

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL TEKNOLOJİSİNİ KULLANARAK PAMUKLU KUMAŞA SU,
YAĞ İTİCİLİK VE GÜÇ TUTUŞURLUK ÖZELLİKLERİNİN
KAZANDIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gülfem METE**

Anabilim Dalı : Tekstil Mühendisliği

Programı : Tekstil Mühendisliği

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurhan ONAR


EYLÜL, 2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 111221014 nolu öğrencisi Gülfem METE tarafından hazırlanan “SOL-JEL TEKNOLOJİSİNİ KULLANARAK PAMUKLU KUMAŞA SU, YAĞ İTİCİLİK VE GÜÇ TUTUŞURLUK ÖZELLİKLERİNİN KAZANDIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nurhan ONAR (PAÜ) 
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Aysun AKŞİT (DEÜ) 

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Bengi KUTLU (DEÜ) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/09/2013 tarih ve ...29/15..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Gülfem METE

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması ile; olası bir yangında birinci derece alev kaynağı olarak işlev yapan döşemelikler, perdeler ve masa örtüleri gibi ev tekstillerinde ve spor kıyafetleri ve askeri tekstiller gibi çeşitli teknik tekstil ürünlerinde kullanılmak üzere sol-jel teknolojisinden faydalanılarak güç tutuşur pamuklu kumaşların üretilmesi amaçlanmıştır. Bu tür tekstil ürünlerinin kullanım performanslarını daha da artırmak için pamuklu kumaşlara aynı zamanda su ve yağ iticilik özelliği de kazandırılmaya çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında ayrıca, çevreye ve insan sağlığına zararlı olan flor elementini içeren su iticilik maddeleri ve halojenleri içeren güç tutuşurluk maddeleri yerine alternatif hibrid kimyasal maddelerin üretilmesi ve tekstil materyalleri üzerine kaplanması da hedeflenmiştir. Bu hedef sonucunda, zararlı maddelerin az kullanılması veya hiç kullanılmaması sağlanarak çevre yükünü azaltmak ve insan sağlığına yönelik zararlı etkileri ortadan kaldırmak mümkün olabilecektir. Bu tez çalışmasında sol-jel yönteminin seçilmesinin nedeni, sol- jel yöntemi sayesinde tekstil materyalinin yüzeyinin organik-inorganik maddeler kullanılarak kaplanabilmesi ile konvansiyonel yöntemlere göre daha az kimyasal madde tüketilmesi ve sonuçta daha fonksiyonel ve daha yüksek performansa sahip kumaşların üretilmesi olmuştur. Bu tez çalışması sonucunda çok çeşitli uygulama alanlarına sahip olabilecek bu kumaşların iticilik performansları geliştirilerek mükemmel ve yıkamaya dayanıklı hale getirilirken kumaşın nefes alabilen ve hava geçirebilen yapısının ve tutum özelliklerinin bozulmamasına büyük önem verilmiştir. Pamukkale Üniversitesi ve 110R011 numaralı Tübitak Kariyer Projesi tarafından desteklenen bu tez çalışmasında özetle; pamuklu kumaşlar sol-jel teknolojisi ile hazırlanan nanosoller ile işlenmiş ve sonuçta yıkamaya dayanıklı su-yağ itici ve güç tutuşur hale getirilmiştir.

Tübitak Kariyer Projesi 'ne ve dolayısıyla bu tez çalışmasına destek veren Dokuz Eylül Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Aysun Akşit 'e, kimyasal madde temininde katkıda bulunan Rudolf Duraner firmasından Adnan Saka 'ya, ayrıntılı enstrümental analizlerin gerçekleştirilmesindeki desteğinden dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Işıl Birlik 'e, tez danışmanım Pamukkale Üniversitesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Nurhan Onar 'a ve manevi desteklerinden dolayı başta annem olmak üzere bütün aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 2013

Gülfem Mete

Tekstil Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Özeti	2
1.3 Hipotez	4
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1 Sol-Jel Teknolojisi.....	6
2.2 Su İticilik Bitim İşlemi	11
2.3 Su İticilik Bitim İşlemi İçin Sol-Jel Teknolojisinin Kullanımı	15
2.4 Yağ ve Kir İticilik Bitim İşlemi	35
2.5 Yağ ve Kir İticilik Bitim İşlemi İçin Sol-Jel Teknolojisinin Kullanımı	39
2.6 Kendi Kendini Temizleme Özelliği	44
2.7 Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi.....	49
2.8 Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi İçin Sol-Jel Teknolojisinin Kullanımı.....	50
2.9 Organik-İnorganik Hibrid Malzemeler	54
3. MATERYAL VE YÖNTEM	57
3.1 Materyaller	57
3.2 Reçete Kodları.....	58
3.3 Yöntemler.....	59
3.3.1 Konvansiyonel kaplama yöntemi	59
3.3.2 Nanosol yöntemi	61
3.3.2.1 Nanosollerin hazırlanması	61
3.3.2.2 Hazırlanan nanosollerle kumaşların kaplanması	61
3.3.3 Özel su iticilik bitim işlemleri 1	64
3.3.3.1 Nanokristal hazırlama adımı (1. Adım)	65
3.3.3.2 Nanoçubuk büyüme adımı (2. Adım)	65
3.3.3.3 Nanoçubuklar yüzeyinde öztoplanmış tabaka oluşum adımı (3. Adım)	66
3.3.4 Özel su iticilik bitim işlemleri 2.....	69
3.3.4.1 CZH kolloidal süspansiyonunun hazırlanma adımı (1. Adım)	70
3.3.4.2 CZH 'nin hidrofob modifikasyon adımı (2. Adım)	71
3.3.4.3 Sol-jel aşaması (3. Adım)	71
3.3.5 Su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemleri için nanosol hazırlanması	73
3.3.6 Ticari polimerik malzemelerle konvansiyonel kaplama patının hazırlanması	77
3.3.7 Ticari polimerler ile nanosol karışımından organik-inorganik hibrid kaplama patının hazırlanması.....	78

3.4 Hazırlanan Çözeltilerin ve Kumaş Örneklerinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Test Yöntemleri	81
3.4.1 Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü	81
3.4.2 Hazırlanan çözeltilerin viskozite değerlerinin ölçümü	81
3.4.3 Kumaşların kütleli artış değerlerinin ölçümü	81
3.4.4 Kumaşların beyazlık ve sarılık değerlerinin ölçümü	82
3.4.5 Kumaşların buruşmazlık açısı değerlerinin ölçümü.....	82
3.4.6 Kumaşların eğilme uzunluğu değerlerinin ölçümü	82
3.4.7 Kumaşların kopma mukavemeti ve uzama değerlerinin ölçümü.....	82
3.4.8 Kumaşların yırtılma mukavemeti değerlerinin ölçümü	83
3.4.9 Kumaşların su iticilik değerlerinin ölçümü.....	83
3.4.10 Kumaşların yağ iticilik değerlerinin ölçümü.....	83
3.4.11 Kumaşların su damlasına karşı temas açısı değerlerinin ölçümü.....	83
3.4.12 Kumaşların su buharı geçirgenliği değerlerinin ölçümü.....	83
3.4.13 Kumaşların yıkama dayanımlarının ölçümü	84
3.4.14 Kumaşların limit oksijen indeksi (LOI) değerlerinin ölçümü.....	84
3.4.15 Kumaşların dikey güç tutuşurluk değerlerinin ölçümü.....	85
3.4.16 Kumaşların tarama elektron mikroskobu (SEM) ile yapısal analizi ...	85
3.4.17 Kumaşların fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR) ile yapısal analizi.....	85
3.4.18 Kumaşların X-ışınları difraktometresi (XRD) ile yapısal analizi	85
3.4.19 Kumaşların diferansiyel termal analizi ve termogravimetrik analizi (DTA-TG)	85
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE BULGULAR.....	86
4.1 Çözeltilerin pH Değerleri	86
4.2 Nanosollerin, Polimerlerin ve Hibrid Malzemelerin Viskozite Sonuçları	87
4.3 Kütleli Artış Sonuçları	91
4.4 Beyazlık ve Sarılık Ölçümü Sonuçları	94
4.5 Buruşmazlık Açısı Sonuçları.....	100
4.6 Eğilme Uzunluğu Sonuçları	105
4.7 Kopma Mukavemeti ve Uzama Sonuçları.....	109
4.8 Yırtılma Mukavemeti Sonuçları.....	111
4.9 Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları.....	115
4.10 Su ve Yağ İticilik ve Suya Göre Temas Açısı Sonuçları	116
4.11 LOI Analizi Sonuçları	129
4.12 Dikey Güç Tutuşurluk Testi Sonuçları.....	136
4.13 SEM ile Kumaşların Yapısal Analizi Sonuçları.....	139
4.14 FTIR-ATR ile Kumaşların Yapısal Analizi Sonuçları.....	149
4.15 XRD ile Kumaşların Yapısal Analizi Sonuçları.....	155
4.16 DTA-TG Analizi Sonuçları	159
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	167
KAYNAKLAR	170

TABLO LİSTESİ

Tablolar

- 2.1 :** Bazı kumaşların kısa süreli yağmurlama işlemi sonucu yapısına aldıkları veya DIN 53814 'e göre yapısında tutabildikleri (şişme) su miktarları 13
- 2.2 :** Seçilmiş polimerlerin ve inorganik oksitlerin yüzey enerjileri (Arkles, 1977)..... 16
- 2.3 :** Farklı moleküler yapı bloklarının kritik yüzey gerilimi değerleri (Duschek, 2001)..... 40
- 3.1 :** Konvansiyonel yöntemlere göre su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi sağlamak için kullanılan reçeteler, bu reçetelerle hazırlanan çözeltilerin pH değerleri ve bu çözeltiler ile kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri 60
- 3.2 :** (a,b) Su-yağ iticilik özelliklerine sahip kumaş üretiminde kullanılacak çözeltilerin hazırlanması için reçeteler, hazırlanan çözeltilerin pH değerleri ve bu çözeltiler ile kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri..... 63
- 3.3 :** Özel su iticilik denemeleri 1 için kullanılan reçeteler ve bu reçetelere göre hazırlanan çözeltilerle kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri 68
- 3.4 :** Özel su iticilik denemeleri 2 için kullanılan reçeteler ve bu reçetelere göre hazırlanan çözeltilerle kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri 73
- 3.5 :** Su-yağ itici ve güç tutuşur kumaş üretiminde kullanılacak çözeltilerin hazırlanması için reçeteler 1 76
- 3.6 :** Ticari polimerik malzemeler kullanılarak hazırlanan konvansiyonel kaplama işlemi reçeteleri 77
- 3.7 :** Su-yağ itici ve güç tutuşur kumaş üretiminde kullanılacak çözeltilerin hazırlanması için reçeteler 2 80
- 4.1 :** Su iticilik özelliği veren sol-jel reçetelerine göre bitim işlemi gören kumaşların; kütleli artış, beyazlık ve sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, su iticilik, temas açısı, yağ iticilik, kopma mukavemeti, uzama değerleri ve çözeltilerin pH değerleri 117
- 4.2 :** Özel su iticilik bitim işlemi görmüş kumaş örneklerinin kütleli artış, beyazlık ve sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı ve yağ iticilik değerleri..... 125
- 4.3 :** Seçilmiş bazı su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri 133
- 4.4 :** İşlem gören kumaş örneklerinin pH, viskozite, kütleli artış, beyazlık, sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, su iticilik, temas açısı, yağ iticilik ve LOI değerlerini gösteren grafik 1 134
- 4.5 :** İşlem gören kumaş örneklerinin pH, viskozite, kütleli artış, beyazlık, sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, temas açısı, yağ iticilik ve LOI değerlerini gösteren grafik 2..... 135

- 4.6** : Seçilmiş bazı su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin TG analizi sonucu elde edilen ağırlık kaybı değerleri, LOI değerleri ve alev yayılma süreleri..... 137
- 4.7** : Seçilmiş kumaş örneklerinin; ağırlık kayıpları, ekzotermik reaksiyon sıcaklık aralıkları, aktivasyon enerjileri ve ekzotermik pik sıcaklıkları.. 163

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

- 2.1** : Sol-jel işleminde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları 7
- 2.2** : Sol-jel işlemi ile tekstil yüzeyinde silika kserojel film tabakasının oluşumu 7
- 2.3** : Nanosollerin kimyasal modifikasyonu (M: Al, Ti, Zr vs; R: alkil, floroalkil, epoksi alkil, boya, biyolojik bileşen)..... 8
- 2.4** : Nanosollerin fiziksel modifikasyonu 9
- 2.5** : Modifiye edilen sol-jel kaplamalar ile tekstil materyaline katılabilen fonksiyonel özellikler 10
- 2.6** : Su iticilikte yüzey gerilim kuvvetlerinin denge durumu. 1- Su damlası, 2- Kumaş 13
- 2.7** : Hidrofob silan monomerleri 17
- 2.8** : Tekstil uygulamalarında kullanılacak nanosollerin hidrofob modifikasyonları için çalışılan polisiloksanlar 17
- 2.9** : Bir epoksisilandan türetilen sol esaslı kaplamada suyun temas açısı üzerine hidrofob (florlanmış) alkoksisilan aditifinin etkisi 18
- 2.10** : Farklı altlık malzemeler üzerinde artan zincir uzunluğu ile veya feniltrietoksisilan ile hidrofob alkiltrietoksisilan aditifleri ile (ağırlıkça % 4) modifiye edilen nanosol kaplamalar (Mahltig ve ark., 2005c) 19
- 2.11** : Sprey (kare) veya daldırma (üçgen) testinden sonra artan konsantrasyonlarda hekzadesiltrietoksisilan içeren nanosoller ile bitim işlemi gören Co/PES kumaşın su alımı değerleri (Mahltig ve ark., 2005c) 20
- 2.12** : Alkiltrietoksisilan aditiflerini içeren nanosoller ile işlem gören Co/PES karışımı kumaşın feniltrietoksisilan (boş üçgen) ve alkil zincir uzunluğundaki artışa bağlı olarak daldırma (dolu üçgen) veya sprej (kareler) testinden sonraki su alımı değerleri 21
- 2.13** : Sol-jel yöntemi kullanılarak SiO₂ ile kaplanan kumaşların su alımı için Şekil 2.12 'de tanımlanan modelin şematik olarak gösterimi 21
- 2.14** : Hidrofob organik-inorganik hibrid polimer solların hazırlanması için kullanılan diürepropiltrietoksisilanın yapısal formülü. (Vince ve ark., 2006; Fir ve ark., 2007) 23
- 2.15** : UV muamelesinden önce ve sonra vinil modifiye sollar ile işlem gören pamuklu örneklerin su alımlarındaki farklılık 24
- 2.16** : Viniltrimetoksisilan gibi (VTMS) vinil modifiye alkoksisilanlar ile modifiye edilen veya VTMS esaslı bir sol ile kaplanan tekstil malzemesi için vinil gruplarının çapraz bağlanmasını gösteren şematik çizim 24
- 2.17** : Florokarbon polimerinde etkili maddeler ve yerleşim düzenleri..... 37
- 2.18** : Yağ itici kaplamaları oluşturabilmek için nanosol modifikasyonunda kullanılan floro-yüzey aktif maddelerinin seçimi..... 41
- 2.19** : Farklı şekillerde modifiye edilen sollar ile muamele edilen pamuklu kumaşlara damlatılan farklı kirler..... 42

2.20 : Ameliyathanelerde giyilen kıyafetlerin üretiminde kullanılan poliamid kumaşlara uygulanan florlanmış nanosol kaplamaları ve kaplamalarda kullanılan nanosolün katı içerik miktarına göre kumaşların su alımı ve eğilme uzunluğu değerleri	43
2.21 : Ameliyathanelerde giyilen kıyafetlerin üretiminde kullanılan poliamid kumaşlara uygulanan florlanmış nanosol kaplamaları ve kaplamalarda kullanılan nanosolün katı içerik miktarına göre kumaşların hava geçirgenliği değerleri	43
2.22 : Lotus yaprağının (Nelumbo nucifera) yüzeyinin SEM görüntüsü	45
2.23 : Suyun düşük enerjili düzgün bir yüzeydeki davranışını ve hiyerarşik olarak yapılandırılmış ve hidrofob olan düşük enerjili bir yüzeyden kirin suyla uzaklaştırılmasını (yüzeyin kendi kendini temizlemesini) gösteren tasarım (Wong ve ark., 2006)	45
2.24 : Farklı topografilere sahip hidrofob katı yüzeyler ve su damlası arasındaki efektif temas alanı üzerine topografi tipinin etkisi (Stegmaier ve ark., 2003).....	47
2.25 : Cam yüzeylerdeki nanosol kaplamalarının SEM görüntüleri.....	48
2.26 : Fosfatosilan bileşiğine örnek (diethylfosfatetiltrioksilan)	53
3.1 : Su-yağ iticilik bitim işlemi uygulamasında kullanılan sol-jel yöntemi için işlem akışı	62
3.2 : Özel su iticilik denemeleri 1 için kullanılan işlem akışı.....	67
3.3 : Özel su iticilik denemeleri 2 için kullanılan işlem akışı.....	72
3.4 : Su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi uygulamasında kullanılan sol-jel yöntemi için işlem akışı.....	75
3.5 : Ticari polimer katkılı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi uygulamasında kullanılan sol-jel yöntemi için işlem akışı.....	79
4.1 : Nanosol reçetelerinin, organik-inorganik hibrid kaplama patı reçetelerinin, konvansiyonel su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerinin ve konvansiyonel polimer reçetelerinin viskozite grafikleri	91
4.2 : (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Vinil asetat, Akriyat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin kütleli artış değerleri.....	94
4.3 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akriyat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin Stensby 'a göre beyazlık değerleri	98
4.4 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akriyat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin E313 'e göre sarılık değerleri	100
4.5 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi	

reçeteleri, (c) Akrlat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin buruşmazlık açısı değerleri	104
4.6 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrlat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin eğilme uzunluğu değerleri	108
4.7 : İşlem görmeyen kumaş ve seçilmiş su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin (a) Kopma mukavemeti ve (b) Uzama grafikleri	110
4.8 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrlat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yırtılma mukavemeti değerleri	114
4.9 : İşlem görmeyen kumaş ve seçilmiş su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önce ve sonra sahip oldukları su buharı geçirgenlik indeksi değerleri grafiği.....	116
4.10 : S6 reçetesine göre işlem gören kumaşın yıkama işleminden önceki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	119
4.11 : PFOTES (1H, 1H, 2H, 2H – perflorooktil trietoksisilan), FAS (floroalkil fonksiyonel su esaslı siloksan (FAS) (Dynasytan F 8815, Evonic Industries, Germany)), AP ₂ PF ₂ IO ₄ POSS (POSS esaslı silan başlatıcı maddesi: aminopropilperfloroisooktil polihedral oligomerik silsesquioksan) ve AP ₂ IO ₆ POSS (POSS esaslı silan başlatıcı maddesi: aminopropilisooktil polihedral oligomerik silsesquioksan) solları ile işlem gören kumaşların suya (W) ve n-hekzadekana (C16) göre temas açısı değerleri (Simoncic ve ark., 2010)	121
4.12 : Yağ itici kaplamalar elde edebilmek için nanosol modifikasyonlarında uygulanan flor esaslı yüzey aktif maddelerin seçimi (Mahltig ve Textor, 2008).....	123
4.13 : Organo fonksiyonel trietoksisilanların kimyasal yapısı: hegzadesil trietoksisilan (ATES), 1H, 1H, 2H, 2H - perflorooktil trietoksisilan (PFOTES) (Simoncic ve ark., 2010)	123
4.14 : Selüloz liflerinde başlatıcı madde olarak PFOTES kullanıldığında meydana gelen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları (Simoncic ve ark., 2010).....	124
4.15 : Reaktif binder olarak kullanılan DICH (diizosiyanoheksil) varlığında AP ₂ PF ₂ IO ₄ POSS başlatıcı maddesinin selüloz liflerine kimyasal olarak bağlanması (Simoncic ve ark., 2010)	124
4.16 : (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrlat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk	

- bitim işlemi reçeteleri, **(d)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı değerleri 128
- 4.17** : İşlem görmeyen kumaş ve **(a)** Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(b)** Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(c)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki LOI değerleri..... 132
- 4.18** : Seçilmiş bazı su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaşların 1 evsel yıkama işleminden önceki ve sonraki örneklerinin dikey yakma testi sonucunda elde edilen görüntüleri 138
- 4.19** : İşlem görmeyen kumaş ve çeşitli su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri 143
- 4.20** : İşlem görmeyen kumaş ve polimer içermeyen çeşitli su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri..... 145
- 4.21** : İşlem görmeyen kumaş ve akrilat ve florokarbon esaslı polimerleri içeren çeşitli su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri 147
- 4.22** : İşlem görmeyen kumaş ve vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri..... 148
- 4.23** : İşlem görmeyen kumaş ve **(a)** Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(b, c, d, e)** Nanosol içeren su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin FTIR-ATR grafikleri 151
- 4.24** : İşlem görmeyen kumaş ve **(a, b)** Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(c)** Akrilat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(d)** Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(e)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin FTIR-ATR grafikleri..... 153
- 4.25** : İşlem görmeyen kumaş ve polimer içermeyen seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki FTIR-ATR grafikleri 154
- 4.26** : İşlem görmeyen kumaş ve ticari vinil asetat esaslı polimerleri içeren seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki FTIR-ATR grafikleri 155
- 4.27** : İşlem görmeyen kumaş ve **(a)** Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(b, c, d)** Nanosoller ile su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, **(e)** Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(f)** Akrilat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(g)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin XRD spektraları 159

- 4.28** : İşlem görmeyen kumaş ve **(a)** Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(b, c)** Polimer içermeyen seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(d)** Akrlat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(e, f)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin TG grafikleri 162
- 4.29** : İşlem görmeyen kumaş ve **(a)** Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(b, c)** Polimer içermeyen seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(d)** Akrlat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(e, f)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin DTA grafikleri 166

ÖZET

SOL-JEL TEKNOLOJİSİNİ KULLANARAK PAMUKLU KUMAŞA SU, YAĞ İTİCİLİK VE GÜÇ TUTUŞURLUK ÖZELLİKLERİNİN KAZANDIRILMASI

Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonunda sol-jel teknolojisinin kullanımı malzeme bilimlerindeki gelişmelerle son 10 yılda büyük önem kazanmıştır. Tekstil bitim işlemlerinde sol-jel teknolojisinin kullanımı ile tekstil materyallerine; fotokromik, elektrokromik ve termokromik, aşınma dayanımı, filtrasyon, adsorpsiyon ve seçici-geçirgenlik, UV-koruyuculuk, antistatiklik, antimikrobiyalılık, kendi-kendini temizleme, buruşmazlık, süperhidrofobluk, güç tutuşurluk ve su-kir-yağ iticilik gibi çok çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırılabilir. Konvansiyonel tekstillere göre, katma değeri yüksek, farklı ve cazip özellikler kazandırılmış multifonksiyonel tekstillerin pazar payı giderek artmaktadır. Günümüzde multifonksiyonel tekstiller, tekstil endüstrisindeki değişimlerle birlikte önem kazanmaktadır. Tekstil işletmesine de kolaylıkla uygulanabilen ve basit bir uygulama yöntemine sahip olan sol-jel teknolojisi ile nanoboyutta kaplanan filmler ile tekstil materyaline pek çok özellik tek bir proses ile kazandırılabilen ve böylece ilave fonksiyonel özellikler verilerek çok yönlü bir tekstil materyalinin üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında; sol-jel teknolojisini kullanarak tekstil materyallerine su-yağ itici ve güç tutuşur özellik kazandırılması ve bu özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında ayrıca; konvansiyonel yöntemler ile ve sol-jel yöntemi ile elde edilen tekstil malzemelerinin iticilik ve güç tutuşurluk performansları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler ve bu bitim işlemleri için kullanılan kimyasal madde sarfiyatları ve bitim işlemlerinin kalıcılıkları da karşılaştırılmıştır.

Bu amaçla bu tez çalışmasında elde edilmesi hedeflenen kumaşların üretilmesi için çeşitli alkil modifiye silanlar veya hidrofob organik maddelerle modifiye edilmiş alkoksi silanlar kullanılarak kumaşlara su itici özellik kazandırılırken fosfor katkılı organik modifiye silanlar ile de güç tutuşur özellik eş zamanlı veya ayrı olarak kazandırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca silanlar ile birlikte aynı banyoda organik polimerlerin karıştırılması ile organik-inorganik hibrid çözeltiler de hazırlanmıştır. Bu şekilde üretilen organik-inorganik hibrid malzemeler ile organik ve inorganik kısmın avantajları kombine edilmiştir. Ayrıca bu sayede kaplanan kumaşın kullanım performansı özellikleri de geliştirilmiştir. Özellikle güç tutuşurluk bitim işleminden beklenen yıkama dayanımı özellikleri organik polimerin bağlayıcı etkisi ile hibrid malzemelerin kullanımı sayesinde geliştirilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan organik-inorganik hibrid polimerlerin viskozitesi incelenmiş ve silindir üzerinde rakle ile

sıyırma yöntemi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanan kumaşların ayrıntılı analizleri DTA-TG, XRD, FTIR-ATR ve SEM cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca su iticilik değerleri; temas açısı ölçümü ve püskürtme test yöntemi ile, güç tutuşurluk özellikleri ise LOI ölçüm cihazı ve dikey güç tutuşurluk cihazı ile belirlenmiştir. Bu özelliklerin çoklu evsel yıkamalar sonundaki dayanımları da tespit edilmiştir. Farklı organik-inorganik hibrid malzeme kombinasyonları ile yapılan çalışmalar sonucunda en iyi su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk değerlerine sahip kumaş belirlenmiştir. Sonuç olarak sol-jel yöntemi, tekstil malzemelerine su-yağ itici ve güç tutuşur bitim işlemleri için konvansiyonel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel Teknolojisi, Nanoteknoloji, Su-Yağ İticilik, Güç Tutuşurluk, Organik-İnorganik Hibridler, Pamuklu Kumaş

SUMMARY

IMPROVEMENT OF WATER-OIL REPELLENCY AND FLAME RETARDANCY PROPERTIES OF COTTON FABRIC BY USING SOL-GEL PROCESS

Using sol-gel technology in surface modification of textile materials with developments in material science attracted interests in decade. The production of textile materials with great variety of functional properties such as photochromic, electrochromic and thermochromic, abrasion strength, filtration, adsorption and selectively permeability, UV- protectivity, antistatic properties, antimicrobial properties, self-cleaning properties, durable press, superhydrophobicity, flame retardancy and water-soil-oil repellency properties can be carried out by sol-gel technology. The demand in market for multifunctional textiles exhibiting different and appealing properties and being high value added products compared with conventional textiles. Recently multifunctional textile have great importance with industrial changing. The production of multifunctional textile materials can be possible by one step simple sol-gel process with coating nanofilm, which can be easily applied in textile plant.

In this thesis, the production of textile materials with water-oil repellency, flame retardancy properties by sol-gel process and improvement of these properties is aimed. Moreover the repellency and flame retardant performance of the cotton fabric samples obtained with using sol-gel process, the difference of physical and chemical properties of the samples and the chemical saving and the durability of the sol-gel process was compared with conventional process in the thesis.

In this thesis, it was studied to obtain simultaneously and separately the water repellent textile materials which are prepare by using alkyl modified silanes or alkoxy silanes modified with hydrophobic organic materials, and flame retardant textile materials which are prepare by using phosphorous doped silanes modified with organic materials for this aim. Moreover, organic-inorganic hybrid solutions were prepared by mixing organic polymers together with silanes in the same bath. Thus, the advantages of organic and inorganic parts of produced organic and inorganic hybrid materials were combined. Hence the wearing performance of coated fabrics has been increased. The washing durability properties expected for especially flame retardancy process were carried out by means of using hybrid materials by the binding effect of organic polymer. The viscosity of prepared organic and inorganic polymers was studied and the polymers were coated by knife over roll method. The analysis of the coated fabrics was carried out by DTA-TG, FTIR-ATR, XRD and SEM. The water repellency properties of the fabrics were determined by contact angle measurements and spray testing and their flame retardancy properties were

determined by LOI testing and vertical flammability testing. Also the washing durability of these properties was tested. The best water-oil repellent and flame retardant fabric sample was found in the result of studies with different organic-inorganic hybrid materials combinations. In conclusion, it was presented that sol-gel process is an alternative process to produce water-oil repellent and flame retardant fabric compared with conventional process.

Key Words: Sol-Gel Technology, Nanotechnology, Water-Oil Repellency, Flame Retardancy, Organic-Inorganic Hybrids, Cotton Fabric

1. GİRİŞ

Çağımızda, bilim ve teknoloji hayatın ayrılmaz bir parçası olmuştur. Bilim ve teknolojiyi kullandıkça da hayat kolaylaşmış ve çağdaşlaşmıştır. Bununla birlikte yaşam standartları zamanla yükselmiş, yeni gereksinimler ortaya çıkmış, kullanılacak malzemelerden beklenen özellikler ve performanslar artmıştır. Ayrıca; klasik üretim yöntemleriyle üretilmesi ve şekillendirilmesi mümkün olmayan malzemelere olan ihtiyacın artması ile bunların üretimini mümkün kılacak olan üretim yöntemlerine duyulan ihtiyaç da artmıştır. Bu gibi gereksinimlerden dolayı bilim adamları yeni teknolojik malzemeler ve üretim yöntemleri geliştirmek için çalışmıştır ve zaman içerisinde birçok yöntemle beraber sol-jel yöntemini de keşfetmişlerdir.

Sol-jel yöntemi; ilk olarak 1800 'lerde keşfedilmiştir ve 1970 'lerden itibaren giderek daha fazla ilgi odağı haline gelmiştir. Günümüzde ise sol-jelin her alanındaki araştırma sayılarında halen devam eden yüksek bir artış başlamıştır. Bunun nedeni sol-jel yönteminin bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemlerde kullanılabilmesidir.

Sol-jel yönteminin son yıllarda yaygın olarak çalışılmaya başlandığı alanlardan biri de tekstildir. Bunun en büyük nedeni; tekstil materyallerine su-kir-yağ iticilik, güç tutuşurluk, antimikrobiyalik, UV koruyuculuk, elektrik iletkenliği vb. gibi önemli pek çok özelliğin diğer yöntemlere göre çok daha az kimyasalla, çok daha basit çalışma koşulları altında ve çevreye çok daha az zarar verecek şekilde kolaylıkla kazandırılabilmesidir.

1.1 Tezin Amacı

Günümüzde, multifonksiyonel tekstiller tekstil endüstrisindeki değişimlerle birlikte önem kazanmaya başlamıştır. Bu sayede; katma değeri yüksek, farklı ve cazip özellikler kazandırılmış multifonksiyonel tekstillerin pazar payı konvansiyonel tekstillere göre giderek artmaktadır. Tekstil işletmesine de kolaylıkla uygulanabilen ve basit bir uygulama yöntemine sahip olan sol-jel teknolojisi kullanılarak nanoboyutta kaplanabilen filmler ile tekstil materyaline pek çok özellik tek bir proses

ile kazandırılabilen ve böylece ilave fonksiyonel özellikler verilerek çok yönlü bir tekstil materyalinin üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı; sol-jel teknolojisi ile tekstil materyaline su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerini birlikte kazandırarak ve bu özellikleri geliştirerek çok yönlü bir tekstil materyali üretmektir. Bu tez çalışması kapsamında ayrıca; konvansiyonel yöntemler ve sol-jel yöntemi sonucunda elde edilen çok yönlü tekstil materyallerinin su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk performanslarını, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri, konvansiyonel ve sol-jel bitim işlemleri için kullanılan kimyasal madde sarfiyatlarını ve bu bitim işlemlerinin kalıcılıklarını karşılaştırarak sol-jel yönteminin avantajlarını göstermek de amaçlanmıştır.

1.2 Literatür Özeti

Günümüzde su itici kumaşlar üretmek için; parafin, vaks ile kaplama, piridinyum bileşikleri, silikon reçineleri veya florokarbon ile lif yüzeyinin muamelesi gibi birkaç yöntem mevcuttur. Florokimyasallar su iticilik bakımından mükemmel olmaları nedeniyle günümüzde en çok tercih edilen kimyasal maddeler olmuştur (Linemann ve ark., 1997; Lee ve ark., 1999; Castelvetro ve ark., 2001; Cerne ve Simoncic, 2004; Shao ve ark., 2004a, 2004b; Vukusic ve ark., 2004; Easter ve Ankenman, 2005). Esasında 120° - 130° arasındaki temas açıları florokimyasalların kullanıldığı muameleler ile kolaylıkla elde edilebilir. Fakat florokimyasal bileşikler yüksek ücretleri, insan cildine teması halinde insan sağlığı için potansiyel tehlike oluşturması ve çevresel ilgi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu önemli dezavantajlar üzerine son zamanlarda pek çok üretici, tekstil endüstrisinde konvansiyonel olarak kullanılan bu sistemlerin yer değiştirebileceği yeni yöntemler araştırmaya başlamıştır ve sol-jel yöntemi kullanılarak yüzeye hidrofob özellik kazandırılması alternatif bir yöntem olarak sunulmuştur (Mahltig ve Böttcher, 2003; Daoud ve ark., 2004; Yu ve ark., 2007; Yeh ve ark., 2007a ve 2007b).

Sol-jel esaslı bitim işlemleri tekstiller için naylon halılarda (Satoh ve ark., 2004) ve poliester perdelerde (Müller ve ark., 2004) uygulanmıştır. Bir çalışmada; florlanmış nanosol uygulamaları ticari olarak mevcut konvansiyonel florokarbon reçine dispersiyonları ile karşılaştırılmış ve florlanmış nanosol uygulamalarının konvansiyonel florokarbon reçine dispersiyonlarınıninkine benzer, hatta onlarınkinden

daha iyi kir itici özellikler sağladığı bulunmuştur (Müller ve ark., 2004). Sol-jel esaslı sistemlerin bir avantajı da; jelleşme işlemi boyunca kaplama yüzeyi üzerinde oluşan çoğunlukla pahalı düşük enerji bileşikleri sayesinde kullanılan flor bileşenin miktarının azaltılabilmesini sağlamasıdır. Flor miktarının azaltılması veya florun başka bir alternatif ile yer değiştirmesi; çevrede biriktiği bilinen, yüksek dirençli ve biyolojik olarak parçalanamayan böyle bileşiklerin azaltılabilmesini sağladığı için ilgi çekmektedir (Prescher ve ark., 1985).

Bae ve arkadaşları (2009) süperhidrofob su itici pamuklu kumaşlar üretmek için pamuklu kumaşı silika nanopartikülleri ve ticari bir su iticilik maddesi ile muamele etmişlerdir. Sol-jel yöntemi ile iki farklı silika nanopartikülleri sentezlenmiş ve bu partiküllerin şekli, büyüklüğü ve bileşenleri karakterize edilmiştir. Silika nanopartiküllerinin küresel ve 143 nm ve 378 nm çapında oldukları tespit edilmiştir. Tek başına ticari su iticilik maddesi ile muamele edilen kumaşlar için ağırlıkça % 0,3 ve daha az konsantrasyonlarda 20° 'den daha düşük temas açısı değerleri elde edilmiştir. Tek başına silika partikülleri ile muamele, kumaşın hidrofob özelliklerini değiştirmemiştir. Pamuk ve silika partikülleri yüzeyindeki hidroksil grupları nedeniyle su damlası kumaş tarafından absorbe edilmiştir. Kumaş; silika ve ticari su iticilik maddesi ile birlikte muamele edildiğinde ise ağırlıkça % 0,1 gibi çok düşük miktarda ticari su iticilik maddesi kullanıldığında bile 130° 'den daha yüksek temas açısı değerleri elde edilmiştir. Dolayısıyla süperhidrofob kumaş üretmek için; ticari su iticilik maddesi ve silika nanopartikülleri ile yapılan işlem kombine edildiğinde, florlanmış silan ile yapılan işlemlere göre daha tasarruflu alternatif bir yöntem uygulanabileceği bulunmuştur.

Lakshmi ve Basu (2009); sol-jel matriksinde hidrofob olarak modifiye edilen koloidal çinko hidroksit (CZH) girişi ile süperhidrofob sol-jel kompozit film üretmişlerdir. CZH, kontrollü çöktürme ile hazırlanmış ve stearik asit ile muamele edilerek modifiye edilmiştir. Modifiye edilen CZH 'nin, 165° gibi çok yüksek bir temas açısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Modifiye edilen CZH süspansiyonu daha sonra, tetraetoksisilan ve metiltrietoksisilan ile asit katalizli sol içerisinde disperse edilmiştir ve sol-jel kaplamalar hazırlamak için cam üzerine spreyle kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Sol-jel matriksi modifiye kaplamada CZH partiküllerini tutmak ve filmin adhezyonunu geliştirmek için binder olarak davranmıştır.

Hidrofob özellikler ile düzenli hibrid malzemelerin oluşturulmasını sağlayan organosilan moleküllerinin kendi kendine düzenlenmesi üzerine araştırmalar artmıştır. Bir araştırmada, pamuklu kumaş üzerinde düşük sıcaklıklarda muamele edilmiş saydam ve kalıcı süperhidrofob silika kaplama filmler bildirilmiştir (Daoud ve ark., 2004). Hekzadesiltrimetoksisilan (HDTMS), tetraetoksisilan (TEOS) ve 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) karışımının hidroliz ve kondenzasyonu ile sol-jel reaksiyonları kullanılarak hibrid organik-inorganik nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaların temas açısı değeri 141° olarak bulunmuştur. 140° 'nin üzerindeki temas açıları ile tanımlanan süperhidrofobluk durumuna iki temel faktör neden olabilir: (a) yüzey geometresinin düzgün bir yüzeyden pürüzlü bir yüzeye değişimi, (b) pürüzlü yüzeylerin hidrofob özelliği. Önceden yapılan çalışmalara (Mahltig ve Böttcher, 2003; Daoud ve ark., 2004; Yu ve ark., 2007) göre, sol hazırlanmasının alkol ortamında yapılması ticari uygulamaları sınırlamıştır (Pipatchanchai ve Srikulkit, 2007).

Taurino ve arkadaşları (2008) sol-jel yöntemini ve metal alkoksitleri kullanarak süperhidrofob yüzeyler hazırlamışlardır. Florlanmış organik-inorganik üst yüzey ile çok tabakalı örnekler ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ve silan uçlu perfloropolietter esaslı kaplamalar) temas açısı olarak yaklaşık 157° gibi bir değer vermişlerdir.

Satoh ve arkadaşları (2004) sol-jel yöntemi ile hazırlanan florlanmış organik-inorganik bitim maddelerini naylon 6 halılara uygulamışlardır. Hibrid materyal eldesi için poli(metakrilikasit) (PMMA), tetraetoksisilan (TEOS) ve perfloroalkiltrietoksisilan kullanılmıştır. Florlanmış sol-jel bitim maddelerinin su iticilik, kir iticilik, leke dayanımı ve güç tutuşurluk özelliklerinde çok yönlü gelişme sağladığı bulunmuştur.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında hedeflenen amaçları gerçekleştirmek için çok yönlü tekstil materyallerinin üretiminde; çeşitli alkil modifiye silanlar veya hidrofob organik maddelerle modifiye edilmiş alkoksi silanlar kullanılarak kumaşlara su-yağ itici özellik kazandırılırken fosfor katkılı organik modifiye silanlar ile de güç tutuşur özellik eş zamanlı veya ayrı olarak kazandırılmaya çalışılacaktır. Ayrıca silanlar ile birlikte aynı banyoda organik polimerlerin karıştırılması ile organik-inorganik hibrid çözeltiler de hazırlanacaktır. Üretilen organik-inorganik hibrid malzemeler sayesinde

organik ve inorganik kısmın avantajları kombine edilecek ve kaplanan kumaşların kullanım performansı özellikleri geliştirilecektir.

Kaplanan kumaşlara kazandırılan özellikler ve bu özelliklerin dayanımları testler ile belirlenecek, elde edilen sonuçlara göre en iyi reçete tespit edilecektir. Sonuç olarak sol-jel yöntemi, tekstil malzemelerine su-yağ itici ve güç tutuşur bitim işlemleri için konvansiyonel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak sunulacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Sol-Jel Teknolojisi

Sol-jel yönteminin adı solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltmasından meydana gelmektedir. Sol bir sıvı ile kolloidal katı partiküllerin kararlı süspansiyonuna, jel ise kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere denmektedir. Sol-jel yönteminde bir veya birkaç bileşenin “sol” yapıcı özelliğe sahip olması gerekir.

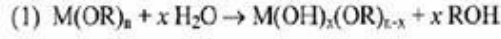
Sol-jel metodunda; başlatıcı madde, çözücü ve çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere de çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır.

Sol-jel reaksiyonları için başlatıcı madde olarak bir metal alkoksit veya metal tuzu seçilir. Seçilen başlatıcı madde uygun bir organik çözücü ve/veya su içerisinde çözülür ve hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilir (Şekil 2.1). Hidroliz reaksiyonları asit veya alkali katalizli olarak gerçekleştirilebilir. Hidroliz sırasında alkoksi grupları (-OR); hidroksi (-OH) veya okso (-O-) grupları ile yer değiştirirler. Hidroliz ürünleri çözelti içerisinde düşük ve orta derecede çapraz bağlanan metal partikülleridir. Bu aşamadaki çözeltiler; saydam, stabil ve 50 nm 'den daha küçük partikül çapına ve % 4-20 katı içeriğe sahip nano büyüklükte dispersiyonlardır. Normalde bu şekilde hazırlanan nanosoller, hidrolize uğramış başlatıcı maddelerin alkollerini içermektedirler. Alkol içeren nanosoller; yüksek depolama stabilitesine (uzun jelleşme süresi), herhangi bir tekstil materyaline iyi yapışma özelliğine ve düşük sıcaklıklarda hızlı kuruma sürelerine sahip olma avantajı taşımaktadırlar.

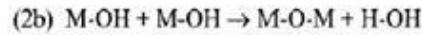
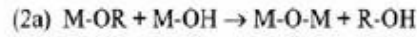
Çözelti içerisinde daha sonra; metal alkoksitler ile oluşan metal hidroksitler arasında kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir (Şekil 2.1). Kondenzasyon reaksiyonları sonucunda polimerizasyon derecesi kritik bir değere ulaşır ve jelleşme meydana gelir. Metal partikülleri; kaplama ve ısıtma işlemi süresince tekstil yüzeyinde gerçekleşen polikondenzasyon ile metal kserojel film tabakasını oluşturabilirler. Şekil 2.2 'de; başlatıcı madde olarak silisyum alkoksitinin kullanıldığı sol-jel yöntemi

ile tekstil materyali yüzeyinde silika kserojel film tabakasının üretim aşamaları gösterilmektedir.

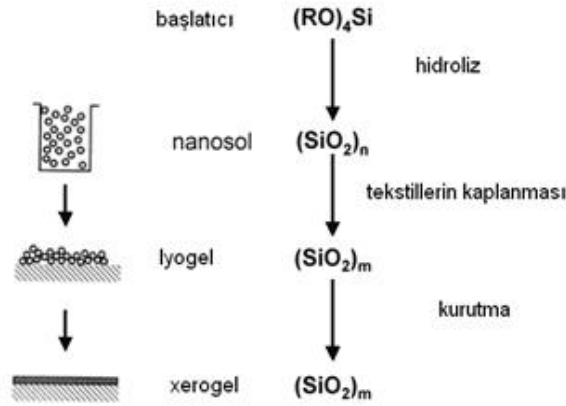
Hidroliz Reaksiyonu



Kondenzasyon Reaksiyonu



Şekil 2.1 : Sol-jel işleminde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları



Şekil 2.2 : Sol-jel işlemi ile tekstil yüzeyinde silika kserojel film tabakasının oluşumu

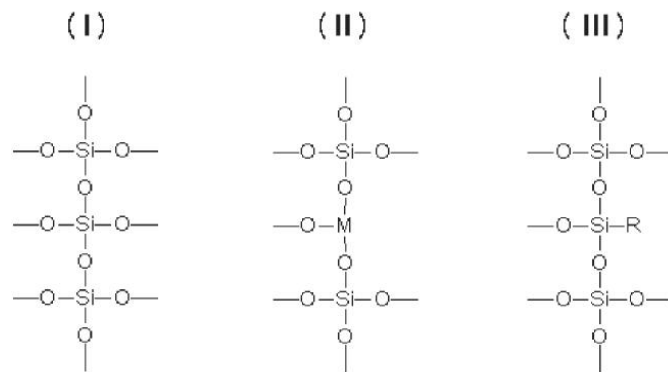
Metal alkoksit nanosolü içeren bir çözelti ile tekstil materyallerinin muamelesinde; nanopartiküller oldukça yüksek yüzey-hacim oranı nedeniyle kondenzasyon ve agregasyon ile 3-boyutlu ağ yapısı kazanır ve ilk aşamada, tekstil materyali yüzeyinde çözücü içeren lyojel tabakası oluşur. İkinci aşamada, bu lyojel tabakası kaplamadan çözücü uzaklaştırmak için kurutma ve ısı işlemi görür. Son aşamada ise; çözücü molekülleri bulunmayan ve gözenekli bir yapıya sahip olan kserojel tabakası elde edilir.

Tekstil materyallerinin kaplanmasında kullanılan, hidroliz ve kurutma koşulları; kaplama tabakalarının yoğunluğunu, gözenekliliğini, mekanik özelliklerini ve kırılmaların kritik kalınlığını belirler. Asidik hidrolize uğrayan nanosoller, daha yoğun bir tabaka yapısı ve zayıf kuvvetlerle çapraz bağlanan kondenzasyon ürünleri

verirler. Bazik hidrolize uğrayan nanosoller ise, daha büyük gözenekler ile partikül agregatları oluştururlar. Kaplama işlemi sonrasında yapılan ısıl muamele, iyi yapışma ve tekstil materyali üzerinde dayanıklı kaplama elde edilmesini sağlar. Yıkamaya dayanım ve mekanik özellikler tavlama sıcaklığının ve süresinin artırılması ile geliştirilir. Bununla birlikte, çoğu tekstil materyalleri için ısıl işlem sıcaklığı 180 °C'den daha yüksek olamaz, olursa ısıl parçalanma gerçekleşir.

Tekstil materyallerine fonksiyonel özelliklerin katılmasında, sol-jel yönteminin kullanılması son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Çünkü sol-jel kaplamaları tekstil materyallerine çok farklı özellikler ilave edilmesini sağlayarak kimyasal ve fiziksel olarak kolaylıkla modifiye edilebilmektedirler.

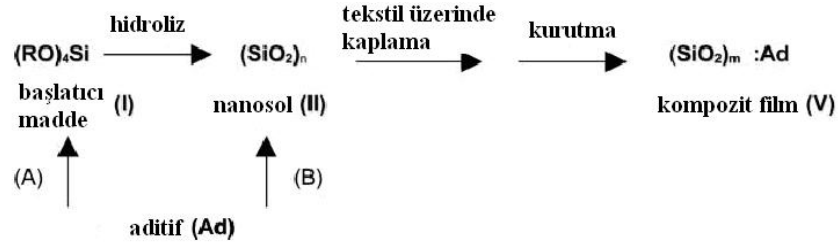
Kimyasal modifikasyon, aditifler ile ko-kondenzasyon ile gerçekleştirilebilir. Aditifler, metal oksit matriksine kovalent bağlar oluşturmak için ko-reaktant olarak işlev görebilirler. Kimyasal modifikasyon, farklı tipte metal alkoksitlerin birbirleriyle reaksiyonu veya organik substitüent olarak –R grubu içeren bir trialkoksisilan ($R-Si(OR)_3$) kullanarak oluşabilir (Şekil 2.3). İlk yöntemde örneğin, tetraetoksisilan (TEOS) ($Si(OC_2H_5)_4$) diğer bir metal alkoksidi ($M(OR)_n$) ($M = Al, Ti, Zr, Zn$ vb.) ile reaksiyon verebilir. Karıştırılan nanosollerin başlatıcı maddeleri oldukça farklı hidroliz hızlarına sahip olduğunda, daha reaktif olan bileşenin seçimli kompleksasyonu ile hız koordinasyonu gereklidir. Diğer yöntemde ise, trialkoksisilan silika matriksine hidroliz ve ko-kondenzasyon ile kovalent olarak bağlanır ve dolayısıyla da –R substituenti silika matriksine kimyasal olarak bağlanmış olur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Nanosollerin kimyasal modifikasyonu (M: Al, Ti, Zr vs; R: alkil, floroalkil, epoksi alkil, boya, biyolojik bileşen)

Birleştirilen –R substitüenti sayesinde, nanosol kaplama geniş bir aralıkta modifiye edilebilir. Örneğin, su itici veya yağ itici özellikler alkil veya perfloroalkil içeren trialkoksisilanlar ile sağlanabilir. R = epoksialkil veya akrilat ile modifiye edilen nanosoller, tekstil materyali yüzeyine bağlanmayı ve kaplama tabakasının ısıl veya fotokimyasal çapraz bağlanmasını mümkün kılar. Bu modifikasyon, kaplamanın mekanik özelliklerini ve tekstil lifine olan yapışmasını büyük ölçüde artırır.

Oksit matriksinin fiziksel modifikasyonu; inorganik kolloidal metaller, oksitler, pigmentler, boyarmaddeler, organik polimerler veya biyomoleküller gibi immobilize edilen aditifler (Ad) ile kaplamaların hazırlandığı yaygın bir metottür. Kaplama içerisinde canlı hücreleri bile immobilize etmek mümkündür. Başlatıcı maddelerin hidrolizinden önce (varyant A) veya sonra (varyant B) aditiflerin ilavesiyle immobilizasyon gerçekleştirilebilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Nanosollerin fiziksel modifikasyonu

Her iki varyant da kompozit içerisinde benzer strüktüre ve immobilizasyon davranışına sahiptir. Çünkü enkapsülasyon işlemi esasında kondenzasyon adımıyla gerçekleşmektedir. Aditifleri, inorganik matriks içerisinde immobilize etmek çok verimli bir yöntemdir ve oksit matriksinin bileşenleri ve strüktürü, Aditif:Oksit oranı ve gözenek oluşturucu maddelerin ilavesi gibi parametrelere bağlı olarak kontrol edilebilir. Dolayısıyla; kimyasal ve fiziksel modifikasyonun kombinasyonu, inorganik nanosol kaplamalarına sınırsız uygulama ve gelişim potansiyeli ve tekstil materyallerine çok çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırma olanağı sağlar (Şekil 2.5). Genel olarak malzeme alanında korozyon, ferroelektrik, dielektrik, piezoelektrik, optik ve elektrooptik malzemelerin üretilmesini sağlayan sol-jel teknolojisi; yüksek saflıkta, düşük işlem sıcaklığında ve seyreltik koşullarda, kontrol edilebilir kolloidal partikül şekli, büyüklüğü ve büyüklük dağılımı ile malzemeler eldesinde ve atomik düzeyde karışım sağlanmasında da kullanılmaktadır (Pierre, 1998). Özellikle tekstil ürünlerinin yüzeylerinin sol-jel yöntemi kullanılarak modifiye edilmesi çok yeni

konular arasında olduğundan literatürde bu konu hakkında çok fazla bilgi bulunmamaktadır.

Genel olarak basit bir inorganik nanosol; su-ıticici tekstillerin üretilmesinde tekstil endüstrisinin taleplerini karşılayamayacaktır. Epoksisilanlar gibi çeşitli organik veya organik olarak modifiye edilen aditifler ise inorganik nanosol kaplamaların hidrofilyl özelliklerini artırabilirler (Song ve ark., 2003; Textor ve ark., 1999). Sol-jel ile üretilen ağa polar grupların girişı beklendiği gibi kaplamanın yüzey enerjisini artırmaktadır.



Şekil 2.5 : Modifiye edilen sol-jel kaplamalar ile tekstil materyaline katılabilen fonksiyonel özellikler

Son yıllarda tekstil materyallerine fonksiyonel özellikler kazandırmak için inorganik sol kaplamasının kullanımına olan ilginin artmasının pek çok nedeni vardır:

- Çünkü 50 nm 'den daha küçük partikül çapları ile sol esaslı metal oksitler tekstil materyali yüzeyinde iyi yapışma özelliği gösteren saydam bir oksit tabakası oluşturmaktadır.
- Bu oksit tabakaları ışık ve ısı etkisine, kimyasal ve mikrobiyal saldırılara karşı dayanıklıdır.
- Bu tabakalar çeşitli yüzey özellikleri katarken; yüksek mekanik mukavemet, aşınma ve kullanma dayanımı gibi özellikleri de geliştirmektedir.
- Oksit kaplamalar; organik ve biyolojik bileşikler, inorganik partiküller ve polimerler gibi fonksiyonel aditiflerin hapsedildiği bir taşıyıcı tabaka olarak görev yapar. Oksit kaplamalar ile hapsedilen bileşiklerin immobilizasyon derecesini ve tabaka gözenekliliğini kontrol etmek mümkündür.

- Tekstil bitim işlemlerinde emdirme ve çektirme yöntemlerinde kullanılan konvansiyonel kaplama cihazlarında oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında bu kaplamalar hazırlanabilir. Ayrıca daldırma-kaplama veya püskürtme gibi yöntemler ile de bu çözeltiler uygulanabilir.

2.2 Su İticilik Bitim İşlemi

Tekstil materyallerinin ilk uygulamalarından biri insanları havaya, yağmura ve kara karşı korumasıdır. Dolayısıyla su itici tekstillerin hazırlanması için yapılan tekstil bitim işlemleri tekstil endüstrisinde hâlâ önemlidir. Artık sadece yağmurluklarda ve şemsiyelerde değil halılar, perdeler, döşemelikler veya masa örtüleri gibi diğer pek çok tekstil malzemesinde de su itici özellik istenmektedir.

Su itici özellik, yukarıda bahsi geçen genellikle evde kullanılan malzemelerin yanısıra pek çok teknik tekstil materyali için de önem taşımaktadır. Örneğin; gıda ve tütün endüstrisinde kullanılan konveyör kayışları pek çok kriteri karşılamak zorundadır. Özellikle gıda endüstrisinde ürünler genellikle su ve yağ içerikli ürünlerin bir karışımı olduğundan taşınan ürün konveyör kayışı yüzeyine yapışmamalıdır. Ayrıca, hijyen standartlarını karşılamak için kayışlardaki kalıntıları temizlemek kolay olmalıdır. Diğer bir örnek teknik tekstil materyali, filtre malzemeleri olabilir: Filtrelerin temizlenmesi için gereken süre filtrelerin su itici özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. Eğer filtre malzemesinin temizleme aralıkları azaltılabilirse, bir yandan ürünün ömrü artırılabilirken diğer yandan da imalat işlemi daha az sıklıkla kesilmek zorunda kalır. Otomotiv uygulamalarında dizel yakıtının filtrasyonu için kullanılacak sol-jel işlemi ile modifiye edilen filtre malzemeleri ise hali hazırda ticari olarak mevcuttur (Chabreck ve ark., 2005).

İtici yüzeylerin üretimi tıbbi uygulamalarda kullanılan tekstiller için de oldukça önemlidir. Ameliyathanelerde kullanılan diğer tüm malzemeler gibi tekstil malzemeleri de sterilize edilebilir olmalı ve olası kirlenmelere karşı mümkün olduğu kadar korunmalıdır. Bir ameliyat sırasında cerrah yüksek miktarda sıvı itici ve aynı zamanda temiz kalabilen kıyafetlere ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca ilginç olan yeni bir alanda da yaraların tedavisini kolaylaştırmak amacıyla iyileşen yara yüzeyi için daha az yapışkan olan bandaj ve plastiklerin geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır. Yara örtüsünün uzaklaştırılması yenilenen derinin genellikle zayıflamasına neden olduğu için yaranın iyileşme süresini uzatmaktadır.

Yağ ve su iticiliği kombine eden ürünlerin yanı sıra hidrofil özellikleri ile birlikte yağ iticilik özelliği gösteren ürünler de bazı uygulamalar için istenebilir. Polar ve hidrofil maddeleri, polar olmayan veya oleofobik maddelerden ayırabilen filtre malzemeleri bu uygulamalardan biridir.

Genellikle Goretex veya Sympatex firmalarının yaptığı gibi üretilen membranların kumaş üzerine laminasyonu ile veya yoğun bir polimer tabakası ile tekstilin açık yapısı tamamıyla örtülerek bir su bariyeri üretilebilir. Sol-jel teknolojisinde ise çok ince kaplama yapısı ile kumaşın açık yapısını örtmeden yüzey enerjisinin düşürülmesi prensibine dayanarak su itici kaplamalar üretilebilmektedir (Mahltig ve Textor, 2008).

Su iticilik bitim işleminin esası; uzun zincirli su itici bir gruba sahip olan kimyasal maddelerle kumaşın yüzeyinde suyu sevmeyen, suyu iten bir zar oluşturmaktır. Kısacası su iticilik bitim işleminin prensibi; kumaşın suya karşı üst yüzey geriliminin havaya karşı üst yüzey geriliminden yüksek olmasını sağlamaktır. Doğal liflerin hepsi az veya çok oranda suyu seven (hidrofil) bir yapıya sahiptirler. Hele ki yağ alınmış yün ve yağ, mum, pektinden arındırılmış pamuk arındırma işlemlerinden sonra çok daha fazla oranda su sever hale gelmektedir. Su iticilik bitim işlemi ile kumaşlarda oluşturulmak istenen etki ham pamuklu kumaşın su itici yapısına benzeyen bir etkidir.

Su iticilik bitim işlemi ile yalnızca kumaş yüzeyinde su itici bir zar oluşturulduğu için kumaşın iç yapısı ve gözenek yapısı hiçbir şekilde olumsuz yönde etkilenmez ve aynı kalır. Bu husus su iticiliğin en belirgin karakteristik özelliğidir. Kumaşın gözenekleri kapanmadığı için giyildiğinde deri solunumu ve ter nakli olumsuz yönde etkilenmez. Hatta vücuttan çıkan su buharı hiç yoğunlaşmadan tümüyle uzaklaşacağı için su iticilik işlemi görmüş kumaşlar diğerlerine göre daha kuru ve daha fazla hava geçirgen özelliktedirler. Su iticilik bitim işleminde etkinin yüzeyde kalması en iyi şekilde kumaşın yapısına aldığı su miktarı ile yapısında tutabildiği su (şişme değeri) miktarı arasındaki fark ile açıklanabilir.

Bir kumaşın yapısına su alma değeri denildiğinde onun kısa süreli emdirme veya yağmurlama işlemi sırasında yapısına, bünyesine alabileceği su miktarı anlaşılmaktadır. Su iticilik bitim işlemi görmüş olan bir kumaş emdirme sıkma işlemi sonunda (aynen ham pamuklu kumaşa olduğu gibi) yapısına daha az su almaktadır.

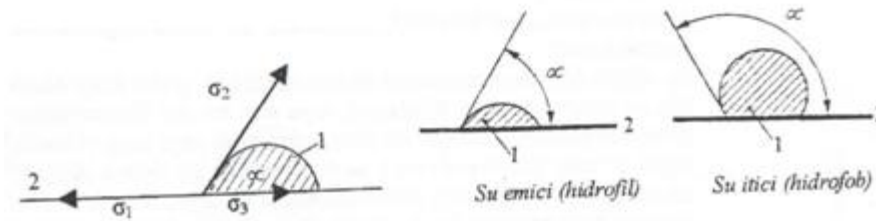
Şişme değeri ise yine o kumaşın veya liflerin belli bir standarda göre iki saat süre ile ıslatıldıktan sonra santrifüjlenmesi sonunda yapısında tutabildiği su miktarıdır.

Tablo 2.1: Bazı kumaşların kısa süreli yağmurlama işlemi sonucu yapısına aldıkları veya DIN 53814 'e göre yapısında tutabildikleri (şişme) su miktarları

	Yapısına su alma değerleri (%)		Yapısında su tutma değerleri (%)	
	İşlem görmemiş	İşlem görmüş	İşlem görmemiş	İşlem görmüş
Pamuklu	100 - 120	17	52	49
Yünlü	80 - 100	22	42	32
Viskon	135 - 170	22	78	74

Su iticilikte etki yalnızca kumaşın ve liflerin yüzeyinde olduğu için su iticilik bitim işlemi görmüş ve görmemiş kumaşlara ait şişme değerleri arasında çok fazla bir fark yoktur. Ancak Tablo 2.1 'den de açıkça görülebildiği gibi, bu kumaşların yapısına aldığı su miktarları arasında epeyce bir fark vardır. Bunun sebebi; su iticilik işlemi görmüş bir kumaşın emdirme sıkma işlemi sırasında yapısına su almamak için direnmesi ve doğal olarak işlem görmemiş şekline göre daha az su almasıdır. Yani, su iticilik bitim işlemi ile kumaşın yapısına su alma değeri azalırken, yapısında su tutma değeri pek değişmemektedir.

Su iticilik bitim işlemi ile liflerin dolayısıyla kumaşın suya karşı üst yüzey gerilimi havaya karşı yükseltildiği için yüzeye gelen su kumaş tarafından emilmemekte ve su damlacıkları kürecikler halinde kumaş yüzeyinde kalmayı tercih etmektedirler.



Şekil 2.6 : Su iticilikte yüzey gerilim kuvvetlerinin denge durumu. 1- Su damlası, 2- Kumaş

Su iticilik ve su emicilik etkileri sınır yüzey gerilim kuvvetleri ile ilgili olan bir durumdur. Örneğin; bir su damlasının kumaş yüzeyindeki konumu Şekil 2.6 'da olduğu gibi dondurularak buna etki eden kuvvetler incelendiğinde aşağıdaki durumlar ortaya çıkmaktadır.

Şekil 2.6 'daki denge hali için su damlası başlıca şu üç kuvvetin etkisi altındadır:

σ_1 = Kumaşın havaya karşı üst yüzey gerilimi

σ_2 = Suyun havaya karşı üst yüzey gerilimi

σ_3 = Kumaşın suya karşı üst yüzey gerilimi

α = Islanma açısı

Burada; σ_1 kuvveti suyu kumaş yüzeyine yaymak isterken σ_2 ve σ_3 kuvvetleri su damlasını küresel şekilde yüzeyde tutmaya çalışmaktadırlar.

Denge durumu için: $\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_2 \cdot \cos\alpha$ eşitliği söz konusudur.

$\cos \alpha = (\sigma_1 - \sigma_3) / \sigma_2$ ve eğer $\sigma_1 - \sigma_3 = \Delta\sigma$ ise;

- $\Delta\sigma > 0$ olması durumunda $\alpha \leq 90^\circ$ 'dir ve kumaş su emici yani hidrofildir.
- $\Delta\sigma < 0$ olması durumunda ise $\alpha \geq 90^\circ$ 'dir ve kumaş su itici yani hidrofobtur.

İyi bir su iticilik etkisi için en az $\alpha > 90^\circ$ olması gerekmektedir. Sonuç olarak $\Delta\sigma < 0$ olması demek, kumaşın suya karşı sınır yüzey gerilim kuvvetinin (σ_3) arttırılmış olması demektir. İşte bu etkiyi kumaş yüzeyini ince bir zar şeklinde kaplayan su itici tabaka sağlamaktadır.

Diğer yandan bir sıvının kumaş tarafından emilmesi veya itilmesinde yine o sıvının sınır yüzey gerilim kuvveti değerleri de önemli rol oynamaktadır. Sıvının sınır yüzey gerilim değeri ne kadar düşük ise ıslatma yeteneği de o derecede yüksektir. Bazı sıvılara ait sınır yüzey gerilim değerleri şunlardır: Cıva: 500 dyne/cm, su: 72 dyne/cm, benzin: 29 dyne/cm 'dir. Sınır yüzey gerilim değerinin birimi olarak günümüzde mN/m kullanılmaktadır.

Bu şekilde elde edilen su iticilik etkisindeki asıl amaç ilk anda ve belli bir sürede yüzeydeki suyu kumaşın içine göndermemektir. Bu süre; yağmurdan kaçıp bir yere sığınma veya gece boyunca çadırın altına suyu geçirmemesi gibi bir süre olabilir. Su iticilik etkisi yüzeyde olduğu için önemli olan suyun yüzeyden içeriye girmesini engellemektir. O nedenle su iticilik işlemi görmüş kumaşların hiçbir şekilde hidrofilyk bir iplikle dikilmemeleri gerekmektedir. Çünkü; hidrofilyk yapıdaki iplik su kanalı görevi yaparak yüzeydeki suyu kumaşın içerisine taşıyabilmektedir.

İyi bir su iticilik etkisi başlıca şu faktörlere bağlıdır:

- Öncelikle ince kapırlı, düz yüzeyli, sıkı dokulu bir kumaş yapısı (bezayağı gibi) gerekmektedir. Padesü, şemsiye, paraşüt vb. örneklerinde olduğu gibi.

- Kumaşı oluşturan liflerin şişme yeteneğinin düşük olması önemli bir avantajdır. Sentetik liflerde olduğu gibi.
- Yüzeyde oluşturulan su itici filmin düzgün, elastik olması ve liflerin yüzeyine mümkün olduğunca sağlam tutunması gerekmektedir. Bu özellik, işlemin dayanıklı olması bakımından oldukça önemlidir.
- Su itici filmin yapışkan özelliğinin düşük olması gerekmektedir.
- Gerek kumaştan gerekse flotteden gelebilecek baz, yüzey gerilimini düşürücü tensidler veya hidrofilyk madde artıkları olmamalıdır.
- Kullanılan su iticilik maddesinin mümkün olduğu kadar yüksek ıslanma açısı (α) değerine sahip olması gerekmektedir (Çoban, 1999).

