokhan Kacar, 2017). DPD simülasyonlarında tercihen kullanılan boyutsuz sayı yoğunluğu $\rho r_{DPD}^3 = 3$'tür.

Sistemde parametrelendirme prosedürü, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} boncuklar arasındaki karışım derecesini belirler ve deneysel çözünürlük parametrelerinden δ şu bağıntı ile hesaplanmaktadır (bkz. Denklem 2.4):

$$\chi_{ij} = V_m / RT(\delta_i - \delta_j)^2 \tag{2.4}$$

Denklem 2.4'teki $\bar{V}$ simülasyondaki ortalama kaba tane hacmini temsil eder ve şu denklemle hesaplanmaktadır:

$$\bar{V} = \rho^{-1} = \frac{\left(\sum_i N_i \rho_{i,\text{pure}}^{-1}\right)}{\sum_i N_i} \quad \textbf{(2.5)}$$

DPD'deki koruyucu saf itici etkileşimler ve yumuşak bağlı olmayan potansiyel, belirli moleküler gruplar arasındaki hidrojen bağı kaynaklı tercihli çekimi temsil etmemektedir. Benzer grupların birbirine afinitesinin olduğu ve bu çekici etkileşimlerinin yapıyı karakterize ettiği simülasyonlarda bu durum bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada, çekici etkileşimler, ayrı bir kuvvet terimi olan Morse tipi etkileşimi, toplam DPD kuvvetine dahil edilerek modellenmektedir (bkz. Denklem 2.6).

$$V_{Morse} = e_{HB}\left[e^{-2\sigma(r-r_0)} - 2e^{-\sigma(r-r_0)}\right] \qquad r < r_{\text{DPD}} \quad \textbf{(2.6)}$$

Denklem 2.6'da e_{HB} potansiyelin gücü, σ potansiyelin eğriliği ve r_0 denge mesafesi değeridir.

2.5. Geri-haritalandırma (Reverse-Mapping) Yöntemi

Orta ölçekli (mezoskopik) simülasyonların önemli bir dezavantajı, sistemin atomistik detaylardan yoksun olmasıdır. DPD yöntemi görece büyük moleküler sistemleri araştırmada zaman tasarrufu sağlasa da deneysel verilerden bizi uzak tutar. Polimerler gibi büyük ve karmaşık sistemlerin atomik yöntemler ile modellemesi ve simülasyonları ise daha fazla maliyet ve zaman gerektirir. Kaplamanın işlevselliğinin yanı sıra zamansal dinamikleri izlemek ve incelemek için atomistik moleküler dinamik simülasyonlarının gerçekleştirilmesi ve dolayısıyla atomistik yapının bilinmesi gereklidir. Mezoskopik ölçekteki, kaba taneli etkileşimler atomistik ölçeğe kıyasla oldukça basit tanımlanmıştır ve atomistik bilgi eksikliği, polimerik kaplamanın malzeme mekanik özelliklerinin hesaplanmasını kısıtlamaktadır. Mezo ölçek ve atomistik ölçek arasındaki ilişki bir bilgisayar kodu aracılığıyla sağlanabilmektedir. Bu bilgisayar kodu, kaba taneli koordinatlara gerekli atomistik detayları eklemek için işlev

görmektedir. Ortaya çıkan atomistik koordinatlar, atomistik moleküler dinamik simülasyonları için başlangıç yapısı olarak kullanılmaktadır.

Elde edilen kaba taneli yapıya uygulanan geri haritalandırma kodu için gerekli algoritma oluşturulmuştur ve aşağıda belirtilen adımları kapsamaktadır. Bu algoritma daha önceden geliştilen yöntemlerden adapte edilmiştir (Gokhan Kacar, Atilgan, & Özen, 2010; Gokhan Kacar, Peters, & With, 2015):

1. Her sistem için, o sisteme ait komponentlerin (mPEG, 1-oktadekanol, Brij S20, PC, HDI-BT) zincirlerinin BIOVIA Discovery Studio Visualizer (DS Visualizer) programı ile kalıp olarak atomistik çizimi ve bu zincirlere ait koordinat dosyalarının xyz formatında eldesi (XYZ_{MOL}).
2. Moleküllere ait elde edilen xyz koordinat bilgilerinin kullanılarak her bir temsili boncuğa denk gelen atomistik bilgiler üzerinden, boncukların *x, y ve z* koordinatlarına ait ağırlık merkezlerinin (XYZ_{CoM}) hesaplanması.
3. Atomistik zincirlerin ve kaba taneli zincirlerin birbiri üzerine hizalanarak yapıya atomistik detay kazandırılması için eldeki XYZ_{DPD}, XYZ_{CoM} ve XYZ_{MOL} olarak adlandırılan koordinatların kullanılarak,

   $X_{yeni} = X_{MOL} - X_{CoM} + X_{DPD}$,

   $Y_{yeni} = Y_{MOL} - Y_{CoM} + Y_{DPD}$ ve

   $Z_{yeni} = Z_{MOL} - Z_{CoM} + Z_{DPD}$ formülleri ile yeni *x*, *y* ve *z* koordinatlarının (XYZ_{yeni}) elde edilmesi ve çapraz bağ sonucu oluşan yeni atom, bağ ve açı bilgilerinin de güncellenerek yeni bir koordinat data dosyasının oluşturulması.
4. Yapının enerji minimizasyonu ile üst üste binen atomların ortadan kaldırılması için gevşetilmesi.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE SİMÜLASYON DETAYLARI

3.1. Materyal

Çapraz bağlı bir polimerik yapı oluşturmak için PC (M_a = 2000 g/mol), HDI-BT, mPEG (M_a = 750 g/mol), oDEC, Brij™ S20 ve çözücü molekülleri olarak nBAC ve MEK kullanılmıştır. Sistemde PC makrodiol ve HDI-BT çapraz bağlayıcı olarak işlev görmektedir. mPEG, oDEC, Brij™ S20 zincirleri sırasıyla HPI, HPB ve API sarkan zincirlerdir. API Brij™ S20 zincirleri, mPEG ve oDEC molekülleri ile benzer boyutlarda hem HPI hem de HPB moleküler kısımlar içermektedir.

Farklı tipte sarkan zincir bileşenleri içeren PU ağların yüzey davranışını araştırmak amacıyla üç çeşit sistem benimsenmiştir: *i*) HPI sarkan zincirli PU ağı (%15 mPEG), *ii*) HPI ve HPB sarkan zincirli PU ağı (%15 Karışım) ve *iii*) API sarkan zincirli PU ağı (Brij™ S20). Sistemler oluşturulurken, sarkan zincirlerin makrodiol moleküllerine ağırlıkça oranı tüm sistemler için %15 kabul edilmiştir. Bahsi geçen sistemlerin, içerdiği molekül sayılarına göre bileşimleri Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te gösterildiği gibidir. PU yığın yapısının arayüz davranışının incelendiği geçişli simülasyonlarda HPB, nötr ve HPI arayüzleri sırasıyla oktan, hava ve su molekülleri ile modellenmiştir.

Çizelge 3.1. Karışım %15 sistemini oluşturan moleküller ve sayıları.

%15 mPEG	HDI-BT	PC	mPEG	nBAC	MEK
Adım 1	965	-	595	38959	-
Adım 2	-	1150	-	7756	69499

Çizelge 3.2. mPEG %15 sistemini oluşturan moleküller ve sayıları.

%15 Karışım	HDI-BT	PC	mPEG	o-DEC	nBAC	MEK
Adım 1	1040	-	470	350	31406	9923
Adım 2	-	1150	-	-	6168	70237

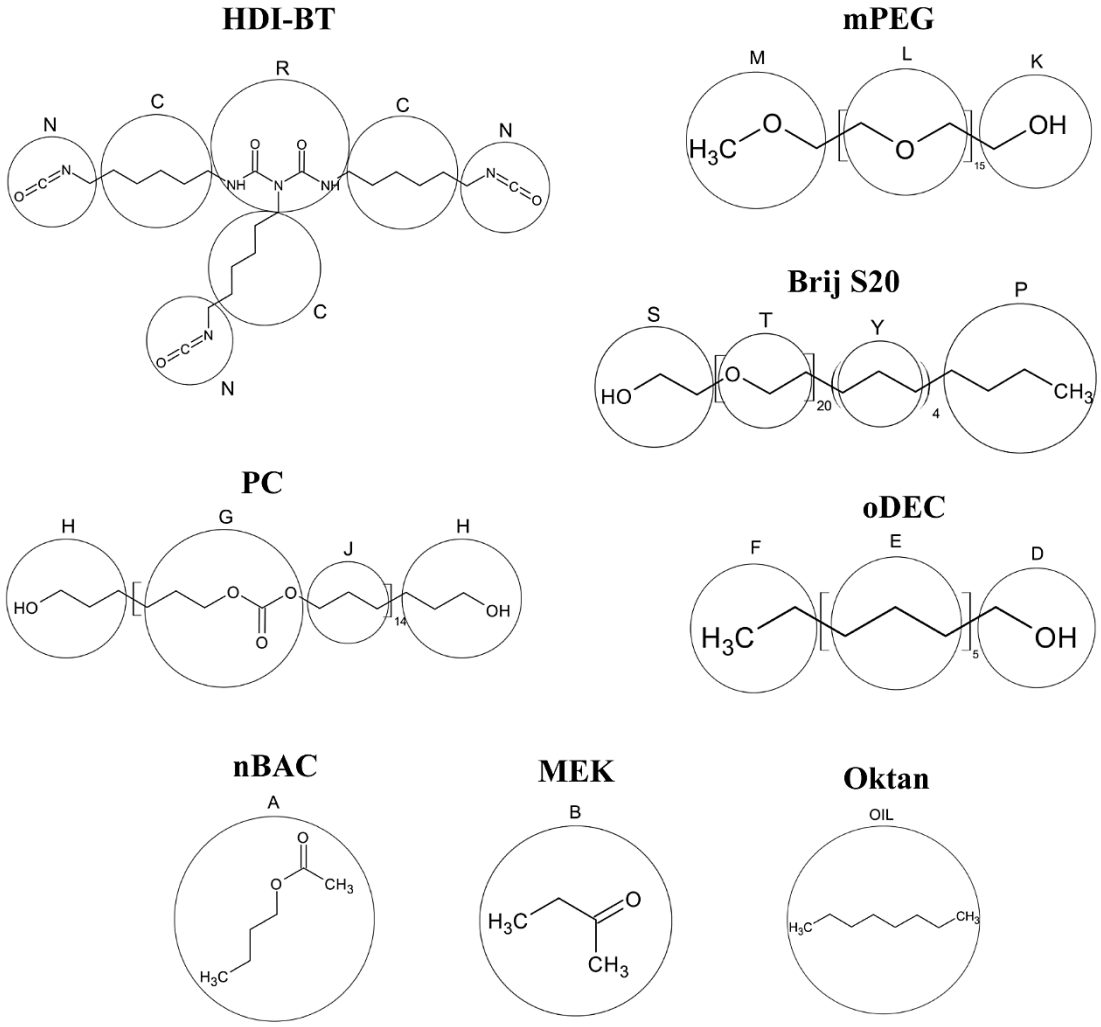
Çizelge 3.3. Brij S20 sistemini oluşturan moleküller ve sayıları.

BrijS20	HDI-BT	PC	Brij S20	nBAC	MEK
Adım 1	950	-	390	25175	-
Adım 2	-	1230	-	7205	67730

3.2. Materyallerin Kaba Taneli Modellenmesi

Kaba taneleme prosedürü, yukarıda bahsedildiği gibi, sistemlerin kimyasal fonksiyonel gruplarının ayrılmasına dayalı olarak yapılır. Tez kapsamında simülasyonları gerçekleştirilen çapraz bağlayıcı (HDI-BT), makrodiol (PC), fonksiyonel sarkan zincirler (mPEG, oDEC ve Brij™ S20), çözücü moleküller (nBAC ve MEK) ve HPB yüzey molekülünün (oktan) kaba taneli yapıları Şekil 3.1'de gösterildiği gibidir.

Arayüz simülasyonlarında, sarkan zincir yüzey ayrışması mekanik özelliklerinin hesaplanmasında daha efektif bir sonuca ulaşmak amacıyla, bu moleküllerin kaba taneleri birbirine benzer hacimlere karşılık gelecek şekilde oluşturulmuştur.



Şekil 3.1. Sistemlerde kullanılan moleküllerin kaba taneli gösterimi.

3.3. DPD Simülasyon Parametreleri

Polimerlerin büyük ve bölünemez fonksiyonel gruplar içermesi, kaba tanelerin belirlenmesinde benzer hacimler elde etmede ve simülasyon parametrelerini hesaplamada zorluklar çıkarmaktadır. Bu sebeple çalışmada, boncukların etrafındaki yerel hacimlerin saf sıvı yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak elde edildiği $\hat{a}_{ij}$ parametresini hesaplamak için çeşitli kaba tane boyutlarının kullanımına izin veren modifiye edilmiş alternatif bir DPD parametrizasyonu benimsenmiştir ve Denklem 2.3 kullanılmıştır (G. Kacar vd., 2013).

Her bir sistemin, farklı adımları için DPD parametreleri, içeriklerine ve fraksiyonlarına uygun ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bahsi geçen tüm simülasyonlar için hesaplanan DPD simülasyon parametreleri Ekler bölümünde belirtilmiştir.

