T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENEVİR TOHUMU YAĞININ AKRİLLENMESİ, KARAKTERİZASYONU, UV İLE KÜRLEŞTİRİLMİŞ FORMULASYONLARDAKİ VE 3B UYGULAMALARINDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

EYÜP ENSAR SARIYILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nergis ARSU

Ocak, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENEVİR TOHUMU YAĞININ AKRİLLENMESİ, KARAKTERİZASYONU, UV İLE KÜRLEŞTİRİLMİŞ FORMULASYONLARDAKİ VE 3B UYGULAMALARINDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Eyüp Ensar SARIYILDIZ tarafından hazırlanan tez çalışması 27.01.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Meral AYDIN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hakan DURMAZ, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "KENEVİR TOHUMU YAĞININ AKRİLLENMESİ, KARAKTERİZASYONU, UV İLE KÜRLEŞTİRİLMİŞ FORMULASYONLARDAKİ VE 3B UYGULAMALARINDAKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

EYÜP ENSAR SARIYILDIZ

İmza

Aileme ve

Sevdiklerime…

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans sürecimde akademik yolculuğuma eşlik eden, benzersiz desteğiyle her zaman yanımda duran kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Nergis ARSU'ya sonsuz tşekkürlerimi sunuyorum. Onun rehberliğinde çalışmak, akademik gelişimim için benzersiz bir fırsat ve hayatımın en önemli öğrenme süreçlerinden biri oldu.

Ayrıca değerli hocam Prof. Dr. Meral AYDIN'a da en derin teşekkürlerimi ifade etmek isterim. Kendisinin değerli görüş ve önerileri, çalışmamın gelişmesine ve daha nitelikli hale gelmesine büyük katkı sağladı.

Zorlu araştırma sürecinde birlikte çalıştığım, güler yüzleri ve destekleriyle her zaman yanımda olan Alin GÜÇTAŞ, Ebru Nisa YILDIRIM ve Melisa KONAR'a da sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Günün yorucu saatlerinde bile neşemizi koruyan, bilimsel tartışmalarımızla birbirimize destek olan ve zor anlarımda hep yanımda duran bu kıymetli arkadaşlarım, akademik yolculuğumun en anlamlı parçaları oldular. Birlikte geçirdiğimiz uzun laboratuvar saatleri, paylaştığımız keyifli sohbetler ve bilimsel deneyimlerimiz benim için unutulmaz anılar olarak kalacaktır.

Narsu Araştırma Grubu'nun değerli üyelerinden, Araştırma Görevlisi Elif ÖZÇELİK KAZANCIOĞLU ve Gönül S. BATIBAY'a da ayrı bir teşekkür borçluyum. Laboratuvar çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden, bilimsel tekniklerden deneysel yöntemlere kadar her konuda sabırla bilgilerini paylaşan, her zaman yanımda olan ve akademik gelişimime katkı sağlayan bu değerli kişilere sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Narsu Araştırma Grubu'nun diğer kıymetli üyeleri Nergis GÜLER, Ezgi Nur BALCI, N. Samet DALGA, Eyüp METİN, H. Miraç DİZMAN ve Ozan GÜNGÖR'e de özel olarak teşekkür etmek istiyorum. Zorlu araştırma sürecinde her zaman yanımda olan, bilimsel ve manevi desteklerini esirgemeyen, laboratuvardaki günlerimizi paylaştığım arkadaşlarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yanımda olan en değerli arkadaşlarım Aslı ALPAY, Simay BAŞAK, Zeynep KÜÇÜKERSEN, Melissa YİRMİ, Tuğçe Nur ÖZKARA ve Sadegül FIRAT'a teşekkür ederim. Geleceğin kimyagerleri olarak yıldızımız hep parlasın. Ayrıca sevgili arkadaşım Mertcan GÜRCAN'a da teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, değerli Dr. Kaan AKSOY'un rehberliği ve desteği her daim benim için çok önemli olmuştur. Kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, sevgili arkadaşlarım Mihriban SARI, Selinay GÜMÜŞ ve Zehra KURU'nun yardımları da benim için çok değerli olmuştur. Birlikte çalışma fırsatı bulduğum bu kıymetli ekip arkadaşlarımın desteğinden dolayı onlara sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen annem Sultan SARIYILDIZ, babam Veysel SARIYILDIZ ve kardeşim Yunus Emre SARIYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

EYÜP ENSAR SARIYILDIZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3
2 GENEL BİLGİLER 4
2.1 Yenilenebilir Kaynaklar 4
2.1.1 Yenilenebilir Kaynaklardan Elde Edilen Polimerler..... 5
2.2 Bitkisel Yağlar 5
2.3 Kenevir Yağı 7
2.3.1 Kenevir Tohumu Yağının Kimyasal Kompozisyonu..... 8
2.3.2 Kenevir Tohumu Yağının Epoksidasyonu..... 9
2.3.2 Kenevir Tohumu Yağının Akrilatlanması..... 10
2.4 Fotokimya 11
2.5 Fotopolimerizasyon 12
2.5.1 Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu..... 13
2.6 Uv ile Kürlenebilir Reçineler 15
2.6.1 Biyobazlı UV ile Kürlenebilir Reçineler..... 16
2.7 3 Boyutlu SLA Yazıcılar 17
2.7.1 3 Boyutlu SLA Yazıcılar için Biyobazlı Reçineler..... 18
3 MATERYAL VE YÖNTEMLER 21
3.1 Kimyasal Malzemeler 21
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler 21

3.3 Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağının Sentezi (EHSO)..... 22
3.4 Akrillenmiş Epokside Kenevir Yağının Sentezi (AEHSO)..... 23
3.5 AEHSO İçeren UV ile Kürlenebilir Formülasyonların Hazırlanması ve Uygulanması..... 24
3.6 Jel İçeriği (Jel Kontent) Analizi:..... 26
3.7 Şişme Analizi (Etanol, Su ve Toluen ile):..... 26
3.8 Temas Açısı Analizi:..... 26
3.9 3B Baskı Çalışmaları:..... 27
3.10 Formülasyonların Fotopolimerizasyon Davranışlarının İncelenmesi..... 28
3.10.1 Foto-DSC Analizi..... 28
3.10.2 RT-FTIR Analizi..... 29
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 30
4.1 Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağının Karakterizasyonu..... 30
4.1.1 FT-IR Analzi..... 30
4.1.2 ^{1}H-NMR Analizi..... 31
4.2 Akrillenmiş Epokside Kenevir Tohumu Yağının (AEHSO) Karakterizasyonu..... 32
4.2.1 FT-IR Analzi..... 32
4.2.2 ^{1}H-NMR Analizi..... 34
4.3 Akrillenmiş ve Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağının GPC Analizi..... 35
4.4 Fotopolimerizasyon Deneyleri..... 37
4.4.1 RT-FTIR Analizi..... 37
4.4.2 Foto-DSC Analizi..... 39
4.5 Jel İçeriği Analizi ve Şişme Analizi (Etanol, Su ve Toluen ile):..... 42
4.6 Temas Açısı Analizi..... 44
4.7 3B Baskı Çalışmaları..... 46
5 SONUÇ 49
KAYNAKÇA 53
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 63

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
α	Alfa
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
λ	Dalgaboyu
γ	Gama
g	Gram
MPa	Megapaskal
μL	Mikrolitre
mL	Mililitre
M	Molar
nm	Nanometre
Pa·s	Paskal-saniye
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
T	Sıcaklık
θ	Teta
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

AA	Akrilik Asit
AEHSO	Akrillenmiş Epokside Kenevir Tohumu Yağı
CH_3COOH	Asetik Asit
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EHSO	Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağı
Foto-DSC	Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	Sülfirik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HDDA	1,6-Hekzandiol Diakrilat
N_2	Azot
NaOH	Sodyum Hidroksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
SLA	Stereolitografi
TAG	Triaçilgliserol
TEA	Trietilamin
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMPTA	Trimetilolpropan Triakrilat
TPGDA	Tripropilen Glikol Diakrilat
TSA	Tiyosalisilik Asit
TX	Tiyokzanton
UV	Ultraviyole
VOC	Uçucu Organik Bileşik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir trigliserit molekülü, gliserol (1), ester grubu (2), ester α-pozisyonu (3), çifte bağlar (4), monoalilik pozisyon (5) ve bisalilik pozisyon (6) [30]. **6**

Şekil 2.2 En yaygın yağ asitleri ile trigliseridin genel yapısı [31]. **7**

Şekil 2.3 Kenevir bitkisinin (Cannabis sativa L.) genel görünümü. **8**

Şekil 2.4 Kenevir tohumu yağının trigliserit kompozisyonu ve diğer bitkisel yağlar ile karşılaştırmalı analizi [38]. **9**

Şekil 2.5 Kenevir tohumu yağının epoksidasyon şeması. **9**

Şekil 2.6 Epokside kenevir tohumu yağının akrilik asit varlığında akrillenme mekanizması [44]. **10**

Şekil 2.7 Fotopolimerizasyonun gösterimi. **12**

Şekil 2.8 Fotobaşlatılmış kürlemenin temel sürecinin gösterimi. **13**

Şekil 2.9 UV ile kürlenebilen reçine formülasyonlarında en sık kullanılan akrilat yapıları. **14**

Şekil 3.1 Epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) sentez mekanizması **22**

Şekil 3.2 Akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) sentez mekanizması. **23**

Şekil 3.3 Hazırlanan formülasyonların kürlenme şeması. **25**

Şekil 3.4 Temas açısı (θ) ve yüzey gerilimi bileşenlerinin (γS, γL ve γSL) şematik gösterimi. **27**

Şekil 4.1 Kenevir tohumu yağı (HSO) ve epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) FT-IR spektrumları. **30**

Şekil 4.2 Epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) ^{1}H-NMR spektrumu. **32**

Şekil 4.3 HSO, EHSO ve akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) FT-IR analiz spekturumu. **33**

Şekil 4.4 Akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) ^{1}H-NMR spektrumu. **35**

Şekil 4.5 Sentezlenen HSO, EHSO ve AEHSO yağlarının GPC spektrumları **36**

Şekil 4.6 Sentezlenen AEHSO'nun farklı UV aydınlatma sürelerinde C=C çift bağ konsantrasyonundaki azalmanın zamana bağlı değişimi. **38**

Şekil 4.7 Hazırlanan formülasyonların 300 saniye aydınlatma sonucu dönüşüm yüzdeleri grafiği. **39**

Şekil 4.8 Hazırlanan formülasyonların Foto – DSC analizleri (a: Isı akışı, b: Polimerizasyon hızı, c: Dönüşüm yüzdesi). **40**

Şekil 4.9 Hazırlanan polimerlerin farklı çözücü içerisindeki davranışları. **43**

Şekil 4.10 Cam yüzeye kaplanan formülasyonların temas açısı ölçümleri (30s). **45**

Şekil 4.11 Hazırlanan formülasyonlar ile basılan 15x8x2 mm boyutlarındaki dikdörtgen şekiller. **47**

Şekil 4.12 Hazırlanan formülasyonlar ile 3B yazıcıda basılan üniversite logosu. **47**

Şekil 5.1 AEHSO sentez şeması. **49**

Şekil 5.2 Foto-DSC ve RT-FTIR analizleri sonucu elde edilen dönüşüm yüzdelerinin karşılaştırılması. **50**

Şekil 5.3 Temas açısı ölçümü sonası gözlemlenen en iyi değerler. **51**

Şekil 5.4 Akillenmiş kenevir yağının sentezi ve uygulamasının şematik gösterimi. **51**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Hazrlanan uv ile kürleştirilebilir formülasyonlar. **24**

Tablo 4.1 GPC analizi sonucu elde edilen yağların molekül ağırlık dağılımları. **37**

Tablo 4.2 Hazırlanan formülasyonların bileşenleri ve nihai dönüşüm yüzdeleri. **38**

Tablo 4.3 Foto – DSC analizi sonucu elde edilen Dönüşüm Yüzdeleri ve Maksimum Polimerizasyon Hızları. **41**

Tablo 4.4 Cam yüzeye hazırlanan kaplamaların zamana bağlı temas açıları. **46**

Tablo 4.5 3B baskı çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar. **46**

ÖZET

Kenevir Tohumu Yağının Akrillenmesi, Karakterizasyonu, UV ile Kürleştirilmiş Formulasyonlardaki ve 3B Uygulamalarındaki Etkinliğinin İncelenmesi

Eyüp Ensar SARIYILDIZ

Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nergis ARSU

Modern bilimsel araştırmalar, artan çevresel kaygılar ve fosil yakıtların tükenmesi nedeniyle sürdürülebilir malzemelerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Malzeme bilimi alanında, yeşil polimerizasyon yöntemleriyle sürdürülebilirliğe doğru gerçekleşen bu dönüşüm, özellikle bitkisel kaynaklı reçinelerin geliştirilmesiyle ivme kazanmıştır. Bu reçineler, düşük çevresel etkileri ve yenilenebilir kaynaklara dayalı olmaları sayesinde, mevcut petrol bazlı polimerlere güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Kaplama teknolojilerindeki en önemli gelişmelerden biri olan UV-kürlenen sistemler, özellikle kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep endüstrilerinde çığır açıcı ilerlemelere yol açmıştır. Bu sistemler, uçucu organik bileşik (VOC) emisyonlarının olmaması, ortam sıcaklığında hızlı kürlenmeleri ve üstün kimyasal dirençleri sayesinde geleneksel solvent bazlı kaplamalara çevre dostu bir alternatif sunmaktadır. Sürdürülebilir ve iklim dostu teknolojilere artan talep, foto-

kürlenebilir kaplama sistemlerinin geliştirilmesini hızlandırmış, özellikle kendini onaran UV-kürlenebilir kaplamalar üzerine yapılan araştırmalar gelecek vadeden sonuçlar ortaya koymuştur.

Son dönem araştırmalar, özellikle biyo-bazlı akrilat reçinelerinden UV-kürlenebilir kaplamaların geliştirilmesine yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda, soya ve palm yağı gibi çeşitli bitkisel yağlar üzerinde epoksidasyon ve akrilasyon işlemleri gerçekleştirilerek yeni akrilat prepolimerleri hazırlanmıştır. Elde edilen biyo-kökenli akrilatların, oligomer fonksiyonelliği arttıkça daha yüksek dönüşüm oranları gösterdiği ve üstün UV-kürlenme özellikleri sergilediği gözlemlenmiştir. Bu gelişmeler, sürdürülebilir malzeme teknolojisinde yeni bir dönemin başlangıcına işaret etmektedir.

Bu araştırma, yenilenebilir bir kaynak olan kenevir tohumu yağından elde edilen çevre dostu, UV-kürlenebilir formülasyonların başarılı bir şekilde geliştirilmesini sunmaktadır. Akrilatlanmış Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağı (AEHSO) iki aşamalı bir süreçle sentezlenmiştir. Elde edilen AEHSO oligomeri, FTIR spektroskopisi, GPC ve NMR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen formülasyonların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş olup, kürleme kinetiği foto-diferansiyel taramalı kalorimetre (foto-DSC) kullanılarak karakterize edilmiştir. Seçilen en uygun formülasyonlar daha sonra 3B baskıda uygulanabilirlik açısından test edilmiş ve basılan polimerlerin özellikleri değerlendirilmiştir. Gözlemler ve sonuçlar, kenevir yağı bazlı akrilatların UV-kürleme uygulamaları için potansiyelini göstermekte olup, polimer endüstrisinde petrol türevli ürünlere umut verici bir sürdürülebilir alternatif sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kenevir tohumu yağı, fotopolimerizasyon, biyo-bazlı kaplamalar, üç boyutlu yazıcı uygulamaları.

ABSTRACT

Acrylation and Characterization of Hemp Seed Oil and Investigation of Effectiveness in UV-Cured Formulations and 3D Applications

Eyüp Ensar SARIYILDIZ

Department of Chemistry
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Modern scientific research has increasingly focused on developing sustainable materials due to growing environmental concerns and the depletion of fossil fuels. In materials science, this transformation towards sustainability through green polymerization methods has gained momentum, particularly with the development of plant-based resins. These resins have emerged as a robust alternative to existing petroleum-based polymers due to their low environmental impact and renewable resource base.

UV-curable systems, one of the most significant developments in coating technologies, have led to groundbreaking advances in the coating, adhesive, and ink industries. These systems offer an environmentally friendly alternative to conventional solvent-based coatings due to their zero volatile organic compound (VOC) emissions, rapid curing at ambient temperature, and superior chemical resistance. The increasing demand for sustainable and climate-friendly technologies has accelerated the development of photo-curable coating systems,

with particularly promising results emerging from research on self-healing UV-curable coatings.

Recent research has concentrated on developing UV-curable coatings from bio-based acrylate resins. In this context, new acrylate prepolymers have been prepared by performing epoxidation and acrylation processes on various vegetable oils, such as soybean and palm oil. It has been observed that the bio-based acrylates exhibit higher conversion rates and superior UV-curing properties as oligomer functionality increases. These developments signal the beginning of a new era in sustainable materials technology.

This research presents the successful development of an environmentally friendly, UV-curable formulation derived from hemp seed oil, a renewable resource. Acrylated Epoxidized Hemp Seed Oil (AEHSO) was synthesized through a two-stage process. The obtained AEHSO oligomer was comprehensively characterized using FTIR spectroscopy, GPC, and NMR spectroscopy. The photophysical and photochemical properties of the resulting formulations were extensively studied, and the curing kinetics were characterized using photo-differential scanning calorimetry (photo-DSC). Selected optimal formulations were then tested for applicability in 3D printing, and the properties of the printed polymers were evaluated. The observations and results demonstrate the potential of hemp oil-based acrylates for UV-curing applications, offering a promising sustainable alternative to petroleum-derived products in the polymer industry.

Keywords: Hemp oil, photopolymerization, bio-based coatings, 3D applications.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde artan çevre kirliliği ve tükenmekte olan kaynaklar, endüstriyi ve akademiyi çevre dostu ve/veya yenilenebilir kaynaklardan üretilen malzemelerin geliştirilmesi konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Biyo reçinelerin çoğunun düşük çevresel etkilerinin yanı sıra, sürdürülebilirlik sunan doğal, yenilenebilir kaynaklardan üretilmeleri, petrol bazlı reçinelere cazip bir alternatif sunmaktadır. Birçok biyo-bazlı reçine, bitkisel yağların ana bileşeni olan ve kimyasal olarak modifiye edilmiş trigliseritler kullanılarak üretilmektedir [1].

Yaygın kullanılan polimerler ve polimer kompozitleri genellikle petrol kaynaklarından elde edilmektedir. Bu da bu malzemeler için hala alternatif ve sürdürülebilir bir kaynağa ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Petrol bazlı polimerlerin dezavantajlarını aşmak için, biyokütle gibi yenilenebilir biyo-bazlı kaynaklara ilgi her geçen gün artmaktadır [2].

Petrol fiyatlarının artması ve çevre sorunları da göz önüne alındığında, son on yılda bitkisel yağlardan sürdürülebilir polimer malzemeler geliştirmek adına yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bitkisel yağlardan polimer elde etme yöntemleri, biyo-bozunabilirlik, çevre dostu üretim, enerji verimliliği ve yenilenebilir hammadde kullanımı gibi "yeşil kimya" prensiplerini de karşılamaktadır [3].

Bitkisel yağların doymamışlık derecesi, kaplamaların film oluşturma kapasitesini belirleyen çok önemli bir özelliktir. Kuruyan ve yarı kuruyan yağlar, ahşap koruyucu kaplamalar elde etmek için doğrudan kullanılabilir. Kurumayan yağlar ise farklı kimyasal modifikasyonlara tabi tutularak fonksiyonel gruplar ve çift bağlar açısından değiştirilmelidir. Bunun için, karboksilik, hidroksil, epoksi ve akrilik gruplar gibi farklı fonksiyonel grupların yağlara dahil edilmesi gerekmektedir [4].

Kenevir yağı, bileşimindeki yüksek oranda doymamış yağ asitleri sayesinde, biyoreçine üretimi için ümit vaad eden bir potansiyele sahiptir. Daha önce yapılan çalışmalarda, kenevir yağının epoksilenmesi ile elde edilen epoksitlenmiş kenevir yağından (EHSO) biyo-bazlı reçineler sentezlenmiş ve bu reçinelerin uygulamaları araştırılmıştır. Kenevir yağından elde edilen epoksi esaslı biyo bazlı reçineler, jüt ve cam fiber ile güçlendirilerek biyokompozitler hazırlanmıştır. Araştırmacılar, elde ettikleri biyokompozitlerin mekanik özelliklerini (çekme ve eğme dayanımı gibi) ve viskoelastik özelliklerini (camsı geçiş sıcaklığı gibi) incelemişlerdir. Bu özellikleri sentetik reçine esaslı kompozitlerle karşılaştırarak, kenevir yağı bazlı biyoreçinelerin performansını değerlendirmişlerdir. Elde edilen veriler kenevir yağı bazlı biyoreçinelerin kompozit malzeme üretiminde kullanım potansiyelini ortaya koymuştur [5], [6], [7].

Epoksi grupları içeren trigliseridin akrilik asit ile tepkimesi sonucu yapıya akrilat grupları eklenerek vinil fonksiyonelliği kazandırılabilir. Böylece akrilatlı epoksi dizilimi gösteren kenevir yağından (AEHO) yeni bir biyo reçine sentezlenebilir. Bu oligomer stiren gibi reaktif monomerler ile karıştırılarak serbest radikal polimerizasyonu ile sertleştirilebilir [8].

Guit ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, modifiye soya yağından biyo-bazlı metakrilat monomerleri sentezlenmiş ve bu monomerler fotobaşlatıcı ile seyreltilerek stereolitografi yazıcılarında kullanılabilecek çevreci fotopolimer reçineler formüle edilmiştir [9]. Yupei Su ve ekibi, yenilenebilir keten yağını UV ile kürlenebilen akrile edilmiş keten yağı (ALO) olarak tek adımda sentezlemiştir. ALO, poliüretan akrilat, trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ve fotobaşlatıcı ile karıştırılarak UV ile kürlenebilen filmler hazırlanmıştır [10].

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında, polimerleşebilir bileşikler ışığı doğrudan emmez, bu nedenle reaksiyonu başlatmak için bir fotobaşlatıcı gerekir. Işık emilimiyle serbest radikaller üreten bu bileşen, monomerlerin çift bağlarına katılarak zincir reaksiyonunu başlatır. Monomerler tükendiğinde veya zincir yapısı bozulduğunda polimerizasyon tamamlanır [11].

UV LED kürleme teknolojisi, düşük enerji tüketimi, çevreci üretim, yüksek dayanıklılık ve verimlilik gibi avantajlarıyla kaplama, mürekkep, baskı gibi birçok alanda tercih edilmektedir. Ahşap kaplama da dahil geniş bir uygulama yelpazesi

sunan bu teknoloji yapışkan olmayan akrilik kaplamalardan epoksi bileşiklerine kadar kullanılır ve ahşap yüzeylerde ısıya bağlı deformasyonu önler. UV LED teknolojisi, sağladığı avantajlarla çevreci bir kürleme yöntemi olarak öne çıkmaktadır [12].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir hammadde olan kenevir tohumu yağından akrilik oligomer sentezi ile çevre dostu ve ticari açıdan rekabetçi alternatifler sunmayı amaçlamaktadır. Çalışma kapsamında, kenevir yağından akrilik oligomer sentezlenecek, bu akrilatın yapısal özellikleri, reaktivitesi ve fotokimyasal davranışları detaylı olarak incelenecektir. Sentezlenen akrilatların kapsamlı karakterizasyonu spektroskopik ve analitik yöntemlerle yapılacak, literatüre katkı sağlayacak özgün bulgular elde edilecektir.