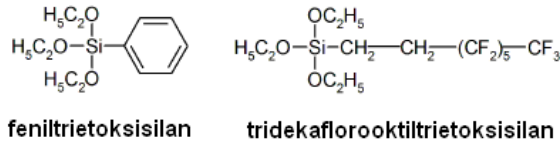
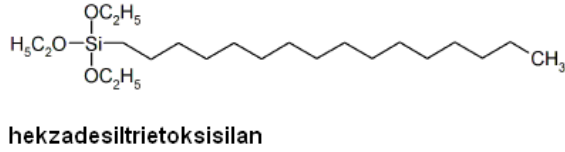
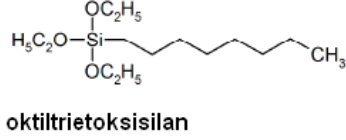
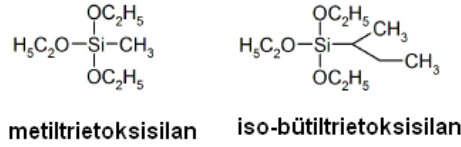
2.3 Su İticilik Bitim İşlemi İçin Sol-Jel Teknolojisinin Kullanımı

Silika sol gibi basit inorganik nanosoller, pamuk ve diğer selülozik malzemeler gibi doğal lif malzemelerinin bazılarında çok daha hidrofobtur. Bu sayede bu basit sollar bile böyle malzemelerin iticilik ve absorpsiyonunu etkileyebilmektedir. Poliester, polietilen veya polipropilen gibi sentetik liflerin çoğu nispeten hidrofob iken, poliamid ve poliakrilik lifleri nispeten hidrofildir. Sentetik liflerden bazıları yüzey enerjileri ile birlikte Tablo 2.2 'de listelenmiştir. İyi bilindiği gibi, su iticilik özelliğinin artırılması yalnızca kaplamanın yüzey enerjisi altlığın yüzey enerjisinden düşük ise başarılabilir. Dolayısıyla modifiye edilmemiş inorganik sollar ile bir poliester veya poliolefin lifinin hidrofob özelliklerinin geliştirilmesi mümkün değildir. Bir kumaşın absorpsiyonundaki değişim tek başına hidrofobluk özelliği ile eşdeğer değildir.

Tablo 2.2: Seçilmiş polimerlerin ve inorganik oksitlerin yüzey enerjileri (Arkles, 1977)

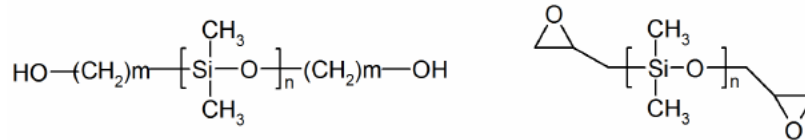
Malzeme	Kritik Yüzey Gerilimi [mN/m]
Politetrafloroetilen	18,5
Polipropilen	31,0
Polietilen	33,0
Polistiren	34
Polivinilklorür	39
Poliester	43
Poliamid 6.6	46
Cam, soda-kireç (kuru)	47
Silika (erimiş)	78
TiO ₂ (anataz)	91

Hidrofob bileşikler içeren uygun modifikasyonların kullanıldığı nanosol yöntemi ile düşük yüzey enerjili yüzeyler ve belirli düzeyde iticilik sağlanabilir. Bu modifikasyonlar, hidrofob bileşenler ve inorganik yapı blokları arasında kovalent bağlanmayla veya ağa hidrofob maddelerin fiziksel olarak tutunması ile gerçekleştirilebilir. Modifikasyonlarda çoğunlukla alkil veya floroalkil yan zincirleri ile alkoksisilan bileşikler kullanılır. Bu bileşikler, başlatıcı maddenin hidroliz ve jelasyon işlemi boyunca hidrofob bileşikler inorganik nanosole kimyasal olarak bağlanacağı için avantajlıdır (Mahltig ve ark., 2003; Daoud ve ark., 2004 ve 2006a, 2006b; Brambilla ve ark., 2007). Uygun alkoksisilanlar Şekil 2.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Hidrofob silan monomerleri

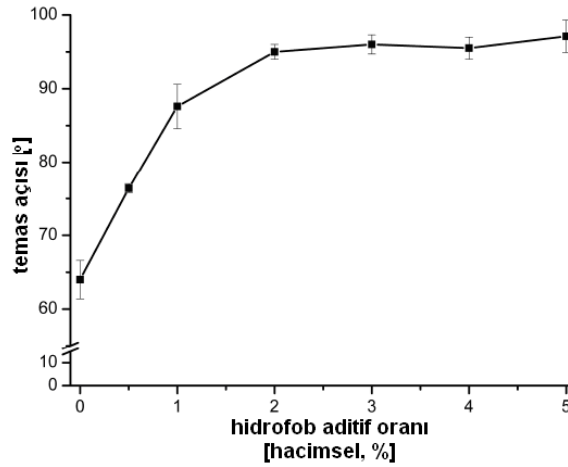
Yüksek miktarda itici yüzeyler hazırlamak için uygulanan diğer bir yöntem ise; silleri reaktif siloksan bileşikleriyle modifiye etmektir (Shindou ve ark., 2003). Bu yöntemin örnekleri Şekil 2.8 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Tekstil uygulamalarında kullanılacak nanosollerin hidrofob modifikasyonları için çalışılan polisiloksanlar

Nanosollerin nispeten hidrofil inorganik metal oksit bileşenleri ile hidrofob aditifin uygun bir kombinasyonunu bulmak ve optimize etmek zordur. Özellikle esas çözücü olarak su kullanıldığında bu iş daha da zorlaşmaktadır (Mahltig ve ark., 2005b), çünkü esasında sulu bir solde düşük yüzey gerilimine sahip aditiflerin kullanımı faz ayrılmasına neden olur. Bu faz ayrılmasından hidrofob grupları ve suda yeterli çözünürlük sağlayan hidrofil yan zincirleri içeren polisiloksanların kullanımı ile kaçınılabilir. Hidrofil aminosilan yan zincirleri ile modifiye edilen florlanmış polisiloksanlara dayanan Dynasylan™ grubunun (Evonik) bazı ürünleri arasında uygun bileşikler bulunabilir.

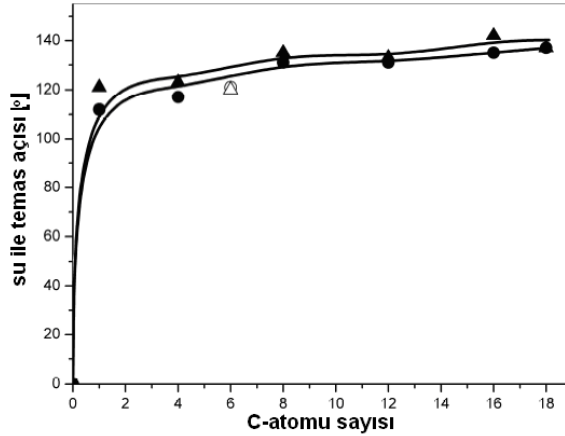
Hidroforb alkiltrialkoksissilanların bir silika solü içerisinde az miktarda (ağırlıkça % 0,5 'ten daha az) ilavesi bile yüksek hidroforb lük etkisi verebilir. Bu yaklaşımı izleyen araştırmacılar, yüksek miktarda itici tekstillerin hazırlanmasını başarabilmişlerdir (Mahltig ve ark., 2003; Daoud ve ark., 2004 ve 2006a, 2006b). İslanma davranışının önemli ölçüdeki değişimi için hidroforb aditiflerin az miktarının yeterli olması, jelleşme işlemi boyunca ağı oluşturan farklı bileşiklerin yüzey gerilimlerindeki eğilimle açıklanabilir. Bu eğilim nedeniyle, daha çok hidroforb bileşikler değişen filmin yüzeyinde birikir (Fabbri ve ark., 2006a, 2006b). Dolayısıyla işlem görmemiş malzeme ile karşılaştırıldığında sonuçlanan malzemenin yüzeyi hidroforb bileşenler ile zenginleşmiştir. Şekil 2.9, sol-jel kaplanan yüzeyin ıslanma davranışı üzerinde hidroforb bir aditifin etkisini göstermiştir. Deneyde, poliester folyoya uygulanan modifiye edilmemiş sol-jel kaplamanın 76° temas açısı değeri ile işlemsiz poliesterden daha düşük temas açısı değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu sole ağırlıkça yalnızca % 1-2 oranında hidroforb bileşenin ilavesi ile temas açısında yaklaşık 100° 'ye kadar bir artış sağlanmıştır.



Şekil 2.9 : Bir epoksisilandan türetilen sol esaslı kaplamada suyun temas açısı üzerine hidroforb (florlanmış) alkoksissilan aditifinin etkisi. (Bu kaplama, tekstil malzemesinin yüzey yapısının temas açısı değerleri üzerine etkisini gözardı etmek için poliester folyo üzerine uygulanmıştır.)

Deney sonunda; kullanılan trialkoksissilan aditifinin alkil yan zincirinin uzunluğunun bileşiğin kullanılma miktarından daha önemli olduğu bulunmuştur. Kaplanan yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçülerek belirlenen su iticilik değeri, alkil zincirinin uzunluğunun artması ile önemli miktarda artmıştır. Kaplanan cam üzerinde yaklaşık 100° temas açısı ile en yüksek değerler en azından 12 karbon atomu uzunluğunda yan zincirler kullanılarak başarılabilmiştir. Bu denemelerin sonucu

Şekil 2.10 'da gösterilmiştir. Daha uzun alkil zincirleri sulu sollerdeki çözülebilirliği düşürmüştür ve dolayısıyla diğer çözenlerin belirli bir oranının veya yeterli yüzey aktif maddenin kullanımının gerekli olduğu bulunmuştur. Benzer feniltrialkoksisilan aynı zamanda alkil modifiye silanlara alternatif olarak hidrofob aditif olarak kullanılabilir. Fenil silanlar ile kazanılan hidrofob etkinin, alkil yan zincirinde 6 karbon atomu bulunan benzer alkil silanlar için beklenenden az miktarda daha düşük olduğu bulunmuştur (Şekil 2.10).

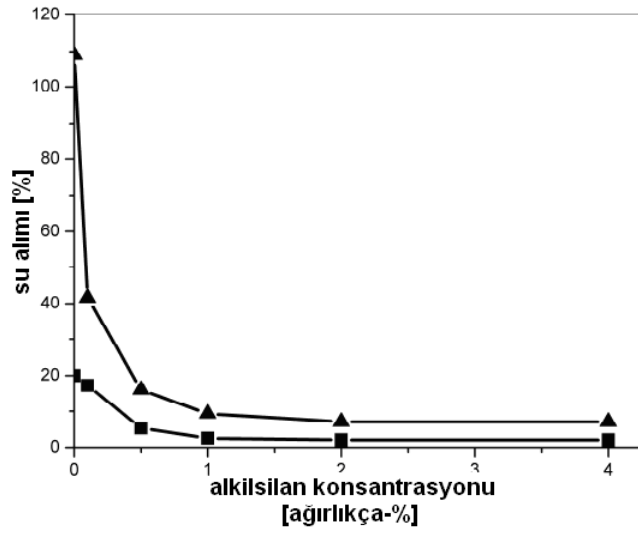


Şekil 2.10 : Farklı altlık malzemeler üzerinde artan zincir uzunluğu ile veya feniltrioksisilan ile hidrofob alkiltrioksisilan aditifleri ile (ağırlıkça % 4) modifiye edilen nanosol kaplamalar (Mahltig ve ark., 2005c) (Üçgen, Co/PES; daire, poliamid; içi boş semboller, feniltrioksisilan ile modifiye edilen sollerin sonuçlarını gösterir.)

Nispeten yüksek miktarda su içeren sulu sollerin hazırlanması için daha kısa alkil yan zincirleri ile daha az hidrofob silanların kullanımı solün stabilitesi bakımından gerekebilir. Böyle durumlarda istenen iticilik ve stabilite arasında bir uyum bulunmalıdır. Örneğin, tanımlanan yaklaşıma göre tekstillerin hidrofob bitimi; oktil-modifiye (Mahltig ve ark., 2005b) ve propil-modifiye (Textor ve ark., 2002b) alkilsilanların kullanıldığı modifikasyon ile gerçekleştirilmiştir. Bazı yaklaşımlara göre, hidrofob bitimler aynı zamanda yalnızca hidrofob silan esaslı soller hazırlanarak uygulanmıştır. Fakat bu bitim işlemlerinin; genellikle daha düşük dayanıma sahip olduğu ve diğer bileşenlerle karşılaştırıldığında çoğunlukla daha pahalı olduğu bulunmuştur.

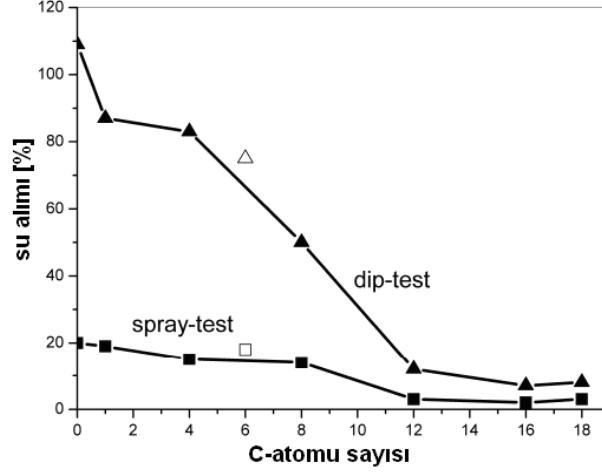
Su için temas açısı veya yüzey enerjisi, tekstil malzemelerinin su iticilik özelliklerini değerlendirmek için tek parametre olarak alınamaz. Kumaş konstrüksiyonu, inceliği, tüylülüğü ve kumaşın kapilaritesi ve topografisi gibi yapısal etkiler de su iticilik için önemlidir. Bu nedenle su için temas açısı veya yüzey enerjisi daha çok; tekstillerle

ilgili değerlendirme yöntemleri, iticilik ve ıslanma karakterleri hakkında bilgi edinmek için kullanılmalıdır. Bu amaç için kullanılan daha önemli bir test yöntemi örneğin, sprej testinin gerçekleştirilmesinden sonra veya tam daldırma testinden sonra; su ve sıvı alımının ölçülmesi yöntemidir. Bu testler genellikle temas açısı ölçümüyle elde edilen sonuçları desteklemektedir. Nanosole, uygun alkoksilanın ağırlıkça % 0,1 gibi düşük konsantrasyonlarda ilavesiyle bile kaplanan kumaşın su alımı azaltılabilmektedir. Burada verilen örnekte görüldüğü gibi, ağırlıkça yalnızca % 1 alkilsilan aditifi ile çalışmak su alımı bakımından iticiliğin bir plato değere ulaşması için yeterli olmuştur. Aditif miktarının ilave artışı su alımı değerlerini daha fazla azaltmamıştır (Şekil 2.11).



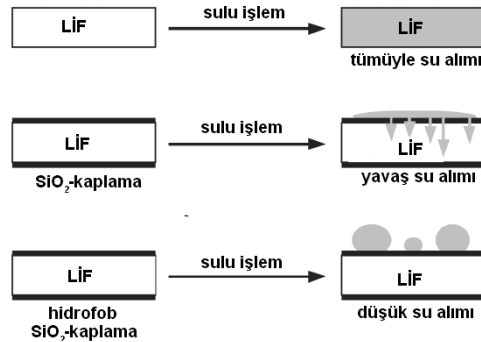
Şekil 2.11 : Sprej (kare) veya daldırma (üçgen) testinden sonra artan konsantrasyonlarda hekzadesiltrioksilan içeren nanosoller ile bitim işlemi gören Co/PES kumaşın su alımı değerleri (Mahltig ve ark., 2005c)

Şekil 2.12 uygulanan nanosolün modifikasyonu için kullanılan aditifin alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak kaplanan pamuk/poliester karışımı kumaşların su alımındaki değişimi göstermektedir. Farklı aditif alkil zincir uzunluğunun temas açısı üzerindeki etkisini gösteren Şekil 2.12 'den de görüldüğü gibi; artan zincir uzunluğu (12 karbon atomuna kadar zincir uzunluğu için) su alımının azalmasına neden olmuştur. Daha uzun alkil zincirleri ile aditiflerin kullanımı su alımını daha fazla azaltmamıştır.



Şekil 2.12 : Alkiltrioksilan aditiflerini içeren nanosoller ile işlem gören Co/PES karışımı kumaşın feniltrioksilan (boş üçgen) ve alkil zincir uzunluğundaki artışa bağlı olarak daldırma (dolu üçgen) veya sprey (kareler) testinden sonraki su alımı değerleri

Kumaş tarafından emilen su miktarı esasında; kapilar kuvvetlerle veya yüzey enerjisi ile belirlenen yüzeyde adsorbe edilen su miktarına ve lif içerisinde kendi kendine absorbe edilen su miktarına göre belirlenir. Yukarıda gösterilen şekiller yalnızca statik su alımını göstermektedir. Sol-jel ile üretilen kaplamalar bir miktar gözenekli olduğu için bu kaplamaların liflerin su alım hızlarını yavaşlatması beklenmektedir (Amberg-Schwab ve ark., 1998). Yani, nispeten düşük hidrofob özelliği ile basit bir nanosol kaplaması bile lif ve su arasında bir bariyer oluşturarak lifi suya karşı korumaktadır. Dolayısıyla suyun life yavaşlatılan migrasyonu (sol-jel matriksinin gözeneklilik ve yüzey enerjisine bağlı olarak) lifin su alım hızını belirlemektedir. Yüksek miktarda hidrofob kaplamalar ise bu bariyer sayesinde su migrasyonunu önleyecektir (veya en aza indirecektir). Suyun life migrasyonu Şekil 2.13 'te şematik olarak gösterilmiştir.



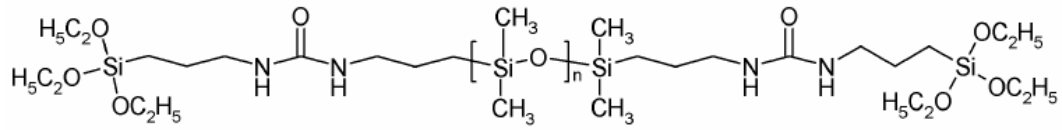
Şekil 2.13 : Sol-jel yöntemi kullanılarak SiO₂ ile kaplanan kumaşların su alımı için Şekil 2.12 'de tanımlanan modelin şematik olarak gösterimi

Düşük su alımı özelliğine sahip poliestер lifi gibi (suyun ağırlıkça % 0,2 'den daha çoğunu absorbe etme yeteneği olmayan) sentetik lifler için bu etki (eğer ince sol-jel tabakaları içerisinde depo edilen suyun miktarı aynı zamanda ihmal edilebilirse) ihmal edilebilir. Fakat nispeten yüksek miktarda suyu absorbe etme yeteneğine sahip olan özellikle doğal ve selüloz esaslı lif malzemeleri için suyun migrasyonu oldukça önemlidir. Uzun süre suya maruz kalma durumunda ise inorganik nanosol kullanılarak düşük su alımını garanti etmek için yüksek hidrofob aditifler ile solların uygulanması tercih edilmelidir (Yeh ve ark., 2007b; Ogoshi ve ark., 2005).

Nanosol kaplamalar ile hidrofob tekstillerin hazırlanmasında kaplamanın altlığa adhezyonunu geliştirmek için fiksaj işlemi gereklidir. Kaplama işlemi yapıldıktan sonra yeterince ısıl fiksaj uygulanması önemlidir. Fiksaj veya ısıl işlem; alkil zincirlerinin tekrar düzenlenmesine izin vermek için özellikle uzun alkil grupları düşünöldüğünde çok önemlidir (Poppenwimmer ve ark., 1999). Benzer şekilde; yıkama boyunca kaybedilen hidrofob özelliğin, ütüleme gibi ısıl işlemlerle geri kazanılabildiği belirlenmiştir (NaBl ve ark., 2002; Mahltig ve ark., 2003). Yıkama sırasındaki hidrofobluk kaybı, alkil zincir oryantasyonunun ılık yıkama suyunda değişmesi ile açıklanabilir. Kuru durumdaki tekstillerin ısıl muamelesi sırasında hidrofob gruplar hidrofob etkinin geri kazanılmasına neden olabileceklerdir. Bu etkiler aynı zamanda, tekstil endüstrisinde konvansiyonel olarak kullanılan florokarbon bitim işlemleri için de bilinmektedir (Duschek, 2001).

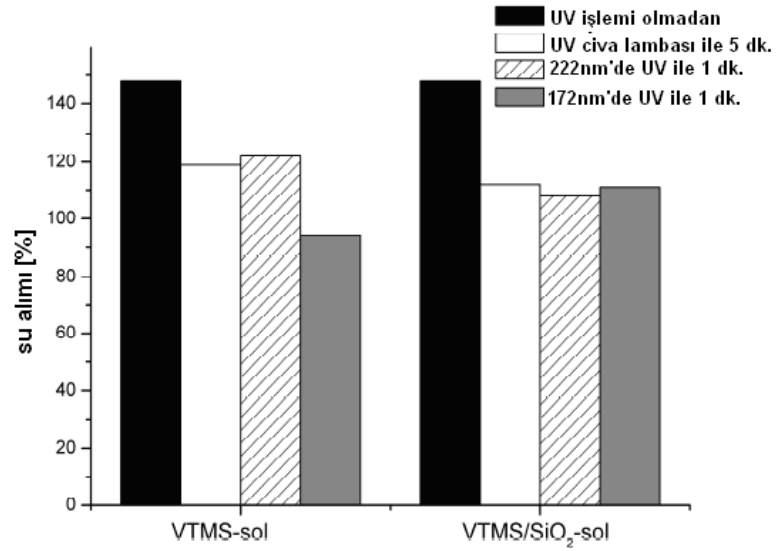
Yukarıda tanımlandığı gibi yalnızca monomer hidrofob aditifler değil, aynı zamanda hidrofob polimerler de nanosolları modifiye etmek için kullanılmıştır. Nanosollar ile kombine etmek üzere hidrofob polimerlerin kullanılmasındaki temel sınırlama nanosoldeki polimerlerin düşük çözülebilirliğidir. Bu durum özellikle su esaslı çözgen sistemler kullanıldığında geçerlidir. Polimerik aditiflerin çözülebilirliğini artırmak için kullanılan THF, aseton veya toluen gibi çözücüler aynı zamanda nanosol sentezi için de kullanılmıştır (Yeh ve ark., 2007b). Hidrofob polimerlerin çok sayıda farklı tipleri nanosol modifikasyonu için kullanılabilir. Esasında; hem hidrofil hem de hidrofob fonksiyonel grupları bulunan polisiloksanlar avantajlıdır. Çünkü; hidrofil gruplar soldeki çözülebilirliği artırırken, hidrofob fonksiyonellere ise jelleşme sırasında ürünün yüzeyinde birikecektir ve dolayısıyla yeterli su iticiliği garanti edeceklerdir. Hidrofob polimerler, hem sol-jelden türetilen ağa hem de uygun fonksiyonel özellikler ile polimerlere fiziksel olarak basitçe

tutunabilirler (Vince ve ark., 2006). Buna uygun bir siloksan örneği Şekil 2.14 'de verilmiştir. Hidrofob polimer zinciri hidrofil üre grupları ile modifiye edilirken, aynı zamanda polimer inorganik sol ile kondenzasyon reaksiyonlarına izin vererek alkoksisilan grupları ile sonlandırılmıştır. Böyle üre-polidimetilsiloksanlar, yüksek sol stabilitesi sağladığından organik-inorganik hibrid polimer soller hazırlamak için kullanılmışlardır. Pamuk üzerine kaplanan hibrid polimerlerin yıkama haslığı literatürde ümit verici olarak bildirilmiştir (Fir ve ark., 2007).



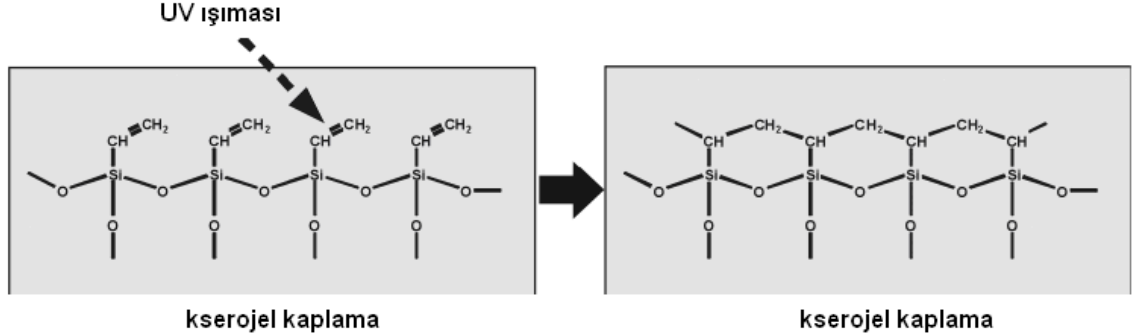
Şekil 2.14 : Hidrofob organik-inorganik hibrid polimer sollerin hazırlanması için kullanılan diürepropiltrietoksilanın yapısal formülü. (Vince ve ark., 2006; Fir ve ark., 2007) (Hidrofil üre grupları çözünürlüğü artırırken, aynı zamanda alkoksisilan inorganik matrikse kovalent bağlanmaya izin vermektedir.)

Viniltrietoksilan (VTEOS) ile modifiye edilen veya VTEOS esaslı nanosoller ile kaplanan altlıklar yüksek miktarda hidrofob yüzeyler vermişlerdir. Saf VTEOS ile muamele edilen cam yüzeylerinin kritik yüzey geriliminin 25 mN/cm gibi çok düşük bir değere sahip olduğu bulunmuştur (Arkles, 1977). Saf vinilalkoksisilan solları ile kaplanan polimer folyolar 100° 'den daha yüksek temas açısı değerleri göstermişlerdir (Textor, 2002a). Bunlara benzer vinil modifiye nanosol kaplamalar tekstillere de uygulanabilmektedir. Tekstil altlıkları ile yapılan denemelerde, tekstil altlıkları viniltrimetoksilan (VTMS) esaslı bir sol ile ve VTMS ve TEOS karışımından türetilen bir nanosol ile kaplanmıştır. Sol uygulamasından sonra kumaşlar, önceki ısı fiksajdan sonra kaplanan ağın vinil fonksiyonlarının çapraz bağlanmasını başlatmak için UV ışığı (çeşitli ışık kaynakları kullanılarak) ile muamele edilmiştir. UV muamelesinin su alımına etkisi (inert atmosferde) Şekil 2.15 'te gösterilmiştir. Işımadan sonra su alımı, ilave UV-muamelesi olmadan kaplanan kumaşlar ile karşılaştırıldığında belirli bir azalma göstermiştir.



Şekil 2.15 : UV muamelesinden önce ve sonra vinil modifiye soller ile işlem gören pamuklu örneklerin su alımlarındaki farklılık

UV ışınması sonunda ışınma nedeniyle azalan su alımı, vinil gruplarının çapraz bağlanması ile açıklanabilir (Sanchez ve ark., 2005). Şematik olarak Şekil 2.16 'da gösterilen foto-polimerizasyon işlemleri, hidrofob kaplamaların artan ağ yoğunluğuna ve dolayısıyla su geçirgenliğinin azalmasına neden olmuştur.



Şekil 2.16 : Viniltrimetoksisilan gibi (VTMS) vinil modifiye alkoksisilanlar ile modifiye edilen veya VTMS esaslı bir sol ile kaplanan tekstil malzemesi için vinil gruplarının çapraz bağlanmasını gösteren şematik çizim

UV işlemi sırasında oksijenin varlığının; yüzey enerjisini artıracak ve dolayısıyla su iticiliği azaltacak, hidrokarbonların çapraz bağlanmasını engelleyecek ve istenmeyen foto-oksidasyon işlemlerinin ilerlemesine neden olabileceği bulunmuştur (Mahltig ve Textor, 2008).

Textor ve Mahltig (2010a, 2010b) tekstil bitim işlemi için SiO₂-sol ile kaplama yaparak tekstil malzemesine hidrofob ve antistatik özelliği eş zamanlı olarak kazandırmaya çalışmışlardır. Üretilen kaplamanın su itici özelliğe sahip olduğu ve

kaplamanın daha iç bölgelerinde nispeten daha yüksek miktarda su-su buharı absorbe ettiği bulunmuştur. SiO₂ solları hidrofil ve hidrofob aditiflerin karışımı ile hazırlandığında katı-hava hidrofob bir arayüz ve daha çok hidrofil katı materyal (bulk) varlığı gösterilmiştir. Bu hidrofil katı madde yeterli miktarda su-su buharı absorpsiyonu sağlayarak tekstile antistatik özellik kazandırmıştır. Hidrofil ve hidrofob aditiflerin kombinasyonu düşük enerjili yüzey ve hidrofil bir katı malzeme ile sonuçlanmıştır. Hidrofob bileşen kaplamanın katı-hava arayüzünde toplanmış ve kurutma sonrasında düşük enerjili bir yüzey ile sonuçlanmıştır. Kaplamanın katı malzemesi (bulk) ise daha az hidrofobtur. Xue ve arkadaşları (2009) da epoksi-fonksiyonel mikroyutta pamuk lifleri üzerine fonksiyonel grupları ile silika nanopartiküllerinin kompleks kaplamasına dayanan hiyerarşik yapıyı kullanarak pamuklu tekstiller üzerinde süperhidrofob yüzeyler üretmişlerdir. Hazırlanan çoğu süperhidrofob kumaş örneğinin temas açısı değerleri 5µl damla için 170° gibi yüksek değerlere ulaşmıştır.

Nadargi ve arkadaşları (2010) cam altlıklar üzerinde silikanın saydam ve hidrofob kaplamalarını tek adım sol-jel işlemleri ile sililasyon maddesi olarak trimetilklorosilan (TMCS) ve başlatıcı madde olarak tetrametoksisilan (TMOS) kullanarak daldırma-kaplama yöntemi ile üretmişlerdir. Bu çalışmada; çeşitli sentez parametrelerinin filmin kalitesi ve hidrofob özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Homojen ve güçlü yapışma özelliğine sahip aynı zamanda yüksek oranda saydam olan kaplamalar, bazik hidroliz reaksiyonları için 4 M amonyak çözeltisi ile TMOS:MeOH:TMCS:H₂O için molar oranı 1:14,8:1,4:3,3 iken elde edilmiştir. SEM görüntüleri, kaplanan silika materyalinin makroporöz yapısını göstermiştir. Temas açısı değerleri 120° olarak ölçülmüştür. FTIR analizi ile Si(CH₃)₃ fonksiyonel gruplarının varlığı gösterilmiştir.

Dhere ve arkadaşları (2010) oda sıcaklığında izo-bütil-trimetoksisilanı (izo-BTMS) ve tetraetoksisilanı (TEOS) başlatıcı madde olarak kullanarak sol-jel yöntemi ile cam altlık üzerinde optik olarak saydam, su itici silika filmleri sentezlemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda; 140° gibi yüksek temas açısı değerleri elde etmişlerdir. Modifiye edilen silika filmlerin yapışkan, ısıl olarak stabil ve neme karşı dayanıklı olduğu bulunmuştur. İzo-BTMS ile silika solların modifikasyonu ile sol-jel kaplamaların flor içeren bileşiklerin ilavesi olmaksızın mükemmel su iticilik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

Yu ve arkadaşları (2007) pamuklu kumaş üzerinde, perflorooktilenmiş kuarterner amonyum silan maddesi (PFSC) ve silika nanopartiküllerine dayanan süperhidrofob kompleks kaplamalar üretmişlerdir. Silika nanopartikülleri tekstil yüzeyini çok daha pürüzlü hale getirirken perflorooktilenmiş kuarterner amonyum silan bileşiği de yüzeyin üst tabakasının serbest yüzey enerjisini düşürmüştür. Bu kaplama ile kaplanan tekstiller mükemmel su iticilik özellikleri gösterirken silika ile ön muamele edilmeksizin yalnızca PFSC ile işlem gören pamuklu kumaşlar 133° 'den 145° 'ye artan temas açısı değerleri göstermişlerdir. Bu çalışmada aynı zamanda yağ iticilik özelliği de geliştirilmiştir ve kumaş yüzeyine damlatılan CH_2I_2 damlasının temas açısı 131° 'ye ulaşmıştır. Sadece PFSC ile işlem gören kumaşların yüzeyine damlatılan CH_2I_2 için ise temas açısı yalnızca 125° olarak bulunmuştur.

Ameduri ve arkadaşları (2000) trialkoksisilanlar veya triklorosilanlar ile alkil ve vinil türevlerinin hidrosililasyonu ile perfloroalkiltrialkoksisilanları hazırlamışlardır. Bu başlatıcı maddelerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları katalizör olarak kullanılan tetrabütülamonyumflorür varlığında gerçekleştirilmiştir ve sonuçta bir seri yeni polisilsesquioxan üretilmiştir. Malzeme yüzeyinde; floroalkil gruplarına sahip hibridler hidrokarbon gruplarına sahip benzerlerine göre daha iyi termostabilite ve daha yüksek hidrofob ve oleofob özellik göstermişlerdir.

Tragoonwichian ve arkadaşları (2009) yüzey aktif madde olarak dodesilbensensülfonikasinin sodyum tuzunu kullanarak tekrarlı admicellar polimerizasyon yöntemi ile çift kaplama yaparak bifonksiyonel pamuklu kumaş üretmişlerdir. Pamuklu kumaşlara; ilk olarak ultraviyole koruyuculuğunu geliştirmek için 2-hidroksi-4-akriloloksibenzofenon kaplanmıştır ve daha sonra da su itici yüzeyler oluşturmak için metakriloksimetiltrimetoksisilan uygulanmıştır. Çift kaplama yapılan kumaşlar; 40 değerinde mükemmel UV koruyucu özellik ve maksimum $115,4^{\circ}$ temas açısı ile çok iyi su iticilik özellikleri göstermişlerdir.

Cerne ve arkadaşları (2008) cam plaka ve pamuklu kumaş üzerine yapılan bitim işlemlerinin yüzey enerjileri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla pamuklu kumaş ve cam plakalar; florokarbon polimerler (FCP), zirkonyum tuzları ile parafin vakslar (PWZ), metilolmelamin türevleri (MMD), alkildimetilamonyum yan grupları ile polisiloksanlar (PSAAC) ve aminofonksiyonel polisiloksanlar (AFPS) ile kaplanmıştır. Sonuçlar, tüm kaplamaların altlıkların serbest yüzey enerjisini azalttığını göstermiştir. FCP, PWZ ve MMD kaplamaları varlığında cam ve pamuğun

fonksiyonel grupları maskelenerek yüzey polardan apolara dönüştürülmüştür. PSAAC ve AFPS kaplamaları ilk üç kaplamaya göre monopolar olan karakterleri nedeniyle serbest yüzey enerjisinde önemli miktarda bir düşüş sağlamamıştır.

Li ve arkadaşları (2008) başlangıç maddesi olarak su camı kullanarak sol-jel metodu ile süperhidrofob yüzeyleri başarıyla üretmişlerdir. Böyle yüzeyler; pamuklu kumaş üzerine, su camının hidroliz ve kondenzasyonu ile hazırlanan silika hidrosolünün daldırma kaplaması ile elde edilmiştir. Daha sonra silikanın yüzeyi, kendi kendine toplanma (self-assembly) yöntemi ile ince film elde edebilmek için flor içermeyen bileşikler (hekzadesiltrimetoksisilan) ile modifiye edilmiştir. Sonuç olarak; 151° 'den daha yüksek temas açısı değerleri ile süperhidrofob kumaş üretilmiştir. Kaplanan kumaşların yüzey pürüzlülüğü ve morfolojisi AFM ve SEM kullanılarak belirlenmiştir.

Yang ve Deng (2008) süperhidrofob kağıt yüzeyler üretmek için; polidialildimetilamonyum klorür (polyDADMAC) ve silik partiküllerinin çok tabakalı biriktirilmesi ve ardından 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan (POTS) florlama yüzey muamelesi yapılması ile çok yönlü bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu uygulama ile 150° 'den daha yüksek temas açıları elde edilmiştir. Aynı zamanda bu kaplamalar nispeten yüksek nem koşullarında; yüksek kopma mukavemeti ve bakteriyel kirliliğe karşı yüksek dayanım göstermişlerdir.

Yagi ve arkadaşları (2005) metiltrimetoksisilan (MTMS) oligomerlerinin 2-propanol içerisindeki çözeltisi ile filtre kağıdı örneklerini muamele etmişler ve örneklerin su iticilik ve mukavemet değerlerinde gelişme gözlemlemişlerdir. Bu çözeltiliye katalizör olarak titanyum bütoksit ilave edildiğinde MTMS oligomerleri ile titanyum bütoksit reaksiyona girmiş ve kağıt içerisinde Si-O-Ti bağları oluşturulmuştur. Kağıdın mukavemet değerleri MTMS oligomerinin empregnasyon ve polimerizasyon reaksiyonları ile belirgin şekilde geliştirilmiştir. MTMS oligomerindeki metoksi grupları 3-boyutlu ağ oluşturma yeteneği gösterirken metil grupları da mükemmel su itici özellik göstermiştir. Sonuç olarak; işlem gören kağıt örneği yaş koşullarda bile iyi mukavemet değerlerine sahip olmuştur.

Xu ve Cai (2008); ZnO nanoçubuk dizisi (nanorod array) filmlerini pamuklu kumaş üzerine kaplamışlardır ve ardından n-dodesiltrimetoksisilan (DMTS) ile modifiye

işlemi gerçekleştirmişlerdir. Modifiye edilen pamuklu kumaşlar 161° gibi yüksek temas açısı değerleri göstermişlerdir.

Xu ve arkadaşları (2010) bir başka çalışmalarında; SiO_2 nanopartikülleri ile pamuklu kumaş üzerinde pürüzlü bir yüzey oluşturduktan sonra kumaş yüzeyini ZnO nanoçubuk dizisi ve DMTS ile kaplamışlardır. Bu çalışmanın sonucunda, 150° 'den daha yüksek temas açısı değerleri elde etmişlerdir.

Süperhidrofob yüzeyler üretmek için; plazma aşındırma, litografik modelleme (patterning), elektrokimyasal biriktirme, sol-jel, tabaka tabaka biriktirme (layer-by-layer assembly) ve kimyasal buhar biriktirme gibi pek çok yöntem önerilmiştir. Fakat bu yöntemler; sert çalışma koşulları, çok adımlı çalışma, pahalı malzemelerin kullanımı, düşük dayanım gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Dolayısıyla kolay, pahalı olmayan ve uygun bir strateji ile çalışma yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır.

Hong ve arkadaşları (2008) bakır altlıklar üzerinde kolay bir tek adım daldırma yöntemi ile stabil süperhidrofob yüzeyler üretmişlerdir. Üretilen yüzeylerin lotus yaprağına benzer pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Bu pürüzlü yapı bakır altlıklara su damlalarına karşı 150° 'den daha yüksek temas açısı değerleri ile süperhidrofob bir özellik kazandırmıştır.

Nakagawa ve arkadaşları (1999) sol-jel metodunu kullanarak yüksek sıcaklığa dayanıklı, saydam, su itici filmler üretmek için yeni bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde; germanyum ve silikon altlıkların üzeri tetraetoksisilan (TEOS) ve (2-perflorooktil)etiltrimetoksisilan (FAS) içeren bir solüsyon ile kaplanmış, ardından amonyak ile muamele edilmiş ve 300°C 'de ısıtılma işlemi (annealing) uygulanmıştır. 300°C civarında yüksek sıcaklıklara dayanıklı saydam su itici filmlerin geliştirilmesi özellikle mutfak aletlerinde önem taşımaktadır. Amonyak ile muamele edilen örnek 300°C 'de 250 saat ısıtılma işleminden sonra bile ilk temas açısı değeri olan 110° 'yi korurken amonyak ile muamele edilmeyen örnek 70° temas açısı değerine düşmüştür. Bu çalışmada; amonyak muamelesinin FAS ve TEOS 'un moleküllerinin hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırdığı ve dolayısıyla FAS ve silika cam arasında yüksek yoğunlukta siloksan bağlarına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bağlar 300°C 'deki ısıtılma sırasında FAS moleküllerinin filmde buharlaşmasını önlemiş ve dolayısıyla yüksek sıcaklıklara dayanıklı film oluşumunu sağlamıştır.

Guo ve Liu (2007b) doğadaki bazı bitki yapraklarının süperhidrofob özelliklerini incelemişlerdir. Bu inceleme, doğadaki süperhidrofob bitki yapraklarında iki tip yüzey yapısının mevcut olduğunu göstermiştir. Bunlardan birisi mikro- ve nano-yapı (ikili (binary) yapı) iken diğeri mikro-çizgidir (bütün yapı). SEM görüntülerinde, nilüfer yaprağının yüzeyinin hidrofob, vaks benzeri malzemelerin 70 - 100 nm büyüklüğündeki partiküllerinden oluşan 3 - 10 µm büyüklüğündeki çıkıntılar ile homojen olarak düzenlendiği görülmüştür. Bu çalışmada araştırmacılar; bitkilerin ayrıntılı incelemesinden çıkan sonuçlara göre, alüminyum alaşımı ve bakır alaşımı gibi çeşitli yüzeylerde süperhidrofob yüzeyleri taklit etmişlerdir.

Rao ve arkadaşları (2010) oda sıcaklığında cam altlıklar üzerine döndürme-kaplama (spin-coating) yöntemi ile optik olarak saydam silika su-itici filmler kaplamışlardır. Silika filmlerinin ıslanma davranışı yüzey sililasyon yöntemi ile sililasyon maddesi olarak dimetilklorosilan (DMCS) kullanılarak kontrol edilmiştir. Kaplama solü; metiltrimetoksisilan (MTMS) (başlatıcı madde, metanol, su 1:8,8:2,64 molar oranlarında sabit tutularak) ve katalizör olarak 4 M NH₄OH kullanılarak hazırlanmıştır ve hekzan içerisindeki DMCS miktarı % 0 'dan % 12 'ye kadar değişen oranlarda kullanılmıştır. DMCS miktarının hacimsel olarak artışının filmlerin temas açısı değerlerini 78° 'den 136° 'ye artırdığı bulunmuştur. % 12 DMCS miktarının kullanımı sonucu filmlerde; 136° gibi yüksek temas açısı değeri ve 18° gibi düşük kayma açısı değeri elde edilmiştir. Hidrofob silika filmler 295 °C 'ye kadar su itici özelliklerini korumuş, fakat daha yüksek sıcaklıklarda süperhidrofil özellik göstermişlerdir. Bu sonuçlar, araştırmacıların sililasyon maddesi olarak hekzametildisilazen (HMDZ) ve trimetilklorosilan (TMCS) kullandıkları diğer araştırmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Hong ve arkadaşları (1999) dayanıklı su itici kaplamaları sol-jel sprej kaplama yöntemi ile otomobil camlarına uygulamıştır. Kaplanan filmler silika alt tabakası ve florokarbon tabakasından oluşturulmuştur. Oluşturulan silika tabakasının sağladığı yüzey pürüzlülüğü kimyasal ve mekanik dayanımı artırıcı etki göstermiştir. Kalıcılık; yüzey pürüzlülük derecesinin, yapısal inceliğin ve homojenitenin bir fonksiyonudur. Silika solünün iki adımlı yaşlandırması geniş bir bölgede yüzey pürüzlülüğünü kontrol etmektedir. İki adımlı yaşlandırmada TEOS ve etanol ilk adımda NH₄OH gibi bazik bir katalizör ile, ikinci adımda ise bir asit katalizörü ile yaşlandırılmıştır.

Su iticilik etkisi; gün ışığı (ultraviyole), su ve aşınma etkilerinin kombinasyonu ile derece derece zarar görmüştür.

Pek çok araştırmacı süperhidrofob kumaşlar üretmek için çok farklı yöntemler kullanılabileceğini göstermiştir. Örneğin; Daoud ve arkadaşları (2006b) su ile 151° temas açısına sahip pamuklu kumaş üretmek için fiziksel bir biriktirme yöntemi (pulsed laser deposition) ve politetrafloroetilen maddesini kullanmışlardır. Zhang ve arkadaşları (2003b) pamuklu kumaş yüzeyine plazma işlemi ile florokarbon kimyasal maddesinin nanopartikül filmini kaplamışlar ve su ile 164° temas açısı değerine sahip süperhidrofob kumaşlar üretmişlerdir. Yu ve arkadaşları (2007) sol-jel tekniği ile silika nanopartiküller ve perflorooktilenmiş kuarterner amonyum silan bağlayıcı maddesi (coupling agent) kullanarak pamuklu kumaş üzerinde kompleks tabakalar oluşturmuş ve süperhidrofob kumaş üretmişlerdir. Wang ve arkadaşları (2007) çift boyutlu (dual-size) yüzey topolojisi sağlamak için kullandıkları, pamuklu kumaşlara altın partiküllerinin girişi ve kumaşların n-dodekantiol ile ard modifikasyonu yöntemi ile başarılı bir şekilde süperhidrofob kumaşlar üretmişlerdir. Michielsen ve Lee (2007) naylon 66 dokuma kumaşların mekanik ve kimyasal yüzey modifikasyonunu kullanarak suni süperhidrofob yüzeyler geliştirmişlerdir. Hoefnagels ve arkadaşları (2007) pamuklu kumaşlar üzerinde çift boyutlu (dual-size) yüzey pürüzlülüğü oluşturmak için kumaşın yüzeyinde mikrobüyükteki silika partiküllerinin *in situ* büyümesini sağlayarak ve ardından hidrofobizasyon adımı uygulayarak süperhidrofob ve oleofob kumaşlar üretmişlerdir. Liu ve arkadaşları (2007) pamuk liflerinin yüzeyine karbon nanotüplerinin kontrollü yığılması (controlled assembly) yöntemini kullanarak pamuklu kumaş üzerinde yapay nilüfer yaprağı yüzeyi ürettiklerini bildirmişlerdir. Ramaratnam ve arkadaşları (2007) nilüfer yaprağının hidrofobluğunu ve minyatür çıkıntılarını taklit ederek florlanmamış hidrofob polimerin tek tabakasını ve fonksiyonalize edilen nanopartikülleri kullanarak süperhidrofob lifleri üretmek için kalıcı bir nanokaplama yöntemi geliştirmişlerdir. Ayrıca, kimyasal buhar biriktirme yöntemini ve diğer teknikleri farklı tekstil kumaşlarının yüzeyinde uygulamışlardır (Ramaratnam ve ark., 2007; Xu ve Cai, 2008).

Al₂O₃ kaplamalar (Tadanaga ve ark., 2000, 2003), floropolimer dop edilen SiO₂ kaplamalar (Hozumi ve Takai, 1997; Chen ve ark., 2004), Zn nanoçubuk yönlendirilmiş yüzeyler (Guo ve ark., 2004; Feng ve ark., 2004) ve diğer

nanoyapılandırılmış yüzeyler (Feng ve ark., 2002, 2003; Zhang ve ark., 2004; Li ve ark., 2002, 2003; Cicala ve ark., 2003; Sasaki ve ark., 2004; Jiang ve ark., 2004) su itici yüzeylerin üretilmesinde pek çok alanda uygulandıkları için geniş çaplı olarak araştırılmışlardır. Zhao ve arkadaşları (2008) magnetron saçılması (sputtering) yöntemi ile N-dop edilen TiO₂ potansiyel su itici kaplamaları cam altlıklar üzerinde çalışmışlardır. TiO₂ esaslı kaplamaların su itici özellikleri (temas açısı 90° 'den daha küçük) ve ışıkla neden olunan süperhidrofil özellikleri literatürde geniş çaplı olarak araştırılmasına rağmen, TiO₂ esaslı su itici yüzeylerle ilgili araştırma bulunmamaktadır. Yapılan bir çalışmada; N-dop edilen TiO₂ kaplamasının tek başına TiO₂ kaplamasından daha yüksek fotokatalitik etkiye sahip olduğu ve ışıkla neden olunan süper hidrofil özelliği bildirilmiştir (Asahi ve ark., 2001). Magnetron saçılması (sputtering) yöntemi ile üretilen TiO₂ esaslı su itici yüzeyler endüstriyel olarak düşük ücretle üretilebilmeleri nedeniyle mimari ve diğer uygulamalarda büyük ilgi görmektedirler. İşlem görmemiş cam yüzeyi 8° temas açısına sahipken, N-dop edilen TiO₂ ile kaplanan cam yüzeyinin 102° temas açısına sahip olduğu bulunmuştur. N-dop edilen TiO₂ esaslı ince filmin temas açısı, diğer bitim işlemlerini görmüş ve genellikle 130° dereceden daha büyük temas açısına sahip su itici yüzeylerinkinden daha küçüktür. Bu sonuç; N-dop edilen TiO₂ kaplamaların morfolojileri ve kimyasal durumları kontrol edildiğinde su itici yüzeyler hazırlayabilme potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir. Fakat bu kaplamaların bir diğer problemi ısıl işlem ve ışığa maruziyet sonrasında su itici özelliklerinin kaybedilmesidir. Yapılan çalışmalarda; 3 saat boyunca 550 °C hava atmosferinde ısıl işlemde veya 365 nm dalga uzunluğunda UV ışımından (15 µW/cm²) sonra bu filmlerin temas açılarının sırasıyla 70° ve 75° 'ye düştüğü bildirilmiştir (Zhao ve ark., 2008).

Günümüzde, süperhidrofob yüzeylerin üretimi için çinko oksit (ZnO) kullanımı üzerine pek çok araştırma gerçekleştirilmiştir (Tang ve ark., 2007; Wu ve ark., 2005; Saleema ve Farzaneh, 2008; Badre ve ark., 2007a ve 2007b; Guo ve ark., 2007a; Li ve ark., 2003). ZnO filmlerinin hidrofob modifikasyonu, uzun zincirli yağ asitleri ile ve onların sodyum tuzları ile gerçekleştirilmiştir (Tang ve ark., 2007; Wu ve ark., 2005; Saleema ve Farzaneh, 2008; Badre ve ark., 2007a ve 2007b). Tang ve arkadaşları (2007) ZnO nanoçubuklarını modifiye etmek için örtme (capping) maddesi olarak sodyum oleat kullanmışlardır ve 98° temas açısı değeri elde

etmişlerdir. Bu çalışmada, ZnO nanoçubuklarının hidrofob özelliğinin sodyum oleat miktarının artışı ile arttığı bulunmuştur. Wu ve arkadaşları (2005) farklı alkanolik asitler (C8 - C18) ile modifiye edilen mikroyapılandırılmış ZnO yüzeylerinin yüzey ıslanabilirliğini bildirmişlerdir ve 16 'dan daha yüksek zincir uzunluğundaki yağ asitleri ile modifikasyondan sonra stabil süperhidrofob özellik elde edildiğini bulmuşlardır. Başka bir çalışmada; kimyasal banyo biriktirme yöntemi kullanılarak süperhidrofob ZnO nanokuleleri (nanotower) hazırlanmıştır ve ardından stearik asit içerisine daldırılarak pasivasyon işlemi yapılmıştır (Saleema ve Farzaneh, 2008). Badre ve arkadaşları (2007a) da elektrokimyasal olarak biriktirilen ZnO filmlerinin süperhidrofob özelliği üzerine ZnO nanoçubuk (nanorod) yapısının ve yağ asit tabakalarının konformasyonunun etkisini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar; ZnO nanoçubuk filmlerinin stearik asit gibi lineer doymuş uzun zincir yağ asidi ile muamelesinin aynı zincir uzunluğunda diğer doymamış yağ asitleri ile muamelesine göre daha yüksek temas açısı değerleri verdiğini bulmuşlardır. Yüksek miktarda su itici yüzeyler elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak hazırlanan ZnO nanotel dizisi (nanowire array) filmlerinin stearik asit ile muamelesiyle üretilmiştir (Badre ve ark., 2007b). Bir diğer çalışmada; ZnO filmlerinin yağ asitlerinden başka bileşikler ile modifikasyonu bildirilmiştir (Guo ve ark., 2007a; Li ve ark., 2003). Guo ve arkadaşları (2007a) oktadekantiol ile yüzey modifikasyonundan sonra hidrotermal yöntem ile elde edilen süperhidrofob ZnO nanoçubuk dizisi filmlerinin hazırlanmasını bildirmişlerdir. Li ve arkadaşları (2003) elektrokimyasal yöntem ile iletken hidrofob ZnO ince filmlerini hazırlamışlar ve bu filmleri (floro-alkil) silan modifikasyonu ile süperhidrofob yapmışlardır. ZnO inorganik antimikrobiyal bir maddedir ve aynı zamanda fotokatalitik, elektriksel iletkenlik, UV absorpsiyonu ve kimyasal ve biyolojik türler için fotooksidasyon özelliğine sahiptir. Ayrıca ZnO, insanlar ve hayvanlar için güvenilir bir malzemedir. Günümüzde, ultrasonik ışına kullanılarak kumaş yüzeyinde ZnO partiküllerinin immobilizasyonu gerçekleştirilmiş ve antimikrobiyal özelliklere sahip pamuklu bandajlar hazırlanmıştır (Perelshtein ve ark., 2009). Aynı zamanlarda Laksmi ve Basu (2009), çinko hidroksit ve stearik asitin ucuz olması, toksik olmaması, tehlikeli etkiler göstermemesi ve kolay temin edilebilmesi gibi nedenlerle stearik asit ile modifiye edilen kolloidal çinko hidroksitin sol-jel kompozitlerinin sprej yöntemi ile kaplanmasının su itici tekstillerde ve sağlık bakım ürünlerinde kullanım potansiyeline sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Süperhidrofob pürüzlü filmler üretmek için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Hozumi ve ark., 1997; Teare ve ark., 2002). Floroalkilsilanların plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirmesi, boehmitten alüminyum asetilasetonatın süblimasyonu, titanyum ve silika kaplama (Nakajima ve ark., 1999 ve 2000a, 2000b), düşük yüzey enerjili kaplama ile izlenen alüminyumun anodik oksidasyonu (Shibuichi ve ark., 1998; Pospiech ve ark., 2003), fotolitografik olarak aşındırılan yüzeyler (Oner ve McCarthy, 2000), politetrafloroetilen oligomer partiküllerinin nikel elektrodla hapsedilmesi (embedding) (Kunugi ve ark., 1993), mikrometre altı partiküllerin sıkıştırılması (compressing) (Chen ve ark., 1999) ve plazma esaslı aşındırma (Busscher ve ark., 1992) ve biriktirme (Youngblood ve McCarthy, 1999) teknikleri bu yöntemlere birer örnektir. Temas açısını artırmanın diğer bir yolu yaş kimyasal yöntemlerle bir yüzey üzerinde açık gözenekliliğin (open porosity) oluşturulmasıdır. Buna yönelik bir çalışmada izotaktik polipropilen, 160° temas açısı ile gözenekli bir film oluşturmak için kullanılmıştır (Erbil ve ark., 2003). Bahsedilen yaş kimyasal yöntemlerin çoğu çok pahalıdır ve bazı özel uygulamalar ile sınırlanmışlardır. Örneğin plazma aşındırması, düşük yüzey enerjili substrat oluşturmakla sınırlanmıştır. Başka bir çalışmada; silika başlatıcı maddesi olarak TEOS ve düşük serbest yüzey enerjisine sahip materyal olarak perfloropolieter oligomeri kullanılarak 110° temas açısı değerinde çok düzgün yüzey yapısı olan hidrofob yüzeyler elde edilmiştir (Fabbri ve ark., 2006a, 2006b).

Feng ve arkadaşları (2010) polietilen imin ile kapladıkları gözenekli ve pürüzlü alümina filmleri üzerine stearik asit tabakasının kimyasal adsorbsiyonunu gerçekleştirerek yüksek derecede su itici alümina ince filmlerini üretmişlerdir. Oluşum prosesi ve güçlü su itici alümina filminin yapısı temas açısı ölçülerek incelenmiştir. Sonuçlar, alümina filmlerinin temas açılarının kaynar suya daldırma süreleri arttıkça arttığını ve alümina filmlerinin pürüzlülüğünün kaynar suda boehmitin dissolüsyonu ile arttığını göstermiştir. Son olarak 139,1° gibi yüksek temas açısı ile yüksek derecede su itici pürüzlü ve gözenekli alümina yüzeyler elde edilmiştir. Ayrıca stearik asitin pürüzlü ve hidrofob yapısı alümina filmlerine yüksek su itici özellik kazandırmıştır.

Tadanaga ve arkadaşları (1997) sol-jel yöntemiyle hazırladıkları alümina filmlerini kaynar suya daldırarak 20 - 50 nm pürüzlülük değerlerine sahip alümina ince filmini üretmişlerdir. Hidrolize edilen floroalkiltrimetoksisilan, alümina filmleri üzerine

kaplandığında suyun temas açısı kaynar suya daldırma süresinin artışı ile artmıştır ve 30 saniye daldırma süresinin yeterince yüksek su iticilik ve yüksek saydamlık elde etmek için yeterli olduğu bulunmuştur. Bu filmin temas açısı 165° ve görünür ışık için transmitans değeri % 95 'den daha yüksek olarak bulunmuştur. Kaynar suya daldırılan alümina filminin yüzeyinin boehmit kristalleri içerdiği gözlenmiştir. Yüzey üzerindeki hidrofob gözeneklerde yer alan havanın süper su iticilik sağladığı gösterilmiştir.

Fabrizi ve arkadaşları (2007) cam altlıkları, sol-jel yöntemi ile hazırladıkları perfloropolieter oligomeri esaslı organik-inorganik hibrid malzemeleri kullanarak döndürme (spin) kaplama yöntemi ile kaplamışlardır. Tüm sistemlerin yüksek hidrofob ve oleofob özellikte olduğu gösterilmiştir. Florlanmış oligomerin ıslanabilirlik davranışının moleküler ağırlığından ve fonksiyonallite özelliklerinden bağımsız olduğu bulunmuştur. Temas açısı ve yüzey gerilimi açısından elde edilen düşük değerler, perfloropolieter segmentlerinin yüzey segragasyonunun ağ içinde bulunmasının muhtemel olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar ve elde edilen kaplamaların yüksek kalitesi esas alındığında, bu malzemelerin cam ve diğer benzer altlık malzemelere su ve yağ itici özellik kazandırmak için fonksiyonel kaplamalar olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Perflorooktiltrietoksisilanın monomerinin ilavesi üzerine pek çok çalışma bildirilmiştir (Makita ve ark., 1997; HONG ve ark., 1999; Akamatsu ve ark., 2001; Jeong ve ark., 2001; Miyafuji ve Saka, 1999; Kron ve ark., 2001). Aynı zamanda nafyon gibi polimerik florin bileşiklerinin hakkında da literatürde çalışmalar bulunmaktadır (Young ve Mauritz, 2001; Deng ve ark., 1998). Böyle floroalkil bileşiklerinin başlıca dezavantajları çok pahalı olmaları ve cilt ile temas halinde insan sağlığı için ve ayrıca tekstil empregnasyonu sırasında ve sonrasında flor bileşiklerinin emisyonu durumunda çevre için potansiyel risk oluşturmalarıdır. Dolayısıyla bazı üreticiler son birkaç yıldır flor içeren bileşiklere dayanan su itici kumaşların üretimini durdurmuşlardır (Mahltig ve Böttcher, 2003).

Satoh ve arkadaşları (2003) naylon 66 film materyalini polimetilmetakrilat (PMMA), poli(metakrilik asit), tetraetoksisilan (TEOS), 2-perflorooktiltrietoksisilan (17F) kullanarak sol-jel yöntemi ile kaplamışlardır. Kaplanan filmlerin temas açısı değeri 149° olarak bulunmuştur. Florlanmış PMMA içeren organik-inorganik film naylon üzerinde süper su itici özellik göstermiştir. TEOS 'un 1 molü başına 0,001 mol gibi

çok düşük oranlarda 17F içeren kaplamalar bile yüksek ultrasonik yıkama dayanımı göstermişlerdir. Filmlerin yüzeyleri yüzey pürüzlülük değerleri de incelenerek XPS ve SEM ile karakterize edilmiştir.

ONAR ve arkadaşları (2007) yaptıkları önceki çalışmalarda; pamuklu kumaş üzerine yapılan gümüş katkılı titanyum film kaplamaları ile 131° gibi yüksek temas açısı değerine sahip kumaşlar üretmişlerdir.

2.4 Yağ ve Kir İticilik Bitim İşlemi

Kir yapısının tekstil yüzeyini etkileme ve tekstil yüzeyine tutunma şekilleri çok farklı olduğu için kir iticilik amacıyla yapılan tek bir işlemle tüm kirler için etkili olabilecek sonuçlar elde etmek zordur. Kir oluşumu temelde, kuru ve yağ kirlenme şekilleri olarak ikiye ayrılabilir. Kuru kirlenmeler, her türlü tozun ve kirletici partiküllerin; tekstiller tarafından filtre edilerek tutulması (perde), tekstillerin üzerine çökmesi (döşeme) veya elektrostatik yüklenme (sentetikler) ile diğer kirleticilerle birbirlerini çekmesi şeklinde olabilmektedir.

Yağ kirlenmeler ise sulu kirlerin veya yağlı sulu kirlerin doğrudan tekstil üzerine dökülmesiyle tekstili kirletmektedirler. Bir diğer önemli kirlenme şekli ise özellikle koltuk, divan vb. gibi döşemeliklerin sürekli kullanımı sırasında eldeki yağların ve kirlerin kumaşa sürülerek kumaşın tabaka halinde kirletilmesidir. İşte bitim işlemlerinin bir konusu da kumaşlara kir iticilik işlemleri uygulayarak kumaşların kullanımları sırasında hızlı kirlenmelerini önlemektedir.

Bugün için kir iticilikte geçen kavramlar şunlardır:

- Doğrudan kir iticilik etkisi (stain repellent)
- Yıkama sırasında kirin kolay uzaklaşmasını sağlayan (soil-release) etki
- Grileşmeyi önleyici (antisoil-redeposition) etki

Kir iticilik bitim işlemlerinde kullanılan bazı kimyasal maddelerin yıkama sırasında açılıp, şişme etkisi göstererek kirin kumaştan daha kolay çıkmasını, uzaklaşmasını sağlamaları gibi flottedeki kirin yeniden kumaşa yapışıp yıkama sırasında oluşabilecek grileşme etkilerini de önlemeleri söz konusudur.

Ancak elde edilmek istenen esas etki doğrudan kir iticilik etkisidir. Bu etki kirin kumaşa tutunmasını ve kumaşın içine işlenmesini önleyen veya azaltan bir etkidir. İşte

bu amaçla en basitinden kuru kirlerin kumaşa tutunup kumaş içerisine işlememesi için kumaşa önceden titanyumdioksit, silisyumdioksit, alüminyumtrioksit vb. gibi renksiz pigmentler aktararak kumaşa kuru kir iticilik etkisi kazandırmak mümkündür. Hatta tutumda nişasta veya diğer sentetik sertleştiricilerle birlikte dolgu maddeleri kullanılarak yapılan bir işlem de ilk yıkamaya kadar aynı etkiyi sağlamaktadır. Yaş kir iticilik bitim işlemlerinde ise; eğer bir kumaş su iticilik işlemi görmüş ve herhangi bir kir sulu emülsiyon olarak kumaşa gelmiş ise kir kumaşın içine işlemeden yüzeyde iken emici bir bezle alınarak kirin kirletme etkisi engellenebilir. Yok eğer; kir yağlı emülsiyon olarak kumaşa gelmiş veya yağimsı maddelerin kumaşı kirletme etkisi söz konusu olmuş ise bu durumda o kumaşa florokarbon bileşikleri ile bitim işlemi yapılmış olması gerekmektedir.

