



Polimerik Süngerlerin Post Modifikasyonunda LbL Tekniğinin Yeri Hakkında Bir Derleme

Merve Okutan^{1*}

^{1*} Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-3110-0675), merveokutan@hitit.edu.tr

(2nd International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences ICEANS 2022, October 15 - 18, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1182982)

ATIF/REFERENCE: Okutan, M. (2022). Polimerik Süngerlerin Post Modifikasyonunda LbL Tekniğinin Yeri Hakkında Bir Derleme. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (42), 168-175.

Öz

Çok yönlü ve çok katmanlı tabaka tabaka (LbL) kaplamalar uzun yıllardan beri araştırmacıların ilgisini çeken bir konudur. Bu durumu ortaya çıkaran temel sebepler, yaklaşımın çok yönlülüğü ve istikrarlı bir şekilde artmaya devam eden geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmasıdır. Kontrollü yüzey modifikasyonu ileri malzemeler geliştirmenin de anahtarı olduğundan, nano ölçekte yapılandırılmış malzemelerden LbL esaslı olanların hazırlanması ve uygulama alanlarının araştırılması giderek daha popüler hale gelmektedir. Bu çalışmalarda ele alınan uygulama alanları arasında -çevre kirliliğinin önlenmesi/iyileştirilmesi, ekolojik denge ve çevresel kaynakların korunması, ekonomik sürdürülebilirliğin gözetilmesi vb. de öne çıkarılarak- atık arıtımı, membran uygulamaları, süperhidrofobik kaplamalar, ultraviyole koruyucu kaplamalar, elektroaktif kaplamalar, hücre uygulamaları vb. bulunmaktadır. Süperhidrofobiklik ve süperhidrofobik özelliğe sahip malzemeler, kendi kendini temizleme özellikleri nedeniyle hem akademiye hem de endüstride büyük ilgi görmektedir. Nanoteknolojinin ortaya çıkmasıyla birlikte, süperhidrofobikliğe ulaşmak için yüzey mimarisinin ve yüzey kimyasının kontrol edilmesini sağlamak mümkündür. Süperhidrofobik yüzeylerin benzersizliği sayesinde bu konudaki ilerlemelerin gelecekte onlarca yıl sürmesi beklenmektedir. Bu derleme çalışması son yıllarda kontrolü daha da zor hale gelen çevresel problemlerden birisi olan sulardaki yağsı kirliliklerin/organik atıkların giderimine yönelik olarak önerilen süngerik sorbentlere odaklanmaktadır. Bu bağlamda, süngerik sorbentlere LbL tekniği ile kazandırılmış çeşitli özellikler yanında temelde hidrofobik/süperhidrofobik karakter kazandırılmış polimerik süngerlere ilişkin avantaj/dezavantajlar irdelenerek yapılan çalışmalar gözden geçirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tabaka tabaka kaplama, Polimerik sünger, Hidrofobik.

A Review On The Role Of LbL Technique In Post Modification Of Polymeric Sponges

Abstract

Multipurpose and multilayered layer-by-layer (LbL) coatings have been a topic of interest to researchers for many years. The main reasons for this situation are the versatility of the approach and the wide range of applications that continue to increase steadily. Since the controlled surface modification is also the key to developing advanced materials, the preparation of nano-structured materials based on LbL and the investigation of their application areas are becoming more and more popular. Among the application areas covered in these studies -preventing/improving environmental pollution, protecting ecological balance and environmental resources, observing economic sustainability, etc. also highlighting- waste treatment, membrane applications, superhydrophobic coatings, ultraviolet protective coatings, electroactive coatings, cell applications, etc. exists. Superhydrophobicity and materials with superhydrophobic property are of great interest in both academia and industry due to their self-cleaning properties. With the progress of nanotechnology, it is possible to control surface architecture and surface chemistry to achieve superhydrophobicity. Thanks to the uniqueness of superhydrophobic surfaces, advancements in this area are expected to continue for decades. This review study focuses on sponge

* Sorumlu Yazar: merveokutan@hitit.edu.tr

sorbents recommended for the removal of oily pollutants/organic wastes in water, which is one of the environmental problems that have become more difficult to control in recent years. In this context, the advantages/disadvantages of polymeric sponges with essentially hydrophobic/superhydrophobic character, as well as the various properties that have been imparted to sponge sorbents with the LbL technique, have been reviewed.

Keywords: Layer by layer coating, Polymeric sponge, Hydrophobic.

1. Giriş

Katı yüzeylerin ıslatılabilirliği ve ıslatılabilirliğin kontrolü; fizik, kimya, biyoloji, malzeme ve mühendislik gibi pek çok çalışma alanı için önem taşıyan bir konudur. Temelde ıslatılabilirlik yüzey üzerine damlatılan suyun sahip olduğu temas açısıdır ki bu açı 90°'den büyükse yüzey hidrofobik ve 150°'den büyük ise de süperhidrofobik olarak tanımlanır. Doğa her zaman araştırmacıların ilgisini çeken ve onu taklit ederken yeni teknolojilere erişilmesine imkan sağlayan fenomenlerle dolu olması nedeniyle kuvvetli bir motivasyon kaynağı olmuştur. Doğada yer alan nilüfer yaprakları, su eğrelti otu (*salvinia molesta*) ve su böceklerinin bacakları gibi örneklerden ilham alınarak, hem akademik hem de endüstriyel uygulamalar açısından ilgi çekici olan süperhidrofobik yüzeyler, parçacıklar, süngerler, aerojeller vb. araştırmacılar tarafından çalışılmakta ve tasarlanmaya devam edilmektedir. Çünkü süperhidrofobik özellik malzemenin yapışma direnci, buzlanma direnci, kirlenme direnci ve kendi kendini temizleme gibi özelliklerinin öne çıktığı anten ve camlara karın yapışmaması, deniz taşıtları için kirlenme önleyici boyalar, leke dirençli kıyafetler, kendi kendini temizleyen taşıt ön camları, yağ-su ayırma işlemleri, mikro akışkanlar, kontrollü ilaç salınımı gibi uygulamalar açısından elzemdir (Darmanin & Guittard, 2015; L. Li vd., 2016; X. M. Li vd., 2007).