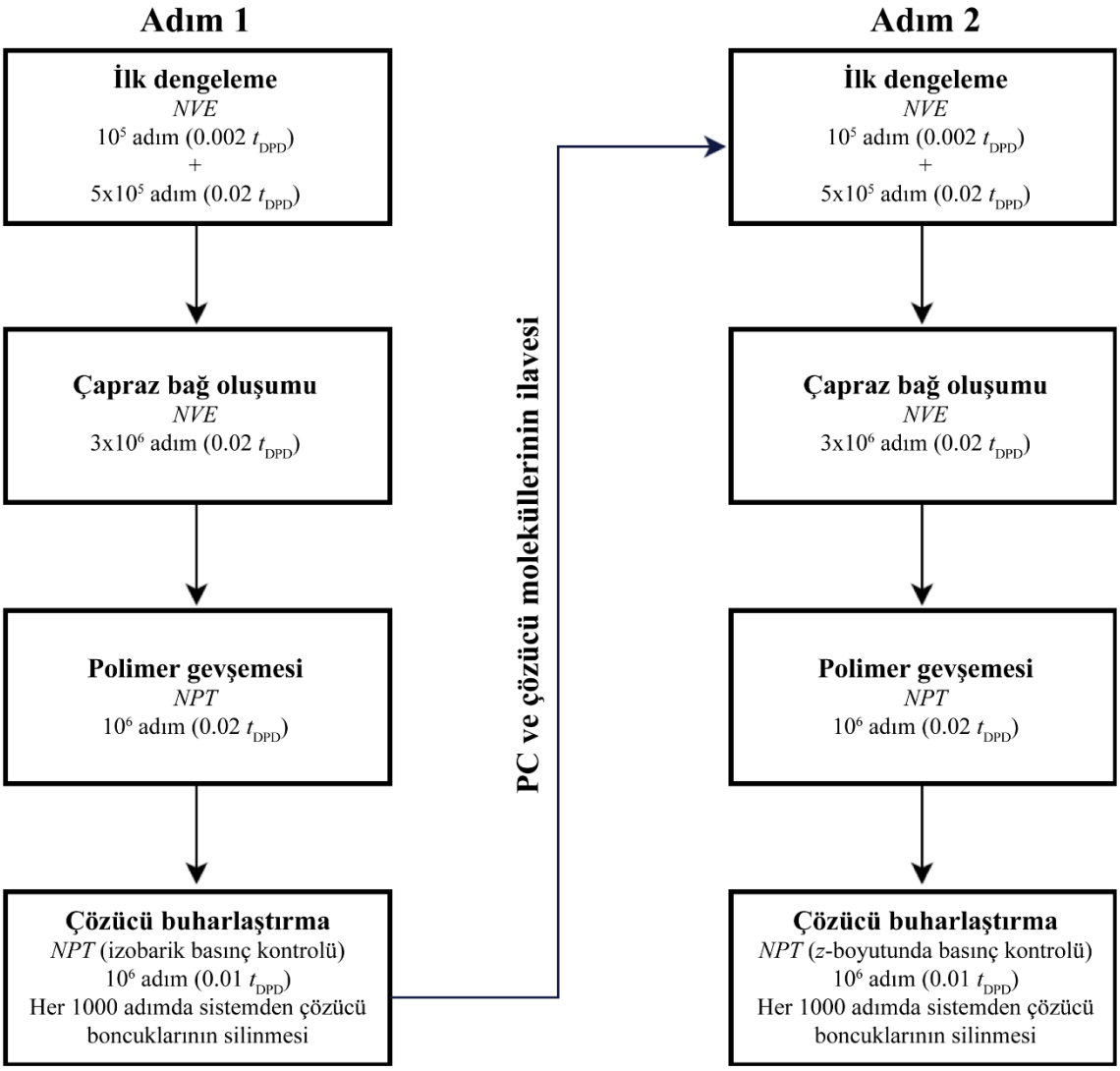
DPD yöntemindeki koruyucu tamamıyla itici etkileşimler ve yumuşak bağsız potansiyel, belirli moleküler gruplar arasındaki tercihli çekimi temsil etmediği ve bu durum, HPI-HPI (yani HPI sarkan zincirler ve su) ve HPB-HPB (yani HPB sarkan zincirler ve yağ) etkileşimlerinin final yapıyı karakterize ettiği simülasyonlarda bir sorun olarak karşımıza çıktığı bir önceki bölümde bahsedilmiştir. Arayüz simülasyonlarında hidrojen bağı çekici etkileşimleri, DPD'nin toplam kuvvet denklemine, ayrı bir kuvvet terimi olan Morse tipi etkileşimi dahil ederek modellenmiştir.

Daha önce bu yöntem kullanılarak, PEG-su karışımı incelenmiş bir çalışmada, PEG'in hidrofilik boncukları ile su arasındaki etkileşimlere Morse potansiyeli dahil edilerek hidrojen bağları modellenmiştir (G. Kacar, 2017). Bahsi geçen çalışmadaki PEG boncukları bu tez çalışmasındaki mPEG boncukları kimyasal yapısı ile büyük oranda benzerlik göstermektedir. HPI-HPI (mPEG-su) etkileşimlerinin benzer kuvvetlerini veren Morse potansiyeli parametresi bu çalışma referans alınarak sistemdeki mPEG yoğunluğuna göre 7,96 kBT olarak hesaplanmıştır. HPB-HPB (oDEC-yağ) arasında hidrojen bağları bulunmamaktadır; ancak çok kuvvetli olmayan bu hidrofobik etkileşimler kaynaklı afiniteyi modellemek için yine Morse potansiyeli kullanılmıştır ve Morse potansiyeli minimum enerji değeri 5,0 kBT olarak belirlenmiştir.

3.4. DPD Simülasyon Detayları

Bu tez kapsamında, öncelikle bahsi geçen tüm sistemler için çapraz bağlı PU ağ yapıları oluşturulmuştur. Ardından PU ağına bağlı sarkan zincirlerin arayüz davranışını incelemek için polimer yapının üzerinde sırasıyla HPB (oktan-yağ), nötr ve HPI (su) yüzeyler modellenmiştir.

Yığın PU oluşturmak için gerçekleştirilen tüm simülasyonlarda aynı DPD simülasyon ayarları kullanılmıştır. Şekil 3.2'deki genelleştirilmiş akış şeması, simüle edilen üç sistemin DPD simülasyon adımlarını özetlemektedir.



Şekil 3.2. HPI, HPB ve API sarkan zincirler içeren yığın PU yapıların DPD simülasyonları için genelleştirilmiş akış şeması.

Çapraz bağ oluşumunu modellemek için, iki çapraz bağlı boncuk arasındaki mesafe, tanımlanmış bir kesme mesafesinin altındaysa, kovalent bağ oluşturan bir sistemde daha önce kullanılmış bir prosedür kullanılması güvenilirdir. Bu prosedürün deneysel bulgular doğrultusunda yığın epoksi, epoksi yakın arayüzler ve PEG hidrojellerinden çapraz bağlı yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Kesme mesafesi 0,4 r_{DPD} olarak ayarlanmıştır.

Yukarıda bahsedilen sistemler için yığın PU yapıların oluşturulması, iki aşamalı bir polimerizasyon ile sağlanmıştır. Makrodiol zincirleriyle karşılaştırıldığında, sistemdeki fonksiyonel sarkan zincirlerin konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bu sebeple

çapraz bağ simülasyonları, fonksiyonel sarkan zincirlerin çapraz bağlayıcıya bağlanamama olasılığının önlenmesi için aynı aşamalara sahip iki ayrı adıma bölünmüştür.

İlk adım, sistem içeriğine göre, mPEG (HPI), 1-oktadekanol (HPB) veya Brij™ S20 (API) zincirleri ile HDI-BT (çapraz bağlayıcı) molekülleri arasındaki çapraz bağlanma, polimer gevşemesi ve solvent buharlaştırılmasını benzeten simülasyonlar dizisinden oluşmaktadır. İkinci adım, PC (makrodiol) moleküllerinin çapraz bağlı sisteme eklenerek HDI-BT ile çapraz bağlanma, polimer gevşemesi ve solvent buharlaştırılmasını kapsamaktadır. Yığın PU karışımları bu adımda, boyutsuz sayı yoğunluğu 3 olan ve 35 × 35 × 35 r_{DPD}^3 kutu boyutuna karşılık gelen simülasyon kutusunda toplam 128.625 boncuktan meydana gelmektedir.

Çapraz bağlayıcının -NCO grubu (HDI-BT'nin N boncuğu) ile sarkan zincirler ve makrodiolün -OH grupları (K, D, H boncukları) arasındaki çapraz bağ reaksiyonlarından yeni boncuk türleri (NP, KP, DP, HP boncukları) meydana gelmektedir. Çapraz bağ reaksiyonu sonucu oluşan yeni boncuk türleri simülasyonlara dahil edilmiştir ve etkileşimleri buna göre güncellenmiştir.

Ardından elde edilmiş PU yığın yapıların sırasıyla yağ, hava ve su katmanları için sarkan zincirlerin arayüz davranışı incelenmiştir. 5 r_{DPD} kalınlığındaki bu katmanlar, simülasyon kutusu genişletilerek, DPD'nin periyodik sınır koşulları etkisini en aza indirmek için, PU'nun üstünde ve altında eşit boyutta iki katman olacak şekilde modellenmiştir. Su boncukları, bir su molekülü bir kaba taneli boncuk olarak tercih edilmiştir. Hava boncukları, tüm polimer boncuklar ($a_{i-hava} = 500\, k_BT$) ile arasında oldukça yüksek bir itici etkileşime sahip boncuklar olarak modellenmiştir. PU/yağ arayüzü modellenirken, oktan molekülü (C_8H_{18}) sistemde tek bir boncuk olarak temsil edilmiştir. Buradaki amaç, HPB bir yüzey oluşturarak, yağ yüzeyini taklit etmektir.

Farklı yüzeyleri oluşturan boncuklar, $100\, k_BT/r_{DPD}^2$ sabit değerinde bir harmonik potansiyel ile orijinal koordinatlarında sabitlenmiştir. Burada amaç, boncukların polimere nüfuz etmesini önlemektir. Bu yaklaşımın daha önce hava arayüzü üzerindeki sıvı karışımların deneysel arayüz davranışını temsil ettiği, DPD simülasyonları aracılığı ile gösterilmiştir.

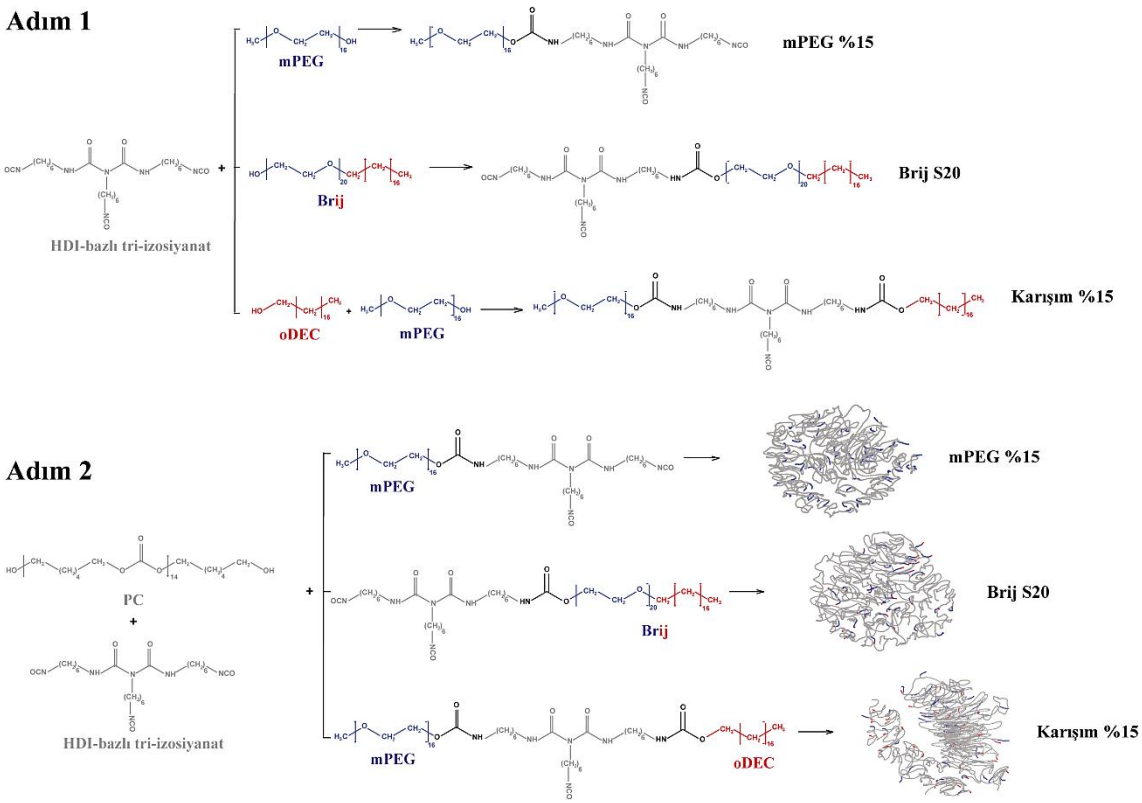
Su/hava/yağ yüzeylerinin DPD etkileşimlerini hesaplamak için yaklaşık 10 r_{DPD} kalınlığında bir ara yüzey karışımı hesaplanmıştır. DPD simülasyonları 0,02 t_{DPD} zaman adımında gerçekleştirilmiş ve yığın PU sistemin arayüz simülasyonu NVT koşullarında tamamlandıktan sonra yeni yüzey simülasyonu için 500.000 adım ile yeniden başlatılmıştır. Tüm DPD simülasyonlarında LAMMPS moleküler dinamik paketi kullanılmıştır (Plimpton, 1995).