Tez aynı zamanda, sentezlenen akrilat kullanılarak çeşitli formülasyonların geliştirilmesi ve optimize edilmesini amaçlamaktadır. Bu formülasyonlar, özellikle kaplama ve 3B baskı uygulamaları için uygun şekilde tasarlanacak ve fotokimyasal özellikler, kürlenme kinetiği gibi kritik parametreler değerlendirilecektir. Ayrıca, bu formülasyonların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri ileri tekniklerle incelenerek, fotoreaktivite ve uygulama potansiyelleri ortaya konacaktır. Son olarak, optimize edilen formülasyonların kaplama ve 3B baskı uygulamalarındaki performansları test edilecektir. Bu çalışmaların neticesinde endüstriyel süreçler için yenilikçi ve çevre dostu ürünler geliştirilmesi hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Kenevir yağı gibi yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen akrilat oligomeri, çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatif olarak geleneksel petrol bazlı akrilatlarla kıyaslandığında eşdeğer veya daha üstün özellikler sergileyecektir. Sentezlenen bu oligomerin formülasyonu optimize edilerek kaplama ve 3B baskı uygulamalarında yüksek performans gösterecek olup UV kürlenme teknolojisi ile birlikte çevre dostu özellikler sağlayacaktır. Bu formülasyonun endüstriyel kullanım potansiyeli ticari olarak rekabetçi ve sürdürülebilir akrilat sistemlerinin geliştirilmesine olanak tanıyacaktır.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Yenilenebilir Kaynaklar

Yenilenebilir kaynaklar, doğal süreçler aracılığıyla sürekli olarak yenilenen ve çevreye minimal zarar veren enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar arasında güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle enerjisi gibi çeşitler bulunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi, hem çevresel hem de ekonomik açıdan giderek artmaktadır. Fosil yakıtların sınırlı rezervleri ve çevresel etkileri göz önüne alındığında, yenilenebilir enerjiye geçiş, sürdürülebilir kalkınma için kritik bir adım olarak değerlendirilmektedir [13].

Petrol bazlı plastiklere alternatif olarak, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen sürdürülebilir polimerler giderek artan bir ilgi görmektedir [14]. Bu polimerler, bitkisel yağlar ve karbonhidratlar gibi çeşitli hammaddelerden üretilebilmektedir. Alifatik polyesterler ve polikarbonatlar, biyobozunur özellikleri ve yenilenebilir kökenli olmaları nedeniyle özellikle umut verici malzemeler olarak öne çıkmaktadır [13], [15].

Bu yenilikçi malzemeler, geleneksel petrokimya endüstrisine bağımlılığı azaltma potansiyeline sahip olmakla birlikte, çevresel sürdürülebilirlik açısından da önemli avantajlar sunmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan türetilen polimerlerin geliştirilmesi, sadece malzeme bilimi alanında değil, aynı zamanda küresel iklim değişikliği ve kaynak tükenmesi gibi çağdaş çevresel sorunlara karşı mücadelede de kritik bir rol oynamaktadır [16]. Bu bağlamda, söz konusu polimerlerin üretim süreçlerinin optimizasyonu, mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliklerinin artırılması, güncel araştırma ve geliştirme çalışmalarının odak noktasını oluşturmaktadır. Biyobozunur ve yenilenebilir polimerlerin yaygın kullanımı, döngüsel ekonomi modellerine geçişi hızlandırma ve plastik atık sorununa sürdürülebilir çözümler sunma potansiyeli taşımaktadır [17].

2.1.1 Yenilenebilir Kaynaklardan Elde Edilen Polimerler

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir alternatif sunmaktadır. Bu polimerler, biyolojik kaynaklardan elde edilen monomerlerin kullanımıyla üretilmekte ve petrol bazlı plastiklerin yerini almayı hedeflemektedir. Özellikle, lignoselülozik biyokütle, terpenler ve bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklar, bu polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [18].

Bu polimerlerin bir diğer önemli yönü, çevresel kirliliği azaltma ve biyobozunur özelliklerinin endüstriyel uygulamalarda giderek daha fazla talep görmesidir. Doğal kaynakların hızla tükenmesi ve çevre kirliliğinin gün geçtikçe artmasından dolayı bilim insanlarını bu alanda araştırmalar yapmaya yönlendirmiştir [19], [20].

Biyopolimerlerin üretiminde kullanılan yenilenebilir kaynaklar, genellikle düşük maliyetli ve bol miktarda bulunan hammaddelerdir. Örneğin, vanilin gibi doğal bileşenler, yüksek performanslı polimerlerin sentezinde kullanılmakta ve bu polimerlerin dielektrik özellikleri ile termal stabiliteleri üzerinde olumlu etkiler sağlamaktadır [21]. Biyo-bazlı poliesterler, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve çevresel etkileri azaltma potansiyelleri nedeniyle dikkat çekerken, kitosan gibi doğal biyopolimerler, ilaç dağıtım sistemlerinde önemli bir yere sahiptir ve düşük immünojeniteye sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir [22], [23].

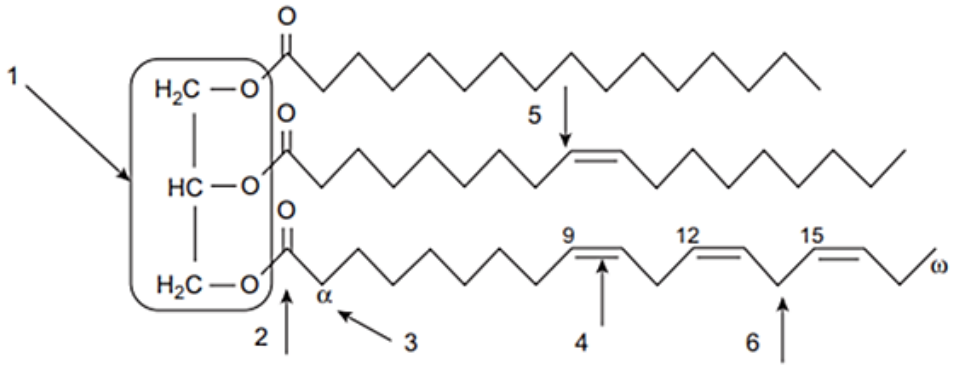
Biyo-bazlı polimerlerin çok yönlülüğü, kompozit malzemelerdeki kullanımlarına kadar uzanmaktadır; keten, kenevir ve sisal gibi doğal lifler, otomotiv ve havacılık endüstrilerindeki uygulamalar için mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla biyo-reçinelerle birleştirilmektedir [24], [25]. Sürdürülebilir malzemelere olan talep arttıkça, Polilaktik Asit (PLA) ve Poli(vinil alkol) (PVA) gibi biyo bazlı malzemeler, ambalaj, biyomedikal ve otomotiv sektörleri dahil çeşitli endüstrilerde uygulamalar bulmaktadır [26], [27].

2.2 Bitkisel Yağlar

Dünya çapında artan çevre kirliliği, sıkılaşan çevre yasaları ve ekolojik ürünlere olan talep, yenilenebilir kaynaklardan ürün elde etme konusundaki araştırmaları hızlandırmıştır. Bitkisel yağlar, yenilenebilir, toksik olmayan ve biyolojik olarak

parçalanabilen malzemelerdir. Bu nedenle, birçok araştırma bu tür yağlara dayalı koruyucu kaplamalar ve polimerler elde etmeye yönelmiştir [28].

Yağ tohumların gelişimi sırasında, gliserolipidler ve yağ asitleri eş zamanlı olarak sentezlenir. Bu süreç, önce diaçilgliserol ve ardından triaçilgliserollerin oluşumuyla sonuçlanır. Trigliseritler, bir gliserol merkezine bağlı üç yağ asidinden oluşur. Yağ asitleri, trigliseritlerin toplam ağırlığının yaklaşık %95'ini oluşturur ve bunların içeriği ile kimyasal yapısı, her bitkisel yağa ve coğrafi koşullara özgüdür [29].

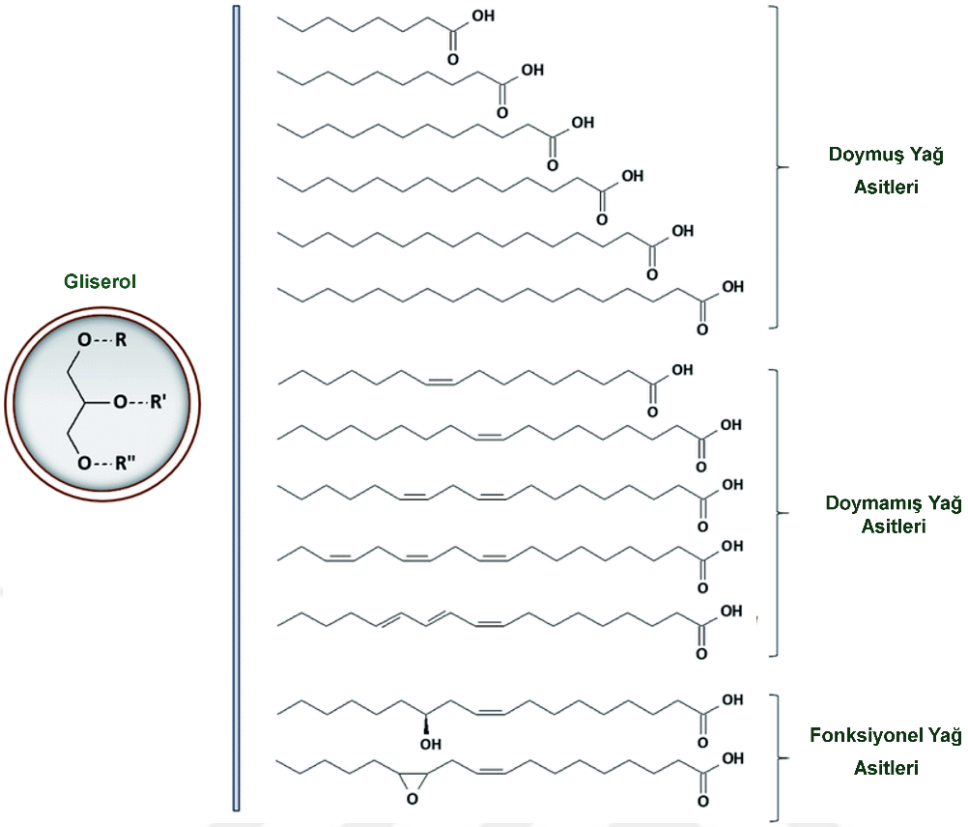


Şekil 2.1 Bir trigliserit molekülü, gliserol (1), ester grubu (2), ester α-pozisyonu (3), çifte bağlar (4), monoalilik pozisyon (5) ve bisalilik pozisyon (6) [30].

Yağ asitlerinin kimyasal yapısı, özellikle çift bağ sayısı, bitkisel yağların reaktivitesini, stabilitesini ve fiziksel-fizyolojik özelliklerini etkiler. Çift bağlar genellikle zincirin 3. 6. ve 9. konumlarında bulunur. Bu konumlardaki yağ asitleri sırasıyla omega-3, omega-6 ve omega-9 olarak adlandırılır [31].

Omega-3 yağ asitleri, metil ucundan (omega ucu) itibaren üçüncü karbon atomunda ilk çift bağı bulundurur. Bu grubun en önemli üyeleri alfa-linolenik asit (ALA), eikosapentaenoik asit (EPA) ve dokosaheksaenoik asit (DHA)'dir. Omega-6 yağ asitleri ise metil ucundan itibaren altıncı karbon atomunda ilk çift bağı içerir. Linoleik asit ve araşidonik asit bu grubun önemli üyeleridir. Omega-9 yağ asitleri, metil ucundan itibaren dokuzuncu karbon atomunda ilk çift bağı bulundurur. Oleik asit bu grubun en yaygın üyesidir [32].

Yağ asitlerindeki çift bağ sayısı, hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Çift bağ sayısı arttıkça moleküller arasındaki paketlenme azalır. Bu da erime noktasının düşmesine ve yağın oda sıcaklığında sıvı kalma eğiliminin artmasına neden olur [33].



Şekil 2.2 En yaygın yağ asitleri ile trigliseridin genel yapısı [31].

Bu nedenle, çoklu doymamış yağ asitleri içeren bitkisel yağlar genellikle oda sıcaklığında sıvıdır. Ancak, çift bağ sayısının artması aynı zamanda yağ asitlerinin oksidasyona karşı hassasiyetini de artırır. Oksijen molekülleri bu çift bağlara daha kolay saldırabilir bu da yağın bozulmasına, istenmeyen tat ve koku oluşumuna yol açar [33].

2.3 Kenevir Yağı

Kenevir (Cannabis sativa L.) bitkisi, en eski evcil bitkilerden biridir. Kenevir bitkisi kâğıt, tekstil, inşaat, otomotiv, sanayi, uzay, kozmetik, gıda ve ilaç sektörü gibi alanlarda kullanılmaktadır [34]. Geleneksel olarak lifleri için yetiştirilen kenevir, artık esansiyel yağ asitleri, proteinler ve diğer biyoaktif bileşikler açısından zengin olan tohumları için de ilgi görmektedir. Tohumlar genellikle yaklaşık %30 yağ, %25 nişasta ve %30 protein içerir, bu da onları değerli bir beslenme kaynağı haline getirir [35].



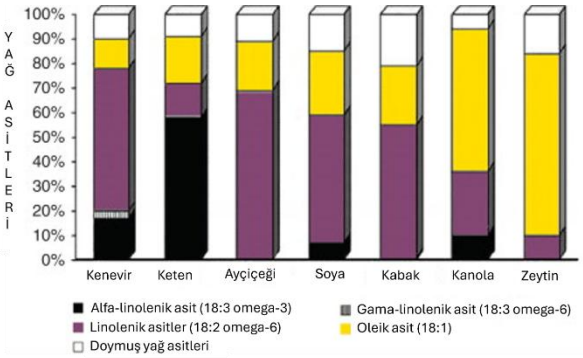
Şekil 2.3 Kenevir bitkisinin (Cannabis sativa L.) genel görünümü.

Kenevir yağı, Cannabis sativa bitkisinin tohumlarından elde edilen bir ürün olarak, besleyici profili ve potansiyel sağlık yararları nedeniyle önemli bir ilgi görmüştür. Kenevir tohumlarındaki yağ içeriği genellikle %25 ile %35 arasında değişmekte olup, tohum çeşidi, iklim ve yetiştirme uygulamaları gibi faktörlerden etkilenmektedir [35].

Kenevir yağı elde etmek için kullanılan ekstraksiyon yöntemleri, yağın verimi ve bileşimini önemli ölçüde etkilemektedir. Süperkritik CO_2 ekstraksiyonunun özellikle etkili olduğu, biyoaktif bileşenlerin bütünlüğünü korurken yüksek yağ içeriği sağladığı gösterilmiştir [36]. Bu yöntem, yağın sağlık yararları için kritik öneme sahip olan esansiyel yağ asitleri ve antioksidanların ekstraksiyonuna olanak tanır.

2.3.1 Kenevir Tohumu Yağının Kimyasal Kompozisyonu

Kenevir tohumu yağı, esansiyel yağ asitlerinin benzersiz bileşimi nedeniyle değerli bir besin kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Linoleik asit ve α-linolenik asit arasında uygun bir 3:1 oranı içermesinin yanı sıra, önemli miktarda γ-linolenik asit de barındırmaktadır [37].



Kenevir tohumu yağı yağ asitleri		Yüzde (%)
C16:0	Palmitik	5,98 ± 0,02
C18:0	Stearik	2,41 ± 0,09
C18:1n9c	Oleik	9,15 ± 0,17
C18:2n6t	Linolelaidik	0,86 ± 0,15
C18:2n6c	Linoleik	55,64 ± 1,21
C18:3n6	gama-Linolenik	5,30 ± 0,12
C18:3n3	α-Linolenik (cis 9)	18,02 ± 0,19
C20:0	Arakidik	0,93 ± 0,01
C20:1n9	Eikosenoik	1,71 ± 0,16
Doymamış yağ asitleri		90,68 ± 0,51

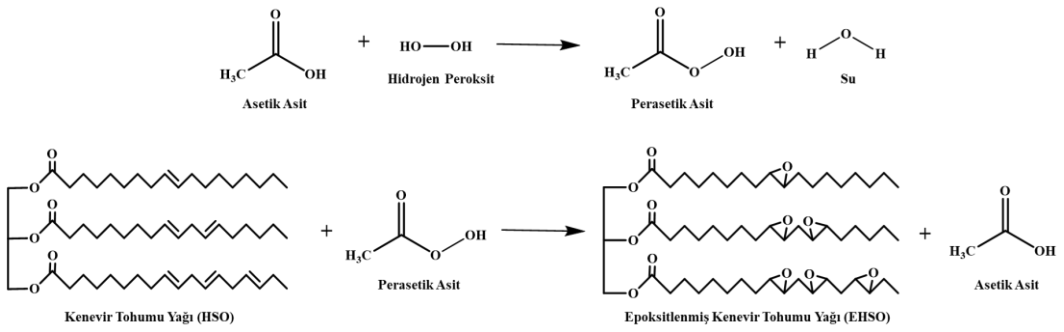
Şekil 2.4 Kenevir tohumu yağının trigliserit kompozisyonu ve diğer bitkisel yağlar ile karşılaştırmalı analizi [38].

Genel olarak, kenevir tohumu yağı esas triaçilgliserollerden (TAG) oluşmaktadır. Yağın kalan kısmı, yaklaşık %1,5 - 2 oranında TAG olmayan maddeler veya sabunlaşmayan fraksiyonu temsil etmektedir [39].

2.3.2 Kenevir Tohumu Yağının Epoksidasyonu

Kenevir tohumu yağının epoksidasyonu, sürdürülebilir malzeme geliştirme alanında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmalar, petrokimya bazlı epoksi reçinelere yenilenebilir bir alternatif sunma potansiyeli taşımaktadır.

Cooney ve arkadaşları, peroksiasetik asit kullanarak in situ epoksidasyon kinetiğini incelemiştir. Araştırmacılar, optimum koşullar altında çift bağların epoksi gruplarına %88 oranında dönüşümünü başarmışlardır. Bu çalışma, kenevir tohumu yağının yüksek verimle epoksidasyonunun mümkün olduğunu göstermiştir. Aynı araştırma grubu proses parametrelerini detaylı bir şekilde incelemiş ve en iyi sonuçların belirli molar oranlarla 75°C'de 7 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda elde edildiğini rapor etmiştir [40], [41].

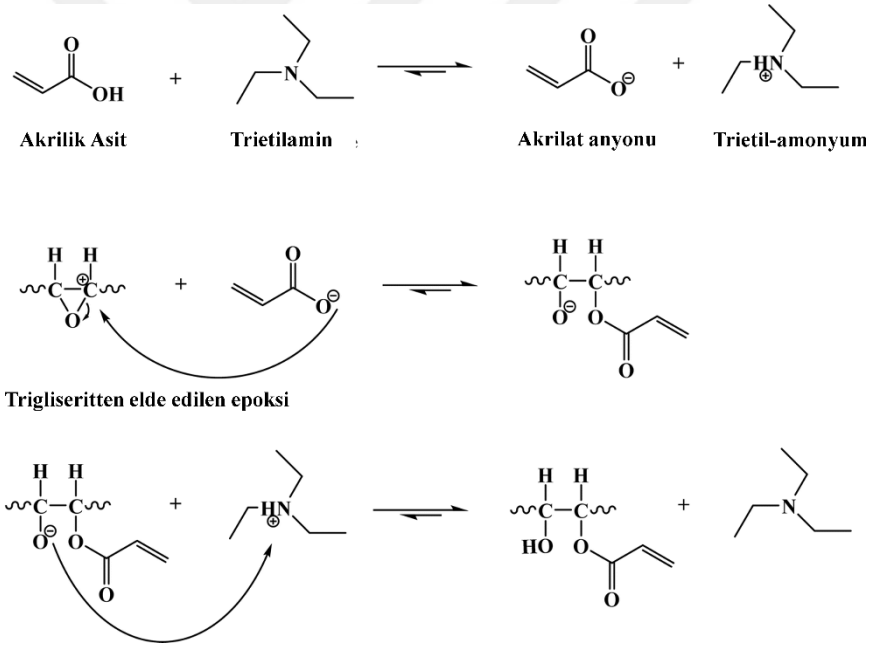


Şekil 2.5 Kenevir tohumu yağının epoksidasyon şeması.

Reaksiyon mekanizması incelendiğinde, süreç iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, asetik asit ve hidrojen peroksit, sülfürik asit katalizörlüğünde perasetik asit oluşturmaktadır. İkinci aşamada ise oluşan perasetik asit, kenevir tohumu yağındaki doymamış yağ asitlerinin çift bağları ile reaksiyona girerek epoksit gruplarını oluşturmaktadır. Bu mekanizma, epoksidasyon işleminin temelini oluşturmakta ve reaksiyon koşullarının optimize edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [42].

2.3.2 Kenevir Tohumu Yağının Akrilatlanması

Epoksitlenmiş yağların modifikasyonu ve akrillenmesi, biyobazlı malzemelerin geliştirilmesi açısından önemli bir araştırma alanıdır. Epoksitlenmiş yağlar, çift bağların epoksit gruplarına dönüşmesiyle elde edilir ve bu süreç, çeşitli reaktörler kullanılarak gerçekleştirilir. Epoksitlenme, yağların kimyasal yapısında önemli değişiklikler yaratarak mekanik ve kimyasal özelliklerini geliştirmektedir [43].



Şekil 2.6 Epokside kenevir tohumu yağının akrilik asit varlığında akrillenme mekanizması [44].

Akrilasyon, epoksitlenmiş yağların modifikasyonunda yaygın bir yöntemdir. Epoksit gruplarının akrilatlarla etkileşimi, malzemenin elastikiyetini ve dayanıklılığını artırabilir. Örneğin, akrilat gruplarının eklenmesiyle elde edilen akrilatlı epoksit yağlar, endüstriyel kaplamalar, yapıştırıcılar ve elektronik uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır [45]. Akrilasyon süreci, genellikle asidik katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir ve bu süreçte epoksit gruplarının

açılması sağlanır [46]. Akrilasyon süreci, kenevir tohumu yağının çift bağlarının akrilik asit veya diğer akrilat bileşikleri ile reaksiyona girmesini içerir ve bu da gelişmiş mekanik ve termal özellikler sergileyen akrillenmiş yağların oluşumuna yol açar [47].

Reaksiyon mekanizması incelendiğinde, trietilamin (TEA) önemli bir katalizör rolü üstlenir. TEA'nın varlığı, akrilik asidin nükleofilik karakterini güçlendirerek epoksi halkasının açılmasını kolaylaştırır [48]. Bu reaksiyon mekanizmasında, akrilik asidin karboksilat anyonu, epoksi halkasına nükleofilik atak gerçekleştirir. TEA, proton transferini hızlandırarak ve geçiş durumunu stabilize ederek reaksiyonu ilerletir. Sonuç olarak, epoksi grupları akrilat fonksiyonelliğine dönüşür, bu da AEHSO'nun oluşumunu sağlar. Elde edilen AEHSO, reaktif akrilat grupları içerdiğinden, ileri polimerizasyon reaksiyonlarına girebilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik, AEHSO'yu kaplama ve yapıştırıcı uygulamalarında kullanım için uygun bir malzeme haline getirir [49], [50].