Bu uygulama alanlarının belki de en önemlilerinden birisi, küresel bir öncelik haline gelen bir araştırma alanı olması sebebiyle, su kaynaklarında kirliliğe sebep olan yağ ve petrol türevlerinin giderimidir. Ham petrol sızıntıları, petrokimya ve metalürji endüstrileri, ilaç fabrikaları ve toksik organik çözücüler küresel ölçekte ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Yerinde yakma, kimyasal oksidasyon, yüzeyden sıyırma, filtrasyon ve sorpsiyon da dahil olmak üzere petrol sızıntıları, yağsı maddeler ve organik döküntüler için bazı temizleme tekniklerine ilişkin çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Bunların arasında yerinde yakma, kimyasal dispersantlar, yüzeyden sıyırma gibi teknikler kullanım sonrası ikincil kirlilikler oluşturmaları, yüksek işletme maliyetleri ve yüksek enerji gereksinimleri gibi dezavantajlara sahiptir. Diğer taraftan su veya polar olmayan organik bir çözücünün sadece birinin geçişine izin veren membranlar veya ızgaraların kullanıldığı filtrasyon ile doğrudan suyu iterken yağ tıkanan aerjel, sünger/köpük gibi fonksiyonel malzemelerin kullanımına dayanan sorpsiyon teknikleri ise etkili, ucuz ve minimum çevresel etkiye sahip olanlardır (Vásquez vd., 2019). Büyük miktarda suya uygulanmasını zorlu kılan, temizlenecek suyun toplanmasının ardından yerçekimi etkisiyle ayrılmasını gerektiren filtreleme ile karşılaştırıldığında ise yine sorpsiyon tekniği daha basit ve etkili olması sebebiyle, petrol sızıntılarını ve organik çözücülerini gidermek için yaygın olarak tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir (Zhang vd., 2020).

Yağ ve çözücülerin sorpsiyonu için yüksek yağ sorpsiyon kapasitesine ve yağ-su seçiciliğine sahip, yeniden

kullanılabilecek ucuz ve çevre dostu malzemeler gerekmektedir (Kong vd., 2018). Bilindiği üzere sorbentler fiziksel veya kimyasal etkileşim için geniş yüzey alanı sağlayarak, kirlilik oluşturan bileşeni adsorplayarak ve/veya absorplayarak geri kazanan malzemelerdir. Sularda meydana gelen sızıntı/dökülme/deşarj kaynaklı kirliliğin temizliğinde önemli bir rol oynarlar ve iki şekilde kullanılabilirler: engeller gibi çevreleme araçlarına yedek olarak su veya karadaki dökülmelerin son izlerini temizlemek için pasif bir temizleme aracı olarak veya çok küçük dökülmeler için birincil kurtarma aracı olarak. Sorbentler doğal veya sentetik malzemeler olabilirler. Doğal sorbentler organik (ağaç kabuğu veya ahşap fiberi, kuş tüyü, turba yosunu, saman vb.) ve inorganik malzemeler (kil, perlit, vermikülit vb.) olarak gruplandırılabilir. Sentetik sorbentler ise polimer esaslı ve karbon esaslı ürünlerden oluşmaktadır. Sorbentlerin kullanımında ana kısıtlama yüksek sermaye maliyeti ve sorbent malzemenin özelliklerine bağlı olarak düşük sorpsiyon kapasitesidir. Bazı sorbentler de hem yağ hem de suyu tutmalarından dolayı bir süre sonra suda batabilirler. Sentetik organik sorbentlerden polimerik olanlar (poliüretan, polipropilen, polietilen ve çapraz bağlı polimerler) hidrofilik ve oleofilik karakter taşımaları sebebiyle yağ dökülmelerine karşı yaygın olarak kullanılan ticari malzemelerdir. Bununla birlikte bu sorbentlerin tek başına sorpsiyon kapasitesi çok da yüksek değildir (Fingas, 2011; H. Li vd., 2012). Bugüne kadar, inorganik sorbentler, doğal organik sorbentler ve sentetik organik sorbentler gibi çeşitli malzeme türleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ancak sorpsiyon kapasitesi, yeniden kullanılabilirlik ve düşük maliyetle büyük miktarda üretilebilme ölçütlerini de karşılayabilecek ideal yağ emici maddeler elde etmek hala zorlu bir süreçtir.

2. Polimerik Süngerler/Köpükler ve Kullanım Alanları

Polimerik süngerler/köpükler bir polimer matrisi ve bir gaz fazından oluşan iki fazlı malzemelerdir. Görünüşte basit olan bu tanım nihai fiziksel özellikler açısından muazzam bir karmaşıklık engellemektedir; çünkü her bir fazın özellikleri, fazların geometrik konfigürasyonu (boyutlar veya dağılım açısından) ve aralarındaki etkileşimlerde önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemeler, yastıklar ve şilteler, termal ve akustik yalıtım, paketleme, mobilya, mühendislik malzemeleri, konut dekorasyonu ve elektronik cihazlar vb. dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulan malzemelerdir. Metalik ve inorganik (örneğin seramik ve cam) gözenekli alternatifleriyle karşılaştırıldığında, polimerik gözenekli malzemeler önemli ölçüde daha hafif (düşük yoğunlukları nedeniyle), daha düşük maliyetli ve daha geniş bir basınç dayanımı yelpazesine sahip olduklarından (elastikten esneğe, yarı rijitten rijite kadar) ilgi çekici olmakla birlikte, sprey köpürtme dahil olmak üzere bir dizi yöntem kullanılarak önemli ölçüde düşük sıcaklıklarda üretilebilirler. Bununla birlikte, nano-hücre

polimerler ile polimer ve nanokompozit köpüklerin geliştirilmesi, elektromanyetik kalkanlama, enerji depolama, su iyileştirme uygulamaları gibi konularda köpük özelliklerinin daha fazla anlaşılması ve kullanılması, potansiyel uygulamalarını genişletmektedir.

Son zamanlarda, yağı emip suyu itebilen hidrofobik ve oleofilik karakterdeki polimerik köpüklerin geliştirilmesi vasıtasıyla yüksek verimli ayırma yaklaşımları önerilmektedir. Birbirine bağlı açık gözenekli yapılarıyla ilişkili olarak, yağ veya suya karşı olağanüstü afinitelerinden dolayı (veya itmeden dolayı) fonksiyonel yüzeyler ve gözenekli yapılarıyla bazı polimerik sorbentler yağ veya çözücü temizliğinde, ağır metal iyonlarını sudan uzaklaştırmada ve gümüş/bakır gibi nanopartiküller ekleyerek bakterisit su filtreleri geliştirmek gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Barroso-Solares vd., 2018; Sakhadeo & Patro, 2022; Suethao vd., 2020).