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

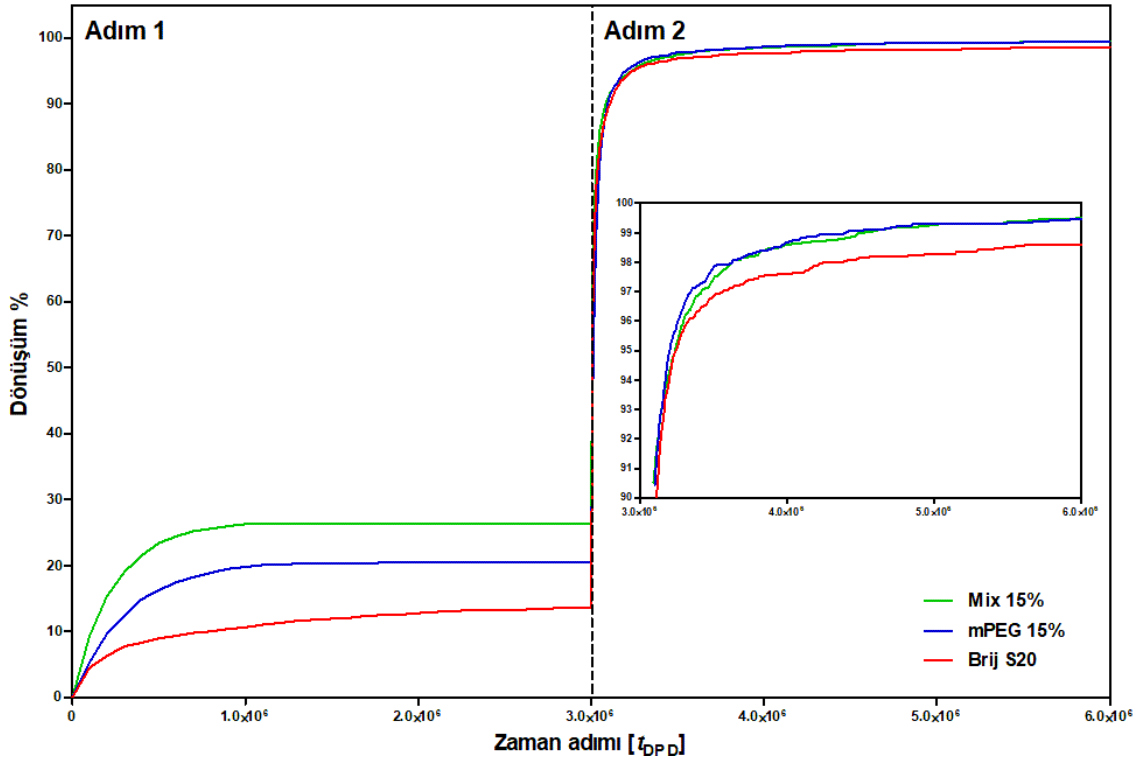
4.1. DPD Yöntemi ile PU Yığın Yapının Eldesi

Çapraz bağlı sistemler, yüksek çapraz bağ dönüşüm değerleri ile oluşturulmaktadır. Çapraz bağ reaksiyonu dönüşüm değeri, reaksiyona giren boncukların sayısının, başlangıçtaki reaktif uçların toplam sayısına bölünmesiyle elde edilmektedir. PU ağı için yığın yapıların oluşturulması, yukarıda bahsedildiği gibi, iki aşamalı bir polimerizasyon ile sağlanmıştır. İki aşamalı bir reaksiyonun, fonksiyonel sarkan zincirlerin çapraz bağlayıcıya bağlanmama olasılığını önlediği gösterilmiştir (Ghermezcheshme, Makki, Mohseni, Ebrahimi, & de With, 2019; Iype vd., 2016). Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, reaksiyonun ilk aşaması çapraz bağlayıcı (HDI-BT) ve farklı sarkan zincirler (mPEG (HPI), 1-oktadekanol (HPB) veya Brij™ S20 (API) arasındadır ve Şekil 4.2'deki Adım 1'de çapraz bağlantı dönüşüm değerleri, Karışım %15 sistemi için en yüksek ve Brij™ S20 sistemi için en düşük olmak üzere %15-25 arasında değişmiştir. İkinci adım, gösterildiği gibi pre-polimer ile makrodiol arasındaki reaksiyondan oluşmaktadır. Adım 2'de sistemlerin dönüşüm değerleri, Adım 1'deki sırayı korumuştur. Ayrıca çapraz bağ dönüşüm profillerinin zamanla azalan bir oranda artmaya devam ettiği ve sonunda stabilize olduğu görülmüştür. Bu, sistemlerin Adım 2 sonunda yarı-denge durumuna ulaştığını göstermektedir.



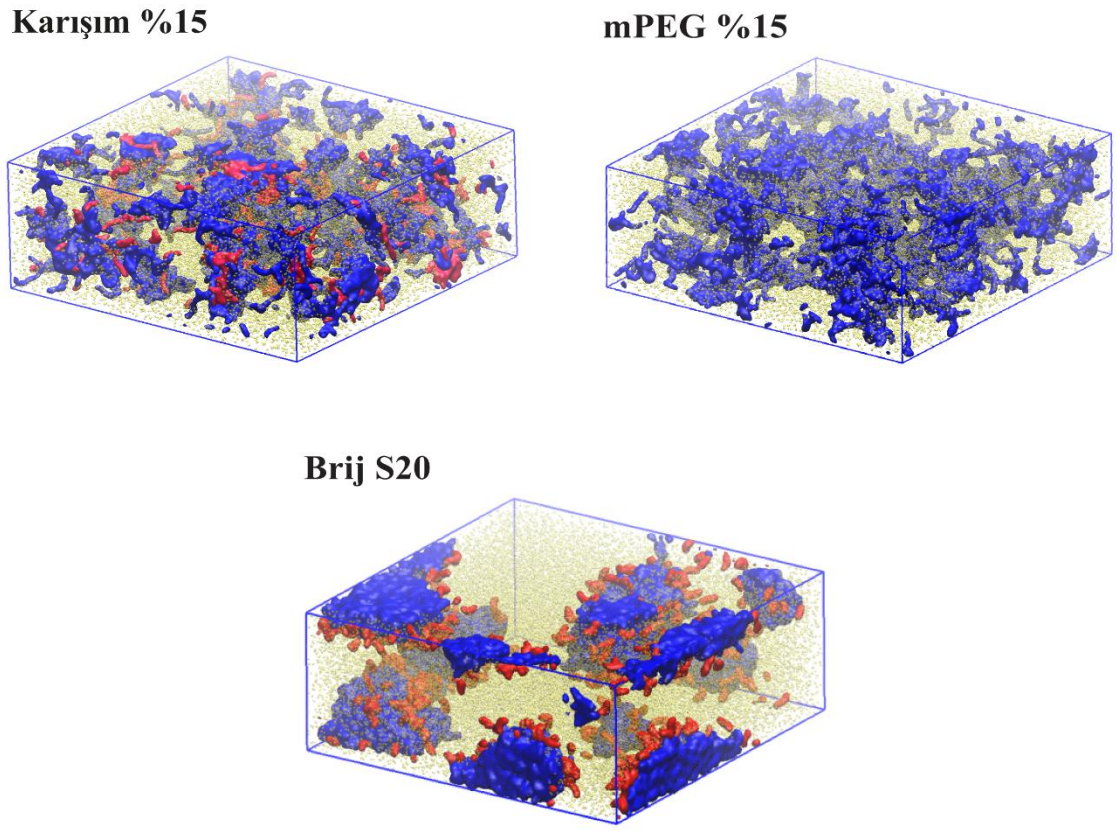
Şekil 4.1. PU kaplamaların iki aşamalı polimerizasyonu. İlk adım (Adım 1), çapraz bağlayıcıya (prepolimer) bağlı sarkan zincirlerle sonuçlanır ve ikinci adımda (Adım 2), makrodiol (PC) ve ayrıca çapraz bağlayıcı eklenerek elde edilmiş PU ağlarının son durumu.

DPD'nin yumuşak itici potansiyellerden meydana gelmesi sebebiyle, boncuklar reaksiyon kesme mesafesi sınırları içinde birbirlerini daha kolay bulabilir ve böylece DPD simülasyonlarında yüksek reaksiyon dönüşüm değerleri elde etmek mümkündür. Sonuç olarak, Karışım %15, mPEG %15 ve Brij™ S20 sistemlerinin simülasyonlarında toplam çapraz bağ dönüşüm değerleri sırasıyla %99,48, %99,44 ve %98,59 olarak elde edilmiştir. Bu da tam çapraz bağlı PU ağlarının elde edildiğini göstermektedir.



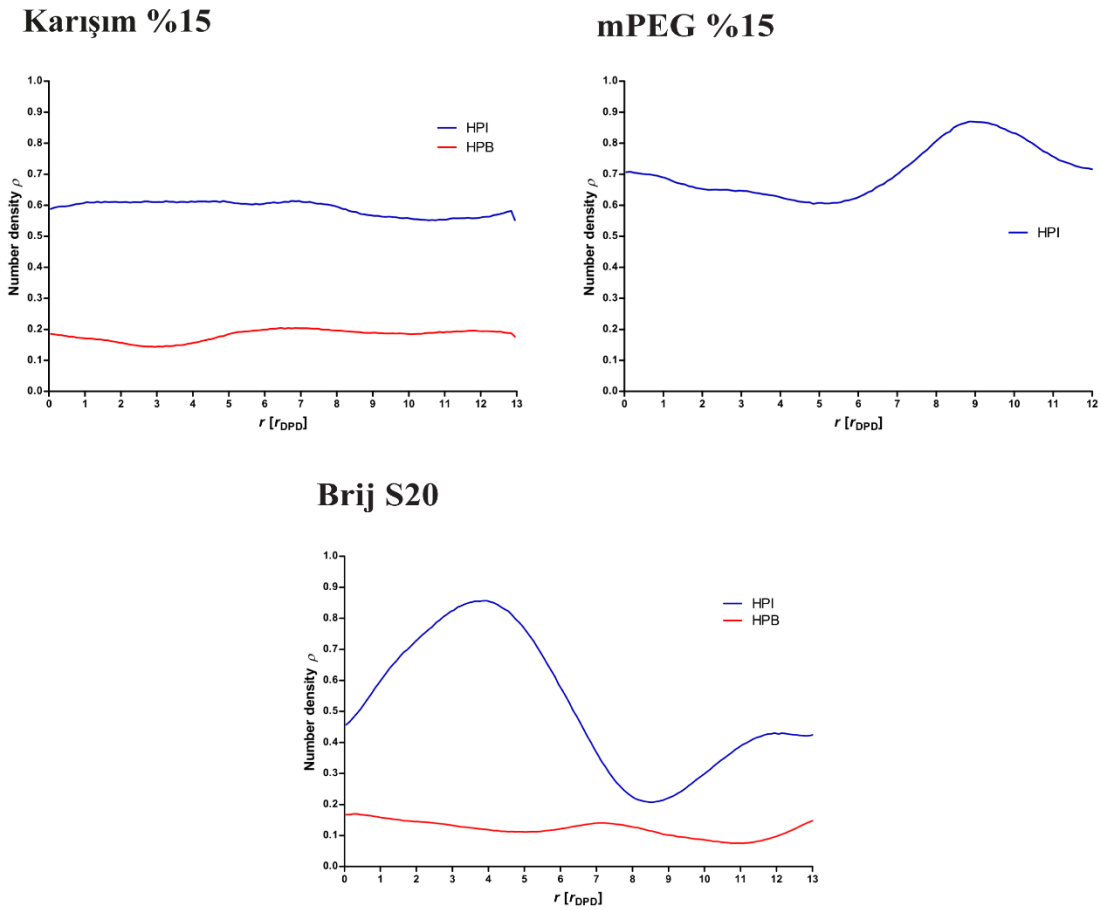
Şekil 4.2. İki aşamalı çapraz bağ reaksiyonu simülasyonlarının bir sonucu olarak farklı çapraz bağlı sistemler için yüzde cinsinden çapraz bağ dönüşüm değerleri. İç kısım, görsel netlik için ana tabloda yakınlaştırılmıştır.

Çapraz bağlı üç PU yığın sisteminin simülasyonlarının anlık simülasyon görüntüleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Brij™ S20 dışındaki tüm sistemlerde, HPI ve HPB boncukların kutuya oldukça homojen dağıldığı görülmektedir. Brij™ S20 sisteminde, sarkan zincirlerin HPB gruplarının dışarıda ve HPI gruplarının içeride olduğu küresel kümeler gözlenmiştir. Bu davranış, API Brij™ S20 molekülünün HPI ve HPB grupları arasındaki daha yüksek itme etkileşimleri ile açıklanabilir (bkz. EK-9, 10, 11, 12). Buna ek olarak, HPI grupları, belirli çapraz bağlayıcı boncuklara karşı önemli bir itme sergilemektedir. HPI ve HPB grupları aynı molekül içinde barındıran Brij™ S20 sisteminde, sayıca daha fazla olan HPI gruplar, HPB grupların dışarıya itildiği kümenin içinde kalmaktadır.



Şekil 4.3. Simülasyon anlık görüntüleri, solvent buharlaştırıldıktan ve sistem gevşetildikten sonra final yapılara karşılık gelmektedir. Sırasıyla mPEG (HPI) ve oDEC (HPB) zincirlerini göstermek için mavi ve kırmızı renkler atanmıştır. Görsel netlik için hem çapraz bağlayıcıya hem de PC zincirlerine sarı renk atanmıştır.

Sistemlerin fiziksel yapısını incelemek için, Şekil 4.4'te bu yapılardaki HPI ve HPB boncuk gruplarının yoğunluk profilleri çizdirilmiştir. Anlık görüntüler ve z-boyutunda hesaplanan yoğunluk profilleri doğrultusunda, API Brij™ S20 sistemi dışındaki tüm sistemler oldukça homojen boncuk dağılımı göstermektedir.