2.4 Fotokimya

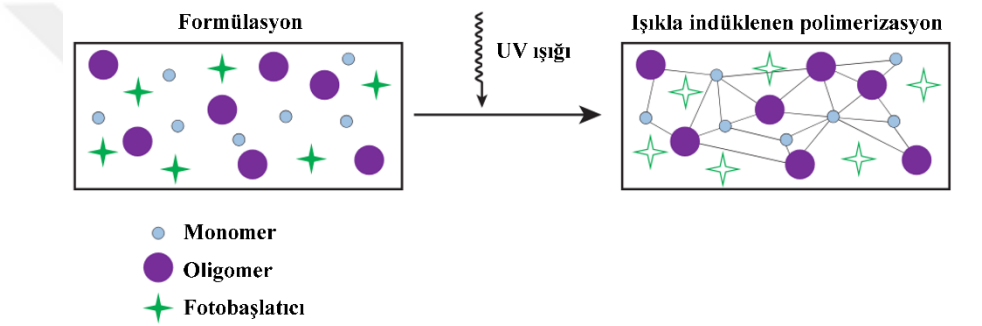
Fotokimya, atomların veya moleküllerin ışık absorpsiyonuyla devam eden kimyasal reaksiyonların incelenmesi olarak tanımlanmaktadır ve evrenin doğuşundan beri var olduğu kabul edilmektedir [51].

Fotokimyasal reaksiyonlar, termokimyasal reaksiyonlardan farklı süreçleri içermektedir. Bir fotoreaksiyonun aktivasyonu, ışığın absorpsiyonunu içerir ve ışık varlığında gerçekleşir. Reaktantlar enerjiyi fotonlar şeklinde alır ve bunun sonucunda bir reaksiyon meydana gelir. Termal reaksiyonun aktivasyonu ise sıcaklığa bağlıdır ve moleküller arası çarpışma yoluyla gerçekleşir [52].

Bu aşamalı süreç, fotokimyasal reaksiyonların karmaşıklığını ve çok yönlülüğünü vurgulamaktadır. Işık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü, doğal ve sentetik sistemlerde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Fotokimyanın temel ilkelerinin anlaşılması, güneş enerjisi dönüşümü, fotokatalizörler ve ışığa duyarlı malzemeler gibi ileri teknolojik uygulamaların geliştirilmesinde kritik öneme sahiptir [53].

2.5 Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon, sıvı monomerleri (sıvı reçine) ışık enerjisi kullanarak bir polimere dönüştüren ışıkla başlatılan bir reaksiyondur. Reaksiyonları gerçekleştirmek için ısı yerine ışık kullanılması, çözücüsüz formülasyonlar, oda sıcaklığında çok yüksek reaksiyon hızları, polimerizasyonun uzamsal kontrolü, düşük enerji girdisi ve geniş bir spektrumun kimyasal çok yönlülüğü gibi çeşitli avantajlara yol açar. Farklı monomerler ve fotobaşlatıcı moleküllerden oluşan çeşitli reçineler fotokimyasal olarak polimerleştirilebilir. Fotopolimerizasyon sistemleri tipik olarak üç temel bileşen içerir: fotobaşlatıcılar, monomerler ve polimere gerekli özellikleri veren katkı maddeleri [54].



Şekil 2.7 Fotopolimerizasyonun gösterimi.

Bir fotopolimerizasyon reaksiyonunda fotobaşlatıcı sistem, polimerleşebilir ortam ve ışık kaynağı arasında güçlü bir etkileşim olmalıdır. Fotobaşlatıcı, ışığı toplaması, enerjiyi reaktif türlere dönüştürmesi ve polimerizasyonu başlatması nedeniyle süreçte kritik bir rol oynar. Polimerizasyonun etkinliği, fotobaşlatıcının reaktivitesi tarafından belirlenir [55].

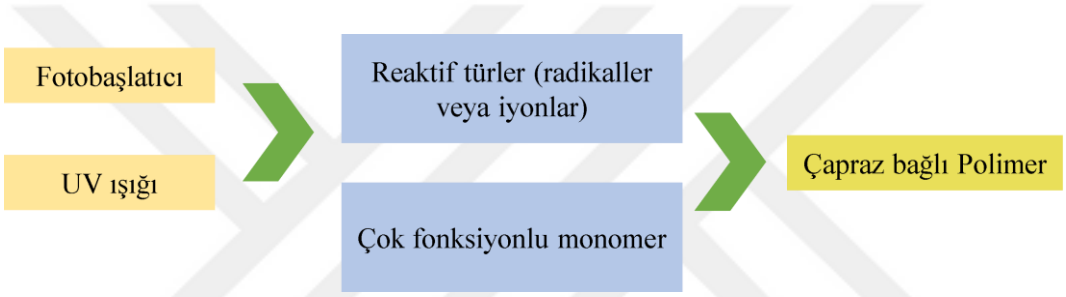
Fotobaşlatıcılar, genelde UV-görünür spektral aralıkta (250-450 nm) ışığı absorbe eder ve bunu serbest radikaller, reaktif katyonlar gibi ara ürünler formunda kimyasal enerjiye dönüştürür. Bu reaktif ara ürünler daha sonra fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonunu başlatarak doğrusal polimerler oluştururken, çok fonksiyonlu monomerler üç boyutlu çapraz bağlı ağlar oluşturur [56].

Işıkla indüklenen polimerizasyon süreçleri, çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda ve ilgi çekici laboratuvar araştırmalarında bulunabilir. UV kürlenme, lazer görüntüleme, mikrolitografi, stereolitografi, mikroelektronik, optik, holografi, tıp ve nanoteknoloji, hem geleneksel hem de yüksek teknoloji alanlarında bulunan çok

sayıda uygulamadan sadece birkaçıdır. UV kürlenme, oda sıcaklığında çalışan, yenilenebilir malzemelerin kullanımına izin veren ve kullanımı kolay (ışık kaynakları, ev lambaları, LED ampuller ve güneş) yeşil bir teknolojidir [55].

UV ile kürlenen formülasyonlar tipik olarak üç bileşenden oluşur:

1. Gelen ışığı verimli bir şekilde absorbe eden reaktif radikaller veya iyonlar üreten bir fotobaşlatıcı.
2. Polimerleştiğinde üç boyutlu polimer ağının omurgasını oluşturacak fonksiyonelleştirilmiş bir oligomer.
3. Reaktif seyreltici olarak işlev gören ve böylece ağa entegre olan monofonsiyonel veya çok fonksiyonlu bir monomer [57].



Şekil 2.8 Fotobaşlatılmış kürlemenin temel sürecinin gösterimi.

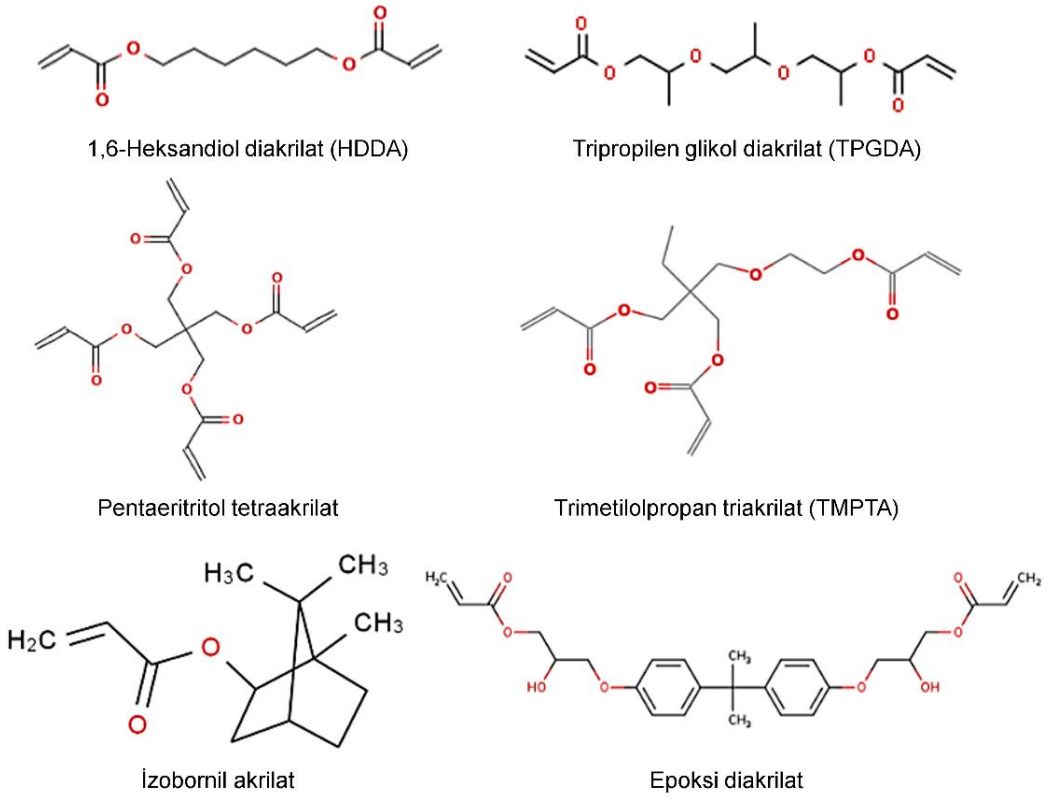
2.5.1 Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu

Fotobaşlatılmış polimerizasyon, polimer biliminde en etkili tekniklerden biridir. Süreci başlatmak için itici güç olarak ışığın kullanılması, üretim sürecinin maliyetini düşürmeyi ve daha ılımlı koşullarda termal süreçlerde doğal olarak bulunan bazı dezavantajları ortadan kaldırmayı mümkün kılmıştır [58].

Ticari uygulamalarda en yaygın kullanılan yöntem, akrilat ve metakrilat oligomerlerinin polimerleştirildiği, bir UV ışık kaynağının enerjisi altında radikaller üreten fotobaşlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonudur. Ayrıca, ticari olarak mevcut olan çok sayıda radikal fotobaşlatıcı sistemi bulunmaktadır [59].

Akrilat, metakrilat ve maleat/vinil eter sistemleri gibi bazı monomerlerin UV ile kürlenmesi serbest radikaller tarafından başlatılır. Radikal oluşumu iki olası reaksiyon dizisi üzerinden gerçekleşir: Norrish tip I (α-yarılma) ve Norrish tip II (hidrojen koparma) reaksiyonları. Serbest radikal polimerizasyonunda en yaygın kullanılan UV ile kürlenebilir sistemler, akrilat yapıları içeren sistemlerdir.

Metakrilatlar, akrilatlardan daha az reaktiftir, ancak akrilatlardan daha az toksik olup cilt tahrişine de daha az neden olurlar [60].



Şekil 2.9 UV ile kürlenebilen reçine formülasyonlarında en sık kullanılan akrilat yapıları.

Serbest radikal fotopolimerizasyonu 4 aşamadan oluşur;

1. **Fotobaşlatma aşaması:** Işığa duyarlı bir bileşik ışığı absorbe eder veya ışık absorbe eden bir duyarlaştırıcıdan ışığa duyarlı bileşiğe elektronik uyarılma enerjisi transfer edilir. Homolitik bağ kopması, bir monomer birimiyle reaksiyona giren bir radikalin oluşmasına yol açar.
2. **Büyüme aşaması:** Polimer omurgası, zincir radikaline monomer birimlerinin tekrarlı eklenmesiyle oluşur.
3. **Zincir transfer aşaması:** Bu aşama, daha fazla zincir reaksiyonunu başlatabilecek yeni radikallerin oluşumunu ve çeşitli maddelerden hidrojen koparılması yoluyla gelişmekte olan zincirlerin sonlandırılmasını içerir.
4. **Sonlanma aşaması:** Zincir radikalleri, disproporsiyon veya rekombinasyon reaksiyonları ile sonlandırılır. Bunun sonucunda, polimerizasyon reaksiyonu tamamlanır [61].

2.6 Uv ile Kürlenebilir Reçineler

UV ile kürlenebilen reçineler, hızlı kürleme yetenekleri, çevresel faydaları ve kaplamalardan yapıştırıcılara kadar çeşitli uygulamalardaki çok yönlülükleri nedeniyle çeşitli endüstrilerde önemli ilgi görmüştür. Bu reçineler, öncelikle akrilat ve epoksi kimyasına dayanmaktadır ve ultraviyole (UV) ışığına maruz kaldıklarında dayanıklı ve yüksek performanslı malzemelerin oluşumuna olanak tanır. UV ile kürlenebilen reçinelerin temel avantajı, foto-başlatıcıların aktivasyonu ile gerçekleşen hızlı polimerizasyon sürecidir. Bu süreç, serbest radikal veya katyonik mekanizmalar üzerinden gerçekleşebilir ve sonuçta yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip bir polimer ağı oluşur [62].

UV ile kürlenebilen reçinelerin çevresel etkisi, benimsenmelerini sağlayan bir diğer önemli faktördür. Bu malzemeler genellikle düşük uçucu organik bileşik (VOC) emisyonları sergiler ve bu özellik, hava kirliliğini azaltma ve işyeri güvenliğini artırma yönündeki küresel çabalarla uyumludur. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, UV ile kürlenebilen yapıştırıcıların sıfır VOC emisyonları ve olgun kürleme süreçleri nedeniyle popülerlik kazandığı ve bu özelliklerin onları geleneksel yapıştırıcılara çevre dostu bir alternatif haline getirdiği vurgulanmıştır. Bu bulgular, endüstriyel uygulamalarda UV kürlenebilir sistemlerin tercih edilmesinde önemli bir etken olmuştur [63].

Su bazlı UV ile kürlenebilen reçinelerin geliştirilmesi, çevresel ayak izlerinin azaltılması açısından önemli bir adım olmuştur. Bu reçineler, solvent bazlı sistemlere kıyasla hava kirliliğini azaltır ve kullanımı daha kolaydır. Su bazlı sistemler, özellikle kaplama ve mürekkep endüstrilerinde, düşük VOC içerikleri ve yüksek performansları nedeniyle giderek daha fazla tercih edilmektedir. Bu gelişme, UV kürlenebilir teknolojilerin sürdürülebilirlik profilini daha da iyileştirmiştir [64].

Performans açısından, UV ile kürlenebilen malzemeler mükemmel mekanik özellikleri ve kimyasal dirençleri ile bilinmektedir. Kürleme işlemi sırasında elde edilen yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu, bu malzemelerin dayanıklılığına ve aşınma direncine katkıda bulunarak onları zorlu uygulamalar için uygun hale getirir. Bu özellikler, özellikle otomotiv, elektronik ve havacılık gibi yüksek

performans gerektiren endüstrilerde UV kürlenebilir sistemlerin tercih edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [65].

UV kürlenebilir sistemlerin performansını daha da artırmak için, hiperdallanmış polimerler ve çok fonksiyonlu monomerler gibi yenilikçi bileşenlerin dahil edilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Chang ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, bu tür bileşenlerin UV ile kürlenebilen mürekkeplerin ve kaplamaların performans özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir. Bu gelişmeler, UV kürlenebilir teknolojilerin uygulama alanlarını genişletmiş ve daha zorlu endüstriyel gereksinimleri karşılama potansiyelini artırmıştır [66].

Sonuç olarak, UV ile kürlenebilen reçineler malzeme biliminde önemli bir ilerlemeyi temsil etmekte olup hızlı kürleme, çevresel faydalar ve çeşitli uygulamalarda çok yönlülük sunmaktadır. Bu reçinelerin sürekli geliştirilmesi ve üretim süreçlerine entegrasyonu, alandaki yenilikleri daha da ileriye taşıyacak gibi görünmektedir.

2.6.1 Biyobazlı UV ile Kürlenebilir Reçineler

UV ile kürlenebilen reçineler, kaplamalardan mürekkeplere ve yapıştırıcılara kadar uzanan geniş uygulama yelpazesiyle endüstriyel alanda dikkat çekici bir çok yönlülük sergilemektedir. Örneğin, Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, tanik asit içeren biyobazlı UV ile kürlenebilen antibakteriyel reçineler sentezlenmiştir. Bu çalışma, antibakteriyel özellikler gibi ek faydalar sağlayan işlevsel kaplamaların potansiyelini göstermiş ve UV kürlenebilir sistemlerin sadece mekanik ve kimyasal özellikler açısından değil, aynı zamanda biyolojik aktivite açısından da özelleştirilebileceğini ortaya koymuştur [67].

Sürdürülebilirlik çabalarının bir parçası olarak, soya yağı türevleri gibi yenilenebilir kaynakların UV ile kürlenebilen reçinelerin formülasyonunda kullanımı kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Wu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, UV ile kürlenebilen kaplamalar için umut verici özellikler gösteren soya yağı bazlı epoksi akrilat reçinelerinin geliştirilmesi rapor edilmiştir. Bu çalışma, biyobazlı hammaddelerin UV kürlenebilir sistemlerde başarıyla kullanılabileceğini ve petrol bazlı alternatiflerine rekabetçi bir alternatif sunabileceğini göstermiştir [68].

Dai ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, soya yağı türevlerinin UV ile kürlenebilen reçinelerde kullanımı detaylı olarak incelenmiştir. Bu

araştırma, biyobazlı türevlerin petrol bazlı bileşiklere sürdürülebilir alternatifler olma potansiyelini vurgulamıştır. Çalışma, özellikle soya yağı bazlı reçinelerin mekanik özellikleri ve kimyasal direnci üzerine odaklanmış ve bu malzemelerin endüstriyel uygulamalarda kullanım potansiyelini ortaya koymuştur [69].

Sonuç olarak, biyobazlı UV kürlenebilen reçineler, sürdürülebilir malzeme biliminde önemli bir ilerleme kaydetmiştir. Tanik asit içeren antibakteriyel reçineler ve soya yağı bazlı sistemler üzerine yapılan araştırmalar, bu malzemelerin geleneksel petrol bazlı alternatiflere güçlü bir rakip olabileceğini göstermiştir. Bu reçineler, çevresel avantajlarının yanı sıra, gelişmiş fonksiyonel özellikler ve rekabetçi endüstriyel performans sergilemektedir. Gelecekteki araştırmalar, daha geniş bir biyobazlı hammadde yelpazesinin keşfine ve bu reçinelerin özelliklerinin iyileştirilmesine odaklanarak, sürdürülebilir teknolojilerin gelişimine katkı sağlayacaktır.

2.7 3 Boyutlu SLA Yazıcılar

Stereolitografi (SLA), UV ile kürlenen reçineler kullanarak karmaşık ve yüksek çözünürlüklü nesneler üreten önemli bir 3B baskı teknolojisidir. Bu reçinelerin mekanik özellikleri, viskozitesi ve formülasyonu, SLA ile basılan parçaların performansını ve uygulanabilirliğini etkileyen kritik faktörlerdir. Son dönemde SLA reçinelerinin geliştirilmesine yönelik ilerlemeler, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, baskı kolaylığı için viskozitenin azaltılması ve belirli işlevsellikleri elde etmek için yeni malzemelerin dahil edilmesine odaklanmıştır.

SLA reçinelerinin mekanik özellikleri, medikal cihazlar ve yapısal bileşenler gibi çeşitli alanlarda uygulanabilmesi için büyük önem taşımaktadır. Xu ve arkadaşları, UV-termal çift kürlenmiş 3B baskı malzemelerinin, geleneksel malzemelere kıyasla, 30 MPa'yı aşan çekme dayanımlarına ulaşabileceğini göstererek, UV ile kürlenen malzemelerin uygulama alanlarını genişletmiştir [70]. Ayrıca Huang, esnek bileşenler üretmek için gerekli olan mükemmel esneme ve dayanıklılığı koruyan yüksek viskoziteli UV ile kürlenebilen reçinelerin geliştirilmesi üzerine rapor sunmuştur [71]. Bu gelişmeler, SLA reçinelerinin mekanik performanslarının yalnızca karşılanması değil, aynı zamanda geleneksel malzemelerin üzerine çıkacak şekilde iyileştirilmesine yönelik bir eğilimi göstermektedir.

Viskozite, 3B baskıya uygun reçinelerin formülasyonunda kritik bir parametredir; çünkü baskı işlemi sırasında akış ve boşluk doldurma yeteneklerini etkiler. Rosace ve arkadaşları, ticari reçinelerin viskozitesinin genellikle 0.1 ile 1.5 Pa·s arasında değiştiğini ve bunun, baskı sırasında reçinenin katmanlar arasındaki boşlukları etkin bir şekilde doldurabilmesini sağlamak için önemli olduğunu belirtmişlerdir [72]. Buna karşın Weng ve arkadaşları, ultra yüksek viskoziteli reçinelerin kullanımını araştırmış ve bu tür malzemeleri işleyebilen özel baskı sistemlerine ihtiyaç duyulduğunu vurgulamıştır [73]. Bu durum, viskozite ile baskı yapılabilirlik arasında bir denge sağlamak amacıyla reçine formülasyonlarının optimize edilmesine yönelik devam eden araştırmaları ön plana çıkarmaktadır.

SLA reçinelerine yenilikçi malzemelerin dahil edilmesi, gelişmiş özelliklere sahip kompozitlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Örneğin, Li ve arkadaşları buharla büyütülmüş karbon nanolifleri içeren çift kürlenmiş reçineleri tanıtmış ve baskılanan parçaların sertliğini ve termal direncini önemli ölçüde iyileştirmişlerdir [74]. Benzer şekilde, Shinde ve arkadaşları, kendi kendini iyileştiren kompozitler yaratmak amacıyla fotokürlenebilir reçinelerde mikro kapsüllü katalizörleri incelemiş ve malzeme sürdürülebilirliği ve dayanıklılığını artırmaya yönelik yenilikçi bir yaklaşımı göstermiştir [75]. Bu çalışmalar, SLA reçinelerinin işlevsel katkı maddeleriyle belirli uygulamalar için özelleştirilebileceği potansiyelini ortaya koymaktadır.

2.7.1 3 Boyutlu SLA Yazıcılar için Biyobazlı Reçineler

Stereolitografi (SLA) 3B baskı için biyobazlı reçinelerin geliştirilmesi, çevresel etkiyi azaltma potansiyelleri ve aynı zamanda istenilen mekanik özellikleri koruma yetenekleri nedeniyle önemli bir ilgi görmüştür. Bu reçineler tipik olarak bitki yağları ve doğal fenolik bileşikler gibi yenilenebilir kaynaklardan türetilmekte ve SLA baskının spesifik gereksinimlerini karşılamak üzere formüle edilebilmektedir. Biyobazlı SLA reçinelerindeki temel ilerlemelerden biri, vanilin türevli bileşiklerin reaktif seyrelticiler olarak dahil edilmesidir. Hevus ve ark., vanilin türevli veratrol reaktif seyrelticilerin fotopolimerizasyon sistemine etkili bir şekilde entegre edilebileceğini ve basılı malzemelerin termal, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir [76]. Bu yaklaşım, yalnızca yenilenebilir bir kaynağı kullanmakla kalmayıp aynı zamanda SLA baskıların performansını da artırarak,

biyobazlı bileşenlerin reçine formülasyonlarını geliştirme potansiyelini ortaya koymaktadır.