Köpük şeklindeki poliüretan (PU) ve melamin (MF) gibi ticari olarak temin edilebilen malzemeler; elastisite, boyut kontrollü üretim, düşük maliyet, geniş bir özgül alana ve emilim için yeterli boşluğa sahip olmaları gibi sebeplerle dikkat çekmektedirler. Örneğin MF, melamin ve formaldehitin kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda elde edilen bir kopolimerdir. İşlenmemiş MF hidrofilitiktir ve bu durum yağ ile suyu ayırabilmesi için kimyasal modifikasyonlarının yapılmasını gerektirir. Temel olarak hidrofilik MF'nin hidrofobik hale getirilebilmesi için hidrofobik fonksiyonel grupların aşılması, MF yüzeyine hidrofobik karakter sağlayacak monomerlerin polimerizasyonu, karbonizasyon veya indirgenmiş grafen oksit, Fe₃O₄ vb. nanomalzemelerin sünger yapısına emdirilmesi gibi teknikler kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu gibi yöntemler hem pahalı modifikasyon ajanlarının ve toksik kimyasalların, hem de UV ışını, ultrases, mikrodalgalar ve bazı inert gazlar altında yüksek ısı işlem kullanılması gerektirebilir. Tüm bu dezavantajlar MF'nin endüstriyel olarak hidrofobik modifikasyonunu dolayısıyla yağ-su ayırmak amacıyla yaygın kullanımını sınırlamaktadır (Feng vd., 2017). MF modifikasyonu için literatürde farklı yaklaşımlar uygulanmıştır. Li ve çalışma arkadaşları, bakır nanoparçacıklarının MF üzerine bakır asetatın hidrazin hidrat ile indirgenmesiyle eş anlamlı olarak kaplandığını rapor etmişlerdir. Elde ettikleri modifiye MF'nin petrol, zeytinyağı, dizel, soya yağı, aseton, karbon tetraklorür, kloroform, toluen ve sikloheksan için 60-145 g/g aralığında değişen absorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Z. Li vd., 2019). Sun ve çalışma arkadaşları, MF'ye modifikasyonla oleofilik özelliğin yanı sıra anti bakteriyel özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. Grafen oksit içeren çözelti ortamına AgNO₃ ve p-fenilendiamin eklemişler, grafen oksitin indirgenmesini ise dopamin kullanarak sağlamışlardır. Nanokompozit emdirilen MF'nin absorpsiyon kapasitesinin farklı yağ ve organik çözücüler için 30-50 g/g arasında olduğunu belirtmişlerdir (Sun vd., 2019). Shang ve çalışma arkadaşları MF, paslanmaz çelik ızgara, naylon ağ ve pamuk kumaş gibi ticari ürünleri PDA ve 1H,1H,2H,2H-perflorodekantiyol varlığında modifiye etmişlerdir. Çalışmalarıyla, substrat türü farklı olsa da oda sıcaklığında su/etanol/amonyak/dopamin karışımına daldırılarak substrat yüzeyinde lotus yaprağına benzer bir yapının elde edilebileceğini göstermişlerdir. Modifiye MF için absorpsiyon kapasitesinin petrol, petrol eteri, n-hekzan, aseton, etanol, soya yağı, motor yağı, metil silikon yağı, diklorometan, triklorometan ve tetraklorometan için 60-80 g/g aralığında değiştiğini belirlemişlerdir (Shang vd., 2016).

Yaygın araştırılan bir diğer malzeme olarak poliüretan köpük (PUF) büyük ölçekte imalata uygun, düşük maliyetli, düşük görünür yoğunluk ve yüksek fiziksel/kimyasal dayanıma sahip, hava koşullarına karşı yüksek dayanıklılık ve düşük ısı iletkenlik sergileyen, esnek ve gözenekli hidrofilik bir polimerdir. Özellikle gözenekli yapıları, mükemmel elastisitetleri ve yüzeydeki çeşitli kimyasal modifikasyonlardan kaynaklanan kayda değer bir sorpsiyon kabiliyetine sahip olmaları nedenleriyle PUF kompozitleri yağ-su ayırma sorbenti olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Kong vd., 2018). Bununla birlikte PUF heterojen bir yağ-su sistemine daldırıldığında hem suyu hem de yağı çekebildiği için düşük yağ seçiciliğine sahiptir. Çünkü di-/poli- fonksiyonel hidroksil (poliol) veya amino içeren bileşiklerin di-/poli-izosiyanatlarla reaksiyonu sonucunda oluştuğu için PU'nun hem yağı hem de suyu emmesini sağlayan çok sayıda eter, ester, karbamat ve amit grubu bulunmaktadır. Sorbent olarak verimli olabilmesi için, yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olmanın yanı sıra, bu malzemelerin suyu itmesi, yani hidrofobik karaktere sahip olması, bir diğer ifadeyle suyun gözeneklerine girmesine izin vermemesi gerekmektedir. Aynı zamanda bu malzemeler oleofilik karaktere de sahip olmalı yani yağı çekmelidir. Bu nedenle, polar olmayan PUF yüzeyi oluşturup, heterojen bir sistemde polar olmayan sıvıların sorpsiyon işleminde etkinliğini artıran ve sonuç olarak su gibi polar sıvıların sorpsiyon kapasitesini azaltan bir modifikasyonun uygulanması gerekmektedir. Bu bağlamda gözenekli morfolojiye sahip PUF yüzeyinin yapıda bulunan hidrofilik gruplarla etkileşime geçecek moleküllerle kaplanması yöntemi uygulanabilir bir seçenektir. Fenner ve çalışma arkadaşları sorpsiyon çevrimlerinden sonra sorbent emme kapasitesini korumak için diizosiyanat kullanarak hidrofobik ve oleofilik özelliklere sahip sorbentlerin üretimi için grafen oksit (GO) ile PU köpüklerin kolay ve ucuz şekilde kaplanması üzerine çalışmışlardır. Ayrıca GO'nun iki farklı çözücü (etanol ve petrol eteri) içindeki dağılımı ve PU kaplama üzerindeki etkilerini karşılaştırmışlardır. Hazırladıkları GO katkılı köpüklerin petrol için sorpsiyon kapasitesini yaklaşık olarak 60 g/g olarak belirlemişlerdir. Li ve çalışma arkadaşları PUF yapısını oleofilik/hidrofilik yapmak amacıyla yüzeyi yağ ve apolar çözücülere karşı afiniteye sahip bir monomer olan laurilmetakrilat ile kaplamışlar ve modifiye edilmiş PUF küplerin su emiliminin %24-50 azaldığını, dizel veya gazyağı emiliminin %18-27 arttığını rapor etmişlerdir. Wu ve çalışma arkadaşları silika solü ve gazolin ile modifiye edilen PUF sorbentinin hem statik hem de dinamik koşullar altında 100 g'dan fazla motor yağını adsorbe edebilirken yalnızca 0,1 g'dan daha az su tuttuğunu rapor etmişlerdir (Fenner vd., 2018; Keshavarz vd., 2015; H. Li vd., 2012; D. Wu vd., 2014).