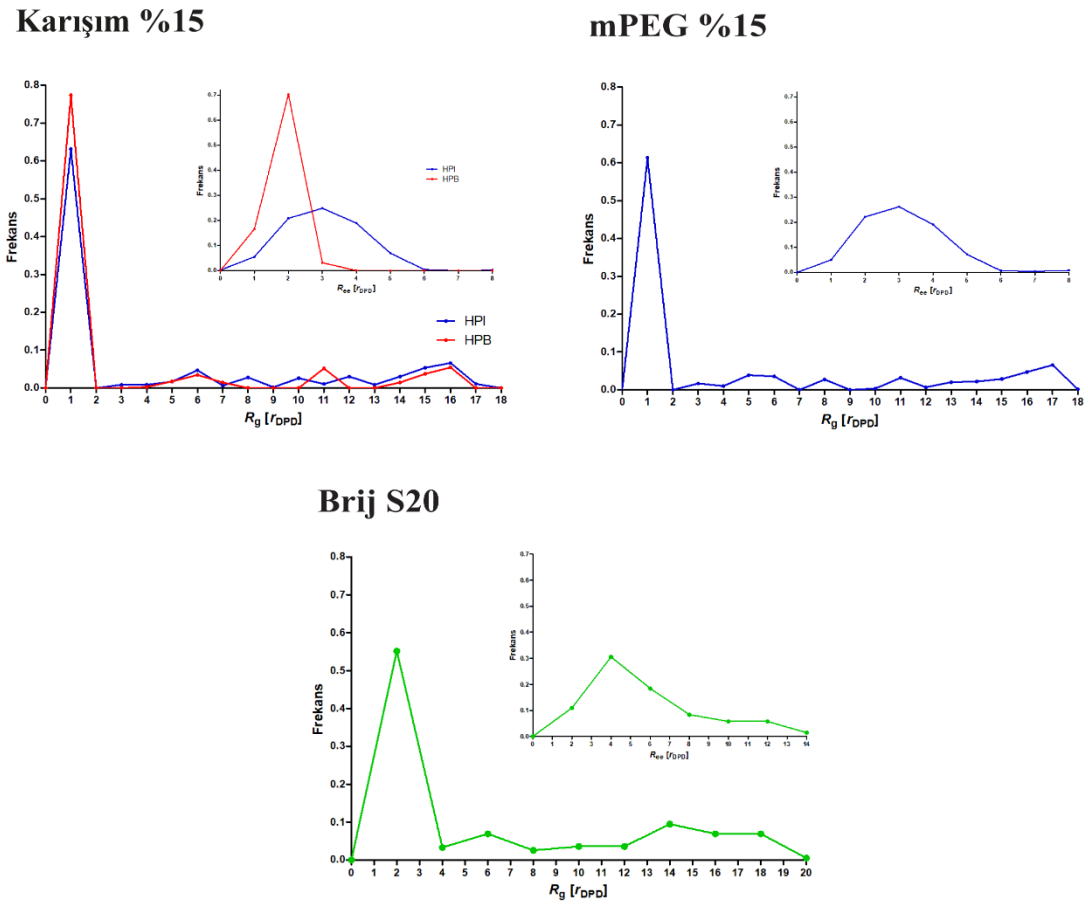
Şekil 4.4. Yığın yapının z-boyutunda HPI ve HPB grupları için hesaplanan yoğunluk profilleri.

Farklı PU yığın sistemler için sarkan zincir özellikleri, Şekil 4.5'te çizdirildiği üzere dönme yarıçapı (R_g) ve uçtan uca (R_{ee}) mesafesinin frekans dağılımları aracılığıyla araştırılmıştır.

Karışım %15 ve mPEG %15 sistemleri için R_g değerleri, yaklaşık 1 r_{DPD}'de benzer zincir boyutlarını gösterirken, Brij™ S20 sistemi için bu değer yaklaşık 2 r_{DPD}'dir. Elde edilen yaklaşık R_g değeri Karışım %15 sistemindeki hem HPI hem de HPB zincirler için geçerlidir. Yaklaşık 1 r_{DPD}'deki HPI gruplar için R_g değerlerinin frekans dağılımı, Karışım %15 ve mPEG %15 sisteminde yakın sıklıkta görülmüştür. Brij™ S20 sisteminin, yüksek R_g değerlerinde frekansın diğer sistemlerden daha yüksek olması sebebiyle, bu sistemlere kıyasla daha büyük boyutlu oligomer sarmallarına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Sistemlerdeki oligomer zincirlerinin R_{ee} dağılımı farklı davranışlar sergilemekte ve sistemlerdeki zincir yapıları arasındaki fark hakkında bize daha net bir sonuç vermektedir. Karışım %15 sisteminde, HPI zincirler için R_{ee} yaklaşık 3 r_{DPD}'de tepe noktası verir ve HPB zincirler için bu değer yaklaşık 2 r_{DPD}'dir. Bu bize, HPI grupların HPB gruplara kıyasla biraz daha topaklı yapıda olduğunu göstermektedir. mPEG %15 sistemi için R_{ee} dağılımı, Karışım %15 sistemindeki HPI gruplara oldukça benzer profil vermiştir. Brij™ S20 sisteminin, daha uzun ve topaklı zincirlere sahip olması sebebiyle, R_{ee} mesafelerin daha uzun ve frekansların daha geniş dağılımlı olduğu gözlenmiştir.

Bu, farklı sistemlerdeki zincirlerin sarmal boyutlarında benzer olduğunu (yani benzer R_g'ler), ancak farklı R_{ee} profilleri olduğunu göstermiştir. Bu sebeple, sistemler için zincir yapıları birbirinden farklı olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.5. mPEG %15, Karışım %15 ve Brij™ S20 sistemleri için HPI, HPB ve API zincirlerinin hesaplanan R_g ve R_{ee} profilleri.

4.2. PU Üzerinde Su-Hava-Yağ Yüzeylerinin Geçişli Modellenmesi

Farklı yüzeylerden etkilenen PU kaplamanın arayüz davranışını gözlemlemek için, yığın PU ile sırasıyla etkileşime giren yağ, hava ve su olmak üzere üç farklı arayüz kullanılmıştır.

Bir önceki bölümde elde edilen PU yapıları yığın olarak alınmıştır. Ardından PU yapısı, kutunun ortasına konumlandırılmış ve yağ, hava, su boncukları PU yapının *z*-boyutunda üstüne ve altına 5 r_{DPD} kalınlığında bir tabaka olarak eklenmiştir. Periyodik sınır koşullarından (PBC) etkilenerek, polimer boncukların birbirleri ile etkileşime girmesini önlemek için PU yapısı ortada konumlandırılmıştır.

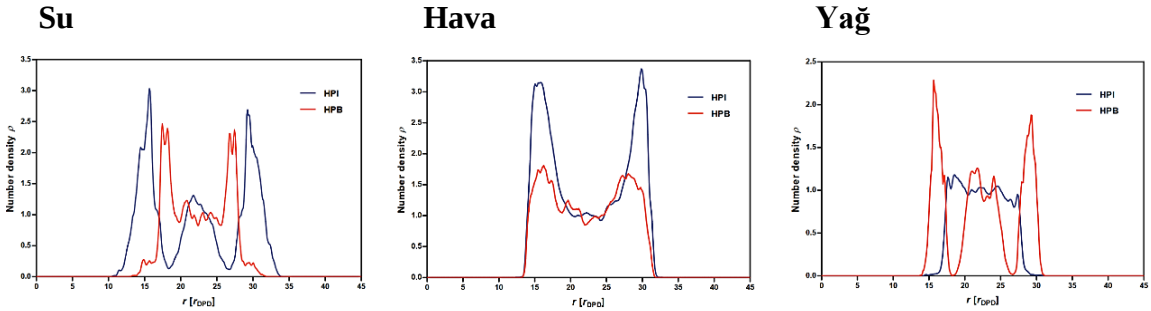
Fonksiyonel sarkan zincirlerin HPB (yağ), nötr (hava) ve HPI (su), yüzeylere tercihli yönelimini incelemek için *z*-boyutunda yoğunluk profilleri çizdirilmiştir. Ayrıca, zincir hareketliliğini gözlemlemek için sarkan zincirlerin ortalama kare yer değiştirmesi (MSD) hesaplanmıştır. Daha sonra, arayüzlerin varlığından etkilenen zincir yapılarını karşılaştırmak için HPI (mPEG) ve HPB (oDEC) zincirlerin R_{ee} ve R_g değerleri hesaplanmıştır. R_g ve R_{ee} simülasyon kutusunda arayüzler ve yığın yapı olmak üzere iki ayrı bölge için hesaplanmıştır.

PU'nun yüzeylerle etkileşime girdiği simülasyonlar ardışık bir sırayla gerçekleştirilmiş, yani her simülasyon yeni bir yüzey tanıtıldığında etkileşim parametreleri düzenlenip yeniden başlatılmıştır. İlk olarak, PU yığını yağ yüzeyi ile etkileşime girmiştir. Ardından, elde edilen yapı, yağ boncuk tiplerini hava boncuk tiplerine değiştirerek (yani, DPD etkileşimlerini değiştirerek) bir hava arayüzüne tanıtılmıştır. Son olarak, hava boncukları su boncuklarına değiştirilmiş ve yeni bir simülasyon başlatılmıştır.

Karışım %15 sistemi için, HPB oDEC zincirlerinin yağ/PU arayüzüne penetre olduğu ve Şekil 4.7'de görüldüğü gibi yüzeyde fırça benzeri bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Hava yüzeyi simülasyonuna geçişte, yağ simülasyonu sonunda arayüzde kalan sarkan zincirler PU yığınının içine geri gömülmüş ve sarkan zincir penetrasyonu görülmemiştir. Bu davranış, yoğunluk profillerinin gösterdiği sonuç ile de desteklenmiştir. Benzer yüzeylerle (nötr) etkileşime girdiklerinden, PU yüzeyinde

önemli bir HPI ve HPB popülasyon görülmektedir. Burada HPB zincirlerin konsantrasyonu arayüze yakın, hatta biraz daha yüksektir. Bu durumun, bir önceki yağ arayüzü etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Başka bir deyişle, HPB zincirlerin ilk başlangıç yapısı olarak kullanılan hidrofobik bir arayüzde daha yoğun olması durumu, HPB sarkan zincirlerin hava arayüzünde tercihli konumunu belirleyebilir. Bu yorumu doğrulamak için, başlangıçta su tabakası ile etkileşime giren bir PU yapısı ile ek DPD simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yapı ilk yapı olarak alınıp, su tabakası hava tabakası ile değiştirilmiştir. Sonuç olarak, polimer/hava arayüzünde HPI grupların zenginleştiği gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.6). Bu sebeple, hava ile etkileşime giren arayüz PU yapısı, esas olarak daha önce farklı bir arayüz ile etkileşime giren yapı ile karakterize edildiği kanısına varılmıştır.



Şekil 4.6. Karışım %15 sistemi için Su-Hava-Yağ simülasyonları yoğunluk profilleri.

Su arayüzü simülasyonuna geçişte, yığına gömülü haldeki HPI fonksiyonel gruplar, hidrofilik etkileşimler sebebiyle su tabakasının içine doğru göç etmiştir. Bu durum, anlık görüntülerde ve yoğunluk profillerinde konsantre bir HPI zincir tabakasının varlığında kolayca fark edilmektedir.

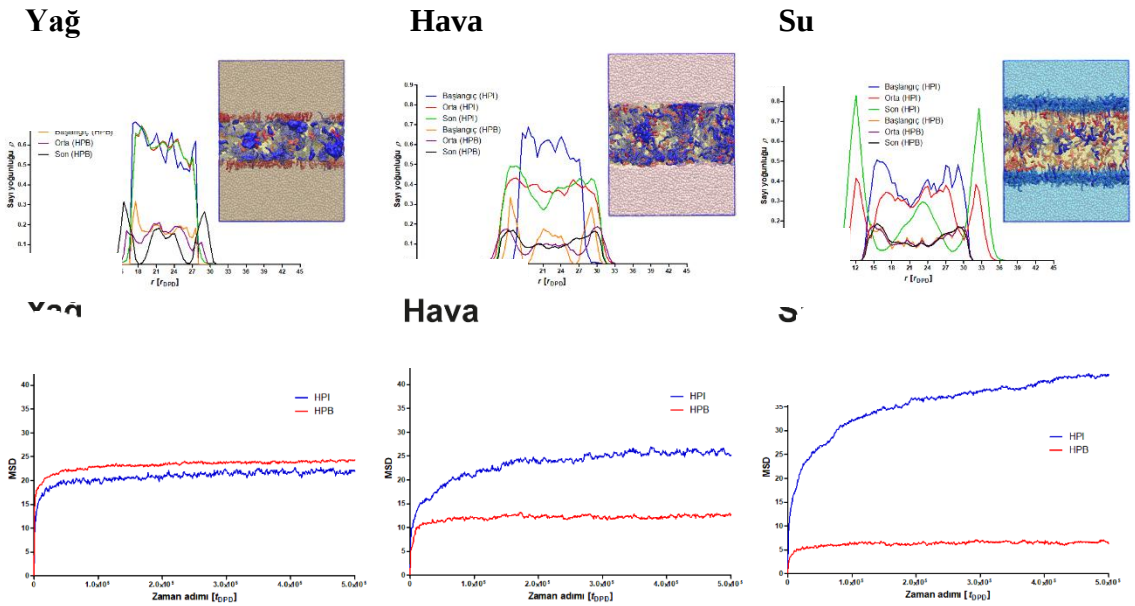
Farklı arayüzler arasındaki geçiş, sarkan zincirler olarak tercihli fonksiyonel grupların göçüne yol açmaktadır. Sonuç olarak, hidrofobik arayüzdeki HPB sarkan zincirlerin ve hidrofilik arayüzdeki HPI sarkan zincirlerin konsantrasyon olarak zenginleştiği açıkça görülmektedir.

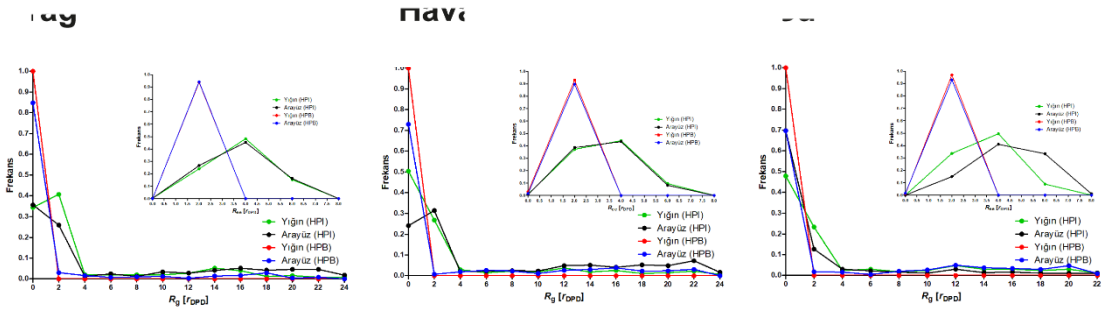
Sarkan zincir konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi, farklı simülasyon zamanlarında çizdirilen yoğunluk profilleri ile incelenmiştir: Başlangıç (0. zaman adımı), Orta (200. zaman adımı) ve Bitiş (100000. zaman adımı). Yağda, HPI zincirler simülasyon sırasında her zaman aynı konumlarında kalmış, bununla birlikte, HPB

gruplar yavaş yavaş arayüze doğru göç etmiştir. HPI boncukların hareketli olduğu ve HPBlerin sınırlı hareketlilik gösterdiği su arayüzeyinde ise bunun tersi geçerlidir. Hava simülasyonu yoğunluk profillerinde, başlangıç ve bitiş aralıkları arasındaki aralıktan fark edilebileceği gibi, tüm zincirler oldukça hızlı bir şekilde stabilize olmuştur.