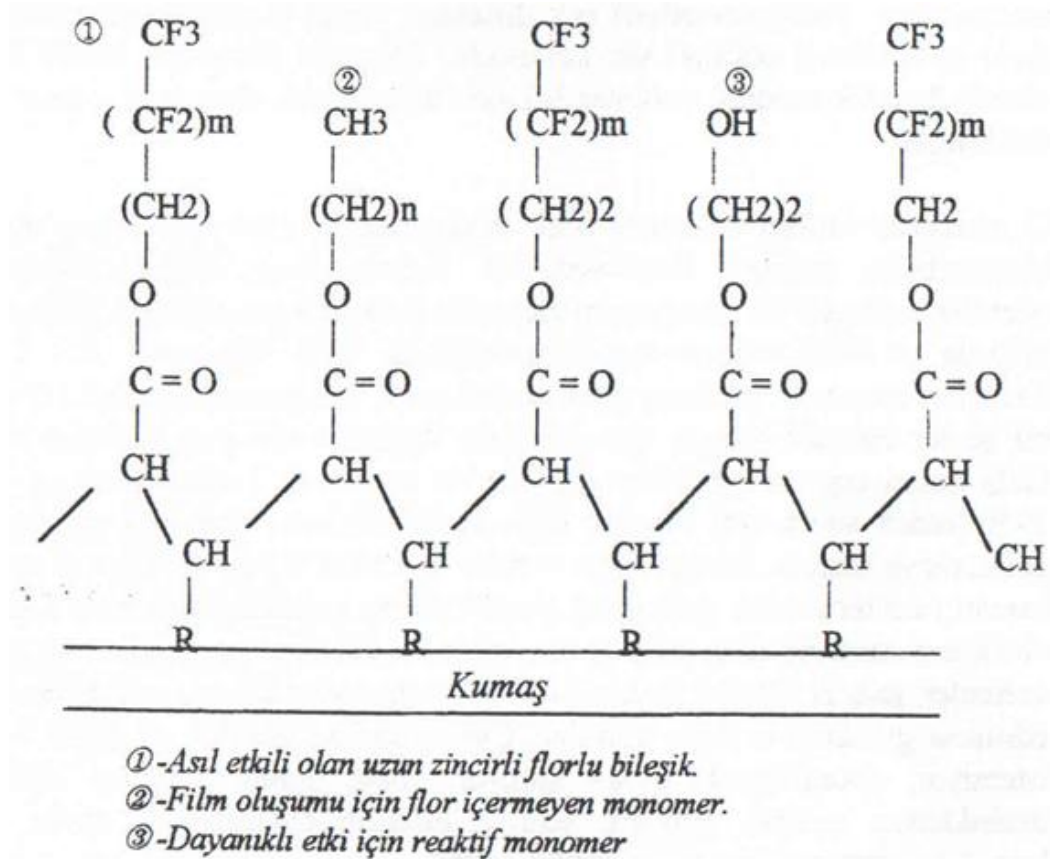
Bugün için yağ, kir ve hatta su iticilik bitim işlemleri için kullanılan en önemli ve gündemde olan maddeler perfloroalkil veya diğer adı ile florokarbon bileşikleridir. Yağlı emülsiyon halindeki veya diğer yağimsı kirlenmelere karşı en etkili maddeler bunlardır. Bu maddelerle bitim işlemi görmüş kumaşlara gelen yağlı emülsiyonlar, kumaşa işlemeden yine emici bir madde ile yüzeyden alındıklarında kumaşlarda herhangi bir kirlenme etkisi olmamaktadır.

Florokarbon bileşiklerinin bu etkili ve çok yönlü iticilik özelliği flor atomunun karbonla yaptığı bağın yapısından ileri gelmektedir. C-F bağının uzunluğu (1,35 Å), C-C bağının uzunluğuna (1,54 Å) göre daha kısa olduğundan florlanmış alkil gruplarının hareketliliği düşüktür. Yani F atomu C atomu ile kısa ve sağlam bir bağ yapmaktadır. Gerek C-F bağının kısıllığı, gerekse flor atomunun polarize olabilme yeteneğinin az olması nedeniyle C-F bağlarının reaksiyona girme isteği ve yeteneği düşüktür. Yani başka bir molekülle olan karşılıklı çekim ilişkileri azdır. Bu durum perfloroalkil bileşiklerinin çok düşük üst yüzey gerilimi değerlerine sahip olmalarını doğurmaktadır. Dolayısıyla perfloroalkil bileşikleri aktarılmış olan katı bir cismin kritik üst yüzey gerilimi iyice düşmektedir. Örneğin; cam üzerine -CF₃ grubu içeren bir madde sürüldüğünde camın kritik üst yüzey gerilimi 6 mN/m 'ye düşmektedir ve parafin yağının üst yüzey gerilimi 30 mN/m olduğu için parafinin böyle bir yüzeyi ıslatması mümkün değildir.

Su iticilik bitim işlemlerinde kumaşa bir madde aktarılarak o kumaşın suya karşı üst yüzey gerilimi artırılırken yağ iticilik bitim işlemlerinde perfloroalkil grupları bir kumaşa aktarılarak o kumaşın kritik üst yüzey gerilim değeri düşürülmektedir. Sonuç

olarak her iki etki de; sıvı bir maddenin kumaşa işlemeden damla şeklinde kumaş yüzeyinde kalabilmesine destek vermektedir. Ancak su iticilikte kullanılan maddeler genellikle yağ esaslı oldukları için bu maddelerin yağlı kirleri itici etkileri yoktur. Florokarbon bileşiklerinin ise her türlü sıvı, emülsiyon ve kuru yağimsı kirlere karşı itici etkileri söz konusudur.

Polimer florokarbon bileşikleri değişik kısımlardan oluşmaktadır. Uzun zincirli, flor içeren ve asıl etkiden sorumlu yapıtaşının yanında flor içermeyen ancak film oluşumunu iyileştirici monomerlerin veya kopolimerlerin dayanıklılığını artıran reaktif gruplar bulunmaktadır. Maddenin yapısında flor içeren ve içermeyen gruplar değişimli olarak yer almaktadırlar. Yine reaktif gruplar istatistiksel dağılımlı olarak bu yapıda bulunmaktadır. Ancak bu şekilde olduğu takdirde optimum dayanıklılıkta ve elastik yapıda bir film tabakası liflerin etrafını sarabilmektedir. Etkili bir sonuç elde etmek için maddenin itici grubunu oluşturan florokarbon zincirinin lif yüzeyinden dışarıya doğru yönelmesinin (oryantasyonunun) iyi olması gerekmektedir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 : Florokarbon polimerinde etkili maddeler ve yerleşim düzenleri

Yine bu tür bir işlem sonucunda; kumaşın gözenekleri ve hava geçirgenlik değeri olumsuz yönde etkilenmeden kumaş ve liflerin yüzeyinde sulu, yağlı veya kirli maddelerin tutunmasını engelleyen bir etki elde edilmektedir. Bu maddelerin görevlerini etkili bir şekilde yapabilmeleri için yukarıda belirtilen özelliklerin yanında sahip olmaları gereken diğer bazı önemli hususlar ise şunlardır:

- Perflorlanmış zincirde optimum etki için 8 karbon atomu bulunmalıdır.
- Yine bu zincirde tüm hidrojenlerin yerine flor atomu geçmiş olmalıdır.
- Etkili grubun polimer içerisinde düzgün dağılımı sağlanmalıdır.
- Bu grubun işlem sırasında (kurutmada) kumaş yüzeyinden dışarı doğru oryantasyonu düzgün olmalıdır.

Günümüzde florokarbon bileşikleri bir hayli geniş alanda kullanılmaktadır. En büyük kullanım alanı ise bugün için giyim sektörüdür. Son zamanlarda özellikle tüm fonksiyonel spor giysilerinin (dokuma veya örme) üretiminde mutlaka kullanılan bir madde haline gelmiştir. Ancak eskiden beri; yer döşemelerinde, koltuk-divan döşemeliklerinde, masa örtülerinde ve takımlarında, dekorasyon kumaşlarında, banyo perdelerinde, güneşlik ve tentelerde kullanılmaktadır. Kısacası her türlü ev tekstili ile birlikte halılarda bile kullanılabilen bir maddedir. Ayrıca mobilyalık, ayakkabı üstü, giysilik deriler ve yapay deriler en önemli kullanım alanları arasında yer alır. Her türlü teknik tekstiller aynı şekilde önemli kullanım yerlerinden biridir.

Florokarbon bileşiklerinin doğrudan kir ve yağ iticilik veya kirin yıkama sırasında kumaştan kolay uzaklaştırılması yönünde etkili olan tipleri vardır. Bu maddelerin yapıları gereği; kir, yağ ve su iticilik etkilerinden birisi isteğe göre çok iyi olurken diğer ikisi daha düşük değerlerde olabilmektedir.

Bu maddelerle yapılan çalışmalarda bazı hususlara dikkat etmek gerekmektedir:

- Kumaş özenli bir ön terbiye işlemi görmüş olmalıdır.
- Rahatsız edici artık maddeleri yapısında bulundurmamalıdır.

Örneğin kumaş üzerindeki; preperasyon ve haşıl artıkları düzgün madde aktarımını engellerken, alkali artığı işlemin kalıcılığını, tensit artığı su iticiliği olumsuz yönde etkilemekte, silikon artığı ise yağ iticilik etkisinin azalmasına neden olmaktadır. İşlem görece kumaşın pH değeri 5-7 arasına ayarlanmalıdır.

Reçetede;

20 - 50 gr/l Florokarbon bileşiği

0,5 - 1 ml/l Asetik asit (% 60)

20 - 40 gr/l Buruşmazlık maddesi

6 - 12 gr/l MgCl₂ bulunur.

Örnek olarak verilen böyle bir reçete; değişik liflerden yapılmış pek çok bluz, ceket vb. gibi ürünler için uygun bir reçetedir. Kumaş, bu reçeteye göre hazırlanan çözeltili ile emdirilir ve kurutulur. Ardından 140 - 150 °C 'de 3 - 5 dakika boyunca kondenzasyon işlemeine tabi tutulur. Düzgün tekrar edilebilir etkiler elde edildiği müddetçe herhangi bir aplikasyon yöntemi ile çalışabilmek mümkündür. Örneğin; emdirme, vakum veya püskürtme yöntemlerinden biri ile çalışılabilir (Çoban, 1999).

2.5 Yağ ve Kir İtici Bitim İşlemi İçin Sol-Jel Teknolojisinin Kullanımı

Yağ ve kir itici kaplamalar yalnızca tekstiller için değil kolay-bakım ve kolay-temizleme uygulamaları için de büyük bir ticari öneme sahiptir. Şimdiye kadar yağ ve yağ benzeri kirlerin nanosol kaplamalar kullanılarak itilmesi yalnızca florlanmış bileşikler tarafından nanosollerin modifiye edilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Böhringer, 2002). Ancak pek çok tedarikçi, tekstil işletmeleri için florsuz yağ itici nanosol bitimine sahip olmayı talep etmiştir. Buna rağmen şimdiye kadar böyle bir ürün pazara girmemiştir.

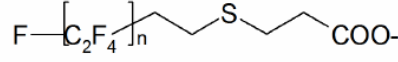
Fiziksel temelleri esas alındığında florlu bileşikleri kullanmadan yağ itici bir yüzey oluşturmak imkansız olmalıdır. Yüzey ile temas haline getirilen sıvı bir madde tarafından yüzeyin ıslatılmasını önlemek için sıvı maddenin, ıslatılacak numunenin yüzeyinden daha düşük yüzey enerjisine sahip olması gerekmektedir. Tablo 2.3 'te yağ-esaslı kirlerde baskın olan pek çok moleküler yapı bloğunun kritik yüzey gerilimi değeri gösterilmektedir. Ayrıca bu tabloda flor esaslı yağ itici blokların sahip olduğu değerler de verilmektedir. -CH₃ 'ten daha düşük yüzey enerjisine neden olan tek fonksiyonel flor grupları -CF₂- ve -CF₃ 'tür. Tekrar hatırlatmakta fayda vardır ki, yüzeyin ıslanması ancak ıslatılacak yüzey ıslatıcı maddeden daha düşük yüzey enerjisine sahip ise önlenir. Tüm hidrokarbonlara karşı yeterli iticilik yalnızca flor bileşikleri ile başarılabilir. Daha yüksek yüzey enerjisine sahip bazı

yağlar tarafından ıslatılma daha düşük yüzey enerjisine sahip florsuz yüzeyler kullanılarak da belirli miktarda önlenebilir. Fakat bu iticilik sınırlı sayıda kir maddesiyle sınırlandırılmaktadır. Hatta doğada bulunan ve süper itici yüzeyler olarak isimlendirilen bazı örneklerden olan su teresi ve nilüfer bitkisi bile yağ itici yüzeyler yaratamayabilmektedirler. Bu sebepten bu doğal yüzeylerde $-CF_3$ grupları bulunmamaktadır. Bununla birlikte florsuz yağ itici yüzeyler oluşturabilmek için pek çok yaklaşım araştırılmıştır. Bu yaklaşımlardan biri ön absorbe edilen polikasyonlar üzerine yerleştirilen hareket edebilir silika partiküllerine dayanmaktadır (Cousins ve ark., 2005).

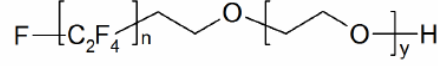
Tablo 2.3: Farklı moleküler yapı bloklarının kritik yüzey gerilimi değerleri (Duschek, 2001)

Yüzey bileşeni	Kritik yüzey gerilimi [mN/m]
$-CF_3$	6
$-CF_2-$ (politetrafloroetilen, “düz florokarbon zinciri)	18
$-CH_3$ (oryante parafin)	24
Silikon	24
$-CH_2-$ (polietilen)	31

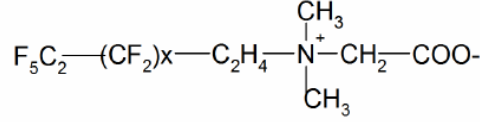
Nanosol esaslı yağ itici kaplamaları oluşturabilmek için perfloroalkilsilanlar (örneğin trifloropropiltrimetoksisilan) ve florlanmış yan zincir ile veya florlanmış yüzey aktif madde ile polisiloksanlar gibi florlanmış aditifler kullanılmıştır (Satoh ve ark., 2004; Textor ve ark., 2001a, 2001b). Florlanmış alkil-alkoksi bileşikler aditif olarak faydalı olmalarının yanı sıra aynı zamanda kaplama maddesi olarak kullanılan florlanmış polimerize partiküllere neden olan polikondenzasyon reaksiyonlarında başlatıcı madde olarak da kullanılabilmişlerdir (Akamatsu ve ark., 2001). Florlanmış bileşikler ile kombinasyon genellikle, florlanmış bileşiklerin nanosol içerisindeki düşük çözülebilirlikleri (özellikle sulu sistemlerde) ile sınırlanmaktadır. Bu sebepten genellikle; florlu bileşiklerin çözülebilirliğini artıran hidrofil grupları ile modifiye edilmiş fluoro-yüzey aktif maddeleri veya aminoalkil yan zincirleri ve florlanmış zincirler içeren polisiloksanlar kullanılmaktadır. Nanosoller ile düşük yüzey enerjisinde yüzeyler hazırlamak için kullanılabilen flor içeren yüzey aktif maddenin seçimi Şekil 2.18 'de gösterilmektedir.



DuPont™ Zonyl™ FSA



DuPont™ Zonyl™ FSN



Masur™ FS-300

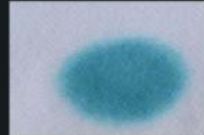


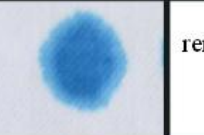







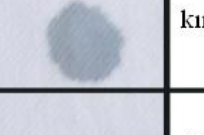




Şekil 2.18 : Yağ itici kaplamaları oluşturabilmek için nanosol modifikasyonunda kullanılan floro-yüzey aktif maddelerinin seçimi

Nanosollerin modifiye edilmesi durumunda kaplamanın kalıcılığı için önemli olan sol modifikasyonunun kaplamanın adhezyonunu etkilememesidir. Bir çalışmada nanosollerin, az miktarda aminopropiltrioksolan ile kombine perfloroalkilsilanlar ve metilalkoksilanlardan hazırlanmasının avantajlı olduğu bildirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan nanosollerdeki aminopropil grupları, kaplamanın işlem gören tekstil malzemesine adhezyonunu geliştirmiş ve iyi yıkama haslıkları sağlamıştır (Zhang ve ark., 2006).

Flor modifiye solların uygulanması ile tekstillere, yağ esaslı veya yağ içeren pek çok kire ve suya karşı mükemmel iticilik özelliklerinin kazandırılabilceği bulunmuştur. Konvansiyonel florokarbon uygulanmadan önce, bir silika sol ile tekstil materyaline ön işlem yapıldığında mükemmel derecede su ve yağ itici yüzeyler elde edildiği bildirilmiştir. Ayrıca, silika sol ile ön işlem gören tekstil materyalinin iticilik özelliklerinin yıkama işleminden sonraki kalıcılık değerlerinin ön işlem uygulanmayan tekstil materyalininkine göre geliştirilmiş olduğu bulunmuştur (Yeh ve ark., 2007a ve 2007b).

Şekil 2.19 'da farklı hidrofob ve/veya oleofob nanosoller ile bitim işlemi gören tekstillerin fotoğrafları gösterilmiştir. Tekstiller, gündelik kullanımı yaygın olan farklı kirler ile lekelenmiştir. İşlem görmeyen kumaş; su, kahve, şarap ve yağ ile kirlenirken alkil modifiye yüzeyler; su esaslı kirlere karşı korunmuştur. Ancak yalnızca flor modifiye örnekler hidrokarbon esaslı yağları itebilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi floro-yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen bir sol ile işlem gören

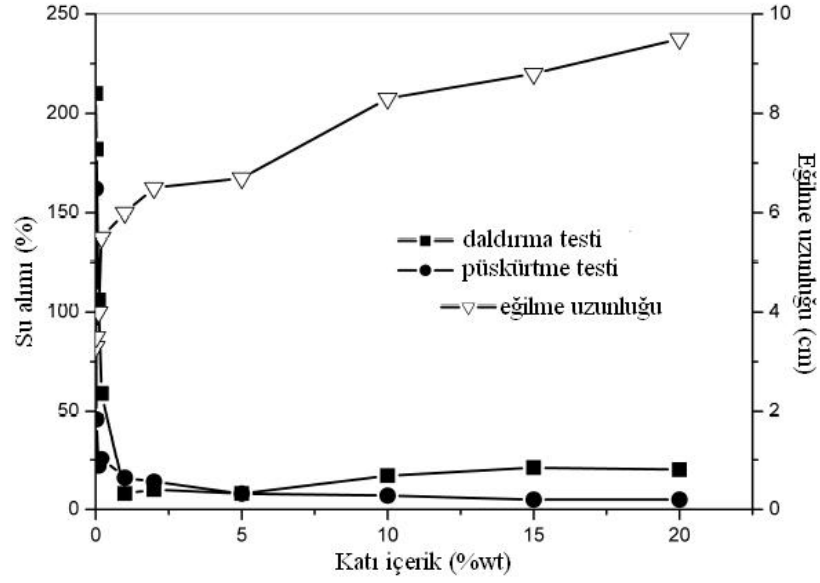
örnekler mükemmel yağ itici özelliğe sahip olurken, su esaslı maddelerle tamamen ıslanmıştır. Bu olay, florlanmış alkil zincirlerinden ve hidrofil gruplardan oluşturulan floro-yüzey aktif maddelerin amfifilik yapısı ile açıklanabilmektedir.

nanosol yok	alkil silan içeren sol	flor silan içeren sol	florlu yüzeyaktif madde içeren sol	pamuklu sol muamelesi test sıvısı
				renkli su
				kahve
				kırmızı şarap
				renkli yağ

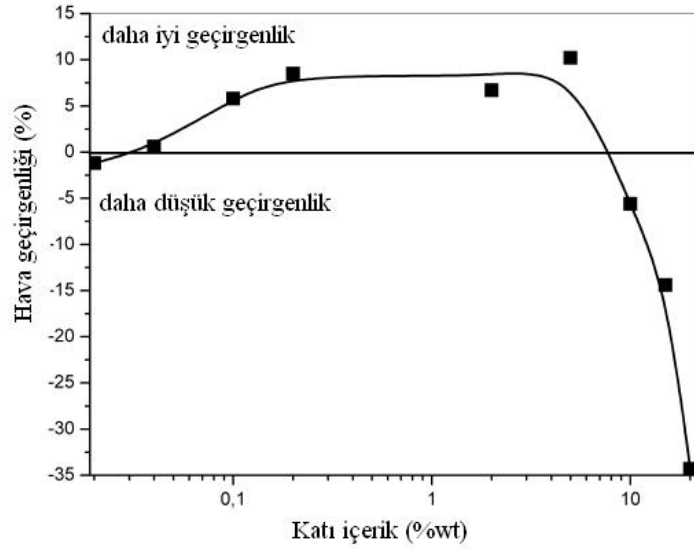
Şekil 2.19 : Farklı şekillerde modifiye edilen sollar ile muamele edilen pamuklu kumaşlara damlatılan farklı kirler. (Fotoğraflar, damlanın kumaş üzerine uygulanmasından 2 dakika sonra çekilmiştir.)

Ameliyat boyunca ameliyathanelerde giyilen tekstillerden oldukça fazla özellik istenmektedir. Örneğin bu tekstiller; koruyucu kıyafet olarak kan penetrasyonunu önlerken aynı zamanda cerrahların saatlerce çok konsantre bir şekilde çalışmasını sağlamak için mükemmel giyim konforuna da sahip olmalıdırlar. Bu nedenle florlanmış nanosoller, hastane tekstilleri için de kullanılabilen poliamid kumaşların iticilik özelliklerini geliştirmek üzere test edilmişlerdir. Test sonucunda; sol-jel esaslı bitim işlemlerinin mükemmel iticilik sağlama konusunda ümit verici olduğu fakat kumaşın sertliğini (stiffness) ve nefes alabilirliğini az miktarda etkileyebildikleri görülmüştür.

Bir çalışmada; silika sol ile işlem gören kumaşlara uygulanan su buharı transportunun iyi sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Rische ve ark., 2003). Dolayısıyla hava geçirgenliğinin ve nefes alabilirliğin korunması ve gelişimi iticilik bitim işleminin uygulanmasından sonra bile beklenmektedir. Buna ait veriler Şekil 2.20 'de ve Şekil 2.21 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20 : Ameliyathanelerde giyilen kıyafetlerin üretiminde kullanılan poliamid kumaşlara uygulanan florlanmış nanosol kaplamaları ve kaplamalarda kullanılan nanosolün katı içerik miktarına göre kumaşların su alımı ve eğilme uzunluğu değerleri



Şekil 2.21 : Ameliyathanelerde giyilen kıyafetlerin üretiminde kullanılan poliamid kumaşlara uygulanan florlanmış nanosol kaplamaları ve kaplamalarda kullanılan nanosolün katı içerik miktarına göre kumaşların hava geçirgenliği değerleri

Test edilen kumaşların su alımı florlanan nanosollerin çok düşük miktarları kullanıldığında bile minimum düzeye azaltılabilirken eğilme sertliği (stiffness in bending) bir miktar artmıştır (Şekil 2.20). Hava geçirgenliği bakımından bitim işlemi gören tekstiller, uygulanan nanosol yeterince seyreltildikçe artan bir geçirgenlik bile göstermiştir (Şekil 2.21). Dolayısıyla; daha yüksek katı içeriğe sahip nanosollerin

kullanımı sertliği artırıp hava geçirgenliğini azaltırken iticiliği önemli miktarda artırmayacaktır.

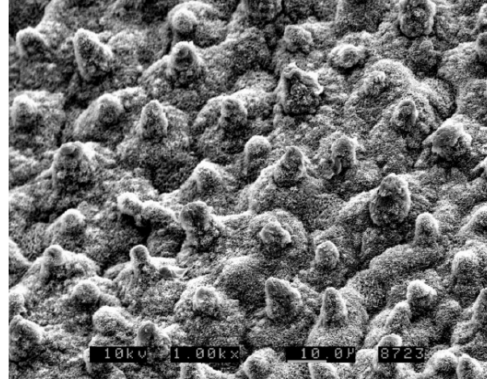
Hsieh ve arkadaşları (2009) ilave düşük yüzey enerji muamelelerine ihtiyaç duymaksızın süper su ve yağ itici silika esaslı kaplamalar sentezlemek için tek-adımlı bir kaplama tekniği geliştirmişlerdir. Kaplanan Si levha (wafer) zerinde yapılan yüzey topografi çalışmaları, 20 nm çapındaki küresel silika nanopartikülleri yığılmasının birincil yüzey pürüzlülüğünü oluşturduğunu göstermiştir. Silika kaplamasında florun silikaya atomik oranının su ve yağ iticilik özelliğinde önemli rol oynadığı belirlenmiş ve optimum oran olan F/Si: 2,13 değerinde en iyi su iticilik (168,1°) ve yağ iticilik (165,2°) değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak; bu tek adımlı proses ile üretilen multifonksiyonel nanokaplamaların, polimerik ve esnek altlıklara süperhidrofob ve speroleofob özellikler kazandırma potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur.

2.6 Kendi Kendini Temizleme zelliği

Esasında, tekstiller üzerinde basit olarak düşük enerjili bir yüzey oluşturulduğunda elde edilen özellik nedeniyle tekstillerin kendi kendini temizleyen olarak etiketlenmesi bir yanılığdır. Çünkü bu özellik aslında kolay temizlenme özelliğidir. Kendi kendini temizleyen yüzeylerin 2 tipi literatürde ayırt edilebilir: Fotokatalitik olarak aktif TiO₂ esaslı ürünler gibi fotoaktif veya fotokatalitik yüzeyler (Bozzi ve ark., 2005) ve genellikle Lotus (nilüfer) yüzeyler olarak isimlendirilen süperhidrofobik yüzeyler (Barthlott ve ark., 1997; Frstner ve ark., 2000; Li ve ark., 2007e; Zhang ve ark., 2008). Tek bir kaplamada her iki tipin kombinasyonu da araştırılmıştır (Hsieh ve ark., 2005). Bu durumların tümünde temizleme için evre ile etkileşime ihtiyaç duyulmuştur. Bu etkileşim, fotokatalitik kaplamalar için UV-ışığı ile ışıma, süperhidrofobik yüzeyler için en azından belirli bir oryantasyon veya yağmur gibi bir su maruziyeti olmuştur. Fotoaktif kaplamalar ayrıca antimikrobiyal özellik de göstermişlerdir.

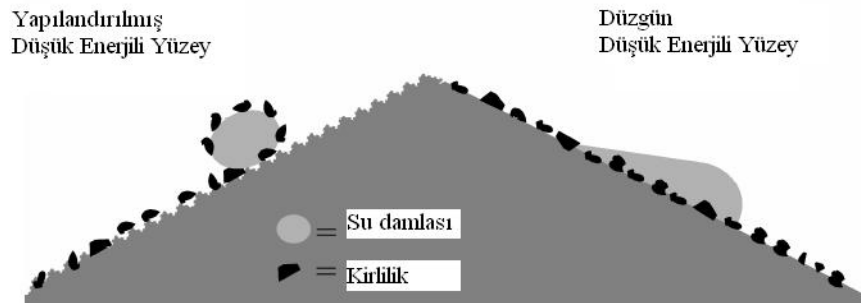
Yukarıda bahsedildiği gibi kendi kendini temizleyen yüzeyler genellikle lotus benzeri yüzeyler olarak isimlendirilmiştir (Patankar, 2004; Hennige ve ark., 2005). Doğada kendi kendini temizleyen birçok örnek bulunmaktadır. Oldukça yüksek itici özelliğe sahip olan çeşitli hayvanların kanatları ve bazı yapraklar bu örneklerdendir. Kendi kendini temizleyen yaprakların en önemlilerinden biri de nilüfer (lotus)

bitkisinin yaprağıdır. Yapılan araştırmalar; lotus yaprağı üzerinde biriken hemen hemen tüm kirliliklerin yaprak yüzeyinin su ile durulanması ile uzaklaştırılabileceğini göstermiştir (Barthlott ve ark., 1997; Fürstner ve ark., 2000). Lotus yaprağına benzer şekilde kendi kendini temizleyen hidrofob yüzeyler, yüzeylerindeki kirliliklerin saf su muamelesiyle tamamen uzaklaştırılabildiğı yüzeyler olarak tanımlanmışlardır.



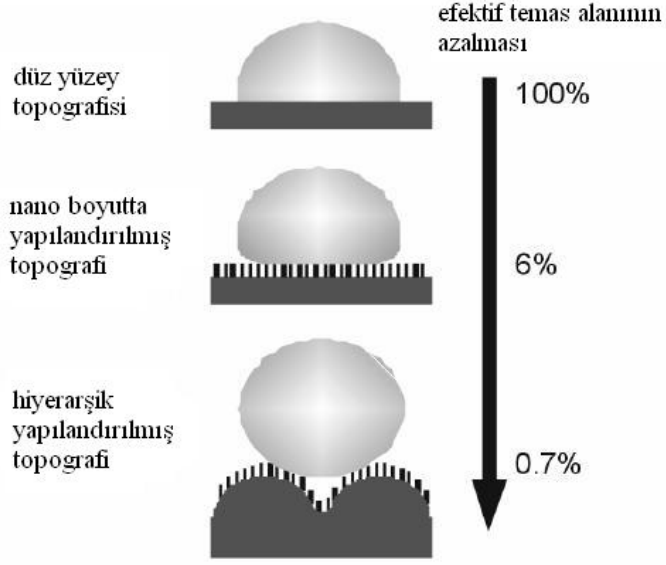
Şekil 2.22 : Lotus yaprağının (Nelumbo nucifera) yüzeyinin SEM görüntüsü

Hücre duvarı ve kutikula katmanlarından oluşan mikroyapı üzerinde bir nanoyapı oluşturan öz-toplanma (self-assembled) özelliğine sahip hidrofob vakslarla lotus yaprağının yüzeyi kaplanmıştır. Şekil 2.22 'de lotus yaprağının yüzeyinin SEM görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı üzerinde nanoyapının varlığı hiyerarşik topografi olarak isimlendirilmiştir (Neinhuis ve ark., 1997; Löhman ve ark., 2006). Lotus yaprağının süper-iticiliğı; bu hiyerarşik topografinin ve yüksek miktarda hidrofob olan yüzeyin kombinasyonu ile açıklanmıştır. Lotus-Effect® olarak isimlendirilen bu kombinasyonun tasarımı Şekil 2.23 'te gösterilmiştir [Lotus-Effect® teriminin patenti alınmıştır, Barthlott, 1999).



Şekil 2.23 : Suyun düşük enerjili düzgün bir yüzeydeki davranışını ve hiyerarşik olarak yapılandırılmış ve hidrofob olan düşük enerjili bir yüzeyden kirin suyla uzaklaştırılmasını (yüzeyin kendi kendini temizlemesini) gösteren tasarım (Wong ve ark., 2006)

Süperhidrofob yüzeylerin üretilmesini sağlayan, hiyerarşik yüzey topografisinin ve hidrofob özelliklerin kombinasyonu doğal yüzeyler ile sınırlanmamıştır. Bu tasarımı metaller veya camlar gibi inorganik yüzeylere de transfer edebilmek için bu tasarımın taklidi (bio-mimetic) olan birkaç yaklaşım yürütülmüştür (Herminghaus, 2000; Löthman ve ark., 2006; Li ve ark., 2007e). Hiyerarşik topografi belirli bir pürüzlülük gösteren bir yüzeye sebep olmaktadır. Damlatılan bir su damlası; düzgün bir hidrofob yüzey ile karşılaştırıldığında, pürüzlü bir yüzey üzerinde azalan efektif temas alanı değeri (sıvı-katı) gösterir (Şekil 2.24). Su damlası yalnızca yüzey profilinin pikleri üzerinde altlık ile temas eder ve böylece vadiler arasında hapsolan hava ıslanmaz (Cassie, 1948; Cassie ve Baxter, 1944). Dolayısıyla yüzeyin temas açısı tutuklanan hava ve katıdan oluşan kompozit arayüz tarafından belirlenir. Damla ve hava arasındaki temas açısının damla ve altlık arasındaki temas açısından çok daha büyük olması nedeniyle, elde edilen temas açısı değerlerini asıl olarak hava etkilemektedir (Herminghaus, 2000; Patankar, 2004). Dolayısıyla pürüzlü hidrofob yüzeyler kimyasal olarak benzer fakat mükemmel düzgün yüzeyler ile karşılaştırıldığında daha yüksek temas açısı değerlerine sahiptirler. Bunu kanıtlamak için Su ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan deneysel bir karşılaştırmanın sonucunda; düzgün bir yüzeyin temas açısı 105° , kimyasal olarak benzer fakat pürüzlü bir yüzeyin temas açısı ise 168° olarak bulunmuştur. Su damlasının bu yapıya sahip yapay süperhidrofob yüzeyden akması ile kirler sürüklenebilir ve bu şekilde yüzeyden uzaklaştırılabilir. Düzgün bir yüzeyde ise kirler en azından durulamayla yer değiştirebilirler (Şekil 2.23). Bu etkinin saf suyun yüksek yüzey gerilimine dayandırılması nedeniyle, yüzeyaktif madde içeren suyla durulama yapıldığında yüzeyde kendi kendini temizleme etkisi gözlenmez.

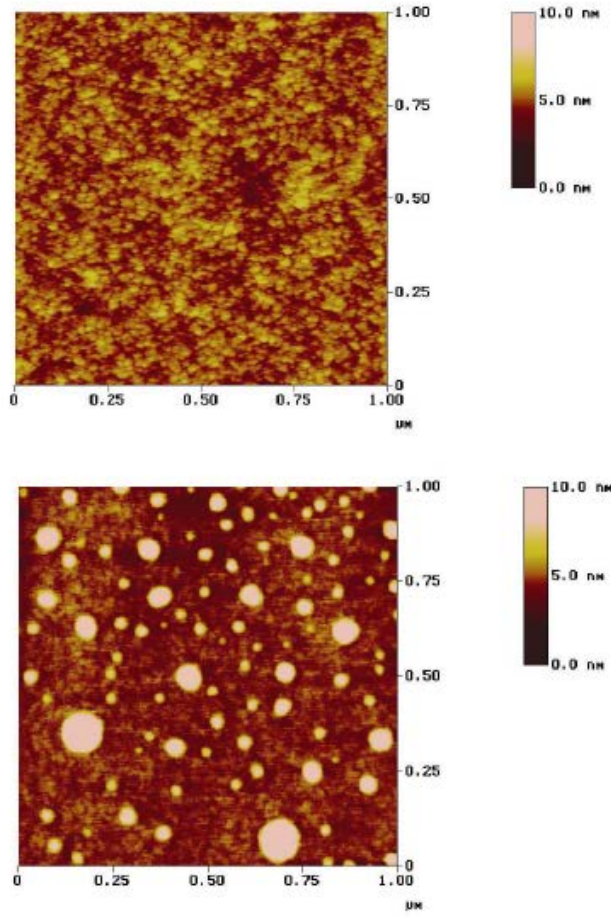


Şekil 2.24 : Farklı topografilere sahip hidrofob katı yüzeyler ve su damlası arasındaki efektif temas alanı üzerine topografi tipinin etkisi (Stegmaier ve ark., 2003)

Nanosoller kendi içlerinde nanometre mertebesinde partiküller içerirler ve kaplamaları oluşturmak için nano- ve mikro- yapıları kombine eden özel bir topografi ile ideal bir tavır sergilerler. Bununla birlikte nanosoller ile kaplama; nanosol partiküllerinin düşük stabilitesi ve agregasyon ve ağ oluşumuna yüksek eğilimi nedeniyle düşük pürüzlülükte düzgün yüzeyler oluşturabilir. Dolayısıyla nanosol partiküllerinin stabilizasyonu, nanosol uygulamalarıyla nano-yapılandırılmış kaplamalar oluşturmak için avantaj sağlamaktadır. Stabilizasyon, sol partiküllerinin yüzey modifikasyonu (örneğin uzun zincirli alkiltrialkoksisisilanlar ile kombinasyon) ile gerçekleştirilebilmektedir (Schmidt, 2006).

Alkali hidrolizi ile birkaç yüz nanometre büyüklüğünde ve daha büyük, stabil silika partiküller hazırlamanın mümkün olduğu görülmüştür (Stöber ve ark., 1968; Costa ve ark., 2003). Böyle solların tekstil yüzeyinin pürüzlülüğünü artırmada yararlı olduğu bulunmuştur. Literatürde bildirildiği gibi; bağlama maddesi (coupling agent) olarak florlanmış silan ile ikinci bir muamele, süperhidrofob özelliklerin kazanılmasını sağlayacaktır (Yu ve ark., 2007b). Hoefnagels ve arkadaşlarının (2007) bir çalışmalarında denedikleri ilginç bir yaklaşım; sol-jel reaksiyonları ile tekstil yüzeyi üzerinde direk olarak silan başlatıcı maddelerinden Stöber partiküllerinin oluşturulması ve ardından hidrofob modifikasyonun ilave edilmesidir. Bu proses, kumaşın hidrofob modifikasyonu için hidrofob alkiltrialkoksisisilanlar ile

hali hazırda oluşturulan SiO₂ partiküllerinin modifikasyonuna oldukça benzerdir (Şekil 2.25) (Pipatchanchai ve Srikulkit, 2007).



Şekil 2.25 : Cam yüzeylerdeki nanosol kaplamalarının SEM görüntüleri. (Üstteki fotoğraf; bir epoksisilan bileşiği ile modifiye edilen silika solden türetilen kaplamayı, Alttaki fotoğraf ise; epoksi- ve hekzadesil- silan bileşikleriyle modifiye edilen silika solden türetilen kaplamayı göstermektedir.)

Nano ve mikro yapı kombinasyonunu kazanmak için nanosollerin daha büyük partiküller veya pigmentler ile kombinasyonu da uygun bir yaklaşım olmuştur. Bu yaklaşım tekstillere kendi kendini temizleme özelliği kazandırmak için tekstil altlıkları üzerinde denenmiştir (Textor ve ark., 2004; Hennige ve ark., 2005). Bu çalışmada; epoksi modifiye silika soler keçe üzerinde birincil kaplama olarak kullanılmıştır. İkincil kaplama olarak da Aerosil[®] partikülleri (alev pirolizi ile hazırlanan silika nanopartiküller) ile modifiye silika solerin bir karışımı uygulanmıştır. Yüksek miktarda aglomerasyona uğramış Aerosil[®] partiküllerinin kullanımı tekstil yüzeyi üzerinde gereken mikrobüyükteki topografiyi sağlamıştır. Tekstil yüzeyinin hidrofob özelliği ise bu partiküllerin; alkilsilanlar, floroalkilsilanlar

veya disilazanlar kullanılarak ilave muamele edilmesi ile başarılı olmuştur (Textor ve ark., 2003; Hennige ve ark., 2005; Pipatchanchai ve ark., 2007). Bu şekilde işlem gören tekstillerin kendi kendini temizleme özelliği kazandıkları kanıtlanmıştır. Fakat kendi kendini temizleyen tekstillerin kullanımı günümüzde hiyerarşik yapılı kaplamaların düşük aşınma dayanımı nedeniyle sınırlanmıştır (Stegmaier ve ark., 2003).

2.7 Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi

Yangınlarda dünya çapında her yıl binlerce insanın ölmesinden dolayı tekstiller için güç tutuşurluk işlemleri her zaman büyük bir öneme sahip olmuştur. Koltuğa veya paspasa düşen sigaradan, mumla temas eden perdeden vs. çıkan yangınlar sık sık duyulmaktadır (Mahltig ve Textor, 2005c). İngiltere 'de her yıl, meydana gelen yangınlar nedeniyle 800-900 kişi hayatını yitirmekte ve 15000 kişi yaralanmaktadır. Ölümün çoğu dumanın ve karbonmonoksit gibi toksik gazların solunması ile, yaralanmaların çoğu ise yanma sonucu açığa çıkan ısı nedeniyle meydana gelmektedir (Price ve ark., 2001). Günlük yaşamımızda tekstiller; halılardan döşemeliklere, yatak örtülerinden perdeler ve günlük kıyafetlerimize kadar pek çok kullanım alanına sahiptirler. Ancak, günlük yaşamımızın bu kadar içinde olan tekstil materyallerinin çoğu organik ve kolay tutuşur özellikte olduğundan tekstiller, herhangi bir tutuşmada birincil kaynak olarak davranmakta ve alevin hızla yayılmasına katkıda bulunmaktadırlar. Tekstiller olmadan istenilen estetik özelliklere ve konfora sahip bir oda, giysi vs. yapmak da mümkün olmadığı için tekstilleri hayatımızdan çıkarmamız söz konusu değildir. Dolayısıyla tekstil materyallerini güç tutuşur hale getirebilmek oldukça önemlidir. Özellikle Amerika 'da ve İngiltere 'de, alev maruz kalabilen çalışma koşullarında kullanılan tekstiller için aşırı güvenlik uygulaması vardır ve yüksek güç tutuşurluk özelliği çok büyük bir ihtiyaçtır.

Tekstil mamullerinin yanması; mamulün ısınması, makromoleküllerin termik parçalanması (piroliz), tutuşma, yanma ve yanmanın ilerlemesi şeklinde gelişen 4 adımda gerçekleşir. Piroliz ısısının ve piroliz sonucu meydana gelen parçalanma ürünlerinin mamulün yanma özellikleri üzerindeki etkisi büyüktür.

Tekstil mamulünü güç tutuşur hale getirmek için; yanıcı piroliz ürünlerinin açığa çıkması azaltılabilir, halojen bileşikler gibi yanmayı frenleyici ürünler yardımıyla yanma engellenebilir ve son olarak, yanıcı olmayan gazların mamulün etrafını

sarması ve dolayısıyla mamulün oksijenle temasının azaltılması sağlanabilir. Güç tutuşur tekstil mamulleri üretmek için ise; inorganik tekstiller (cam, asbest vs.) kullanılabilir, tekstiller güç tutuşurluk kimyasal maddeleri ile muamele edilebilir, rejenere veya sentetik liflerin üretiminde lif yapısının modifikasyonu sağlanabilir.

Klasik güç tutuşurluk sistemleri klor veya brom, fosfor, antimon ve bor içerikli kimyasal maddelerdir (antimon oksit halojen sinerjizmi). Bu güç tutuşurluk malzemeleri arasında en yaygın kullanım alanı bulan ürünler sırasıyla brom ve fosfor içeren ürünlerdir. Selülozik materyaller için konvansiyonel güç tutuşurluk bitim işlemlerinin dezavantajları; çoğunlukla fosfor-azot esaslı ve halojen içerikli bileşiklerin kullanılması, yıkamaya dayanıklılığı sağlamak için sağlık riskleri taşıyan formaldehit (HCHO) kullanılması, ayrıca 300 - 500 g/l gibi çok yüksek oranlarda kimyasal madde kullanılmasıdır.

Selülozik materyaller için sol-jel yöntemi ile güç tutuşurluk bitim işlemlerinin sağladığı avantajlar ise; halojen içermeyen kimyasal maddelerin kullanılması, yıkamaya dayanıklılık için formaldehit-üre reçineleri ile ard işlem veya kombinasyon gerekmemesi, daha az miktarda kimyasal madde kullanılmasıdır.

2.8 Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi İçin Sol-Jel Teknolojisinin Kullanımı

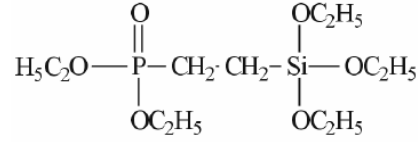
Aslında saf haldeki inorganik sollar yanıcıdır, dolayısıyla tekstil malzemelerinin güç tutuşurluğunu artırmaları beklenmez. Bu yüzden; inorganik nanosol kaplamalara kazandırılan bazı güç tutuşurluk aktivitelerinin bariyer etkisinin bir sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülebilir. Bariyer etkisi, ısıl parçalanma boyunca oluşan uçuculara oksijenin akışını önler. Böylece malzemenin tutuşma sıcaklığı yükseltilmiş olur. Fakat, sol-jel kaplamalar iki nedenle düşük ısıl koruma etkisi gösterebilirler. Birinci neden; nanosol kaplamanın tekstil malzemesi üzerine çok ince olarak uygulanıyor olmasıdır. İkinci neden ise inorganik kserojel matriksinin gözenekli yapısıdır. Dolayısıyla sol-jel kaplanan kumaş yeterli bir oksijen bariyeri olarak davranamayabilir. Bununla birlikte literatürde; güç tutuşur lifler üretmek için SiO₂-sol kaplamaları da araştırılmıştır (Kashiwagi ve ark., 2000; Hribernik ve ark., 2007). Yapılan çalışmalar; kaplama özellikleri üzerinde gözenekliliğin kaplama kalınlığından daha fazla etkili olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak; düşük gözenekliliğe sahip 100 nm kalınlığındaki SiO₂ kaplamasının daha gözenekli bir

yapıya sahip fakat 400 nm kalınlığındaki bir kaplamadan daha iyi güç tutuşur özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Hribernik ve ark., 2007).

Sol-jel teknolojisinin pek çok farklı malzeme üzerinde uygulanmaya başlaması ile pek çok farklı mekanizma ile çalışan güç tutuşurluk çalışmaları, uygun şekilde modifiye edilen sollar ile tekstil materyallerinin kaplanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Endotermik olarak parçalanan ve çevresinden ısıyı alıp uzaklaştıran alümina veya magnezya hidroksitler gibi güç tutuşurluk maddeleri sol-jel matriksine ilave edilebilir. Bu bileşiklerin toplam kütlesi çok düşük olduğundan kaplamaları çok ince olur. Böylelikle bu bileşikler belirli bir esnekliği garanti ederler, fakat tek başına tekstil materyali ile karşılaştırıldığında önemli bir etki oluşturmazlar. Daha ümit verici bir yaklaşım sol-jel çözeltisine klor ve brom gibi halojenleri içeren maddelerin ilave edilmesidir. Böyle maddeler güç tutuşurluk için genellikle kullanılan maddelerdir. Çünkü; olası bir yangın sırasında bu halojen bileşikleri parçalanır ve hidrojen klorür veya hidrojen bromür açığa çıkartır. Açığa çıkan bu maddeler, yangın sırasında yüksek miktarda reaktif hidroksil ve hidrojen radikalleri ile reaksiyon verirler ve daha az reaktif klor veya brom radikallerini oluştururlar. Yangında radikal işlemlerin ilerletilmesinin ve dolayısıyla yangının yayılmasının başlıca sorumlusu olan hidrojen ve hidroksil radikallerinin reaksiyona girerek azalması; başlangıç yangın hızını azaltmakta ve alev yayılma süresini artırmaktadır. Güç tutuşurluk malzemesi olarak kullanılan brom içeren maddelere; polibromlanmış difenil eter, polibromlanmış bifenil veya bromlanmış siklohidrokarbonlar örnek olarak verilebilmektedir.

Fosfat esterleri gibi fosfor içeren maddeler koruyucu bariyer işlevi gören güç tutuşurluk maddeleri olarak kullanılabilirler. Kaplamaya ilave edilen (veya kaplama içinde kendi kendine oluşan) fosfat esterler, ateş tarafından kömüre dönüştürülerek koruyucu bir bariyer tabakası oluştururlar. Bu bariyer tabakası; oksijenin polimere geçişini engeller ve aynı zamanda da yayılan ısıya karşı koruyucu görev alır. Amonyum polifosfat veya disiyandiamid esaslı kalıntı (intumescent) bırakan aditifler, parçalanma sırasında genişlerler ve dolayısıyla oksijene ve ısıya karşı koruyucu olan kalın bir kömür tabakası oluştururlar. İnorganik nanosoller ile kombinasyonda böyle materyallerin kullanımı sınırlı bir etki gösterir. Bu nedenle uygulanan tabakalar ve dolayısıyla genişleyen kömür tabakaları nispeten daha zayıf olurlar.

Literatürdeki çalışmalarda; ahşap malzemelerin ısı ve alev dayanımını artırmak için nanosoller uygulanmıştır (Saka ve Ueno, 1997; Mai ve Militz, 2004). Bu uygulamalarda silika sollar, dietilfosfit veya fenilfosfonikdiklorür gibi fosfor bileşikleri ile modifiye edilmişlerdir. Tekstil üzerine yapılan nanosoller ile güç tutuşurluk uygulamalarının ahşap üzerine yapılan uygulamalar ile karşılaştırıldığında daha az sayıda oldukları görülmüştür. Bunun sebeplerinden biri; ahşap üzerine yapılan nanosol uygulamalarında sol alım miktarının (uptake) nispeten çok daha yüksek olmasıdır. Dolayısıyla ahşap malzemelerin güç tutuşurluk özelliği tekstil malzemelerine göre çok daha fazla artış göstermektedir. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ gibi metal oksit sollarının veya bunların karışımlarının kullanımının tekstil filtrelerinin ısı dayanımını 300 °C 'ye kadar geliştirdiği bildirilmiştir (Benfer ve ark., 2002). Nanosol uygulaması bu filtrelerin hava geçirgenliğini az miktarda azaltmış veya hiç azaltmamıştır. Ayrıca, bu tekstil filtrelerinin aşınma dayanımlarının geliştirilebileceği de görülmüştür. Florlanmış silan bileşikleri ile modifiye edilen basit silika sol kaplamalar, naylon halıların güç tutuşurluğunu artırmak için kullanılmışlardır (Satoh ve ark., 2004). Fosfor içeren güç tutuşurluk bileşiklerinin nanosol kaplamalarına ilavesi ve bu nanosollerin tekstil malzemelerine uygulanması ile güç tutuşurluk ve ısı dayanımı özelliklerinin gelişmesi beklenmektedir (Horrocks ve ark., 2000). Ortofosforik asit veya diamonyum hidrojen fosfat gibi fosfor bileşikleri ile farklı silika solları kombine edildiğinde pamuklu kumaş için mükemmel güç tutuşurluk değerleri elde edilebilmektedir (Chapple ve Ferg, 2006). Fakat elde edilen bu güç tutuşurluk özelliklerinin yıkama dayanımları düşük olduğundan bu yöntemin uygulama alanları sınırlı kalabilmektedir. Çünkü; fosfor içeren güç tutuşurluk malzemelerinin çoğunluğu nanosol kaplamalarına kimyasal olarak bağlanmaz ve suda iyi çözülebilirlikleri nedeniyle su ile ilk temasta kumaştan yıkanarak uzaklaşırlar. Bu nedenle de iyi bir güç tutuşurluk etkisi için, sol-jel ile hazırlanan ağa kovalent olarak bağlanabilen fosfataalkiltrialkoksisisilan gibi maddelerin kullanımı çok daha avantajlıdır. Bu bileşiğin molekül formülü ise Şekil 2.26 'daki gibidir. Ayrıca literatürde; silikon ve fosfor hibrid seramerleri içeren epoksi için de böyle bileşiklerin güç tutuşurluk özellikleri bildirilmiştir (Chiang ve ark., 2002).



Şekil 2.26 : Fosfatosilan bileşiğine örnek (diethylfosfatetiltrioksisilan)

Malzemelerin güç tutuşurluk özelliklerini geliştirmek için; modifiye edilmiş silika solları ayrı olarak antimon oksit partikülleri içeren sollar (Sb_2O_5) de kullanılmıştır (Petrow ve Allen, 1974). Antimon içeren sollar, klor veya brom içeren bileşikler ile kombine edilerek uygulanabilirler. Halojen antimon oksit bileşikleri; alev yayılmasından sorumlu olan *in-situ* oksidasyon reaksiyonlarını durdurabildikleri için güç tutuşurluk maddesi olarak davranırlar. Antimon oksitin uygulanması; Sb_2O_5 solları ile ve konvansiyonel nanosol kaplamalarına antimon oksit pigmentlerinin tutuklanması ile gerçekleştirilebilir (Hennige ve ark., 2005).

Lecoeur ve arkadaşları (2006) bir çalışmalarında pamuklu kumaşı; monoguanidin dihidrojen fosfat (MGHF) ve 3-amino propiletoksisilan (APS) gibi azot ve fosfor içeren farklı formülasyonlar ile kaplamışlardır. Kaplanan bu kumaşlardan bazılarının (pH değerinin 4 olduğu koşullarda; MGHF, APS ve melamin içerenler); daldırma testine dayanıklı güç tutuşurluk sonuçları verdiklerini tespit etmişlerdir.

Cireli ve arkadaşları (2007) ve Onar ve arkadaşları (2010) 'nın şimdiki kadar yaptıkları çalışmalarda; sol-jel yöntemi ile pamuklu kumaşa güç tutuşur özellik kazandırmak için pamuklu kumaşlar, fosfor katkılı silika sol çözeltisi ile ve borik asit veya guanidin ilave edilmiş fosfor katkılı silika sol çözeltisi ile kaplanmıştır. İlk olarak; etanol, su, etilalkol, hidroklorik asit, tetraetilortosilikat, fosforik asit ve guanidin veya borik asit kullanılarak saydam bir sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti ile emdirilen kumaşlar $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika kurutulmuş ve bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda; fosforik asit ilave edilen silika sol ile pamuklu kumaşın muamelesinin (borik asit veya guanidin ilave edilerek ve edilmeden), pamuklu kumaşlara güç tutuşurluk özelliği kazandırdığı bulunmuştur. Bununla birlikte; fosforik asit ve guanidin ilave edilen silika sol ile işlem gören pamuklu kumaşların LOI değerlerinin 40 gibi en yüksek LOI değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

2.9 Organik-İnorganik Hibrid Malzemeler

Organik polimerler ve sol-jel yöntemi ile hibrid malzemeler üretilebilir. Diğer inorganik ağ oluşum reaksiyonları ile karşılaştırıldığında sol-jel yöntemi ılımlı reaksiyon koşullarına ve geniş bir çözücü uyumluluğuna sahiptir. Bu iki özellik sol-jel işleminden önce, sol-jel işlemi sırasında ve sol-jel işleminden sonra organik polimeri üretmeyi veya ön oluşturulmuş organik polimerin varlığında inorganik ağ oluşum işlemini gerçekleştirmeyi mümkün kılar. Üretilen hibrid malzemenin özelliği yalnızca organik ve inorganik bileşenlerin özellikleri ile sınırlı değil aynı zamanda iki bileşen arasındaki arayüz bölgesine ve faz morfolojisine de bağlıdır.

Bu malzemelerin üretilmesinde diğer önemli parametre çözücüdür. Çözücü; organik polimerin çözülebildiği ve sol-jel yaklaşımı ile türetilen monomerler ile uyumlu bir çözgen olmalıdır. Polistiren ve polimetakrilatlar gibi yaygın olarak kullanılan polimerlerin çoğu sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılan ve sol-jel işlemlerinde serbest kalan alkoller ile karışamaz (immiscible). Dolayısıyla böyle durumlarda faz ayrılması arttığından bu tür çözücülerden kaçınılmalıdır. Tetrahidrofuran (THF) gibi çözücülerde ise pek çok organik polimer çözülebilir ve bu çözücü pek çok reaksiyon için uygundur. Sol-jel reaksiyonları ile uyumlu fonksiyonel grupları bulunan polimerler veya oluşturulan inorganik malzeme ile etkileşim oluşturan polimerler kullanılarak faz ayrılmasından kaçınılabılır. Faz ayrılmasının önlenmesi, organik polimerlerin iyonik modifikasyonu ile veya sol-jel işlemi sırasında oluşturulan hidroksil grupları ile etkileşime giren –OH gruplarının girişi ile de başarılabilir.

Mahlitig ve arkadaşları (2003) tarafından tek başına silika sollar ve 3-glisidiloksipropil trietoksi silan ile kokondense edilen silika sollar; alkiltrialkoksil silan, polisiloksan ve flor içeren silanların ilavesi ile modifiye edilmiştir. Poliamid ve pamuk/poliester kumaşlara bu sollar uygulanmıştır. Sprey testi, yıkama dayanımı ve temas açısı ölçümü yapılmıştır. Yalnızca flor içeren veya hekzadesilsilan aditifi içeren silika solları ile yüksek yıkama haslığı elde edilebilmiştir. Dolayısıyla tekstillerin yüzey modifikasyonunda florlu bileşikler yerine uzun zincirli alkiltrialkoksil silan bileşiklerinin kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Bu amaçla pamuk ve poliester kumaş üzerine poliüretan/silika hibrid malzemeleri farklı uygulama yöntemleri kullanılarak kaplanmıştır. Bu malzemelerin su iticilik ve UV-koruyuculuk özellikleri tespit edilmiştir. Kaplanan pamuklu kumaşların UPF

(ultraviyole koruyuculuk faktörü) değerleri 5 'ten 25 'e yükselirken, poliester kumaşların 35 'ten 50+ faktöre (mükemmel koruma) kadar yükselmiştir. Pamuklu kumaş için en yüksek 36,2 mbar ve poliester kumaşlar için de en yüksek 28,2 mbar hidrostatik basınç dayanımı elde edilmiştir. Poliüretan/silika hibrid kaplamaları ile su geçirmez ve UV-koruyucu kumaşların üretilbileceği sonucuna varılmıştır (Aksit ve ark., 2007).

Tekstil malzemelerine su itici özellik kazandırmak için sol-jel yöntemi ile pek çok çalışma yapılmıştır. Bu amaçla çeşitli tekstil materyalleri üzerinde metiltrimetoksisilan, büttrimetoksisilan, oktiltrimetoksisilan, dodesiltrimetoksisilan, heksadesiltrimetoksisilan ve oktadesiltrimetoksisilan gibi farklı alkiltrialkoksilanlar ilave edilen TEOS çözeltisi, alkil ve floroalkil trialoksisilanlar (Textor ve Mahltig, 2010a ve 2010b), floroalkil fonksiyonel siloksan (Tomšič ve ark., 2008), aminopropil-uçlu polidimetil siloksan ve 3- izosiyanatotrietoksisilan 'dan sentezlenen diürepropilrietoksisilan[bis(aminopropil)-uçlu-polidimetilsiloksan] (PDMSU) [VINCE ve ark., 2006], florokarbonkopolimer/TEOS (Yeh ve ark., 2007a), ticari su iticilik maddesi/TEOS (Bae ve ark., 2009), (aminopropil)-uçlu-polidimetilsiloksan] (PDMSU) ve perflorooktilrietoksisilan (PFOTES) (Vilcnik ve ark., 2009), polimetakrilik asit (PMAA), TEOS ve perfloroalkilrietoksisilan (Satoh ve ark., 2004), perflorooktilenmiş kuarterner amonyum silan ve silika nanopartikülleri (Yu ve ark., 2007) ile kaplamalar yapılmıştır. Fakat cam, alumina film, silikon veya germanyum altlıklar gibi farklı malzemeler üzerine akrilat (Chen ve ark., 2010; Simionescu ve ark., 2009; Castelvetro ve ark., 2001), vinil monomerleri veya polimerleri (Wojcik ve ark., 1996) ve silika solleri, yüzey modifikasyon maddesi olarak alkilklorosilan ve heksametildisilazen gibi sililasyon maddeleri (Rao ve Rao, 2009; Mahadik ve ark., 2011; Latthe ve ark., 2010; Mai ve Militz, 2004) kullanılarak su itici kaplamalar ile çalışılmasına karşılık, bu tür organik-inorganik hibrid malzemelerin tekstil materyali üzerine kaplanması üzerine literatürde ayrıntılı bir çalışma bulunmamaktadır.

Oligomerik silsequioksanlar (Devaux ve ark., 2002), silika bileşikleri (Sequeira ve ark., 2007), halojen bileşikleri (Wilson ve ark., 1969), fosfor bileşikleri (Chapple ve Ferg, 2006; Rohringer ve ark., 1975; Ge ve ark., 2008) ve sol-jel yöntemi ile silanlar, florlanmış silanlar ve fosfor içeren silan çözeltileri kullanılarak (Alongi ve ark., 2011a ve 2011b; Cireli ve ark., 2007; Satoh ve ark., 2004; Horrocks ve ark., 2000;

Chapple ve Ferg, 2006; Lecoer ve ark., 2006) çeşitli tekstil materyallerine güç tutuşur özellik kazandırılmaya çalışılmıştır. Fakat tekstil materyallerine güç tutuşur özellik kazandırmak için; akrilat, üretan, florokarbon ve vinil asetat esaslı polimerler ve silika sollarin organik-inorganik sol çözeltileri ile tekstil materyallerinin kaplanmasına dair literatürde ayrıntılı çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu tez çalışması ile literatürdeki bu boşluk doldurulacaktır. Ayrıca bu çalışmada akrilat, üretan ve vinil asetat polimerleri ve fosfor içerikli güç tutuşurluk aditifleri ile alkil, vinil ve fenil modifiye silika sollarin birlikte karıştırılması ile hazırlanan kaplama çözeltileri ile kumaş kaplanmış ve bu uygulama ile kumaşa su-yağ itici ve güç tutuşur özellikler birlikte kazandırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca organik bileşenin varlığı sayesinde güç tutuşurluk uygulamalarında çoğunlukla karşılaşılan yıkama dayanımı problemi de çözülmeye çalışılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyaller

Bu tez çalışmasında sol-jel kaplamalarının uygulanması için; haşlı sökülmiş, kasar görmüş ve ağartılmış, bezayağı örgü tipine göre dokunmuş 20 x 40 cm² (atkı x çözgü) boyutunda kesilen % 100 pamuklu beyaz kumaşlar (gramaj: 110 gr/m², atkı sıklığı: 22 tel/cm, çözgü sıklığı: 32 tel/cm) kullanılmıştır. Tüm denemeler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır.

Nanosol çözeltilerinin hazırlanmasında; çözücü olarak etanol (96%, C₂H₅OH, Merck, Germany) ve distile su, asidik hidroliz için pH ayarlayıcısı olarak 0,01 N HCl çözeltisi (37% puriss, Sigma-Aldrich, Germany), bazik hidroliz için pH ayarlayıcısı olarak da 0,1 N NaOH çözeltisi (pellets, puriss, Sigma-Aldrich, Germany) kullanılmıştır. Başlatıcı madde olarak; tetraetoksisilan (TEOS, Dynasytan A, Evonik Degussa GmbH, Germany), tridekaflorooktiltrietoksisilane (TDFOES, Dynasytan 8261, Evonik Degussa GmbH, Germany), hegzadesiltrimetoksisilan (HDMS, Dynasytan 9116, Evonik Degussa GmbH, Germany), viniltrimetoksisilan (Dynasytan VTEO, Evonik Degussa GmbH Germany), feniltrietoksisilan (Dynasytan 9265, FES Evonik Degussa GmbH Germany), zirkonyum (IV) asetilasetonat (ZrA) (Germany), titanyum (IV) izopropoksit (VERTEC|r TIPT, 97+%, Germany), 3-aminopropil trimetoksilsilan (Dynasytan AMMO, Evonik Degussa GmbH Germany), glisidiloksiyopropil trietoksisilan (Dynasytan GLEYO, GLEYO, Evonik Degussa GmbH Germany), çinko asetat dehidrat, alüminyum izopropoksit, alüminyum sülfat, çinko sülfat, çinko nitrat hegzahidrat ve güç tutuşurluk malzemesi olarak; guanidin fosfat, amonyum hidrojen fosfat, sodyum hegzametafosfat, trifenilfosfat, disodyum hidrojen fosfat, üre, melamin, organik kaplama maddesi olarak Rudolf firmasının; poliakrilat esaslı dispersiyonu AC 105, kaplama patlarında kullanılan ve kendi kendine çapraz bağlanabilen sulu noniyonik polivinil asetat esaslı dispersiyonu Ruco-Coat VA 7110, sulu alifatik polieter poliüretan dispersiyonu Ruco-Coat PU 1110, kaplama patlarında kullanılan su ve yağ itici apre maddesi anyonik florokarbon polimeri Ruco-Coat FC 9005 ve çapraz bağlanma maddesi olarak; Ruco Coat FX

8000 kullanılmıştır. İlave konvansiyonel su-yağ iticilik maddesi olarak; katyonik esaslı florokarbon bileşiği olan Ruco Guard AFB Conc. (Rudolf GmbH&Co., Germany) kullanılmıştır. Kalıcılığı ve film oluşumunu düzenleyen Ruco-Guard NET bloke edilmiş izosiyanat esaslı bir maddedir ve çapraz bağlayıcı görevi görmektedir. Bu amaçla Ruco Guard AFB Conc. ile birlikte kullanılmıştır.

Özel su iticilik bitim işlemlerinde kullanılmak üzere ise; çinko asetat dehidrat, alüminyum izopropoksit, alüminyum sülfat, titanyum izopropoksit ve zirkonyum asetilasetonat, çözücü olarak; etanol (96%, C₂H₅OH, Merck, Germany), pH ayarlayıcısı olarak; 0,15 M NaOH çözeltisi, büyüme aşaması için; çinko nitrat heksahidrat, alüminyum izopropoksit, alüminyum sülfat ve zirkonyum asetilasetonat, heksametilen tetramin, çözücü olarak distile su ve son adımda, heksametilen dimetoksisilan (HDMS) ile birlikte çinko sülfat, stearik asit, TEOS, VTEOS, GPTS veya FTEOS, pH ayarlayıcısı olarak da Na₂CO₃ ve NaOH kullanılmıştır.

Konvansiyonel proseslerde, katyonik florokarbon bileşiği olarak; Ruco Guard AFB Conc. (Rudolf GmbH&Co., Germany), çapraz bağlayıcı ve film oluşumunu düzenleyici, bloke izosiyanat esaslı malzeme olarak; Ruco-Guard NET, reaktif organik fosfor bileşiği esaslı pamuklu kumaşlar için güç tutuşurluk maddesi olarak; Ruco Flam PCE-T, çapraz bağlayıcı madde olarak; Rucon DPO, yumuşatıcı olarak; Perrustol HEY ve pH ayarlayıcı olarak da fosforik asit kullanılmıştır.

3.2 Reçete Kodları

Bu tez çalışmasında; işlemsiz kumaşı belirtmek için UT kodu, konvansiyonel kaplama reçetelerini belirtmek için K ile başlayan kodlar, su-yağ iticilik bitim işlemi reçetelerini belirtmek için S ile başlayan kodlar, su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerini belirtmek için ise G ile başlayan kodlar kullanılmıştır.

K ile başlayan kodlardan; K1 - K4 arasındaki kodlar ticari su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk kimyasal maddeleri ile hazırlanan reçeteleri, K5 - K8 arasındaki kodlar ise ticari polimerik malzemeleri içeren reçeteleri ifade etmektedir.