Bu alanda yapılan bir diğer önemli katkı, Voet ve ark. tarafından rapor edilen biyobazlı akrilat reçinelerin formülasyonudur. Araştırmacılar, soya fasulyesi yağı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doymamış polyesterleri kullanarak SLA için uygun fotokürlenebilir reçineler oluşturmuşlardır. Çalışmaları, bu biyobazlı reçinelerin mikroölçekli iskelelerin oluşturulmasında başarıyla uygulanabildiğini göstererek, biyomedikal uygulamalar için çok yönlülüklerini ve potansiyellerini ortaya koymuştur. Ayrıca, epoksitlenmiş soya yağı akrilatın dahil edilmesinin biyouyumluluğu ve şekil hafıza etkilerini artırdığı not edilmiş, bu da biyobazlı malzemelerin SLA baskısındaki faydasını vurgulamıştır [77].

Bassett ve ark. da vanilin bazlı reçinelerin potansiyelini araştırarak, SLA uygulamaları için umut verici polimer özellikleri sergileyen doğal fenolik met(akrilat) sistemleri sentezlemişlerdir. Bulguları, biyobazlı reçine sistemlerinin SLA baskıya etkili bir şekilde geçiş yapabileceğini göstererek, geleneksel petrol bazlı reçinelere sürdürülebilir alternatifler için yol açmıştır [78]. Bu yaklaşım, eklemeli imalat sektöründe çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi ve kullanımına yönelik artan eğilimle uyum içindedir.

Vanilin ve soya fasulyesi yağına ek olarak, SLA reçineleri için diğer biyobazlı bileşenler de araştırılmıştır. Örneğin, Spanu ve ark., fotokürlenebilir itakonik asit fonksiyonlu yıldız polikaprolakton sentezleyerek, formülasyonlarında yüksek biyobazlı içerik elde etmişlerdir. Çalışmaları, bu reçinelerin geniş bir mekanik özellik yelpazesine sahip termosetlere basılabileceğini göstererek, biyobazlı malzemelerin SLA uygulamalarındaki çok yönlülüğünü ortaya koymuştur [79]. Benzer şekilde, Rosa ve ark., 3B baskı için özelliklerini geliştirmek amacıyla mikro veya nanokristal selüloz ile doldurulan, akrile edilmiş epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı ve poli(etilen glikol) diakrilat bazlı bir biyo-reçine sistemi geliştirmişlerdir [80].

Sutton ve ark. tarafından lignin içeren fotoaktif reçinelerin araştırılması, SLA baskıda çeşitli biyobazlı malzemelerin kullanılma potansiyelini daha da vurgulamaktadır. Araştırmaları, ligninin SLA formülasyonlarına etkili bir şekilde dahil edilebileceğini ve istenilen mekanik özellikleri korurken geleneksel reçinelere

sürdürülebilir bir alternatif sağlayabileceğini göstermiştir [81]. Bu, SLA reçinelerinin geliştirilmesinde biyobazlı malzemelerin kaynaklarının çeşitlendirilmesinin önemini vurgulamaktadır.

Sonuç olarak, SLA 3B baskı için biyobazlı reçinelerin geliştirilmesi, sürdürülebilir eklemeli imalat yönünde önemli bir adımı temsil etmektedir. Vanilin, soya fasulyesi yağı ve lignin gibi yenilenebilir kaynakların dahil edilmesi, yalnızca basılı malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmekle kalmayıp aynı zamanda 3B baskı teknolojilerinin çevresel ayak izini azaltmaya da katkıda bulunmaktadır. Bu alanda devam eden araştırmalar, çeşitli uygulamaların taleplerini karşılayabilecek yüksek performanslı, çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi için esastır.

3
MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Malzemeler

Yerli Kenevir Tohumu Yağı, Asetik Asit (%99,9, Merck), Sülfürik Asit (%98, Merck), Hidrojen Peroksit (%35, Merck), Dietil Eter (Merck), Akrilik Asit (Merck), Trietilamin (Merck), Hidrokinon (Sentez için Merck), Trimetilolpropan Triakrilat (TMPTA), Tripropilen Glikol Diakrilat (TPGDA), 1,6-Hekzandiol Diakrilat (HDDA), 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofen (Irgacure 651), Tetrahidrofuran (Merck), Etanol (Merck), Toluen (Merck), Fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksit, Distile Su.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

Formülasyonların hazırlanma aşamasında Radwag marka hassas terazi kullanılarak tartım alınmıştır.

Molekül ağırlığı tayinleri için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı Agilent 1100 kullanılmıştır.

^{1}H NMR spektrumları Agilent VNMRS 500 model 500 MHz Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresiyle, çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak ölçülmüştür.

FT-IR spektrumları Nicolet 6700 FT-IR spektrometresiyle ölçülmüştür.

Fotobozunma çalışmaları için orta basınçlı cıva lambası içeren HAMAMATSU Mini Lightning Unit marka aydınlatma ünitesi kullanılmıştır.

Hazırlanan kaplamaların temas açısı ölçümleri, OCA Dataphysics Contact Angle System cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

DSC ve foto-DSC ölçümleri TA Instruments Q200 DSC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3 boyutlu baskı işlemleri ANYCUBIC Photon 3B yazıcı ile yapılmıştır.

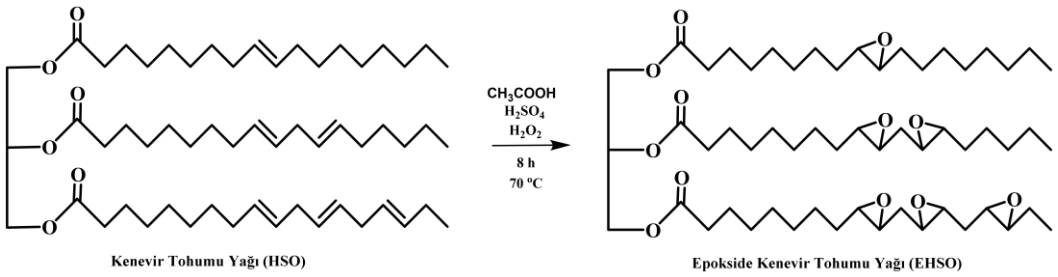
3.3 Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağının Sentezi (EHSO)

Epoksitlenmiş Kenevir tohumu yağı sentezi için, iki boyunlu 500 ml'lik bir reaksiyon balonuna 32,5 g yerli kenevir yağı tartılıp eklenmiştir. Katalizör görevi görmesi amacıyla reaksiyon ortamına 6 ml asetik asit (yoğunluk: 1,05 g/cm³, molar kütle: 60,052 g/mol) ve 3 ml sülfürik asit (yoğunluk: 1,83 g/cm³, molar kütle: 98,079 g/mol) eklenmiştir. Reaksiyon Oda sıcaklığında geri soğutucu altında 30 dakika boyunca karıştırılmıştır ve koyu yeşil renkte olan kenevir tohumu yağının renginin, asitlerin eklenmesiyle daha da koyulaştığı gözlemlenmiştir.

Reaksiyonun bir sonraki aşamasında, 15 ml %35'lik hidrojen peroksit (H_2O_2), 30 dakika içerisinde yavaş yavaş reaksiyon karışımına ilave edilmiştir. Ardından, reaksiyon azot atmosferi altında 65-75°C sıcaklıkta 8 saat boyunca devam ettirilmiştir. Bu süre zarfında, reaksiyon karışımının renginin kademeli olarak değiştiği ve 8 saatin sonunda turuncu-kahverengi bir renk aldığı tespit edilmiştir.

Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, epoksitlenmiş yağın saflaştırılması işlemine geçilmiştir. İlk olarak, reaksiyon karışımında bulunan asitleri uzaklaştırmak amacıyla yağ distile su ile yıkanmış ve bir behere aktarılmıştır. Ardından 1:1 oranında su - dietil eter ekstraksiyonu ile epoksitlenmiş yağın organik faza geçmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda yağın fazla asitten arındırılması gerçekleştirilmiştir. Son olarak, döner buharlaştırıcı kullanılarak dietil eter fazı uzaklaştırılmıştır.

Bu şekilde reaksiyon tamamlanmış ve saf epoksitlenmiş kenevir yağı elde edilmiştir. Sentezin başarı ile sonuçladığı FTIR, GPC ve NMR analizleri ile kanıtlanmıştır.



Şekil 3.1 Epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) sentez mekanizması**.**

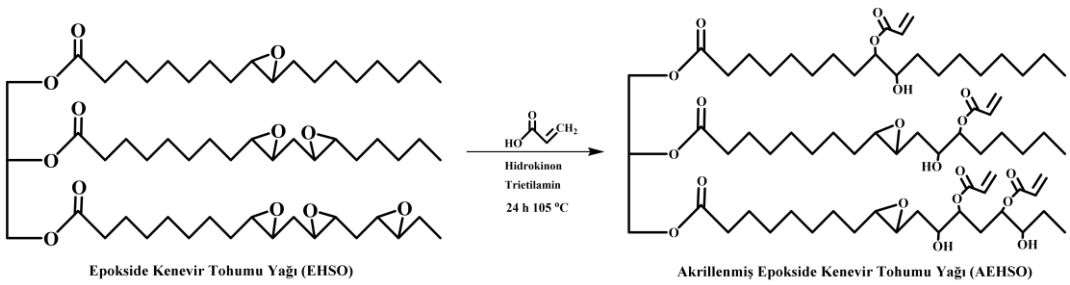
3.4 Akrillenmiş Epokside Kenevir Yağının Sentezi (AEHSO)

Akrillenmiş Kenevir tohumu yağı sentezi için, iki boyunlu bir reaksiyon balonuna 10 g epoksitlenmiş Kenevir Yağı (molar kütle: 955 g/mol, $1x10^{-2}$ mol) tartılıp eklenmiştir. Reaksiyon ortamına 2156 µL ($3,14x10^{-2}$ mol, 2,2636 g) Akrilik Asit ilave edilmiştir. Katalizör olarak 250 µL (%1, 0,1226 g) Trietilamin ve polimerizasyon inhibitörü olarak %0,25 oranında (0,03066 g) Hidrokinon eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 110°C sıcaklıkta 24 saat boyunca devam ettirilmiştir.

Bu süre zarfında, epoksitlenmiş kenevir yağının epoksi grupları ile akrilik asidin karboksil grupları arasında esterleşme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Trietilamin, bu esterleşme reaksiyonunu katalize ederek reaksiyon hızını artırmıştır. Hidrokinon ise istenmeyen radikal polimerizasyon reaksiyonlarını engellemek amacıyla kullanılmıştır.

Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, akrillenmiş yağın saflaştırılması için İlk olarak, reaksiyon karışımı distile su ile yıkanmıştır. Ardından su-dietil eter ekstraksiyonu gerçekleştirilerek akrilatlanmış kenevir yağının organik faza geçmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda sentezlenen ürünün fazla asitten ve diğer suda çözünebilen safsızlıklardan arındırılması sağlanmıştır. Son olarak, döner buharlaştırıcı kullanılarak dietil eter fazı uzaklaştırılmış ve saf akrilatlanmış kenevir yağı elde edilmiştir.

Sentezin başarı ile sonuçlandığı ve akrilatlanmış kenevir yağının yapısı, FTIR, GPC ve NMR analizleri ile doğrulanmıştır. Bu analizler, epoksi gruplarının akrilik gruplara dönüştüğünü ve ürünün beklenilen yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.2 Akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) sentez mekanizması.

3.5 AEHSO İçeren UV ile Kürlenebilir Formülasyonların Hazırlanması ve Uygulanması

Sentezlenen ve karakterize edilen Akrilatlanmış Epokside Kenevir Tohumu Yağı (AEHSO) oligomerinin UV kürleme performansını ve uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla kapsamlı bir çalışma yürütülmüştür. AEHSO oligomerinin farklı monomer sistemlerindeki davranışını incelemek ve optimize edilmiş formülasyonlar geliştirmek için, çeşitli akrilat monomerleri ile kombinasyonlar hazırlanmıştır. Bu amaçla, endüstride yaygın olarak kullanılan ve farklı fonksiyonelliklere sahip olan Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA), Tripropilen glikol diakrilat (TPGDA) ve 1,6-Hekzandiol diakrilat (HDDA) monomerleri seçilmiştir.

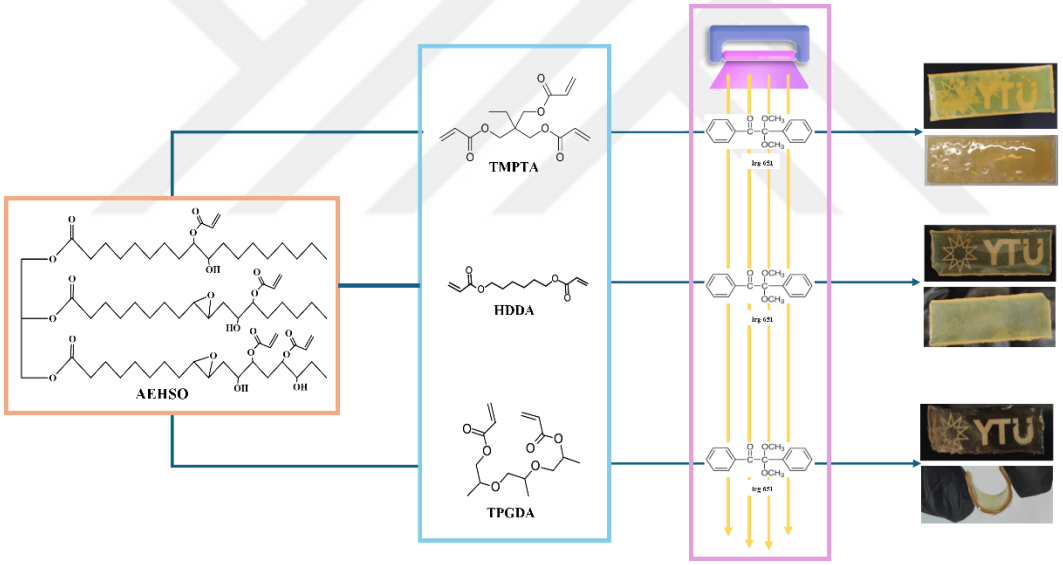
Tablo 3.1 Hazrlanan uv ile kürleştirilebilir formülasyonlar.

FORMÜLASYONLAR	AEHSO	TMPTA	TPGDA	HDDA	Irg. 651 (%1,5)
TA_1	0.5	0.5	-	-	+
TA_2	0.4	0.6	-	-	+
TA_3	0.3	0.7	-	-	+
TP_1	0.5	-	0.5	-	+
TP_2	0.4	-	0.6	-	+
TP_3	0.3	-	0.7	-	+
HD_1	0.5	-	-	0.5	+
HD_2	0.4	-	-	0.6	+
HD_3	0.3	-	-	0.7	+
$TPHDA_1$	0.5	-	0.25	0.25	+
$TPHDA_2$	0.4	-	0.3	0.3	+
$TPHDA_3$	0.2	-	0.4	0.4	+
$TPTA_1$	0.5	0.25	0.25	-	+
$TPTA_2$	0.4	0.3	0.3	-	+
$TPTA_3$	0.2	0.4	0.4	-	+

Hazırlanan formülasyonların UV kürleme performansını değerlendirmek için, ticari olarak yaygın kullanılan ve etkinliği kanıtlanmış bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 651 (2,2-dimetoksi-2-fenilasetofen) sisteme dahil edilmiştir. Irgacure 651, geniş bir spektrumda UV ışığını etkin bir şekilde absorbe edebilme ve serbest radikal oluşturma kabiliyeti nedeniyle tercih edilmiştir. Bu fotobaşlatıcının kullanımı, formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiğini hızlandırmayı ve kürlenme etkinliğini artırmayı amaçlamaktadır.

Formülasyonların kürlenme davranışını ve elde edilen filmlerin özelliklerini incelemek amacıyla iki farklı uygulama yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak, hazırlanan formülasyonlar cam yüzeyler üzerine 40 mikron kalınlığında ince bir film halinde uygulanmıştır. Bu uygulama, endüstriyel kaplama proseslerini simüle etmek ve ince film halindeki kürleme davranışını incelemek için önemlidir. Film çekme işlemi, standart bir aplikatör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve böylece uniform kalınlıkta filmler elde edilmiştir.

Diğer yandan, formülasyonların üç boyutlu yapılardaki performansını değerlendirmek ve daha kalın örnekler elde etmek amacıyla silikon kalıplar kullanılmıştır. Hazırlanan formülasyonlar bu kalıplara dökülerek fotopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, özellikle mekanik testler için gerekli olan daha kalın ve standart boyutlarda numuneler elde etmeye olanak sağlamıştır.



Şekil 3.3 Hazırlanan formülasyonların kürlenme şeması.

Her iki uygulama yönteminde de, formülasyonların kontrollü ve tekrarlanabilir şartlar altında kürlenme işlemini gerçekleştirmek amacıyla özel olarak tasarlanmış bir mini UV kürleme ünitesi kullanılmıştır. UV kürleme işlemi, optimize edilmiş ışık yoğunluğu ve maruziyet süresi kullanılarak yapılmıştır. Bu yaklaşım, hem ince film hem de kalın yapılardaki kürlenme davranışını incelemeye ve karşılaştırmaya olanak tanımıştır.

3.6 Jel İçeriği (Jel Kontent) Analizi:

Jel içeriği analizi, fotopolimerizasyon sonucu oluşan çapraz bağlı polimer ağının miktarını belirlemek için kullanılan kritik bir yöntemdir. Jel içeriği (%GF) miktarını analiz etmek için UV ile kürlenen serbest filmler, bir hafta boyunca 25 ^{o}C'de 5 ml tetrahidrofuran (THF) içerisine alındı. Bir hafta sonrasında filmler iyice kurutuldu ve tartıldı.

$$\text{Jel İçeriği (\%)} = (W_2 / W_1) \times 100 \quad (3.1)$$

Denklemde (3.1) W_2 final kuru ağırlık, W_1 ise başlangıç kuru ağırlığıdır. Yüksek jel içeriği, daha yüksek çapraz bağlanma derecesini ve dolayısıyla daha iyi mekanik ve kimyasal dayanıklılığı gösterir.

3.7 Şişme Analizi (Etanol, Su ve Toluen ile):

Şişme analizi, çapraz bağlı polimer ağının farklı çözücülerdeki davranışını incelemek için yapılır. Bu test, polimerin hidrofilik/hidrofobik karakterini ve çapraz bağlanma yoğunluğunu anlamak için önemlidir. Şişme miktarını analiz etmek için UV ile kürlenen filmler, bir hafta boyunca 25 ^{o}C'de 5 ml etanol, su ve toluen çözücüleri içerisine alındı. Bir hafta sonrasında filmler iyice kurutuldu ve tartıldı.

Şişme derecesi aşağıdaki 3.2 denklemi ile hesaplanmıştır:

$$\text{Şişme Derecesi (\%)} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100 \quad (3.2)$$

W_2 şişmiş polimerin ağırlığı, W_1 ise başlangıçtaki kuru polimer ağırlığıdır. Bu analiz, polimerin çözücü etkileşimlerini, ağ yapısının geçirgenliğini ve potansiyel uygulama alanlarını belirlemede değerli bilgiler sağlar.

3.8 Temas Açısı Analizi:

Temas açısı analizi, polimer yüzeyinin ıslanabilirlik özelliklerini incelemek için yapılır. Bu analiz, cam yüzeye kaplanan polimer formülasyonlarının hidrofobik veya hidrofilik karakterini belirlemede kullanılır. Bir sıvı damlacığı (genellikle su) polimer yüzeyine bırakılır ve damlacık ile yüzey arasındaki açı ölçülür. Temas açısı (θ), Young denklemi ile ifade edilir:

$$\gamma SV = \gamma SL + \gamma LV \cos(\theta) \quad (3.4)$$

Burada γSV katı-buhar ara yüzey gerilimi, γSL katı-sıvı ara yüzey gerilimi ve γLV sıvı-buhar ara yüzey gerilimidir. 90°'den küçük temas açıları hidrofilik yüzeyi, 90°'den büyük açılar ise hidrofobik yüzeyi gösterir.



Şekil 3.4 Temas açısı (θ) ve yüzey gerilimi bileşenlerinin (γS, γL ve γSL) şematik gösterimi.

3.9 3B Baskı Çalışmaları:

3B baskı süreçlerinin optimizasyonu ve materyal performanslarının analizine odaklanılmıştır. Bu kapsamda, kullanılan baskı parametreleri detaylı olarak belirlenmiş ve optimize edilmiştir. Baskı işlemlerinde kullanılan temel parametreler şu şekildedir: Katman kalınlığı (Layer Thickness) 0.050 mm olarak ayarlanmış olup, bu değer, baskı çözünürlüğünün artırılmasına ve ince detayların elde edilmesine olanak tanımıştır.

Normal katmanlar için pozlama süresi (Normal Exposure Time) 15 - 30 - 60 saniye olarak ayarlanmıştır. Bu süre, UV ışığı altında reçinenin düzgün bir şekilde kürlenmesini sağlaması için değiştirilmiştir. Katmanlar arasındaki bekleme süresi (Off Time) 1 saniye olarak optimize edilerek reçinenin stabilize olması sağlanmıştır.

Taban katmanlarına uygulanan pozlama süresi (Bottom Exposure Time) 25 saniye olarak ayarlanmış, bu da baskının sağlam ve dayanıklı bir temel katman üzerinde inşa edilmesine olanak tanımıştır. İlk beş katman, baskının en kritik katmanları olarak seçilmiştir (Bottom Layers: 5), bu katmanlar yüksek dayanıklılık sağlaması için daha uzun süre UV maruziyetine tabi tutulmuştur.

Fotobaşlatıcı seçimi ile ilgili olarak Irgacure 651 (2,2-dimetoksi-1,2-difeniletan-1-on), genellikle 340-355 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon göstermektedir. Ancak, BAPO (Fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksit) daha geniş bir absorpsiyon spektrumuna sahiptir ve 365-440 nm aralığında etkilidir. 3B baskı uygulamalarında, özellikle DLP (Dijital Işık İşleme) veya LCD (Sıvı Kristal Ekran) bazlı sistemlerde kullanılan ışık kaynaklarının dalga boyları ile daha iyi uyum

sağladığından dolayı formülasyonlarda BAPO fotobaşlatıcısını içeren formülasyonlar hazırlanmıştır.

3.10 Formülasyonların Fotopolimerizasyon Davranışlarının İncelenmesi

Sentezlenen AEHSO oligomeri ve hazırlanan formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiğini ve kürlenme davranışını detaylı bir şekilde incelemek amacıyla iki temel analiz yöntemi kullanılmıştır: Foto-DSC (Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve RT-FTIR (Gerçek Zamanlı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi). Bu analizler, formülasyonların fotofiziksel özelliklerini anlamak ve optimize etmek için kritik bilgiler sağlamıştır.

3.10.1 Foto-DSC Analizi

Hazırlanan tablo 3.1 deki formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiğini ve kürlenme davranışını incelemek için Foto-DSC (Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi yapılmıştır ve örnekler 35 mW/cm² ışık yoğunluğuna sahip UV ışığına maruz bırakılmıştır. Foto-DSC analizi, geleneksel DSC'den farklı olarak termal bir analiz içermemekte, bunun yerine UV ışığı altında gerçekleşen fotopolimerizasyon reaksiyonunun ekzotermik doğasını ve zamanla değişimini incelemektedir.