Sarkan zincirlerin hareketliliği, MSD profilleri aracılığıyla incelenmektedir. Havada ve suda, HPI zincirler, su arayüzünde en yüksek olduğu yerde yüksek derecede hareketlilik göstermiştir. Tüm arayüzlerdeki HPB grupların, MSD profilleri bir platoya ulaştığı için neredeyse hareketsiz olduğu gözlenmektedir. Yağdaki HPB zincirler, uygun HPB etkileşimlerin bir sonucu olarak HPI zincirlere kıyasla daha yüksek bir hareketlilik sağlamıştır. Bununla birlikte, her iki sarkan zincir de yağ ile etkileşime girerken sınırlı hareketlilik göstermektedir.

HPI ve HPB oligomer sarmallarının boyutu, yani R_g, farklı yüzeylerin varlığından etkilenmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, R_g değeri, arayüz ve PU yığını olmak üzere iki ayrı bölge için incelenmiştir. Yağ ve suda HPI zincirler oldukça büyük sarmallar oluşturmuştur. Aynısının, sudaki HPB zincirler için de geçerli olduğu görülmektedir. Molekül boyutu göz önünde bulundurulduğunda, HPI zincirler daha yüksek R_{ee} değerlerine sahiptir. Sadece suda, R_{ee} profilleri yığın ve arayüzde HPI zincirler için farklılık göstermektedir. HPI zincirlerin, beklenildiği gibi suda daha uzun bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.





Şekil 4.7. Sırasıyla yağ, hava ve yüzeyleriyle etkileşime giren Karışım %15 sisteminin özellikleri. 1. sıra: *z*-boyutunda hesaplanan yoğunluk profilleri. Renkler: mavi, kırmızı, yeşil (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPI yoğunluğu), turuncu, mor, siyah (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPB yoğunluğu), ekli küçük resimde simülasyonun son anlık görüntüleri. Mavi, kırmızı, sarı, kahverengi, pembe ve camgöbeği renkleri sırasıyla mPEG, oDEC, hem PC hem de çapraz bağlayıcı, yağ, hava ve suya atanmıştır. 2. sıra: MSD profilleri, renkler: mavi (HPI), kırmızı (HPB). 3. sıra: R_{ee} frekans dağılımları, renkler: yeşil (yığın-HPI), siyah (arayüz-HPI), kırmızı (yığın-HPB), mavi (arayüz-HPB) ile R_g.

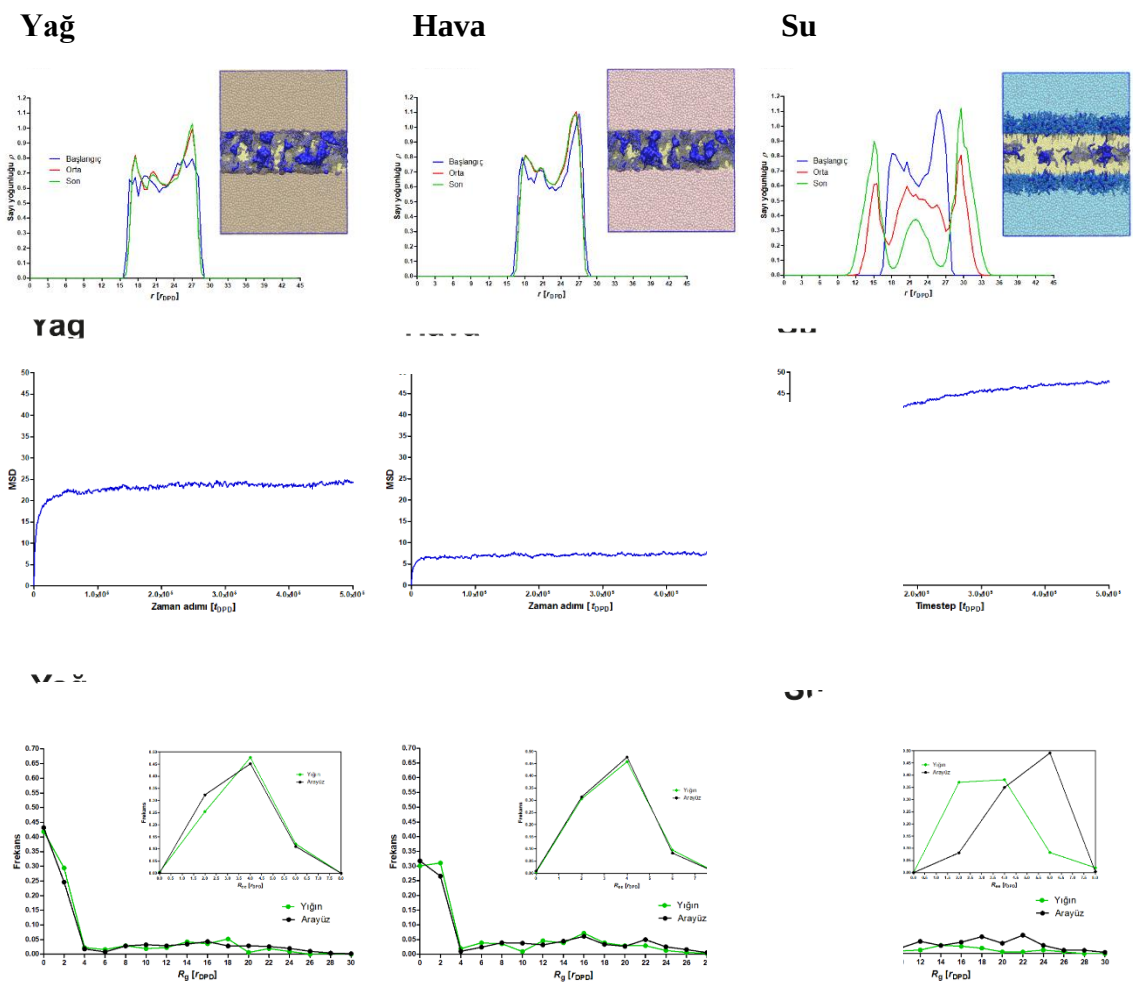
Şekil 4.8'de yağ, hava ve su yüzeylerinin mPEG sistemi için sonuçları gösterilmektedir. Bu sistemde HPB grupların bulunmaması sebebiyle, hava ve yağ arayüzlerinde sarkan zincirlerin varlığı gözlenmemiştir. Farklı zaman adımlarında hesaplanan HPI zincirlerin yoğunluk profilleri, yüzey yağdan havaya değiştiğinde polimer yapısında ve difüzyon dinamiklerinde önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Yüzeyin havadan suya geçişi, HPI sarkan zincirlerin HPB arayüze doğru göç etmesine yol açmıştır.

Hava arayüzünden su arayüzüne geçiş yapılırken, fonksiyonel sarkan zincirlerin üç adımda arayüze göç ettiği gözlemlenmektedir: İlk olarak, sarkan zincirlerin polimere gömülmesi, daha sonra, sarkan zincirlerin su tabakasının içinde yayılmaya başlaması, bunun da arayüzdeki yoğunluk profili tepelerindeki artışla kendini göstermektedir. Son olarak, polimer/su arayüzündeki konsantrasyon artışı ve geniş bir alana yayılması, arayüz kalınlığının arttığını göstermektedir.

Sarkan zincir konsantrasyonunun artışı, PU katmanından su arayüzüne HPI grupların göçü sonucu, arayüze yakın bölgelerdeki HPI grupların tükenmesine bağlıdır. Yığın PU katmanının orta bölümü, yoğunluk profillerinde bir tepe sağlayan topaklanmış HPI sarkan zincirler içermektedir. HPI sarkan zincirlerin hareketliliğinin, MSD

profillerinin ortaya koyduğu gibi, kısıtlanmış morfoloji sebebiyle yağda ve havada sınırlı olduğu; ancak suda oldukça hareketli olduğu görülmektedir.

Karışım %15 sistemine benzer şekilde, daha büyük sarmal boyutlarına sahip zincirler (daha yüksek R_{ee} ve R_g değerleri) su arayüzünde daha baskındır ve zincirler, arayüzlerin geri kalanında kayda değer olmayan bir fark sergilemektedir.



Şekil 4.8. Sırasıyla yağ, hava ve su yüzeyleri ile etkileşime giren mPEG %15 sisteminin özellikleri. 1. sıra: *z*-boyutunda yoğunluk profilleri, renkler mavi, kırmızı, yeşil (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPI yoğunluğu), simülasyonun son anlık görüntüleriyle birlikte. Mavi, kırmızı, sarı, kahverengi, pembe ve camgöbeği renkleri sırasıyla mPEG (HPI), oDEC (HPB), hem PC hem de çapraz bağlayıcı, yağ, hava ve suya atanmıştır. 2. sıra: MSD profilleri, mavi renk (HPI). 3. sıra: R_{ee}, renkler yeşil (toplu), siyah (arayüz) ile birlikte R_g.

Amfifilik bir sistem olan Brij™ S20, önceki sistemlere göre oldukça topaklı bir yapı oluşumu sergilemektedir. Burada HPI gruplar kendi aralarında topaklanmakta;

HPB gruplar, topakların dış katmanlarında bulunmaktadır. Yapı, birbirine kovalent bağlarla bağlanmış HPI ve HPB grupları aynı anda içerdiğinden, API zincirlerin PU boncukların geri kalanıyla karışmasını önleyebileceği düşünülmektedir. Brij™ S20 yığın yapısını oluştururken, topaklanma eğilimini önlemek için HPB grup etkileşimlerinin, boncukların geri kalanıyla tanımlı kesme uzunluğu mesafesi 1,15 r_{DPD}'ye yükseltilmiştir.

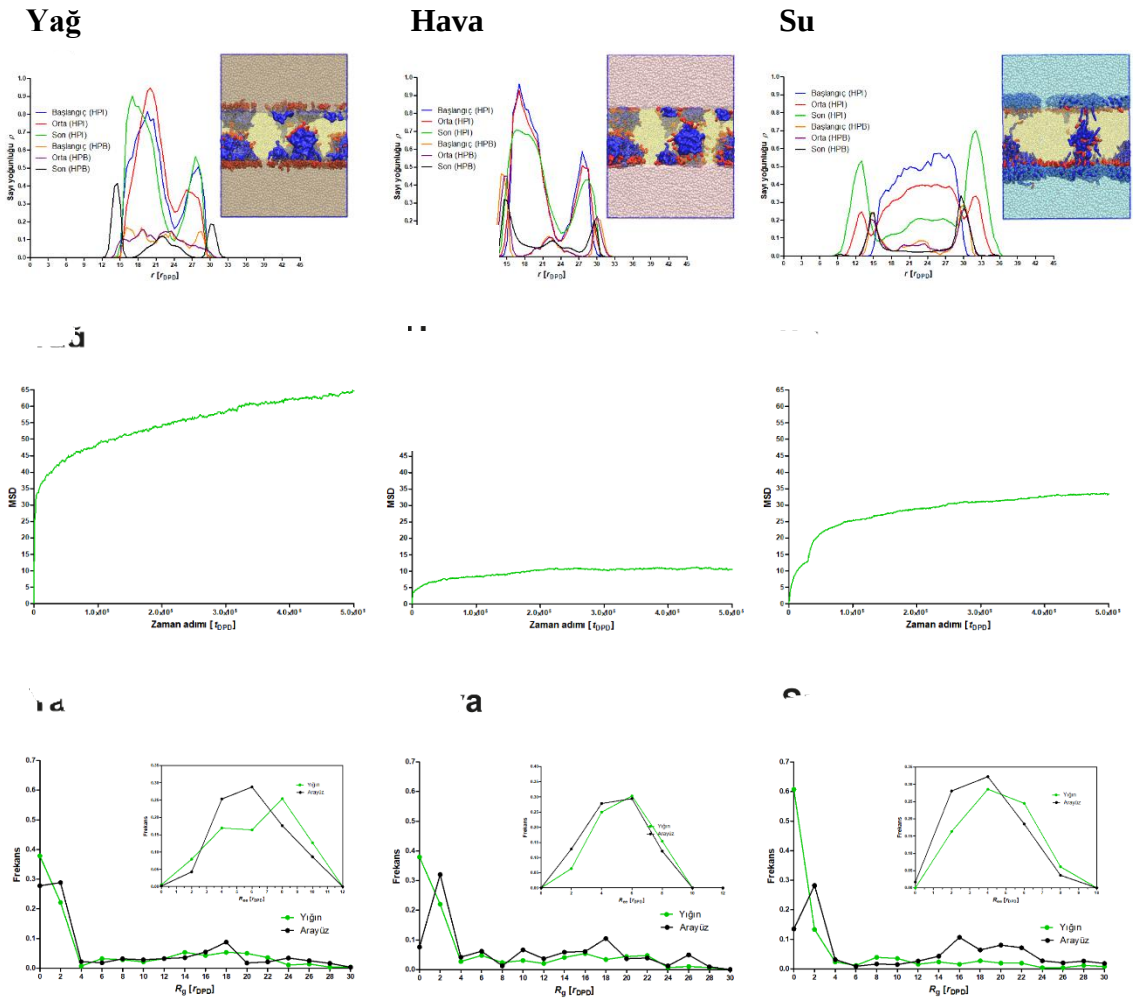
Karışım %15 sistemine benzer şekilde, Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, HPB fonksiyonel gruplar kademeli olarak yağ arayüzüne göç ederken, HPI gruplar simülasyon sırasında yığın içinde kalmıştır. Hava arayüzüne geçildiğinde, yığında bulunan HPI gruplar, hava boncukları ile daha az itici etkileşimlere sahip olması sebebiyle arayüze doğru yavaşça yayılmıştır. HPB boncuklar yığına doğru gömülmüş ve HPI boncuklar ile benzer yerlere konumlanmıştır. Başka bir deyişle, HPI ve HPB boncukların simülasyon sonunda yüzeyde konumlanma oranı ile bu iki grubun arayüz yoğunluk profili tepe noktaları hemen hemen aynı olduğundan, oldukça benzerdir.