S ile başlayan kodlardan; S1 - S16 arasındaki kodlar (S1m: Modifiye edilmiş S1 reçetesi) nanosol yöntemi ile hazırlanan su-yağ iticilik bitim işlemi reçetelerini, S17 - S21 arasındaki kodlar özel su iticilik bitim işlemi 1 ile hazırlanan reçeteleri, S22 -

S24 arasındaki kodlar ise özel su iticilik bitim işlemi 2 ile hazırlanan reçeteleri ifade etmektedir.

G ile başlayan kodlardan; G1, G3, G6, G7, G8, G10, G12, G13, G14, G15, G24, G29, G30 kodları su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerini, G16, G18, G21, G23, G26, G28 kodları ticari vinil asetat polimerini içeren su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerini, G2, G4, G5, G9, G11, G20, G25, G27 kodları ticari akrilat polimerini içeren su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerini, G17, G19, G22 kodları ise ticari florokarbon polimerini içeren su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerini ifade etmektedir.

3.3 Yöntemler

3.3.1 Konvansiyonel kaplama yöntemi

Konvansiyonel su ve yağ itici kimyasal maddeler kullanılarak bu kimyasal maddelerin üreticisi firmanın önerdiği, Tablo 3.1 'de gösterilen konvansiyonel reçeteye (Konv.) göre emdirme çözeltisi hazırlanmıştır. Reçetelerdeki Ruco Guard AFB Conc. (Rudolf GmbH&Co., Germany) katyonik esaslı florokarbon bileşimidir. Kalıcılığı ve film oluşumunu düzenleyen Ruco-Guard NET ise bloke edilmiş isosiyanat esaslı bir maddedir ve çapraz bağlayıcı görevi görmektedir. Bu amaçla Ruco Guard AFB Conc. ile birlikte kullanılmıştır.

Konvansiyonel su-yağ itici ve güç tutuşurluk bitim prosesi; sol-jel prosesi ve konvansiyonel bitim prosesi ile işlem gören kumaş örneklerinin su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla firmanın önerdiği koşullarda (Tablo 3.1) gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için konvansiyonel proseslerde, katyonik florokarbon bileşiği olarak; Ruco Guard AFB Conc. (Rudolf GmbH&Co., Germany) ve çapraz bağlayıcı ve film oluşumunu düzenleyici, bloke izosiyanat esaslı malzeme olarak; Ruco-Guard NET, pamuklu kumaşlar için güç tutuşurluk maddesi olarak; reaktif organik fosfor bileşiği esaslı Ruco Flam PCE-T, çapraz bağlayıcı madde olarak; Rucon DPO, yumuşatıcı olarak; Perrustol HEY ve pH ayarlayıcı olarak da fosforik asit kullanılmıştır. Konvansiyonel yöntemle hazırlanan; K1 reçetesi ile konvansiyonel standart güç tutuşurluk reçetesi, K4 reçetesi ile % 100 pamuklu iş kıyafetleri için tek adımlı güç tutuşurluk ve su-yağ iticilik bitim işlemi reçetesi, K2 reçetesi ile de 2 adımlı olarak güç tutuşurluk ve su-yağ iticilik bitim işlemi reçetesi

gösterilmiştir. K3 reçetesi ise yalnızca su-yağ iticilik bitim işlemi reçetesidir. Su-yağ iticilik bitim işlemi sağlayan K3 reçetesine göre hazırlanan çözeltiler ile emdirilen ve 1,6 bar basınçla sıkılan (% 90 A_f) kumaş örnekleri, 100 °C 'deki etüvde 10 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından 160 °C 'de 1 dakika boyunca fikse edilmiştir. Su-yağ iticilik konvansiyonel bitim işlemini sol-jel işlemleriyle karşılaştırabilmek amacıyla K3 reçetesi ile çalışılırken sol-jel bitim işlemlerinde kullanılan fiksaj sıcaklığı ve süresi kullanılmıştır.

Güç tutuşur ve/veya su-yağ iticilik bitim işlemi sağlayan K1, K2 ve K4 reçetelerine göre hazırlanan çözeltiler ile emdirilen ve 1,6 bar basınçla sıkılan (% 90 A_f) kumaş örnekleri, 100 °C 'deki etüvde 10 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından 170 °C 'de 3 dakika boyunca fikse edilmiştir. Bu fiksaj sıcaklığı ve süresi kullanılan kimyasalların üreticisi firmanın önerdiği koşullar dikkate alınarak belirlenmiştir. Fikse edilen kumaşlar nötralizasyon amacıyla 15 gr/lt soda çözeltisi ile 60 °C 'de 10 dakika boyunca muamele edilmiştir. Ardından kumaşlar, üzerlerinde kalabilecek kimyasal artıklarını uzaklaştırmak için 60 °C 'de 10 dakika boyunca durulanmıştır. Kumaşlar son olarak 100 °C 'de 10 dakika boyunca kurutulmuştur.

Tablo 3.1: Konvansiyonel yöntemle göre su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi sağlamak için kullanılan reçeteler, bu reçetelerle hazırlanan çözeltilerin pH değerleri ve bu çözeltiler ile kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları				
	K1	K2		K3	K4
		1. adım	2.adım		
Ruco Flam PCE-T	400 gr	400 gr	-	-	350 gr
Rucon DPO	20 gr	20 gr	-	-	20 gr
Ruco Guard AFB Conc	-	-	15 gr	15 gr	30 gr
Ruco Guard NET	-	-	15 gr	15 gr	-
Perrustol HEY	20 gr	20 gr	-	-	20 gr
Fosforik Asit	20 gr	20 gr	-	-	20 gr
pH	2,25	2,25	4,7	4,7	2,19
Kütleli Artış (%)	10,81	12,42		0,28	11,98

3.3.2 Nanosol yöntemi

3.3.2.1 Nanosollerin hazırlanması

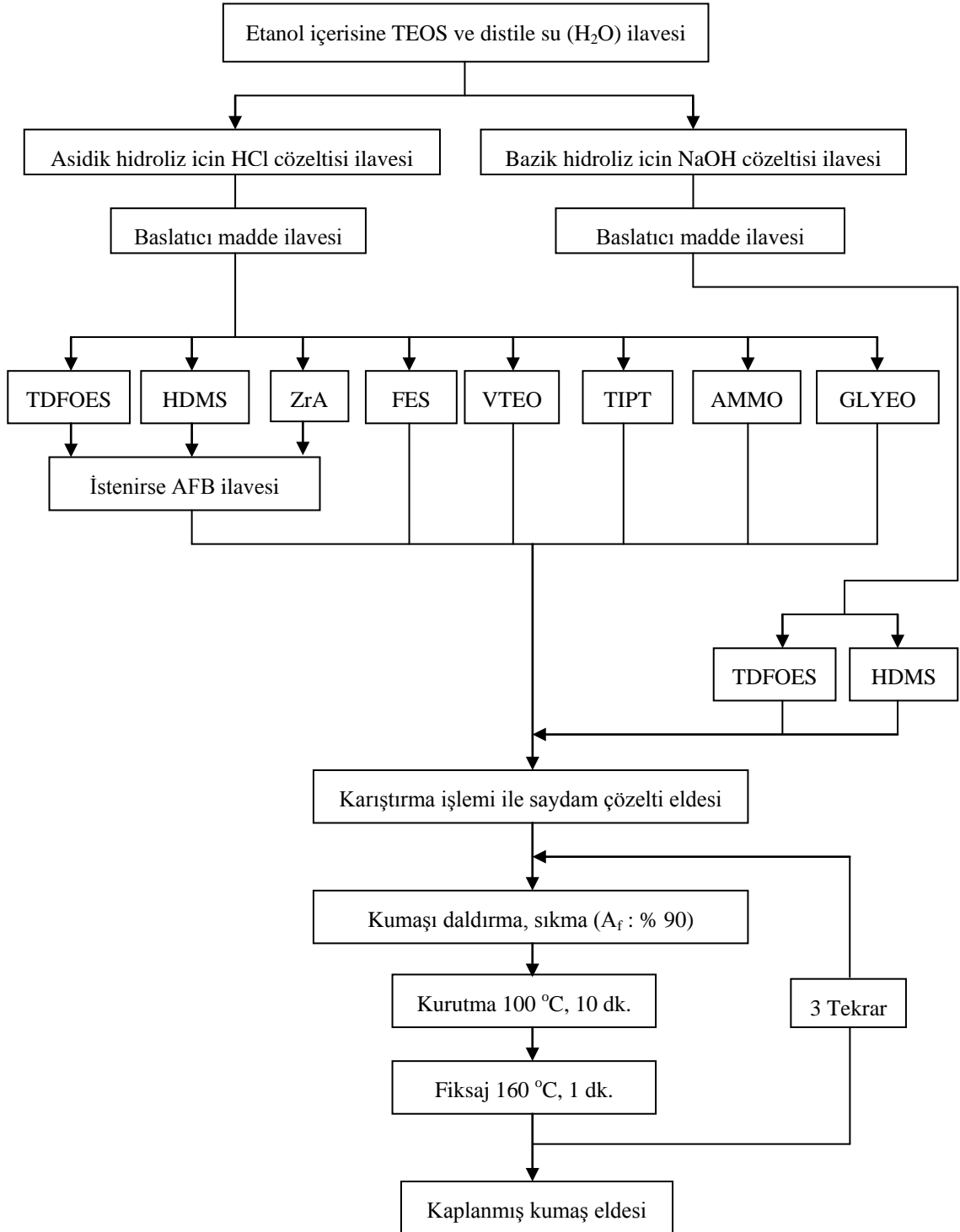
Etanol içerisine TEOS damlatılarak ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözelti içerisine distile su eklenmiştir. Elde edilen bu çözeltinin; bir grubuna asidik hidroliz için 0,01 N HCl çözeltisi, diğer grubuna ise bazik hidroliz için 0,1 N NaOH ilave edilerek asidik ve bazik haldeki temel çözelti reçeteleri hazırlanmıştır. Ardından flor ve uzun karbon zinciri içeren diğer grup başlatıcı maddeler ayrı ayrı çözeltilere ilave edilmiştir. Çözeltiler saydam hale gelinceye kadar manyetik karıştırıcı (MSH - 20A WiseStir, Daihan Scientific Co. Ltd., Korea) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değeri pH metre (HI 221, Hanna Instrument, Romania) kullanılarak ölçülmüştür. İyi su iticilik değerleri TDFOES, HDMS ve ZrA başlatıcı maddelerinin ilave edildiği çözeltilerle elde edildiği için bu çözeltilere konvansiyonel miktarlarının 1/3 'ü oranında Ruco Guard AFB Conc. ilavesi ile kumaşlara yağ iticilik özelliği de kazandırılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalarda izlenen işlem akışı Şekil 3.1 'de, kullanılan reçeteler, elde edilen çözeltilerin pH değerleri ve bu çözeltiler ile kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri de Tablo 3.2 (a) 'da ve Tablo 3.2 (b) 'de gösterilmiştir.

3.3.2.2 Hazırlanan nanosollerle kumaşların kaplanması

Kaplama işleminden önce kumaşlar sabit ağırlığa getirilmiş (105 °C 'de 5 saat etüvde, 1 saat desikatörde bekletilerek) ve hassas terazi (Precisa XB 220A, Precisa Gravimetrics AG Dietikon, Switzerland) ile kumaşların ilk ağırlıkları (W_1) ölçülmüştür.

Pamuklu kumaş örnekleri hazırlanan nanosol çözeltilerine 25 °C 'de 30 saniye boyunca daldırılmıştır. Emdirme işlemi yapılan kumaşlar bir fulard (F-350 Model, Ataç Laboratory Machines and Control Panels, İstanbul, Turkey) kullanılarak 1,6 bar fulard basıncında sıkılmıştır (% 90 A_f). Emdirilen ve sıkılan kumaşlar laboratuvar tipi etüv (FN 120 model, Nüve Dryheat Sterilizer, Nüve Sanayi Malzemeleri İmalat ve Ticaret A.Ş., Ankara, Turkey) içerisinde 100 °C 'de 10 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından laboratuvar tipi buharlayıcıda (GK40 Model, Ataç Laboratory Machines and Control Panels, İstanbul, Turkey) 160 °C 'de 1 dakika boyunca fikse

edilmiştir. Yapılan bu işlemler 3 kat kaplama işlemi için aynı şekilde tekrar edilmiştir. Sol-jel yöntemi için kullanılan bu işlem akışı Şekil 3.1 'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1 : Su-yağ iticilik bitim işlemi uygulamasında kullanılan sol-jel yöntemi için işlem akışı

Tablo 3.2: (a,b) Su-yağ iticilik özelliklerine sahip kumaş üretiminde kullanılacak çözeltilerin hazırlanması için reçeteler, hazırlanan çözeltilerin pH değerleri ve bu çözeltiler ile kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri

(*Bazik çözeltiler pH = 9,5 - 10 arasında olacak miktarda 0,1 N NaOH eklenerek hazırlanmıştır. K0A: Kör Asidik, K0B: Kör Bazik)

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları											
	K0A*	S1	S1m	S2	S3	S4	S5	K0B*	S6	S7	S8	S9
TEOS	11 ml	11 ml	-	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml
Etanol	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
H ₂ O	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml
HCl (0,01N)	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	-	-	-	15 ml	15 ml
NaOH (0,1 N)	-	-	-	-	-	-	-	*	*	*	-	-
TDFOES	-	4 ml	4 ml	4 ml	-	-	-	-	4 ml	-	8 ml	-
HDMS	-	-	-	-	4 ml	4 ml	4 ml	-	-	4 ml	-	8 ml
Ruco Guard AFB Conc (g/l)	-	-	-	1,15 gr (10 g/l)	-	1,15 gr (10 g/l)	0,575 gr (5 g/l)	-	-	-	-	-
pH	3,08	2,96	3,35	3,2	2,96	3,6	2,97	9,5	9,50	9,50	2,8	2,53
Kütleli Artış (%)	26,62	7,85	1,02	12,03	14,37	12,11	13,36	9,7	0	0,39	4,95	17,28

(a)

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları						
	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
TEOS	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml
Etanol	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
H ₂ O	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml
HCl (0,01N)*	15ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	-	15 ml
Ruco Guard AFB Conc (g/l)	-	-	-	1,15 gr (10 g/l)	-	-	-
VTEO	2 ml	-	-	-	-	-	-
FES	-	2 ml	-	-	-	-	-
ZrA	-	-	2,5 gr	2,5 gr	-	-	-
TIPT	-	-	-	-	2,5 gr	-	-
AMMO	-	-	-	-	-	2 ml	-
GLYEO	-	-	-	-	-	-	2 ml
pH	2,53	2,80	2,85	2,85	2,50	10,60	2,97
Kütlesel Artış (%)	17,02	9,79	12,54	12,87	13,63	13,56	18,17

(b)

3.3.3 Özel su iticilik bitim işlemleri 1

Geniş bant aralığı (3,37 eV) ve büyük uyarılmış nükleon bağlanma enerjisi (large exciton binding energy) (60 meV) değerleri ile ZnO en önemli fonksiyonel malzemelerden biri olarak düşünülmektedir. ZnO nanoyapılarının (nanoçubuk, nanotel, nanotüp, nanokayış vs.) üretimi literatürde çeşitli metotlarla (buhar-sıvı-katı katalitik büyüme, hidrotermal metot, plazma-moleküler ışın epitaksi, şablon esaslı büyüme vb.) gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler arasında hidrotermal yöntem; basitliği, düşük sıcaklığı ve düşük ücreti gibi avantajları nedeniyle en fazla kullanılmaktadır. Farklı pürüzlülükler oluşturarak farklı nanoyapılar, süperhidrofob yüzeyler meydana getirmek için faydalı bir yöntemdir. Wu ve arkadaşları (2005) ılımlı bir sıcaklıkta Zn⁺² çözeltisi ile silikon altlık üzerinde ZnO mikroyapılı yüzeyin hazırlanmasını içeren basit bir metot geliştirmişlerdir. Bu yöntem ile daha sonra; süperhidrofob yüzey elde etmek için organik öz toplanmış tek tabakalar ((SMA)s) ile hazırlanan pürüzlü yüzeylerin ard modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Fakat ZnO ve pamuk lifi arasındaki kristal yapının uyumsuzluğu nedeni ile ZnO mikroyapılandırılmış yüzeyler pamuk üzerinde elde edilemeyeceği için bu yöntemin pamuklu malzemeler için uygun olmadığı bulunmuştur. Xu ve Cai (2008)

süperhidrofob yüzey oluşturmak için pamuklu kumaş üzerinde yeni bir hidrotermal yöntem uygulamışlardır. Bu yöntemde; ilk olarak ZnO nanokristalleri lif üzerine kaplanmıştır. Ardından lif üzerinde nanoboyutta pürüzlülük oluşturmak için yaş kimyasal yöntem kullanılarak oryante olmuş ZnO nanoçubuk dizileri üretilmiştir. Elde edilen kumaş daha sonra; süperhidrofob yüzey oluşturmak için n-dodesiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında ise bu yöntem; çinko asetat dehidratın yanısıra alüminyum izopropoksit, alüminyum sülfat ve zirkonyum asetil asetonat için de uygulanarak süperhidrofob yüzeyler üretilmeye çalışılmıştır. Özel su iticilik bitim işlemleri 1 için kullanılan işlem akışı ve reçeteler Şekil 3.2 'de ve Tablo 3.3 'te gösterilmiştir.

3.3.3.1 Nanokristal hazırlama adımı (1. Adım)

Çinko asetat dehidrat, alüminyum izopropoksit, alüminyum sülfat, titanyum izopropoksit ve zirkonyum asetilasetonat (0,05 M) ayrı ayrı 60 °C 'deki etanol içerisinde şiddetli karıştırma ile çözülmüştür. Daha sonra her bir çözeltiliye, etanol içerisindeki NaOH çözeltisi (0,15 M) yavaşça ilave edilmiştir ve hazırlanan çözelti 60 °C 'de 2 saat boyunca karıştırılarak Zn, Al, Ti ve Zr esaslı nanokristaller hazırlanmıştır.

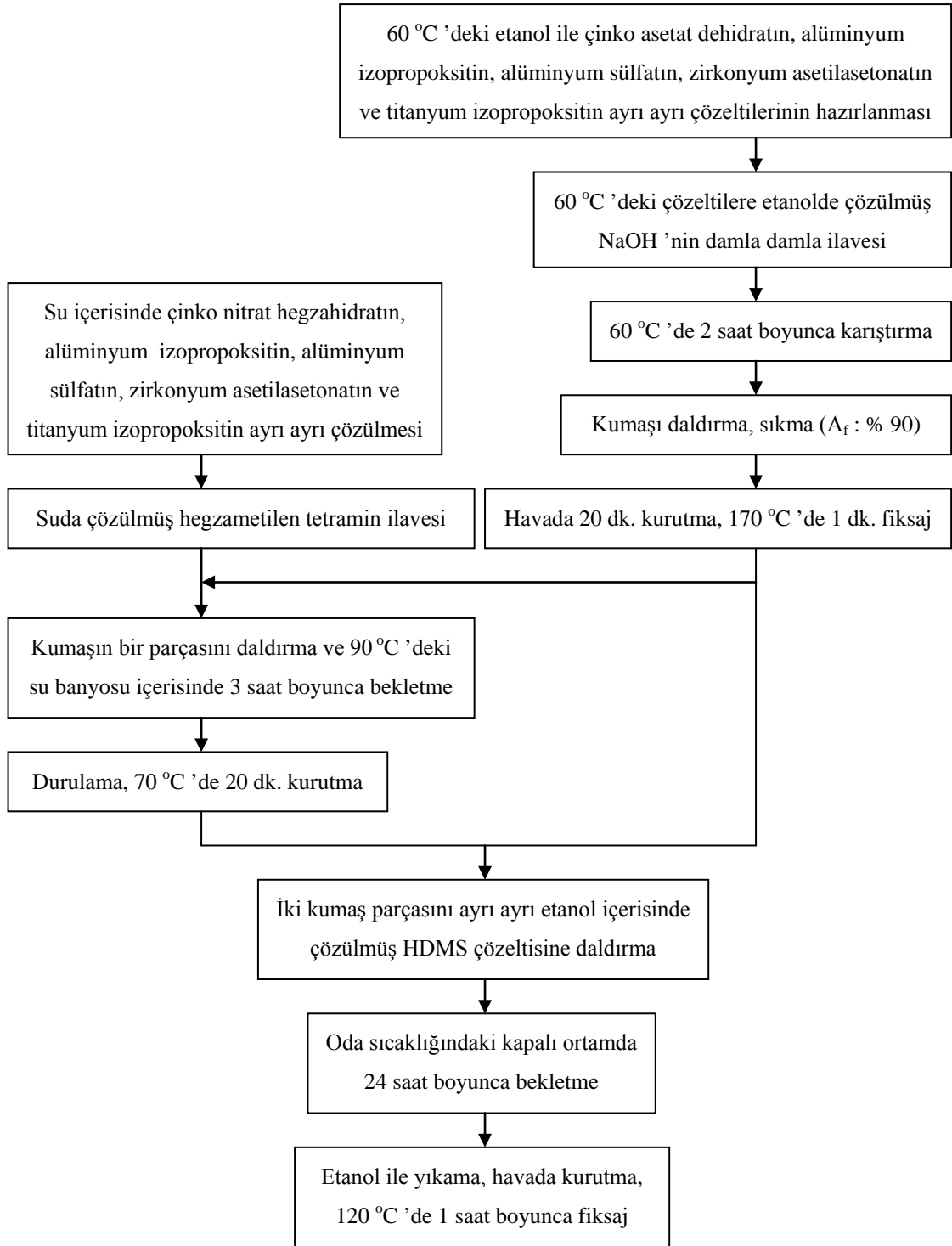
Pamuklu kumaş elde edilen nanokristal çözeltisi ile emdirme yöntemine göre kaplanmış, havada 20 dakika boyunca kurutulmuş ve 170 °C 'de 1 dakika boyunca fikse edilmiştir. Bu kaplama işlemi 3 defa tekrarlanmıştır.

3.3.3.2 Nanoçubuk büyüme adımı (2. Adım)

2. adım olan nanoçubuk hidrotermal büyüme aşaması için; 0,03 M 'lık çinko nitrat heksahidrat, alüminyum izopropoksit, alüminyum sülfat ve zirkonyum asetilasetonat başlatıcı maddelerinin 0,03 M heksametilen tetramin ile ayrı ayrı sulu çözeltileri hazırlanmıştır. ZnO, Al₂O₃ ve ZrO₂ 'nin hidrotermal büyümesi için bu çözeltilerden 25 'er ml alınarak kapalı kaplara konmuştur. Daha sonra kumaşlar bu kaplardaki çözeltilerin içerisine daldırılmış ve kaplar 90 °C 'deki su banyosunda 3 saat boyunca çalkalama etkisi altında bekletilmiştir. 3 saatin sonunda bu çözeltilerden çıkarılan kumaşlar durulanmış ve 70 °C 'de 20 dakika boyunca kurutulmuşlardır.

3.3.3.3 Nanoçubuklar yüzeyinde öztoplanmış tabaka oluşum adımı (3. Adım)

Bazı örneklerde nanoçubuk büyüme adımı (2. adım) atlanarak 3. adıma geçilirken diğer örneklerde her üç adım da uygulanmıştır. 1. ve 2. adım sonunda hazırlanan kumaşlar 3. adımda; ağırlıksal olarak % 3,5 oranında HDMS içeren etanol çözeltisine daldırılmış ve oda sıcaklığındaki çözelti içerisinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Süperhidrofil yapıları nedeniyle pamuklu kumaşların ve metal oksit yapıların yüzeyinde pek çok adsorbe edilen su molekülü bulunmaktadır. İşlem sırasında; HDMS hidrolize olmakta ve Si-OH gruplarına dönüştürülmektedir. Daha sonra ise; hidrolize olmuş HDMS süperhidrofob yüzey üretmek için metal oksitler ile reaksiyon vermektedir. 24 saatin sonunda kumaşlar; üzerlerinde kalan kimyasal kalıntılarını uzaklaştırmak için etanol ile yıkanmış, oda sıcaklığında havada kurutulmuş ve 120 °C 'deki etüvde 1 saat boyunca fikse edilmişlerdir.



Şekil 3.2 : Özel su iticilik denemeleri 1 için kullanılan işlem akışı

Tablo 3.3: Özel su iticilik denemeleri 1 için kullanılan reçeteler ve bu reçetelere göre hazırlanan çözeltilerle kaplanan kumaşların kütleli artış değerleri

(a: Yalnızca 1. ve 3. adımın uygulandığı kumaş örneği, b: 1., 2., ve 3. adımların uygulandığı kumaş örneği)

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları														
	S17			S18			S19			S20			S21		
	Adımlar			Adımlar			Adımlar			Adımlar			Adımlar		
		a	b		a	b		a	b		a	b		a	b
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
NaOH (gr)	6	-	-	6	-	-	6	-	-	6	-	-	6	-	-
Çinko Asetat Dehidrat (gr)	10,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etanol (lt)	1	-	0,1	1	-	0,1	1	-	0,1	1	-	0,1	1	-	0,1
Çinko Nitrat Hekzahidrat (gr)	-	8,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alüminyum İzopropoksit (gr)	-	-	-	10,42	6,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alüminyum Sülfat (gr)	-	-	-	-	-	-	17,64	10,58	-	-	-	-	-	-	-
Zirkonyum Asetilasetonat (gr)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,88	14,93	-	-	-	-
Titanyum izopropoksit (0,05 M)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,65	8,79	-
Hekzametilen Tetramin (gr)	-	4,20	-	-	4,20	-	-	4,20	-	-	4,20	-	-	4,2	-
H ₂ O (lt)	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
HDMS (gr)	-	-	3,5	-	-	3,5	-	-	3,5	-	-	3,5	-	-	3,5
Kütleli Artış (%)	-	8,53	3,55	-	10,63	0,15	-	10,24	8,78	-	7,96	3,45	-	3,38	1,17

3.3.4 Özel su iticilik bitim işlemleri 2

Günümüzde, süperhidrofob yüzeylerin üretiminde ZnO kullanımı üzerine pek çok çalışma vardır (Lakshmi ve Basu, 2009; Tang ve ark., 2007; Wu ve ark., 2005; Saleema ve Farzaneh, 2008; Badre ve ark., 2007a ve 2007b; Guo ve ark., 2007a; Li ve ark., 2003). Bu çalışmaların bazılarında; ZnO filmlerinin hidrofob modifikasyonu, uzun zincirli yağ asitleri veya onların sodyum tuzları ile gerçekleştirilmiştir (Lakshmi ve Basu, 2009; Tang ve ark., 2007; Wu ve ark., 2005; Saleema ve Farzaneh, 2008; Badre ve ark., 2007a ve 2007b). Tang ve arkadaşları (2007) yüzey aktif madde (capping agent) olarak sodyum oleat kullanarak ZnO nanoçubuklarını modifiye etmişler ve 98° temas açısı değeri elde etmişlerdir (Lakshmi ve Basu, 2009; Tang ve ark., 2007). ZnO nanoçubuklarının hidrofobluğunun sodyum oleat miktarının artması ile arttığı bulunmuştur. Wu ve arkadaşları (2005) farklı alkanolik asitler (C8 - C18) ile modifiye edilen mikro yapılandırılmış ZnO yüzeylerinin yüzey ıslanabilirliğini araştırmışlar ve 16 'dan daha büyük zincir uzunluğundaki yağ asitleri ile modifikasyondan sonra stabil kalan süperhidrofob özelliğin elde edildiğini bulmuşlardır (Lakshmi ve Basu, 2009; Wu ve ark., 2005). Başka bir çalışmada; süperhidrofob ZnO nanokuleler, kimyasal banyo biriktirme ve ardından stearik asit içerisine daldırarak yapılan pasivasyon işlemi ile hazırlanmıştır (Lakshmi ve Basu, 2009; Saleema ve Farzaneh, 2008). Badre ve arkadaşları (2007a) elektrokimyasal olarak biriktirilen ZnO filmleri üzerindeki ZnO nanoçubuk yapısı ve yağ asidi tabakalarının konformasyonu üzerine çalışmışlardır (Lakshmi ve Basu, 2009; Badre ve ark., 2007a). Aynı zincir uzunluğundaki diğer doymamış yağ asitleri ile karşılaştırıldığında; stearik asitler gibi lineer doymuş uzun zincirli yağ asitleri ile ZnO nanoçubuk filmlerinin muamelesinden sonra daha yüksek temas açılarının elde edildiği bulunmuştur. Stearik asitle muamele edilerek yapılan elektrobiriktirme işlemi ile elde edilen ZnO nanotel dizisi filmlerden yüksek su iticilikte yüzeyler üretilmiştir. Yağ asitlerinden başka bileşikler ile ZnO filmlerinin modifikasyonu da aynı zamanda bildirilmiştir (Lakshmi ve Basu, 2009; Guo ve ark., 2007a; Li ve ark., 2003). Oktadekantiol kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonundan sonra hidrotermal bir muamele ile süperhidrofob ZnO nanoçubuk dizisi filmlerin hazırlandığı bildirilmiştir (Lakshmi ve Basu, 2009; Guo ve ark., 2007a). Li ve arkadaşları (2003) elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile iletken hidrofob ZnO ince

filmlerini üretmişler ve floro-alkil silan modifikasyonu ile onları süperhidrofob yapmışlardır (Lakshmi ve Basu, 2009; Li ve ark., 2003).

Lakshmi ve Basu (2009) süperhidrofob yüzeyler üretmek için; sol-jel matriksinde dolgu malzemesi olarak, stearik asit ile modifiye edilen ZnO nanopartiküllerini kullanmışlardır. Fakat sonuçlanan kompozit filmler; sol içerisindeki düşük dispersiyonu ve ZnO partiküllerinin agregasyonu nedeniyle pürüzlü olmuştur. ZnO partiküllerine benzemeyerek, koloidal çinko hidroksit (CZH) etanolde iyi disperse edilmekte ve sol-jel matriksine hidrofob olarak modifiye edilen CZH girişi ile hazırlanan sol-jel kompozit film nispeten daha düzgün olmaktadır. Modifiye CZH ile süperhidrofob sol-jel kompozit kaplamanın üretimi daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir. CZH, daha önce bildirilen metoda (Lakshmi ve Basu, 2009; Zhang ve Li, 2003a) benzeyen modifiye çöktürme transformasyon metoduyla hazırlanmıştır ve ardından stearik asit ile muamele edilerek süperhidrofob hale getirilmiştir. Modifiye CZH ile hazırlanan filmlerin adhezyonu düşük olduğu için daha iyi adhezyona sahip süperhidrofob yüzeyler oluşturmak adına modifiye CZH 'ler sol-jel matriksine dolgu malzemesi olarak ilave edilmişlerdir. Lakshmi ve Basu (2009) TEOS ile metiltrietoksisilanın (MTEOS) 1:1 molar oranında karışımlarını kullanarak sol-jel matriksi hazırlamışlardır. TEOS 'un tek başına matriks malzemesi olarak kullanılmasıyla elde edilen kaplamanın cam slaytlar üzerinde düşük adhezyona sahip olduğunu ve kolaylıkla kazınabildiğini bulmuşlardır.

Bu tez çalışmasında ise; Lakshmi ve Basu 'nun yöntemine göre CZH 'ler hazırlanmış ve modifiye edilmiş, ardından modifiye CZH 'lerin kumaşlara TEOS ile birlikte ayrı ayrı VTEOS, GPTS ve FTEOS ile ilave edilmesiyle kumaştaki adhezyonları ve su-yağ iticilik özellikleri incelenmiştir. Özel su iticilik bitim işlemleri 2 için kullanılan işlem akışı ve reçeteler Şekil 3.3 'te ve Tablo 3.4 'te gösterilmiştir.

3.3.4.1 CZH koloidal süspansiyonunun hazırlanma adımı (1. Adım)

50 ml, 0,1 M sulu çinko sülfat çözeltisi geri soğutucuya bağlı 250 ml 'lik 2 boyunlu balona alınmıştır ve ısıtmalı manyetik karıştırıcı üzerindeki su banyosu içerisinde 70 °C 'ye ısıtılmıştır. 50 ml, 0,1 M sodyum karbonat çözeltisi ve 50 ml, 0,1 M NaOH çözeltisi damlatma hunisi aracılığıyla damlatılarak ve karıştırılarak 70 °C sabit sıcaklıkta ilave edilmiştir. Reaktantların ilavesinden sonra manyetik karıştırıcı aracılığıyla 30 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çöken çinko

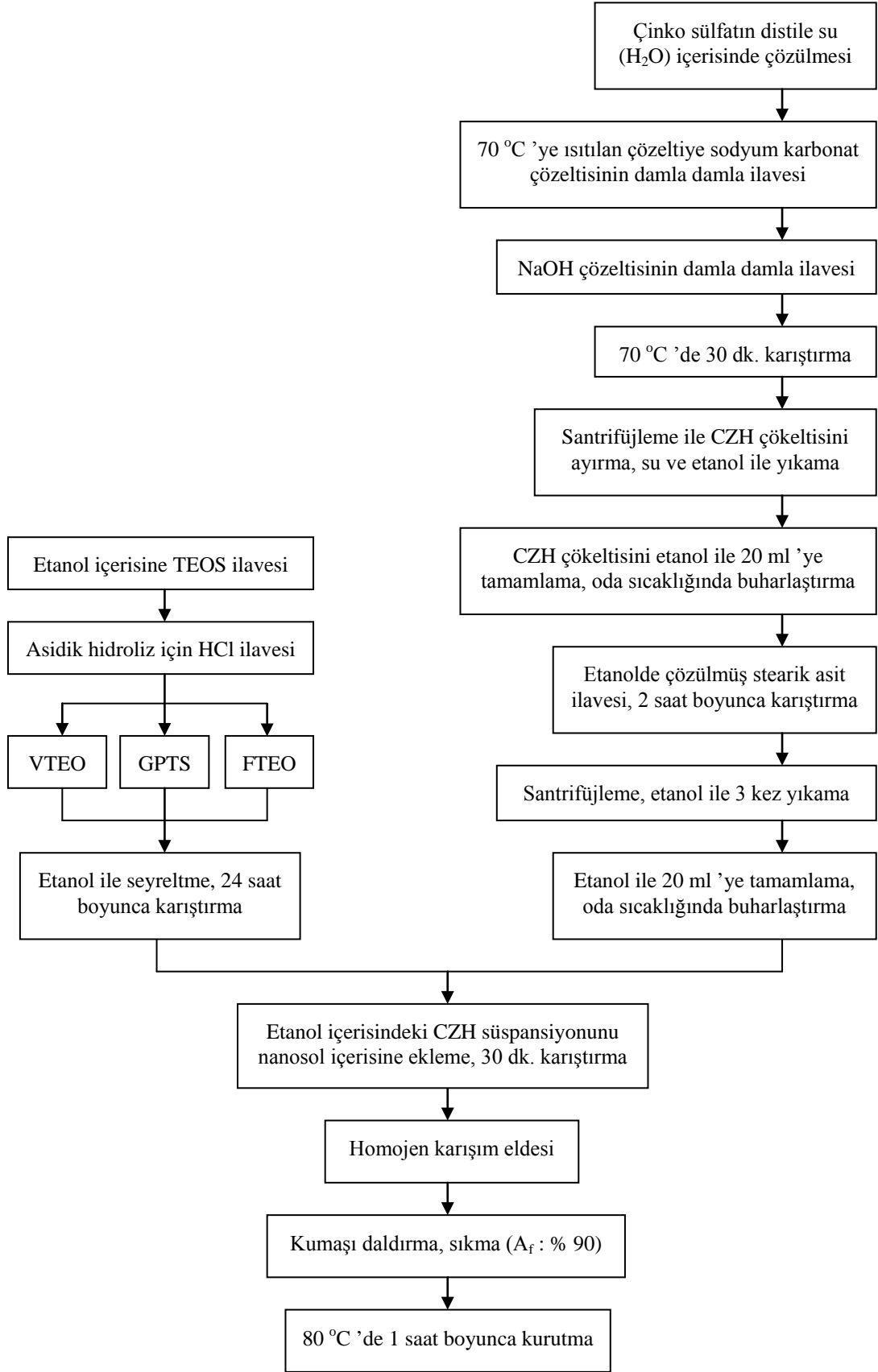
hidroksit santrifüjle ayrılmış ve aşırı reaktifleri ve yan ürünleri uzaklaştırmak için distile su ve etanol ile tekrarlı olarak yıkanmıştır. Elde edilen beyaz CZH kalıntısı etanolde disperse edilmiştir ve CZH 'nin 20 ml 'lik kolloidal süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan kolloidal süspansiyonlar 5 'er mililitreye bölünmüş ve oda sıcaklığında buharlaştırılmıştır.

3.3.4.2 CZH 'nin hidrofob modifikasyon adımı (2. Adım)

CZH tozlarının hidrofob modifikasyonu; 3 ml etanol ve 2 ml stearik asit çözeltisi (etanol içinde % 3,5 w/v (ağırlık/hacim)) ile 5 ml CZH kolloidal süspansiyonun 2 saat boyunca karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Hidrofoblaştırma adımı CZH 'nin şişmesi hacimli stearatın yüzey hidroksil gruplarına dönüşümü nedeniyle gerçekleşmiştir. Hidrofob modifikasyondan sonra aşırı stearik asit, modifiye edilen CZH süspansiyonundan tekrar edilen santrifüj ve etanolle yıkama işlemleriyle uzaklaştırılmıştır. Modifiye edilen kolloidal süspansiyon birkaç saat boyunca oda sıcaklığında buharlaştırılmıştır.

3.3.4.3 Sol-jel aşaması (3. Adım)

Asit katalizli solün hazırlanması için; 2,24 ml TEOS ve 2 ml VTEOS, GPTS veya FTEOS 2,28 ml etanol içerisinde çözülmüştür ve bu çözeltiliye 0,72 ml, 0,01 M HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan bu asidik çözelti 24 saat boyunca karıştırılmıştır ve 24 saatin sonunda 7,2 ml etanol ile seyreltilerek ağzı kapatılmış bir şişede saklanmıştır. Belirli hacimlerde sole, 5 ml etanol içerisindeki modifiye CZH süspansiyonu (hacimsel olarak % 75 sol, % 25 CZH süspansiyonu) ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Kumaş, bu çözelti ile emdirilmiş, sıkılmış (% 90 A_f) ve 80 °C 'de 1 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3.3 : Özel su iticilik denemeleri 2 için kullanılan işlem akışı

Tablo 3.4: Özel su iticilik denemeleri 2 için kullanılan reçeteler ve bu reçetelere göre hazırlanan çözeltilerle kaplanan kumaşların kütleli artış değeri

Kimyasal Maddeler	1. Adım CZH Süspansiyonu	2. Adım CZH 'nin Hidrofob Modifikasyonu	Reçete Kodları		
			S22	S23	S24
			3. Adım	3. Adım	3. Adım
Çinko Sülfat (0,1 M)	28,756 gr	-	-	-	-
Sodyum Karbonat (0,1 M)	10,599 gr	-	-	-	-
Sodyum Hidroksit (0,1 M)	4 gr	-	-	-	-
CZH	-	0,12 gr	0,17 gr (5 ml etanol içinde)	0,17 gr (5 ml etanol içinde)	0,17 gr (5 ml etanol içinde)
Stearik Asit	-	2 ml	-	-	-
Etanol	-	3 ml	7,2 ml	7,2 ml	7,2 ml
TEOS	-	-	2,24 ml	2,24 ml	2,24 ml
VTEOS (Dynasylan VTEO)	-	-	2 ml	-	-
GLYEO (Dynasylan GLYEO)	-	-	-	2 ml	-
FES (Dynasylan 9265)	-	-	-	-	2 ml
Etanol 1	-	-	2,28 ml	2,28 ml	2,28 ml
HCl Çözültisi (0,01 M)	-	-	0,72 ml	0,72 ml	0,72 ml
Kütleli Artış (%)	-	-	11,11	7,56	12,61

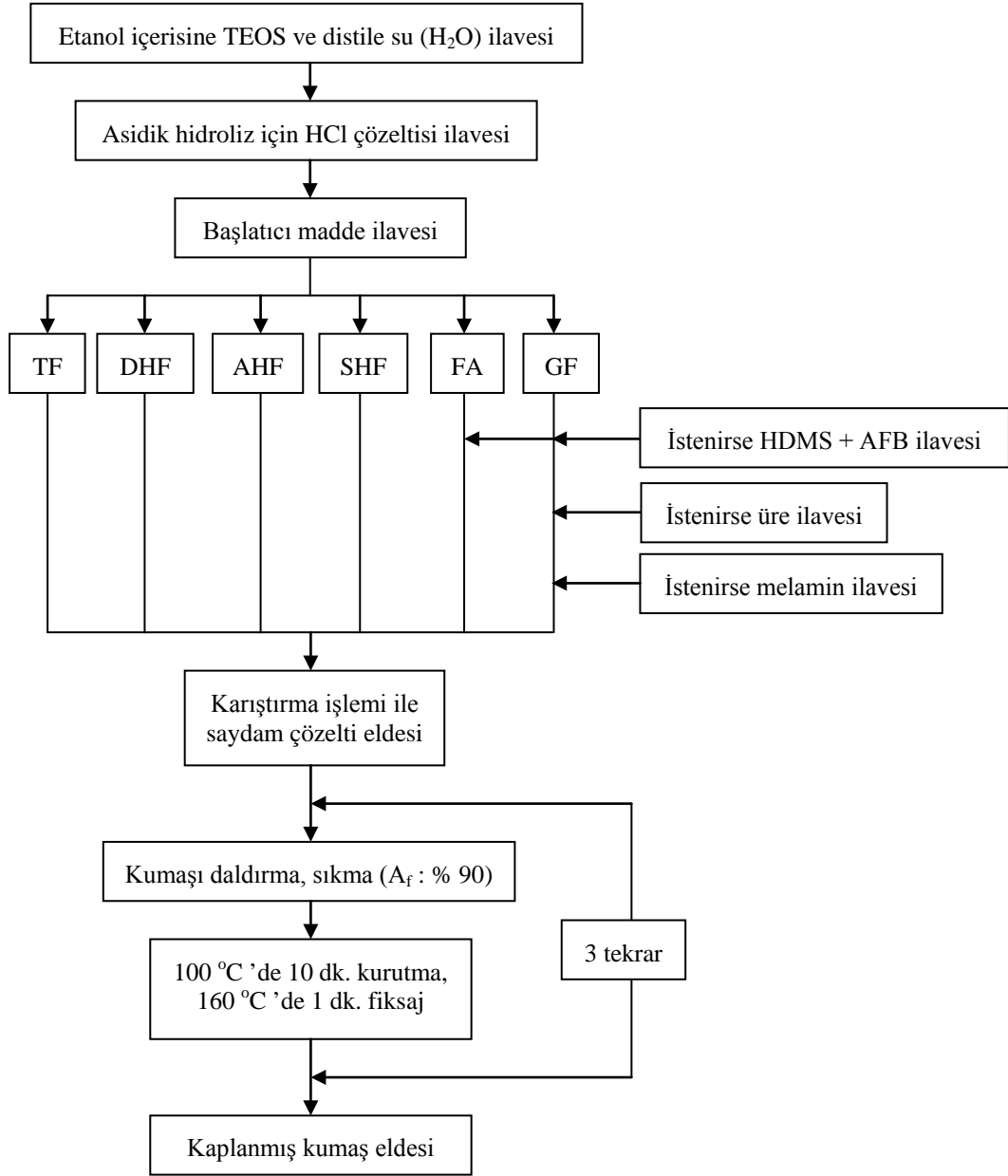
3.3.5 Su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemleri için nanosol hazırlanması

Sol-jel işlemi ile su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin tek adımda pamuklu kumaşa kazandırılması ve bu özelliklerin dayanımlarının geliştirilmesi amacıyla uygulanan reçeteler Tablo 3.5 'te gösterilmiştir. Bu amaçla sol içerisine daha önce uygulanan tek başına su-yağ iticilik kimyasal maddelerine ilaveten, güç tutuşurluk malzemesi olarak; guanidin fosfat, amonyum hidrojen fosfat, sodyum heksametafosfat, trifenilfosfat, disodyum hidrojen fosfat, organik kaplama maddesi olarak; Rudolf firmasının poliakrilat esaslı dispersiyonu AC 105 ve çapraz bağlanma maddesi olarak da Ruco Coat FX 8000 kullanılmıştır.

Nanosoller hazırlanırken; etanol içerisine ilk olarak TEOS damlatılarak ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözeltiler içerisine distile su eklenmiş ve 0,01 N HCl damlatılarak çözeltilerin pH değeri ayarlanmıştır. Ardından diğer güç tutuşurluk etken maddeleri de asidik özellikteki bu çözeltilere ayrı ayrı eklenmiştir. İsteğe göre; güç tutuşurluk maddesi olarak; tek başına fosforik asit (FA), suda çözülmüş halde guanidin fosfat (GF), amonyum hidrojen fosfat (AHF), sodyum heksametafosfat (SHF), disodyum hidrojen fosfat (DHF), üre, melamin ve etanolde çözülmüş halde trifenilfosfat (TF) (Trifenilfosfat su içerisinde çözülmediği için bu reçetede su

kullanılmamıştır.), sol-jel yöntemi için su iticilik başlatıcı maddesi olarak; Dynasylan 9116 (HDMS), su ve yağ iticilik maddesi olarak da Ruco Guard AFB konvansiyonel reçetedeki konsantrasyonunun 1/3 'ü oranında ilave edilmiştir. İlk aşamada, optimize edilmiş su-yağ iticilik özellikleri HDMS+AFB ilave edilen reçeteler ile sağlandığı için su-yağ iticilik etkisi için bu kimyasallar tercih edilmiştir. Bu nanosol denemeleri sadece asidik hidroliz ile yapılmıştır. Çözeltiler manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak saydam hale getirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri pH metre kullanılarak ölçülmüştür.

Hazırlanan çözeltiler ile emdirilen ve 1,6 bar basınçla sıkılan (% 90 A_f) kumaş örnekleri 100 °C 'deki etüvde 10 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından 160 °C 'de 1 dakika boyunca fikse edilmiştir. Bu işlemler 3 kez tekrar edilmiş ve 3 kat kaplama gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada izlenen işlem akışı ve reçeteler Şekil 3.4 'te ve Tablo 3.5 'te özetlenmiştir.



Şekil 3.4 : Su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi uygulamasında kullanılan sol-jel yöntemi için işlem akışı

Tablo 3.5: Su-yağ itici ve güç tutuşur kumaş üretiminde kullanılacak çözeltilerin hazırlanması için reçeteler 1

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları														
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15
TEOS	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml
Etanol	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
H ₂ O	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	-	35 ml
HCl (0,01 N)	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml
Ruco Guard AFB Conc. (AFB)	-	-	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	-	-	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	-	-	-	-
Dynasylan 9116 (HDMS)	-	-	4 ml	4 ml	4 ml	4 ml	4 ml	-	-	4 ml	4 ml	-	-	-	-
H ₃ PO ₄ (FA)	-	-	-	-	-	-	-	0,8 ml	0,8 ml	0,8 ml	0,8 ml	-	-	-	-
Guanidin fosfat (GF)	5,82 gr	5,82 gr	5,82 gr	5,82 gr	11,64 gr	5,82 gr	5,82 gr	-	-	-	-	-	-	-	-
Amonyum Hidrojen Fosfat (AHF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,611 gr	-	-	-
Sodyum Hekzametafosfat (SHF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,503 gr	-	-
Trifenil Fosfat (TF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,537 gr	-
Disodyum hidrojen fosfat (DHF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,239 gr
Üre	-	-	-	-	-	2,22 gr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Melamin	-	-	-	-	-	-	4,67 gr	-	-	-	-	-	-	-	-
AC 105 (AC)	-	100 gr	-	100 gr	100 gr	-	-	-	100 gr	-	100 gr	-	-	-	-
Ruco Coat FX 8000 (FX)	-	20 gr	-	20 gr	20 gr	-	-	-	20 gr	-	20 gr	-	-	-	-

3.3.6 Ticari polimerik malzemelerle konvansiyonel kaplama patının hazırlanması

Kaplama patlarının hazırlanmasında; Rudolf firmasının poliakrilat esaslı dispersiyonu AC 105, kendi kendine çapraz bağlanabilen sulu noniyonik polivinil asetat esaslı dispersiyonu Ruco-Coat VA 7110, kaplama patlarında kullanılan su ve yağ itici apre maddesi anyonik florokarbon polimeri Ruco-Coat FC 9005 ve alifatik polieter poliüretan esaslı Ruco-Coat PU 1110 ticari polimerik malzemeleri ile çalışılmıştır. Kaplama patları, ayrı ayrı 1000 kısım; AC 105, Ruco-Coat VA 7110, Ruco-Coat PU 1110 ve Ruco-Coat FC 9005 içerisine 200 kısım Ruco Coat FX 8000 (kaplama için çapraz bağlama maddesi) ilavesiyle hazırlanmıştır. Kumaş örnekleri tek başına polimerik malzemelerle hazırlanan çözeltilerle; silindir üzerinde rakle (dik açıda) kullanılarak, sıvama-kaplama yöntemine göre Mathis marka SV model masaüstü kaplama cihazı yardımıyla kaplanmıştır. Ticari polimerik malzemeler kullanılarak yapılan konvansiyonel uygulamalar; ticari polimerik kaplama malzemeleri ile nanosol karışımlarının sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla kör deneme olarak yapılmıştır. Kumaş örnekleri kaplama çözeltisi ile 0,5 mm film kalınlığı ayarı ile sıvanmış, 100 °C 'deki etüvde 10 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından 160 °C 'de 3 dakika boyunca fikse edilmiştir. Kaplama reçeteleri ve içerikleri Tablo 3.6 'da gösterilmiştir.

Kör deneme olarak yalnızca organik kaplama malzemelerinin kullanıldığı K5, K6, K7 ve K8 reçetelerine göre kaplamalar yapılmıştır.

Tablo 3.6: Ticari polimerik malzemeler kullanılarak hazırlanan konvansiyonel kaplama işlemi reçeteleri

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları			
	K5	K6	K7	K8
AC 105 (AC)	100 gr	-	-	-
Ruco Coat FX 8000 (FX)	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr
Ruco Coat VA 7110	-	100 gr	-	-
Ruco Coat PU 1110	-	-	100 gr	-
Ruco Coat FC 9005	-	-	-	100 gr
pH	5,12	5,33	7,64	5,63
Kütlesel Artış (%)	79,64	75,46	56,38	96,47

3.3.7 Ticari polimerler ile nanosol karışımından organik-inorganik hibrid kaplama patınının hazırlanması

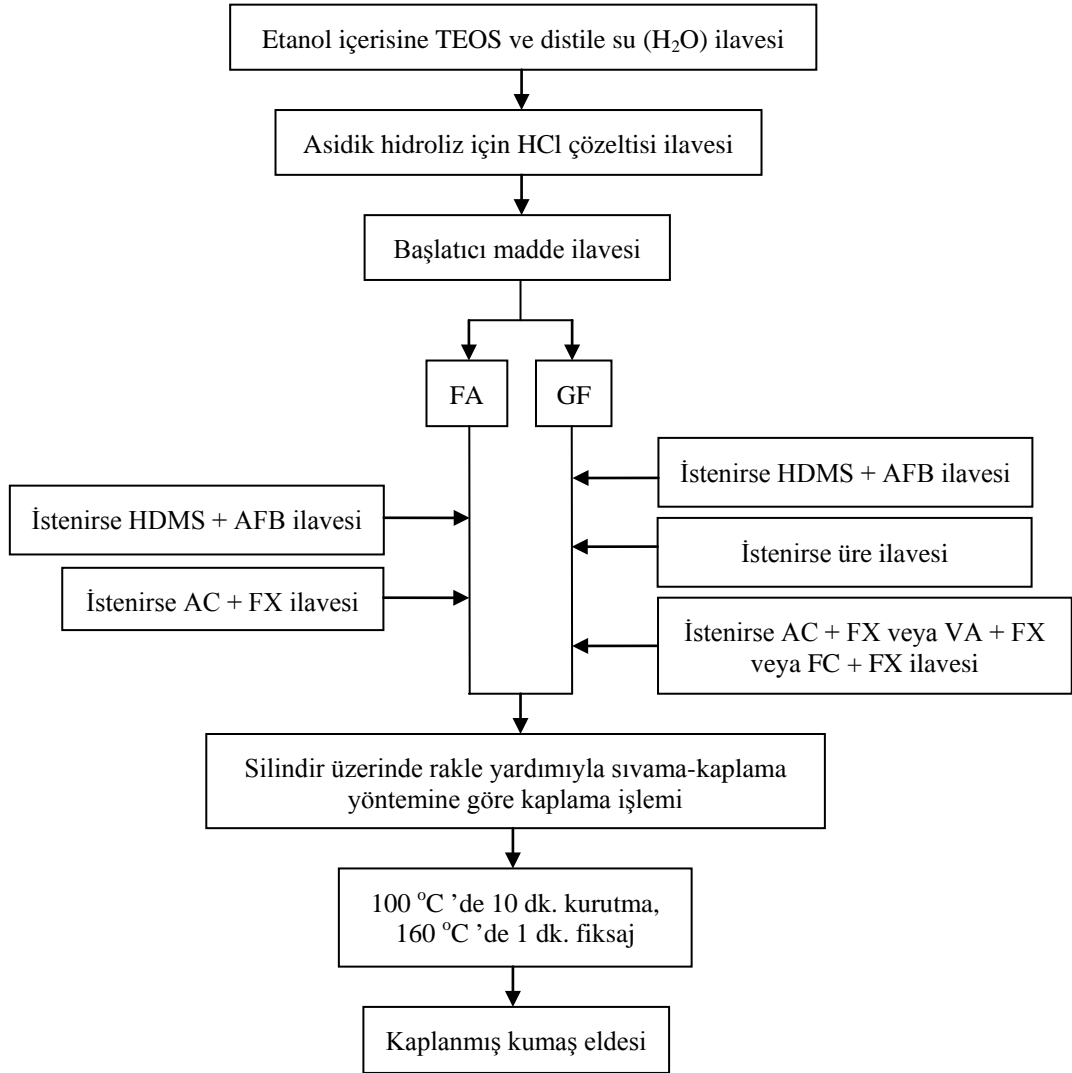
Bu grup çalışmada kullanılacak nanosoller hazırlanırken; TEOS ilk olarak etanolle ve daha sonra distile su ile karıştırılmış ve ardından çözeltiye asidik hidrolizi sağlamak için 0,01 N HCl çözeltisi (37% puriss, Sigma-Aldrich, Germany) ilave edilmiştir. Çözeltiye isteğe göre; güç tutuşurluk maddesi olarak; önceki denemelerde daha iyi özellikler göstermesi nedeniyle suda çözülmüş haldeki guanidin fosfat, kolay temin edilebilirlik ve uygulanabilirlik özellikleri nedeniyle fosforik asit, üre, sol-jel prosesi için su iticilik etkili başlatıcı madde olarak; Dynasytan 9116 (HDMS), konvansiyonel su-yağ iticilik maddesi olarak; Ruco Guard AFB Conc. (konvansiyonel reçetede miktarının 1/3 'ü miktarında) (önceki çalışmaların bir sonucu olarak) eklenmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcı (WiseStir, Daihan Scientific Co. Ltd., Korea) kullanılarak 25 °C 'de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH değeri standart bir pH metre (HI 221, Hanna Instrument, Romania) kullanılarak ölçülmüştür.

Kaplama patları ise, ayrı ayrı 1000 kısım; AC 105, Ruco-Coat VA 7110, Ruco-Coat PU 1110 ve Ruco-Coat FC 9005 içerisine 200 kısım Ruco Coat FX 8000 (kaplama için çapraz bağlama maddesi) ilavesiyle hazırlanmıştır (Tablo 3.6). Hazırlanan kaplama patları yavaş yavaş ve karıştırılarak nanosollere ilave edilmiştir. Bu şekilde nanosol çözeltilerinin kaplama dayanımlarını artırmak amaçlanmıştır. Bu çalışmada; izlenen işlem akışı Şekil 3.5 'te, kullanılan reçeteler ve reçetelerden elde edilen çözeltilerin pH değerleri de Tablo 3.5 'te ve Tablo 3.7 'de gösterilmiştir. Tüm denemeler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Nanosoller ile polimerik kaplama malzemelerinin karıştırılması şeklinde hazırlanan çözeltiler kumaş örnekleri üzerine, Mathis marka SV model masaüstü kaplama cihazı kullanılarak silindir üzerindeki rakle (dik açıda) yardımıyla sıvama-kaplama yöntemine göre kaplanmıştır. Kumaş örnekleri kaplama çözeltisi ile 0,5 mm film kalınlığı ayarı ile sıvanmış, 100 °C 'deki etüvde 10 dakika boyunca kurutulmuş ve ardından 160 °C 'de 3 dakika boyunca fikse edilmiştir.

Florokarbon polimeri içeren organik-inorganik nanosol reçetelerinin Dynasytan 9116 (HDMS) ve Ruco Guard AFB Conc. ile uyumsuzluğu, hızlı bir şekilde jelleşmesi ve çökme göstermesi nedeniyle bu reçetelere HDMS ve AFB ilave edilmemiştir.

Poliüretan polimeri içeren organik-inorganik nanosol reçeteleriyle hazırlanan çözeltilerdeki poliüretan polimeri ile nanosol çözeltisinin uyumsuzluk göstermesi nedeniyle poliüretan ile nanosol kombinasyonları gerçekleştirilememiştir.



Şekil 3.5 : Ticari polimer katkılı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi uygulamasında kullanılan sol-jel yöntemi için işlem akışı

Tablo 3.7: Su-yağ itici ve güç tutuşur kumaş üretiminde kullanılacak çözeltilerin hazırlanması için reçeteler 2

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları														
	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	G26	G27	G28	G29	G30
TEOS	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml
Etanol	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
H ₂ O	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml
HCl (0,01 N)	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml
Ruco Guard AFB Conc. (AFB)	0,575 gr (5 gr/l)	-	0,575 gr (5 gr/l)	-	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	-	-	0,575 gr (5 gr/l)	-	-	-	-	-	-
Dynasylan 9116 (HDMS)	4 ml	-	4 ml	-	4 ml	4 ml	-	-	4 ml	-	-	-	-	-	-
Guanidin fosfat (GF)	5,82 gr	5,82 gr	11,64 gr	11,64 gr	5,82 gr	5,82 gr	5,82 gr	5,82 gr	11,64 gr	11,64 gr	11,64 gr	5,82 gr	5,82 gr	11,64 gr	5,82 gr
Üre	-	-	-	-	2,22 gr	2,22 gr	2,22 gr	-	-	-	-	2,22 gr	2,22 gr	-	2,22 gr
AC 105 (AC)	-	-	-	-	100 gr	-	-	-	-	100 gr	-	100 gr	-	-	-
Ruco Coat FX 8000 (FX)	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr	-	20 gr	20 gr	20 gr	20 gr	-	-
Ruco Coat VA 7110	100 gr	-	100 gr	-	-	100 gr	-	100 gr	-	-	100 gr	-	100 gr	-	-
Ruco Coat PU 1110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ruco Coat FC 9005	-	100 gr	-	100 gr	-	-	100 gr	-	-	-	-	-	-	-	-

3.4 Hazırlanan Çözeltilerin ve Kumaş Örneklerinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Test Yöntemleri

Çalışmada kullanılan çözeltilerin ve kumaşların sahip olduğu özelliklerin belirlenmesi için çeşitli testler yapılmıştır. Bunlar; pH değeri ölçümü, viskozite ölçümü, kütleli artış değerlerinin hesaplanması, beyazlık ve sarılık değerlerinin ölçülmesi, buruşmazlık açısı, yırtılma mukavemeti, kopma mukavemeti ve uzama, eğilme uzunluğu, su damlasının temas açısı, su iticilik, yağ iticilik, LOI (Limit Oksijen İndeksi), dikey yanma ve yıkama dayanımı testleridir.

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların testler sonucunda elde edilen; pH, viskozite, kütleli artış, beyazlık ve sarılık, buruşmazlık açısı, yırtılma mukavemeti, kopma mukavemeti ve uzama, eğilme uzunluğu, temas açısı, su iticilik, yağ iticilik, LOI, dikey yanma ve yıkama dayanımı değerleri Tablo 4.1' de, Tablo 4.2 'de, Tablo 4.4 'te ve Tablo 4.5 'te gösterilmiştir.

3.4.1 Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü

Çözeltilerin pH değeri pH metre (HI 221, Hanna Instrument, Romania) kullanılarak ölçülmüştür.

3.4.2 Hazırlanan çözeltilerin viskozite değerlerinin ölçümü

Sol çözeltilerinin viskozite ölçümleri; Brookfield DV-RV III Ultra marka Reometre (Ball Bearing) (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, USA) kullanılarak ULA adaptör ve spindle ile ve SSA adapter ve uygun spindle ile 50 rpm 'de yapılmıştır. Ayrıca 5 - 100 rpm aralığında 5 rpm 'lik artış ile viskozitenin makaslama hızına göre değişimleri analiz edilmiştir.

3.4.3 Kumaşların kütleli artış değerlerinin ölçümü

Kaplanan kumaşlar, kaplanmadan önce yapıldığı gibi 105 °C 'deki etüvde (FN 120 model, Nüve Dry Heat Sterilizer, Nüve Sanayi Malzemeleri İmalat ve Ticaret A.Ş., Ankara, Turkey) 5 saat ve oda sıcaklığındaki desikatörde 1 saat boyunca bekletilerek sabit ağırlığa getirildikten sonra hassas terazi (Precisa XB 220A, Precisa Gravimetrics AG Dietikon, Switzerland) ile tartılmış ve kumaşların son ağırlıkları (W_2) ölçülmüştür. Kumaşların ilk ağırlıklarına (W_1) göre kütleli artış değerleri tespit edilmiştir (3.1).

$$W_{\text{artış}} (\%) = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100 \quad (3.1)$$

W_1 : Malzemenin kaplanmadan önceki ağırlığı

W_2 : Malzemenin kaplandıktan sonraki ağırlığı

$W_{\text{artış}}$: Malzemenin kütleli artış değeri

3.4.4 Kumaşların beyazlık ve sarılık değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların beyazlık ve sarılık değerleri spektrofotometre (Datacolor 600, Datacolor Applied Color Systems, Inc., USA) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler, cihazın; UV-included, Spec excluded ve USAV modunda, 4 kat katlanmış kumaş örnekleri üzerinden alınmıştır. Beyazlık değerleri spektrofotometrenin Beyazlık İndeksleri standardının Stensby ve CIE Whiteness değerine göre D65 ışık kaynağında 10° 'lik bakış açısı altında, sarılık değerleri ise spektrofotometrenin Sarılık İndeksleri standardının ASTM E313 değerine göre C ışık kaynağında 10° 'lik bakış açısı altında ölçülmüştür.

3.4.5 Kumaşların buruşmazlık açısı değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların buruşmazlık açısı değerleri buruşmazlık açısı ölçüm cihazı (Crease Recovery Tester, SDL Atlas Textile Testing Solutions, England) kullanılarak BS EN 22313 standardına göre tespit edilmiştir.

3.4.6 Kumaşların eğilme uzunluğu değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların eğilme uzunluğu değerleri kumaş sertlik test cihazı (Shirley Stiffness Tester, SDL Atlas Textile Testing Solutions, England) kullanılarak BS 3356, 1992 standardına göre tespit edilmiştir.

3.4.7 Kumaşların kopma mukavemeti ve uzama değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların kopma mukavemeti ve uzama (%) değerleri kopma mukavemeti test cihazı (H10KT, Tinius Olsen Ltd., SDL Atlas, UK) kullanılarak ASTM D5035, 1995 standardına göre tespit edilmiştir.

3.4.8 Kumaşların yırtılma mukavemeti değerlerinin ölçümü

Kaplanan ve kaplanmayan kumaşların yırtılma mukavemeti değerleri Elmatear marka dijital yırtılma test cihazı (James H. Heal Co. Ltd. Halifax, England) kullanılarak ASTM D5035, 1995 standardına göre ölçülmüştür.

3.4.9 Kumaşların su iticilik değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların su iticilik özellikleri su iticilik test cihazı (Etki Ltd. Şti, İstanbul, Turkey) kullanılarak AATCC test metot 22-Sprey test standardına uygun olarak belirlenmiştir.

3.4.10 Kumaşların yağ iticilik değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların yağ iticilik değerlerinin ölçümü Nujol (Alfa Aesar, Germany), n-hekzadekan (99%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, Alfa Aesar, Germany), n-tetradekan, (99%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$, Alfa Aesar, Germany), n-dodekan (99+%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, Alfa Aesar, Germany), n-dekan (99%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, Alfa Aesar, Germany), n-oktan (98+%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, Alfa Aesar, Germany), n-heptan (99%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, Alfa Aesar, Germany) gibi çeşitli hidrokarbon bileşikleri kullanılarak AATCC test metot 118 standardına göre yapılmıştır.

3.4.11 Kumaşların su damlasına karşı temas açısı değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların su damlasına karşı temas açısı değerleri temas açısı ölçüm cihazı (KSV CAM 100 Instrument Contact Angle Goniometer) kullanılarak belirlenmiştir.