Literatüre göre, daha düşük yüzey enerjisine sahip olan malzemelerin su ile verdikleri temas açılarının daha yüksek olması ve hali hazırda hidrofobik olan bir yüzeyin pürüzlülüğünün artırılmasıyla hidrofobik karakterin iyileştirilebilmesi bilgilerinden yola çıkılarak; pürüzlü bir mikroyapı ve düşük yüzey enerjisine sahip malzemelerin kombinasyonuyla süperhidrofobik yüzeyler hazırlamanın mümkün olduğu açıktır. Seçilen yüzeylerin hidrofobik/süperhidrofobik hale getirilmesi için uygulanan işlemler arasında yukarıdan aşağıya yaklaşımlar olarak adlandırılan litografi, kalıp-esaslı teknikler ve plazma işlemleriyle aşağıdan yukarıya yaklaşımlar olarak adlandırılan kimyasal depozisyon, koloidal oluşum, kendi kendine oluşma, LbL yaklaşımı, sol-jel metodu gibi pek çok farklı teknik bulunmaktadır (Darmanin & Guittard, 2015; L. Li vd., 2016; X. M. Li vd., 2007).

3. Tabaka Tabaka (LbL) Tekniğinin Esasları

Tabaka tabaka (LbL) kaplama yöntemi, farklı malzemeler arasındaki sinerjinin basit ve düşük maliyetli bir şekilde elde edilebildiği nano yapıları filmlerin üretiminde kullanılan bir yaklaşımdır (Crespilho vd., 2006). Decher ve çalışma arkadaşları tarafından, substratın doğası ve boyutundan büyük ölçüde bağımsız olan basit bir yaklaşımla, seçilen tabakaların düzenli birleşmesi ile nano yapıları filmlerin üretimi için geliştirilmiştir. Bu teknikle, elektrolit çözeltileri veya polielektrolitlerdeki yüklü malzemelerin sıralı bir şekilde adsorplanıp bir destek üzerine biriktirilmesi ile çok tabakalı kompozit filmler hazırlanabilir ve hemen hemen her kimya ve şekle sahip düz veya desenli, şeffaf veya pürüzlü substrat yüzeyinde fonksiyonel kaplamalar kolayca oluşturulabilir (Deniz, 2018; Kharlampieva vd., 2009; Seyrek & Decher, 2012).

Kaplama şeklindeki ince filmlerin oluşturulması, yüzeyi pozitif veya negatif olarak şartlandırılmış substratın kendi yükünün zıttı ile başlamak koşulu ile karşıt yüklü kaplama çözeltilerinin daldırarak kaplama (Deniz & Deligöz, 2019; Okutan vd., 2020; Okutan & Deligöz, 2019), sprey kaplama (Arslan vd., 2020), döndürerek kaplama (De Saint-Aubin vd., 2012) vb. yöntemlerle substrat üzerine biriktirilmesi, aralara ek yıkama ve gerekli ise kurutma adımlarının eklenmesiyle gerçekleştirilir. Her adımda substrat yüzeyine bir miktar kaplama çözeltisi biriktirilir ve yüzey yükü tersine çevrilmiş olunur. Bu zıt yüklü tabakalar birbirlerine genellikle hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, yük transfer etkileşimleri, kovalent bağ, metal koordinasyon bağları vb. ile bağlanırken, polielektrolitler kullanılması durumunda oluşan polielektrolit komplekslerinde hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri vb. de oluşabilmektedir. (Deniz & Deligöz, 2019; Saqib & Aljundi, 2016).

LbL yaklaşımını çekici kılan özelliklerden birisi; küçük organik moleküller, polimerik elektrolitler, elektroaktif

polimerler, organik boyalar, yarı iletken kuantum noktaları, karbon esaslı malzemeler, elektrokimyasal olarak aktif türler, inorganik nanomalzemeler ve biyolojik olarak aktif moleküller gibi çok çeşitli fonksiyonel moleküllerin nanoyapılı filmler içine dahil edilmesi olasılığıdır. Kaplama malzemesi olarak seçilen ajanın yığın özellikleri ve biriktirme ortamı şartları (derişim, iyonik kuvvet, pH, sıcaklık vb.) elde edilecek olan filmin kalınlığını, bileşenlerin kendi aralarında ve substratla olan etkileşimini, uygulamada kullanılacak olan nihai malzemenin yanıt davranışını ve film yüzey özelliklerini etkilemektedir (Kharlampieva vd., 2009; Lengert vd., 2020). Silikon substratın poliallilamin hidroklorür ve poli akrilik asit; poli akrilik asit kaplı ZrO_2 parçacıkları ve poliallilamin hidroklorür; florlanmış polivinilpiridin, Nafion, polidialildimetilamonyum klorür ve poli (sodyum 4-stiren sülfonat) gibi farklı polielektrolit çiftleriyle LbL kaplanmasıyla substrat yüzeyinin pürüzlüğünün artmasından dolayı su temas açısında farklı oranlarda bir artma gözlemlendiğine ancak yine de malzemenin daha hidrofobik veya süperhidrofobik hale evrildiğine ilişkin sonuçlar literatürde karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca aynı çalışmalar yapısı gereği daha düşük yüzey enerjisine sahip florlu polianyon ve polikasyonlar kullanılması durumunda ileri bir hidrofobikleştirme işlemine gerek kalmadığını rapor etmişlerdir (Han vd., 2005; Jisr vd., 2005; X. M. Li vd., 2007; Zhai vd., 2004).

Tablo 1’de verildiği üzere farklı açılardan su kirliliğini ele alan LbL esaslı çalışmalar mevcuttur. Ayrıca, alev geciktirme (K. Y. Guo vd., 2020; Jordanov vd., 2020; Maddalena vd., 2021; Yang vd., 2015; Zhou vd., 2015; Zilke vd., 2020), is önleme (Pan vd., 2015), elektriksel iletkenlik, basınç sensörü (Huang vd., 2017; Ma vd., 2018; X. Wu vd., 2016), hareket sensörü (Hanif vd., 2021; Tang vd., 2019), termal iletkenlik (Wang & Wu, 2018), elektromanyetik girişim (Lu vd., 2022; Xu vd., 2015) gibi farklı özelliklerin iyileştirilmesine yönelik PUF ve MF gibi çeşitli polimerik süngerlerin LbL kaplama ile modifikasyonuna ilişkin çeşitli çalışmalar da yapılmış ve üstün özellikte malzemeler elde edildiği rapor edilmiştir.