Yüzey suya değiştirilip, su arayüzünde yığınla karşılaştırıldığında, yüksek oranda HPI boncuk konsantrasyonu görülmektedir. HPB grupların bir kısmı, HPI gruplar ile arasındaki kovalent bağlar sebebiyle, su ara yüzüne doğru göç ettiği görülmüştür. MSD profilleri, API sarkan zincirlerin en yüksek hareketliliğinin yağ arayüzünde olduğunu göstermektedir.

Beklendiği gibi, tüm boncukların hava ile yüksek itici etkileşimleri, polimer boncukları hava arayüzünün yakınında neredeyse donmuş halde olduğundan, sınırlı sarkan zincir dinamiğine sebep olmaktadır. Sarkan zincirlerin, yağ arayüzüne kıyasla su arayüzü yakınında daha az hareketli olduğu gözlemlenmiştir. Bu, yağ arayüzüne göç eden HPB grupların, su arayüzündeki HPI sarkan zincirlere kıyasla daha fazla hareketlilik sağladığı anlamına gelmektedir. Ayrıca HPB grupların segment uzunluğu HPI'lere kıyasla çok daha kısadır. Bu, API sarkan zincirlerinin hareketliliğinin, esas olarak tüm arayüzlerde HPB gruplar tarafından yönetildiğini göstermektedir.

R_g ve R_{ee} profilleri, API zincirlerin yüzeylerle etkileşime girerken yığın yapıda ve arayüzde oldukça benzer bir yapı sergilediğini göstermektedir. R_g dağılımlarında verilen oligomer sarmallarının boyutu, yığın ve arayüzey bölgelerinde önemli farklılıklar göstermemiştir. Su arayüzünde ise daha büyük oligomer sarmalları

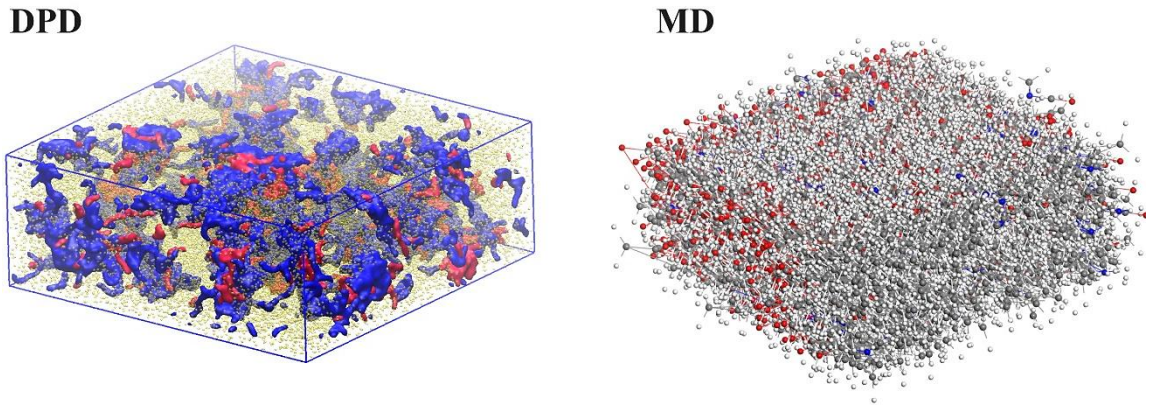
gözlenmiştir. Su arayüzündeki artan oligomer sarmal boyutu, HPI grupların HPB gruplardan daha büyük monomer oranına sahip olması ile ilişkilendirilebilir (bkz. Şekil 3.1'deki Brij™ S20 yapısı). Başka bir deyişle, HPI gruplar Brij™ S20'nin genel sarkan zincir yapısında baskındır ve su ile etkileşimlerinde daha büyük sarmal boyutları oluşmaktadır.



Şekil 4.9. Sırasıyla yağ, hava ve su yüzeyleriyle etkileşime giren Brij™ S20 sisteminin özellikleri. 1. sıra: z-boyutunda yoğunluk profilleri, renkler mavi, kırmızı, yeşil (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPI yoğunluğu), turuncu, mor, siyah (simülasyonun başında, ortasında, sonunda HPB yoğunluğu) ekli küçük resimde simülasyonun son anlık görüntüleri. Mavi, kırmızı, sarı, kahverengi, pembe ve camgöbeği renkleri sırasıyla Brij™'in HPI gruplarına, Brij™'in HPB gruplarına, sırasıyla hem PC hem de çapraz bağlayıcı, yağ, hava ve su olarak atanmıştır. 2. sıra: MSD profilleri, yeşil renk (API). 3. sıra: R_{ee}, renkler yeşil (toplu), siyah (arayüz) ile birlikte R_g.

4.3. Geri-Haritalandırma Yöntemi ile Atomistik Yapıya Çevrim

Atomistik boyuttaki moleküler simülasyon yöntemleri, kaba taneli yöntemlere kıyasla atomlar arası etkileşimlerin daha fazla olması sebebiyle, daha uzun simülasyon hesaplama süresi gerektirmektedir. DPD yönteminde istatistik olarak daha anlamlı veri elde edebilmek adına görece büyük sistemler oluşturulmuştur. Ancak atomistik yapıya geçişte atom sayısının daha artacağından dolayı, geri haritalandırma yapılacak DPD sistemi $15 \times 15 \times 15$ r_{DPD} boyutlarında tasarlanıp aynı simülasyon adımları bahsi geçen bu sisteme uygulanmış ve sonuçta daha küçük boyutlarda bir PU yığın elde edilmiştir. Bu yöntem için 2.5. bölümünde belirtilen algoritma kullanılarak DPD ile oluşturulmuş kaba taneli Karışım %15'in yığın PU yapısı, atomistik yapıya çevrilmiştir (bkz. Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Karışım %15 sisteminin kaba taneli (DPD) ve geri haritalanmış atomistik (MD) gösterimi.

4.4. Geleceğe Yönelik Öneriler

Tez kapsamında DPD yöntemiyle elde edilen çapraz bağlı PU sisteminin mezoskopik ölçekte anlaşılması sağlanmıştır. Tezin devamı niteliğindeki çalışmalar için tez kapsamında uyarlanan geri haritalandırma (Reverse-Mapping) kodu ile elde edilmiş atomistik seviyedeki koordinatlar kullanılarak atomistik boyutta moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilerek, zamana bağlı olarak arayüz mekanik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmektedir. Ayrıca, fonksiyonel yapıya sahip PU kaplamanın farklı ortam koşullarında etkileşim içerisinde bulunduğu proteinlerle olan davranışını

araştırmak için sulu ortamda bulunan bir protein ile protein/PU kaplama arayüzü oluşturularak moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilebilir. Buradan yola çıkarak PU kaplamaların anti-biyoyapışma (anti-biofouling) özellikleri hakkında bilgi elde edilmesi planlanmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, yağ, hava ve su arayüzlerinde sarkan zincirlere (HPB, HPI ve API) sahip belirli PU kaplamalarla ilişkili yığın yapısı ve dinamiklerini anlamak için kaba taneli DPD yöntemi kullanılmıştır. Başlangıçta, oluşturulan çapraz bağlı PU kaplamaların, yığın yapılarının oluşumu sırasında yüksek derecede çapraz bağ dönüşümü elde edilmiştir. Yığın PU yapılarda, HPI zincirlerinin sistemlere göre belli seviyelerde topaklandığı fark edilmiştir. Bu, bağlı olmayan potansiyellerin yumuşak ve tamamen itici doğası sebebiyle DPD simülasyonlarında öngörülebilir bir sonuç olduğu düşünülmektedir.

DPD simülasyonları, sarkan PU zincirlerinin benzer kimyasal afinitelere sahip arayüzlere doğru göç ettiği sonucunu vermektedir. Migrasyon hızının farklı arayüzlerde farklı hızlarda olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak, zincirlerin hareketliliği, kimyasal özelliklerindeki benzerlik ile karakterize edilebilir, bir başka deyişle HPI zincirler suda, HPB zincirler yağda daha hareketlidir. Sarkan zincirler havada, polimer-hava arasındaki yüksek itici etkileşimler sebebiyle sınırlı hareket kabiliyeti sergilemiştir.

API sistem, HPB gruplar ve belirli çapraz bağlayıcı boncuklar arasındaki itici etkileşimlerin bir sonucu olarak hidrofilik gruplar açısından zengin alan kümeleri oluşturarak, bağımsız sarkan zincirlere sahip sistemlerden oldukça farklı yapısal özellikler göstermiştir. Farklı arayüz tipleri arasındaki geçiş, esas olarak arayüz tipi ve sarkan zincirler arasındaki tercihli etkileşimler tarafından yönlendirilmiştir. Simüle edilen yapılarda önceki arayüzün tipinin, bir sonraki arayüz yapısını karakterize ettiği gözlemlenmiştir. Başka bir deyişle, hidrofobik arayüzün hava arayüzüne geçişinin HPB

boncuklar açısından zengin yüzey yapısına yol açtığı ve bunun tersi durumunda da HPI boncuklar açısından zengin arayüz sergilediği gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında gerçekleştirilen simülasyonlar, genellikle mezoskopik ölçekte gerçekleşse de DPD ile elde edilen yapıya uygulanan geri haritalandırma kodu sayesinde elde edilen yapılar atomistik simülasyonlara hazır hale getirilmiştir. DPD-MD geçişi tez kapsamında çok ölçekli bir simülasyon yaklaşımının kullanıldığının göstergesidir. Tez kapsamında elde edilen yapılar, hedeflenen bir yüzey işlevselliğini sürdürmek için, sarkan zincirler içeren farklı PU kaplamaların etkileşimlerinin, moleküler yapısının ve ayrışma dinamiklerinin doğal yapısını anlamaya yardımcı olmaktadır. Bulgularımız, bu özel kaplamanın önemli düzeyde anlaşıldığını ortaya koymaktadır ve sonuçların deneysel çalışmalara rehberlik etmede önemli bir adım olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, tez kapsamında geliştirilen DPD yönteminin, hesaplanan simülasyon parametrelerinin ve kullanılan geri haritalandırma yönteminin benzer sistemlerin simülasyonlarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adamczeski, M. (2000). Szycher's Handbook of Polyurethanes. By Michael Szycher. *Journal-American Chemical Society, 122*(16), 3983-3983.

Albers, P. T. M., Govers, S. P. W., Laven, J., van der Ven, L. G. J., van Benthem, R. A. T. M., de With, G., & Esteves, A. C. C. (2019). Design of dual hydrophobic-hydrophilic polymer networks for highly lubricious polyether-urethane coatings. *European Polymer Journal, 111*, 82-94.

Avaz, S., Oguz, O., Kurt, H., Menceloglu, Y. Z., & Atilgan, C. (2017). Soft segment length controls morphology of poly(ethylene oxide) based segmented poly(urethane-urea) copolymers in a binary solvent. *Computational Materials Science, 138*, 58-69.

Avaz Seven, S., Oguz, O., Menceloglu, Y. Z., & Atilgan, C. (2019). Tuning Interaction Parameters of Thermoplastic Polyurethanes in a Binary Solvent To Achieve Precise Control over Microphase Separation. *Journal of Chemical Information and Modeling, 59*(5), 1946-1956.

Bayer, O. (2006). Das Di- Isocyanat- Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie, 59*, 257-272.

de With, G. (2018). *Polymer coatings: a guide to chemistry, characterization, and selected applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Delebecq, E., Pascault, J.-P., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews, 113*(1), 80-118.

Dikic, T., Ming, W., van Benthem, R. A. T. M., Esteves, A. C. C., & de With, G. (2012). Self-Replenishing Surfaces. *Advanced Materials, 24*(27), 3701-3704.

Esteves, A. C. C., Lyakhova, K., van der Ven, L. G. J., van Benthem, R. A. T. M., & de With, G. (2013). Surface Segregation of Low Surface Energy Polymeric Dangling Chains in a Cross-Linked Polymer Network Investigated by a Combined Experimental-Simulation Approach. *Macromolecules, 46*(5), 1993-2002.

Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.

Frenkel, D., & Smit, B. (2002). Chapter 4 - Molecular Dynamics Simulations. In D. Frenkel & B. Smit (Eds.), *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)* (pp. 63-107). San Diego: Academic Press.

Frisch, U., Hasslacher, B., & Pomeau, Y. (1986). Lattice-Gas Automata for the Navier-Stokes Equation. *Physical Review Letters, 56*(14), 1505-1508.

Ghermezcheshme, H., Makki, H., Mohseni, M., & Ebrahimi, M. (2020). Hydrophilic dangling chain interfacial segregation in polyurethane networks at aqueous interfaces and its underlying mechanisms: molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics, 22*(45), 26351-26363.

Ghermezcheshme, H., Makki, H., Mohseni, M., Ebrahimi, M., & de With, G. (2019). MARTINI-based simulation method for step-growth polymerization and its analysis by size exclusion characterization: a case study of cross-linked polyurethane. *Physical Chemistry Chemical Physics, 21*(38), 21603-21614.

Ghermezcheshme, H., Mohseni, M., Ebrahimi, M., Makki, H., Martinelli, E., Guazzelli, E., Galli, G. (2021). Effect of Network Topology on the Protein Adsorption Behavior of Hydrophilic Polymeric Coatings. *ACS Applied Polymer Materials, 4*(1), 129-140.

Groot, R. D., & Warren, P. B. (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics, 107*(11), 4423-4435.

Hoogerbrugge, P. J., & Koelman, J. M. V. A. (1992). Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters, 19*(3), 155-160.

Horie, C. V. (1987). *Materials for conservation : organic consolidants, adhesives, and coatings*. London; Boston: Butterworths.