3.4.12 Kumaşların su buharı geçirgenliği değerlerinin ölçümü

Kumaşların su buharı geçirgenliği değerleri; su buharı geçirgenliği test cihazında (SDL Int. Ltd., England) BS7209 standardına uygun olarak tespit edilmiştir.

Bu test yönteminde; test kabına belirli miktarda damıtık su konulur ve test kabının üzeri kontrollü atmosfer koşullarında kumaş örneği ile standartta belirtilen şekilde kapatılır. Oluşturulan düzenek tartılır ve cihaza yerleştirilir, 5 saatin sonunda tekrar tartım yapılır. Alınan verilerle su buharı geçirgenlik değeri hesaplanır (3.2).

$$WVP = \frac{24M}{At} \quad (3.2)$$

WVP = Su Buharı Geçirgenliği (Water Vapour Permeability)

M = t süresi sonunda düzeneğin kütleğinde meydana gelen kayıp (gr)

t = Düzeneğin tartımları arasında geçen süre

A = Test edilen örneğin alanı (test kabının iç alanı (m²)) (Bu cihaz için, A = 0,0054113 m²)

Su buharı geçirgenlik indeksi; kaplanan kumaş örneklerinin su buharı geçirgenliği değerlerinin referans kumaşın su buharı geçirgenliği değerine göre hesaplanmaktadır (3.3).

$$L = \left(\frac{(WVP)_{\text{test}}}{(WVP)_{\text{ref}}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

(WVP)_{test} = Test edilen kumaşın ortalama su buharı geçirgenliği

(WVP)_{ref} = Referans kumaşın su buharı geçirgenliği

3.4.13 Kumaşların yıkama dayanımlarının ölçümü

İşlem gören kumaş örneklerinin yıkama dayanımı değerleri Rotawash yıkama makinesi (Etki Ltd. Şti, İstanbul, Turkey) kullanılarak BS EN ISO 105 - C06 - A1S standardına (bilyesiz) göre test edilmiştir. Yıkama işlemi 5 defa tekrarlanmıştır.

İşlem gören kumaş örneklerinin yıkama dayanımı değerlerinin dikey güç tutuşurluk testi için belirlenmesinde ise Wascator yıkama makinesi (FOM71CLS, Electrolux Laundry Systems, Ljungby, Sweden) kullanılarak TS 5720 EN ISO 6330 standardındaki 5A programına göre 1 evsel yıkama işlemi yapılmıştır.

3.4.14 Kumaşların limit oksijen indeksi (LOI) değerlerinin ölçümü

Kumaşların Limit Oksijen İndeks değerleri LOI ölçüm cihazı (Qualitest Inc., North America) kullanılarak ASTM D2863 standardına göre tespit edilmiştir.

3.4.15 Kumaşların dikey güç tutuşurluk değerlerinin ölçümü

Kaplanmayan ve kaplanan kumaşların 1 evsel yıkama işleminden önceki ve sonraki dikey güç tutuşurluk değerleri; TS 5569 EN ISO 6941 standardına göre dikey güç tutuşurluk test cihazı içerisinde yapılan denemelerle çözgü yönündeki alev yayılma süreleri ölçülerek test edilmiştir.

3.4.16 Kumaşların tarama elektron mikroskobu (SEM) ile yapısal analizi

Hazırlanan kumaş numunelerinin yüzey görüntüleri; JEOL JSM 6060 marka tarama elektron mikroskobu (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) kullanılarak 3 kV 'ta x2000 ve x1000 büyütme ile alınmıştır.

3.4.17 Kumaşların fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR) ile yapısal analizi

Hazırlanan kumaş örneklerinin absorban spektralleri FTIR-ATR spektroskopisi cihazı (PerkinElmer Inc., Beaconsfields UK) ile oda sıcaklığında ve 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında ölçülmüştür.

3.4.18 Kumaşların X-ışınları difraktometresi (XRD) ile yapısal analizi

Hazırlanan kumaş örneklerinin faz analizi; X-ışınları difraktometresi (Rigaku D Max-2200/PC, Rigaku Corp., Tokyo, Japan) kullanılarak 40 kV ve 36 mA koşullarında, Cu $K\alpha$ ışınması (dalga uzunluğu = 0,151418 nm) altında 4°/dk tarama hızı ile θ -2 θ modunda ölçülmüştür.

3.4.19 Kumaşların diferansiyel termal analizi ve termogravimetrik analizi (DTA-TG)

Hazırlanan kumaşlardan alınan parçaların mekanik öğütme makinesi ile öğütülmesiyle elde edilen kumaş tozlarının ısı özellikleri DTG-60H marka DTA-TG makinesi (DTG-60H, Shimadzu, Kyoto, Japan) kullanılarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE BULGULAR

4.1 Çözeltilerin pH Değerleri

Çözeltinin pH değeri, jelasyon prosesi sırasında jelin polimerik üç boyutlu ağ oluşumunu etkileyen ve çözeltinin hazırlanması esnasında göz önüne alınması gereken önemli bir faktördür. Bazik koşullarda ayrı ayrı kümelenmeler meydana gelirken, asidik koşullarda dallanmış bir yapı oluşturulmaktadır (Brinker ve Scherer, 1990). Asidik koşullar altında hidrolize olan nanosoller; kaplamadan sonra daha yoğun tabaka yapısı ile zayıf olarak çapraz bağlanan kondenzasyon ürünleri ile sonuçlanırken, bazik koşullar altında katalize olan nanosoller; daha büyük gözenekler ile partikül agregatları oluşturmaya eğilimlidirler (Brinker ve Scherer, 1990; Mahltig ve Textor, 2008).

S1 - S16 reçetelerine göre hazırlanan nanosol çözeltilerinin pH değerleri Tablo 4.1 'de verilmiştir. Tablo 4.1 'den görüldüğü gibi; asidik nanosollerin pH değerleri 2,5 - 3,6 arasında değişirken, bazik nanosollerin pH değerleri 9,5 - 10,6 arasında değişmiştir. Konvansiyonel reçetelere göre hazırlanan çözeltilerin pH değeri ise 4,7 olmuştur. Tablo 4.1 'de verilen sonuçlara göre; nanosollerin pH değerleri, bu nanosoller ile muamele edilen kumaş örneklerinin kütleli artış, eğilme uzunluğu, kopma mukavemeti ve yırtılma mukavemeti özelliklerini önemli miktarda etkilerken; buruşmazlık dayanımı, beyazlık ve sarılık indeksi, yağ iticilik ve su buharı geçirgenliği özelliklerini etkilememiştir. Bazik koşullarda; başlatıcı madde olarak TDFEOS içeren S6 reçetesi ile işlem gören kumaş örnekleri yüksek temas açısı değerine sahipken, asidik koşullarda; başlatıcı madde olarak HDMS içeren S3 reçetesi ile işlem gören kumaş örnekleri yüksek temas açısı değerine sahip olmuştur.

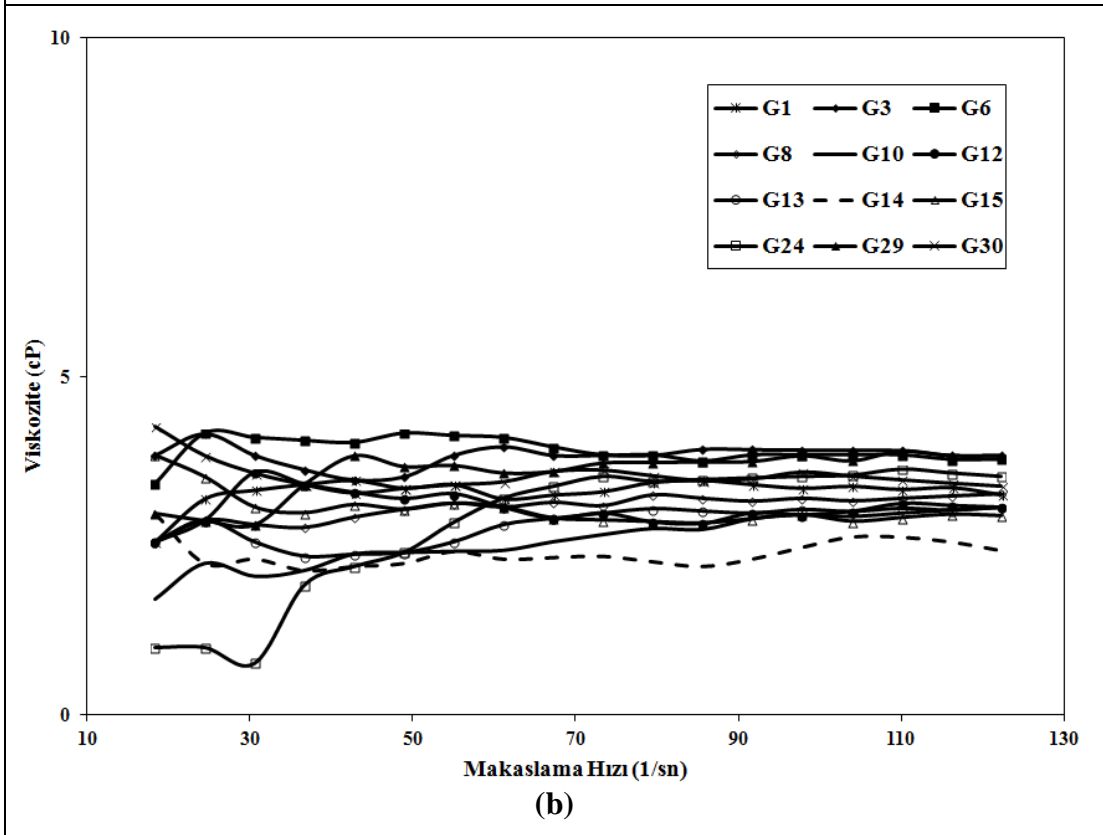
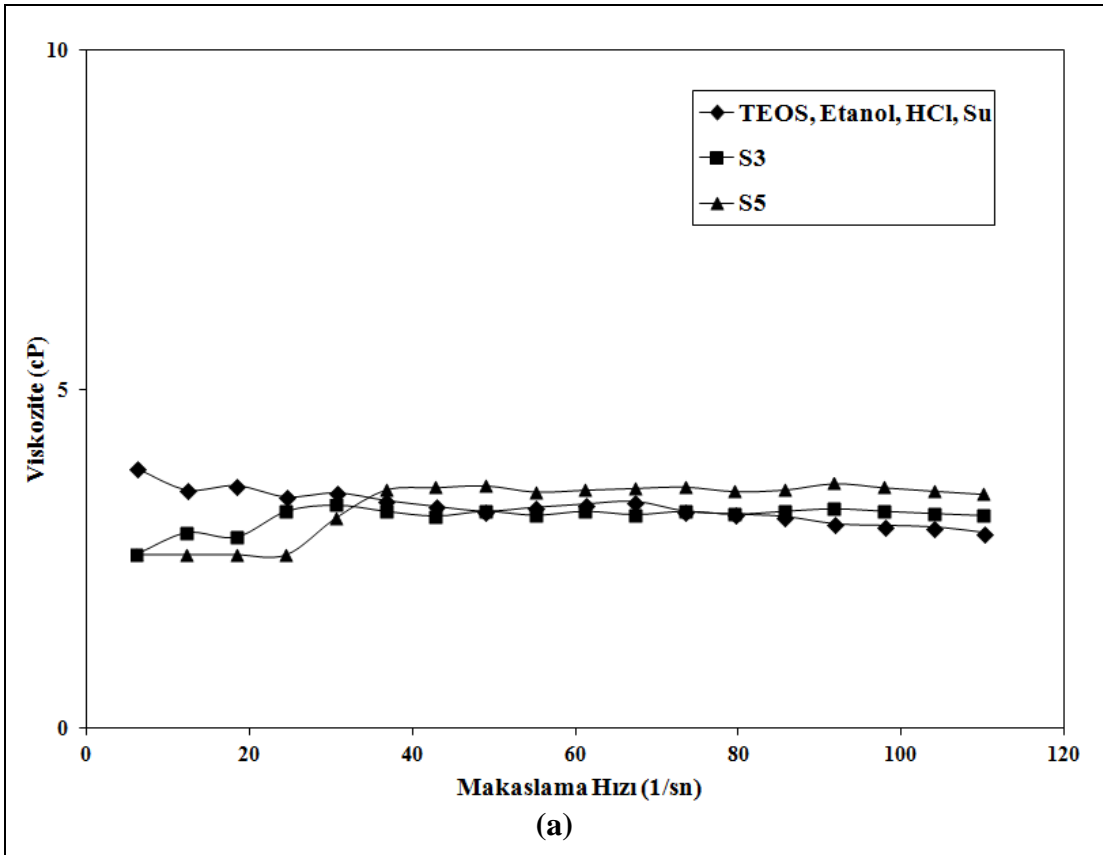
4.2 Nanosollerin, Polimerlerin ve Hibrid Malzemelerin Viskozite Sonuçları

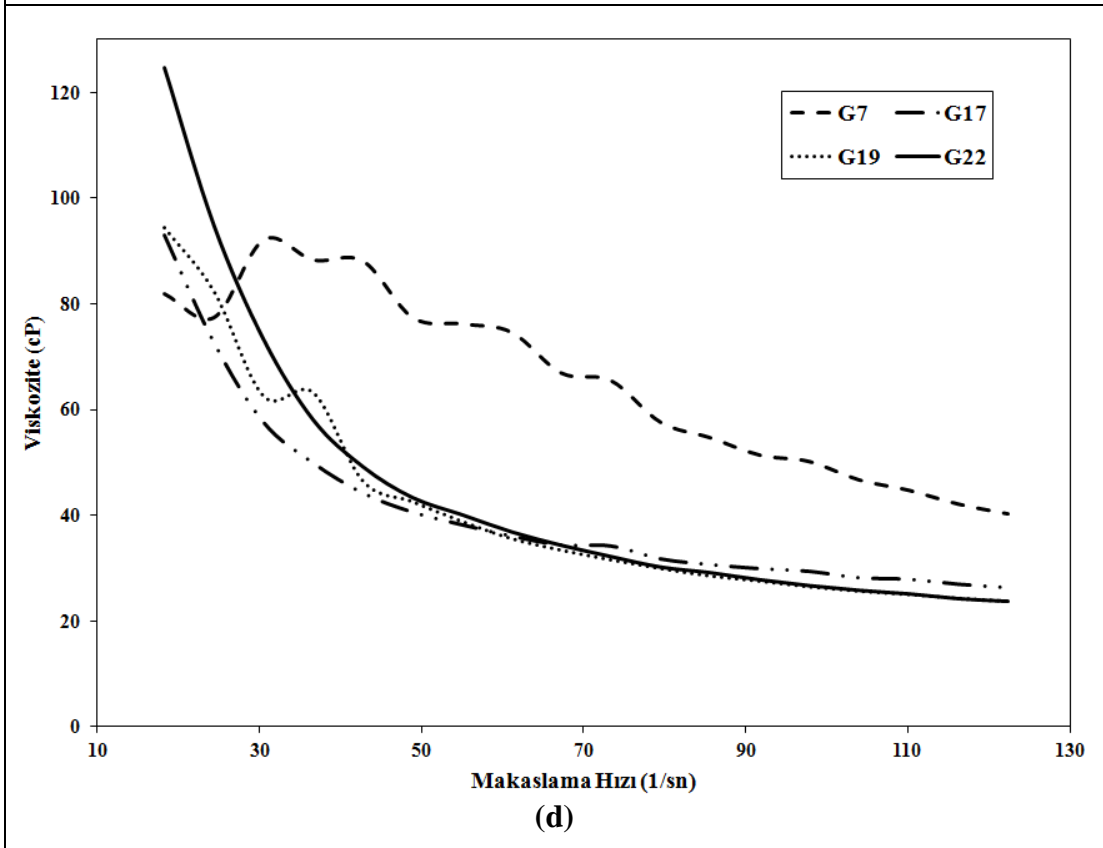
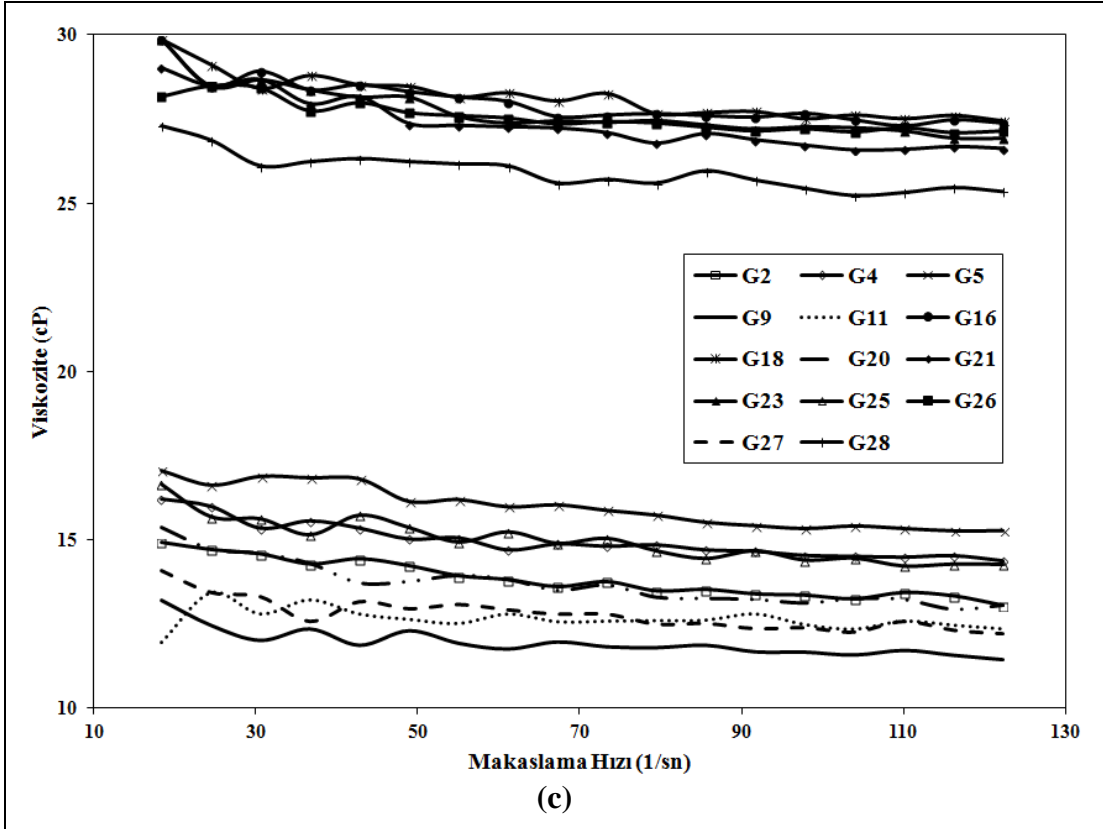
Şekil 4.1 'deki viskozite grafiklerine göre; üretilen çözeltilerin genellikle *newtonian* özellik gösterdiği dolayısıyla makaslama hızı ve rpm değerlerine bağlı olarak malzemelerin viskozitelerinin değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca; kör çözelti, S3 ve S5 reçeteleri ile hazırlanan nanosollerin viskozite değerlerinin yaklaşık olarak 3 cP olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1 (a)).

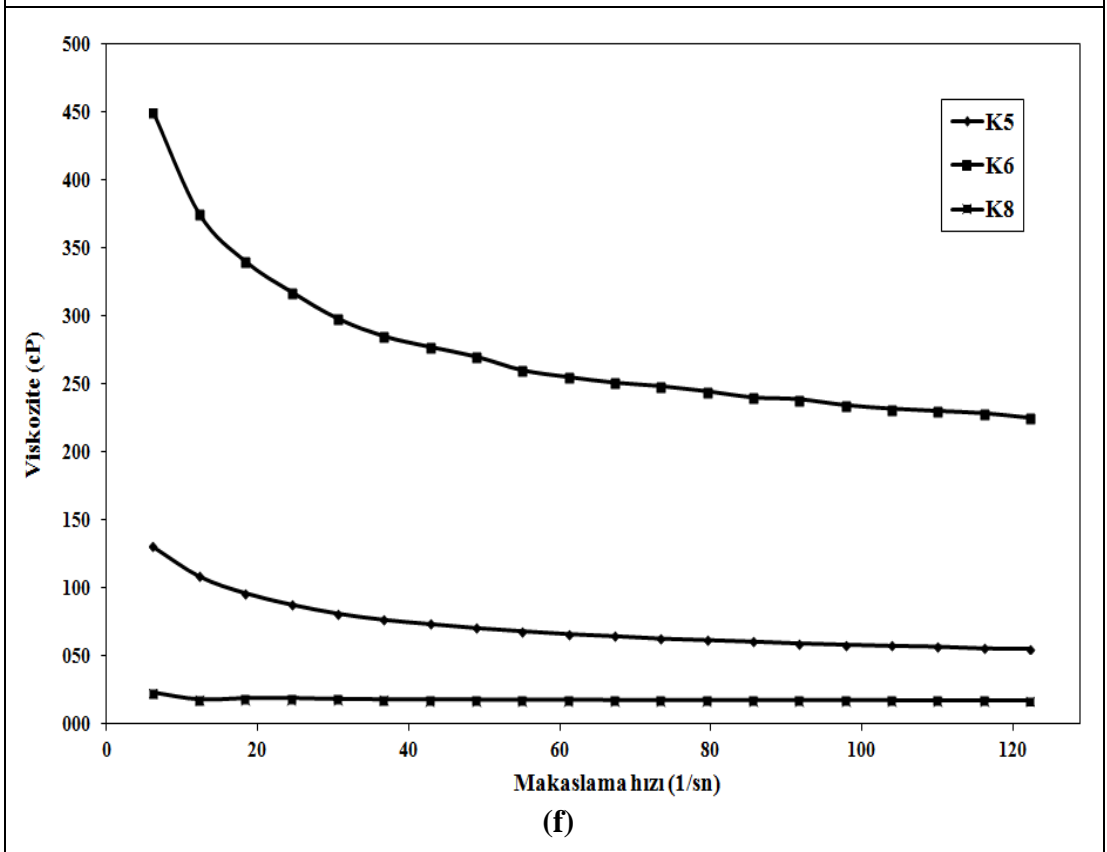
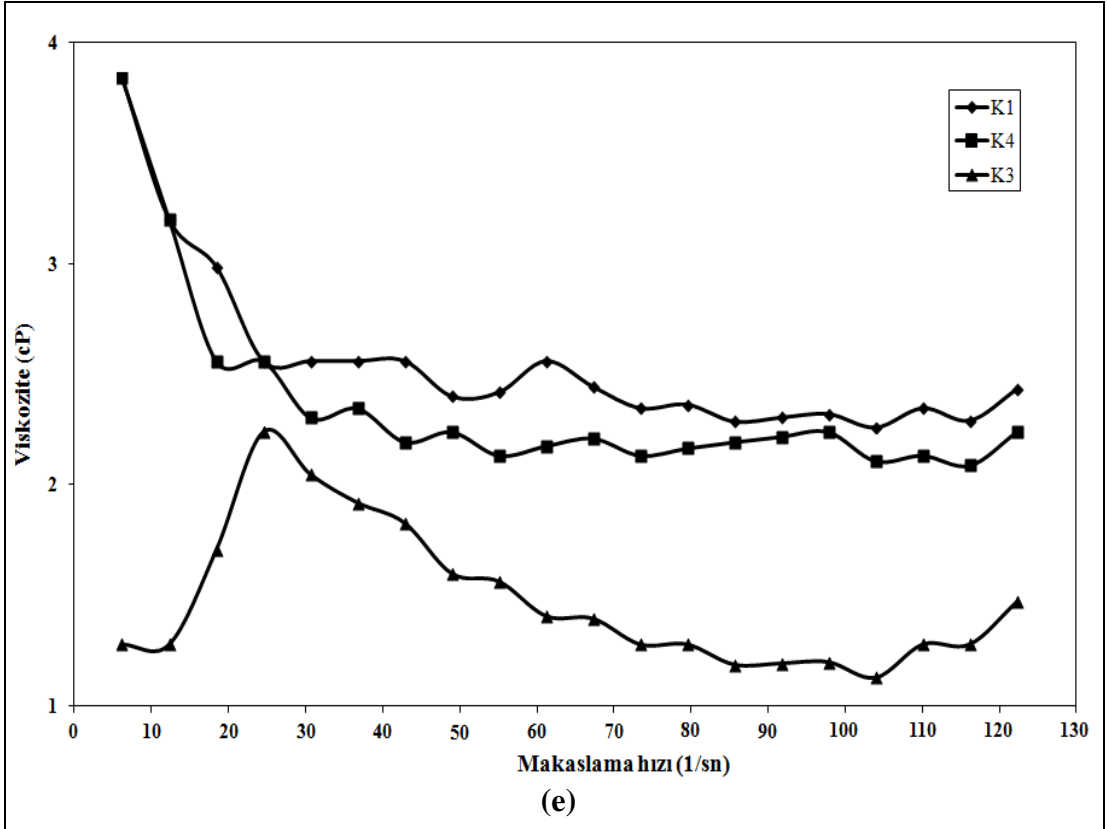
G1, G3, G6, G8, G10, G12, G13, G14, G15, G24, G29 ve G30 çözeltileri 2 - 5 cP arasında değişen viskozite değerleri vermiştir (Şekil 4.1 (b)) ve bu çözeltiler de *newtonian* özellik göstermiştir. G2, G4, G5, G9, G11, G20, G25, G27 çözeltilerinin viskozitesi ise 10 - 17 cP arasında değişmiştir (Şekil 4.1 (c)) ve bu çözeltiler de *newtonian* özellik göstermiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

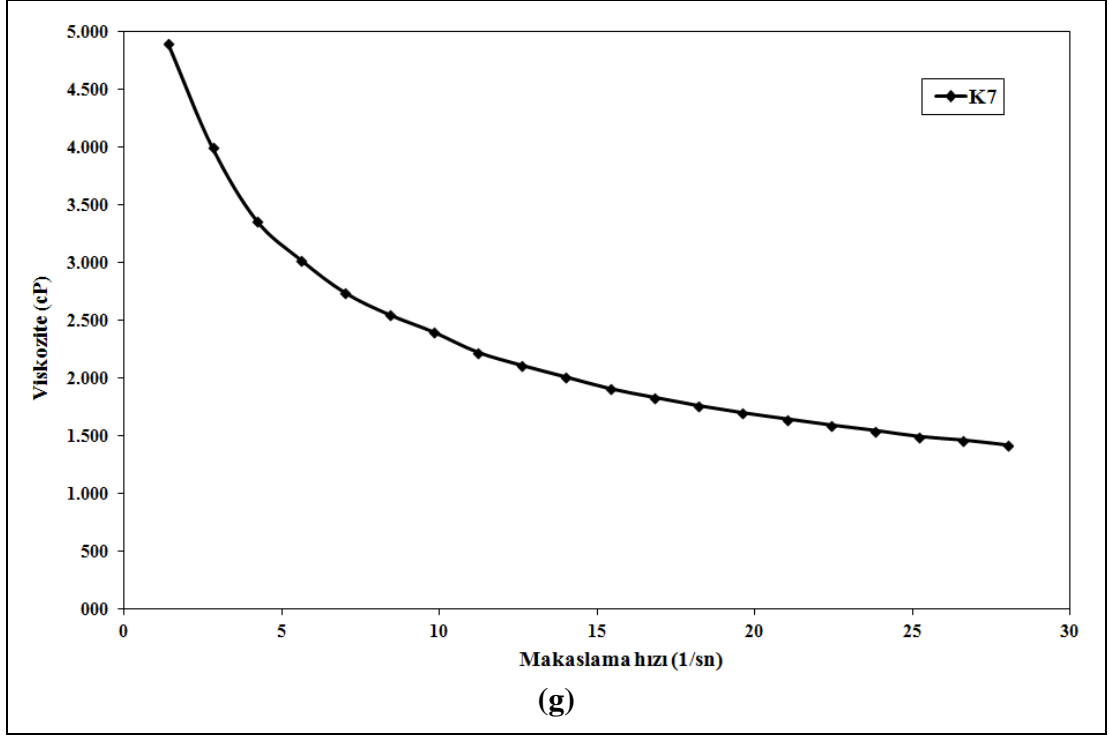
G7 çözeltilisinin içerisindeki melaminin tam olarak çözünmemesi nedeniyle, Şekil 4.1 (d) 'de gösterilen viskozite grafiğinde G7 çözeltilisinin viskozite değerlerinin makaslama hızına bağlı olarak dalgalanma gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca Şekil 4.1 (d) 'den; G17, G19 ve G22 çözeltilerinin 32 - 41 cP aralığında viskozite değerleri gösterdikleri ve bu çözeltilerin makaslama hızına bağlı olarak viskozite değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla, Ruco Coat FC 9005 içeren bu çözeltilerin non-*newtonian* özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Ticari polivinil asetat polimerini içeren K6 çözeltilisinin 245 cP değeri ve diğer ticari polimerlerden ise poliüretan esaslı polimer (Ruco Coat PU 1110) içeren K7 çözeltilisinin 1830 cP değeri ile en yüksek viskozite değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir (Şekil 4.1 (f) ve (g)). Polivinil asetat (K6) ve poliüretan (K7) esaslı polimerler non-*newtonian* özellik gösterirken, akrilat (K5) ve florokarbon (K8) esaslı polimerler ise sırasıyla 68 ve 18 cP viskozite değeri ve *newtonian* özellik göstermiştir (Şekil 4.1 (f)) (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).









Şekil 4.1 : Nanosol reçetelerinin, organik-inorganik hibrid kaplama patı reçetelerinin, konvansiyonel su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi reçetelerinin ve konvansiyonel polimer reçetelerinin viskozite grafikleri

4.3 Kütlesel Artış Sonuçları

Kaplama işlemi yapıldıktan sonra tüm kumaşların kütlelerinde artış görülmüştür. Kütlesel artış değerleri; özellikle asidik koşullarda işlem yapılan kumaşlarda yüksek olarak bulunurken, bazik koşullarda işlem yapılan kumaşlarda düşük (% 0 (S6) ve % 0,39 (S7)) olarak bulunmuştur. Konvansiyonel su-yağ iticilik işlemine (Konv.) göre işlem yapılan kumaşlarda da % 0,28 gibi düşük bir değerde kütlesel artış elde edilmiştir. Asidik koşullarda işlem yapılan kumaşlarda ise; S3 reçetesi ile işlem gören kumaşta % 14,37 kütlesel artış elde edilirken, modifiye edilen nanosollerde en yüksek kütlesel artış değeri (% 18,17) GLYEO başlatıcı maddesi içeren çözelti (S16) ile işlem gören kumaşlarda gözlenmiştir (Şekil 4.2 (a) ve Tablo 4.1). Bunun GLYEO başlatıcı maddesinin yüksek çapraz bağlama özelliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Özel su iticilik bitim işlemleri 1 'de sırasıyla; S18a, S19a, S19b, S17a ve S20a reçeteleri ile yüksek kütlesel artış değerleri (sırasıyla % 10,63, % 10,24, % 8,78, % 8,53, % 7,69) elde edilmiştir (Şekil 4.2 (a) ve Tablo 4.2).

Özel su iticilik bitim işlemleri 2 'de ise en yüksek kütleli artış değerleri % 12,61, % 11,11 ve % 7,56 olarak sırasıyla S24, S22 ve S23 reçeteleri ile elde edilmiştir (Şekil 4.2 (a) ve Tablo 4.2).

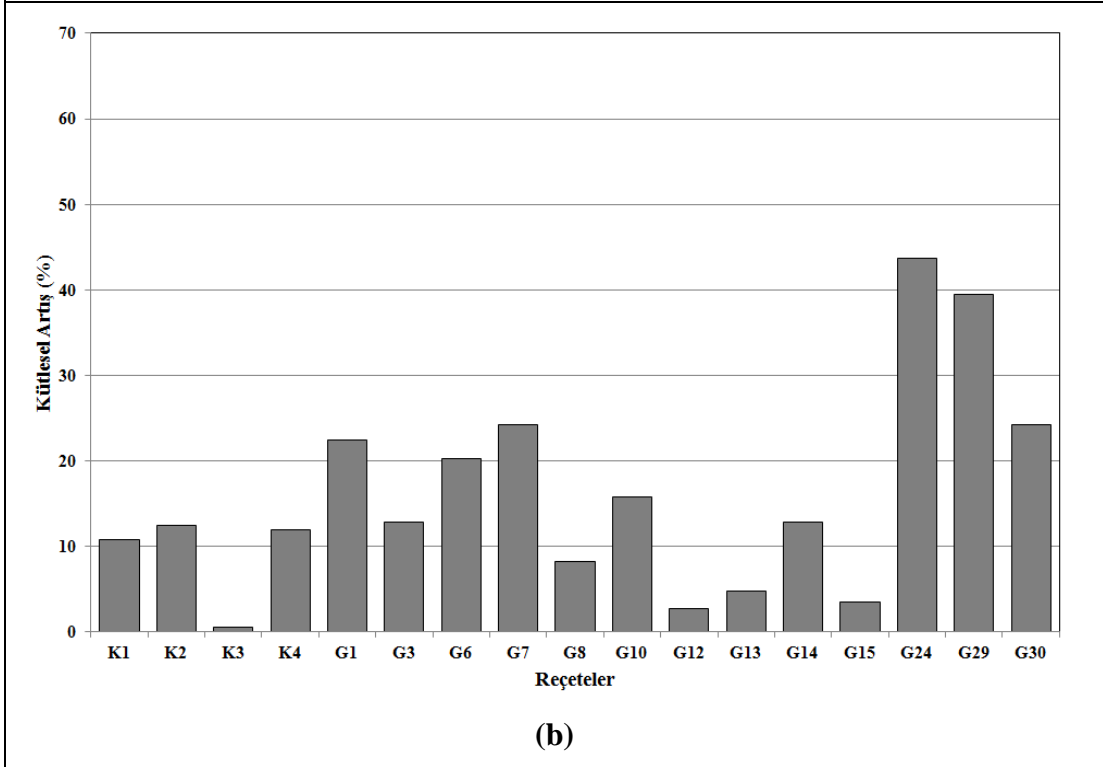
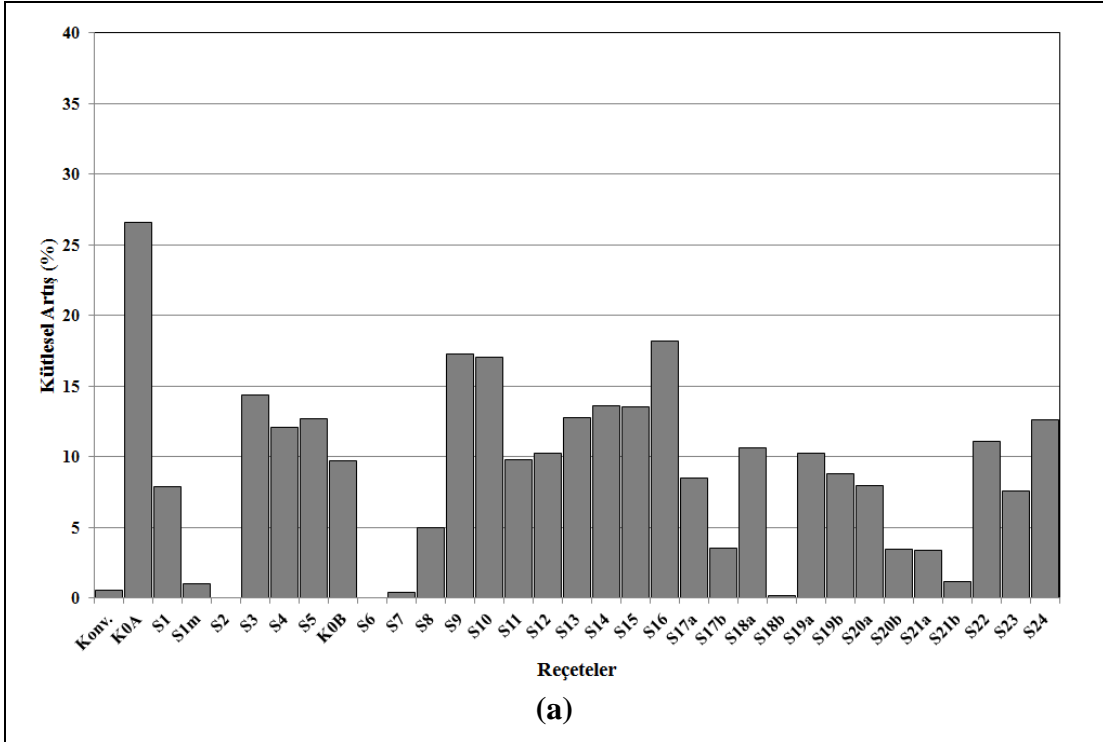
VTEO, FES, ZrA, TIPT, AMMO ve GLYEO katkıli nanosoller (S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16) ile kaplanan kumaşlarda; en yüksek kütleli artış değerleri S10 ve S16 reçeteleri ile işlem gören kumaşlarda (sırasıyla % 17,02 ve % 18,17; VTEO ve GLYEO katkıli) gözlenirken, en düşük kütleli artış değeri ise S11 reçetesi ile işlem gören kumaşta (% 9,79; FES katkıli) gözlenmiştir (Şekil 4.2 (a) ve Tablo 4.1).

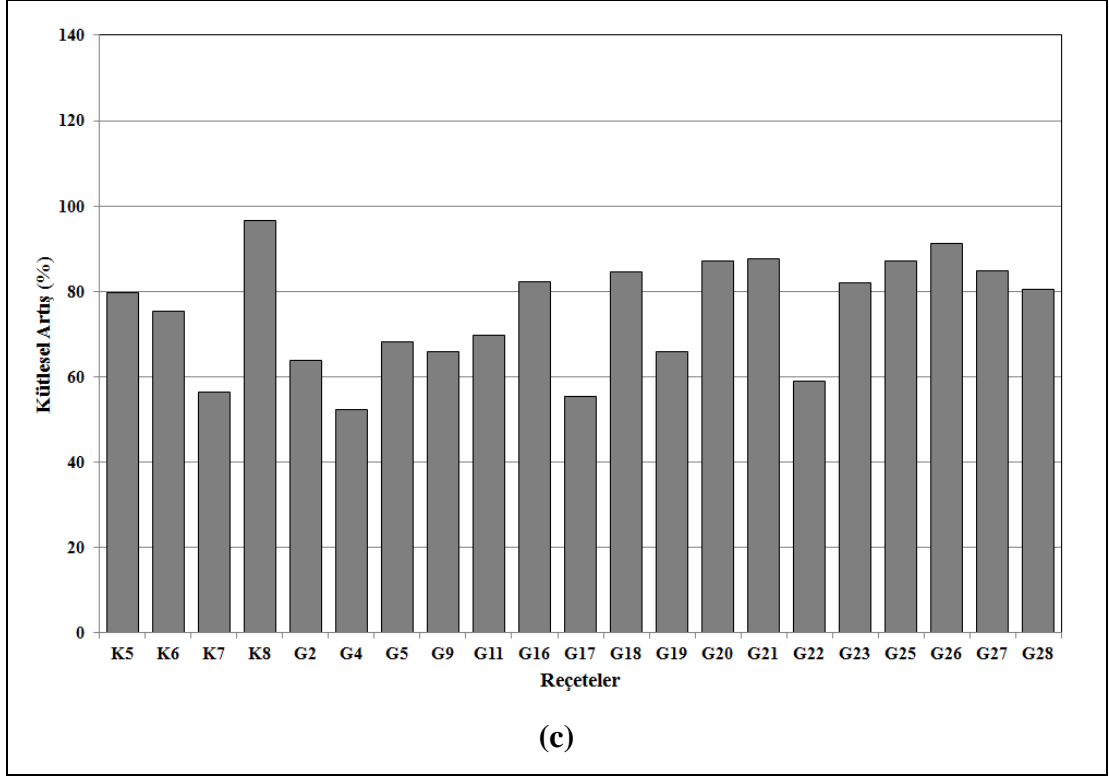
Güç tutuşurluk ve su-yağ iticilik özelliklerini birlikte kazandıran işlemlerde ise; polimer ilavesi olan ve polimer ilavesi olmayan reçeteler ayrı ayrı incelenmiştir.

Polimer içermeyen çözeltiler incelendiğinde; 5,82 gr guanidin fosfat, fosforik asit, amonyum hidrojen fosfat, sodyum heksametafosfat, trifenilfosfat, disodyum hidrojen fosfat gibi güç tutuşurluk aditif maddelerini içeren nanosoller ve konvansiyonel çözeltiler % 0,55 (K3) - % 24,25 (G7) (G7 reçetesinin içerdiği melamin çözeltide homojen olarak dağılmadığı için G1 reçetesi % 22,49 ile en yüksek değere sahiptir.) aralığında düşük kütleli artış değerleri vermiştir. G1 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama dayanımını artırmak için üre ilave edilerek hazırlanan G30 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinin kütleli artış değerinin ise % 24,22 olduğu bulunmuştur (Şekil 4.2 (b), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Polimer katkıli nanosoller ve konvansiyonel reçeteler içerisinde en yüksek kütleli artış K8 reçetesiyle (% 96,47), en düşük kütleli artış ise G4 reçetesiyle (% 52,36) elde edilmiştir (Şekil 4.2 (c), Tablo 4.4).

Sonuç olarak; polimer katkısı ve üre ilavesi, kaplanan kumaşların kütleli artış değerlerini yükseltmiştir.





Şekil 4.2 : (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Vinil asetat, Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin kütle artışı değerleri

4.4 Beyazlık ve Sarılık Ölçümü Sonuçları

Polimer katkılı ve katkısız nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin beyazlık değerleri düşmüş, sarılık değerleri ise artmıştır. Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile S1 - S16 arasındaki reçete uygulamaları içerisinde beyazlık değerindeki en yüksek düşüş (Stensby 'a göre 80,92 'den 61,65 'e) ve sarılık değerindeki en yüksek artış (7,62 'den 18,30 'a) AMMO içeren S15 reçetesi ile kaplanan kumaş örneklerinde gözlenmiştir (Şekil 4.3 (a) ve Şekil 4.4 (a)). Bu sararmanın kumaş yüzeyinde oluşan azot dioksitlerden kaynaklandığı düşünülmüştür. Beyazlık değerlerindeki en yüksek değerler ise TDFOES içeren sırasıyla S1m (80,19) ve S8 (77,54) reçeteleri ile elde edilmiştir (Tablo 4.1).

Su iticilik değerleri bakımından optimum koşullar olarak belirlenen HDMS 'nin başlatıcı madde olarak kullanıldığı S3 reçetesine göre işlem gören kumaşlarla diğer denemelere göre daha iyi beyazlık değerleri (Stensby 'a göre 80,92 'den 76,38 'e) elde edilmiştir. Bu kumaşın sarılık değerindeki artış da kabul edilebilir düzeyde kalmıştır. İyi su iticilik ve yağ iticilik değerleri için optimum koşullar olarak

belirlenen S3 reçetesine Ruco Guard AFB ilavesi ile üretilen S5 reçetesine göre işlem gören kumaşın beyazlık değerinde de önemli bir değişim gözlenmemiştir (Stensby 'a göre 80,92 'den 75,68 'e) (Tablo 4.1).

VTEO, FES, ZrA, TIPT, AMMO ve GLYEO katkılı nanosoller (S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16) ile kaplanan kumaşların beyazlık değerleri 61,65 (S15, AMMO katkılı) - 74,38 (S12, ZrA katkılı), sarılık değerleri ise 18,3 (S15) - 8,77 (S12) arasında değişmiştir (Şekil 4.3 (a) ve Şekil 4.4 (a)) (Tablo 4.1).

S17a - S21b aralığındaki özel su iticilik bitim işlemi reçetelerinden S19a (76,76) ve S19b (74,59) dışındaki reçetelerle kaplanan kumaş örneklerinin beyazlık değerlerinde önemli düşüşler gözlenmiştir. Genelde (S19 hariç) ise; (b) reçetelerinin (a) reçetelerine göre daha yüksek beyazlık değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. En düşük beyazlık değeri S20a (30,41) reçetesi ile en yüksek beyazlık değeri ise S19a (76,76) reçetesi ile işlem gören kumaşlarda tespit edilmiştir (Şekil 4.3 (a)). En yüksek sarılık değeri ise S20b (57,05) ve en düşük sarılık değeri de S19a (9,88) reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir (Şekil 4.4 (a)) (Tablo 4.2).

S22, S23 ve S24 reçeteleriyle özel su iticilik bitim işlemi görmüş kumaş örneklerinde ise sırasıyla 77,28, 77,70 ve 77,02 gibi yüksek beyazlık değerleri ve sırasıyla 9,17, 9,11 ve 9,41 gibi düşük sarılık değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.3 (a) ve Şekil 4.4 (a)) (Tablo 4.2).

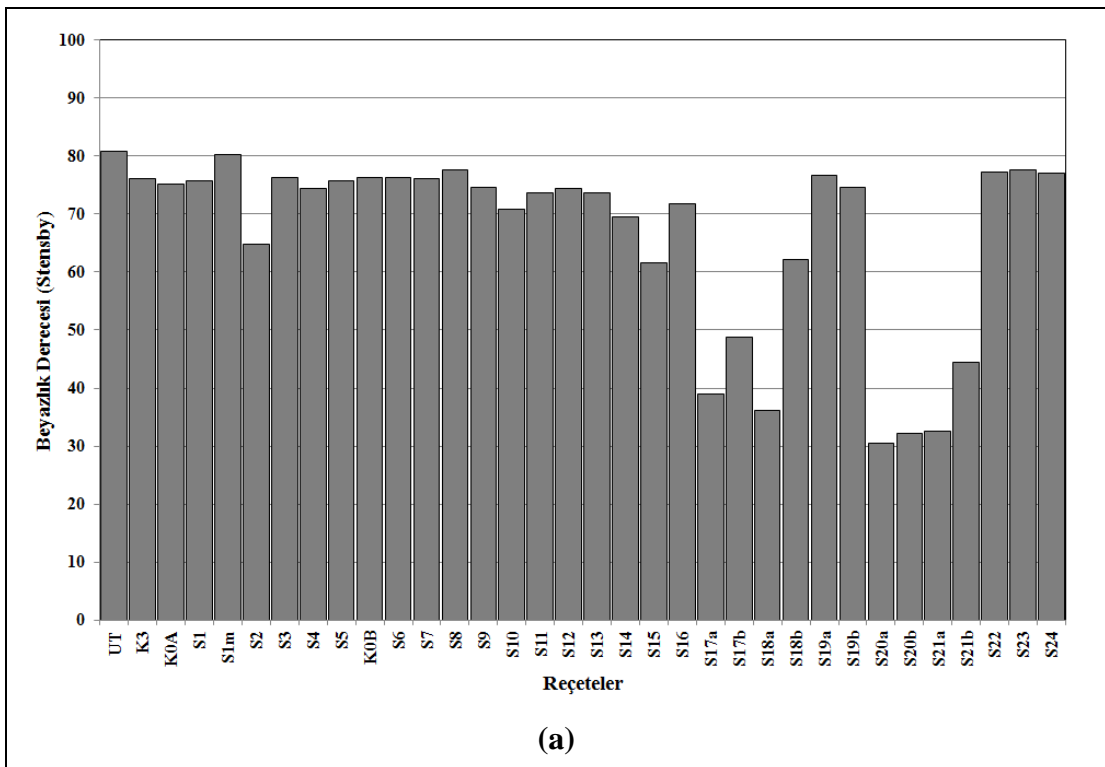
Konvansiyonel güç tutuşurluk reçeteleri (K1, K2, K4) ile elde edilen beyazlık değerleri sırasıyla 65,45, 62,85, 67,59 olarak tespit edilmiştir. Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaşların beyazlık ve sarılık değerleri incelendiğinde (Şekil 4.3 (b) ve Şekil 4.4 (b)) ise en düşük beyazlık değeri G8 (62,13) ve en yüksek beyazlık değeri G14 (77,85) reçeteleri ile elde edilmiştir. G8 reçetesi dışındaki diğer nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaşların beyazlık değerlerinin K2 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin beyazlık değerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

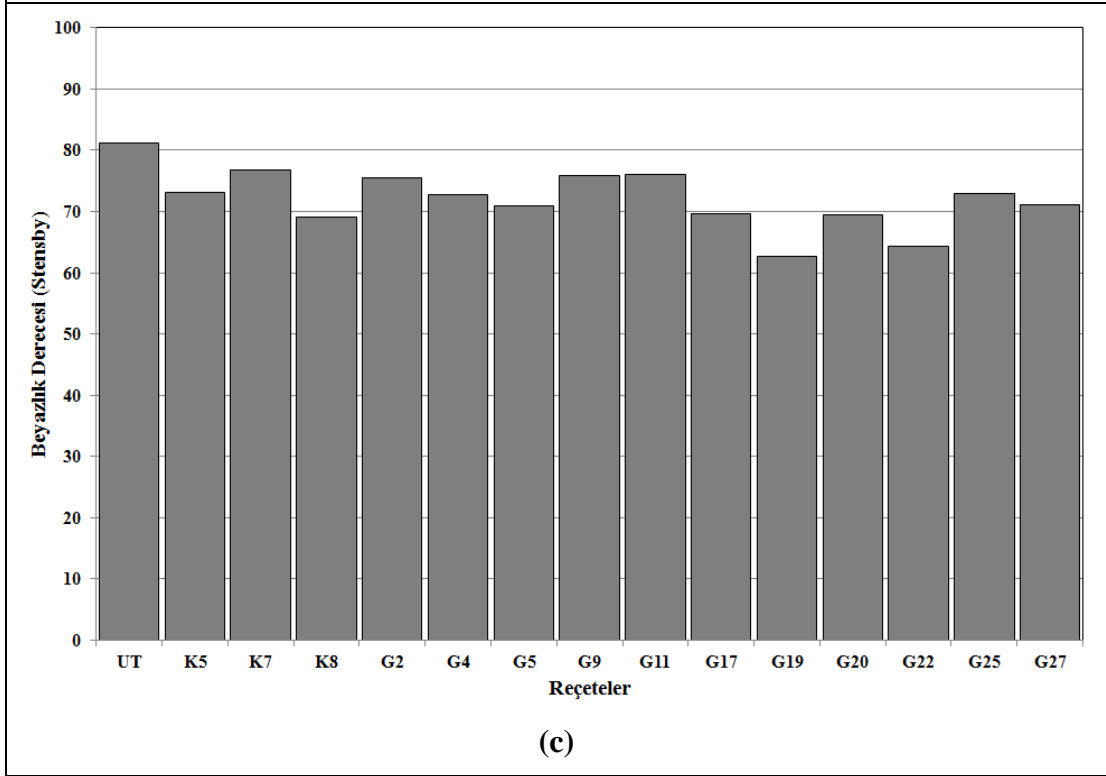
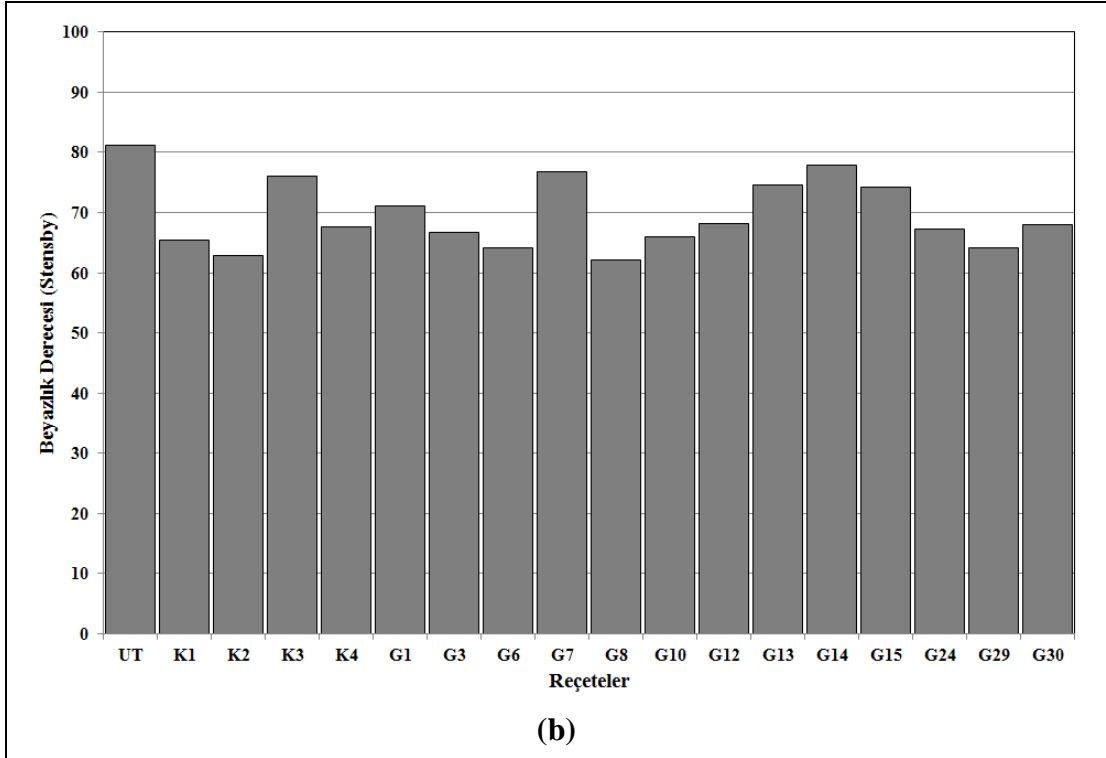
Akrilat ve florokarbon esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinden en yüksek beyazlık değeri G11 (76,06; akrilat esaslı polimer içeren), en düşük beyazlık değeri ise G19 (62,70; florokarbon esaslı polimer içeren) reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir (Şekil 4.3 (c)). En düşük

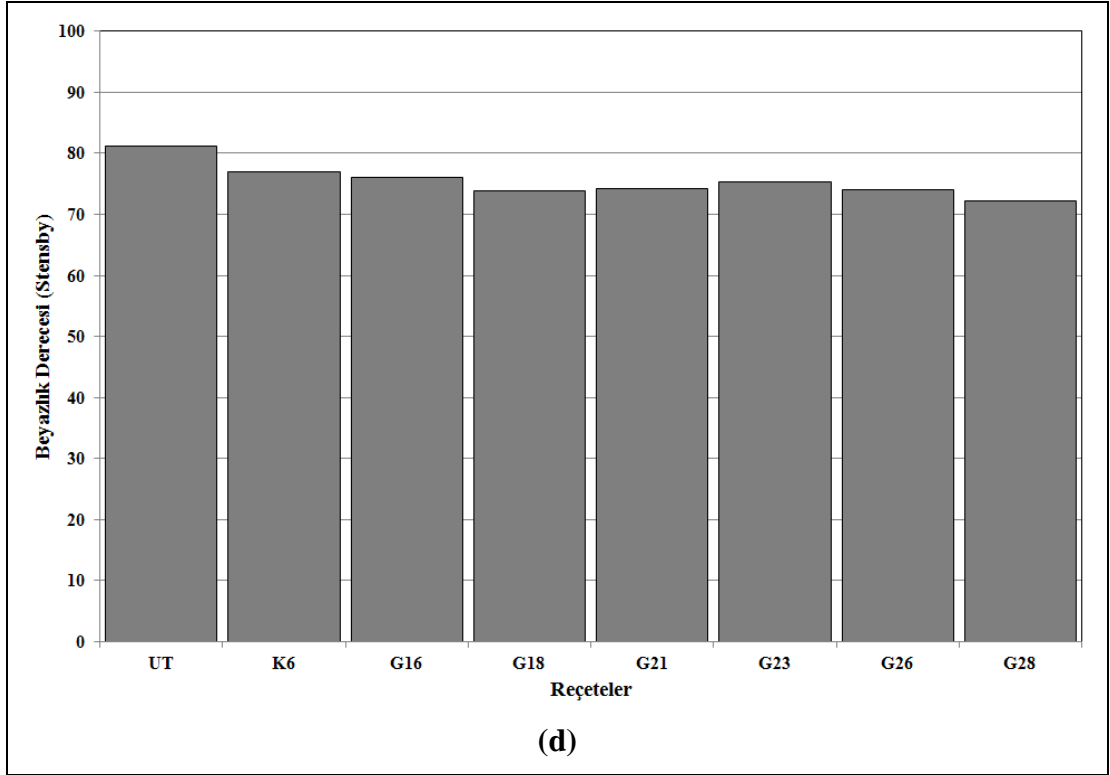
sarılık değeri G9 (8,38; akrilat esaslı polimer içeren) ve en yüksek sarılık değeri de G19 (16,56; florokarbon esaslı polimer içeren) reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir (Şekil 4.4 (c)) (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Vinil asetat esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinden en yüksek beyazlık değeri G16 (76,10), en düşük beyazlık değeri ise G28 (72,20) reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir (Şekil 4.3 (d)). En düşük sarılık değeri G16 (6,35) ve en yüksek sarılık değeri de G28 (10,16) reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir (Şekil 4.4 (d)) (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

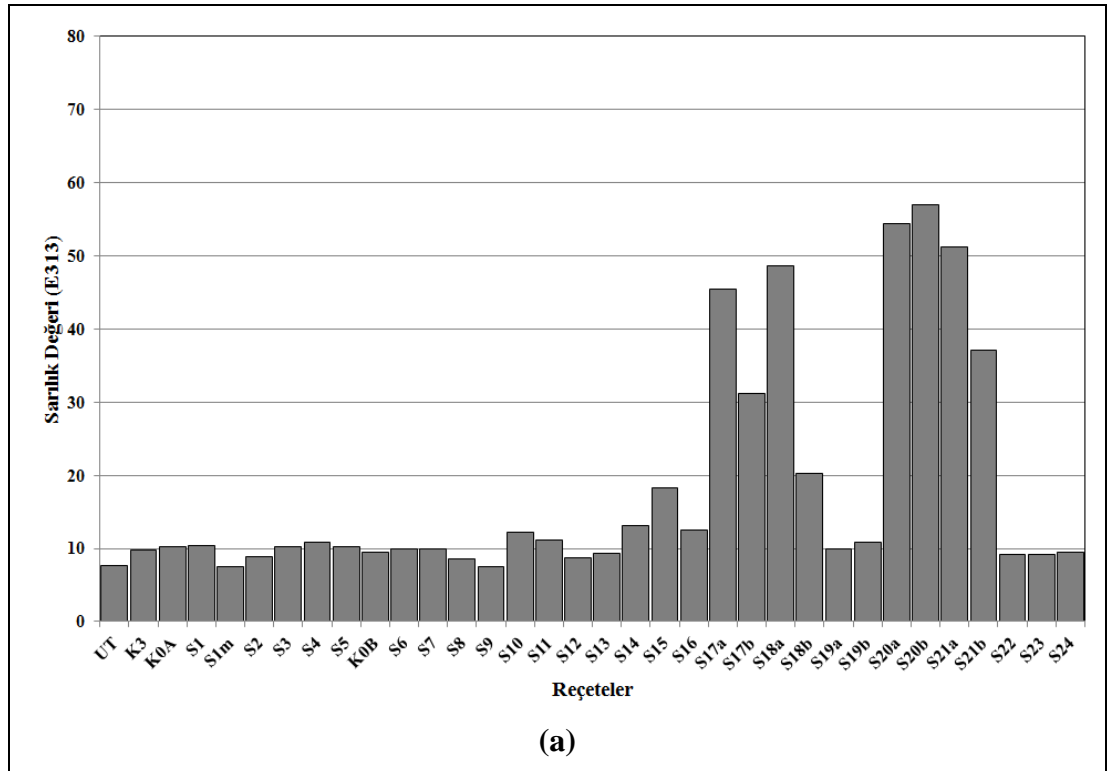
Yıkamaya dayanıklı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk etkisi elde edilen G18 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinin beyazlık değeri 73,91 ve sarılık değeri 8,09 olarak bulunmuştur. Bu değerler konvansiyonel K1 reçetesiyle işlem gören kumaş örneklerinin beyazlık değerlerinden (65,45) daha yüksektir ve sarılık değerlerinden (17,04) daha düşüktür. Dolayısıyla nanosol ile hazırlanan polimerik organik-inorganik kaplamalar sayesinde K3 reçetesi (76,04) haricindeki konvansiyonel reçetelerle işlem gören kumaş örneklerine göre daha iyi beyazlık değerleri elde edilmiştir. Hem iyi su-yağ iticilik, hem de iyi güç tutuşurluk özelliği gösteren G18 reçetesi ile işlem gören kumaşların beyazlık değerlerinde nispeten yüksek bir düşüş olmadığı (80,92 'den 73,91 'e) da tespit edilmiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

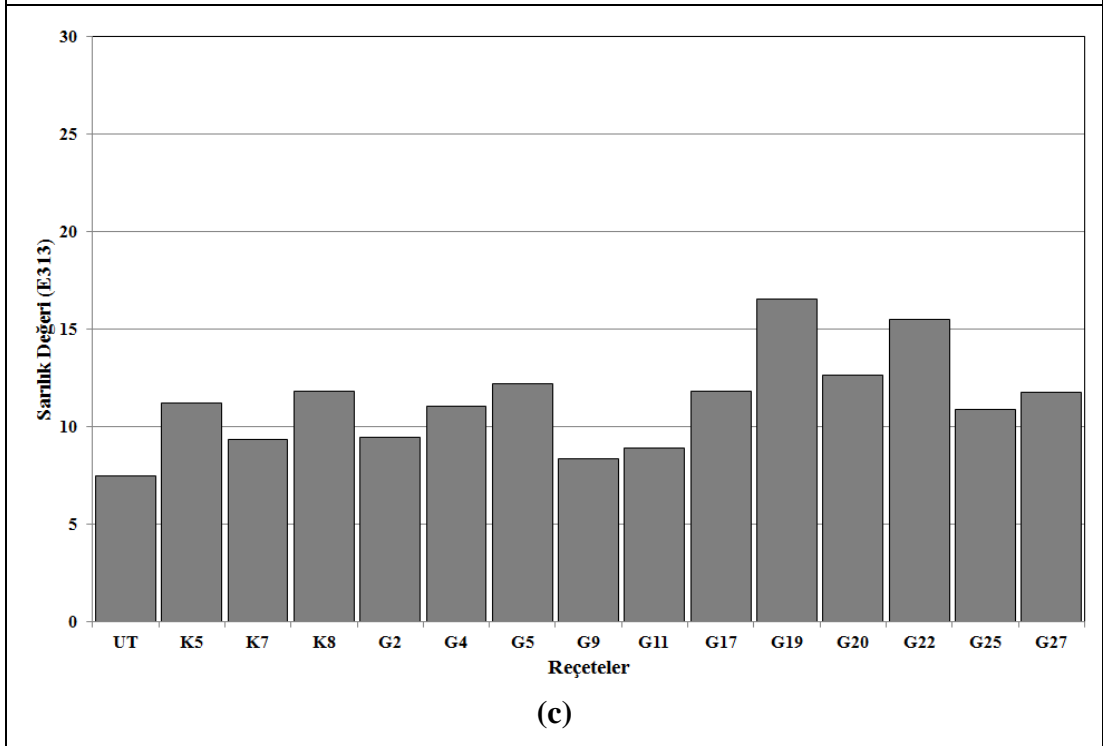
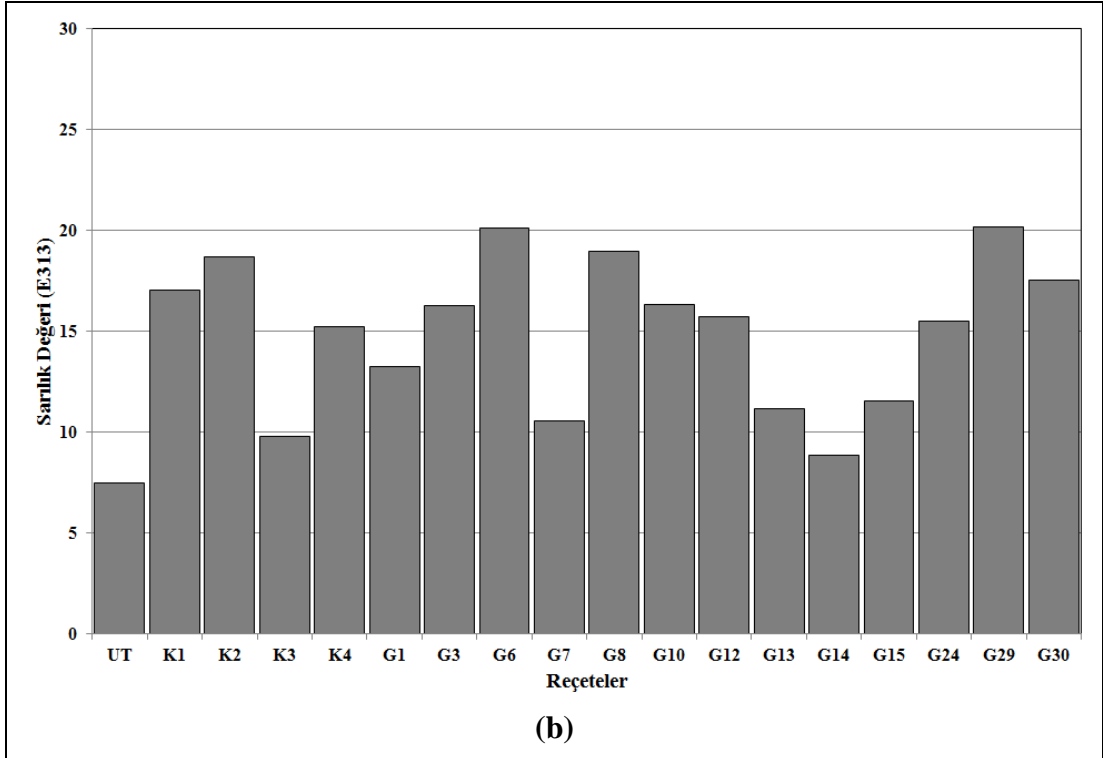


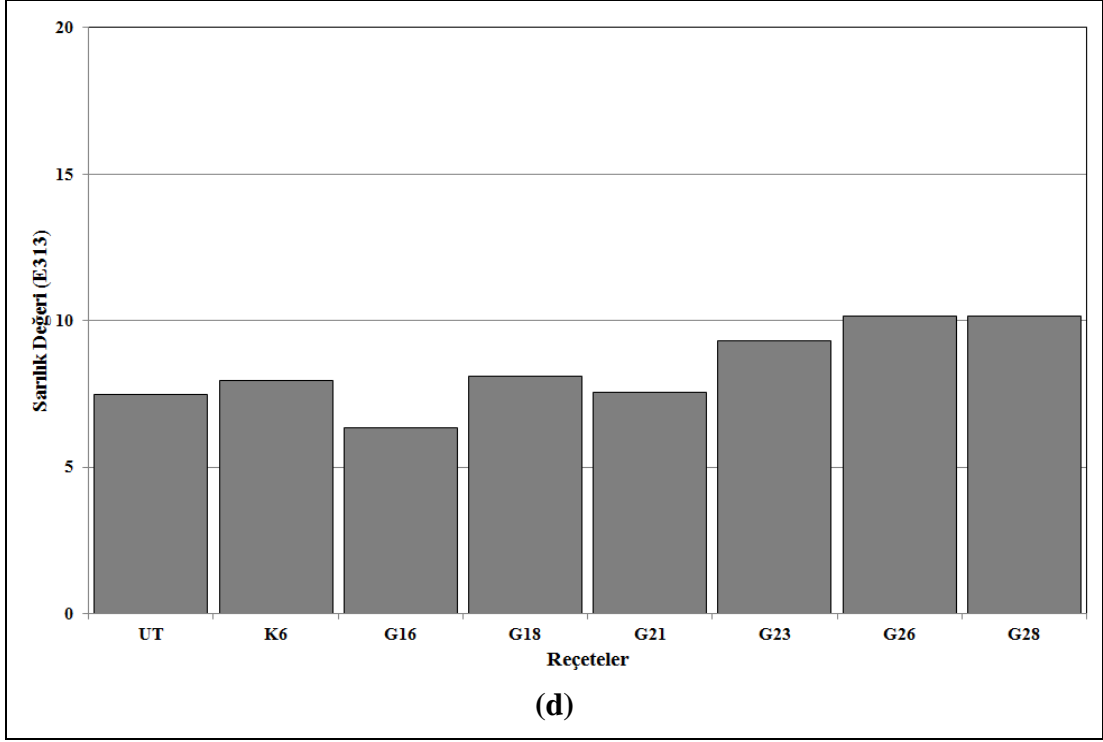




Şekil 4.3 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin Stensby 'a göre beyazlık değerleri







Şekil 4.4 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin E313 'e göre sarılık değerleri

4.5 Buruşmazlık Açısı Sonuçları

Buruşmazlık açısı ölçümü sonuçlarına göre; TDFOES ve HDMS katkılı asidik nanosol çözeltileri ile işlem gören kumaşların işlem görmemiş kumaşa göre genel olarak daha düşük buruşmazlık açısı değerine sahip olduğu (90° 'den $58,5^\circ$ ve 86° arasındaki değerlere (S1 'den S5 'e)) bulunmuştur. TDFOES katkılı bazik nanosol çözeltileri ile işlem gören kumaşların buruşmazlık açısı değeri de işlem görmemiş kumaşa göre daha düşük (S6, 64°) olurken, HDMS katkılı bazik nanosol çözeltileri ile işlem gören kumaşların buruşmazlık açısı değeri işlem görmemiş kumaşa göre daha yüksek (S7, 101°) olmuştur. Hekzadesiltrimetoksisilanın (HDMS) uzun karbon zinciri sayesinde buruşmazlık etkisi gösterdiği düşünülebilir. Konvansiyonel işleme göre kaplanan kumaşların da buruşmazlık açısı değerinin işlem görmemiş kumaşa göre daha düşük olduğu (90° 'den $79,5^\circ$ 'ye (K3)) tespit edilmiştir. TDFOES ve HDMS miktarının 2 katına çıkarılması buruşmazlık değerlerinin artmasına (97° (S8) ve 108° (S9)) neden olmuştur (Şekil 4.5 (a) ve Tablo 4.1).