Analiz sırasında aşağıdaki parametreler incelenmiştir:

- **Fotopolimerizasyon hızı:** UV ışığına maruz kaldıktan sonra reaksiyonun başlangıç anındaki maksimum polimerizasyon hızı belirlenmiştir.
- **Dönüşüm oranı:** Zamanla monomer dönüşümünün nasıl gerçekleştiği izlenmiş ve nihai dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır.

Bu analiz, farklı formülasyonların reaktivitesini karşılaştırmaya ve çeşitli monomerlerin (AEHSO, TMPTA, TPGDA, HDDA) polimerizasyon kinetiğine etkisini anlamaya yardımcı olmuştur.

Elde edilen veriler, UV kürlenme sürecindeki ısı salınımını zaman fonksiyonu olarak göstermiş, böylece formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiğini karakterize etmek için kullanılmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen bilgiler,

biyo-bazlı UV kürleme sistemlerinin performansını optimize etmek ve potansiyel uygulama alanlarına uygunluğunu değerlendirmek için kritik öneme sahiptir.

3.10.2 RT-FTIR Analizi

RT-FTIR analizi, fotopolimerizasyon sırasında moleküler yapıdaki değişimleri gerçek zamanlı olarak izlemek için kullanılmıştır. Bu analizde, Hamamatsu spot ışık kaynağı kullanılarak örnekler UV ışığına maruz bırakılmış ve eş zamanlı olarak FTIR spektrumları kaydedilmiştir. RT-FTIR analizinden elde edilen temel bilgiler ışığında;

- **Fonksiyonel grup dönüşümü:** Akrilat gruplarına ait C=C çifte bağların zamanla azalması takip edilerek, monomer dönüşüm oranı hesaplanmıştır.
- **Nihai dönüşüm:** Polimerizasyon sonunda ulaşılan maksimum dönüşüm oranı belirlenmiştir.

RT-FTIR analizi, 1:1 orandaki formülasyonlardaki farklı bileşenlerin (AEHSO, TMPTA, TPGDA, HDDA) reaktivitesini karşılaştırmaya, kürlenme sürecinde meydana gelen moleküler değişimleri anlamaya ve optimize edilmiş formülasyonlar geliştirmeye katkıda bulunmuştur.

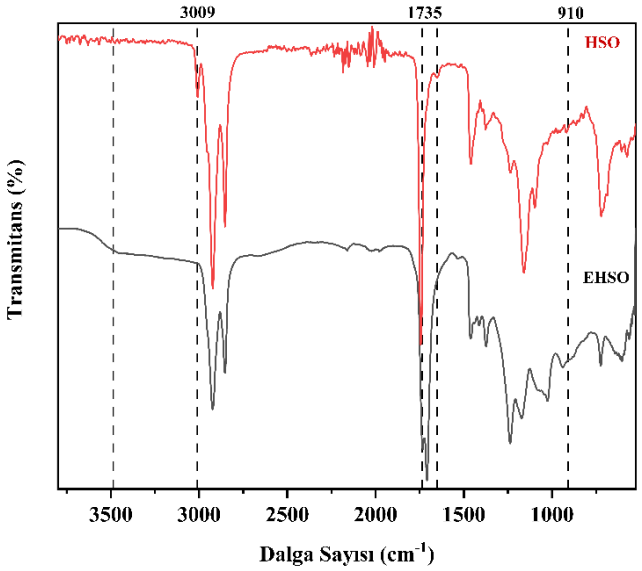
4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağının Karakterizasyonu

4.1.1 FT-IR Analzi

Şekil 4.1'de sunulan FT-IR spektrumu, başlangıç maddesi Kenevir tohumu yağı (HSO) ile epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) karşılaştırmalı analizini göstermektedir. FT-IR spektrumunun incelenmesi sonucunda, epoksidasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

1735 cm^{-1}'deki bant, yağ asitlerinin karboksil grubunun C=O gerilme titreşimini temsil etmekte olup, bu bantta kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Buna karşın, 3009 cm^{-1} dalga sayısındaki bant, çifte bağların C=C gerilme titreşimine karşılık gelmekte ve epoksidasyon sonrasında bu bantta belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Bu azalma, çifte bağların epoksitlenme sürecinde tüketildiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.1 Kenevir tohumu yağı (HSO) ve epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) FT-IR spektrumları.

EHO spektrumunda 823 cm^{-1}'de yeni bir pik ortaya çıkmış olup, bu pik epoksit halkasındaki C-O-C gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca, 910 cm^{-1}'de de epoksit yapısına ait yeni bir pik gözlemlenmiştir.

1650 cm^{-1} civarındaki -C=C- çift bağ gerilme bandının epoksidasyon sonrasında tamamen kaybolması, başlangıç maddesindeki çifte bağların neredeyse tamamının epoksit gruplarına dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

3500 cm^{-1} civarındaki -OH gerilme bandında minimal bir değişiklik gözlenmiş olup, bu durum epoksidasyon reaksiyonunun hidroksil grupları üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu veya reaksiyon esnasında az miktarda yeni hidroksil grubu oluştuğunu göstermektedir.

Bu spektrumdaki değişiklikler, epoksidasyon reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini açıkça doğrulamakta ve sentezlenen ürünün yapısal özelliklerini ortaya koymaktadır.

4.1.2 ^{1}H-NMR Analizi

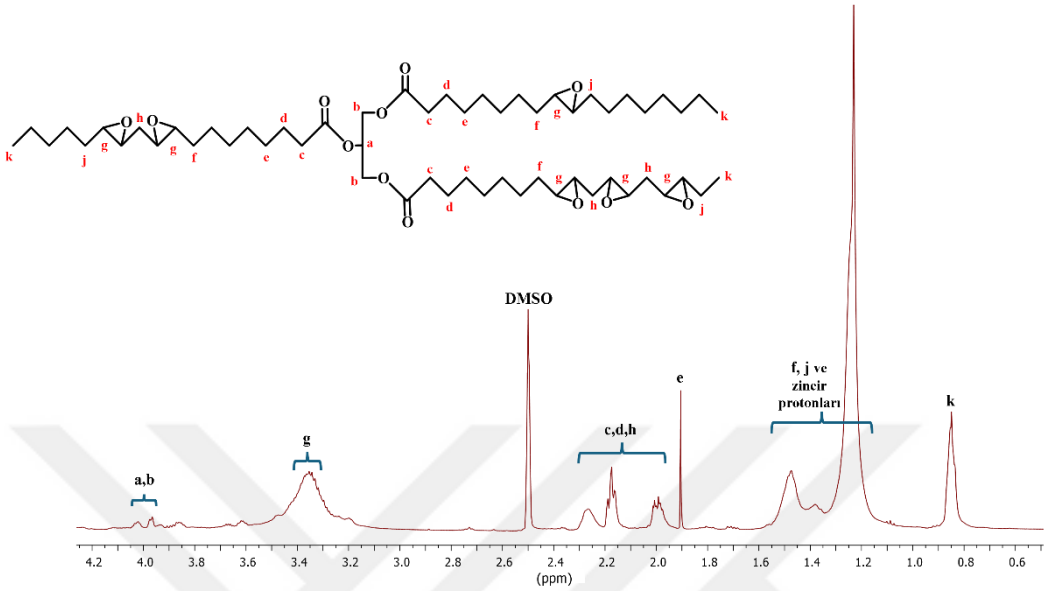
Epokside Kenevir tohumu yağının (EHSO) yapısal karakterizasyonunu derinleştirmek amacıyla gerçekleştirilen NMR analizi, moleküler düzeyde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler sağlamıştır.

Şekil 4.2'de sunulan NMR spektrumunda, döteryumlu dimetil sülfoksit (DMSO-d_6) çözücüsünde kaydedilen kimyasal kayma değerleri incelenmiştir. 4 ppm civarında gözlemlenen a ve b pikleri, trigliserit yapısında bulunan C-O bağlarına ait protonların rezonansını temsil etmektedir. Bu pikler, epoksidasyon reaksiyonu sonrasında da korunmuş olup, trigliserit iskeletinin varlığını doğrulamaktadır.

Spektrumda özellikle dikkat edilmesi gereken en önemli sinyal, 3.3 ppm'de gözlemlenen geniş piktir. Bu karakteristik pik, epoksi grubunun protonlarına aittir ve epoksidasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğinin açık bir göstergesidir. Pikin genişliği, epoksi gruplarının molekül içindeki farklı konumlarından ve olası hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2'de işaretlenmiş olan diğer pikler ise yağ asidi zincirlerinde bulunan çeşitli protonlara karşılık gelmektedir. Bu sinyaller, 0.5-2.5 ppm aralığında gözlemlenen metil ve metilen gruplarına ait protonları içermektedir. Bu piklerin varlığı ve

şiddeti, epokside kenevir tohumu yağının ana iskeletinin korunduğunu ve yağ asidi zincirlerinin yapısal bütünlüğünü sürdürdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.2 Epoksitlenmiş kenevir tohumu yağının (EHSO) ^{1}H-NMR spektrumu.

Sonuç olarak, NMR analizi ile elde edilen veriler, sentezlenmiş epokside kenevir tohumu yağının yapısal özelliklerini net bir şekilde ortaya koymuş ve ürünün kimyasal kompozisyonunu doğrulamıştır.

4.2 Akrillenmiş Epokside Kenevir Tohumu Yağının (AEHSO) Karakterizasyonu

4.2.1 FT-IR Analzi

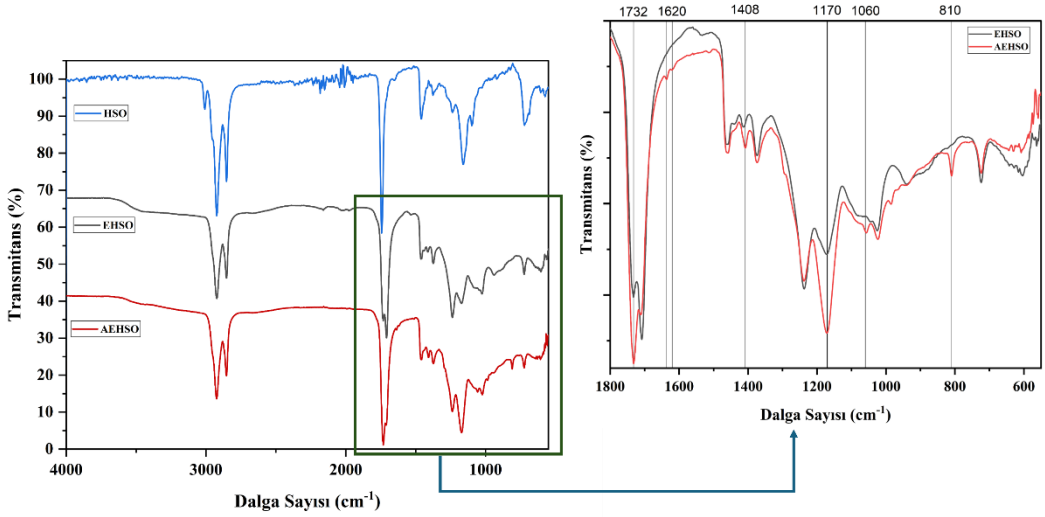
Epokside Kenevir tohumu yağının (EHSO) akrilik asit (AA) ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünün (AEHSO) yapısal karakterizasyonu, şekil 4.3'te Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, reaksiyon mekanizmasını ve ürün yapısını aydınlatmada önemli bilgiler sağlamıştır. AEHSO'nun FT-IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik pikler, moleküler yapıdaki değişiklikleri net bir şekilde ortaya koymaktadır.

1732 cm^{-1}'de gözlemlenen güçlü pik, C=O gerilme titreşiminden kaynaklanan ester karbonil grubunun varlığını doğrulamakta ve bu pikin şiddetindeki artış, sentezlenen üründe ester gruplarının yoğunluğunun arttığına işaret etmektedir.

1620 cm^{-1} ve 1637 cm^{-1}'de tespit edilen küçük pikler, sırasıyla C=C ve C=O gerilme titreşimlerini yansıtmakta olup, bu durum üründe çifte bağların ve karbonil gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Bu pikler, aynı zamanda akrilik fonksiyonelliğinin halka açılımı reaksiyonu sonucu başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

1408 cm^{-1}'deki pikin genişlemesi, CH_2 eğilme titreşimlerinin artışından kaynaklanmakta ve bu durum, zincirdeki metilen gruplarının sayısındaki artışı işaret etmektedir.

1170 cm^{-1} civarında gözlemlenen şiddetli pik, C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta olup, bu pikin belirgin artışı ürün zincirinde eter bağlarının oluşumunu desteklemektedir. 1060 cm^{-1}'de ortaya çıkan yeni pik de C-O gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. 810 cm^{-1} civarında gözlemlenen yeni pik ise =C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine karşılık gelmekte ve üründeki çifte bağların varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.3 HSO, EHSO ve akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) FT-IR analiz spekturumu.

Özellikle dikkat çeken bir nokta, EHSO spektrumunda 823 cm^{-1} ve 910 cm^{-1}'de gözlemlenen ve epoksit grubunun varlığından görülen C-O-C asimetrik gerilme titreşim piklerinin, AA ile reaksiyon sonrasında kaybolmasıdır. Bu gözlem, epoksit halkalarının açılma reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Buna

ek olarak, AEHSO spektrumunda 3474 cm^{-1}'de gözlemlenen hidroksil piki ve 810 cm^{-1}'deki C-H bükülme titreşim piki de epoksit halkasının açılma reaksiyonunu desteklemektedir.

Bu kapsamlı FT-IR analizi, epokside kenevir tohumu yağının akrilik asit ile reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini ve hedeflenen ürünün elde edildiğini açıkça ortaya koymaktadır. Gözlemlenen spektral değişiklikler, epoksit gruplarının akrilik fonksiyonelliklerle yer değiştirdiğini ve yeni ester bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Bu bulgular, sentezlenen AEHSO'nun yapısal karakterizasyonunu doğrulamakta ve ürünün potansiyel uygulamaları için önemli bir temel oluşturmaktadır.

4.2.2 ^{1}H-NMR Analizi

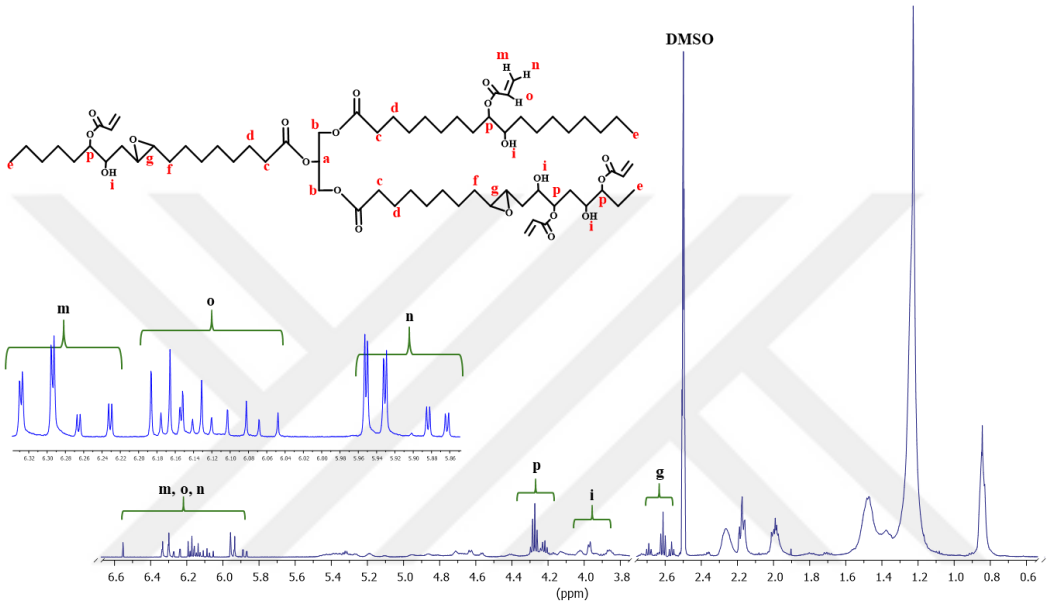
Akrilatlanmış Epokside Kenevir Tohumu Yağının (AEHSO) moleküler yapısını ayrıntılı bir şekilde incelemek amacıyla gerçekleştirilen Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi analizi, ürünün kimyasal kompozisyonu hakkında kritik bilgiler sağlamıştır. Şekil 4.4'de sunulan ^{1}H-NMR spektrumu, döteryumlu dimetil sülfoksit (DMSO-d_6) çözücüsü içinde kaydedilmiş olup, moleküler yapıdaki spesifik protonların kimyasal kayma değerlerini net bir şekilde ortaya koymaktadır.

Spektrumda özellikle dikkat çeken bölge, 5.8 - 6.4 ppm aralığında gözlemlenen m, o ve n pikleridir. Bu karakteristik sinyaller, akrilatlanma reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini doğrulayan akrilat gruplarına ait protonları temsil etmektedir. Bu piklerin varlığı, epokside kenevir tohumu yağı molekülüne akrilik fonksiyonelliğin başarıyla kazandırıldığının açık bir göstergesidir.

Epoksi gruplarına ait sinyallerde gözlemlenen belirgin azalma, 2.6 ppm civarında tespit edilmiştir. Bu azalma, epoksit halkalarının akrilatlanma reaksiyonu sırasında açıldığını ve akrilik gruplarla yer değiştirdiğini kanıtlamaktadır. Bu gözlem, reaksiyonun seçiciliğini ve etkinliğini doğrulamaktadır.

Spektrumda 4.3 ppm civarında gözlemlenen yeni pik, akrilatın yağ molekülüne bağlandığı bölgedeki protona ait olup, kovalent bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, 4 ppm civarında tespit edilen küçük pikler, muhtemelen reaksiyon sırasında oluşan hidroksil gruplarına ait olup, bu durum epoksit halkalarının açılma mekanizmasını desteklemektedir.

0.5-2.5 ppm aralığında gözlemlenen sinyaller, yağ asidi zincirlerinde bulunan metil ve metilen gruplarına ait protonları temsil etmektedir. Bu piklerin korunmuş olması, akrilatlanma reaksiyonunun yağ molekülünün ana iskeletini etkilemediğini ve yağ asidi zincirlerinin yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Bu gözlem, reaksiyonun kontrollü bir şekilde ve hedeflenen bölgelerde gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.4 Akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) ^{1}H-NMR spektrumu.

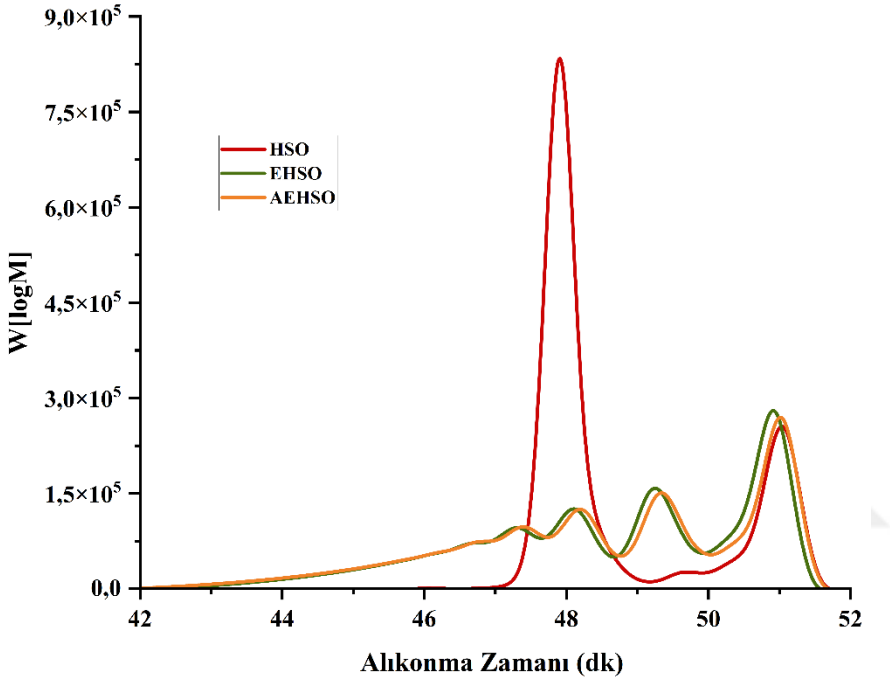
Bu kapsamlı NMR analizi, AEHSO'nun moleküler yapısını aydınlatmada kritik bir rol oynamıştır. Elde edilen veriler, akrilatlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiğini kanıtlamıştır. Epoksit gruplarının akrilik fonksiyonelliklerle yer değiştirmesi, hidroksil gruplarının oluşumu ve yağ asidi zincirlerinin korunması, sentezlenen AEHSO'nun yapısal karakterizasyonunu kanıtlamıştır.

4.3 Akrillenmiş ve Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağının GPC Analizi

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi, kenevir tohumu yağı (HSO), epokside kenevir tohumu yağı (EHSO) ve akrillenmiş epokside kenevir tohumu yağının (AEHSO) moleküler ağırlık dağılımlarını ve yapısal değişimlerini

incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.5'de ve sayısal sonuçlar tablo 4.1 de gösterilmiştir.

Kenevir tohumu yağının GPC analizi, kompleks bir molekül ağırlığı dağılımı ortaya koymuştur. Kromatogramda gözlemlenen ana pik (48. dakika), çoklu doymamış yağ asitlerince zengin trigliseritleri temsil etmektedir. Doymuş ve tek doymamış trigliseritlerden oluşan ikincil bir pik ise 51. dakika civarında tespit edilmiştir. Kenevir tohumu yağının polidispersite değeri 1,323 ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı 2318 g/mol olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5 Sentezlenen HSO, EHSO ve AEHSO yağlarının GPC spektrumları

Epoksidasyon reaksiyonu sonrasında, EHSO'nun moleküler karakteristiklerinde belirgin değişimler gözlemlenmiştir. 48. Dakikada şiddetli olarak gözlenen ana trigliserit pikinde çok ciddi azalma gözlemlenmiştir. Mw değeri 2752 g/mol'e yükselirken, sayı ortalama molekül ağırlığı (Mn) 1707 g/mol olarak neredeyse sabit kalmıştır. Bu artış, çift bağların epoksidasyonu sırasında gerçekleşen molekül ağırlığı artışını yansıtmaktadır. Polidispersite değerinin 1,61'e yükselmesi, molekül ağırlık dağılımının genişlediğini göstermektedir.

AEHSO numunesinin GPC analizi, akrilatlanma reaksiyonunun moleküler yapı üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur. Mn değeri 1689 g/mol, Mw değeri ise 2853,9 g/mol olarak belirlenmiştir. Mw değerindeki artış, epoksit halkalarının akrilik asit ile açılması ve moleküllerin akrilatlanması ile ilişkilendirilmektedir.

Polidispersite değerinin (D=1,6895) EHSO'ya kıyasla artması, molekül ağırlık dağılımının daha da genişlediğini göstermektedir.

Tablo 4.1 GPC analizi sonucu elde edilen yağların molekül ağırlık dağılımları.

GPC	Mn:	Mw:	Mz:	Mv:	D:	Vp:	Mp:	A:	10%:	30%:	50%:	70%:	90%:
Hemp	1753	2318	2745	2318	1,323	14,37	3089	13050	913,25	1192,9	2880	3081,6	3284,5
EHO	1707,2	2752	4781	2752	1,6121	15,27	1001	12303	952,35	11155,8	1948,9	3070	5669
AEHO	1689	2853,9	5239,9	2853,9	1,6895	15,3	959,4	12452	9153	1131,7	1945	3141	5949,7

GPC analizi, kenevir tohumu yağının kimyasal modifikasyonlar sonucunda moleküler ağırlık dağılımında meydana gelen değişimleri net bir şekilde göstermekte ve yağların yapısal karakterizasyonuna dair önemli katkılar sağlamıştır.