Tablo 1. Literatürde su kirliliğini ele alan LbL esaslı örnek çalışmalar

Çalışma konusu	Referans
Petrol rafinerisi atıklarının işlenmesinde polietilen imin/titanyum esaslı LbL filmlerin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	(Mansouri vd., 2014)
Pamuk kumaş üzerine alev geciktirici ve süperhidrofobik özellik gösteren LbL kaplamanın sırasıyla alkilamonyum fonksiyonel silseskioksan/fitik asit kompleksi ve hiyerarşik yapıları titanyum oksit@polidimetilsiloksan kompozitiyle sağlanması	(W. Guo vd., 2020)
Gözenekli polisülfon membran üzerine çekirdek-kabuk yıldız blok kopolimerinin LbL uygulaması ile su arıtım membranlarının hazırlanması	(Diep vd., 2016)
ITO substrat üzerine sodyum montmorillonitin, poli emeraldin tuzu ve polietilen imine karşı LbL kaplanmasıyla elde edilen elektrokimyasal sensörün ağır metal dedeksiyonu için kullanılması	(Ferreira vd., 2014)
ITO substrat üzerine üzerine katyonik altın nanoküreler ve nanoçubuklarla anyonik sodyum montmorillonit kil mineralinin ek polielektrolitlerle LbL yoluyla kaplanmasıyla hazırlanan elektrokimyasal sensörün ağır metal dedeksiyonu için kullanılması	(De Almeida vd., 2020)
Polisülfon membran üzerine atık lignosülfat ve polietileniminin LbL kaplanması yoluyla kirlenme önleyici membran yüzeylerinin elde edilmesi	(Gu vd., 2019)
Tek ve harman polielektrolitlerin karbon nanotüp katkısıyla NF 90 ticari nanofiltrasyon membranı üzerine LbL kaplanmasıyla permeat akısı, sodyum/klor iyon rejeksiyonu gibi performans parametrelerinin iyileştirilmesi	(Ergün vd., 2020)
Sürdürülebilir su ıslahı için polidopamin esaslı LbL kaplamaların nanofiltrasyon membranı üzerine kaplanması	(Meng vd., 2020)

Bununla birlikte; LbL yaklaşımı pratik polimerik sünger sorbentlerin üretiminde ve çevreci uygulamalarında henüz güçlü bir görünüm kazanmamış olsa da, teknik yeni nesil süngerik sorbentlerin çok işlevli kaplamalarının yapılması adımı evrensel bir araç olabilme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, bu derlemede, LbL tekniği kullanılarak fonksiyonelleştirilmiş polimerik sünger sorbentlere vurgu yapılarak, yaygın olarak kullanılan sorbentlerle karşılaştırıldığında çevre kirliliğinde kullanımı irdelenmiştir.

4. LbL Tekniği İle Modifiye Edilmiş Polimerik Süngerler ve Yağ-Su Ayırma Verimlilikleri

Zhu ve çalışma arkadaşları, petrol döküntülerinin acil bertarafında absorbent malzemelerle ilişkili yangın riskini de göz önünde bulundurarak, PUF'u kitosan ve nano-montmorillonit ile LbL kaplayarak hidrofobik bir yüzey elde etmek için polidimetilsiloksan ile modifiye etmişlerdir. Kaplanmış köpüklerin, iyi yağ emme kapasitesi, yağ-su ayırımı için yüksek seçicilik ve geri dönüştürülebilirlik sergilediğini; kalorimetrik ve termogravimetrik analiz sonuçlarına istinaden kaplamanın yanıcılığının azaltılabileceğini ve PUF'ların termal stabilitesinin iyileştirebileceğini ortaya koymuşlardır. Tabaka sayısındaki artışın, modifiye PUF'a daha yüksek yağ emme kapasitesi, alev geciktirme özelliği ve termal stabilite sağladığını tespit etmişlerdir. Hiç kaplama yapılmamış olan PUF'a göre 3, 5 ve 8 çift tabaka kaplama yapılması durumunda ortalama yağ absorpsiyon kapasitesinin sırasıyla %12,45; %43,44 ve %52,51 oranında arttığı; su temas açısının ise 101,18°'den 120,12°'ye yükseldiği rapor edilmiştir. İnorganik malzeme oranı maksimum bozunma hızını 1075 s'den 1091 s'ye düşürmüş ve piroliz ürünleri miktarı da azalmıştır (Zhu vd., 2022).

Pan ve çalışma arkadaşları, süperoleofilik ve hidrofobik esnek modifiye PUF imal etmek için pozitif yüklü kitosan ve negatif yüklü titanat nanotüpler ile LbL kaplama yapmışlar, ardından dodesil merkaptan modifikasyonu kullanılarak yüzeyin daha hidrofobik hale gelmesini sağlamışlardır. Köpük yüzeyinin pürüzlülüğünün kaplanan çift tabaka sayısı ile arttığı rapor edilmiştir. Modifiye edilmiş PUF, ağırlığının 29 katına kadar çeşitli yağları hızlı ve seçici bir şekilde emebilmiş ve emilen yağlar basit bir sıkma işlemi ile toplanabilmiştir. Ayrıca, 50 absorpsiyon döngüsünden sonra, modifiye PUF yüksek absorpsiyon kapasitesini koruyabilmiştir (Pan vd., 2015).

Guo ve çalışma arkadaşları, mekanik olarak esnek, süperhidrofobik ve alev geciktirici PUF nanokompozitleri hazırlamak için son derece basit bir su bazlı kaplama yaklaşımı önermişlerdir. LbL kaplama tekniği, hibrit amonyum polifosfat/grafen oksit çiftinin elektrostatik etkileşimler yoluyla tabakalaştırılmasında kullanılmış ve ardından yüzey silan ile fonksiyonelleştirilerek PUF yüzeyi süperhidrofobik hale getirilmiştir. PUF'un su temas açısı 88°'den 158,4°'ye kadar yükseltilmiştir. Yaklaşık 2 s'lik alev dedeksiyon yanıt süresi ve 200°C'deki yanıt süresi ile (115,2 s) literatürdeki benzerlerine göre öne çıktığı ve bu malzemenin yangın güvenliği ve önleme çalışmalarına yeni bir bakış açısı sunacağı rapor edilmiştir (K. Y. Guo vd., 2020).