Buruşmazlık açısı değerlerinin işlemsiz kumaşla karşılaştırıldığında bazı reçetelerde azaldığı bazı reçetelerde ise arttığı gözlenmiştir. TDFOES ve HDMS ile asidik koşullarda işlem gören kumaş örneklerinin (S1 ve S3) buruşmazlık açısı değerleri işlem görmemiş kumaşa göre düşerken (90° 'den sırasıyla 85° ve 75° 'ye), TDFOES ve HDMS 'nin konsantrasyonu artırılarak işlenen kumaş örneklerinin (S8 ve S10) buruşmazlık açısı değerleri işlem görmemiş kumaşa göre artış göstermiştir (90° 'den sırasıyla 97° ve 108° 'ye). İyi su iticilik ve yağ iticilik değerleri için optimum koşullar olarak belirlenen S3 reçetesine Ruco Guard AFB ilavesi ile üretilen S5 reçetesine göre işlem gören kumaşın buruşmazlık değerinde ise önemli bir değişim gözlenmemiştir (90° 'den 86° 'ye). Sonuç olarak kumaşın doğal özelliklerinde önemli bir değişim olmamıştır (Şekil 4.5 (a) ve Tablo 4.1).

VTEO, FES, ZrA, TIPT, AMMO ve GLYEO katkılı nanosoller ile kaplanan kumaşların (S10 'dan S16 'ya) buruşmazlık değerlerinde ise; AMMO katkılı nanosol ile işlem gören kumaş (S15, 61°) dışındaki kumaşların buruşmazlık değerlerinde önemli bir düşüş gözlenmemiştir. Özellikle VTEO, FES ve GLYEO başlatıcı maddeleri kullanarak hazırlanan çözeltiler (S10, S11, S16) ile işlem gören kumaşların buruşmazlık açısı değerlerinin (sırasıyla 131° , 104° ve 110°) işlem görmemiş kumaşa göre arttığı tespit edilmiştir. Buruşmazlık açısı değerlerinde en fazla artış (90° 'den 131° 'ye) VTEO başlatıcı maddesini içeren reçete (S10) ile işlem gören kumaşta görülmüştür. Kumaşlara buruşmazlık özelliği kazandırmak amacıyla bu maddelerle özellikle sol-jel yöntemi kullanılarak çalışılabileceği sonucuna varılmıştır. Buruşmazlık açısı değerlerinde en fazla düşüş (90° 'den 61° 'ye) ise AMMO başlatıcı maddesini içeren çözelti (S15) ile işlem gören kumaşta görülmüştür (Şekil 4.5 (a) ve Tablo 4.1).

S17a - S21b arasındaki özel su iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin buruşmazlık açısı değerleri 53° (S18a) - 69° (S17b) arasında değişmiş yani bu kumaşlar düşük buruşmazlık açısı değerleri göstermişlerdir (Şekil 4.5 (a) ve Tablo 4.2).

S22, S23, S24 reçeteleri ile özel su iticilik bitim işlemi görmüş kumaş örneklerinin buruşmazlık açısı değerleri ise sırasıyla 65° , 79° , $55,5^{\circ}$ olarak tespit edilmiştir ve sonuç olarak bu örnekler de nispeten düşük buruşmazlık açısı değerleri vermiştir (Şekil 4.5 (a) ve Tablo 4.2).

Güç tutuşurluk kazandıran konvansiyonel bitim işlemi (K1) ile işlem gören kumaşın buruşmazlık açısı değeri işlem görmemiş kumaşa göre az miktarda azalırken (90° 'den 86° 'ye), su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin kombine edildiği konvansiyonel bitim işlemleri (K2 ve K4) ile işlem gören kumaşların buruşmazlık açısı değerleri işlem görmemiş kumaşa göre artmıştır (90° 'den $101,5^{\circ}$ ve 107° 'ye) (Şekil 4.5 (b) ve Tablo 4.4).

Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemleriyle işlem gören G3 (93°) ve G6 (101°) örnekleri dışındaki diğer örneklerde (sırasıyla G29 ($43,5^{\circ}$) < G24 < G15 \leq G12 < G13 < G30 < G8 < G14 < G10 < G7 < G1 (72°)) işlem görmemiş kumaşın buruşmazlık açısı değerinden (90°) daha düşük buruşmazlık açısı değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.5 (b), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

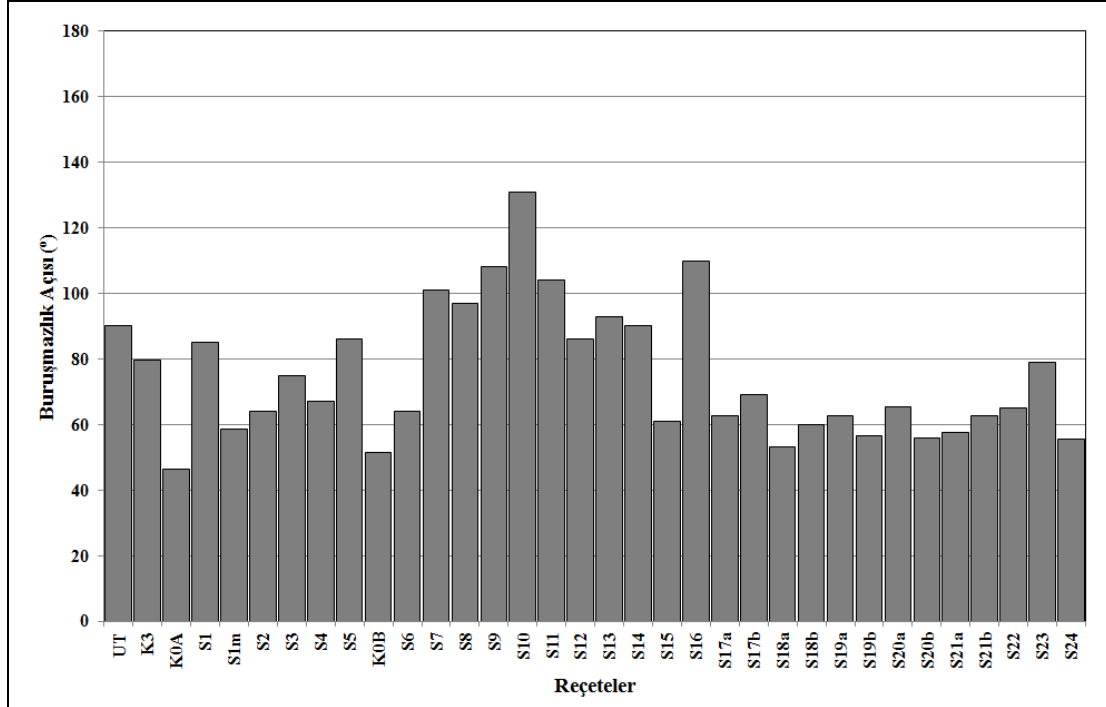
Tek başına akrilat (K5) ve florokarbon (K8) esaslı polimerlerle konvansiyonel bitim işlemi gören kumaş örnekleri sırasıyla $135,5^{\circ}$ ve $49,5^{\circ}$ buruşmazlık açısı değerleri vermişlerdir. Florokarbon esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri (G17, G19, G22) ile bitim işlemi gören kumaş örnekleri için nispeten düşük buruşmazlık açısı değerleri (sırasıyla 94° , 92° , 90°) elde edilirken, akrilat esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri ile bitim işlemi gören kumaş örnekleri için 120° - $142,33^{\circ}$ aralığında yüksek buruşmazlık açısı değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.5 (c), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5)).

Tek başına vinil asetat (K6) esaslı polimerle konvansiyonel bitim işlemi gören kumaş örnekleri $48,5^{\circ}$ gibi düşük buruşmazlık açısı değerleri vermiştir. Hazır ticari vinil asetat esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde (G16, G18, G21, G23, G26, G28 reçeteleri için) $43,5^{\circ}$ (G16) - 51° (G23) aralığında düşük buruşmazlık açısı değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.5 (d), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5)).

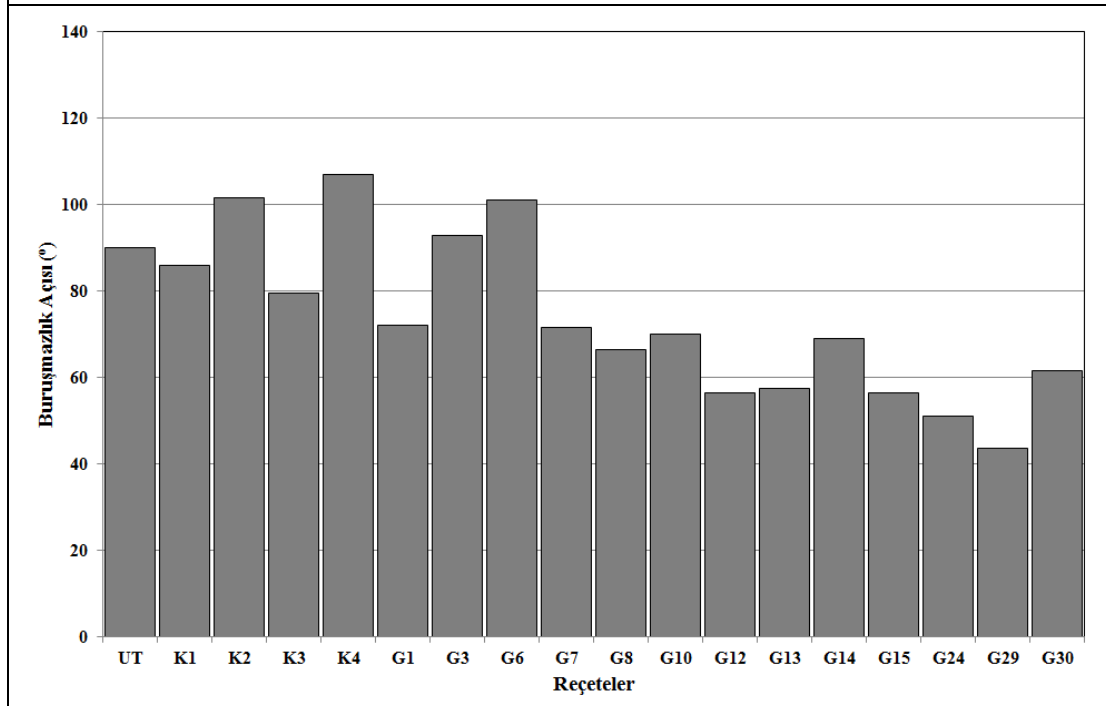
Polimer katkılı nanosollerle bitim işlemi gören kumaş örneklerinde; en düşük buruşmazlık açısı değerleri vinil asetat esaslı polimerlerle kombinasyonla, daha sonra ise florokarbon esaslı polimerlerle kombinasyonla elde edilirken, en yüksek buruşmazlık açısı değerleri akrilat esaslı polimerlerle nanosollerin kombine edildiği reçetelerle işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir.

Yıkamaya dayanıklı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk etkisi elde edilen G18 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinin buruşmazlık açısı değerleri (50° civarında) ise

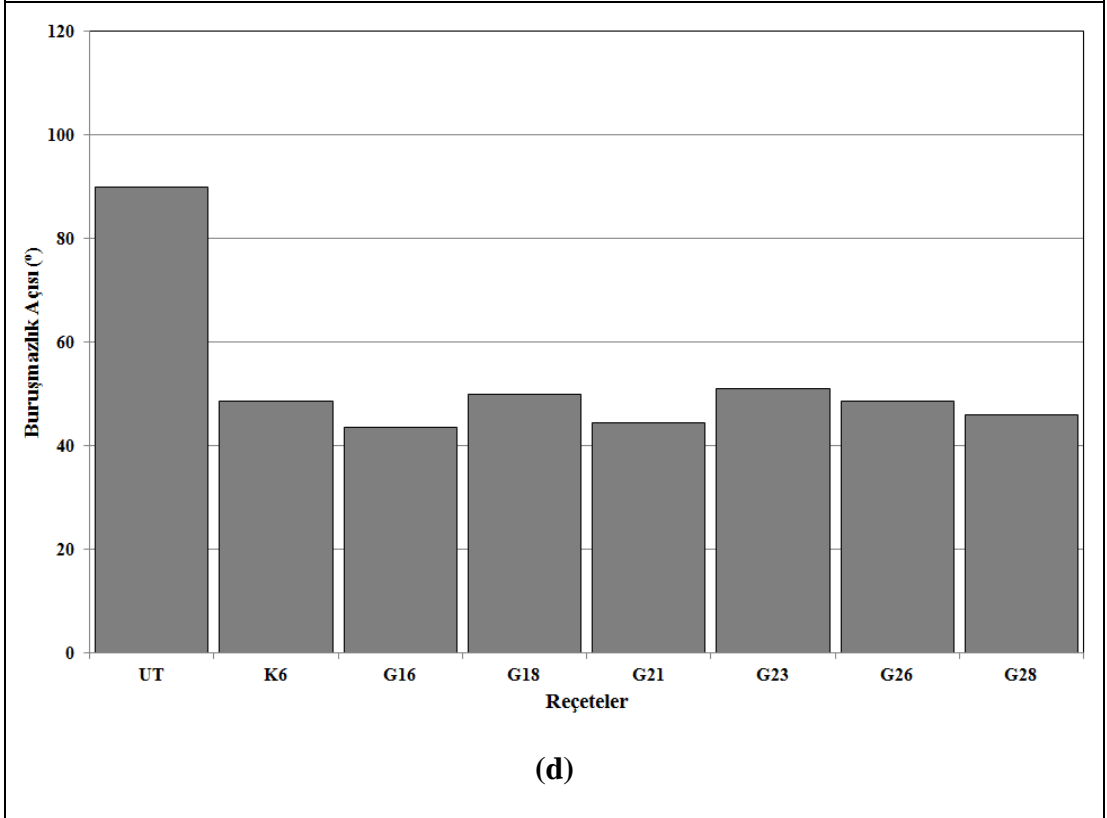
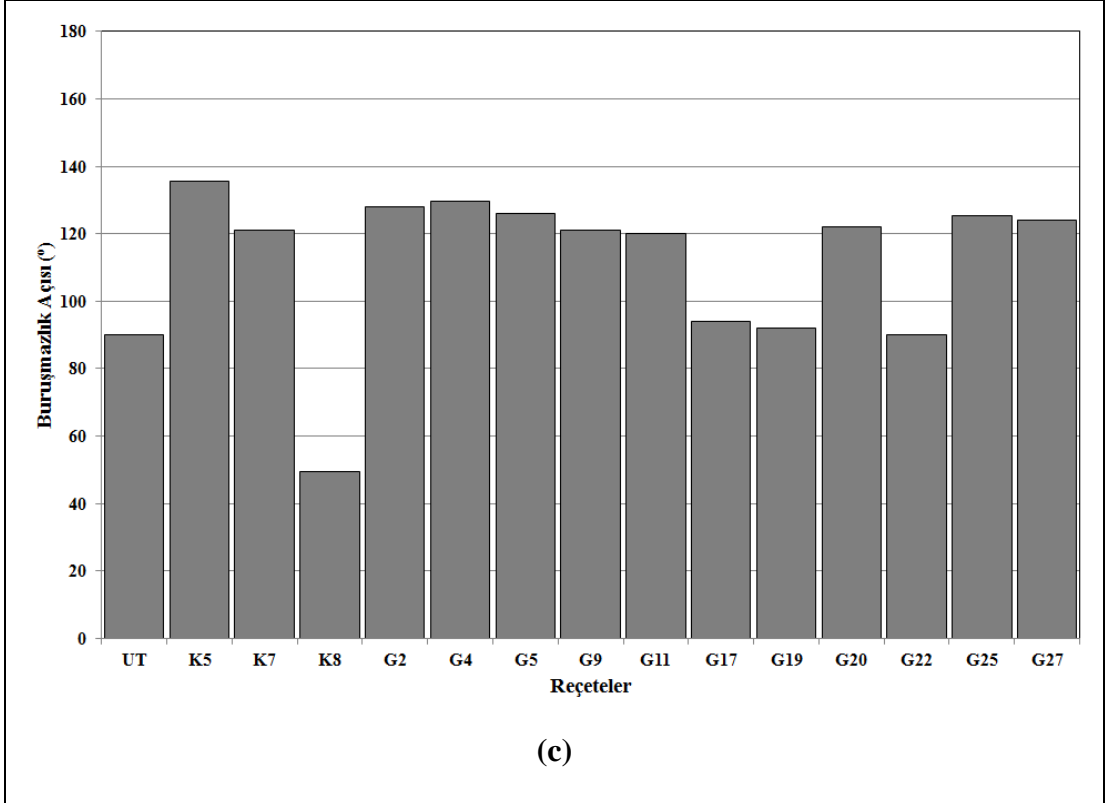
işlem görmemiş kumaşın buruşmazlık açısı değerine (90°) göre düşüş göstermiştir (Şekil 4.5 (d) ve Tablo 4.5).



(a)



(b)



Şekil 4.5 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin buruşmazlık açısı değerleri

4.6 Eğilme Uzunluğu Sonuçları

Asidik nanosol çözeltiler ile işlem gören kumaş örnekleri; mukavemet ve kütleli artış ölçümleri sonuçlarına paralel olarak elde edilen kaplama kalınlığı ile birlikte sertlik kazanmış ve eğilme uzunluğu değerleri işlem görmemiş kumaşa göre 2,3 cms 'den 4,9 cms (S1) ve 4,4 cms 'ye (S3) en yüksek artışı göstermiştir. Bazik nanosol çözeltiler ile kaplanan kumaş örneklerinin eğilme uzunluğu değerlerinde ise işlem görmemiş kumaşa göre önemli bir düşüş (2,3 cms 'den 1,7 cms (S6) ve 1,9 cms 'ye (S7)) gözlenmezken, konvansiyonel yöntemle göre işlem gören kumaş örneği (K3) bu iki grup numunenin sonuçlarının arasında bir eğilme uzunluğu değeri (2,35 cms) vermiştir (Şekil 4.6 (a) ve Tablo 4.1).

Dolayısıyla asidik koşullarda yapılan işlemin kumaşa belli oranda sertlik kazandırdığı sonucuna varılmıştır. Bu sertlik S3 reçetesine Ruco Guard AFB ilave edilen S5 reçetesi ile bir miktar düşürülebilmektedir (4,4 cms 'den 3 cms 'ye) (Şekil 4.6 (a) ve Tablo 4.1).

VTEO, FES, ZrA, TIPT, AMMO ve GLYEO katkılı nanosoller (S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16) ile kaplanan kumaşların eğilme uzunluğu değerleri 2 cms (S11, FES katkılı) ve 4,2 cms (S10, VTEO katkılı) arasında değişmiştir. S11 reçetesi ile işlem gören kumaşta sertleşme gözlenmezken, diğer kumaş örneklerinde 2,9 - 4,2 cms arasında değişen eğilme uzunlukları ile sertleşme eğilimi gözlenmiştir (Şekil 4.6 (a) ve Tablo 4.1).

S17a - S21b aralığındaki özel su iticilik bitim işlemi reçetelerinde ise en düşük eğilme uzunluğu değeri (1,67 cms) S17b reçetesi ile ve en yüksek eğilme uzunluğu değeri (3,22 cms) de S18a reçetesi ile elde edilmiştir. S17a, S18a, S20a ve S21a (sırasıyla 2,75 cms, 3,22 cms, 2,67 cms ve 2,47 cms) reçeteleri ile işlem gören kumaşlarda işlem görmemiş kumaşa göre sertleşme eğilimi gözlenirken; S17b, S18b, S19a, S19b, S20b ve S21b reçeteleri ile işlem gören kumaşlarda sertleşme eğilimi gözlenmemiştir (Şekil 4.6 (a) ve Tablo 4.2).

S22, S23 ve S24 reçetelerine göre uygulanan özel su iticilik bitim işlemleri ile işlem gören kumaşların eğilme uzunlukları (sırasıyla 3,92 cms, 3,95 cms ve 6 cms) ise işlem görmemiş kumaşa göre önemli miktarda artmış ve bu kumaş örneklerinde sertleşme gözlenmiştir (Şekil 4.6 (a) ve Tablo 4.2).

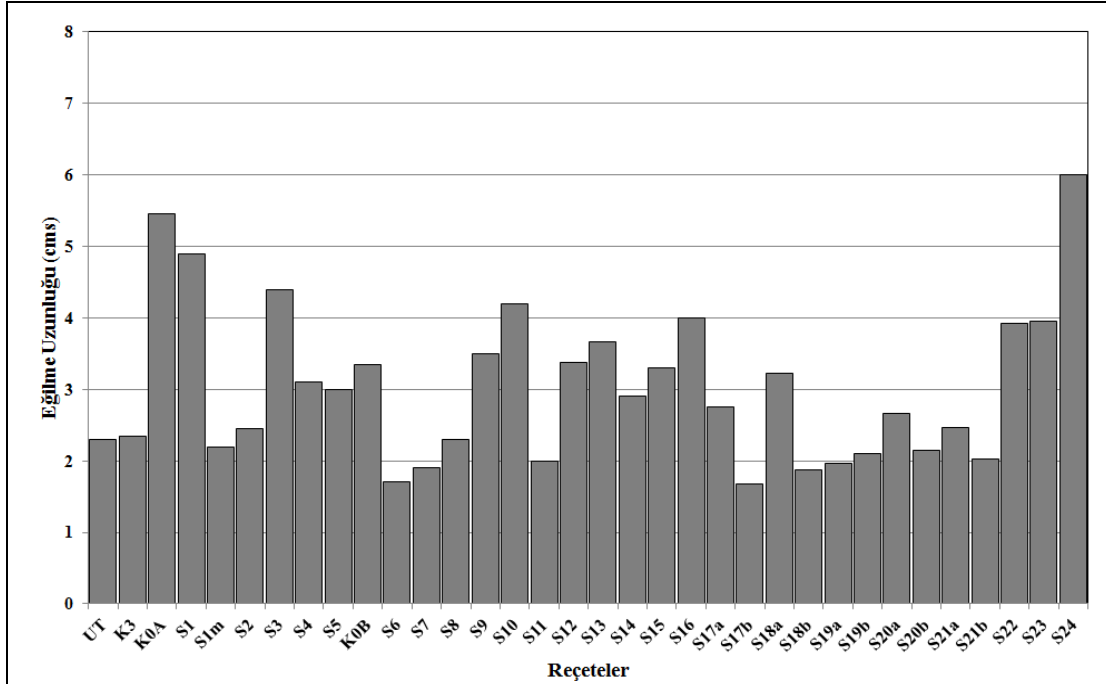
Polimer içermeyen konvansiyonel su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemleri olan K1, K2 ve K3 reçeteleriyle işlem gören kumaş örneklerinin eğilme uzunluğu değerleri (sırasıyla 2,25 cms, 2,20 cms ve 2,17 cms) işlem görmemiş kumaşa göre önemli miktarda değişmemiştir (Şekil 4.6 (b) Tablo 4.4). Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemlerinde G13 (2,2 cms), G15 (2,32 cms) reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin eğilme uzunluğunda işlem görmemiş kumaşa göre önemli miktarda değişme gözlenmezken, diğer reçetelerle (G1, G3, G6, G7, G8, G10, G12, G14, G24, G29, G30) işlem gören kumaş örneklerinin eğilme uzunluğu değerlerinde önemli miktarda artış gözlenmiştir. En yüksek eğilme uzunluğu değerleri ise sırasıyla G29 (4,37) > G24 (4,3) > G8 (4,05) reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir. Sonuç olarak; guanidin fosfat özellikle yüksek konsantrasyonda kullanıldığında G24 (4,3 cms) ve G29 (4,37 cms) kumaş örneklerinin eğilme uzunluğunu nispeten artırmıştır (Şekil 4.6 (b), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Tek başına akrilat (K5) ve florokarbon (K8) esaslı polimerlerle konvansiyonel işlem gören kumaş örnekleri sırasıyla 4,47 cms ve 8 cms eğilme uzunluğu değerleri vermişlerdir. Akrilat ve florokarbon esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde ise en yüksek eğilme uzunluğu değerleri; florokarbon esaslı polimer içeren G17, G22, G19 (sırasıyla 8 cms, 8 cms, 7,95 cms) reçeteleriyle işlem gören kumaş örneklerinden elde edilmiştir. En düşük eğilme uzunluğu değerleri de akrilat esaslı polimer içeren G2, G4 ve G20 reçeteleriyle (sırasıyla 4,15 cms, 4,92 cms ve 5,17 cms) işlem gören kumaş örneklerinde elde edilmiştir. Sonuç olarak; florokarbon esaslı polimerler ile nanosollerin kombinasyonunun en yüksek oranda sertleşmeye neden olduğu, akrilat esaslı polimerler ile nanosollerin kombinasyonunun ise nispeten daha az sertleşmeye neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.6 (c), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

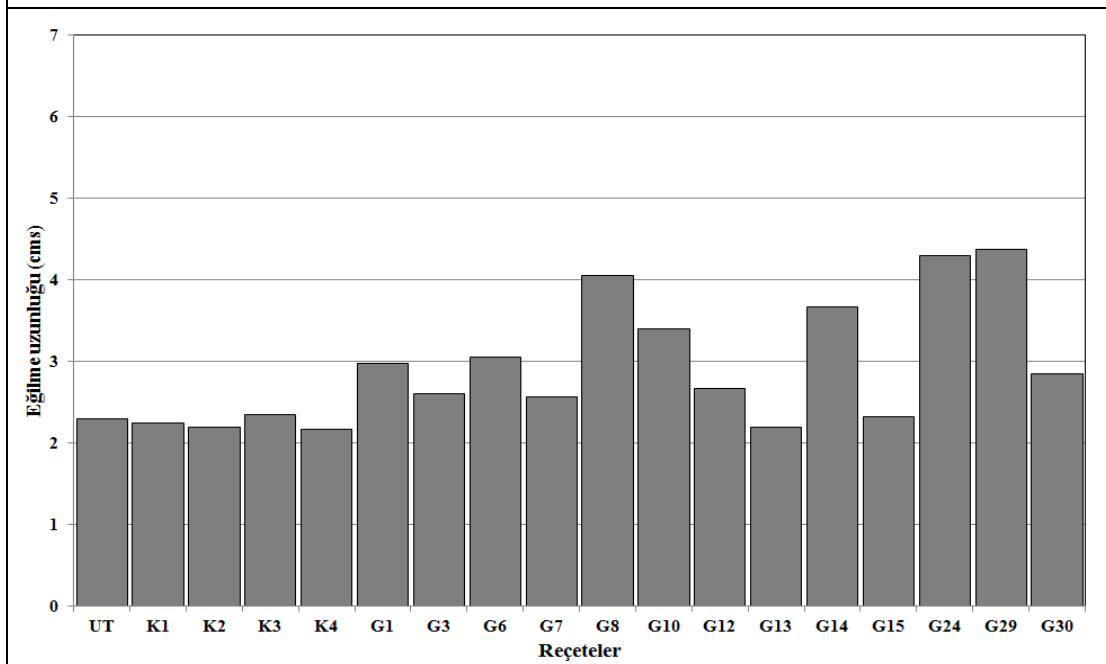
Tek başına vinil asetat (K6) esaslı polimerle konvansiyonel işlem gören kumaş örnekleri 6,02 cms eğilme uzunluğu değeri vermiştir. Hazır ticari vinil asetat esaslı polimerleri içeren nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin (G16, G18, G21, G23, G26, G28), yaklaşık 8 cms eğilme uzunluğu değerine sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.6 (d), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Ticari vinil asetat esaslı polimerle çalışıldığında (florokarbon esaslı polimerlerle nanosollerin kombinasyonu ile elde edilene benzer şekilde), akrilat esaslı polimerlerle

nanosollerin kombinasyonu ile elde edilen eğilme uzunluğu değerlerinden daha yüksek eğilme uzunluğu değerleri elde edilmiştir.

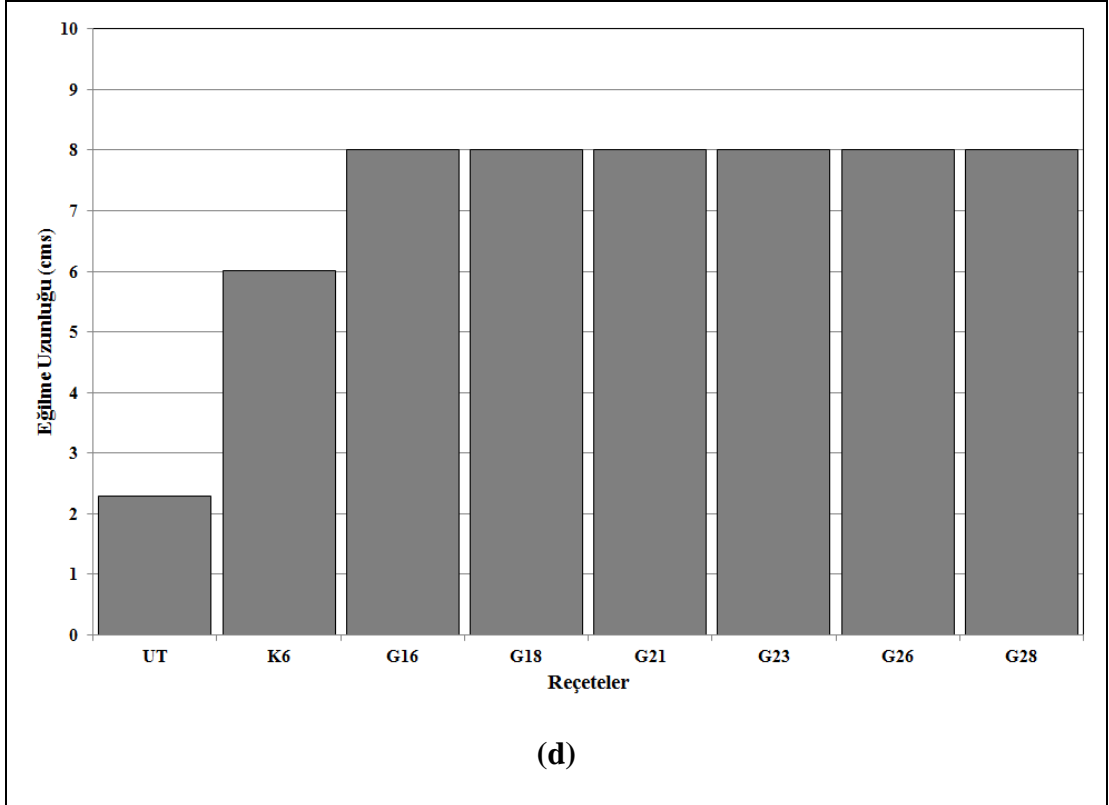
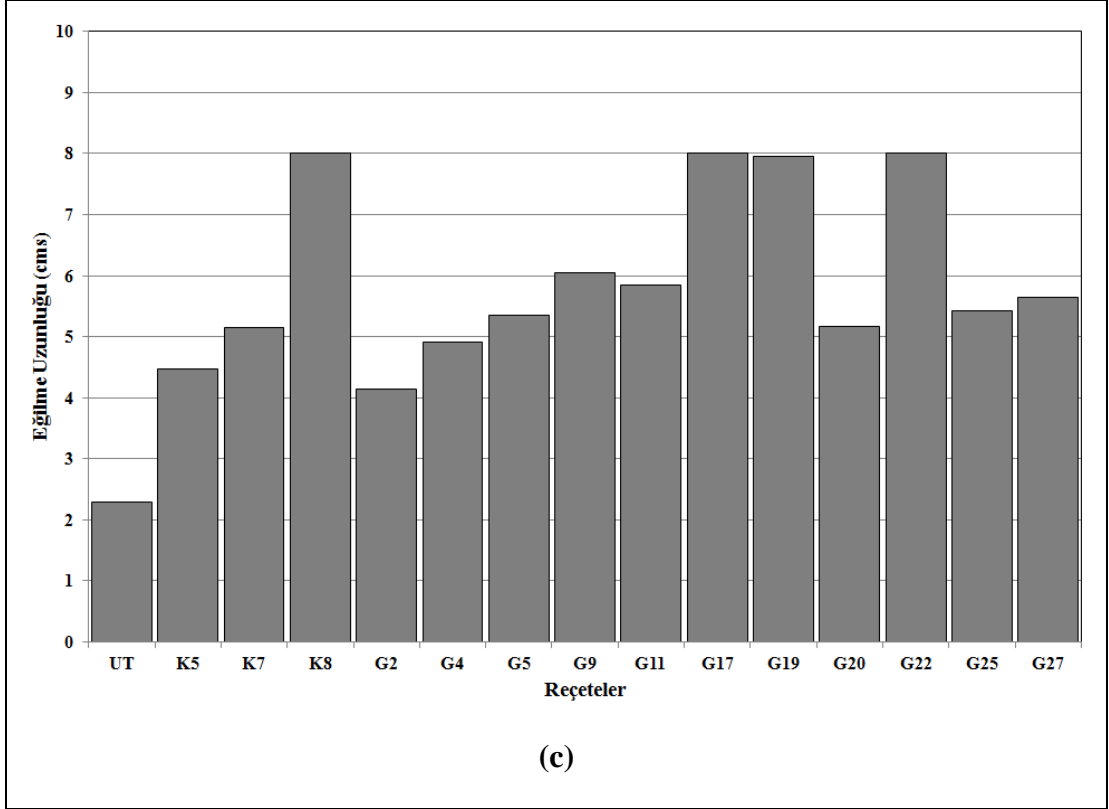
Yıkamaya dayanıklı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk etkisi elde edilen G18 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinin eğilme uzunluğu değerleri ise 8 cms olmuştur. Kumaş örnekleri sertleşme eğilimi göstermişlerdir (Şekil 4.6 (d) ve Tablo 4.5).



(a)



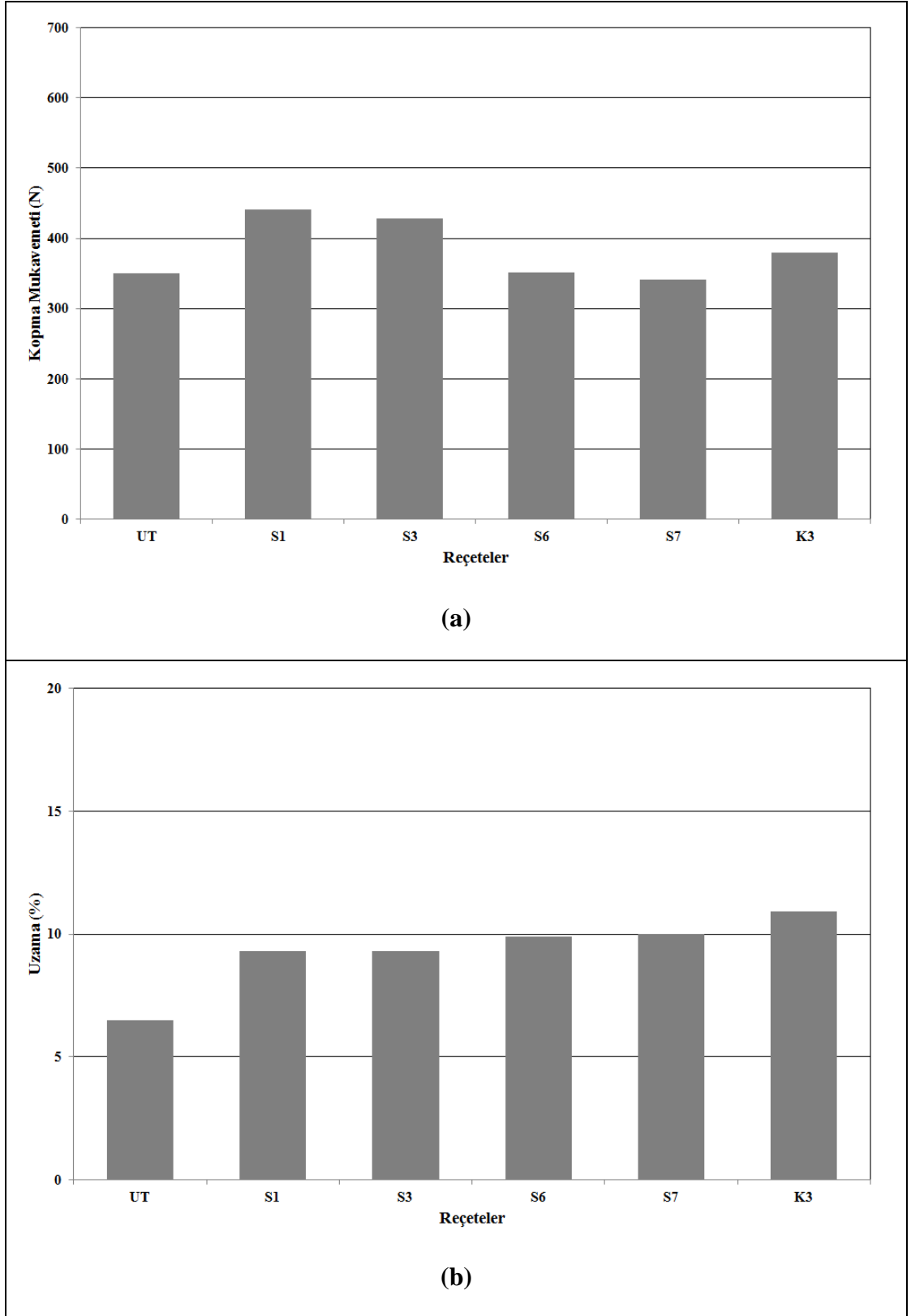
(b)



Şekil 4.6 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin eğilme uzunluğu değerleri

4.7 Kopma Mukavemeti ve Uzama Sonuçları

Kaplama yapılan kumaşların kopma mukavemeti değerleri işlem görmemiş kumaşa göre önemli bir düşüş göstermezken, asidik pH değerine sahip nanosol çözeltileriyle kaplanan kumaşların kopma mukavemeti değerleri işlem görmemiş kumaşa göre 349,8 N 'dan 441,3 N (S1) ve 428,5 N 'a (S3) önemli miktarda artış göstermiştir. Bunun Si esaslı nanosol çözeltileri ile asidik koşullarda yapılan kaplamaların dayanımı artırıcı etkilerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bununla birlikte; asidik pH değerindeki nanosol çözeltileri hızlı jelasyon özellikleriyle bazik çözeltilere göre daha yoğun film oluşumuna ve kütleli artış değerlerine (% 7,85 (S1) ve % 14,37 (S3)) sahip olduğu için de daha dayanıklı bir kaplama elde edildiği düşünülmektedir. Bazik pH değerindeki nanosol çözeltileriyle kaplanan kumaşların ise; kopma mukavemeti değerleri işlem görmemiş kumaşa göre 349,8 N 'dan 351,6 N (S6) ve 341,2 N 'a (S7) önemli bir değişim göstermezken, uzama değerleri işlem görmemiş kumaşa göre % 6,5 'tan % 10 (S6) ve % 9,9 'a (S7) artış göstermiştir. Bu uzama değerleri asidik nanosol çözeltileriyle kaplanan kumaş örneklerinin uzama değerine (% 9,3 (S1 ve S3)) göre daha yüksektir. Konvansiyonel işlem gören kumaş örneği (K3) ise nötr çalışma koşulları altında; asidik ve bazik nanosol çözeltileriyle kaplanan kumaş örneklerinin kopma mukavemeti değerlerinin ortasında bir kopma mukavemeti değeri (379,8 N) vermiştir ve bu kumaş örneğinin en yüksek uzama değerine (% 10,9) sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.7, Tablo 4.1).



Şekil 4.7 : İşlem görmeyen kumaş ve seçilmiş su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin (a) Kopma mukavemeti ve (b) Uzama grafikleri

4.8 Yırtılma Mukavemeti Sonuçları

Sol-jel kaplama işleminden sonra kumaşların yırtılma mukavemetlerinde kayıplar meydana gelmiştir. TDFOES ve HDMS içeren reçetelerle bazik koşullarda (S6, S7; sırasıyla 6,67 N ve 6,8 N) çalışıldığında asidik koşullarda (S1, S3; sırasıyla 5,84 N ve 5,24 N) çalışmaya göre (kopma mukavemeti değerlerinin aksine) daha yüksek yırtılma mukavemeti değerleri elde edilmiştir. S1m (7,64 N) ve S2 (8,6 N) reçeteleri ile elde edilen yırtılma mukavemeti değerleri hariç, S1 - S24 aralığındaki reçeteler ile elde edilen yırtılma mukavemeti değerlerinin, konvansiyonel su-yağ iticilik denemesinin (K3) yırtılma mukavemeti değerine (7,36 N) göre daha düşük olduğu bulunmuştur (Şekil 4.8 (a), Tablo 4.1 ve Tablo 4.2).

VTEO, FES, ZrA, TIPT, AMMO ve GLYEO katkılı nanosoller (S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16) ile kaplanan kumaşların yırtılma mukavemeti değerleri incelendiğinde; VTEO katkılı nanosol reçetesi (S10) ile işlem gören kumaşın yırtılma mukavemetinin (1,03 N) oldukça düşük olduğu gözlenirken, diğer kumaş örneklerinin yırtılma mukavemeti değerlerinin 4,16 N ve 5,64 N arasında değiştiği gözlenmiştir. FES katkılı nanosol ile işlem gören kumaş örneğinin (S11) yırtılma mukavemeti değeri (5,64 N) nispeten daha yüksek iken, GLYEO katkılı nanosol ile işlem gören kumaşın (S16) yırtılma mukavemeti değeri (4,16 N) nispeten daha düşük çıkmıştır (Şekil 4.8 (a) ve Tablo 4.1).

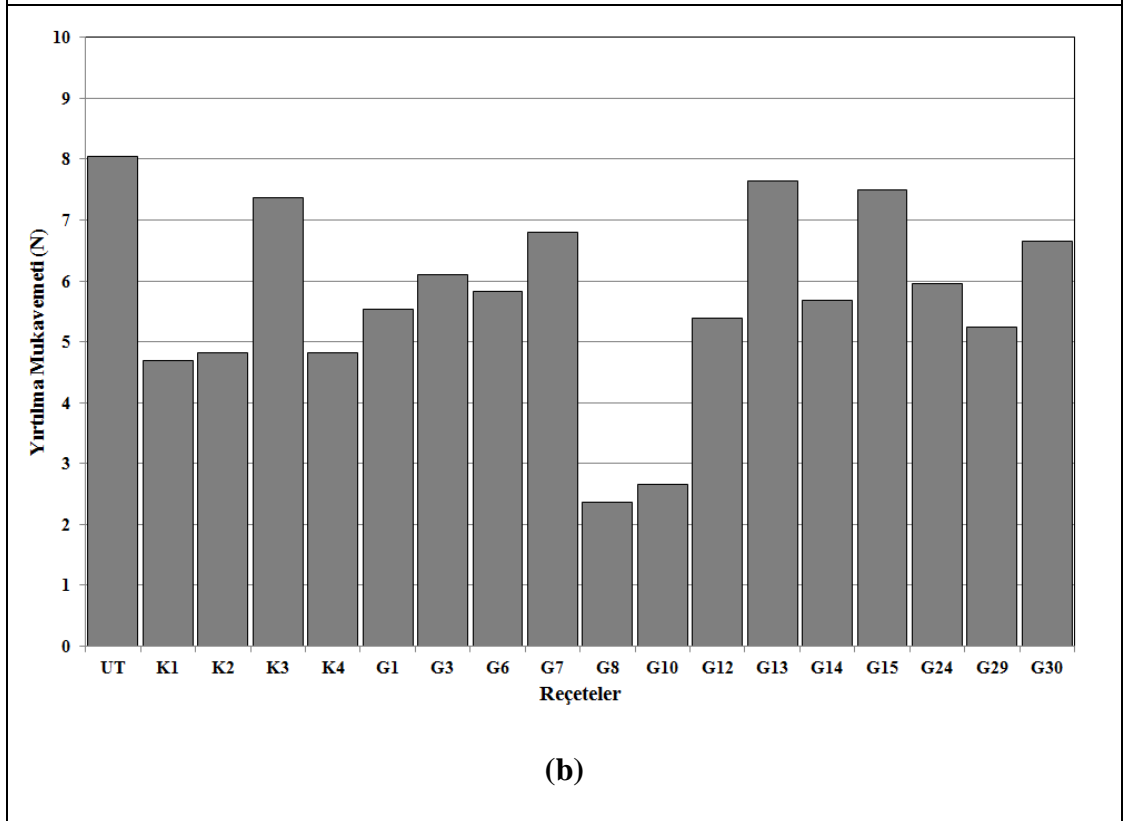
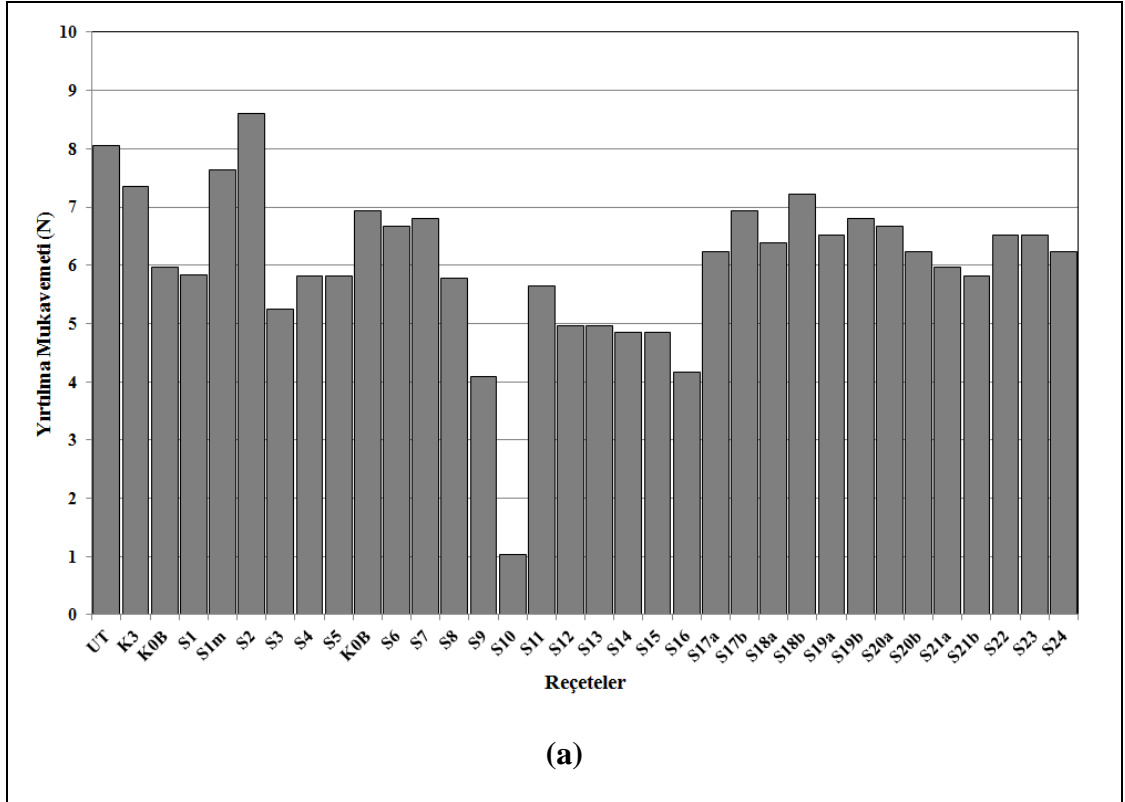
Özel su iticilik bitim işlemlerinde ise S17a - S21b aralığındaki reçetelere göre işlem gören kumaş örneklerinin yırtılma mukavemeti değerlerinin (S21b reçetesi hariç, 5,82 N) (6,24 N - 7,22 N aralığında) asidik koşullarda çalışılan S1 ve S3 reçeteleri ile işlem gören kumaşların yırtılma mukavemeti değerlerine (sırasıyla 5,84 N ve 5,24 N) göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. S22, S23 ve S24 özel su iticilik bitim işlemleri ile işlem gören kumaş örnekleri ise sırasıyla 6,52 N, 6,52 N ve 6,24 N yırtılma mukavemeti değerleri göstermişlerdir (Şekil 4.8 (a) ve Tablo 4.2).

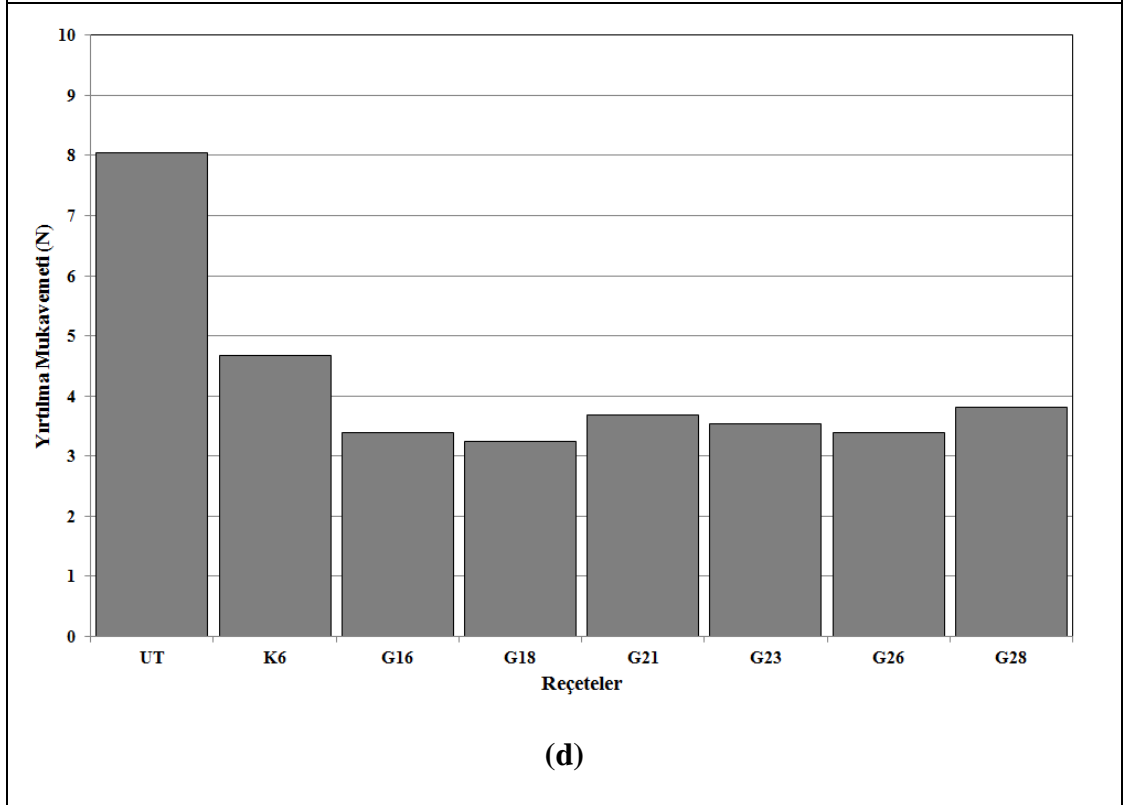
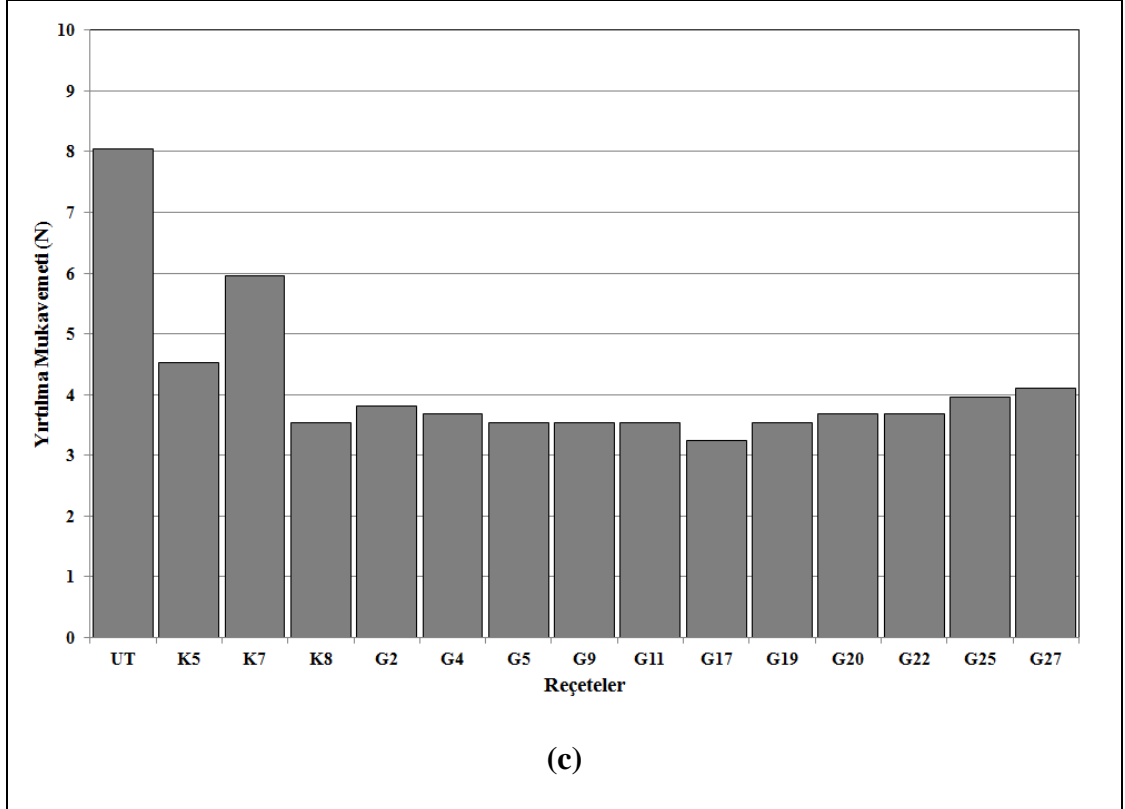
Konvansiyonel su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemleri ile işlem gören kumaş örneklerinin (K1, K2, K4) yırtılma mukavemeti değerleri ise işlemsiz kumaşın yırtılma mukavemeti değerine (8,05 N) göre önemli bir düşüş (8,05 N 'dan sırasıyla 4,69 N, 4,82 N, 4,83 N 'a) göstermiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan polimer katkısız; fosforik asit içeren G8 ve G10 reçeteleri ile işlem gören kumaşların (2,37 N ve 2,66 N) yırtılma mukavemeti değerlerinde de önemli miktarda düşüş gözlenmiştir.

Polimer katkısız nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinden (G8 (2,37 N) ve G10 (2,66 N) reçeteleri ile işlem gören kumaş örnekleri dışında) konvansiyonel yöntemlere göre işlem gören kumaş örneklerine göre daha yüksek yırtılma mukavemeti değerleri elde edilmiştir. Dolayısıyla sol-jel yönteminin yırtılma mukavemeti özelliklerinin korunması açısından konvansiyonel yöntemlere göre daha avantajlı olduğu bulunmuştur (Şekil 4.8 (b), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Polimer içeren su-yağ itici ve/veya güç tutuşurluk etkisi sağlayan reçeteler incelendiğinde ise yırtılma mukavemeti değerlerinin; akrilat ve florokarbon esaslı polimerleri içeren reçeteler ile işlem gören kumaş örnekleri için 3,24 N (G17) - 4,11 N (G27) aralığında (Şekil 4.8 (c)), vinil asetat esaslı polimer içeren reçeteler ile işlem gören kumaş örnekleri için de 3,24 N (G18) - 3,82 N (G28) aralığında (Şekil 4.8 (d)) değiştiği gözlenmiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Tek başına polimerleri içeren K5 (akrilat), K6 (vinil asetat), K8 (florokarbon) reçeteleri ile işlem gören kumaşların yırtılma mukavemeti değerleri ise sırasıyla 5,54 N, 4,68 N, 3,53 N olmuştur. Polimer içeren yıkamaya dayanıklı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliği kazandırılan nanosollerle işlem reçetesi olan G18 ile işlem gören kumaş örnekleri için ise 3,24 N yırtılma mukavemeti değeri elde edilmiştir. Dolayısıyla; polimer içermeyen nanosoller ile işlem gören kumaş örneklerinin genellikle yırtılma mukavemeti değerlerinin yüksek olduğu, polimer katkısının kumaşların yırtılma mukavemeti değerlerini düşürdüğü ve bu değerlerin konvansiyonel su-yağ itici ve güç tutuşurluk bitim işlemi görmüş kumaş örneklerinin yırtılma mukavemeti değerlerinden (K1, K2, K4; 4,69 N, 4,82 N, 4,83 N) daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).





Şekil 4.8 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yırtılma mukavemeti değerleri

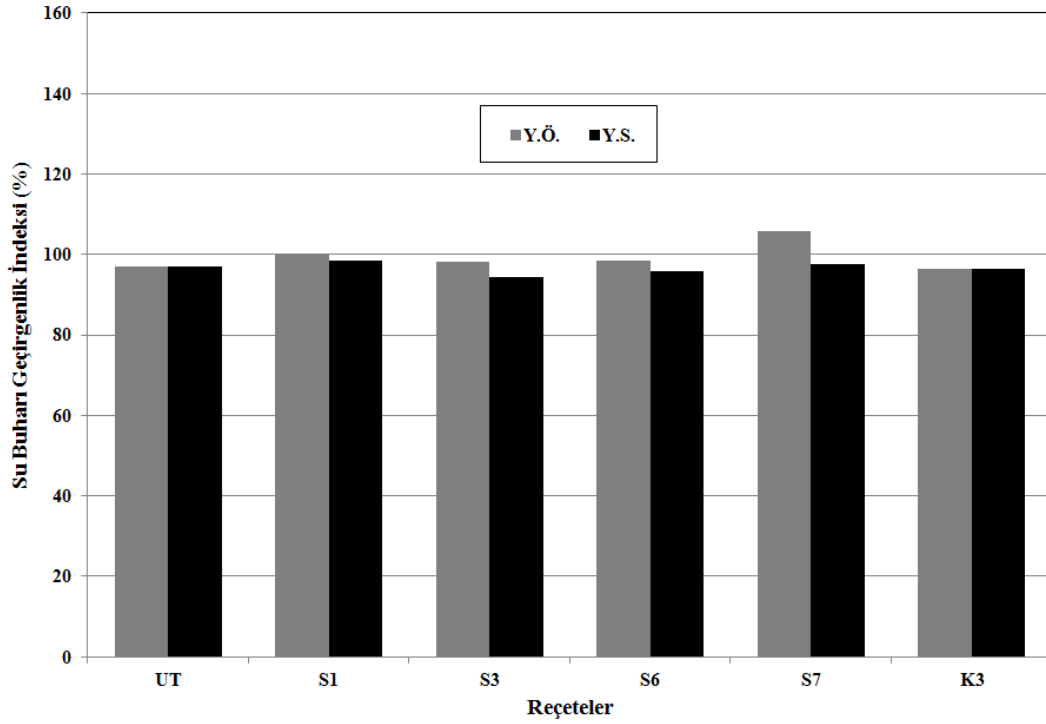
4.9 Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları

İşlem görmeyen kumaşın su buharı geçirgenlik indeksi % 97 iken sol-jel yöntemi kullanılarak TDFOES ve HDMS başlatıcı maddeleri içeren çözeltiler ile asidik (S1 ve S3) ve bazik koşullarda (S6 ve S7) işlem gören kumaşların su buharı geçirgenlik indeksleri sırasıyla % 99,9, % 98,2, % 98,5, % 105,7 olarak değişmiştir. Sol-jel yöntemi ile işlem gören kumaşların su buharı geçirgenliklerinin artışı ilgi çekicidir. Ancak bu kumaşların su buharı geçirgenlik değerleri yıkama işleminden sonra düşmüştür (S1, S3, S6, S7 için sırasıyla % 98,4, % 94,5, % 95,9, % 97,5). Konvansiyonel yöntemle göre işlem gören kumaşın (K3) ise su buharı geçirgenlik değeri işlem görmemiş kumaşa göre % 97 'den % 96,4 'e düşmüştür ve yıkamadan sonra bu değer değişmemiştir (Şekil 4.9 ve Tablo 4.1).

Literatürde; silika sol ile muamele edilen kumaşların su buharı geçirgenlik özelliklerinin ümit verici olduğu bildirilmiştir (Rische ve ark., 2003). Nanosol çözeltileri ile çalışıldığında, su iticilik bitim işlemi uygulanmasına rağmen hava geçirgenliğin ve nefes alabilirliğin korunması ve geliştirilmesi beklenmektedir.