4.4 Fotopolimerizasyon Deneyleri

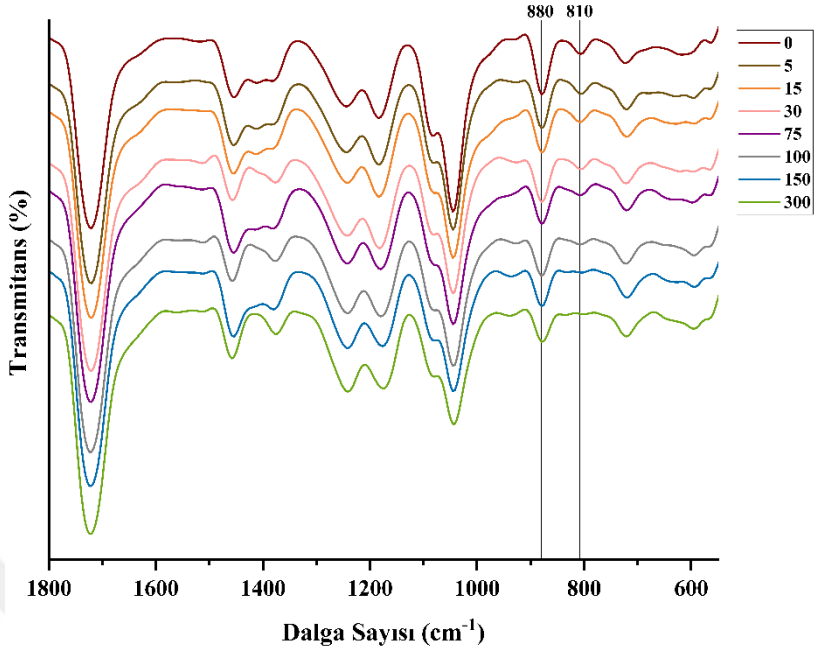
4.4.1 RT-FTIR Analizi

Akrilatlanmış epokside kenevir yağı (AEHSO) bazlı fotopolimerizasyon formülasyonlarının gerçek zamanlı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (RT-FTIR) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen dönüşüm değerleri incelenmiştir. Tablo 4.2'de sunulan veriler, farklı monomer kompozisyonlarının fotopolimerizasyon kinetiği üzerindeki etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. Tüm formülasyonlarda Irgacure 651 fotobaşlatıcısı %1,5 oranında kullanılmıştır.

AEHSO'nun tek başına kullanıldığı formülasyonda 300 saniye hamamatsu ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucunda %92,5'lik yüksek bir dönüşüm oranı elde edilmiştir. Şekil 4.6'de görüldüğü üzere, 300 saniyelik aydınlatma sonucunda 810 cm^{-1} (-C=C-) pikindeki belirgin azalma, FTIR analizi ile açıkça gözlemlenmiştir. Bu sonuç, AEHSO'nun fotopolimerizasyon için uygun reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

AEHSO'nun diğer monomerlerle 1:1 oranda hazırlanmış olan formülasyonlarda ise farklı dönüşüm oranları gözlemlenmiştir. AEHSO/TPGDA (50/50) karışımı %92,2'lik bir dönüşüm oranı sergilemiş olup, bu değer saf AEHSO'ya oldukça

yakındır. Bu durum, TPGDA'nın AEHSO ile uyumlu bir şekilde kopolimerize olabildiğini ve sistemin genel reaktivitesini koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6 Sentezlenen AEHSO'nun farklı UV aydınlatma sürelerinde C=C çift bağ konsantrasyonundaki azalmanın zamana bağlı değişimi.

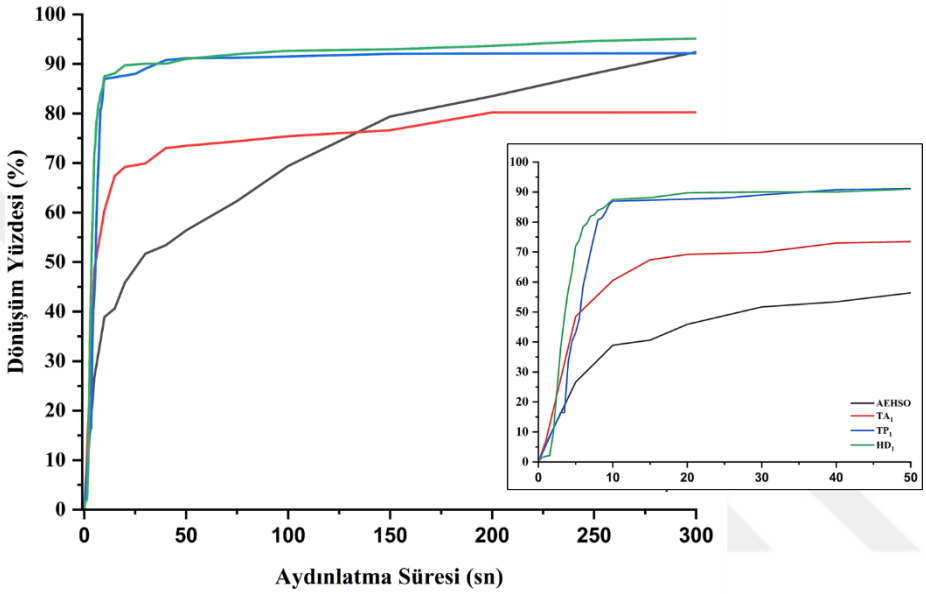
AEHSO/HDDA (50/50) formülasyonu en yüksek dönüşüm oranını (%95,1) sergilemiştir. HDDA'nın yüksek fonksiyonalitesi ve reaktivitesi, formülasyonun genel dönüşüm oranını artırmada etkili olmuştur. Bu sonuç, HDDA'nın AEHSO bazlı sistemlerde çapraz bağlanma yoğunluğunu artırmak için etkili bir kopolimer olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Öte yandan, AEHSO/TMPTA (50/50) formülasyonu diğerlerine kıyasla daha düşük bir dönüşüm oranı (%80,3) sergilemiştir. Bu durum, TMPTA'nın yüksek fonksiyonalitesine rağmen, sistem içerisinde erken çapraz bağlanma veya difüzyon sınırlamaları gibi faktörlerden dolayı tam dönüşüme ulaşamadığını düşündürmektedir.

Tablo 4.2 Hazırlanan formülasyonların bileşenleri ve nihai dönüşüm yüzdeleri.

No:	AEHSO	TMPTA	TPGDA	HDDA	Irg 651	Dönüşüm (%)
AEHSO	%100	-	-	-	%1.5	**92,5 %**
TA_1	%50	%50	-	-	%1.5	**80,3 %**
TP_1	%50	-	%50	-	%1.5	**92,2 %**
HD_1	%50	-	-	%50	%1.5	**95,1 %**

Dönüşüm eğrileri (şekil 4.7), incelenen dört bileşiğin (AEHO, TMPTA, TPGDA ve HDDA) farklı fotopolimerizasyon kinetiklerini göstermektedir. TPGDA ve HDDA en hızlı başlangıç dönüşüm hızını sergileyerek ilk 10 saniye içinde yaklaşık %85-90 dönüşüme ulaşmış ve 300 saniye sonunda en yüksek dönüşüm yüzdesini (%95 civarı) elde etmiştir. Bu, bu bileşiklerin yüksek reaktiviteye ve hızlı kürlenme özelliklerine sahip olduğunu gösterir. TMPTA orta düzeyde bir performans gösterirken, AEHO en yavaş başlangıç dönüşüm hızını sergilemiş ancak sürekli bir artışla 300 saniye sonunda yaklaşık %90 dönüşüme ulaşmıştır.



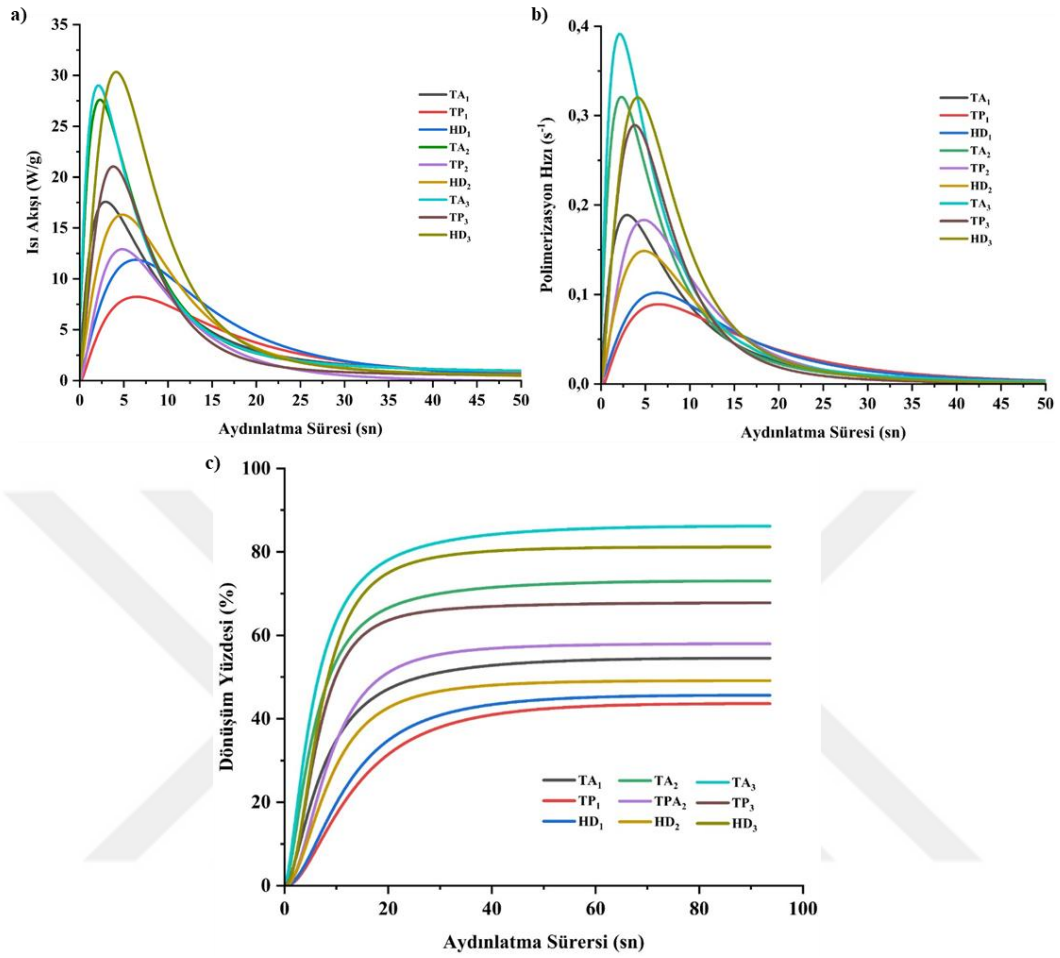
Şekil 4.7 Hazırlanan formülasyonların 300 saniye aydınlatma sonucu dönüşüm yüzdeleri grafiği.

Bu RT-FTIR analizi sonuçları, AEHSO bazlı fotopolimer formülasyonlarının yüksek reaktivite ve dönüşüm oranları sergilediğini göstermektedir. Farklı komonomerlerin eklenmesi, dönüşüm oranlarını ve muhtemelen final ürün özelliklerini etkilemektedir. Bu bulgular, AEHSO'nun çeşitli fotopolimerizasyon uygulamalarında kullanım potansiyelini ortaya koymakta ve formülasyon optimizasyonu için değerli veriler sunmaktadır.

4.4.2 Foto-DSC Analizi

Akrilatlanmış epokside kenevir yağı (AEHSO) bazlı fotopolimerizasyon formülasyonlarının Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Foto-DSC) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen Isı akışı, Polimerizasyon hızı ve Dönüşüm yüzde grafikleri şekil 4.8'de verilmiştir. AEHSO içeren farklı monomer

kompozisyonlarının fotopolimerizasyon kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm formülasyonlarda Irgacure 651 fotobaşlatıcısı %1,5 oranında kullanılmıştır.



Şekil 4.8 Hazırlanan formülasyonların Foto – DSC analizleri (a: Isı akışı, b: Polimerizasyon hızı, c: Dönüşüm yüzdesi).

Şekil 4.8a'da gösterilen ısı akışı grafiği, polimerizasyon reaksiyonunun ekzotermik doğasını yansıtmaktadır. Her bir monomer sistemi için farklı profiller gözlemlenmektedir. TMPTA formülasyonları genellikle en yüksek pik yoğunluğunu gösterirken, bunu HDDA ve TPGDA formülasyonları takip etmektedir. Bu, TMPTA'nın daha reaktif olduğunu ve daha hızlı bir polimerizasyon başlangıcı sergilediğini göstermektedir.

Şekil 4.8b'de verilen polimerizasyon hızı grafikleri, reaksiyonun zaman içindeki ilerleyişini göstermektedir. TMPTA içeren formülasyonlar genellikle en yüksek polimerizasyon hızlarına ulaşmaktadır, bu da bu sistemin daha reaktif olduğunu doğrulamaktadır. HDDA ve TPGDA içerenler ise daha düşük maksimum hızlar sergilemektedir. TMPTA içeren formülasyonların daha erken pik verdiği

gözlemlenmektedir, bu da daha hızlı bir başlangıç aşaması olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.8c'de gösterilen dönüşüm yüzdesi grafikleri, reaksiyonun ilerlemesini ve nihai dönüşüm derecesini göstermektedir. TMPTA içeren formülasyonların genellikle en yüksek nihai dönüşüm yüzdelerine ulaşmaktadır (yaklaşık %80 civarında). HDDA içerenler orta seviyede bir dönüşüm gösterirken, TPGDA içeren formülasyonlar en düşük nihai dönüşüm yüzdelerine sahiptir. Bu farklılıklar, monomerlerin fonksiyonelliği ve reaktivitesi ile ilişkilendirilebilir. TMPTA'nın üç fonksiyonlu yapısı, daha yüksek çapraz bağlanma derecesi ve dolayısıyla daha yüksek dönüşüm sağlamaktadır.

Tablo 4.3 Foto – DSC analizi sonucu elde edilen Dönüşüm Yüzdeleri ve Maksimum Polimerizasyon Hızları.

Formülasyonlar	% Dönüşüm	$t_{Mak.\ Pol.}$ (sn)
TA_1	54,5	2,83
TA_2	73	2,23
TA_3	86	2,03
TP_1	43,6	6,43
TP_2	58	4,83
TP_3	67,8	3,83
HD_1	45,6	6,43
HD_2	49	4,83
HD_3	81	4,03

Genel olarak, Tablo 4.3'de görüldüğü üzere AEHSO oranı arttıkça, hazırlanan tüm formülasyonların dönüşüm yüzdelerinde düşüş ve maksimum polimerizasyon sürelerinde artış gözlemlenmiştir.

TMPTA içeren formülasyonlar en yüksek dönüşüm yüzdelerini ve en kısa polimerizasyon sürelerini sergilerken, AEHSO artışıyla birlikte performansında düşüş yaşanmıştır (dönüşüm %86'dan %54,5'e düşerken, maksimum polimerizasyon hızı süresi 2,03 saniyeden 2,83 saniyeye yükselmiştir). TPGDA içeren formülasyonalrda ise orta seviyede bir performans göstermiş, AEHSO artışıyla dönüşüm yüzdesi %67,8'den %43,6'ya düşerken, maksimum polimerizasyon süresi 3,83 saniyeden 6,43 saniyeye yükselmiştir. HDDA

içerenlerde ise en belirgin değişimi göstermiş, AEHSO artışıyla dönüşüm yüzdesi %81'den %45,6'ya keskin bir düşüş yaşarken, polimerizasyon süresi 4,03 saniyeden 6,43 saniyeye çıkmıştır.

Foto DSC çalışmaları sonucunda, artan Akrilatlanmış Epokside Kenevir Yağı Oranı (AEHSO) ile tüm monomer sistemlerinde polimerizasyon etkinliğinde bir düşüş gözlemlenmiş olsa da, bu değerlerin fotopolimerizasyon için hala yeterli seviyede olduğunu göstermektedir. Sentezlenen yeni biyobazlı oligomerin etkinliği, %50 oranında kullanıldığında bile formülasyonlardaki dönüşüm yüzdelerinin %40'ın altına düşmemesi ile kanıtlanmıştır.

4.5 Jel İçeriği Analizi ve Şişme Analizi (Etanol, Su ve Toluen ile):

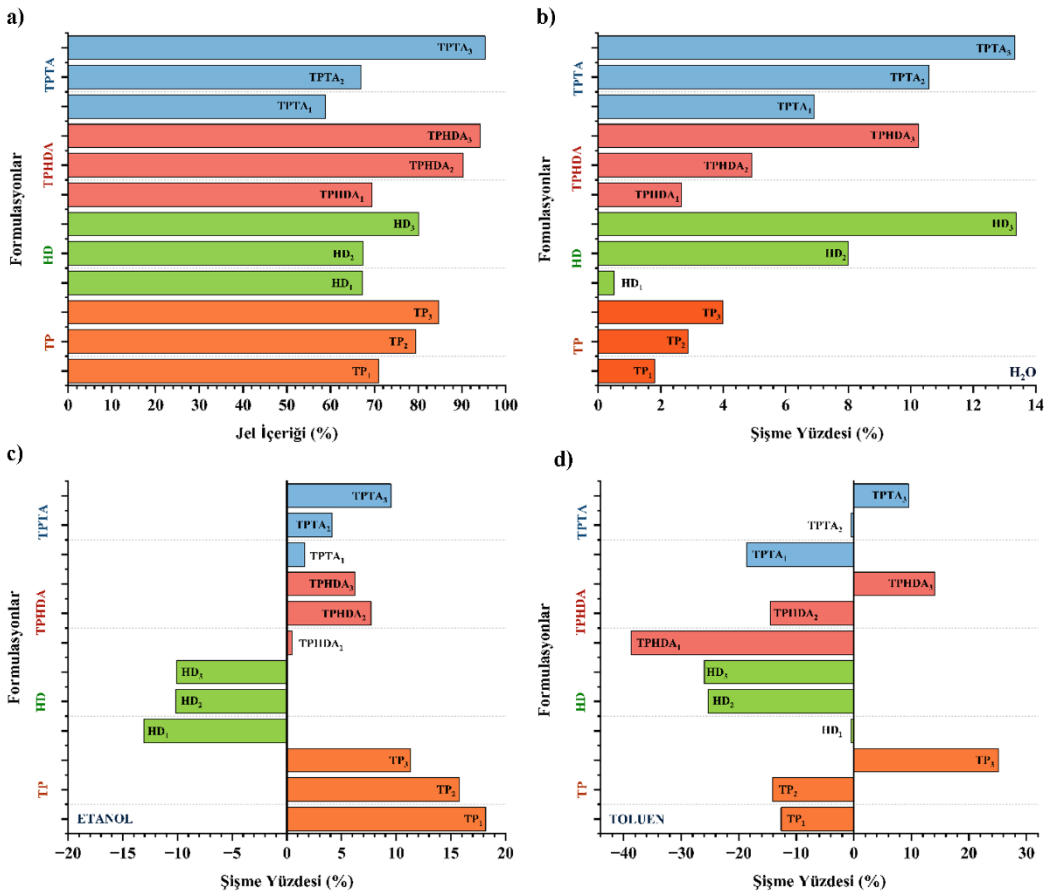
AEHSO içeren ve farklı monomer oranları ile hazırlanmış olan polimerlerin jel içeriği yüzdesi ve farklı çözücüler (su, etanol ve toluen) içerisindeki davranışları incelenmiştir. Jel içeriği analizleri, hazırlanan filmlerin çapraz bağlanma derecesini ve ağ yapısını anlamak için kritik öneme sahiptir. Şekil 4.9 a'da gösterilen jel içeriği yüzdesi sonuçları incelendiğinde, AEHSO oranının artışıyla formülasyonların jel yüzdesinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu sonuç, AEHSO konsantrasyonundaki artışın çapraz bağlanma yoğunluğunu azalttığına işaret etmektedir.

Farklı monomer sistemleri için elde edilen ortalama jel içeriği değerleri şu şekilde sıralanmıştır: TP (%78,4), HD (%71,6), TPHDA (%84,6) ve TPTA (%73,7). Bu sonuçlar ışığında, TPGDA (Tripropilen Glikol Diakrilat) ve HDDA (1,6-Hekzandiol Diakrilat) monomerlerini içeren formülasyonların en yüksek jel içeriği değerlerini verdiği tespit edilmiştir. Bu bulgu, söz konusu monomerlerin AEHSO ile daha uyumlu bir kopolimerizasyon gerçekleştirdiğini ve daha etkin bir çapraz bağlı ağ yapısı oluşturduğunu göstermektedir.

TMPTA (Trimetilolpropan Triakrilat) içeren formülasyonlarda ise farklı bir davranış gözlemlenmiştir. TMPTA'nın üç fonksiyonlu akrilat yapısı, polimerizasyon reaksiyonunun hızlı bir şekilde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu hızlı kürlenme, sentezlenen AEHSO oligomeri ile TMPTA arasındaki etkileşimi sınırlandırmakta ve sonuç olarak daha düşük jel içeriği değerlerine yol açmaktadır. Bu fenomen, en belirgin şekilde $TPTA_1$ formülasyonunda gözlemlenmiştir.

TMPTA ve TPGDA içeren bu formülasyon, en yüksek AEHSO oranına sahip olmasına rağmen, %58,9'luk jel içeriği ile çalışmadaki en düşük değeri sergilemiştir. Bu sonuçlar, fotopolimerizasyon sistemlerinde monomer seçimi ve konsantrasyonunun, nihai polimer ağ yapısı üzerindeki kritik etkisini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.9 b'de sunulan verilere göre, polimerlerin su ortamındaki davranış karakteristikleri incelendiğinde, formülasyonlardaki AEHSO miktarının artışıyla filmlerin su absorpsiyon kapasitesinde genel bir azalma gözlemlenmiştir. En yüksek su absorpsiyonu gösteren formülasyonlar sırasıyla HD_3 (%13,37), $TPTA_3$ (%13,33) ve $TPHDA_3$ (%10,25) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca tüm formülasyonlarda su içerisinde belirgin bir degradasyon gözlemlenmemiştir, bu da filmlerin su ortamında yapısal bütünlüklerini koruduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.9 Hazırlanan polimerlerin farklı çözücü içerisindeki davranışları.

Etanol içerisindeki davranışlar incelendiğinde (Şekil 4.9c), monomer tipine bağlı olarak farklı eğilimler gözlemlenmiştir. TPGDA (Tripropilen Glikol Diakrilat) monomeri içeren filmlerde etanol absorpsiyonu ve buna bağlı şişme eğilimi tespit edilirken, HDDA (1,6-Hekzandiol Diakrilat) içeren filmlerde degradasyon gözlemlenmiştir. Bu durum, TPGDA bazlı filmlerin etanol ile daha uyumlu bir etkileşim gösterdiğini, HDDA bazlı filmlerin ise etanol varlığında yapısal stabilitelerini koruyamadığını göstermektedir.