Iype, E., Esteves, A. C. C., & de With, G. (2016). Mesoscopic simulations of hydrophilic cross-linked polycarbonate polyurethane networks: structure and morphology. *Soft Matter, 12*(22), 5029-5040.

Jiménez-Pardo, I., Van der Ven, L. G., Van Benthem, R. A., de With, G., & Esteves, A. C. C. (2018). Hydrophilic self-replenishing coatings with long-term water stability for anti-fouling applications. *Coatings, 8*(5), 184.

Jinze, L., Ma, L., Chen, G., Zhou, Z., & Li, Q. (2015). High water-content and high elastic dual-responsive polyurethane hydrogel for drug delivery. *J. Mater. Chem. B, 3*.

Kacar, G. (2017). Dissipative particle dynamics parameterization and simulations to predict negative volume excess and structure of PEG and water mixtures. *Chemical Physics Letters, 690*, 133-139.

Kacar, G. (2017). Dissipative particle dynamics simulation parameters and interactions of a hydrogel. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, 5*(1), 19-28.

Kacar, G., Albers, P., Esteves, A., & de With, G. (2018). Mesoscopic structure and swelling properties of crosslinked polyethylene glycol in water. *Journal of Coatings Technology Research, 15*(4), 691-701.

Kacar, G., Atilgan, C., & Özen, A. S. (2010). Mapping and Reverse-Mapping of the Morphologies for a Molecular Understanding of the Self-Assembly of Fluorinated Block Copolymers. *The Journal of Physical Chemistry C, 114*(1), 370-382.

Kacar, G., Peters, E. A. J. F., & de With, G. (2013). A generalized method for parameterization of dissipative particle dynamics for variable bead volumes. *Epl, 102*(4).

Kacar, G., Peters, E. A. J. F., & With, G. (2015). Multi-scale simulations for predicting material properties of a cross-linked polymer. *Computational Materials Science, 102*.

Kim, B.-S., Baez, C. E., & Atala, A. (2000). Biomaterials for tissue engineering. *World Journal of Urology, 18*(1), 2-9.

Kojio, K., Furukawa, M., Matsumura, S., Motokucho, S., Osajima, T., & Yoshinaga, K. (2012). The effect of cross-linking density and dangling chains on surface molecular mobility of network polyurethanes. *Polymer Chemistry, 3*(8), 2287-2292.

Lamba, N. M. K., Woodhouse, K.A., & Cooper, S.L. . (1998). *Polyurethanes in Biomedical Applications (1st ed.)*. Routledge.

Liu, M. B., Liu, G. R., Zhou, L. W., & Chang, J. Z. (2015). Dissipative Particle Dynamics (DPD): An Overview and Recent Developments. *Archives of Computational Methods in Engineering, 22*(4), 529-556.

Lyakhova, K., Esteves, A. C. C., van de Put, M. W. P., van der Ven, L. G. J., van Benthem, R. A. T. M., & de With, G. (2014). Simulation-Experimental Approach to Investigate the Role of Interfaces in Self-Replenishing Composite Coatings. *Advanced Materials Interfaces, 1*(3).

Makki, H., Adema, K. N., Peters, E. A., Laven, J., van der Ven, L. G., van Benthem, R. A., & de With, G. (2014). A simulation approach to study photo-degradation processes of polymeric coatings. *Polymer Degradation Stability, 105*, 68-79.

Makki, H., Adema, K. N., Peters, E. A., Laven, J., van der Ven, L. G., van Benthem, R. A., & de With, G. (2016). Degradation of a polyester- urethane coating: Physical properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 54*(6), 659-671.

Mauldin, T., & Kessler, M. (2010). Self- healing polymers and composites. *International Materials Reviews, 55*, 317-346.

Peponi, L., Arrieta, M. P., Mujica-Garcia, A., & López, D. (2017). 6 - Smart Polymers. In C. F. Jasso-Gastinel & J. M. Kenny (Eds.), *Modification of Polymer Properties* (pp. 131-154): William Andrew Publishing.

Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics, 117*(1), 1-19.

Sami, S., Yildirim, E., Yurtsever, M., Yurtsever, E., Yilgor, E., Yilgor, I., & Wilkes, G. L. (2014). Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study. *Polymer, 55*(18), 4563-4576.

Schön, P., Bagdi, K., Molnár, K., Markus, P., Pukánszky, B., & Vancso, G. J. (2011). Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM. *European Polymer Journal, 47*(4), 692-698.

Tehrani, A. G., Makki, H., Anbaran, S. R. G., Vakili, H., Ghermezcheshme, H., & Zandi, N. (2021). Superior anti-biofouling properties of mPEG-modified polyurethane networks via incorporation of a hydrophobic dangling chain. *Progress in Organic Coatings, 158*, 106358.

Tian, Q., Yan, G., Bai, L., Li, X., Zou, L., Rosta, L., Yan, M. (2018). Phase mixing and separation in polyester polyurethane studied by small-angle scattering: a polydisperse hard sphere model analysis. *Polymer, 147*, 1-7.

Vakili, H., Mohseni, M., Makki, H., Yahyaei, H., Ghanbari, H., González, A., & Irusta, L. (2020). Self-assembly of a patterned hydrophobic-hydrophilic surface by soft segment microphase separation in a segmented polyurethane: Combined experimental study and molecular dynamics simulation. *Polymer, 195*, 122424.

Wang, Y., Pitet, L. M., Finlay, J. A., Brewer, L. H., Cone, G., Betts, D. E., Hillmyer, M. A. (2011). Investigation of the role of hydrophilic chain length in amphiphilic perfluoropolyether/poly (ethylene glycol) networks: towards high-performance antifouling coatings. *Biofouling, 27*(10), 1139-1150.

Wu, L. B. J. (2015). Functional polymer coatings : principles, methods and applications.

Yildirim, E., Yurtsever, M., Yilgör, E., Yilgör, I., & Wilkes, G. L. (2018). Temperature-dependent changes in the hydrogen bonded hard segment network and microphase morphology in a model polyurethane: Experimental and simulation studies. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 56*(2), 182-192.

Zain, N. M., & Zubir, S. A. (2016). Polyurethane-Based Smart Polymers. In M. Hosseini & A. S. H. Makhlouf (Eds.), *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings* (pp. 293-312). Cham: Springer International Publishing.

Zhang, Y., Karasu, F., Rocco, C., van der Ven, L., van Benthem, R., Allonas, X., de With, G. (2016). PDMS-based self-replenishing coatings. *Polymer, 107*, 249-262.

EKLER

EK-1 Karışım %15 sistemi Adım 1 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**D (DP)**	**E**	**F**	**M**	**L**	**K (KP)**	**A**	**B**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_D = 28.14	δ_E = 13.13	δ_F = 11.84	δ_M = 13.42	δ_L = 13.42	δ_K = 28.14	δ_A = 18.59	δ_B = 18.37
N (NP)	0.00	4.41	2.71	0.55	5.67	7.02	5.38	5.38	0.55	1.55	1.67
	9.95										
C		0.00	14.02	8.07	0.08	0.30	0.05	0.05	8.07	0.73	0.65
	41.83	44.42									
R			0.00	0.82	16.20	18.44	15.72	15.72	0.82	8.35	8.62
	30.61	87.55	17.83								
D (DP)				0.00	9.74	11.49	9.37	9.37	0.00	3.94	4.13
	12.29	57.38	15.95	5.69							
E					0.00	0.07	0.00	0.00	9.74	1.29	1.19
	48.83	31.04	104.99	15.36	21.25						
F						0.00	0.11	0.11	11.49	1.97	1.84
	60.74	25.20	126.12	15.22	16.90	12.79					
M							0.00	0.00	9.37	1.16	1.06
	48.23	26.68	106.62	14.37	18.32	14.26	15.77				
L								0.00	9.37	1.16	1.06
	48.23	26.68	106.62	14.37	18.32	14.26	15.77	15.77			
K (KP)									0.00	3.94	4.13
	12.29	57.38	15.95	5.69	76.86	18.52	17.56	17.56	5.69		
A										0.00	0.00
	31.40	54.97	65.00	19.88	41.16	28.78	36.74	31.69	19.88	28.47	
B											0.00
	26.24	38.83	64.35	14.57	30.60	20.19	25.53	22.05	14.57	69.38	51.56

EK-2 Karışım %15 sistemi Adım 2 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**D (DP)**	**E**	**F**	**M**	**L**	**K (KP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**A**	**B**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_D = 28.14	δ_E = 13.13	δ_F = 11.84	δ_M= 13.42	δ_L= 13.42	δ_K = 28.14	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_A = 18.59	δ_B = 18.37
N (NP)	0.00	4.50	2.76	0.56	5.78	7.15	5.49	5.49	0.56	0.22	0.01	8.41	1.58	1.70
	9.54													
C		0.00	14.30	8.23	0.08	0.31	0.05	0.05	8.23	6.72	4.16	0.61	0.74	0.67
	41.85	42.65												
R			0.00	0.83	16.52	18.80	16.03	16.03	0.83	1.41	3.04	20.80	8.52	8.79
	30.80	88.89	17.11											
D (DP)				0.00	9.93	11.71	9.55	9.55	0.00	0.08	0.69	13.30	4.02	4.21
	12.19	58.47	15.79	5.45										
E					0.00	0.07	0.00	0.00	9.93	8.27	5.39	0.25	1.31	1.21
	49.70	29.82	107.81	15.09	20.39									
F						0.00	0.11	0.11	11.71	9.91	6.72	0.05	2.01	1.88
	62.40	24.29	130.23	15.15	16.24	12.26								
M							0.00	0.00	9.55	7.93	5.11	0.31	1.18	1.08
	49.25	25.62	109.75	14.18	17.58	13.68	15.13							
L								0.00	9.55	7.93	5.11	0.31	1.18	1.08
	49.25	25.62	109.75	14.18	17.58	13.68	15.13	15.13						
K (KP)									0.00	0.08	0.69	13.30	4.02	4.21
	12.19	58.47	15.79	5.45	79.23	18.61	17.52	17.52	5.45					
G										0.00	0.31	11.37	2.99	3.16
	18.50	62.02	29.89	13.10	63.15	23.21	24.66	24.66	13.10	31.37				
H (HP)											0.00	7.94	1.38	1.49
	13.50	46.06	34.73	10.50	48.00	18.41	19.33	19.33	10.50	24.54	18.98			
J												0.00	2.70	2.55
	65.97	32.02	130.89	16.63	21.66	15.84	17.70	17.70	16.63	30.33	23.23	20.39		
A													0.00	0.00
	30.66	52.98	64.97	19.14	39.90	27.66	35.29	30.44	19.14	44.17	34.12	35.69	60.04	
B														0.00
	25.92	37.48	65.16	14.09	29.82	19.43	24.54	21.19	14.09	31.11	23.85	25.09	42.34	28.55

EK-3 Karışım %15 sistemi yağ arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**D (DP)**	**E**	**F**	**M**	**L**	**K (KP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**Yağ**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_D = 28.14	δ_E = 13.13	δ_F = 11.84	δ_M= 13.42	δ_L= 13.42	δ_K = 28.14	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_O = 14.89
N (NP)	0.00	4.71	2.89	0.59	6.05	7.49	5.75	5.75	0.59	0.23	0.01	8.81	4.33
	8.62												
C		0.00	14.98	8.62	0.08	0.32	0.05	0.05	8.62	7.04	4.35	0.64	0.01
	42.19	38.73											
R			0.00	0.87	17.31	19.69	16.79	16.79	0.87	1.48	3.18	21.79	14.30
	31.48	92.71	15.50										
D (DP)				0.00	10.40	12.27	10.01	10.01	0.00	0.08	0.72	13.94	8.11
	12.02	61.49	15.51	4.91									
E					0.00	0.08	0.00	0.00	10.40	8.67	5.65	0.26	0.14
	52.11	27.12	115.30	85.46	18.48								
F						0.00	0.12	0.12	12.27	10.38	7.04	0.05	0.43
	66.82	22.29	140.96	113.98	14.79	11.10							
M							0.00	0.00	10.01	8.31	5.36	0.32	0.10
	52.02	23.27	117.99	89.25	15.93	13.10	13.70						
L								0.00	10.01	8.31	5.36	0.32	0.10
	52.02	23.27	117.99	89.25	15.93	13.10	13.70	13.70					
K (KP)									0.00	0.08	0.72	13.94	8.11
	12.02	61.49	15.51	4.91	85.46	113.98	89.25	89.25	4.91				
G										0.00	0.32	11.91	6.58
	16.99	61.23	28.42	12.31	64.67	73.64	62.53	62.53	12.31	28.47			
H (HP)											0.00	8.32	3.99
	12.22	45.22	34.77	14.58	49.09	58.17	47.40	47.40	14.58	23.70	17.20		
J												0.00	0.78
	70.08	29.54	140.76	111.24	19.88	14.65	17.81	17.81	111.24	80.31	63.86	18.48	
Yağ													0.00
	43.26	56.71	86.04	53.12	39.64	31.93	39.51	34.07	53.12	69.38	51.56	41.83	82.96