Az miktarda flor içeren nanosollerle muamele edilen kumaşların su alım değerleri minimum düzeye düşerken, eğilme sertlikleri az miktarda artar. Nanosoller yeterince seyreltildiğinde, bu bitim işlemi görmüş tekstillerin geçirgenlik özelliklerinde artış bile gözlenmektedir. Yüksek kuru ağırlıkta (solid content) nanosoller kullanıldığında ise sertlik artarken, hava geçirgenliği özellikleri düşmektedir (Mahltig ve Textor, 2008). Literatürde yer alan bu yorumlar bu tez çalışmasında alınan sonuçları desteklemektedir.

Ayrıca literatürde; nanosol çözeltilerindeki başlatıcı malzemelerin zincirindeki C-sayısına bağlı olarak kumaşların su iticilik özelliklerinin incelendiği ve sonuç olarak C-sayısı arttıkça kumaşların su iticilik değerlerinin arttığı, 12-karbon içeren nanosollerle işlem gören kumaşların ise en yüksek temas açısı değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca feniltrialkoksi silanların hidrofob aditif olarak kullanılabilmesi de bulunmuştur (Mahltig ve Textor, 2008). Bu sonuçlardan yola çıkılarak; bu tez çalışmasında kullanılacak başlatıcı maddelerin zincirindeki C-sayısına bağlı olarak su iticilik değerleri incelenmemiştir. En iyi su iticilik değerleri HDMS içeren nanosoller ile elde edilmiştir.



Şekil 4.9 : İşlem görmeyen kumaş ve seçilmiş su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önce ve sonra sahip oldukları su buharı geçirgenlik indeksi değerleri grafiği

4.10 Su ve Yağ İticilik ve Suya Göre Temas Açısı Sonuçları

Nanosoller ile su-yağ iticilik bitim işlemi gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı, su iticilik ve yağ iticilik değerleri Tablo 4.1 'de, Tablo 4.2 'de ve Şekil 4.16 'da verilmiştir. Şekil 4.10 'da ise S6 reçetesine göre işlem gören kumaşın temas açısı görüntüsü gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Su iticilik özelliği veren sol-jel reçetelerine göre bitim işlemi gören kumaşların; kütleli artış, beyazlık ve sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, su iticilik, temas açısı, yağ iticilik, kopma mukavemeti, uzama değerleri ve çözeltilerin pH değerleri

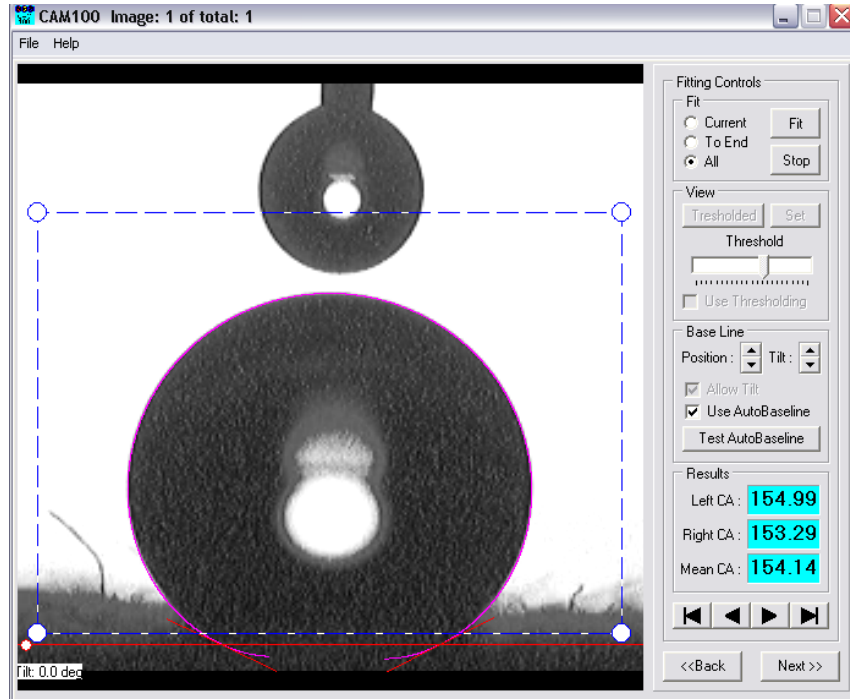
(*UT : İşlemsiz kumaş, indeksi, K0A : Kör asidik, K0B : Kör Bazik, Y.Ö. : Yıkama işleminden önce, Y.S. : 5 Yıkama işleminden sonra, H : Hidrofil, WVP : Su buharı geçirgenliği, L : Su buharı geçirgenlik)

Reçete Kodları	pH Değeri	Kütleli Artış	Beyazlık		Sarılık	Buruşmazlık Açısı (°) (çözgü yönünde)	Eğilme Uzunluğu (cms)	Yırtılma Mukavemeti (N)	Su İticilik	Temas açısı (°)		Yağ İticilik	
			Stensby	CIE						E313	Y.Ö.*	Y.S.*	Y.Ö.
UT*	-	-	80,92	67,84	7,62	90	2,3	8,05	50	H*	H	0	0
K3	4,7	0,56	76,04	61,07	9,78	79,5	2,35	7,36	100	148	141	6	6
K0A*	3,08	26,62	75,14	59,5	10,26	46	5,45	5,96	50	125	H	0	0
S1	2,96	7,85	75,75	59,25	10,47	85	4,9	5,84	100	138	136	0	0
S1m	3,35	1,02	80,19	67,82	7,45	58,5	2,2	7,64	100	132	130	0	0
S2	3,20	12,03	64,83	78,38	8,81	64	2,45	8,60	100	149	122	5	5
S3	2,96	14,37	76,38	60,28	10,17	75	4,4	5,24	100	153	144	0	0
S4	3,60	12,12	74,49	58,21	10,85	67	3,1	5,82	100	149	128	8	7
S5	2,97	12,70	75,68	58,99	10,24	86	3	5,82	100	136	128	7	7
K0B*	9,50	9,7	76,25	61,41	9,55	51,5	3,35	6,94	50	136	H	0	0
S6	9,50	0	76,26	60,55	9,95	64	1,7	6,67	100	154	144	0	0
S7	9,50	0,39	76,10	60,30	9,99	101	1,9	6,8	100	151	142	0	0
S8	2,80	4,95	77,54	63,15	8,57	97	2,3	5,77	100	134	140	0	0
S9	2,53	17,28	74,66	57,82	7,49	108	3,5	4,09	100	140	128	0	0
S10	2,53	17,02	70,79	52,12	12,24	131	4,2	1,03	90	146	H	0	0
S11	2,80	9,79	73,72	56,11	11,19	104	2,0	5,64	70	146	H	0	0
S12	2,85	10,27	74,38	61,03	8,77	87	3,37	4,97	100	134	134	0	0
S13	2,85	12,74	73,63	59,37	9,33	91	3,67	4,97	100	152	110	0	0
S14	2,50	13,63	69,61	51,61	13,08	90	2,9	4,84	90	145	H	0	0
S15	10,60	13,56	61,65	37,52	18,30	61	3,3	4,84	80	131	119	0	0
S16	2,97	18,17	71,70	52,91	12,59	116	4,0	4,16	80	138	H	0	0
Reçete Kodları	WVP*		L* (%)		Kopma mukavemeti (N)	Uzama (%)							
	Y.Ö.	Y.S.	Y.Ö.	Y.S.									
UT*	694	-	97,0	-	349,8	6,5							
K3	724	690	96,4	96,4	379,8	10,9							
S1	751	704	99,9	98,4	441,3	9,3							
S3	738	676	98,2	94,5	428,5	9,3							
S6	740	687	98,5	95,9	351,6	9,9							
S7	794	698	105,7	97,5	341,2	10,0							

Tablo 4.1 'deki su iticilik verileri püskürtme testi ile elde edilmiştir. Püskürtme testi verileri; işlem görmeyen kumaş örneğinin hidrofil özellik gösterirken kaplama yapılan kumaş örneklerinin çoğunun mükemmel su iticilik değerlerine (90 - 100) sahip olduklarını göstermiştir. Yani TDFOES, HDMS, VTEO, ZrA ve TIPT başlatıcı maddeleri ile işlem gören kumaşlarda (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S12,

S13, S14) iyi su iticilik değerleri (90 - 100) elde edilmiştir. FES, AMMO ve GLYEO (S11, S15, S16) başlatıcı maddeleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerle işlem gören kumaşlarda ise nispeten daha düşük (70 - 80) su iticilik değerleri tespit edilmiştir. Suya göre temas açısı testi ile yapılan ölçüm sonucunda elde edilen değerler de bu sonuçları desteklemiştir. İşlem gören kumaşlar yıkama işleminden önce yüksek temas açısı değerlerine (131° - 154°) sahipken 5 yıkama işleminden sonra; VTEO, FES, TIPT ve GLYEO ile işlem gören kumaşlar (S10, S11, S14, S16) hidrofил özellik göstermiş, AMMO ile işlem gören kumaşın (S15) temas açısı değeri ise 131° 'den 119° 'ye büyük düşüş göstermiştir. Yıkama işlemi sonrasında en iyi temas açısı değerleri TDFOES ve HDMS ile işlem gören kumaşlarda (S1, S3, S6, S7) gözlenmiştir (şekil 4.16 (a)). şekil 4.10 'da en iyi sonuçlardan birine sahip olan S6 reçetesine göre işlem gören kumaşın yıkama işleminden önceki temas açısı ölçüm görüntüsü verilmiştir.

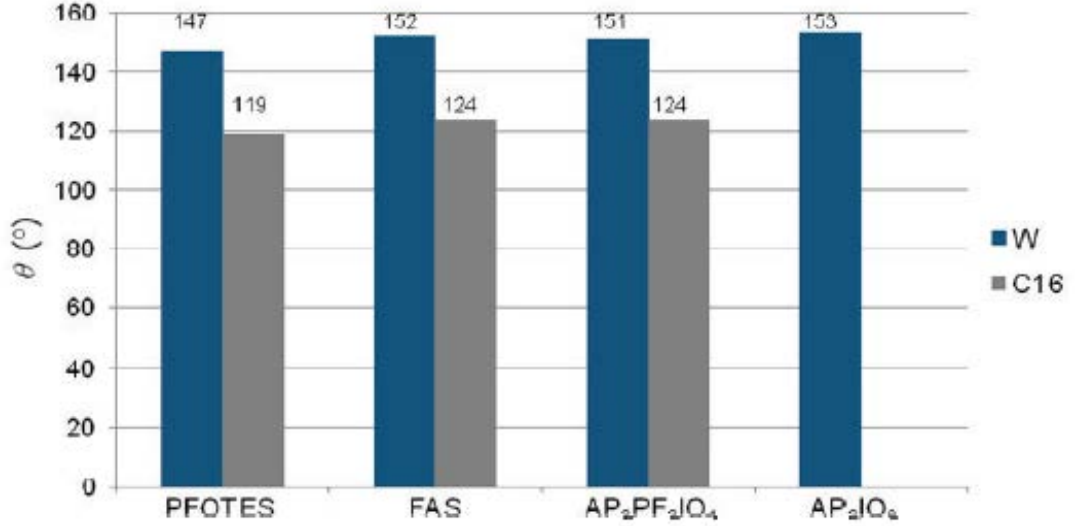
TDFOES ve HDMS başlatıcı maddelerinin ilave edildiği reçetelerde; asidik (S1, S3) veya bazik (S6, S7) koşullar altında çalışılması kumaşların temas açısı değerlerini önemli miktarda değiştirmemiştir. Ayrıca, TDFOES ve HDMS 'nin konsantrasyonlarının 4 ml 'den (S1, S3), 8 ml 'ye artırılması (S8, S9) da su iticilik değerlerinde gelişme sağlamamıştır. Dolayısıyla TDFOES ve HDMS başlatıcı maddeleri için; 4 ml konsantrasyon optimum çalışma konsantrasyonu ve asidik koşullar optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda; HDMS esaslı başlatıcı madde ile işlem gören kumaşlardan asidik koşullarda (S3) daha yüksek temas açısı değerleri ve daha iyi yıkama dayanımı sonuçları (153° 'den 144° 'ye), TDFOES esaslı başlatıcı madde ile işlem gören kumaşlardan ise bazik koşullarda (S6) daha yüksek temas açısı değerleri ve daha iyi yıkama dayanımı sonuçları (154° 'den 144° 'ye) elde edildiği görölmüştür. Sol-jel yöntemine göre HDMS ile asidik koşullarda işlem gören kumaşların (S3) (153° 'den 144° 'ye), konvansiyonel işleme (Konv.) göre muamele edilen kumaşlara (K3) (148° 'den 141° 'ye) göre daha yüksek temas açısı değerlerine ve daha iyi yıkama dayanımı sonuçlarına sahip oldukları bulunmuştur (şekil 4.16 (a)).



Şekil 4.10 : S6 reçetesine göre işlem gören kumaşın yıkama işleminden önceki temas açısı ölçüm görüntüsü

Konvansiyonel kaplama işlemi yapılan kumaş örnekleri iyi yağ iticilik değerleri (6) gösterirken, sol-jel yöntemi ile kaplanan kumaşlar ilk aşamada yağ itici özellik göstermemiştir. Bu nedenle sol-jel yönteminde kullanılan etken maddelerin konsantrasyonu artırılarak çalışmalar tekrarlanmış (S8 ve S9), fakat yağ iticilik değerlerinde yine artış gözlenmemiştir. Bu nedenle; ticari su-yağ iticilik maddesi olan Ruco Guard AFB, firmanın konvansiyonel reçeteler için önerdiği miktarın (15 g/l, Konv.) 2/3 'ü (S2, S4, S13) ve 1/3 'ü (S5) kadar sol-jel reçetelerine eklenerek (ve dolayısıyla kimyasal maddeden tasarruf ederek) daha iyi su-yağ iticilik sonuçları elde edilmeye çalışılmıştır. HDMS içeren ve AFB miktarı 2/3 'üne azaltılmış reçete (S4, 8/7) ile; TDFOES içeren ve AFB miktarı 2/3 'üne azaltılmış reçeteye (S2, 5/5) ve konvansiyonel su-yağ iticilik reçetesine (K3) göre daha iyi yağ iticilik değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle sol çözeltisi içerisindeki AFB miktarının etkili optimum konsantrasyonunu bulmak için; HDMS içeren ve AFB miktarı 1/3 'üne azaltılmış reçeteye (S5) denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde de yüksek su iticilik (100) ve yağ iticilik değerleri (7/7) elde edildiği için optimum konsantrasyonlar S5 reçetesindeki koşullar olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu yağ iticilik değerlerinin 5 yıkama işlemine dayanıklı olduğu da bulunmuştur (Tablo 4.1).

Flor modifiye nanosoller ile işlem gören kumaşların yağ itici özellik kazanması beklenmesine rağmen kumaşlara bu özelliğin kazandırılmaması dolayısıyla S1 reçetesinin modifiye edildiği bir çalışma (S1m) gerçekleştirilmiş ve kumaş örneklerine yağ itici özellik kazandırılmaya çalışılmıştır. Reaktif derecede 1H, 1H, 2H, 2H - perflorooktil trietoksisilan (%97, Alfa Aeser B 24620) kullanılarak S1m reçetesine göre denemeler gerçekleştirilmiştir. Ancak; bu reçeteye göre işlem gören kumaş örneklerinin de 132° temas açısı ile su itici özellik gösterdiği, fakat 0 yağ iticilik değeri ile yağ itici özellik göstermediği tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda 1H, 1H, 2H, 2H - perflorooktil trietoksisilan kullanılarak üretilmiş kumaş ve cam altlıkların yağ iticilik testlerinin; diiyodometana ve n-hekzadekan göre temas açısı ölçülerek yapıldığı, bu çalışmada kullanılan AATCC Test Metot 118 standardına göre hidrokarbon esaslı yağlarla yapılmadığı gözlenmiştir. Kullanılan materyalin temas açısı değeri, damlanın yüzeye değdiği andaki temas açısı ölçülerek tespit edilirken, AATCC Test Metot 118 standardında damlanın en azından 30 saniye boyunca yüzey üzerinde kalması gerekmektedir. Literatürdeki bir çalışmada; 1H, 1H, 2H, 2H - perflorooktil trietoksisilan (PFOTES) içeren bir reçete ile işlem görmüş kumaş üzerine n-hekzadekan damlatıldığında 119° gibi düşük temas açısı değeri tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Bu tez çalışmasındaki flor modifiye silanlarla kaplanarak üretilen kumaşların diiyodometana göre temas açısı değerleri ise nispeten daha yüksek çıkmış fakat yüzey pürüzlülüğünden dolayı net bir ölçüm yapılamamıştır. Ancak bu kumaş, n-hekzadekan için emici özellik göstermiş ve temas açısı değerinin 0° olduğu tespit edilmiştir. n-hekzadekan; AATCC test metot 118 standardında 3 değerinde yağ iticilik değerine karşılık geldiğinden bu işlemler sonucunda aslında çok da yüksek yağ iticilik değeri elde edilmediği gözlenmiştir (Simoncic ve ark., 2010).



Şekil 4.11 : PFOTES (1H, 1H, 2H, 2H – perflorooktil trietoksisilan), FAS (floroalkil fonksiyonel su esaslı siloksan (FAS) (Dynasytan F 8815, Evonic Industries, Germany)), AP₂PF₂IO₄POSS (POSS esaslı silan başlatıcı maddesi: aminopropilperfloroisooktil polihedral oligomerik silsesquioksan) ve AP₂IO₆POSS (POSS esaslı silan başlatıcı maddesi: aminopropilisooktil polihedral oligomerik silsesquioksan) solleri ile işlem gören kumaşların suya (W) ve n-hekzadekana (C16) göre temas açısı değerleri (Simoncic ve ark., 2010)

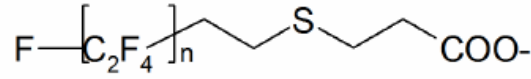
Yu ve arkadaşları (2007) pamuklu kumaş üzerinde perflorooktilenmiş kuarterner amonyum silan maddesi (PFSC) ve silika nanopartiküllerine dayanan süperhidrofob kompleks kaplamalar üretmişlerdir. Silika nanopartikülleri tekstil yüzeyini çok daha pürüzlü hale getirirken, perflorooktilenmiş kuaterner amonyum silan bileşiği yüzeyin üst tabakasının serbest yüzey enerjisini düşürmüştür. Bu kaplama ile kaplanan tekstiller mükemmel su iticilik özellikleri ve silika ile ön muamele edilmeksizin doğrudan PFSC ile işlem gören pamuklu kumaş üzerinde 133° 'den 145° 'ye artan temas açısı değerleri göstermişlerdir. Aynı zamanda yağ iticilik özelliği de geliştirilmiş ve kumaş yüzeyine damlatılan CH₂I₂ damlasının temas açısı 131° 'ye ulaşmıştır. Sadece PFSC ile işlem gören kumaşların yüzeyinde ise CH₂I₂ damlasına göre temas açısı değeri 125° olarak bulunmuştur.

Cam yüzeylerde trikloro(1H, 1H, 2H, 2H - perflorooktil)silan uygulanmış ve etilen glikole ve tohum yağına göre 147° temas açısı elde edilmiştir (Nimittrakoolchai ve Supothina, 2012).

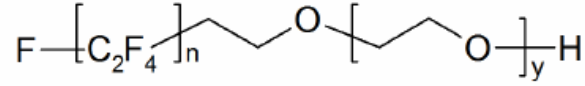
Pamuklu kumaşa uygulanan; karıştırılmış PFOTES-PDMSU bitim işlemi, tek başına PDMSU bitim işlemine göre su için 130° 'den 147° 'ye artan temas açısı değerleri ve

yağ iticilik değeri için diiyodometana göre 130° ve n-hekzadekana göre 120° temas açısı değerleri vermiştir (Vilcnik ve ark., 2009).

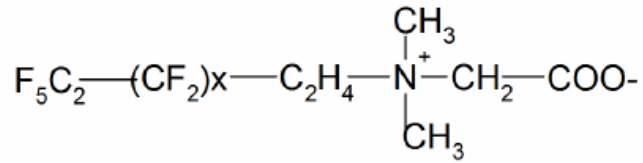
Nanosol esaslı yağ itici kaplamaların elde edilmesi için trifloropropiltrimetoksisilan, florlanmış yan zincirlerle veya florlanmış yüzey aktif maddelerle polisiloksanlar gibi florlanmış aditifler kullanılabilir (Satoh ve ark., 2004). Florlanmış alkil-alkoksi bileşikleri faydalı aditiflerdir, fakat bu aditifler, kaplama maddesi olarak kullanılan florlanmış polimerize partiküllere yol açan polikondenzasyon reaksiyonlarında başlatıcı madde olarak kullanılabilirler (Akamatsu ve ark., 2001). Genellikle florlanmış bileşiklerle kombinasyonun nanosoller içindeki ve sulu sistemlerdeki çözünürlüğü sınırlıdır. Bu nedenle genellikle; florlanmış bileşiklerin çözünürlüğünü artıran hidrofil gruplarla modifiye edilen flor esaslı yüzey aktif maddeler veya florlanmış zincirlere ilave olarak aminoalkil yan zincirler içeren polisiloksanlar kullanılır. Şekil 4.12 'de, Şekil 4.13 'te, Şekil 4.14 'te ve Şekil 4.15 'te nanosoller ile düşük yüzey enerjili yüzeyler hazırlamak için kullanılabilen flor içeren yüzey aktif maddeler ve bu maddelerin pamuklu yüzeyle yapmış oldukları bağlar gösterilmiştir. Kaplamanın kalıcılığı için önemli olan kaplama adhezyonunu solün modifikasyonu da etkileyebilir. Az miktarda aminopropiltrioksisilan ilavesi ile metilalkoksisilanlardan ve perfloroalkil silanlardan nanosollerin hazırlanmasının avantajlı sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Aminopropil grupları kumaşa adhezyonu geliştirmekte ve iyi yıkama haslıkları sağlamaktadır (Zhang ve ark., 2006). Florla modifiye edilmiş nanosoller uygulandığında, tekstillere yağ ve yağ esaslı kirlere karşı mükemmel iticilik özelliği kazandırılmaktadır. Konvansiyonel florokarbon uygulamalarından önce silika sollarla tekstil malzemesinin ön muamelesinin mükemmel su ve yağ iticilik sağladığı bildirilmiştir. Ön muamele yapılmadan uygulanan florokarbon bitim işlemlerine göre bu işlemin yıkama dayanımını geliştirdiği sonucuna varılmıştır (Yeh ve ark., 2007a ve 2007b; Mahltig ve Textor, 2008).



DuPont™ Zonyl™ FSA

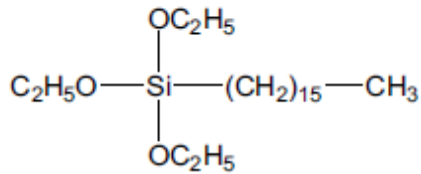


DuPont™ Zonyl™ FSN

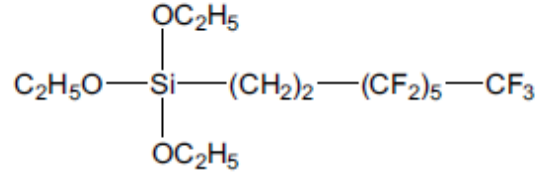


Masur™ FS-300

Şekil 4.12 : Yağ itici kaplamalar elde edebilmek için nanosol modifikasyonlarında uygulanan flor esaslı yüzey aktif maddelerin seçimi (Mahltig ve Textor, 2008)

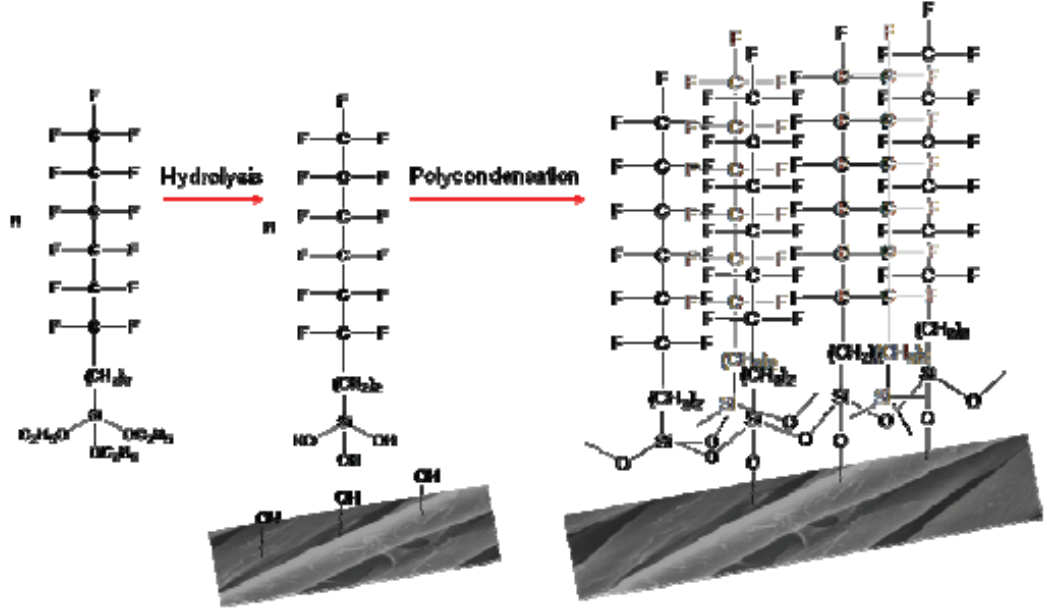


ATES

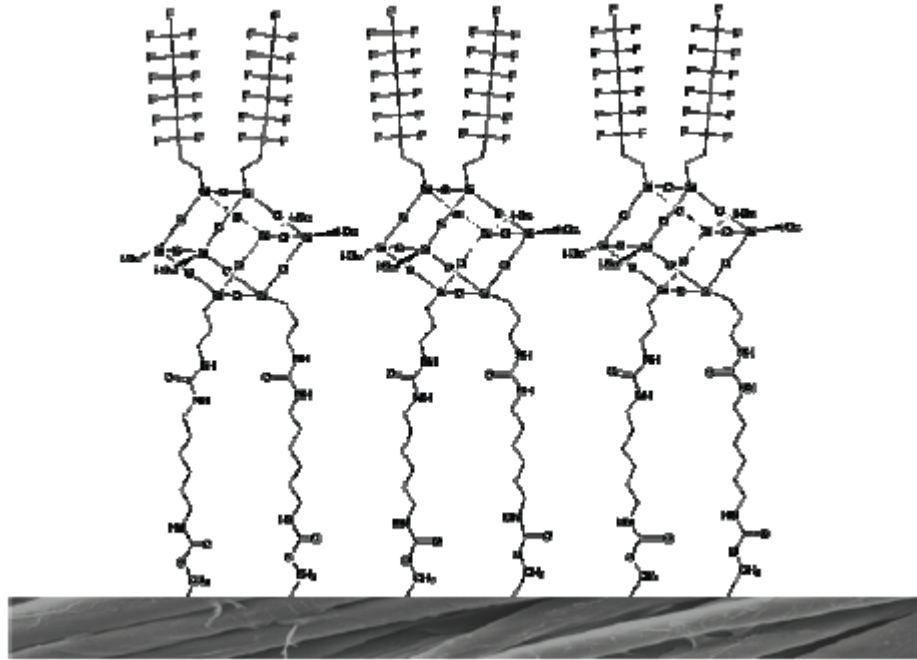


PFOTES

Şekil 4.13 : Organo fonksiyonel trietoksisilanların kimyasal yapısı: hegzadesil trietoksisilan (ATES), 1H, 1H, 2H, 2H - perflorooktil trietoksisilan (PFOTES) (Simoncic ve ark., 2010)



Şekil 4.14 : Selüloz liflerinde başlatıcı madde olarak PFOTES kullanıldığında meydana gelen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları (Simoncic ve ark., 2010)



Şekil 4.15 : Reaktif binder olarak kullanılan DICH (diizosiyanoheksil) varlığında $AP_2PF_2IO_4POSS$ başlatıcı maddesinin selüloz liflerine kimyasal olarak bağlanması (Simoncic ve ark., 2010)

Özel su iticilik araştırmaları 1 'e ve 2 'ye göre kaplanan kumaşların kütsel artış, yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı, yağ iticilik, beyazlık ve sarılık, yırtılma mukavemeti, buruşmazlık açısı ve eğilme uzunluğu değerleri Tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Özel su iticilik bitim işlemleri görmüş kumaş örneklerinin kütleli artış, beyazlık ve sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı ve yağ iticilik değerleri

(* UT : İşlemsiz Kumaş, Y.Ö. : Yıkama İşlemlerinden Önce, Y.S. : 5 Yıkama İşlemlerinden Sonra, H : Hidrofil)

Reçete Kodarı	Kütleli Artış (%)	Beyazlık		Sarılık	Buruşmazlık Açısı (°) (çözgü yönünde)	Eğilme Uzunluğu (cms)	Yırtılma Mukavemeti (N)	Temas Açısı (°)		Yağ İticilik
		Stensby	CIE	E313				Y.Ö.*	Y.S.*	
UT*	-	80,92	67,84	7,62	90	2,30	8,05	H*	H	0
S17a	8,53	38,94	-58,63	45,39	62,5	2,75	6,24	144	132	0
S17b	3,55	48,86	-19,42	31,13	69	1,67	6,94	149	135	0
S18a	10,63	36,15	-68,88	48,64	53	3,22	6,38	123	114	0
S18b	0,15	62,07	20,85	20,32	60	1,87	7,22	152	101	0
S19a	10,24	76,76	61,26	9,88	62,5	1,97	6,52	121	H	0
S19b	8,78	74,59	58,41	10,86	56,5	2,10	6,8	121	126	0
S20a	7,96	30,41	-83,89	54,34	65,5	2,67	6,66	136	110	0
S20b	3,45	32,19	-84,99	57,05	56	2,15	6,24	147	130	0
S21a	3,38	32,56	-78,53	51,20	57,5	2,47	5,96	143	88	0
S21b	1,17	44,35	-29,39	37,16	62,5	2,02	5,82	145	116	0
S22	11,11	77,28	62,95	9,14	65,	3,92	6,52	143	H	0
S23	7,56	77,70	63,45	9,105	79	3,95	6,52	145	154	0
S24	12,61	77,02	62,09	9,41	55,5	6,00	6,24	154	H	0

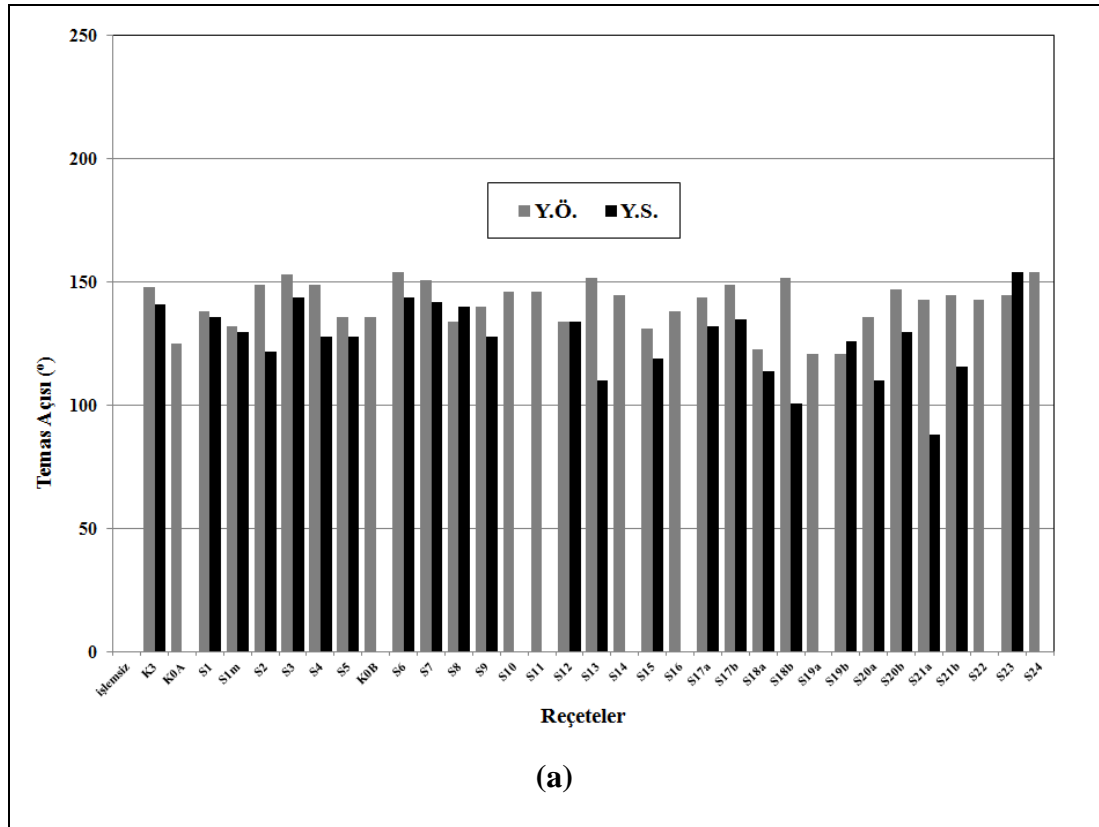
Tablo 4.2 'den; özel su iticilik araştırmaları 1 'e göre yapılan denemelerin (S17 - S21), 2 adımlı (a) yöntemlerinde daha düşük temas açısı değerleri (121° (S19a) - 144° (S17a)) elde edilirken, 3 adımlı (b) yöntemlerinde daha yüksek temas açısı değerleri (121° (S19b) - 152° (S18b)) elde edildiği sonucuna varılmıştır. 3 adımlı yöntemlerde alüminyum sülfat kullanımı (S19) dışındaki diğer denemelerle 145° - 152° temas açısı değerleri ile yüksek su iticilik değerleri elde edilmiştir. En yüksek su iticilik değeri alüminyum izopropoksit kullanılan 3 adımlı yöntemle (S18, 152°) elde edilmiştir. Yıkama işleminden sonra kumaşların temas açısı değerleri genellikle düşmüştür veya kumaşlar hidrofil özellik kazanmışlardır. Yıkamaya en dayanıklı (Y.Ö. 149° - Y.S. 135°) su iticilik etkisi başlatıcı madde olarak çinko asetat dehidrat, çinko nitrat ve HDMS kullanılan S17b reçetesi ile elde edilmiştir (Şekil 4.16 ve Tablo 4.2).

Özel su iticilik bitim işlemleri 2 yöntemine göre işlem gören kumaş örnekleri 143° - 154° temas açıları ile yüksek su iticilik değerleri göstermişlerdir. En yüksek su iticilik değeri feniltrietoksisilan (FES (Dynasyane 9265)) kullanılan yöntemle (S24, 154°) elde edilmiştir. Bu yöntemdeki S23 reçetesi dışındaki reçetelerle işlem gören kumaş örnekleri de yıkama işleminden sonra su iticilik özelliklerini kaybetmişlerdir.

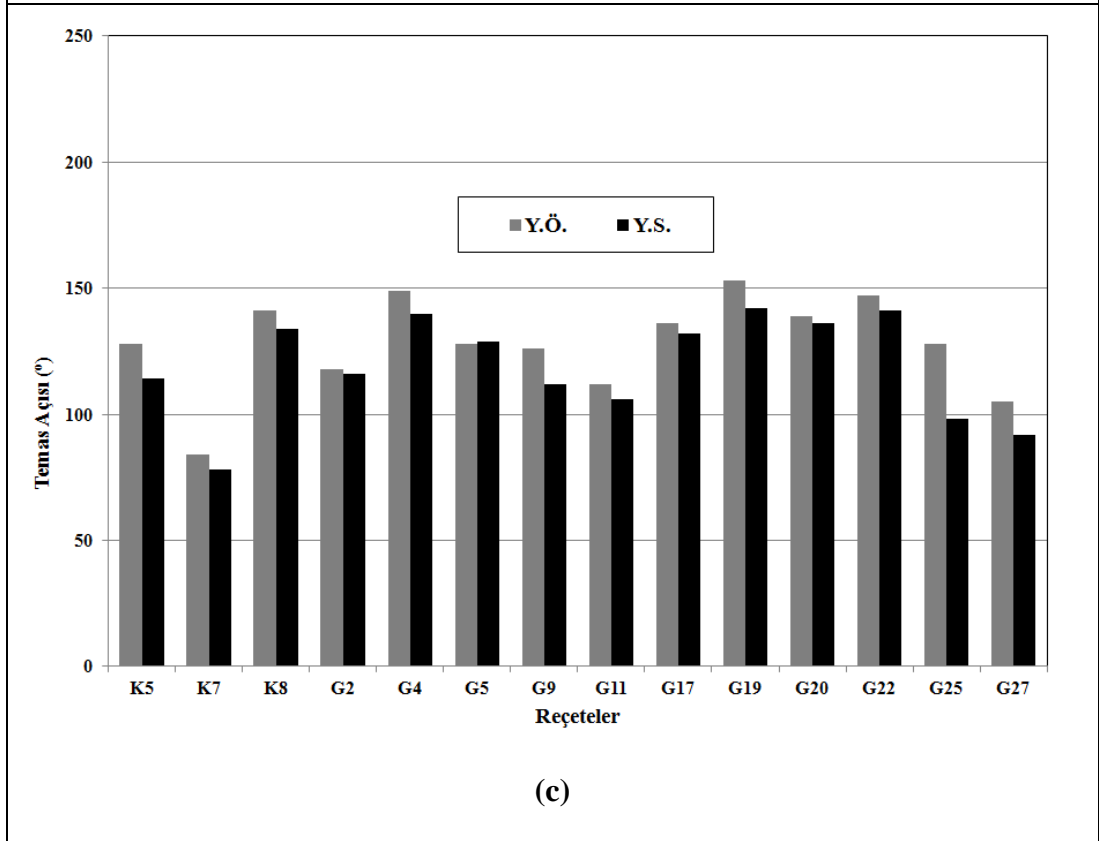
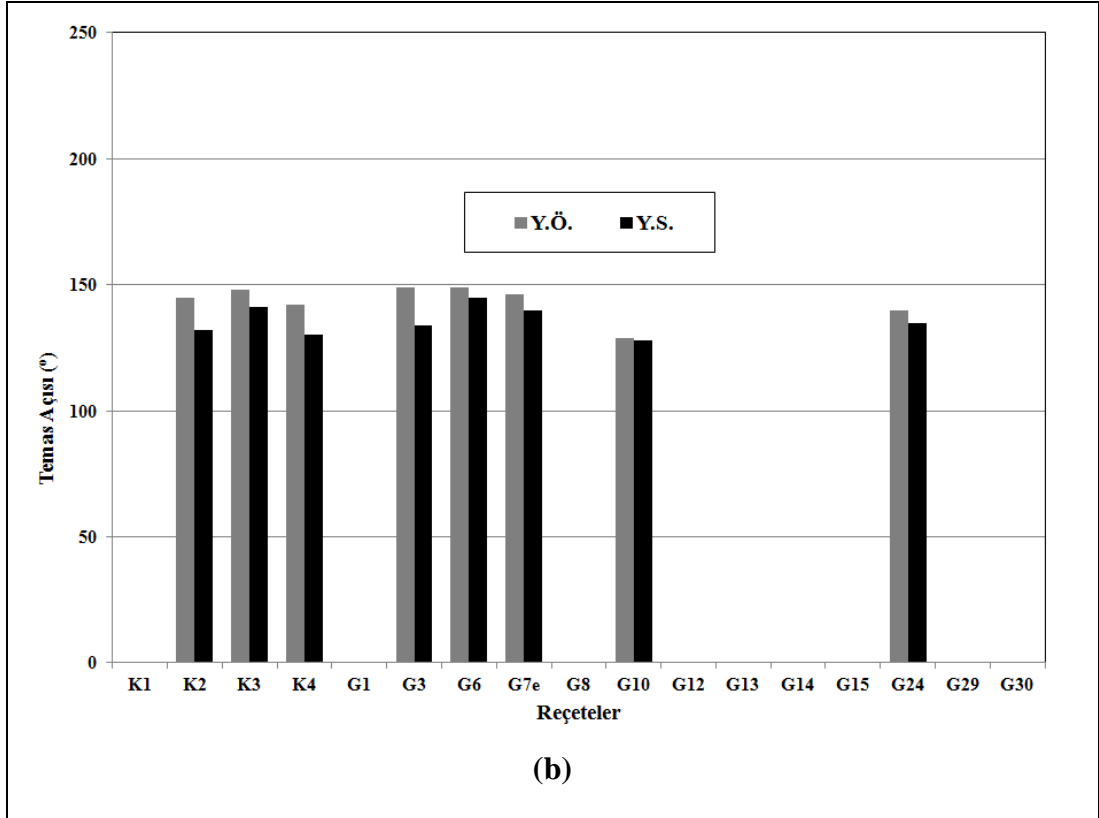
S23 reçetesi ile işlem gören örneğin su iticilik özelliğini yıkama işleminden sonra kaybetmemesinin nedeninin glisidiloksipropil trietoksisilanın (Dynasylan GLYEO) çapraz bağlayıcı özelliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

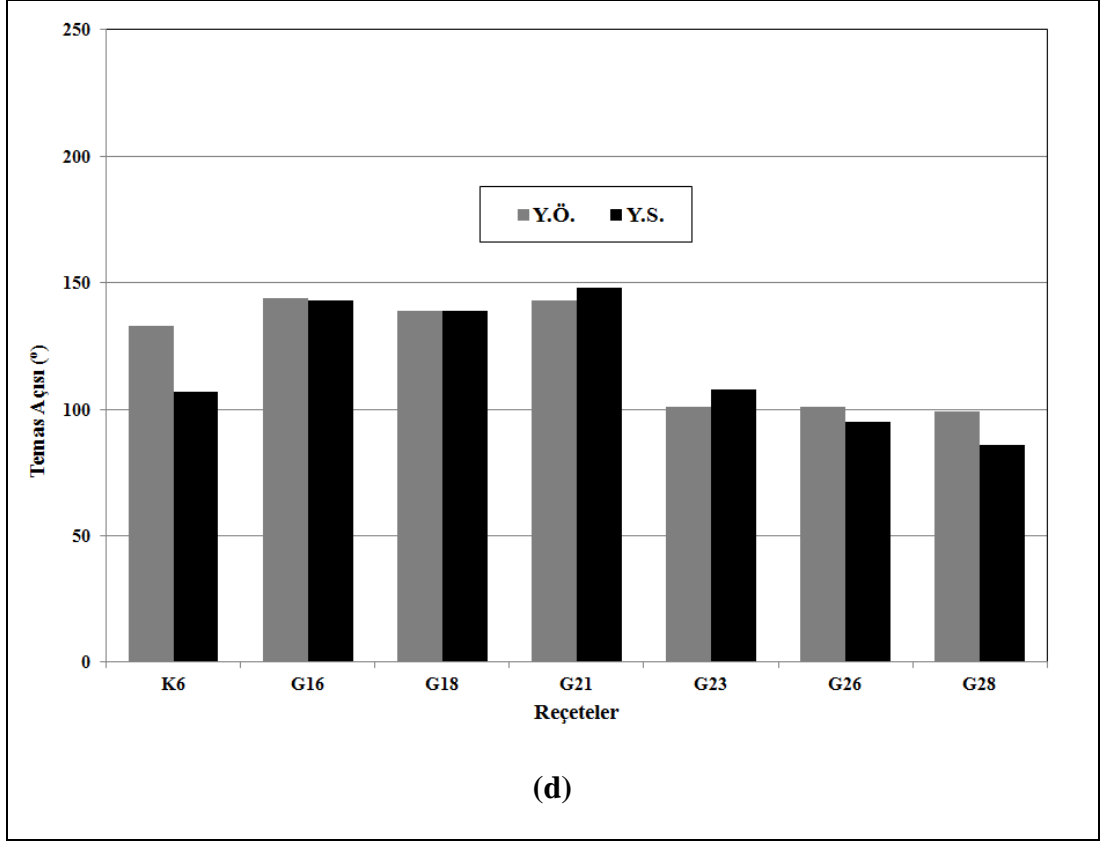
Özel su iticilik bitim işlemleri uygulanan kumaşların doğal özelliklerinde de önemli bir gerileme gözlenmemiştir (Şekil 4.16 (a) ve Tablo 4.2).

Belirlenen optimum su-yağ iticilik nanosol reçetesi (S4) esas alınarak su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk kombinasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



(a)





Şekil 4.16 : (a) Su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (b) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Akrilat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı değerleri

Su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemlerinin kombine edildiği reçetelere göre kaplanan kumaşların pH, viskozite, kütle artışı, beyazlık, sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, su iticilik, yıkama işleminden önceki ve sonraki temas açısı, yağ iticilik ve LOI değerleri Tablo 4.4 'te ve Tablo 4.5 'te verilmiştir.

Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk bitim işlemi kombinasyonu çalışmalarında; en iyi temas açıları G6 (5,82 gr guanidin fosfat ve üre içeren) (Y.Ö. 149°, Y.S. 145°) ve G7 (5,82 gr guanidin fosfat ve melamin içeren) (Y.Ö. 146°, Y.S. 140°) (G7 reçetesinin içerdiği melamin çözeltide homojen olarak dağılmadığı için G3 (5,82 gr guanidin fosfat içeren) reçetesi Y.Ö. 149° ve Y.S. 134° ile daha iyi temas açısı değerine sahiptir.) reçeteleri, en düşük temas açıları ise G10 (fosforik asit içeren) (Y.Ö. 129°, Y.S. 128°) reçetesi ile elde edilmiştir. Su-yağ iticilik başlatıcı maddesi ve aditif maddelerini içermeyen K1, G1, G8, G12, G13, G14, G15, G29,

G30 reçeteleri ile işlem gören kumaşlar ise hidrofilyk özellik göstermişlerdir (Şekil 4.16 (b), Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Tek başına vinil asetat polimeri içeren konvansiyonel reçete (K6) ve ticari vinil asetat polimerini içeren nanosol reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinde en iyi sonuçlar sırasıyla G21 (Y.Ö. 143°, Y.S. 148°), G16 (Y.Ö. 144°, Y.S. 143°), G18 (Y.Ö. 139°, Y.S. 139°) reçeteleri ile elde edilmiştir. Su-yağ iticilik maddesi içermeyen G28, G26, G23 reçeteleri ile düşük temas açısı değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.16 (d) ve Tablo 4.5).

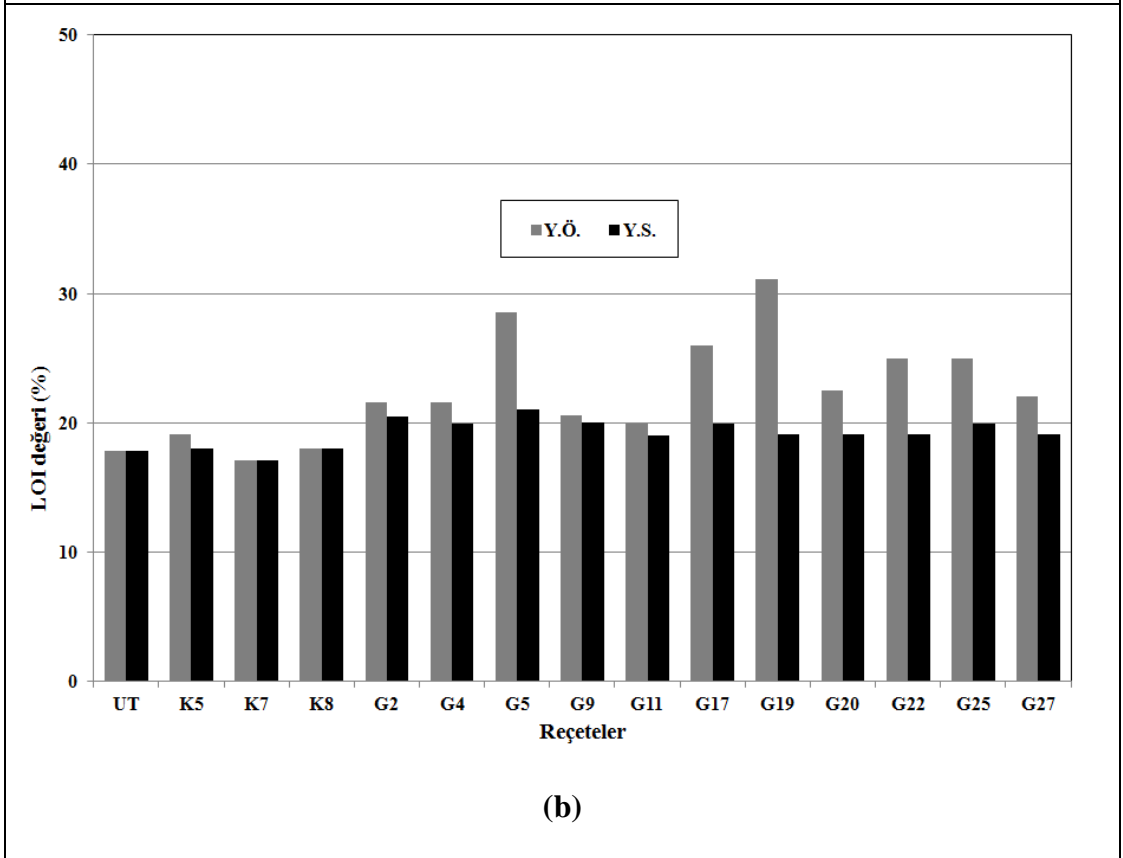
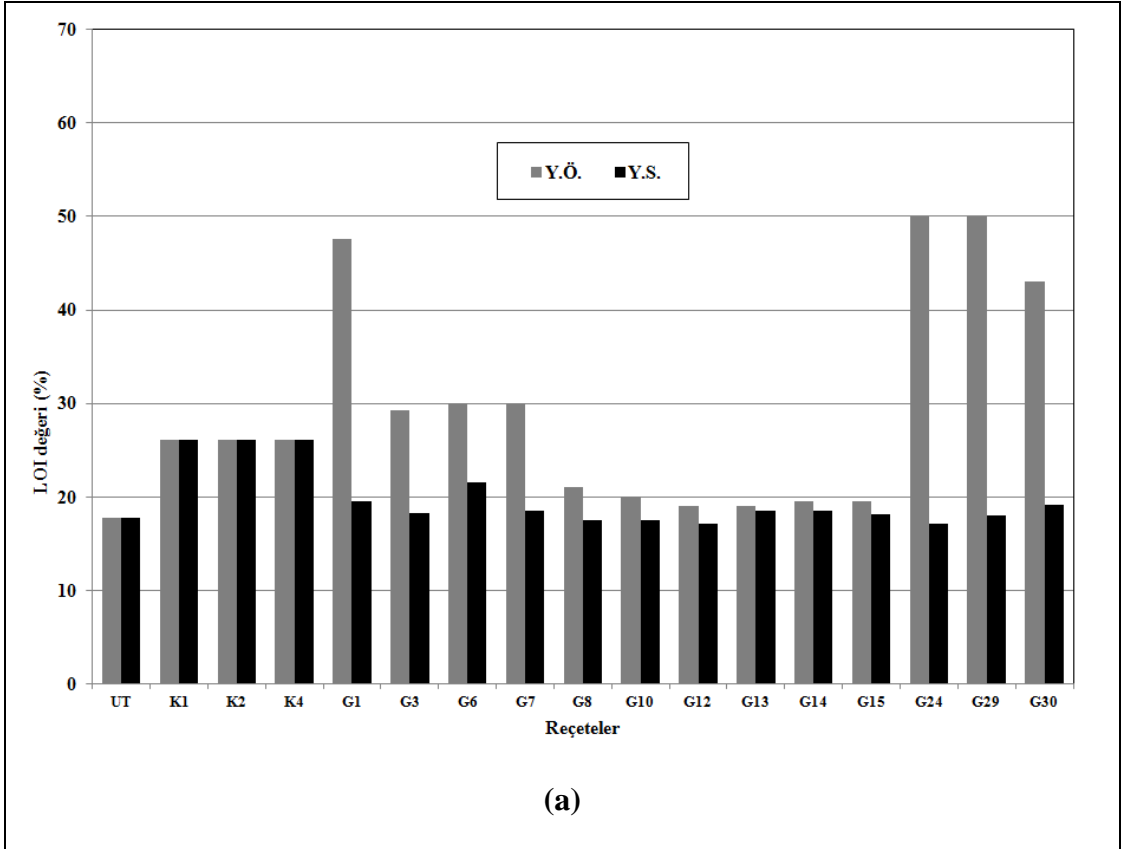
4.11 LOI Analizi Sonuçları

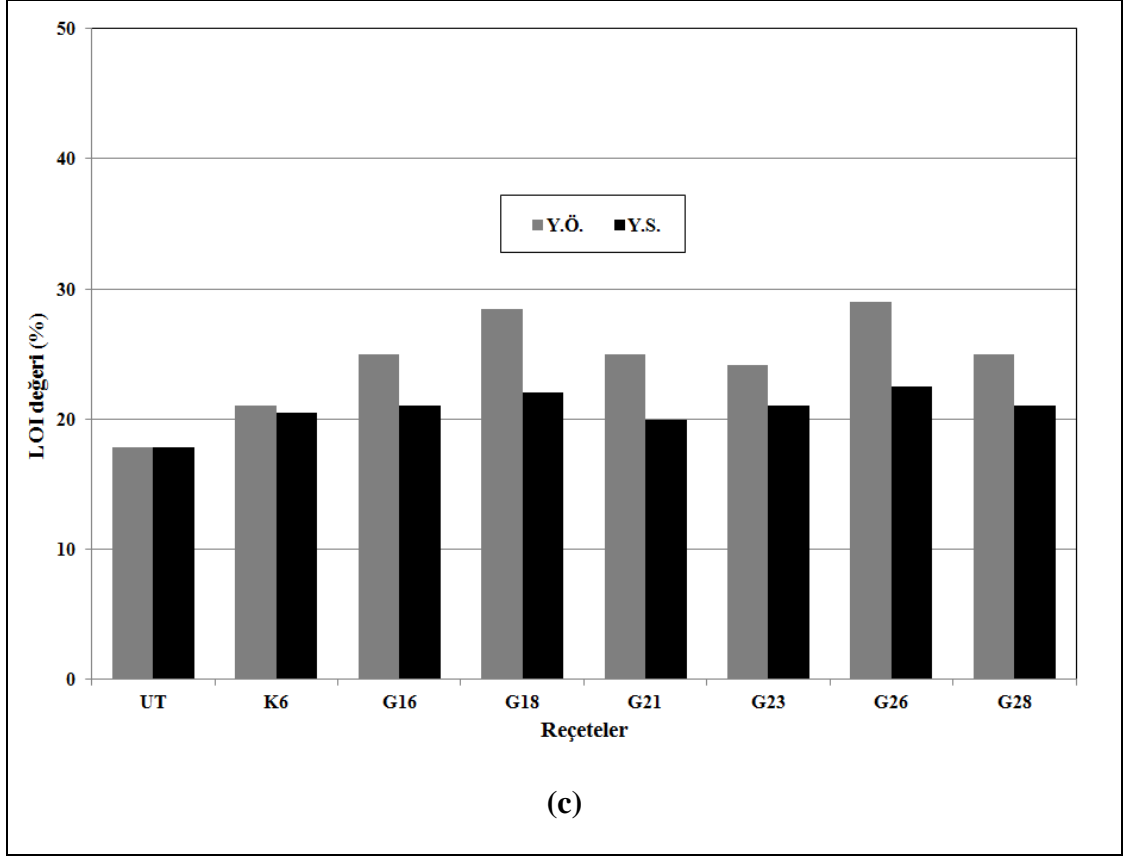
G1 - G30 aralığındaki reçetelere ve konvansiyonel reçetelere göre işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önce ve sonra sahip olduğu LOI değerleri Tablo 4.4 'te ve Tablo 4.5 'te verilmiştir. Yıkama işleminden önceki LOI değerleri bakımından sonuçlar karşılaştırıldığında güç tutuşurluk değerleri; $G29 \geq G24 \geq G1 > G30 > G19 \geq G6 \geq G7 \geq G3 \geq G26 \geq G5 \geq G18 > K4 \geq K2 \geq K1 > G17 > G28 \geq G25 \geq G22 \geq G21 \geq G16 > G23 > G20 \geq G27 > G4 \geq G2 \geq G8 \geq K6 > G9 > G10 \geq G11 \geq G15 \geq G14 \geq K5 \geq G13 \geq G12 > K8 > UT > K7$ sıralamasına göre değişmiştir. En iyi güç tutuşurluk değeri G29 reçetesi ile elde edilirken, tek başına polimer kaplamalarından en iyi sonucu vinil asetat esaslı polimer kullanılarak hazırlanan kaplama (K6) vermiştir. Bundan sonra florokarbon esaslı polimerle yapılan nanosol kaplaması (G19, guanidin fosfat miktarı 2 katı, 11,64 gr) en iyi güç tutuşurluk özelliğini vermiştir. Daha sonra ise G24, G1, G30, G6, G7 ve G3 ile hazır polimer ilavesi olmadan yapılan kaplamalarda ve sonrasında vinil asetat esaslı polimer içeren nanosol reçetesi ile (G26, guanidin fosfat miktarı 2 katı, 11,64 gr) ve akrilik esaslı hazır polimer ilave edilen nanosol kaplaması (G5, guanidin fosfat miktarı 2 katı, 11,64 gr) ile en iyi güç tutuşurluk değeri elde edilmiştir. Daha sonra ise sıralamayı vinil asetat esaslı polimer ilaveli nanosol çözeltisi ile muamele edilen kumaş örneğinin (G18) güç tutuşurluk değeri izlemiştir. Polimer katkılı nanosollerle yapılan bitim işlemlerinde; G19, G26, G5 ve G18 reçeteleri ile kaplanan kumaş örneklerinin LOI değerleri arasındaki farklılık önemli değildir. Yani reçetedeki guanidin miktarı artırıldıkça güç tutuşurluk değerlerinde önemli miktarda artış gözlenmemiştir.

Sıralamada bunlardan sonra; konvansiyonel bitim işlemlerinin (K4, K2 ve K1) LOI değerleri gelmiştir ve konvansiyonel bitim işlemlerinin LOI değerleri arasında

önemli farklılık gözlenmemiştir. Sonuç olarak; nanosollerle ve organik-inorganik hibrid malzemelerle yapılan kaplamalarla elde edilen LOI değerleri ile konvansiyonel işlemlerle elde edilen LOI değerleri arasında önemli miktarda farklılık olduğu bulunmuştur.

Yıkama işleminden sonra da LOI değerleri bakımından en iyi güç tutuşurluk değerleri $K4 = K2 = K1 > G26 \geq G18 \geq G6 \geq G23 \geq G16 \geq G28 \geq G5 > G2 \geq K6$ reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinden elde edilmiştir. Vinil asetat esaslı polimer katkılı nanosoller ile kaplanan kumaşların (G26, G18) sahip oldukları LOI değerlerinin yıkamaya karşı çok daha iyi dayanım gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, polimer ilavesi olmaksızın üre katkılı reçete (G6) ile yıkamaya nispeten daha dayanıklı kaplamalar üretilmiştir. G26, G18 ve G6 reçeteleri ile üretilen kumaşların LOI değerleri arasındaki farklılığın önemli olmadığı bulunmuştur. Fakat konvansiyonel güç tutuşurluk kaplamalarına göre hala daha iyi dayanım elde edilememiştir. Ayrıca G23 ve G16 ve G18 reçeteleri ile kaplanan kumaş örneklerinin de LOI değerleri arasındaki farklılık önemli değildir yani; guanidin fosfat miktarının artırılması örneklerin LOI değerlerinde ve yıkama dayanımlarında önemli bir farklılık oluşturmamıştır. Örneklerin LOI değerlerinde ve yıkama dayanımında benzer etkinlik üre ve vinil asetat içeren reçete (G28) ile de elde edilmiştir. Akrilik esaslı polimer ile çalışıldığında ise benzer etkinlik guanidin miktarının 2 katına çıkarıldığı reçete (G5) ile elde edilmiştir (Şekil 4.17).





Şekil 4.17 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (b) Akrlat ve Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (c) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki LOI değerleri

Polimer içermeyen güç tutuşurluk ve su-yağ iticilik kombinasyonu çalışmalarda (Şekil 4.17 (a)) en yüksek LOI değerleri; yıkama işleminden önce, G24 (% 50,03) ve G29 (% 50,03) reçeteleri ile yıkamadan sonra ise K1, K2, K4 (% 26,05) konvansiyonel reçeteleri ve sonrasında da G6 (% 21,48) reçetesiyle elde edilmiştir.

Akrlat ve florokarbon esaslı polimerlerle çalışılarak üretilen reçetelerde (Şekil 4.17 (b)) en yüksek LOI değerleri; yıkamadan önce G19 (% 31,07), G5 (% 28,56) reçeteleri ile yıkama işleminden sonra ise G5 (% 21,05) ve G2 (% 20,49) reçeteleriyle elde edilmiştir.

Ticari vinil asetat polimerini içeren reçetelerde (Şekil 4.17 (c)) en yüksek LOI değerleri; yıkamadan önce G26 (% 28,96), G18 (% 28,48) reçeteleri, yıkamadan sonra ise yine G26 (% 22,52), G18 (% 22,06) reçeteleri ile elde edilmiştir.