Toluen içerisindeki davranışlar (Şekil 4.9d) ise AEHSO içeriğine bağlı olarak belirgin farklılıklar göstermiştir. En düşük AEHSO içeriğine sahip filmlerde toluen absorpsiyonu ve buna bağlı şişme gözlemlenirken, daha yüksek AEHSO içeriğine sahip filmlerde (1 ve 2 numaralı formülasyonlar) maksimum %39'a varan oranlarda degradasyon tespit edilmiştir. Bu sonuç, AEHSO'nun film yapısında toluen direncini azalttığını göstermektedir.

4.6 Temas Açısı Analizi

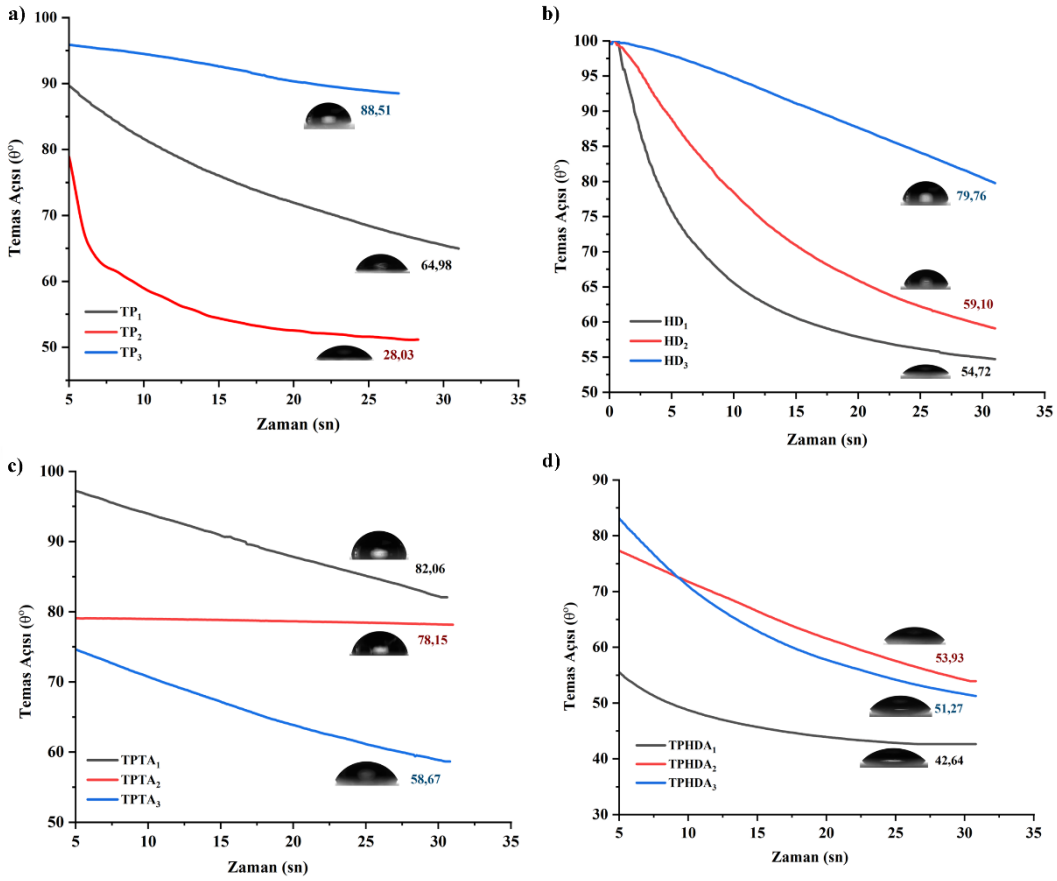
Hazırlanan farklı monomer kompozisyonlarına sahip formülasyonların cam yüzeye kaplanması sonucu elde edilen filmlerin temas açıları 30 saniye boyunca incelenmiştir.

Şekil 4.10 a'da gösterilen TP serisi için temas açısı analizi sonuçları, formülasyon bileşiminin yüzey özellikleri üzerindeki belirgin etkisini ortaya koymaktadır. En yüksek TPGDA oranına sahip TP_3 numunesinde, 30 saniye sonunda 88,51°'lik temas açısı ile en yüksek hidrofobik karakter gözlemlenmiştir. Bu sonuç, TPGDA'nın film yüzeyinde hidrofobik özellik sağladığını göstermektedir.

Buna karşılık, en yüksek AEHSO oranına sahip TP_1 numunesinde, temas açısının zamanla hızlı bir düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. TP_1 numunesinin temas açısı, başlangıçta 89° iken 30 saniye sonunda 64,98°'ye düşmüştür.

Şekil 4.10b'de sunulan HD serisi temas açısı sonuçları, HDDA (1,6-Hekzandiol Diakrilat) oranının artışıyla temas açısının arttığını göstermektedir. HD_1'den HD_3'e doğru gidildikçe, yani HDDA oranı arttıkça, temas açısının yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu trend, HDDA'nın diğer kullanılan monomerlere kıyasla daha hidrofobik özellikte olduğunu doğrulamaktadır. HD_3 numunesinin 30 saniye

sonundaki temas açısı 79,76° olarak ölçülmüş olup, bu değer serinin en yüksek hidrofobik karakterini temsil etmektedir.



Şekil 4.10 Cam yüzeye kaplanan formülasyonların temas açısı ölçümleri (30s).

Şekil 4.10c'de gösterilen TPTA serisi (TMPTA bazlı formülasyonlar) temas açısı sonuçları, formülasyon bileşiminin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. $TPTA_1$ numunesi, 30 saniye sonunda 82,06°'lik başlangıç temas açısı ile serinin en yüksek hidrofobik karakterini sergilemiştir. $TPTA_2$ ve $TPTA_3$ numuneleri ise daha düşük açıları göstermiştir. $TPTA_3$ numunesinin 30 saniye sonundaki temas açısı 58,67° olarak ölçülmüştür, bu da TMPTA oranının artışıyla hidrofilik karakterin arttığını göstermektedir.

Şekil 4.10d'de sunulan TPHDA serisi temas açısı sonuçlarında $TPHDA_1$'den $TPHDA_3$'e doğru gidildikçe, AEHSO oranının azalıp TPGDA ve HDDA oranlarının artmasıyla, temas açılarında genel bir artış gözlemlenmiştir. $TPHDA_1$ numunesi başlangıçta en düşük temas açısını (yaklaşık 55°) gösterirken, 30 saniye

sonunda 42,64°'ye düşmüştür. $TPHDA_3$ numunesi ise 30 saniye sonunda 53,93° ile serinin en yüksek hidrofobik karakterini sergilemiştir.

Tablo 4.4 Cam yüzeye hazırlanan kaplamaların zamana bağlı temas açıları.

Zaman (sn)	HD_1	HD_2	HD_3	TP_1	TP_2	TP_3	$TPHDA_1$	$TPHDA_2$	$TPHDA_3$	$TPTA_1$	$TPTA_2$	$TPTA_3$
5	75,7	88,9	97,9	89,7	84,3	95,9	55,5	83,1	77,3	97,2	79,1	74,6
10	65,6	78,4	94,7	81,6	60,3	94,5	48,7	71,0	71,8	94,0	79,0	70,7
15	60,6	70,9	91,1	76,1	55,0	92,6	45,7	63,0	66,5	90,9	78,8	67,2
20	57,9	65,9	87,7	71,9	52,7	90,3	43,9	57,8	61,6	87,9	78,6	63,9
25	56,2	62,2	84,1	68,4	51,8	88,9	42,9	54,2	57,6	85,2	78,5	61,1

Tabloda 4.4'de farklı seriler için temas açılarının 5, 10, 15, 20 ve 25 saniyelik zaman aralıklarında ölçülen değerleri özetlenmiştir. Bu sonuçlar, formülasyonlarda kullanılan monomerlerin ve oranlarının, filmlerin yüzey özelliklerini ve su ile etkileşimini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur.

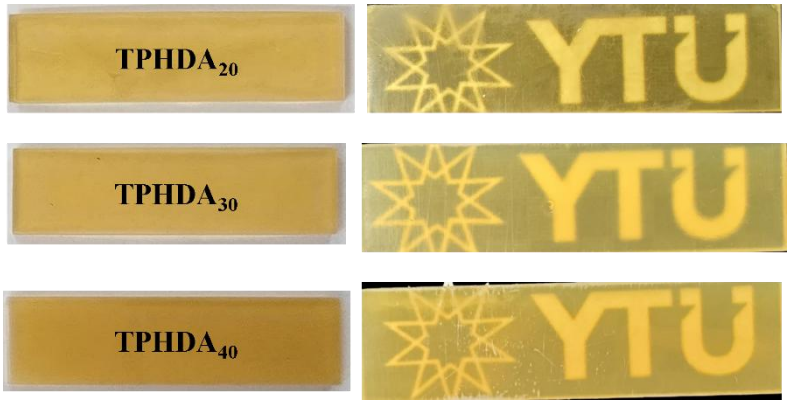
4.7 3B Baskı Çalışmaları

3B baskı çalışmalarında, akrilatlanmış kenevir tohumu yağı (AEHSO) bazlı UV kürlenebilir reçinelerin 3B baskı uygulamalarındaki performansı incelenmiştir. Üç farklı formülasyon ($TPHDA_{20}$, $TPHDA_{30}$ ve $TPHDA_{40}$) geliştirilmiş ve bu formülasyonların UV kürlenme süreleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Tablo 4.5 3B baskı çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar.

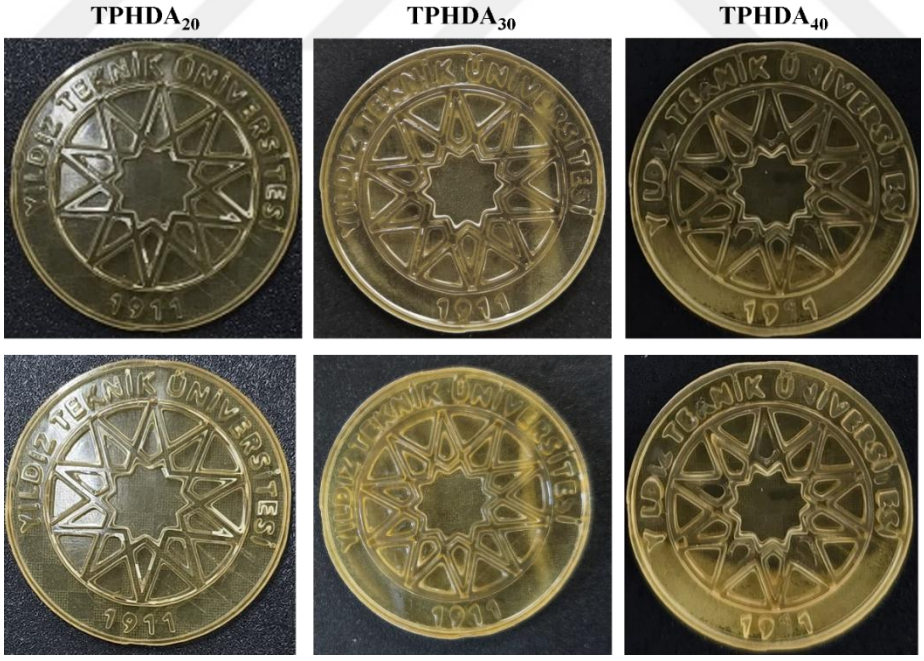
Formulasyonlar	AEHSO (%)	TPGDA (%)	HDDA (%)	BAPO (%)	Aydınlatma Süresi (sn)
$TPHDA_{20}$	10	20	20	3	**15**
$TPHDA_{30}$	15	17,5	17,5	3	**30**
$TPHDA_{40}$	20	15	15	3	**60**

Tablo 4.5 deki formülasyonlarda AEHSO oranı arttıkça, optimum polimerizasyon ve baskı kalitesi elde etmek için gerekli olan UV ışığına maruz kalma süresinin de artırılması gerektiği gözlemlenmiştir. En düşük AEHSO konsantrasyonuna sahip formülasyon olan $TPHDA_{20}$'de (%20 AEHSO), her bir katman için 15 saniyelik bir kürlenme süresinin yeterli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.11 Hazırlanan formülasyonlar ile basılan 15x8x2 mm boyutlarındaki dikdörtgen şekiller.

Bu formülasyonda, düşük AEHSO oranı nedeniyle, çapraz bağlanma reaksiyonları nispeten hızlı bir şekilde tamamlanmakta ve polimer ağı oluşmaktadır. Bununla birlikte, AEHSO oranının kütlece %40'a yükseltildiği $TPHDA_{40}$ formülasyonunda, optimum baskı kalitesine ulaşmak için her bir katmanın kürlenme süresi 60 saniyeye çıkarılmıştır. Bu sonuçlar yüksek AEHSO içeriğinin, 3B reçinenin viskozitesini ve fotopolimerizasyon kinetiğini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.



Şekil 4.12 Hazırlanan formülasyonlar ile 3B yazıcıda basılan üniversite logosu.

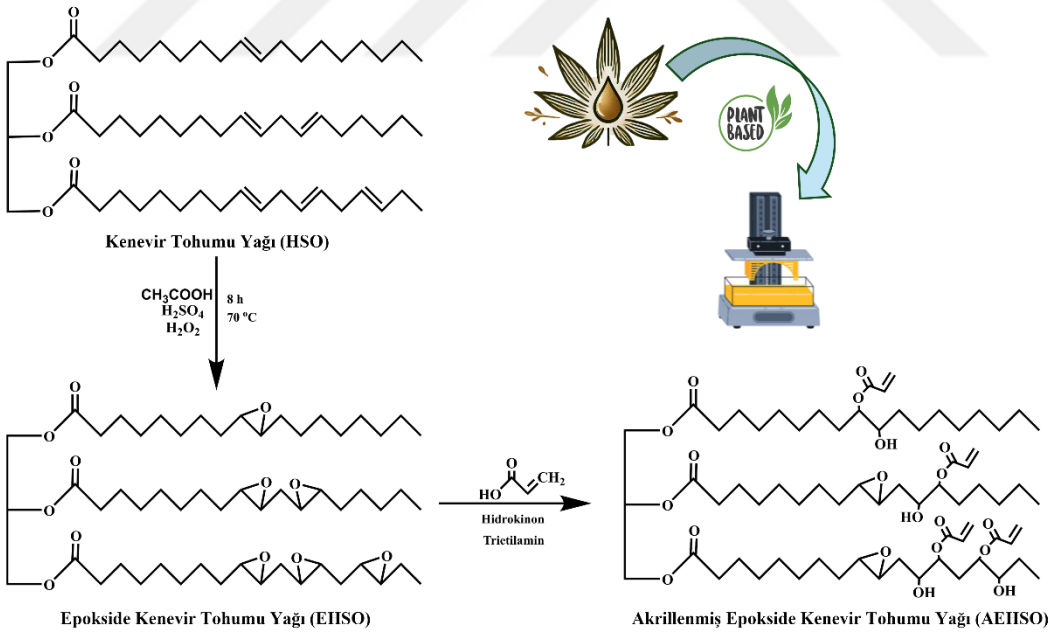
AEHSO oranının artışıyla birlikte 3B yazıcı sonucu basılan polimerlerin fiziksel özelliklerinde değişimler gözlemlenmiştir. AEHSO içeriğinin artmasıyla polimerlerin elastikiyetinin arttığı ve kırılganlığının azaldığı tespit edilmiştir. Bu

değişim, her ne kadar çok belirgin olmasa da, AEHSO'nun polimer matrisine kattığı esneklik ve dayanıklılık açısından önemlidir. Bu gözlem, AEHSO'nun yapısındaki yağ asidi zincirlerinin, polimer ağına esneklik kazandırdığını ve iç gerilmeleri azalttığını düşündürmektedir. Ayrıca artan AEHSO içeriğiyle birlikte, elde edilen yapıların daha opak hale geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.12'de, hazırlanan formülasyonlar kullanılarak üniversite logosu basılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Görüntülerde, AEHSO içren 3B şekillerde logo detaylarının netliğinde ve keskinliği net bir şekilde görülebilmektedir. Bu sonuçlar, AEHSO içeren formülasyonalrın detaylı baskılarda da iyi sonuçlar verdiğini kanıtlamaktadır.

5
SONUÇ

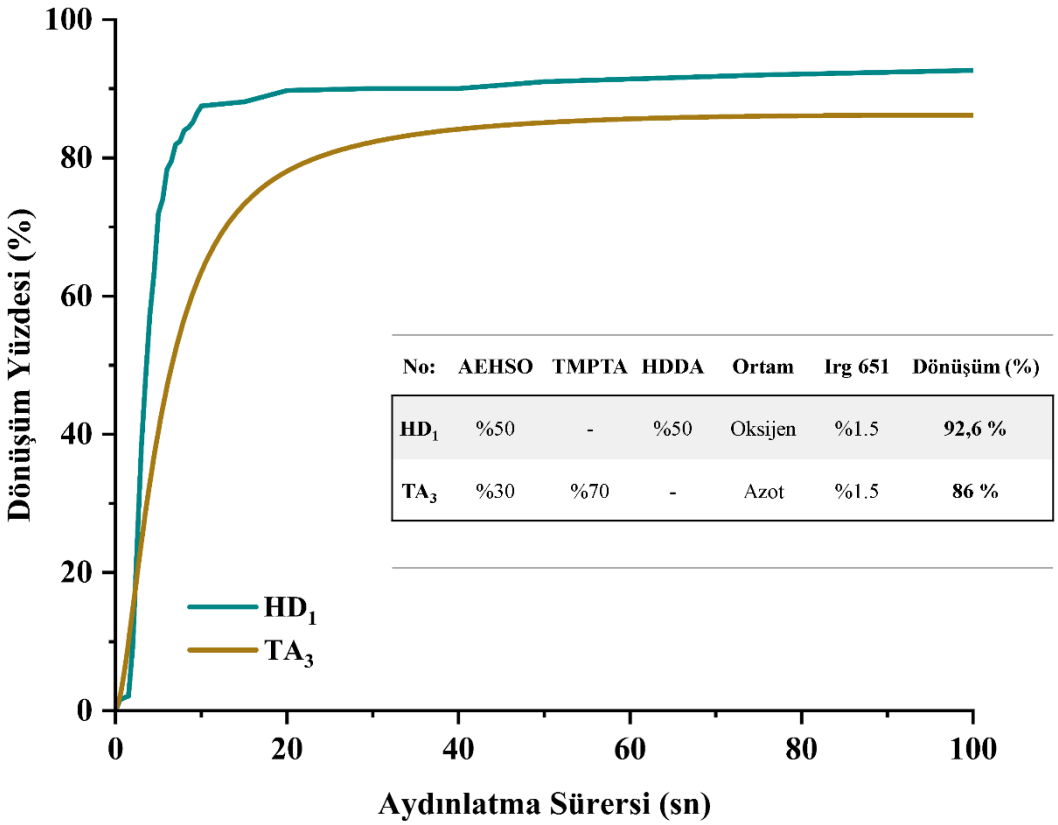
Bu araştırma, yenilenebilir bir kaynak olan kenevir tohumu yağından elde edilen çevre dostu, UV-kürlenebilir bir formülasyonun başarılı bir şekilde geliştirilmesini sunmaktadır. Akrilatlanmış Epoksitlenmiş Kenevir Tohumu Yağı (AEHSO) iki aşamalı bir süreçle sentezlenmiştir. İlk aşamada, kenevir yağındaki çift bağlar hidrojen peroksit varlığında epoksitlenerek epokside kenevir yağı (EHO) elde edilmiş ardından epoksi halkasının açılması ile akrilatlanmış epokside kenevir yağı (AEHO) başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen AEHO oligomerinin yapısal karakterizasyonu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 AEHSO sentez şeması.

Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen AEHO oligomeri farklı akrilik sistemler ile formüle edilmiştir. Bu kapsamda, Trimetilolpropan Triakrilat (TMPTA), tripropilen glikol diakrilat (TPGDA) ve 1,6-hekzandiol diakrilat (HDDA)

kullanılarak çeşitli formülasyonlar hazırlanmıştır. Elde edilen formülasyonların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiş olup, kürleme kinetikleri foto-diferansiyel taramalı kalorimetre (foto-DSC) tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Formülasyonların fotokürlenme davranışları, farklı aydınlatma sürelerinde gerçek zamanlı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (RT-FTIR) analizleri ile sistematik olarak takip edilmiştir.

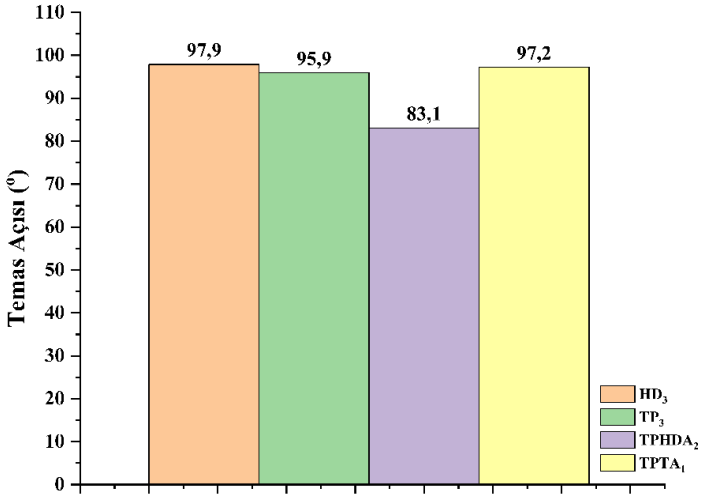


No:	AEHSO	TMPTA	HDDA	Ortam	Irg 651	Dönüşüm (%)
HD_1	%50	-	%50	Oksijen	%1.5	**92,6 %**
TA_3	%30	%70	-	Azot	%1.5	**86 %**

Şekil 5.2 Foto-DSC ve RT-FTIR analizleri sonucu elde edilen dönüşüm yüzdelerinin karşılaştırılması.

Azot atmosferi altında gerçekleştiren Foto-DSC analizi ve hava ortamında ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen RT-FTIR analizi sonuçları incelendiğinde en iyi dönüşüm yüzdeleri şekil 5.2 de görüldüğü üzere HDDA içeren HD_1 formülasyonu ve TMPTA içeren TA_3 fomülasyonunda gözlemlenmiştir.

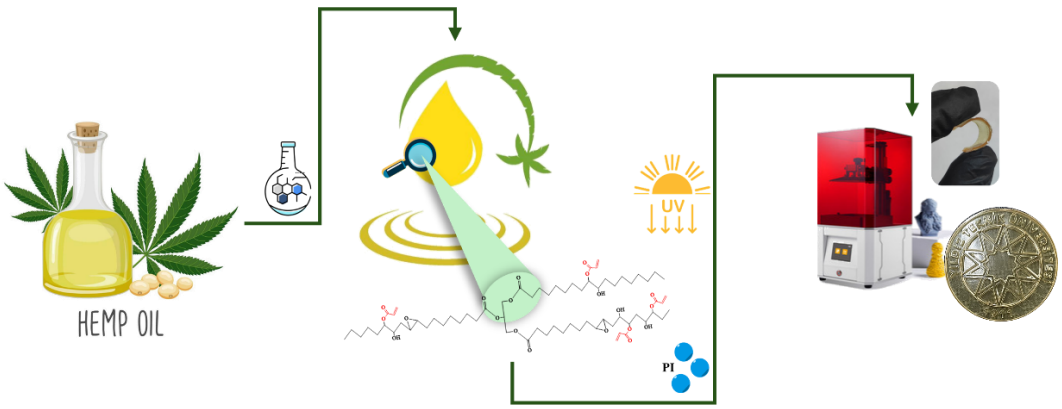
Hazırlanan formülasyon serilerinde temas açısı sonuçları incelendiğinde, eklenen AEHSO oligomerinin kaplamaların hidrofobik karakterini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. TPGDA bazlı formülasyonlarda (TP serisi), artan TPGDA oranı ile hidrofobik karakterin güçlendiği ve TP_3 numunesinde 95,9° lik temas açısı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3 Temas açısı ölçümü sonası gözlemlenen en iyi değerler.