Son olarak Huang ve Yuan, indirgenmiş grafen oksit ve demir bazlı metal-organik kafes yapılarıyla PUF'u LbL kaplayıp, e-ISSN: 2148-2683

hidrazin hidrat buharında indirgeme yoluyla duman bastırma ve yağ adsorpsiyon özelliğini geliştirmek için modifiye etmişlerdir. LbL tekniğinin kullanımının duman üretim hızı ve miktarını azalttığını, yağ adsorpsiyon deneylerinin ise kaplanmış PUF'un yüksek yağ adsorpsiyon kapasitesine, tekrarlanabilirliğe, yağ-su seçiciliğine sahip olduğunu ve 10 döngüden sonra bile adsorpsiyon kapasitesini koruduğunu rapor etmişlerdir (Huang & Yuan, 2021).

5. Sonuçlar ve Öneriler

Polimerik sünger/köpük gibi malzemelerin gözenekli yapısı nedeniyle sahip olduğu umut verici yağ-su ayırma malzemesi olma olasılığı, hidrofilik karakter ve zayıf seçicilik gibi dezavantajlarla sınırlanabilir. Yağ-su seçiciliğinin sağlanarak süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında pek çok yaklaşım kullanılmaktadır, ancak bu yüzeylerin oluşturulmasında kritik standardın ne olduğu konusunda hala belirsizlikler vardır. Buna rağmen süperhidrofobik malzeme alanı giderek daha fazla ilgi görmekte ve potansiyel uygulamalarına yönelik çalışmalar artmaktadır. Bu derleme çalışmasında, süperhidrofobik malzemelerin hızlı gelişimi ve geniş potansiyel uygulamaları göz önüne alınarak, bu malzemelerin önemi ve malzemelerin hazırlanmasında LbL tekniğinin rolü hakkında bir literatür taraması yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, sulardan yağsı kirliliklerin/petrol atıklarının/organik çözücülerin gideriminde sorbent olarak sünger/köpük kullanılacağı durumlarda ve özellikle PUF gibi yanma dayanımı düşük olup yanarken ortama büyük miktarda duman salan örneklerde yanma direncinin malzemeye kazandırılabilmesi amacıyla LbL tekniğinden yararlanıldığı görülmektedir. LbL adımıyla kullanılacak olan her bir tabaka yanma dayanımı gösterebilecek anyonik ve katyonik kaplama çiftleri olabileceği gibi, bu bileşenlerden herhangi birisi ya taşıdığı fonksiyonel grupların yüzey gerilimi açısından ya da zincir polaritesinden dolayı kaplamaya daha hidrofobik bir davranış kazandırabilmektedir. Ayrıca, çoklu tabakaların arasına birleştirilmiş nanomalzemelerle pürüzlülük iyileştirilebilmekte ve Cassie-Baxter modeline göre daha hidrofobik yapılar elde edilebilmektedir. Yani kısacası, LbL tekniğinin seçimi; istenilen özelliğe yönelik seçilebilecek bileşenlerin geniş bir yelpazeye sahip olması, LbL tabakalarının kalınlık kontrolünün moleküler düzeyde kolaylıkla yapılabilmesi ve işlemin yapboz gibi aşama aşama nihai ürünün inşasına izin vermesi gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Bununla birlikte, bu tekniğin genellikle hidrofilik karaktere sahip olan polielektrolitler gibi anyonik ve katyonik bileşen çiftleri kullanımıyla gerçekleştirilmesi ek bir hidrofobikleştirme adımı zorunlu kılar. Gözenekli malzemeler ele alındığında, farklı gözenek ve hücre boyutuna sahip olabilen her çift tabakanın nanodan mikroya ve makro ölçeğe kadar değişebilen boyutu gözenek daralmasına yol açarak sorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. Bu teknikte üretilmiş malzemelerde, stres transferi ve stres konsantrasyonu bölgeleri olan ara tabaka arayüzlerinin varlığı, delaminasyon ve çatlak ilerlemesiyle ilgili mekanik sorunları arttırabilir. Dezavantajlarından birisi de sorbent üretim süresinin tabakaların sıralı adsorpsiyonuna yönelik kullanılan tekniğe de bağlı olmak koşuluyla (daldırarak kaplama, spreycaplama gibi) uzaması olabilir.

Tüm avantaj ve dezavantajları ele alındığında farklı malzemelerin sinerjistik etkilerinin aynı teknik içerisinde basit bir şekilde son ürüne kazandırılabilmesi sebebiyle LbL yönteminin

süperhidrofobik kaplamaların yapımında tercih edilebileceği ancak ön koşulun ilk etapta mekanik dayanımın artırılması olduğu değerlendirilmiştir. Zira, mekanik özellikler, sulardan yağsı kirliliklerin arıtılması gibi zorlu ortamlarda ele alınan uygulamalar açısından kirliliklerin sorbentten uzaklaştırılması adımıyla kullanılan teknikler de düşünüldüğünde malzeme için oldukça önemli olacaktır.

6. Teşekkür

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: MUH19001.20.002.