EK-4 Karışım %15 sistemi su arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**D (DP)**	**E**	**F**	**M**	**L**	**K (KP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**Su**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_D = 28.14	δ_E = 13.13	δ_F = 11.84	δ_M= 13.42	δ_L= 13.42	δ_K = 28.14	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_W = 47.0
N (NP)	0.00	2.28	1.40	0.28	2.94	3.63	2.79	2.79	0.28	0.11	0.00	4.27	11.26
	40.15												
C	88.34	0.00	7.26	4.18	0.04	0.16	0.03	0.03	4.18	3.42	2.11	0.31	23.68
		171.74											
R	57.53	125.25	0.00	0.42	8.39	9.55	8.15	8.15	0.42	0.72	1.54	10.57	4.72
			70.48										
D (DP)	31.94	74.18	42.23	0.00	5.05	5.95	4.85	4.85	0.00	0.04	0.35	6.76	7.97
				23.58									
E	66.54	119.87	98.43	60.85	0.00	0.04	0.00	0.00	5.05	4.20	2.74	0.12	25.69
					83.55								
F	57.62	94.03	87.97	57.48	65.45	0.00	0.06	0.06	5.95	5.03	3.42	0.03	27.69
						51.11							
M	59.05	103.71	89.10	55.83	72.31	56.72	0.00	0.00	4.85	4.03	2.60	0.16	25.25
							62.57						
L	59.05	103.71	89.10	55.83	72.31	56.72	62.57	0.00	4.85	4.03	2.60	0.16	25.25
								62.57					
K (KP)	31.94	74.18	42.23	23.58	60.85	57.48	55.83	55.83	0.00	0.04	0.35	6.76	7.97
									23.58				
G	71.74	154.07	96.31	54.87	112.36	92.97	98.68	98.68	54.87	0.00	0.16	5.78	9.11
										127.14			
H (HP)	55.95	120.04	78.18	44.04	87.60	72.83	76.88	76.88	44.04	99.90	0.00	4.03	11.65
											77.95		
J	70.47	120.41	104.05	66.43	83.86	65.42	72.72	72.72	66.43	115.84	90.87	0.00	29.40
												83.55	
Su	75.97	96.72	37.10	65.12	124.54	155.92	136.61	134.28	65.12	53.02	66.85	140.01	0.00
													3.60

EK-5 mPEG %15 sistemi Adım 1 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**M**	**L**	**K (KP)**	**A**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_M = 13.42	δ_L = 13.42	δ_K = 28.14	δ_A = 18.59
N (NP)	0.00	4.67	2.86	5.70	5.70	0.58	1.64
	8.79						
C		0.00	14.84	0.05	0.05	8.54	0.77
	42.09	39.46					
R			0.00	16.64	16.64	0.87	8.84
	31.32	91.90	15.80				
M				0.00	0.00	9.92	1.22
	51.44	23.71	116.30	13.96			
L					0.00	9.92	1.22
	51.44	23.71	116.30	13.96	13.96		
K (KP)						0.00	4.17
	12.04	60.85	15.55	17.54	17.54	5.01	
A							0.00
	29.38	49.40	65.23	32.68	28.19	17.83	55.57

EK-6 mPEG %15 sistemi Adım 2 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**M**	**L**	**K (KP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**A**	**B**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_M = 13.42	δ_L = 13.42	δ_K = 28.14	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_A = 18.59	δ_B = 18.37
N (NP)	0.00	3.71	2.28	4.53	4.53	0.46	0.18	0.01	6.94	1.30	1.40
	14.44										
C		0.00	11.80	0.04	0.04	6.79	5.55	3.43	0.50	0.61	0.55
	44.77	63.51									
R			0.00	13.23	13.23	0.69	1.17	2.51	17.16	7.03	7.25
	31.22	81.82	25.69								
M				0.00	0.00	7.88	6.54	4.22	0.26	0.97	0.89
	42.81	38.16	86.50	22.75							
L					0.00	7.88	6.54	4.22	0.26	0.97	0.89
	42.81	38.16	86.50	22.75	22.75						
K (KP)						0.00	0.06	0.57	10.98	3.32	3.47
	14.24	51.84	18.69	19.30	19.30	8.33					
G							0.00	0.25	9.38	2.47	2.60
	26.80	71.60	39.18	34.56	34.56	19.77	46.83				
H (HP)								0.00	6.55	1.14	1.23
	20.30	54.31	38.18	27.04	27.04	15.62	36.61	28.47			
J									0.00	2.23	2.10
	55.58	45.75	102.82	26.46	26.46	20.02	41.19	31.87	30.56		
A										0.00	0.00
	40.39	76.87	69.95	52.42	45.26	27.98	65.15	50.64	52.68	89.20	
B											0.00
	31.09	53.78	61.86	36.38	31.43	19.94	45.48	35.23	36.75	62.31	42.66

EK-7 mPEG %15 sistemi yağ arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**M**	**L**	**K (KP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**Yağ**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_M = 13.42	δ_L = 13.42	δ_K = 28.14	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_O = 14.89
N (NP)	0.00	4.72	2.90	5.76	5.76	0.59	0.23	0.01	8.83	4.34
	8.58									
C		0.00	15.01	0.05	0.05	8.64	7.06	4.36	0.64	0.01
	42.21	38.55								
R			0.00	16.83	16.83	0.88	1.48	3.19	21.84	14.34
	31.52	92.92	15.42							
M				0.00	0.00	10.03	8.32	5.37	0.33	0.10
	52.17	23.17	118.41	13.63						
L					0.00	10.03	8.32	5.37	0.33	0.10
	52.17	23.17	118.41	13.63	13.63					
K (KP)						0.00	0.08	0.72	13.97	8.12
	12.02	61.65	15.50	89.60	89.60	4.88				
G							0.00	0.32	11.94	6.60
	16.92	61.21	28.36	62.64	62.64	12.26	28.33			
H (HP)								0.00	8.34	4.00
	12.17	45.19	34.78	47.48	47.48	14.56	23.61	17.12		
J									0.00	0.79
	70.30	29.43	141.27	17.75	17.75	111.68	80.47	64.00	18.39	
Yağ										0.00
	43.21	56.45	86.11	39.33	33.91	53.18	69.25	51.45	41.66	82.59

EK-8 mPEG %15 sistemi su arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**M**	**L**	**K (KP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**Su**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_M = 13.42	δ_L = 13.42	δ_K = 28.14	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_W = 47.0
N (NP)	0.00	2.27	1.39	2.77	2.77	0.28	0.11	0.00	4.25	11.19
	40.62									
C		0.00	7.22	0.03	0.03	4.16	3.40	2.10	0.31	23.55
	89.26	173.74								
R			0.00	8.10	8.10	0.42	0.71	1.53	10.51	4.69
	58.11	126.36	71.31							
M				0.00	0.00	4.83	4.01	2.58	0.16	25.11
	59.54	104.93	89.62	63.31						
L					0.00	4.83	4.01	2.58	0.16	25.11
	59.54	104.93	89.62	63.31	63.31					
K (KP)						0.00	0.04	0.35	6.72	7.92
	32.29	74.81	42.70	56.08	56.08	23.87				
G							0.00	0.16	5.74	9.06
	72.57	155.71	97.40	99.62	99.62	55.51	128.62			
H (HP)								0.00	4.01	11.59
	56.61	121.34	79.01	77.62	77.62	44.54	101.06	78.86		
J									0.00	29.23
	71.01	121.80	104.63	73.56	73.56	66.70	116.90	91.70	84.53	
Su										0.00
	75.36	96.19	37.05	135.41	133.05	64.56	52.92	66.47	138.78	3.65

EK-9 Brij S20 sistemi Adım 1 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**P**	**Y**	**T**	**S (SP)**	**A**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_P = 13.94	δ_Y = 13.13	δ_T = 25.70	δ_S = 26.83	δ_A = 18.59
N (NP)	0.00	4.40	2.70	4.88	5.65	0.05	0.05	1.55
	10.00							
C		0.00	13.99	0.01	0.08	5.43	5.43	0.73
	41.84	44.63						
R			0.00	14.84	16.17	1.99	1.99	8.33
	30.59	87.40	17.92					
P				0.00	0.03	5.97	5.97	0.93
	43.69	37.79	93.51	31.92				
Y					0.00	6.82	6.82	1.29
	48.74	31.18	104.67	26.23	21.34			
T						0.00	0.00	2.18
	11.22	47.75	26.71	49.95	55.53	11.73		
S (SP)							0.00	2.18
	11.22	47.75	26.71	49.95	55.53	11.73	11.73	
A								0.00
	31.49	55.21	65.01	47.91	41.31	35.99	35.99	62.80

EK-10 Brij S20 sistemi Adım 2 simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**P**	**Y**	**T**	**S (SP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**A**	**B**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_P= 13.94	δ_Y = 13.13	δ_T = 25.70	δ_S = 26.83	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_A = 18.59	δ_B = 18.37
N (NP)	0.00	3.69	2.26	4.09	4.74	0.05	0.05	0.18	0.01	6.90	1.30	1.39
	14.61											
C	44.96	0.00	11.73	0.01	0.07	4.55	4.55	5.52	3.41	0.50	0.61	0.55
		64.26										
R	31.31	81.81	0.00	12.45	13.56	1.67	1.67	1.16	2.49	17.07	6.99	7.21
			26.00									
P	43.76	54.44	82.72	0.00	0.02	5.00	5.00	6.01	3.80	0.36	0.78	0.71
				46.07								
Y	44.73	44.79	87.07	37.83	0.00	5.72	5.72	6.79	4.42	0.20	1.08	0.99
					30.91							
T	16.08	50.35	29.49	49.19	50.34	0.00	0.00	0.05	0.08	8.06	1.83	1.94
						17.11						
S (SP)	16.08	50.35	29.49	49.19	50.34	17.11	0.00	0.05	0.08	8.06	1.83	1.94
							17.11					
G	27.10	72.05	39.54	66.81	63.29	28.66	28.66	0.00	0.25	9.33	2.46	2.59
								47.38				
H (HP)	20.55	54.68	38.37	50.78	48.52	22.60	22.60	37.89	0.00	6.52	1.13	1.23
									28.81			
J	55.42	46.25	102.27	39.10	31.75	61.57	61.57	72.66	57.34	0.00	2.21	2.09
										30.92		
A	40.77	77.74	70.26	66.66	56.09	45.42	45.42	72.20	54.47	59.52	0.00	0.00
											90.25	
B	31.32	54.38	61.92	47.02	40.29	35.55	35.55	54.02	39.98	44.44	62.42	0.00
												43.16

EK-11 Brij S20 sistemi yağ arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	N (NP)	C	R	P	Y	T	S (SP)	G	H (HP)	J	Yağ
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_P = 13.94	δ_Y = 13.13	δ_T = 25.70	δ_S = 26.83	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_O = 14.89
N (NP)	0.00	4.68	2.87	5.19	6.01	0.06	0.06	0.23	0.01	8.74	4.30
	8.76										
C		0.00	14.87	0.01	0.08	5.77	5.77	6.99	4.32	0.63	0.01
	42.11	39.31									
R			0.00	15.78	17.18	2.11	2.11	1.47	3.16	21.63	14.20
	31.35	92.06	15.74								
P				0.00	0.03	6.34	6.34	7.62	4.82	0.46	0.04
	45.08	33.28	100.17	28.09							
Y					0.00	7.24	7.24	8.60	5.61	0.26	0.14
	51.70	27.52	114.07	23.10	18.76						
T						0.00	0.00	0.06	0.10	10.22	5.36
	9.94	48.38	26.64	51.81	59.12	10.28					
S (SP)							0.00	0.06	0.10	10.22	5.36
	9.94	48.38	26.64	51.81	59.12	10.28	10.28				
G								0.00	0.32	11.83	6.54
	17.21	61.32	28.63	61.43	64.40	17.56	17.56	28.90			
H (HP)									0.00	8.26	3.97
	12.41	45.32	34.74	45.75	48.89	14.07	14.07	24.02	17.47		
J										0.00	0.78
	69.40	29.91	139.15	25.18	20.14	77.72	77.72	79.80	63.44	18.76	
Yağ											0.00
	43.43	57.55	85.84	48.76	40.23	49.26	49.26	69.80	51.92	42.38	84.20

EK-12 Brij S20 sistemi su arayüzü simülasyonu için çözünürlük parametresi δ, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{ij} ve tüm ikili itici etkileşim parametreleri a_{ij}.

χ_{ij}	**N (NP)**	**C**	**R**	**P**	**Y**	**T**	**S (SP)**	**G**	**H (HP)**	**J**	**Su**
$a_{ij}[kT]$	δ_N = 24.58	δ_C = 14.48	δ_R = 32.49	δ_P = 13.94	δ_Y = 13.13	δ_T = 25.70	δ_S = 26.83	δ_G = 26.83	δ_H = 24.19	δ_J = 10.77	δ_W = 47.0
N (NP)	0.00	2.29	1.41	2.54	2.94	0.03	0.03	0.11	0.00	4.28	11.29
	39.94										
C		0.00	7.28	0.01	0.04	2.83	2.83	3.42	2.12	0.31	23.74
	87.94	170.86									
R			0.00	7.73	8.41	1.04	1.04	0.72	1.55	10.59	4.73
	57.28	124.77	70.12								
P				0.00	0.01	3.10	3.10	3.73	2.36	0.23	24.54
	76.72	145.01	110.82	123.04							
Y					0.00	3.55	3.55	4.21	2.75	0.13	25.76
	66.28	119.24	98.14	101.15	83.10						
T						0.00	0.00	0.03	0.05	5.01	10.19
	43.22	95.62	60.24	83.55	72.32	46.57					
S (SP)							0.00	0.03	0.05	5.01	10.19
	43.22	95.62	60.24	83.55	72.32	46.57	46.57				
G								0.00	0.16	5.79	9.13
	71.37	153.34	95.83	132.28	111.87	76.82	76.82	126.49			
H (HP)									0.00	4.04	11.68
	55.66	119.47	77.82	103.04	87.22	60.24	60.24	99.39	77.55		
J										0.00	29.47
	70.24	119.80	103.80	101.63	83.42	76.49	76.49	115.38	90.51	83.12	
Su											0.00
	76.25	96.96	37.13	107.44	125.02	67.39	67.39	53.07	67.02	140.56	3.58

ÖZGEÇMİŞ

Deniz KIZILKAYA, 1998 yılında Çorlu/Tekirdağ'da doğmuştur. İlk ve ortaöğrenimini Edirne Beykent Koleji'nde tamamlamıştır. Trakya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü'nden 2020 yılında birincilikle mezun olmuştur. Aynı zamanda mezun olduğu yılın Mühendislik Fakültesi birincisidir. 2020 yılında T.Ü. Genetik ve Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamış ve halen devam etmektedir. Tez kapsamında elde ettiği sonuçları 2021 yılı Temmuz ayında Hollanda'da çevrimiçi olarak gerçekleştirilen COSI (Coatings Science International) Konferansında sözlü olarak sunmuştur. Ayrıca, tez kapsamında elde ettiği sonuçları bir yayın halinde sunulmuştur ve şu an hakem değerlendirmesindedir.