HD serisinde, HDDA oranının artışıyla temas açılarında sistematik bir artış gözlemlenmiş (97,9°), bu da HDDA'nın hidrofobik karaktere olumlu katkısını göstermiştir. TMPTA bazlı formülasyonlarda (TPTA serisi) ise, AEHSO oranının artışı hidrofobik karakteri güçlendirmiş, en yüksek temas açısı $TPTA_1$ numunesinde 97,2° olarak kaydedilmiştir. TPHDA serisinde ise en yüksek temas açısı $TPHDA_2$ numunesinde 83,1 olarak gözlemlenmiştir.

AEHSO oligomeri ile hazırlanan fotopolimer kaplamaların fiziksel ve kimyasal dayanımlarını değerlendirmek amacıyla, farklı çözücülerde şişme testleri ve jel içeriği analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen AEHSO oligomerinin fotopolimerizasyon sistemlerinde başarıyla kullanılabildiğini göstermiştir. Özellikle TPHDA serisi formülasyonlarda gözlemlenen %84.6'lık yüksek jel içeriği, oligomerin etkin bir şekilde çapraz bağlı ağ yapısı oluşturduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5.4 Akillenmiş kenevir yağının sentezi ve uygulamasının şematik gösterimi.

Geliştirilen formülasyonlar arasından optimize edilen sistemler, üç boyutlu yazıcı teknolojisinde test edilmiş ve başarılı bir şekilde çeşitli geometrik yapıların basımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kenevir tohumu yağı bazlı UV-kürlenebilir sistemler, polimer endüstrisinde petrol türevli ürünlere alternatif olarak kullanılabilecek sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bu sistemlerin başarılı performansı, çevre dostu malzemelerin endüstriyel uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Özellikle 3B yazıcı teknolojisinde gösterilen başarılı sonuçlar, bu sistemlerin gelecekteki sürdürülebilir üretim teknolojilerinde umut verici bir potansiyele sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

KAYNAKÇA

[1] G. Francucci, F. Cardona, ve N. W. Manthey, "Cure kinetics of an acrylated epoxidized hemp oil-based bioresin system", *Journal of Applied Polymer Science*, c. 128, sy 3, ss. 2030-2037, 2013, doi: 10.1002/app.38380.

[2] C. Williams ve M. Hillmyer, "Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews", *Polymer Revs.*, c. 48, sy 1, ss. 1-10, Oca. 2008, doi: 10.1080/15583720701834133.

[3] S. Briede, A. Barkane, M. Jurinovs, V. K. Thakur, ve S. Gaidukovs, "Acrylation of biomass: A review of synthesis process: Know-how and future application directions", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, c. 35, s. 100626, Haz. 2022, doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100626.

[4] C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, F. Mustata, ve T. Rusu, "Sustainable wood coatings made of epoxidized vegetable oils for ultraviolet protection", *Environ Chem Lett*, c. 19, sy 1, ss. 307-328, Şub. 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01067-w.

[5] F. Cardona, M. T. B. H. Sultan, Abd. R. Abu Talib, F. Ezzah, ve A. Derahman, "Interpenetrating Polymer Network (IPN) with Epoxidized and Acrylated Bioresins and their Composites with Glass and Jute Fibres", *BioResources*, c. 11, sy 1, ss. 2820-2838, Şub. 2016, doi: 10.15376/biores.11.1.2820-2838.

[6] A. Lerma-Canto, M. D. Samper, I. Dominguez-Candela, D. Garcia-Garcia, ve V. Fombuena, "Epoxidized and Maleinized Hemp Oil to Develop Fully Bio-Based Epoxy Resin Based on Anhydride Hardeners", *Polymers*, c. 15, sy 6, s. 1404, Mar. 2023, doi: 10.3390/polym15061404.

[7] Manthey, N. W., Cardona, F., & Aravinthan, T. (2011, January). Mechanical properties of epoxidized hemp oil based biocomposites: preliminary results. In Proceedings of the 1st International Postgraduate

Conference on Engineering, Designing and Developing the Built Environment for Sustainable Wellbeing (eddBE 2011). University of Southern Queensland.

[8] N. W. Manthey, F. Cardona, ve T. Aravinthan, "Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system", *J of Applied Polymer Sci*, c. 125, sy S2, Eyl. 2012, doi: 10.1002/app.35561.

[9] J. Guit *vd.*, "Photopolymer Resins with Biobased Methacrylates Based on Soybean Oil for Stereolithography", *ACS Appl. Polym. Mater.*, c. 2, sy 2, ss. 949-957, Şub. 2020, doi: 10.1021/acsapm.9b01143.

[10] Y. Su, S. Zhang, Y. Chen, T. Yuan, ve Z. Yang, "One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings", *Progress in Organic Coatings*, c. 148, s. 105820, Kas. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105820.

[11] G. S. Batibay, E. Ozcelik Kazancioglu, E. Kose, ve N. Arsu, "Reversible tuning of UV-cured nano hybrid coating from hydrophobic to superhydrophilic", *Progress in Organic Coatings*, c. 152, s. 106113, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106113. [1

[12] X. Li *vd.*, "UV LED curable epoxy soybean-oil-based waterborne PUA resin for wood coatings", *Progress in Organic Coatings*, c. 151, s. 105942, Şub. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105942.

[13] Y. Zhu, C. Romain, ve C. K. Williams, "Sustainable polymers from renewable resources", *Nature*, c. 540, sy 7633, ss. 354-362, Ara. 2016, doi: 10.1038/nature21001.

[14] A. Gandini ve M. N. Belgacem, "The State of the Art of Polymers from Renewable Resources", içinde *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, Elsevier, 2013, ss. 71-85. doi: 10.1016/B978-1-4557-2834-3.00004-5.

[15] G. Z. Papageorgiou, "Thinking Green: Sustainable Polymers from Renewable Resources", *Polymers*, c. 10, sy 9, s. 952, Ağu. 2018, doi: 10.3390/polym10090952.

[16] M. J.-L. Tschan, E. Brulé, P. Haquette, ve C. M. Thomas, "Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources", *Polym. Chem.*, c. 3, sy 4, ss. 836-851, 2012, doi: 10.1039/C2PY00452F.

[17] A. Gandini ve T. M. Lacerda, "Monomers and Macromolecular Materials from Renewable Resources: State of the Art and Perspectives", *Molecules*, c. 27, sy 1, s. 159, Ara. 2021, doi: 10.3390/molecules27010159.

[18] Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. Macromolecular rapid communications, 34(1), 8-37.

[19] D. Keleş, D. Balcı, M. Taşdemir, ve E. Ulutaş, "Polipropilen + %20 Kenevir Takviyeli / Çörek Otu / Maleik Anhidrit Aşılı Polipropilen Polimer Kompozitinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, c. 12, sy 3, ss. 464-474, Eyl. 2024, doi: 10.29109/gujsc.1426580.

[20] M. Rosseto, C. V.T. Rigueto, D. D.C. Krein, N. P. Balbé, L. A. Massuda, ve A. Dettmer, "Biodegradable Polymers: Opportunities and Challenges", içinde *Organic Polymers*, A. Sand ve E. Zaki, Ed., IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.88146.

[21] J. Hou *vd.*, "Low-Dielectric Polymers Derived From Biomass", *ACS Appl. Polym. Mater.*, c. 3, sy 6, ss. 2835-2848, Haz. 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c00043.

[22] C. Vilela *vd.*, "The quest for sustainable polyesters – insights into the future", *Polym. Chem.*, c. 5, sy 9, ss. 3119-3141, 2014, doi: 10.1039/C3PY01213A.

[23] B. Taşdelen ve Ö. F. Güder, "Kitosan/Hiyaluronik Asit/Jelatin Hidrojellerinin Antikanser İlacında Şişme Davranışı ve İlaç Tutma Kapasitesinin İncelenmesi", *European Journal of Engineering and Applied Sciences*, c. 7, sy 1, ss. 21-26, Tem. 2024, doi: 10.55581/ejeas.1447096.

[24] Ezgi Günay, Ed., "Natural and Artificial Fiber-Reinforced Composites as Renewable Sources", May. 2018, doi: 10.5772/intechopen.68740.

[25] S. Almeida *vd.*, "A Brief Evaluation of Antioxidants, Antistatics, and Plasticizers Additives from Natural Sources for Polymers Formulation", *Polymers*, c. 15, sy 1, s. 6, Ara. 2022, doi: 10.3390/polym15010006.

[26] R. P. Babu, K. O'Connor, ve R. Seeram, "Current progress on bio-based polymers and their future trends", *Prog Biomater*, c. 2, sy 1, s. 8, 2013, doi: 10.1186/2194-0517-2-8.

[27] G. Von Haugwitz *vd.*, "Synthesis of Modified Poly(vinyl Alcohol)s and Their Degradation Using an Enzymatic Cascade", *Angew Chem Int Ed*, c. 62, sy 18, s. e202216962, Nis. 2023, doi: 10.1002/anie.202216962.

[28] C. Maraveas, "Production of Sustainable and Biodegradable Polymers from Agricultural Waste", *Polymers*, c. 12, sy 5, s. 1127, May. 2020, doi: 10.3390/polym12051127.

[29] L. Montero De Espinosa ve M. A. R. Meier, "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!", *European Polymer Journal*, c. 47, sy 5, ss. 837-852, May. 2011, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020.

[30] Dotan, A. (2014). Biobased thermosets. In Handbook of thermoset plastics (pp. 577-622). William Andrew Publishing.

[31] S. Malburet, C. Di Mauro, C. Noè, A. Mija, M. Sangermano, ve A. Graillot, "Sustainable access to fully biobased epoxidized vegetable oil thermoset materials prepared by thermal or UV-cationic processes", *RSC Adv.*, c. 10, sy 68, ss. 41954-41966, 2020, doi: 10.1039/D0RA07682A.

[32] B. Salar ve A. Uz, "Omega Yağ Asitleri: Biyolojik Etkileri ve Bitkisel Kaynakları", *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, Haz. 2021, doi: 10.52794/hujpharm.920079.

[33] M. Machado, L. M. Rodriguez-Alcalá, A. M. Gomes, ve M. Pintado, "Vegetable oils oxidation: mechanisms, consequences and protective strategies", *Food Reviews International*, c. 39, sy 7, ss. 4180-4197, Ağu. 2023, doi: 10.1080/87559129.2022.2026378.

[34] J. C. Callaway, "Hempseed as a nutritional resource: An overview", *Euphytica*, c. 140, sy 1-2, ss. 65-72, Oca. 2004, doi: 10.1007/s10681-004-4811-6.

[35] C. Schluttenhofer ve L. Yuan, "Challenges towards Revitalizing Hemp: A Multifaceted Crop", *Trends in Plant Science*, c. 22, sy 11, ss. 917-929, Kas. 2017, doi: 10.1016/j.tplants.2017.08.004.

[36] S. Uluata ve N. Özdemir, "Antioxidant Activities and Oxidative Stabilities of Some Unconventional Oilseeds", *J Americ Oil Chem Soc*, c. 89, sy 4, ss. 551-559, Nis. 2012, doi: 10.1007/s11746-011-1955-0.

[37] K. Aladić *vd.*, "Supercritical CO2 extraction of hemp (Cannabis sativa L.) seed oil", *Industrial Crops and Products*, c. 76, ss. 472-478, Ara. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.07.016.

[38] C. Leizer, D. Ribnicky, A. Poulev, S. Dushenkov, ve I. Raskin, "The Composition of Hemp Seed Oil and Its Potential as an Important Source of Nutrition", *Journal of Nutraceuticals, Functional & Medical Foods*, c. 2, sy 4, ss. 35-53, Ara. 2000, doi: 10.1300/J133v02n04_04.

[39] Food Science, University of Otago, T. Mungure, ve E. Birch, "Analysis of intact triacylglycerols in cold pressed canola, flax and hemp seed oils by HPLC and ESI-MS", *ACHE*, c. 1, sy 1, ss. 48-61, Haz. 2014, doi: 10.15764/ACHE.2014.01005.

[40] J. Liang, A. Appukuttan Aachary, ve U. Thiyam-Holländer, "Hemp seed oil: Minor components and oil quality", *Lipid Technology*, c. 27, sy 10, ss. 231-233, Eki. 2015, doi: 10.1002/lite.201500050.

[41] Cooney, T. I., Cardona, F., & Tran-Cong, T. (2011, January). Kinetics of in situ epoxidation of hemp oil under heterogeneous reaction conditions: an overview with preliminary results. In Proceedings of the 1st international postgraduate conference on engineering, designing and developing the built environment for sustainable wellbeing (eddBE 2011). University of Southern Queensland.

[42] Cooney, T. (2009). Epoxidised resins from natural renewable resources.

[43] D. L. H. Maia ve F. A. N. Fernandes, "Influence of carboxylic acid in the production of epoxidized soybean oil by conventional and ultrasound-assisted methods", *Biomass Conv. Bioref.*, c. 12, sy 12, ss. 5861-5868, Ara. 2022, doi: 10.1007/s13399-020-01130-0.

[44] R. Wang ve T. P. Schuman, "Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review", *Express Polym. Lett.*, c. 7, sy 3, ss. 272-292, 2013, doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.25.

[45] R. Saraswat, Shagun, A. Dhir, A. S. S. Balan, S. Powar, ve M. Doddamani, "Synthesis and application of sustainable vegetable oil-based polymers in 3D printing", *RSC Sustain.*, c. 2, sy 6, ss. 1708-1737, 2024, doi: 10.1039/D4SU00060A.

[46] B. R. Moser, S. C. Cermak, K. M. Doll, J. A. Kenar, ve B. K. Sharma, "A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications", *J Americ Oil Chem Soc*, c. 99, sy 10, ss. 801-842, Eki. 2022, doi: 10.1002/aocs.12623.

[47] A. Salih *vd.*, "Synthesis of Radiation Curable Palm Oil–Based Epoxy Acrylate: NMR and FTIR Spectroscopic Investigations", *Molecules*, c. 20, sy 8, ss. 14191-14211, Ağu. 2015, doi: 10.3390/molecules200814191.

[48] Z. Yan, Z. Ma, J. Deng, ve G. Luo, "Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates", *Chemical Engineering Science*, c. 242, s. 116746, Eki. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2021.116746.

[49] N. Manthey, F. Cardona, G. Francucci, ve T. Aravinthan, "Thermo-mechanical properties of acrylated epoxidized hemp oil based biocomposites", *Journal of Composite Materials*, c. 48, sy 13, ss. 1611-1622, Haz. 2014, doi: 10.1177/0021998313488155.

[50] J. Tang *vd.*, "Preparation and Properties of Plant-Oil-Based Epoxy Acrylate-Like Resins for UV-Curable Coatings", *Polymers*, c. 12, sy 9, s. 2165, Eyl. 2020, doi: 10.3390/polym12092165.

[51] G. Temel ve N. Arsu, "One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthonation and sulfonation process", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, c. 202, sy 1, ss. 63-66, Şub. 2009, doi: 10.1016/j.jphotochem.2008.11.012.

[52] Wardle, B. (2009). Principles and applications of photochemistry. John Wiley & Sons.

[53] Roberts, J. D., Caserio, M. C., & Roberts, J. D. (1965). Basic principles of organic chemistry (p. 1032). New York: WA Benjamin.

[54] G. A. Altun-Çiftçioğlu, A. Ersoy-Meriçboyu, ve C. L. Henderson, "Stochastic modeling and simulation of photopolymerization process", *Polymer Engineering & Sci*, c. 51, sy 9, ss. 1710-1719, Eyl. 2011, doi: 10.1002/pen.21907.

[55] J. P. Fouassier ve J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, 1. bs. Wiley, 2012. doi: 10.1002/9783527648245.

[56] Kaur, M., & Srivastava, A. K. (2002). Photopolymerization: A review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 42(4), 481-512.

[57] C. Decker, "Photoinitiated Curing of Multifunctional Monomers".

[58] Y. Yagci, S. Jockusch, ve N. J. Turro, "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities", *Macromolecules*, c. 43, sy 15, ss. 6245-6260, Ağu. 2010, doi: 10.1021/ma1007545.

[59] H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, D. Marechai, ve A. Ak., "Photopolymerization using Photolatent Amine Catalysts", *J. Photopol. Sci. Technol.*, c. 25, sy 2, ss. 147-151, 2012, doi: 10.2494/photopolymer.25.147.

[60] J. G. Drobny, *Radiation technology for polymers*, Third edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2020.

[61] Aydoğan, B. (2010). Long Wavelength Acting Photoinitiating Systems for Cationic Polymerization (Doctoral dissertation, PhD. Thesis, ITU).

[62] M. V. Kahraman, N. Kayaman-Apohan, N. Arsu, ve A. Güngör, "Flame retardance of epoxy acrylate resin modified with phosphorus containing compounds", *Progress in Organic Coatings*, c. 51, sy 3, ss. 213-219, Ara. 2004, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.014.

[63] Q. Wang, G. X. Chen, J. L. Tai, Q. F. Chen, ve M. H. He, "UV Curable Thiol-Ene Adhesive for Flexible Packaging Based on CO", *AMM*, c. 644-650, ss. 5308-5311, Eyl. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.644-650.5308.

[64] F. Q. Chu, "Blending Property of Water-Based UV-Curable Polyurethane Acrylate and Epoxy Acrylate", *AMR*, c. 174, ss. 385-388, Ara. 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.174.385.

[65] G. Akbulut, B. Karagüzel Kayaoğlu, M. Eren, B. Yıldız, ve M. Orbay, "The effect of different radiation sources for the UV curing of a screen-printed, water-based polyurethane acrylate binder", *Coloration Technology*, c. 132, sy 4, ss. 269-279, Ağu. 2016, doi: 10.1111/cote.12219.

[66] C.-J. Chang, Y.-H. Lin, ve H.-Y. Tsai, "Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polymers for ink-jet printing of color micropatterns on glass", *Thin Solid Films*, c. 519, sy 15, ss. 5243-5248, May. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.168.

[67] R. Liu, J. Zheng, R. Guo, J. Luo, Y. Yuan, ve X. Liu, "Synthesis of New Biobased Antibacterial Methacrylates Derived from Tannic Acid and Their Application in UV-Cured Coatings", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 53, sy 27, ss. 10835-10840, Tem. 2014, doi: 10.1021/ie501804p.

[68] Q. Wu *vd.*, "High-Performance Soybean-Oil-Based Epoxy Acrylate Resins: 'Green' Synthesis and Application in UV-Curable Coatings", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, c. 6, sy 7, ss. 8340-8349, Tem. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00388.

[69] J. Dai, Y. Jiang, X. Liu, J. Wang, ve J. Zhu, "Synthesis of eugenol-based multifunctional monomers via a thiol–ene reaction and preparation of UV curable resins together with soybean oil derivatives", *RSC Adv.*, c. 6, sy 22, ss. 17857-17866, 2016, doi: 10.1039/C6RA01420H.

[70] H. Xu, M. Qu, Q. Yang, ve B. Chen, "Research on mechanical properties of ink-jet, UV -thermal dual-cured 3D printing materials and a comparison of the properties of ink-jet, LCD and UV -thermal dual-cured 3D printing materials", *Polymers for Advanced Techs*, c. 34, sy 9, ss. 2913-2924, Eyl. 2023, doi: 10.1002/pat.6109.

[71] X. Huang, S. Peng, L. Zheng, D. Zhuo, L. Wu, ve Z. Weng, "3D Printing of High Viscosity UV-Curable Resin for Highly Stretchable and Resilient Elastomer", *Advanced Materials*, c. 35, sy 49, s. 2304430, Ara. 2023, doi: 10.1002/adma.202304430.

[72] G. Rosace, R. Palucci Rosa, R. Arrigo, ve G. Malucelli, "Photosensitive acrylates containing bio-based epoxy-acrylate soybean oil for 3D printing application", *J of Applied Polymer Sci*, c. 138, sy 44, s. 51292, Kas. 2021, doi: 10.1002/app.51292.

[73] Z. Weng, X. Huang, S. Peng, L. Zheng, ve L. Wu, "3D printing of ultra-high viscosity resin by a linear scan-based vat photopolymerization system", *Nat Commun*, c. 14, sy 1, s. 4303, Tem. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-39913-4.

[74] Y. Li, R. K. Kankala, Z. Weng, ve L. Wu, "Dual-Cure Vapor-Grown Carbon Nanofiber-Supplemented 3D-Printed Resin: Implications for Improved Stiffness and Thermal Resistance", *ACS Appl. Nano Mater.*, c. 5, sy 7, ss. 9544-9553, Tem. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c01774.

[75] V. V. Shinde, A.-D. Celestine, L. E. Beckingham, ve B. S. Beckingham, "Stereolithography 3D Printing of Microcapsule Catalyst-Based Self-Healing Composites", *ACS Appl. Polym. Mater.*, c. 2, sy 11, ss. 5048-5057, Kas. 2020, doi: 10.1021/acsapm.0c00872.

[76] I. Hevus *vd.*, "Vanillin-Derived Veratrole Reactive Diluents in Stereolithography", *ACS Appl. Polym. Mater.*, c. 6, sy 13, ss. 7705-7715, Tem. 2024, doi: 10.1021/acsapm.4c01183.

[77] V. S. D. Voet *vd.*, "Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing", *ACS Omega*, c. 3, sy 2, ss. 1403-1408, Şub. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01648.

[78] A. W. Bassett, A. E. Honnig, C. M. Breyta, I. C. Dunn, J. J. La Scala, ve J. F. Stanzione, "Vanillin-Based Resin for Additive Manufacturing", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, c. 8, sy 14, ss. 5626-5635, Nis. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00159.

[79] C. Spanu, E. Locatelli, L. Sambri, M. Comes Franchini, ve M. Maturi, "Photocurable Itaconic Acid-Functionalized Star Polycaprolactone in Biobased Formulations for Vat Photopolymerization", *ACS Appl. Polym. Mater.*, c. 6, sy 4, ss. 2417-2424, Şub. 2024, doi: 10.1021/acsapm.3c03159.

[80] R. Palucci Rosa, G. Rosace, R. Arrigo, ve G. Malucelli, “Preparation and Characterization of 3D-Printed Biobased Composites Containing Micro- or Nanocrystalline Cellulose”, *Polymers*, c. 14, sy 9, s. 1886, May. 2022, doi: 10.3390/polym14091886.

[81] J. T. Sutton, K. Rajan, D. P. Harper, ve S. C. Chmely, “Lignin-Containing Photoactive Resins for 3D Printing by Stereolithography”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 10, sy 42, ss. 36456-36463, Eki. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b13031.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Sarıyıldız, E.E., Aksoy, K., & Arsu, N., (2024). Kenevir Yağının Akrillenmesi ve UV ile Kürlenebilir Formülasyonlarda Kullanımı. IX. Polymer Science and Technology Congress with International Participation (Polimer 2024) (pp.365). Ankara, Turkey