Kaynakça

- Arslan, M., Dönmez, G., Ergün, A., Okutan, M., Albayrak Arı, G., & Deligöz, H. (2020). Preparation, Characterization, and Separation Performances of Novel Surface Modified LbL Composite Membranes from Polyelectrolyte Blends and MWCNT. *Polymer Engineering & Science*, 60(2), 341–351. <https://doi.org/10.1002/pen.25289>
- Barroso-Solares, S., Pinto, J., Fragouli, D., & Athanassiou, A. (2018). Facile oil removal from water-in-oil stable emulsions using PU foams. *Materials*, 11(12), 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma11122382>
- Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Oliveira, O. N., & Nart, F. C. (2006). Electrochemistry of layer-by-layer films: A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 1(5), 194–214.
- Darmanin, T., & Guittard, F. (2015). Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials Today*, 18(5), 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.001>
- De Almeida, J. C., de Barros, A., Odone Mazali, I., & Ferreira, M. (2020). Influence of gold nanostructures incorporated into sodium montmorillonite clay based on LbL films for detection of metal traces ions. *Applied Surface Science*, 507(December 2019), 144972(1-9). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144972>
- De Saint-Aubin, C., Hemmerlé, J., Boulmedais, F., Vallat, M. F., Nardin, M., & Schaaf, P. (2012). New 2-in-1 polyelectrolyte step-by-step film buildup without solution alternation: From PEDOT-PSS to polyelectrolyte complexes. *Langmuir*, 28(23), 8681–8691. <https://doi.org/10.1021/la301254a>
- Deniz, M. (2018). Elektroaktif polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması. İstanbul Üniversitesi.
- Deniz, M., & Deligöz, H. (2019). Flexible self-assembled polyelectrolyte thin films based on conjugated polymer: Quartz crystal microbalance dissipation (QCM-D) and cyclic voltammetry analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 563, 206–216. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.12.014>
- Diep, J., Tek, A., Thompson, L., Frommer, J., Wang, R., Piunova, V., Sly, J., & La, Y. H. (2016). Layer-by-layer assembled core-shell star block copolymers for fouling resistant water purification membranes. *Polymer*, 103, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.048>
- Ergün, A., Tümer, E. H., Cengiz, H. Y., & Deligöz, H. (2020). Monitoring the Salt Stability of Layer-by-Layer Self-Assembled Films From Polyelectrolyte Blends by Quartz Crystal Microbalance-Dissipation and Their Ion Separation Performances. *Polymer Engineering and Science*, 60(5), 1006–1018. <https://doi.org/10.1002/pen.25356>
- Feng, Y., Wang, Y., Wang, Y., & Yao, J. (2017). Furfuryl alcohol modified melamine sponge for highly efficient oil spill clean-up and recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(41), 21893–21897. <https://doi.org/10.1039/c7ta06966a>
- Fenner, B. R., Zimmermann, M. V. G., da Silva, M. P., & Zattera, A. J. (2018). Comparative analysis among coating methods of flexible polyurethane foams with graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.113>
- Ferreira, M., De Barros, A., Ferreira, M., & Constantino, C. J. L. (2014). Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay. *Synthetic Metals*, 197, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.001>
- Fingas, M. (2011). Physical Spill Countermeasures. In *Oil Spill Science and Technology* (pp. 303–337). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-943-0.10012-7>
- Gu, L., Xie, M. Y., Jin, Y., He, M., Xing, X. Y., Yu, Y., & Wu, Q. Y. (2019). Construction of antifouling membrane surfaces through layer-by-layer self-assembly of lignosulfonate and polyethyleneimine. *Polymers*, 11(11), 9–11. <https://doi.org/10.3390/polym11111782>
- Guo, K. Y., Wu, Q., Mao, M., Chen, H., Zhang, G.-D., Zhao, L., Gao, J.-F., Song, P., & Tang, L.-C. (2020). Water-based hybrid coatings toward mechanically flexible, super-hydrophobic and flame-retardant polyurethane foam nanocomposites with high-efficiency and reliable fire alarm response. *Composites Part B: Engineering*, 193(April), 108017. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108017>
- Guo, W., Wang, X., Huang, J., Zhou, Y., Cai, W., Wang, J., Song, L., & Hu, Y. (2020). Construction of durable flame-retardant and robust superhydrophobic coatings on cotton fabrics for water-oil separation application. *Chemical Engineering Journal*, 398(May), 125661. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125661>
- Han, J. T., Zheng, Y., Cho, J. H., Xu, X., & Cho, K. (2005). Stable Superhydrophobic Organic-Inorganic Hybrid Films by Electrostatic Self-Assembly. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(44), 20773–20778. <https://doi.org/10.1021/jp052691x>
- Hanif, Z., Tariq, M. Z., Choi, D., La, M., & Park, S. J. (2021). Solution-processed deposition based on plant polyphenol for silver conductive coating and its application on human motions detecting sensor. *Composites Science and Technology*, 201(July 2020), 108550. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108550>
- Huang, Y., He, X., Gao, L., Wang, Y., Liu, C., & Liu, P. (2017). Pressure-sensitive carbon black/graphene nanoplatelets-silicone rubber hybrid conductive composites based on a three-dimensional polydopamine-modified polyurethane sponge. *Journal of Materials Science: Materials in*

- Electronics, 28(13), 4945–4954. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6693-0>
- Huang, Y., & Yuan, B. (2021). Reduced graphene oxide/iron-based metal–organic framework nano-coating created on flexible polyurethane foam by layer-by-layer assembly: Enhanced smoke suppression and oil adsorption property. *Materials Letters*, 298, 129974. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129974>
- Jisr, R. M., Rmaile, H. H., & Schlenoff, J. B. (2005). Hydrophobic and Ultrahydrophobic Multilayer Thin Films from Perfluorinated Polyelectrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(5), 782–785. <https://doi.org/10.1002/anie.200461645>
- Jordanov, I., Kolibaba, T. J., Lazar, S., Magovac, E., Bischof, S., & Grunlan, J. C. (2020). Flame suppression of polyamide through combined enzymatic modification and addition of urea to multilayer nanocoating. *Journal of Materials Science*, 55(30), 15056–15067. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05074-8>
- Keshavarz, A., Zilouei, H., Abdolmaleki, A., & Asadinezhad, A. (2015). Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*, 157, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.030>
- Kharlampieva, E., Koziorskaya, V., & Sukhishvili, S. A. (2009). Layer-by-layer hydrogen-bonded polymer films: From fundamentals to applications. *Advanced Materials*, 21(30), 3053–3065. <https://doi.org/10.1002/adma.200803653>
- Kong, L., Li, Y., Qiu, F., Zhang, T., Guo, Q., Zhang, X., Yang, D., Xu, J., & Xue, M. (2018). Fabrication of hydrophobic and oleophilic polyurethane foam sponge modified with hydrophobic Al₂O₃ for oil/water separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.050>
- Lengert, E. V., Koltsov, S. I., Li, J., Ermakov, A. V., Parakhonskiy, B. V., Skorb, E. V., & Skirtach, A. G. (2020). Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayer Layer-by-Layer (LbL) Films and Capsules—Key Enabling Components of Hybrid Coatings. *Coatings*, 10(11), 1131. <https://doi.org/10.3390/coatings10111131>
- Li, H., Liu, L., & Yang, F. (2012). Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, 64(8), 1648–1653. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.039>
- Li, L., Li, B., Dong, J., & Zhang, J. (2016). Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(36), 13677–13725. <https://doi.org/10.1039/C6TA05441B>
- Li, X.-M., Reinhoudt, D., & Crego-Calama, M. (2007). What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1350. <https://doi.org/10.1039/b602486f>
- Li, Z., Zhang, T., Qiu, F., Yue, X., Yang, D., Li, P., & Zhu, Y. (2019). Facile one-step fabrication of highly hydrophobic, renewable and mechanically flexible sponge with dynamic coating for efficient oil/water separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95, 515–524. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.09.006>
- Lu, J., Liao, C., Cheng, L., Jia, P., Yin, Z., Song, L., Wang, B., & Hu, Y. (2022). Cleaner production to a multifunctional polyurethane sponge with high fire safety and low toxicity release. *Journal of Cleaner Production*, 333(October 2021), 130172. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130172>
- Ma, Z., Wei, A., Ma, J., Shao, L., Jiang, H., Dong, D., Ji, Z., Wang, Q., & Kang, S. (2018). Lightweight, compressible and electrically conductive polyurethane sponges coated with synergistic multiwalled carbon nanotubes and graphene for piezoresistive sensors. *Nanoscale*, 10(15), 7116–7126. <https://doi.org/10.1039/C8NR00004B>
- Maddalena, L., Gomez, J., Fina, A., & Carosio, F. (2021). Effects of Graphite Oxide Nanoparticle Size on the Functional Properties of Layer-by-Layer Coated Flexible Foams. *Nanomaterials*, 11(2), 266. <https://doi.org/10.3390/nano11020266>
- Mansouri, A. M., Shahrezaei, F., Zinatizadeh, A. A. L., Azandaryani, A. H., Pirsaeheb, M., & Sharafi, K. (2014). Preparation of poly ethyleneimine (PEI)/nano titania (TiO₂) multilayer film on quartz tube by layer-by-layer self-assembly and its applications for petroleum refinery wastewater treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2501–2510. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.014>
- Meng, F., Song, F., Yao, Y., Liu, G., & Zhao, S. (2020). Ultrastable Nanofiltration Membranes Engineered by Polydopamine-Assisted Polyelectrolyte Layer-by-Layer Assembly for Water Reclamation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(29), 10928–10938. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03318>
- Okutan, M., & Deligöz, H. (2019). Effect of external salt addition on the structural, morphological and electrochemical properties of flexible PEDOT:PSS based LbL multilayered films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 580, 123695. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123695>
- Okutan, M., Evecan, D., Yıldırım, S., Özkan Zayim, E., & Deligöz, H. (2020). Investigating the effect of electrolyte types with various ionic liquids on the electrochromic performance of PEDOT:PSS based LbL multilayers. *Microelectronic Engineering*, 234, 111454. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111454>
- Pan, H., Wang, W., Pan, Y., Song, L., Hu, Y., & Liew, K. M. (2015). Formation of Layer-by-Layer Assembled Titanate Nanotubes Filled Coating on Flexible Polyurethane Foam with Improved Flame Retardant and Smoke Suppression Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(1), 101–111. <https://doi.org/10.1021/am507045g>
- Pan, Y., Zhan, J., Pan, H., Yuan, B., Wang, W., Song, L., & Hu, Y. (2015). A facile method to fabricate superoleophilic and hydrophobic polyurethane foam for oil–water separation. *Materials Letters*, 159, 345–348. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.013>
- Sakhadeo, N. N., & Patro, T. U. (2022). Exploring the Multifunctional Applications of Surface-Coated Polymeric Foams—A Review. *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research, 61(16), 5366–5387. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04945>
- Saqib, J., & Aljundi, I. H. (2016). Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 68–87. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.03.009>
- Seyrek, E., & Decher, G. (2012). Layer-by-Layer Assembly of Multifunctional Hybrid Materials and Nanoscale Devices. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (Vol. 7, pp. 159–185). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00182-5>
- Shang, B., Wang, Y., Peng, B., & Deng, Z. (2016). Bioinspired polydopamine particles-assisted construction of superhydrophobic surfaces for oil/water separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 482, 240–251. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.07.081>
- Suethao, S., Shah, D. U., & Smitthipong, W. (2020). Recent progress in processing functionally graded polymer foams. *Materials*, 13(18), 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma13184060>
- Sun, S., Tang, S., Chang, X., Wang, N., Wang, D., Liu, T., Lei, Y., & Zhu, Y. (2019). A bifunctional melamine sponge decorated with silver-reduced graphene oxide nanocomposite for oil-water separation and antibacterial applications. *Applied Surface Science*, 473(September 2018), 1049–1061. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.215>
- Tang, Y., Guo, Q., Chen, Z., Zhang, X., & Lu, C. (2019). In-situ reduction of graphene oxide-wrapped porous polyurethane scaffolds: Synergistic enhancement of mechanical properties and piezoresistivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 116(August 2018), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.10.025>
- Vásquez, L., Campagnolo, L., Athanassiou, A., & Fragouli, D. (2019). Expanded Graphite-Polyurethane Foams for Water–Oil Filtration. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(33), 30207–30217. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07907>
- Wang, X., & Wu, P. (2018). Melamine foam-supported 3D interconnected boron nitride nanosheets network encapsulated in epoxy to achieve significant thermal conductivity enhancement at an ultralow filler loading. *Chemical Engineering Journal*, 348, 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.196>
- Wu, D., Fang, L., Qin, Y., Wu, W., Mao, C., & Zhu, H. (2014). Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, 84(1–2), 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.005>
- Wu, X., Han, Y., Zhang, X., Zhou, Z., & Lu, C. (2016). Large-Area Compliant, Low-Cost, and Versatile Pressure-Sensing Platform Based on Microcrack-Designed Carbon Black@Polyurethane Sponge for Human-Machine Interfacing. *Advanced Functional Materials*, 26(34), 6246–6256. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601995>
- Xu, Y., Li, Y., Xu, W., & Bao, J. (2015). An ultra-light and high electromagnetic shielding effectiveness material based on melamine foam with its skeleton metallized. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(2), 1159–1171. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2520-z>
- Yang, J.-C., Cao, Z.-J., Wang, Y.-Z., & Schiraldi, D. A. (2015). Ammonium polyphosphate-based nanocoating for melamine foam towards high flame retardancy and anti-shrinkage in fire. *Polymer*, 66, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.022>
- Zhai, L., Cebeci, F. Ç., Cohen, R. E., & Rubner, M. F. (2004). Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. *Nano Letters*, 4(7), 1349–1353. <https://doi.org/10.1021/nl049463j>
- Zhang, J., Chen, R., Liu, J., Liu, Q., Yu, J., Zhang, H., Jing, X., Liu, P., & Wang, J. (2020). Superhydrophobic nanoporous polymer-modified sponge for in situ oil/water separation. *Chemosphere*, 239, 124793. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124793>
- Zhou, Q., Huang, J., Wang, J., Yang, Z., Liu, S., Wang, Z., & Yang, S. (2015). Preparation of a reduced graphene oxide/zirconia nanocomposite and its application as a novel lubricant oil additive. *RSC Advances*, 5, 91802–91812. <https://doi.org/10.1039/C5RA17440F>
- Zhu, G., Wang, J., Yuan, X., & Yuan, B. (2022). Hydrophobic and fire safe polyurethane foam coated with chitosan and nanomontmorillonite via layer-by-layer assembly for emergency absorption of oil spill. *Materials Letters*, 316(February), 132009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132009>
- Zilke, O., Plohl, D., Opwis, K., Mayer-Gall, T., & Gutmann, J. S. (2020). A Flame-Retardant Phytic-Acid-Based LbL-Coating for Cotton Using Polyvinylamine. *Polymers*, 12(5), 1202. <https://doi.org/10.3390/polym12051202>