Guanidin fosfat ile elde edilen güç tutuşurluk etkilerinin yüksek olduğu ve ticari vinil asetat polimeri ve 2 kat miktar (11,64 gr) guanidin fosfat ilave edildiğinde yıkamaya nispeten dayanıklı güç tutuşurluk etkilerinin gözlemlendiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak; yıkamaya dayanıklı su-yağ itici ve güç tutuşur özellik G18 reçetesi ile elde edilmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Seçilmiş bazı su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri

Kimyasal Maddeler	Reçete Kodları				
	G6	G24	G29	G18	G26
TEOS	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml	11 ml
Etanol	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
H ₂ O	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml	35 ml
HCl (0,01 N)	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml
Ruco Guard AFB Conc (AFB)	0,575 gr (5 gr/l)	0,575 gr (5 gr/l)	-	0,575 gr (5 gr/l)	-
Dynasylan 9116 (HDMS)	4 ml	4 ml	-	4 ml	-
Guanidin Fosfat (GF)	5,82 gr	11,64 gr	11,64 gr	11,64 gr	11,64 gr
Üre	2,22 gr	-	-	-	-
Ruco Coat FX 8000 (FX)	-	-	-	20 gr	20 gr
Ruco Coat VA 7110	-	-	-	100 gr	100 gr

Tablo 4.4: İşlem gören kumaş örneklerinin pH, viskozite, kütleli artış, beyazlık, sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, su iticilik, temas açısı, yağ iticilik ve LOI değerlerini gösteren grafik 1

(* UT : İşlemsiz Kumaş, Y.Ö. : Yıkama İşleminde Önce, Y.S. : 5 Yıkama İşleminde Sonra, H : Hidrofil)

Reçete Kodları	pH	Viskozite (cP)	Kütleli Artış (%)	Beyazlık		Sarılık E313	Buruşmazlık Açısı (°) (çözgü yönünde)	Eğilme Uzunluğu (cms)	Yırtılma Mukavemeti (N)	Su İticilik	Temas Açısı (°)		Yağ İticilik		LOI (%)	
				Stensby	CIE						Y.Ö.*	Y.S.*	Y.Ö.	Y.S.	Y.Ö.	Y.S.
UT*	-	-	-	81,10	68,72	7,46	90	2,3	8,05	50	H*	H	0	0	17,79	-
K1	2,25	2,56	10,81	65,45	41,16	17,04	86	2,25	4,685	0	H	H	0	0	26,05	26,05
K2	2,25 / 4,7	X	12,42	62,85	36,33	18,71	101,5	2,2	4,825	100	145	132	4	4	26,05	26,05
K3	4,7	1,14	0,55	76,04	61,07	9,78	79,5	2,35	7,36	100	148	141	6	6	-	-
K4	2,19	2,18	11,98	67,59	46,38	15,23	107	2,17	4,825	100	142	130	0	0	26,05	26,05
K5	5,12	68	79,64	73,18	55,79	11,23	135,5	4,47	4,535	50	128	114	0	0	19,07	18
K6	5,33	245	75,46	76,96	63,57	7,97	48,5	6,02	4,68	100	133	107	0	0	21,02	20,49
K7	7,64	1830	56,38	76,79	63,01	9,34	121	5,15	5,96	50	84	78	0	0	17,08	17,08
K8	5,63	18	96,47	69,03	50,03	11,82	89,5	> 8	3,53	100	141	134	8	8	18	18
G1	4,51	3	22,49	71,20	50,80	13,24	72	2,97	5,53	50	0	0	0	0	> 47,61	19,52
G2	5,15	14	63,73	75,56	60,68	9,47	128	4,15	3,82	100	118	116	0	0	21,54	20,49
G3	4,81	4	12,82	66,67	40,68	16,27	93	2,60	6,1	100	149	134	8	8	29,20	18,25
G4	5,19	14,50	52,36	72,84	56,61	11,07	129,5	4,92	3,675	100	149	140	5	5	21,54	19,97
G5	5,16	16,50	68,16	70,94	54,02	12,18	126	5,35	3,53	100	128	129	5	5	28,56	21,05
G6	4,79	4	20,25	64,17	30,32	20,15	101	3,05	5,82	100	149	145	8	8	30,06	21,48
G7	6,64	75	24,25	76,81	61,12	10,57	71,5	2,57	6,8	100	146	140	8	8	30	18,53
G8	1,90	3	8,30	62,13	34,89	18,97	66,5	4,05	2,365	0	H	H	0	0	21,02	17,54
G9	3,75	12	65,85	75,81	60,75	8,38	121	6,05	3,53	100	126	112	0	0	20,56	20,04
G10	2,05	3	15,85	65,91	41,93	16,32	70	3,40	2,66	100	129	128	3	0	20,04	17,54
G11	3,92	13	69,73	76,06	61,13	8,88	120	5,85	3,53	100	112	106	4	4	19,97	18,98

Tablo 4.5: İşlem gören kumaş örneklerinin pH, viskozite, kütleli artış, beyazlık, sarılık, buruşmazlık açısı, eğilme uzunluğu, yırtılma mukavemeti, temas açısı, yağ iticilik ve LOI değerlerini gösteren grafik 2

(* UT : İşlemsiz Kumaş, Y.Ö. : Yıkama İşleminde Önce, Y.S. : 5 Yıkama İşleminde Sonra, H : Hidrofil)

Reçete Kodları	pH	Viskozite (cP)	Kütleli Artış (%)	Beyazlık		Sarılık	Buruşmazlık Açısı (°) (çözgü yönünde)	Eğilme Uzunluğu (cms)	Yırtılma Mukavemeti (N)	Temas Açısı (°)		Yağ İticilik		LOI (%)	
				Stensby	CIE					E313	Y.Ö.*	Y.S.*	Y.Ö.	Y.S.	Y.Ö.
UT*	-	-	-	50	81,10	68,72	90	2,3	8,05	H*	H	0	0	17,79	-
G12	8,11	3	2,77	68,20	44,42	15,73	56,5	2,67	5,39	H	H	0	0	18,98	17,08
G13	6,23	3	4,83	74,63	57,49	11,17	57,5	2,20	7,635	H	H	0	0	18,98	18,53
G14	2,73	2	12,86	77,85	64,03	8,87	69	3,67	5,68	H	H	0	0	19,52	18,53
G15	8,67	3	3,52	74,24	56,37	11,56	56,5	2,32	7,495	H	H	0	0	19,52	18,07
G16	5,38	28	82,31	76,10	61,87	6,35	43,5	> 8	3,385	144	143	8	8	24,95	21,02
G17	5,48	40,5	55,33	69,61	50,13	11,84	94	> 8	3,24	136	132	8	8	25,98	19,97
G18	5,2	28,5	84,58	73,91	58,82	8,09	50	> 8	3,24	139	139	8	8	28,48	22,06
G19	5,33	31,5	65,89	62,70	38,33	16,56	92	7,95	3,53	153	142	8	8	31,07	19,07
G20	5,23	15	87,16	69,45	51,43	12,65	122	5,17	3,675	139	136	7	6	22,52	19,07
G21	5,32	27	87,70	74,20	59,26	7,56	44,5	> 8	3,675	143	148	8	8	24,95	19,97
G22	5,49	36,5	59,05	64,31	41,50	15,48	90	> 8	3,675	147	141	8	8	24,95	19,07
G23	5,34	25,5	81,91	75,32	60,63	9,31	51	> 8	3,53	101	108	0	0	24,15	21,02
G24	4,60	4	43,71	67,23	44,23	15,50	51	4,3	5,96	140	135	8	8	50,03	17,08
G25	5,06	14	87,25	72,92	57,13	10,87	125,5	5,42	3,965	128	98	0	0	24,95	19,97
G26	5,21	27,5	91,23	74,13	59,67	10,14	48,5	> 8	3,385	101	95	0	0	28,96	22,52
G27	5,14	13	84,72	71,16	54,12	11,77	124	5,65	4,11	105	92	0	0	22,06	19,07
G28	5,37	25,5	80,36	72,20	56,20	10,16	46	> 8	3,82	99	86	0	0	24,95	21,01
G29	4,66	4	39,44	64,08	30,26	20,20	43,5	4,37	5,25	H	H	0	0	> 50,03	18,00
G30	4,87	3	24,22	68,01	38,67	17,54	61,5	2,85	6,66	H	H	0	0	43,04	19,07

4.12 Dikey Güç Tutuşurluk Testi Sonuçları

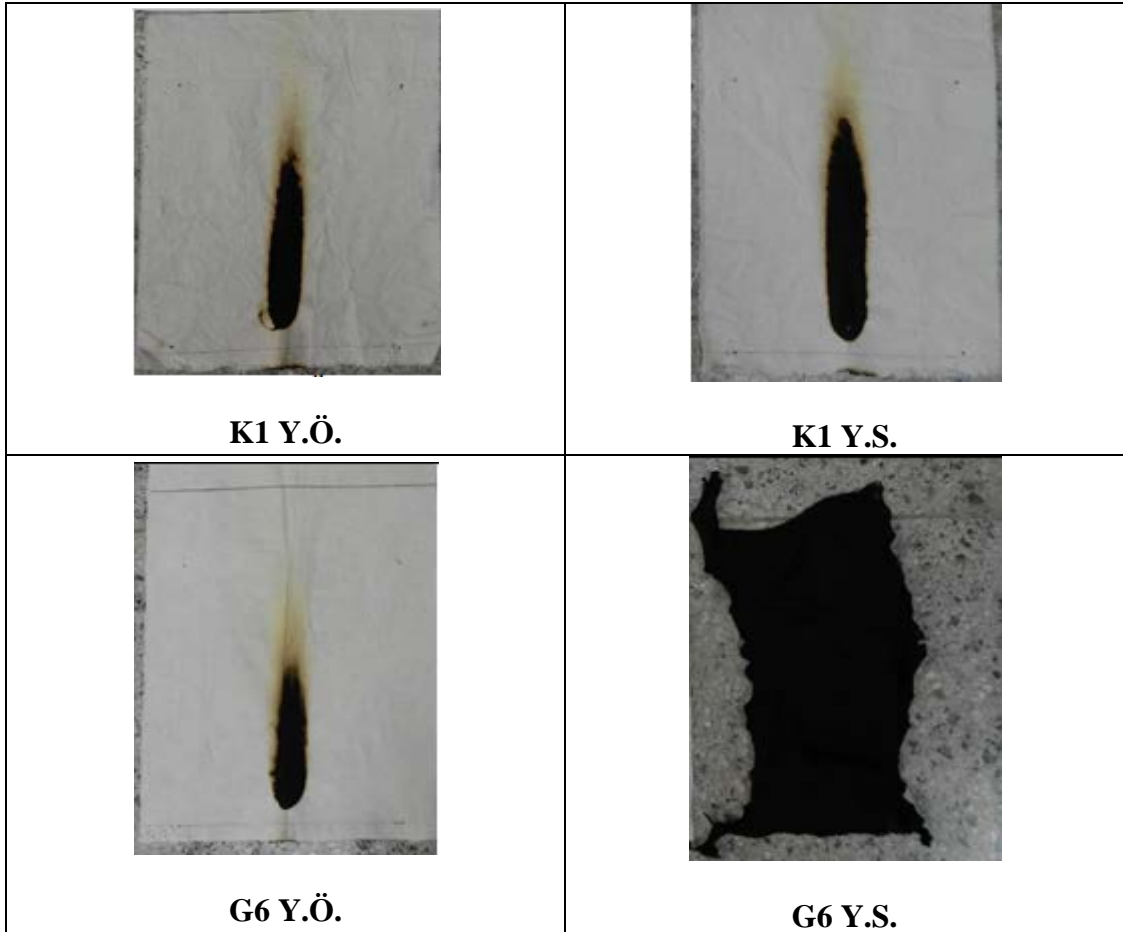
LOI testinden alınan sonuçlara göre seçilen kumaş örneklerinin dikey yakma testine göre alev yayılma süreleri tespit edilerek güç tutuşurluk özellikleri tekrar değerlendirilmiştir. Dikey güç tutuşurluk testine tabi tutulan kumaş örneklerinin yıkama dayanımı değerlerini belirlemek için Wascator yıkama makinesi (FOM71CLS, Electrolux Laundry Systems, Ljungby, Sweden) kullanılarak TS 5720 EN ISO 6330 standardındaki 5A programına göre 1 evsel yıkama işlemi yapılmıştır.








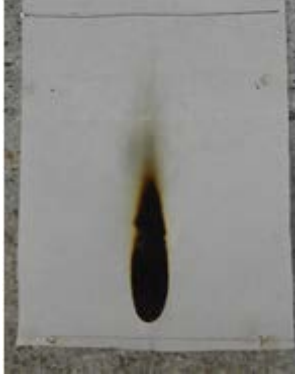
Dikey yanma testi sonucunda; G6, G24, G29 reçeteleri ile işlem gören kumaşların yıkama işleminden önce güç tutuşurluk özelliği gösterirken, yıkama işleminden sonra güç tutuşurluk özelliklerini kaybettikleri tespit edilmiştir. İşlem gören kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinin yıkamaya dayanıklı olmasını sağlamak için reçetelerin polivinil asetat esaslı ticari polimer ile kombinasyonları (G18, G26) denenmiştir. Ticari polimer kullanılarak yapılan çalışmalarda yıkamaya dayanıklı güç tutuşurluk etkileri (yıkamadan sonra % 22,06 - 22,52 aralığında LOI değerleri) elde edilmiştir. Ancak, elde edilen güç tutuşurluk etkisi konvansiyonel reçete ile işlem gören kumaşın güç tutuşurluk değerinden hala daha düşüktür (% 22,52 < % 26,05). Fakat konvansiyonel reçetede 400 g/l gibi yüksek konsantrasyonda güç tutuşurluk maddesi (Ruco Flam PCE-T) kullanılırken bu tez çalışmasında hazırlanan reçetelerde (G18 ve G26) çok daha düşük konsantrasyonlarda kimyasallar kullanılmasına rağmen yine de yıkamaya dayanıklı güç tutuşurluk etkisi elde edilebilmesi nedeniyle yapılan çalışmanın konvansiyonel işlemlere göre daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.18 ve Tablo 4.6).

Tablo 4.6: Seçilmiş bazı su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin TG analizi sonucu elde edilen ağırlık kaybı değerleri, LOI değerleri ve alev yayılma süreleri

(* UT : İşlemsiz Kumaş, Y.Ö. : Yıkama İşleminde Önce, Y.S. : 5 Yıkama İşleminde Sonra; ** Y.S. : 1 evsel Yıkama İşleminde Sonra)

Reçete Kodları	Ağırlık Kaybı (%)	LOI Değerleri (%)		Alev yayılma süreleri (sn)	
		Y.Ö.*	Y.S.*	Y.Ö.*	Y.S.**
UT*	90,60	17,79	17,79	4,74	4,74
K1	69,00	26,05	26,05	Yanmadı	Yanmadı
G6	62,53	30,06	21,48	Yanmadı	5,12
G24	-	50,03	17,08	Yanmadı	5,56
G29	65,10	>50,03	18,00	Yanmadı	5,73
G18	71,78	28,48	22,06	Yanmadı	Yanmadı
G26	70,80	28,96	22,52	Yanmadı	Yanmadı



 <p>G24 Y.Ö.</p>	 <p>G24 Y.S.</p>
 <p>G29 Y.Ö.</p>	 <p>G29 Y.S.</p>
 <p>G18 Y.Ö.</p>	 <p>G18 Y.S.</p>
 <p>G26 Y.Ö.</p>	 <p>G26 Y.S.</p>

Şekil 4.18 : Seçilmiş bazı su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaşların 1 evsel yıkama işleminden önceki ve sonraki örneklerinin dikey yakma testi sonucunda elde edilen görüntüleri

4.13 SEM ile Kumaşların Yapısal Analizi Sonuçları

Çeşitli seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi görmüş kumaş örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.19 'da, Şekil 4.20 'de, Şekil 4.21 'de ve Şekil 4.22 'de verilmiştir. Nanosol reçetelerine ve konvansiyonel reçetelere göre bitim işlemi gören kumaşların yüzeyinde oluşan pürüzlü veya pürüzsüz film kaplamaları SEM görüntülerinde açıkça gözlenmiştir.

Şekil 4.20 'de, Şekil 4.21 'de ve Şekil 4.22 'de verilen SEM görüntülerinde; kumaş örneklerinin lif yüzeylerinin daha da pürüzsüzleştiği gösterilmiştir ve böylece yapılan kaplamanın varlığı kanıtlanmıştır. SEM görüntülerinden; işlem görmemiş liflerin enine kesitlerinin 12 µm civarında olduğu, kaplanan liflerin kalınlıklarının ise 12 - 15 µm arasında değiştiği gözlenmiştir. SEM görüntülerinde; polimerik malzemeler içeren çözeltilerle yapılan kaplamaların kumaşların gözeneklerini kapatarak sürekli bir film oluşturacak şekilde meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu görüntülerde; melamin içeren G7 reçetesi ile kaplanan kumaşların yüzeyinde düzgünsüz olarak dağılmış partiküler formda taneciklerin olduğu da görüldüğünden bu reçete ile homojen bir kaplama üretilmediği ve melaminin çözelti içerisinde düzgün bir şekilde çözülemediği ispatlanmıştır. Ayrıca su-yağ iticilik bitim işlemleri ile işlem gören kumaş örneklerinden; S12 (ZrA içeren) örneğinin yüzeyinde çeşitli kırılmalar (cracks), S14 (TIPT içeren) örneğinin yüzeyinde partiküler formda birikintiler, S17b (çinko nitrat ve HMDS içeren) ve S19b (alüminyum sülfat ve HDMS içeren) örneklerinin yüzeylerinde de partiküler formda çökelti gözlenirken, S23 (çinko sülfat ve GLYEO içeren) örneğinin yüzeyinde daha homojen ve düzgün bir yüzey kaplaması gözlenmiştir (Şekil 4.19).

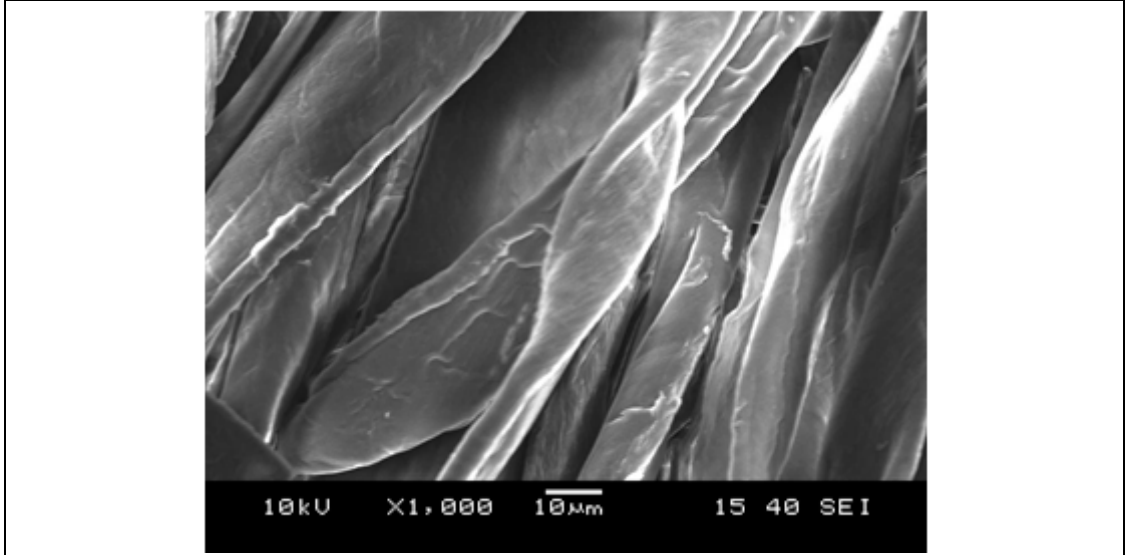
Polimer içermeyen konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri (K1, K2, K3, K4) ile işlem gören kumaşların yüzeyinde homojen ve düzgün bir yüzey kaplaması gözlenmiştir.

Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk reçeteleri ile bitim işlemi gören G1, G3, G6, G8, G10, G12, G14, G24, G29 ve G30 (genel olarak amonyum hidrojen fosfat, trifenilfosfat, fosforik asit ve guanidin fosfat içeren örnekler) örneklerinde de düzgün ve homojen bir kaplama yapısı gözlenmiştir (Şekil 4.20).

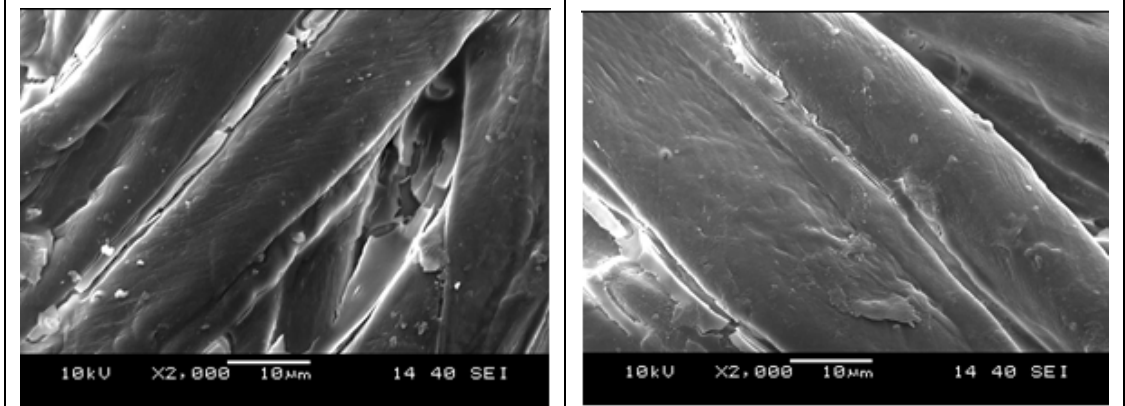
SEM görüntülerine göre; tek başına polimerleri içeren konvansiyonel reçeteler (K5, K6, K8) ve akrilat, florokarbon ve vinil asetat esaslı polimerleri içeren nanosol

reçeteleri ile işlem gören kumaş örnekleri daha çok gözenekleri de kapatan yoğun bir film tabakası ile kaplanmışlardır (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).

Yıkamaya dayanıklı su-yağ itici ve güç tutuşur kaplamaların geliştirildiği G18 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinin de lifler arasındaki boşlukları belirgin şekilde dolduran yoğun bir film tabakası ile kaplandığı görülmüştür (Şekil 4.22).

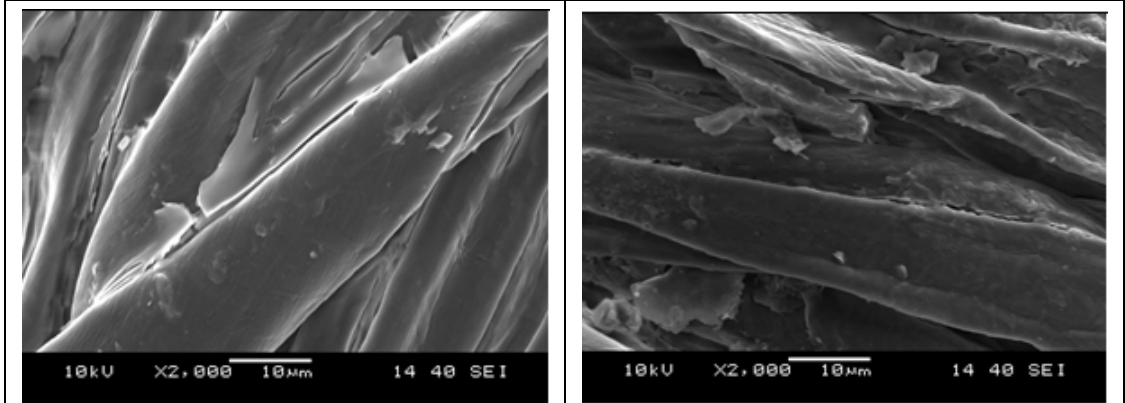


İşlemsiz Kumaş



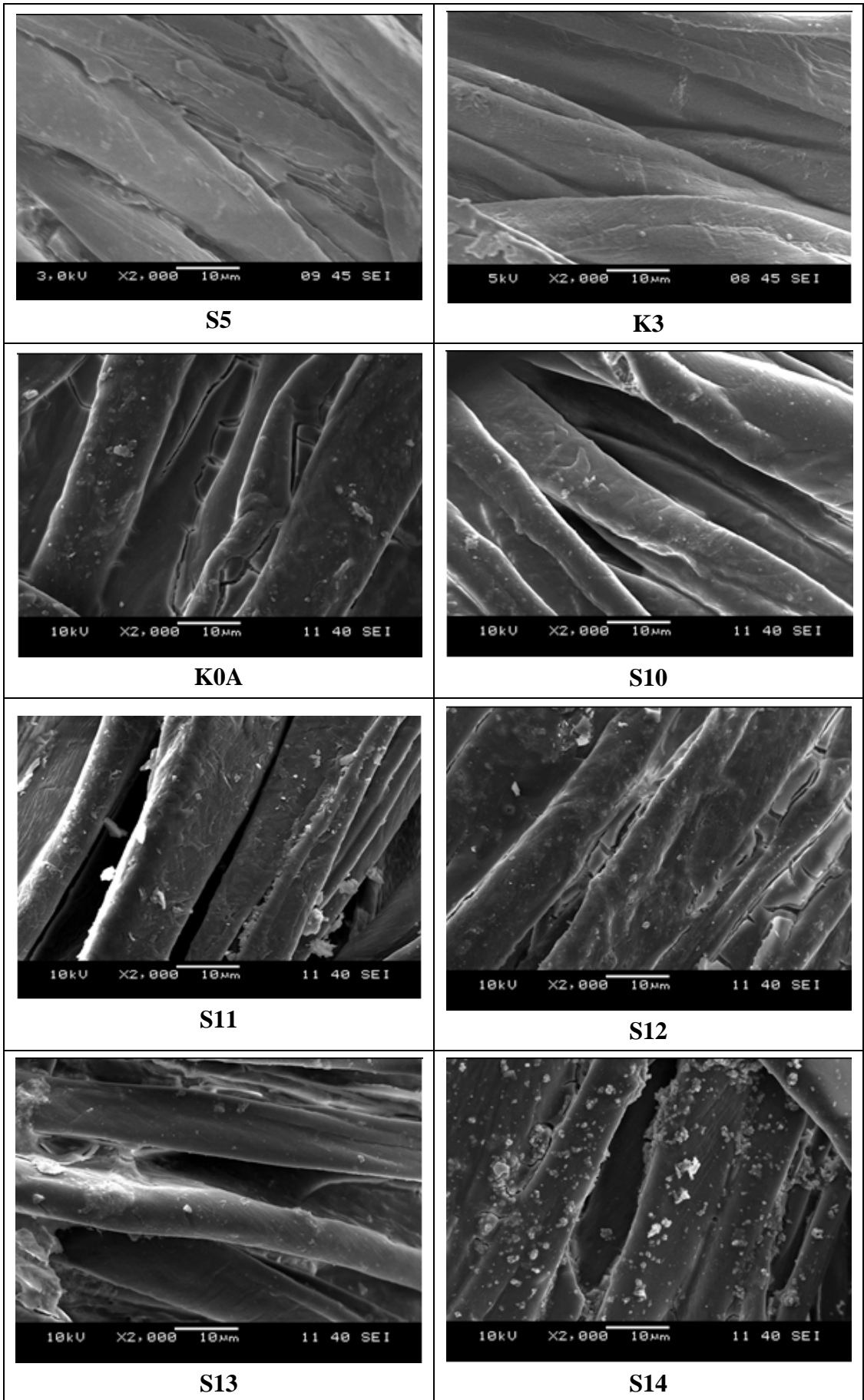
S1

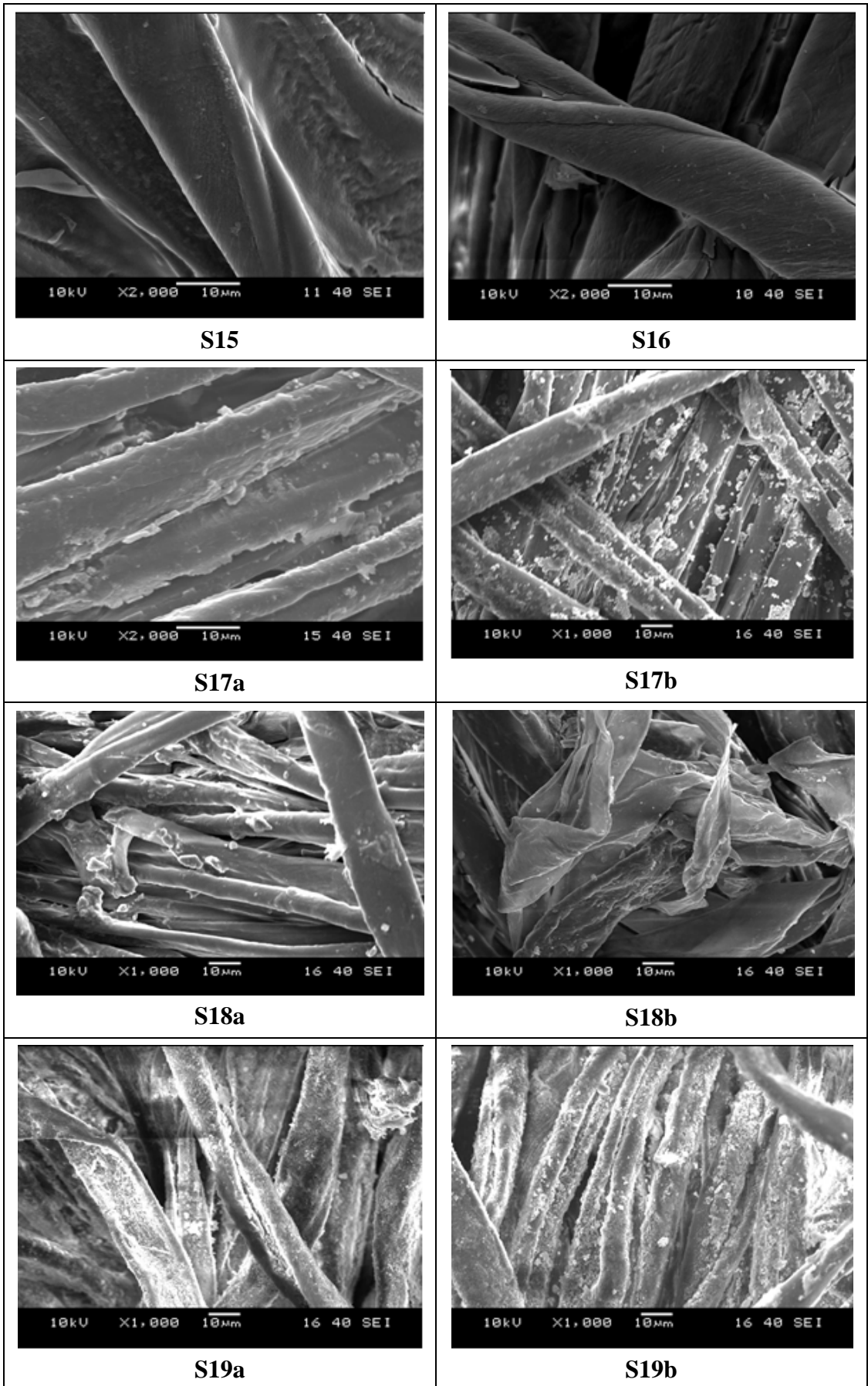
S2

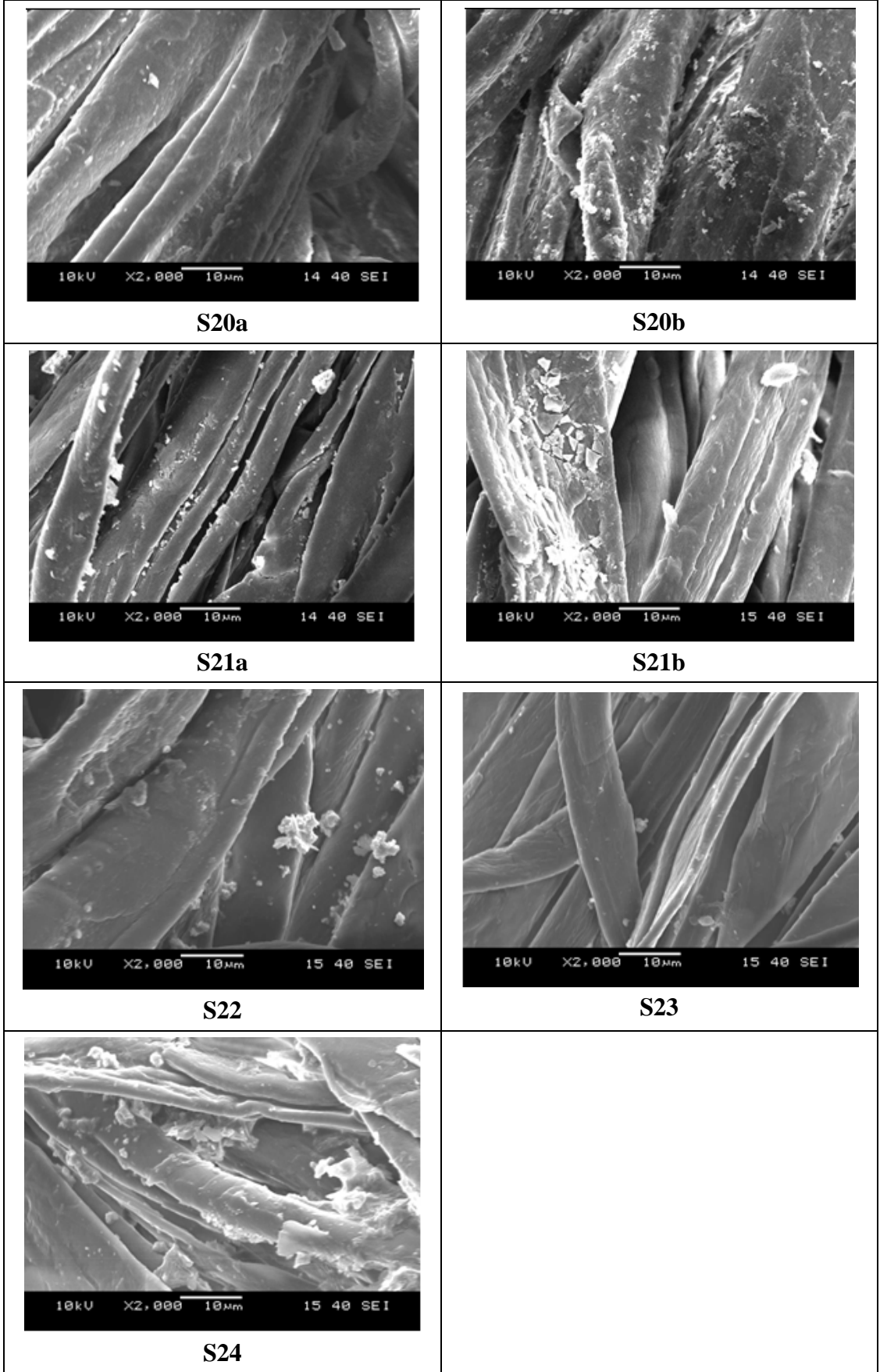


S3

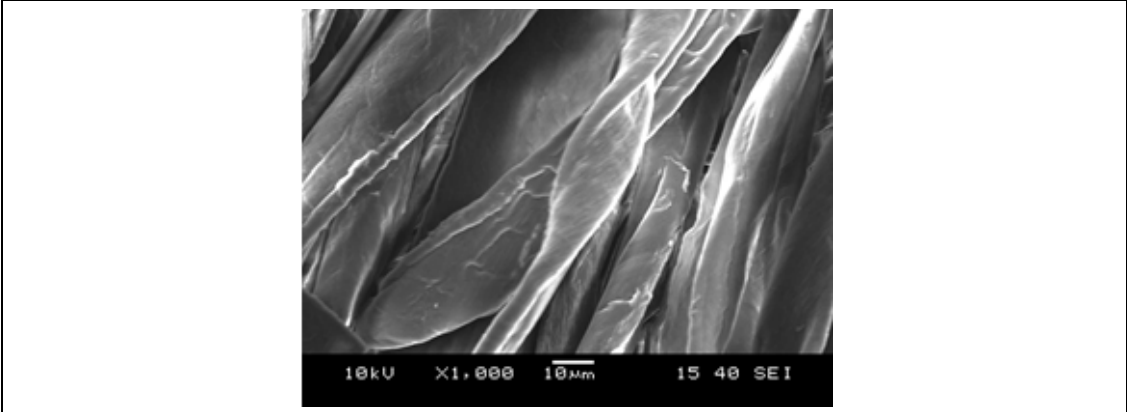
S4



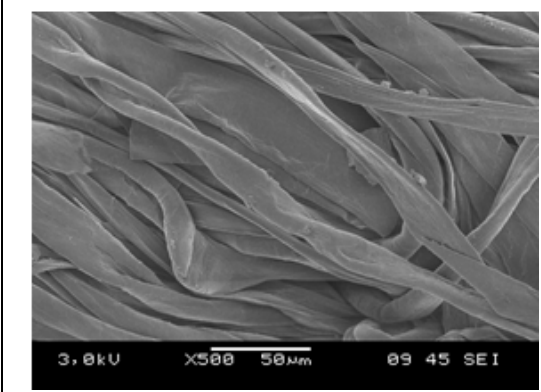




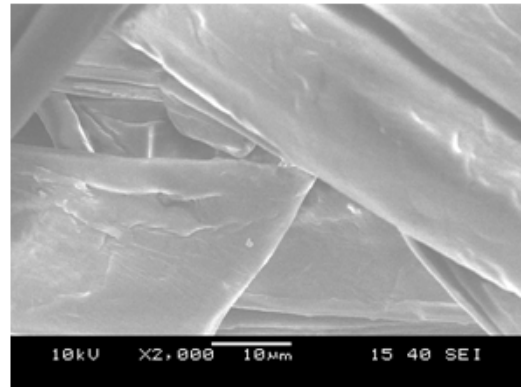
Şekil 4.19 : İşlem görmeyen kumaş ve çeşitli su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri



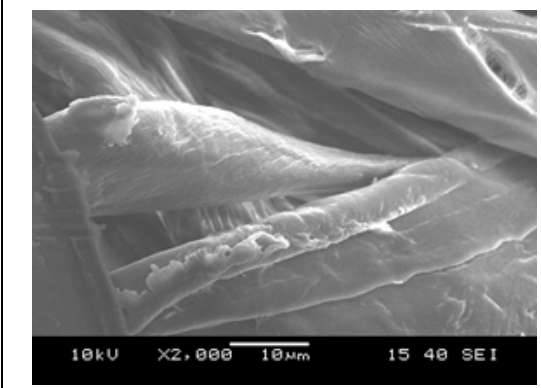
İşlemsiz Kumaş



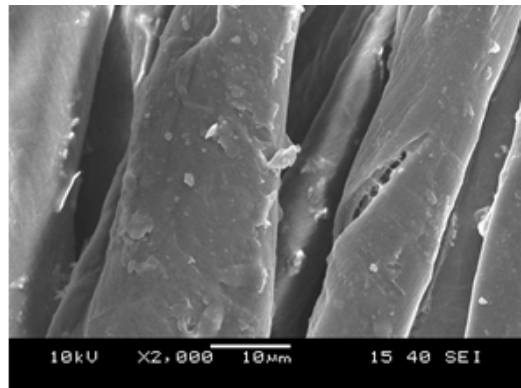
K1



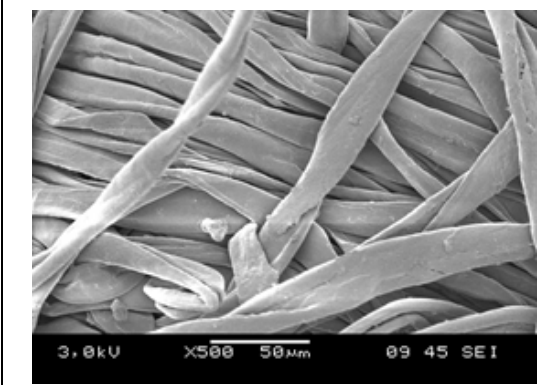
K2



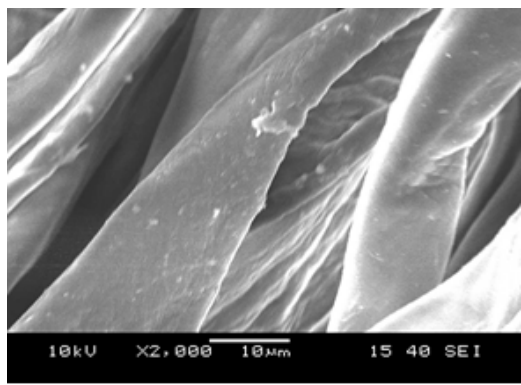
K4



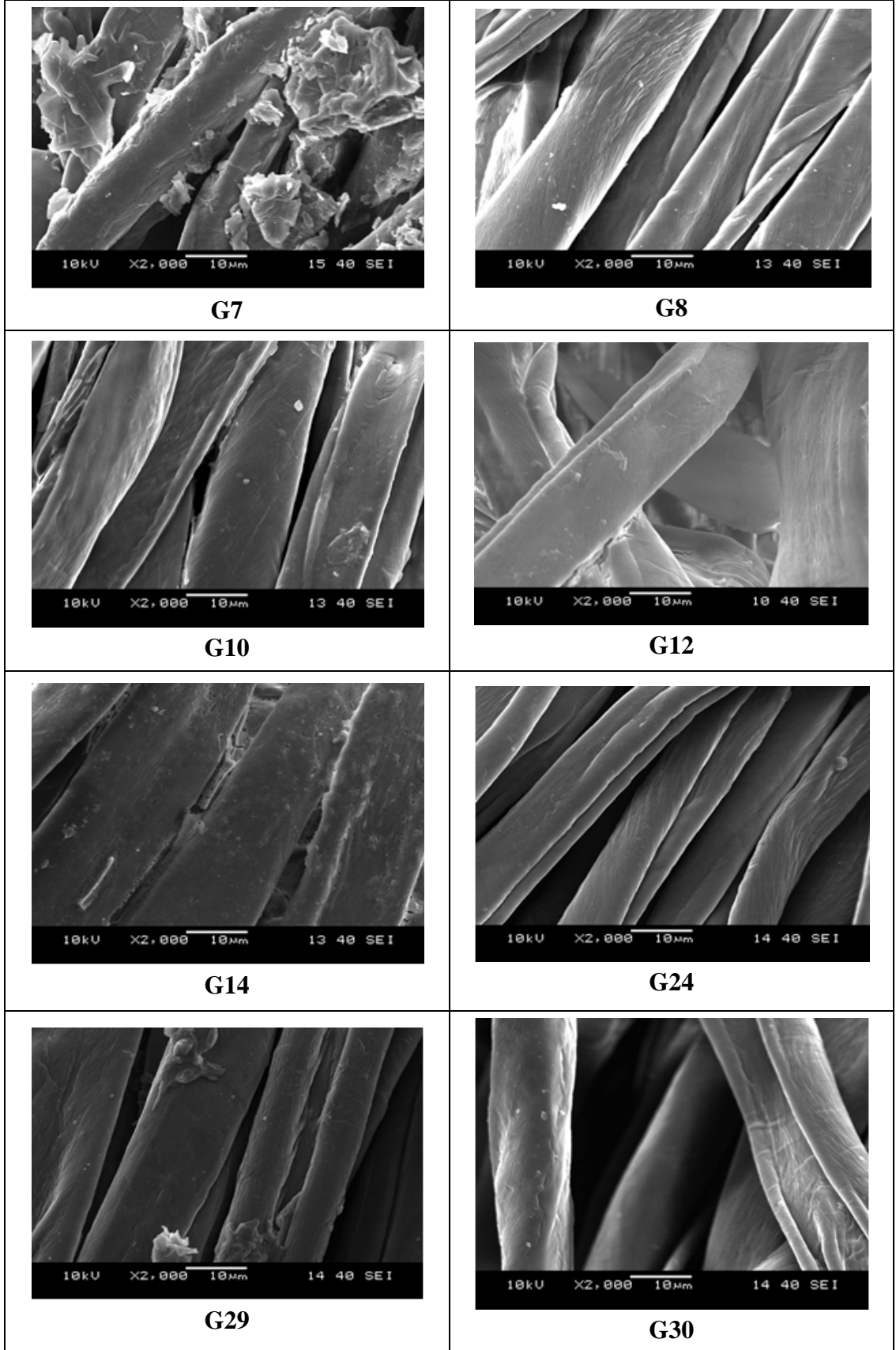
G1



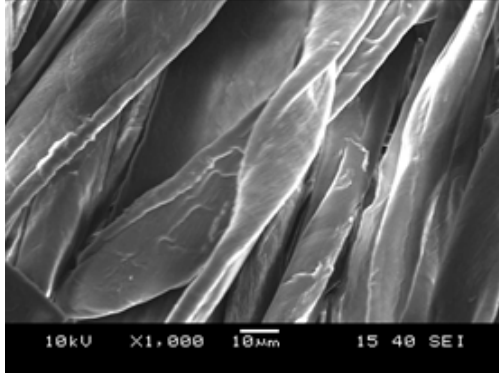
G3



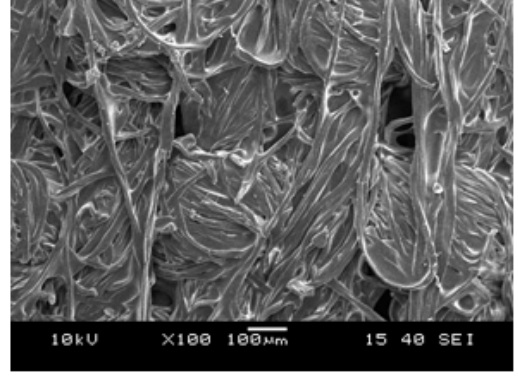
G6



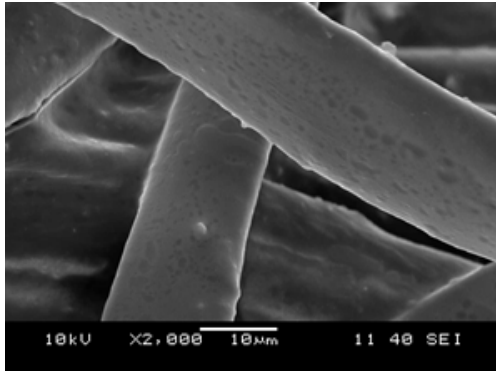
Şekil 4.20 : İşlem görmeyen kumaş ve polimer içermeyen çeşitli su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri



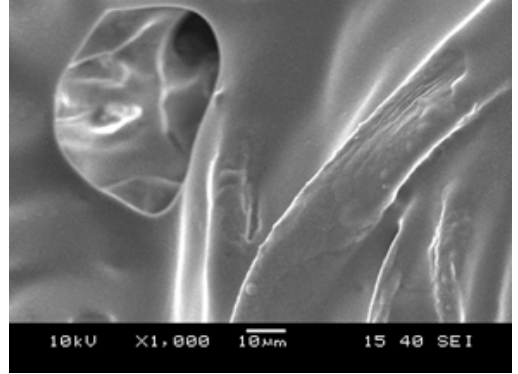
İşlemsiz Kumaş



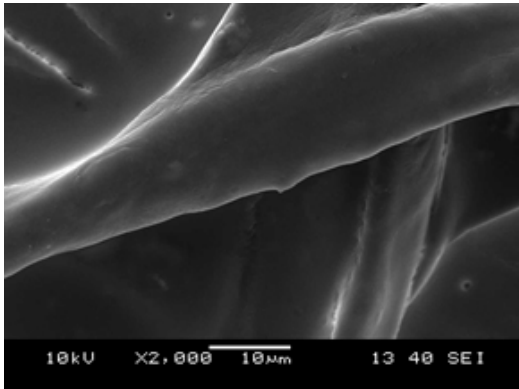
K5



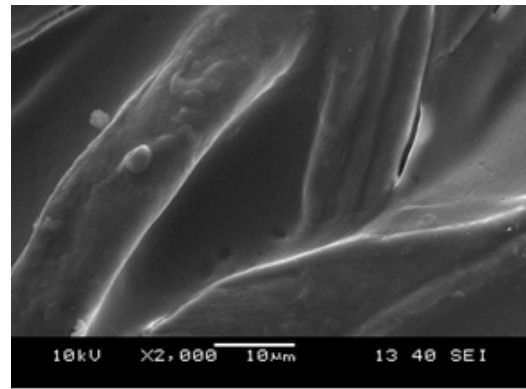
K8



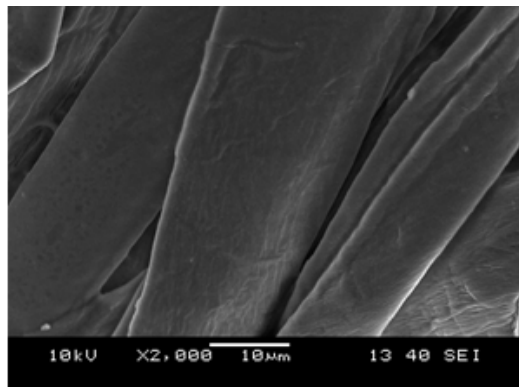
G5



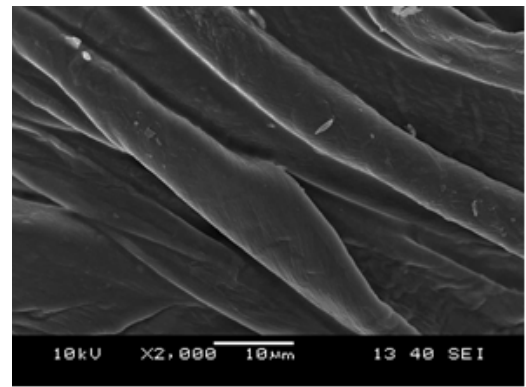
G9



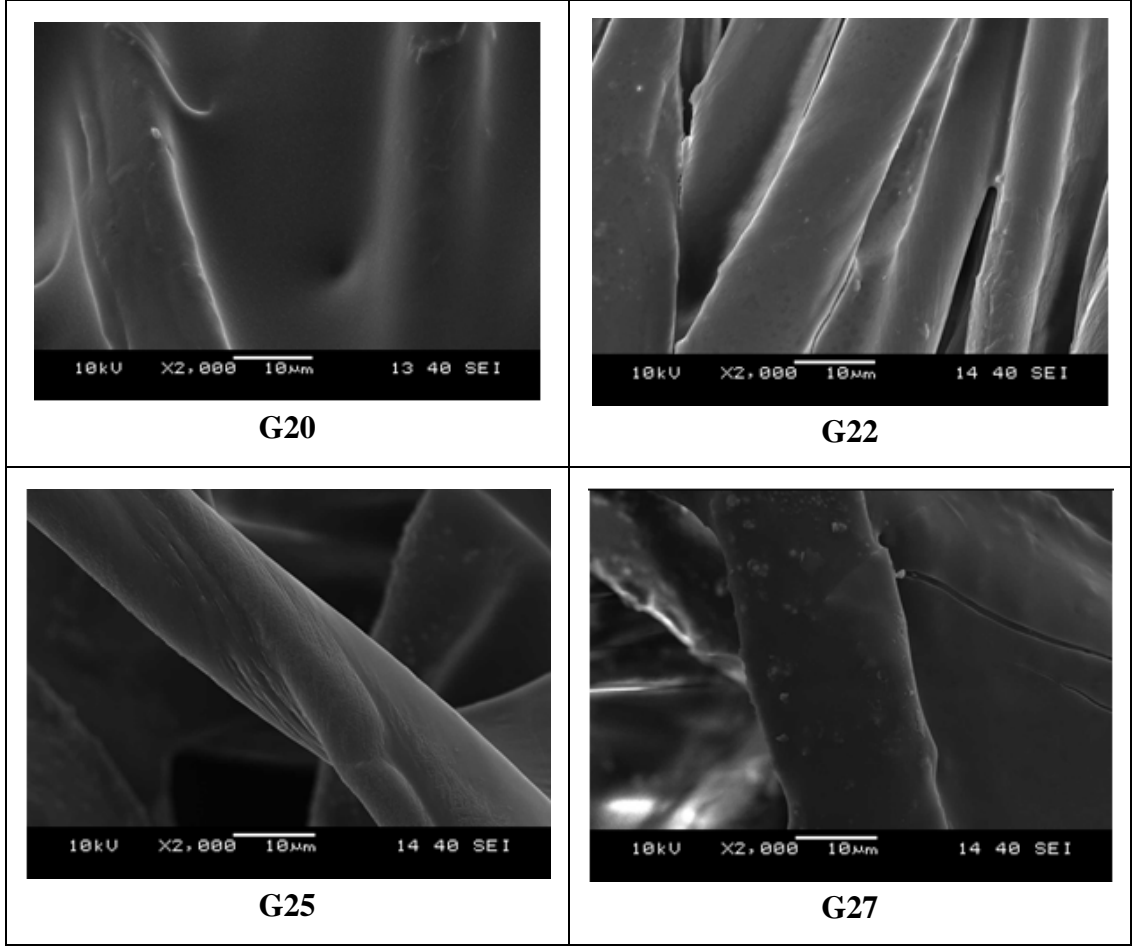
G11



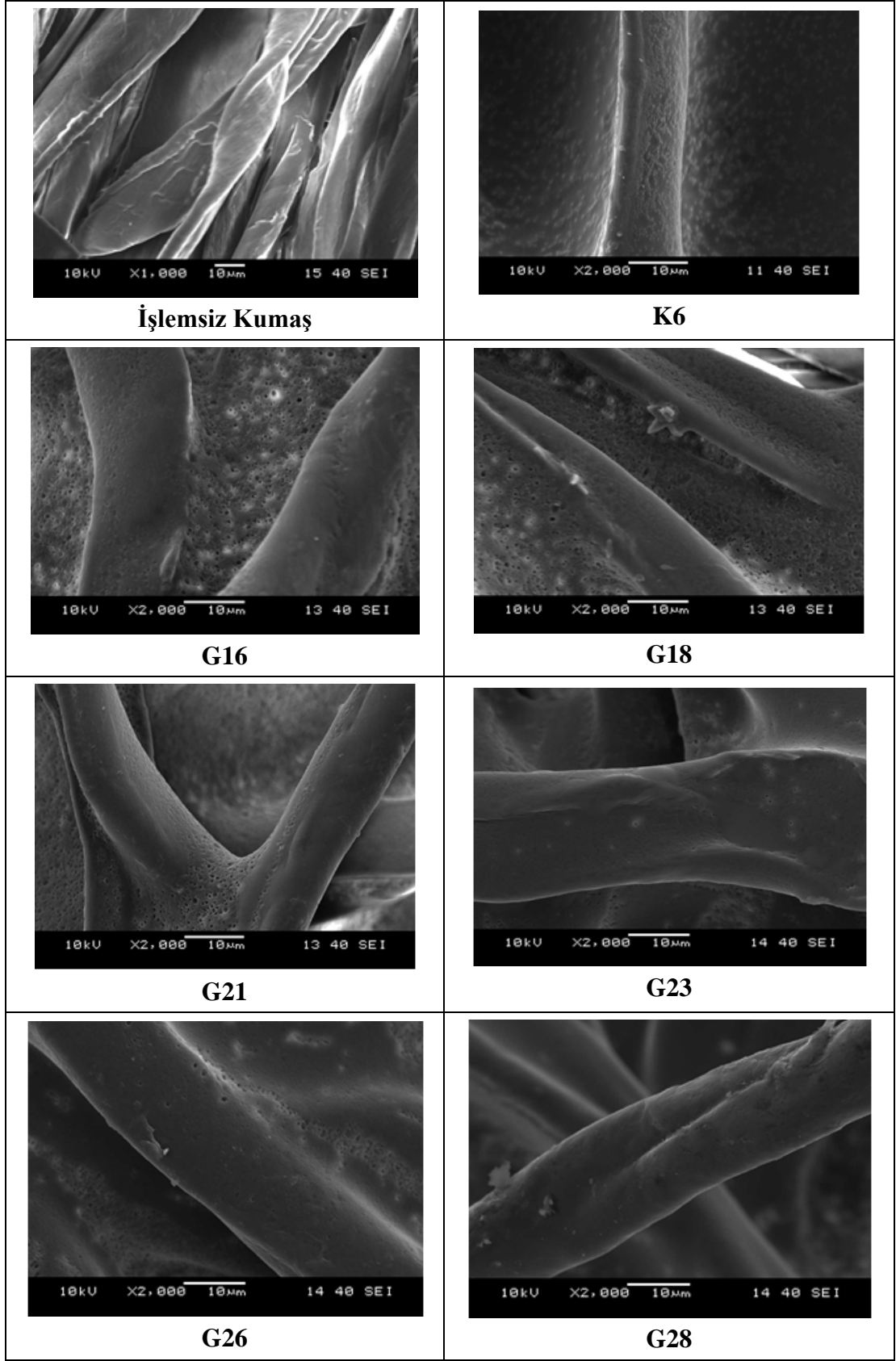
G17



G19



Şekil 4.21 : İşlem görmeyen kumaş ve akrilat ve florokarbon esaslı polimerleri içeren çeşitli su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri

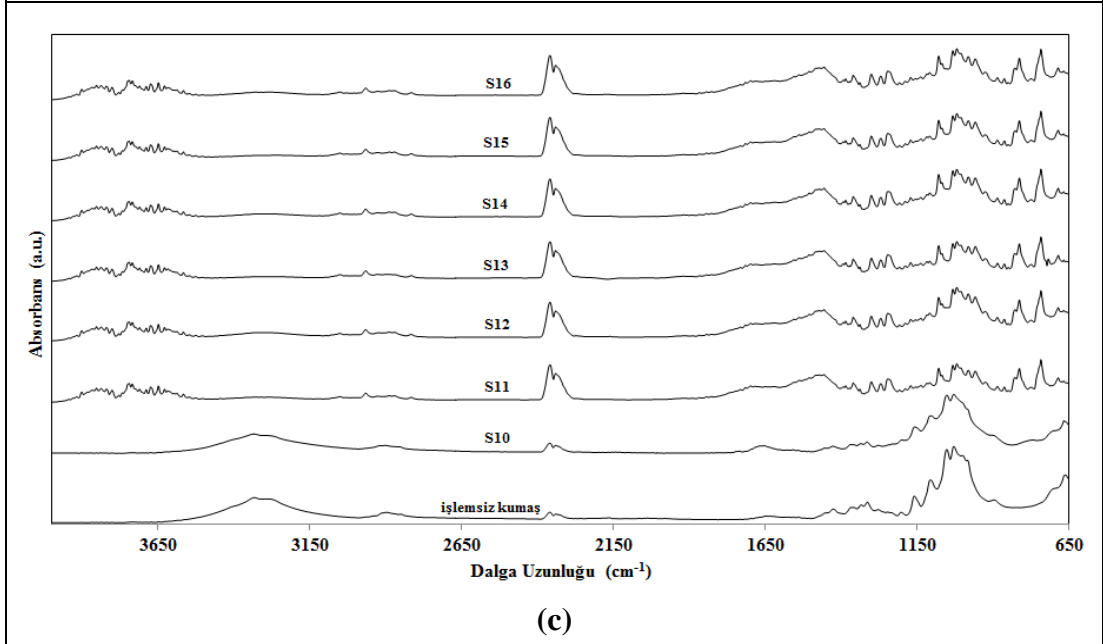
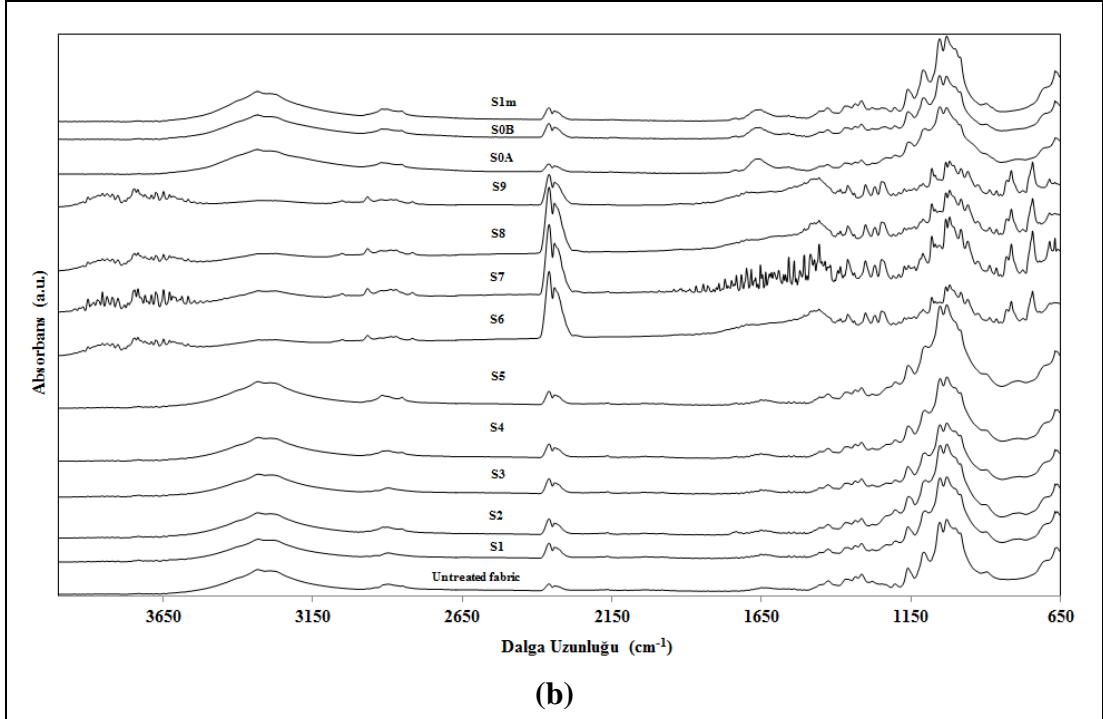
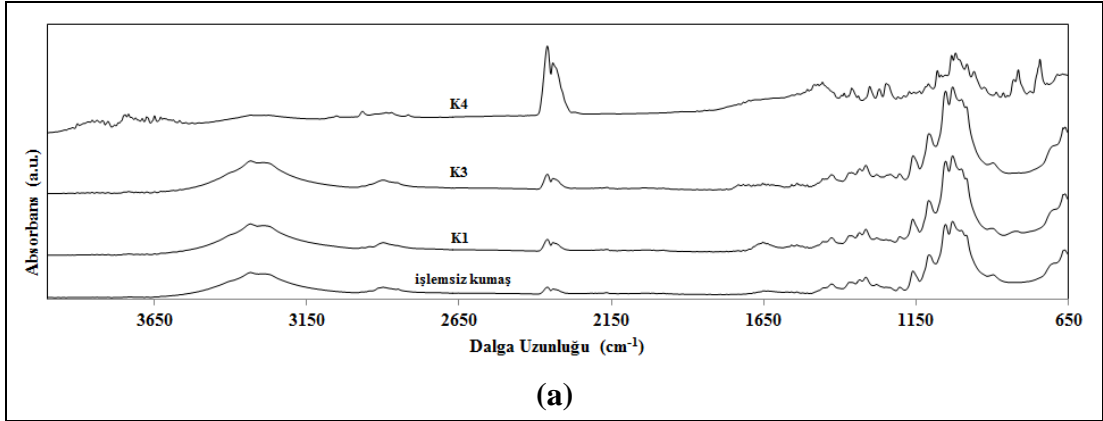


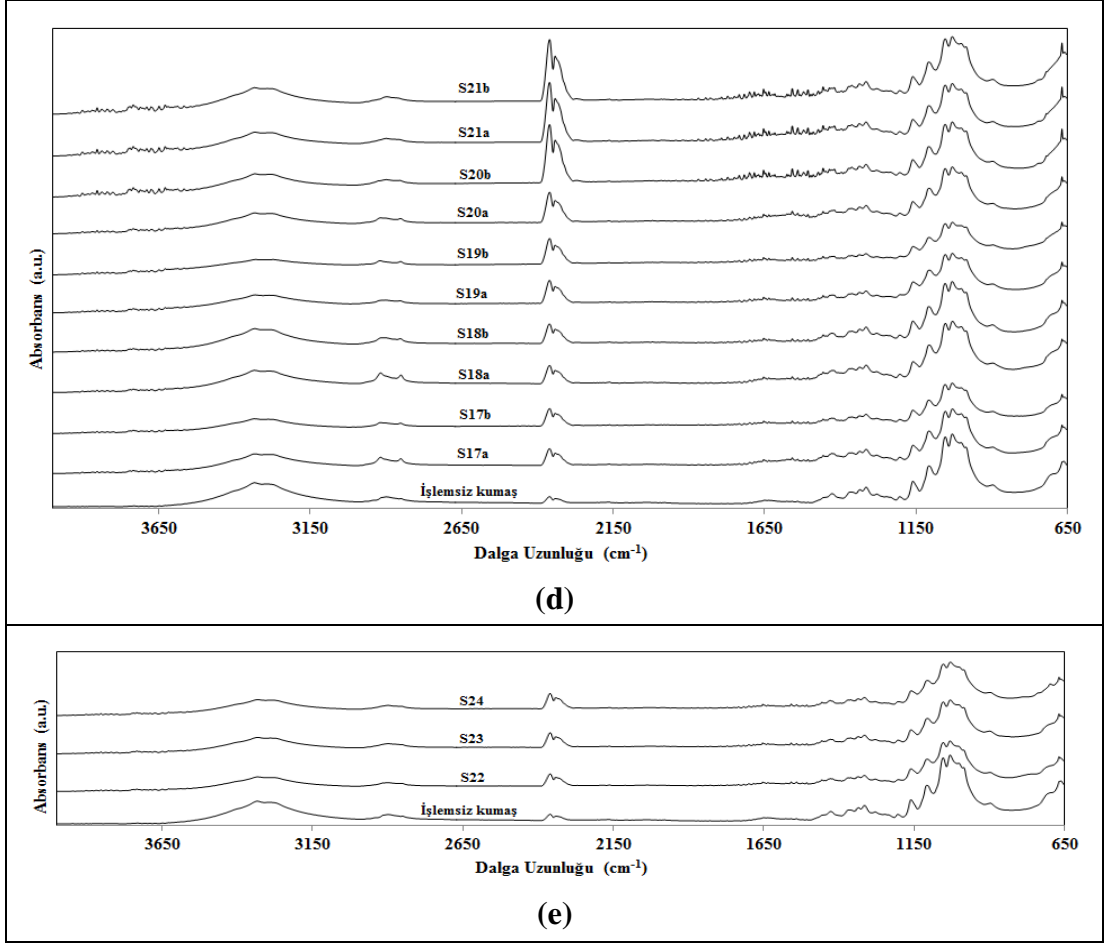
Şekil 4.22 : İşlem görmeyen kumaş ve vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işleme reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin SEM görüntüleri

4.14 FTIR-ATR ile Kumaşların Yapısal Analizi Sonuçları

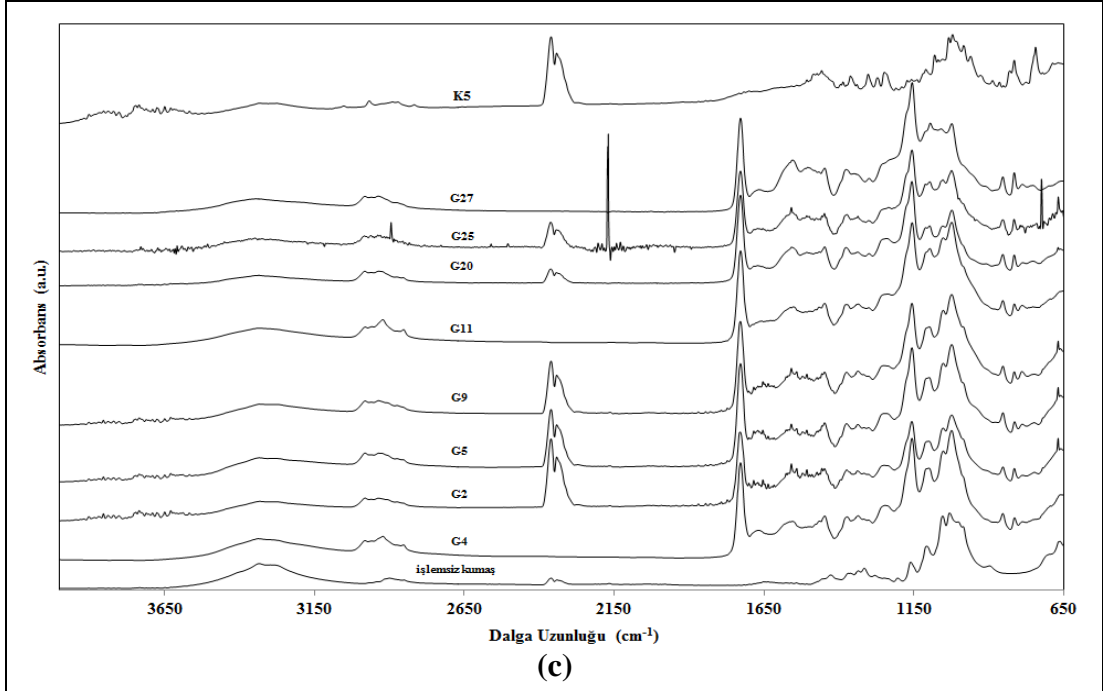
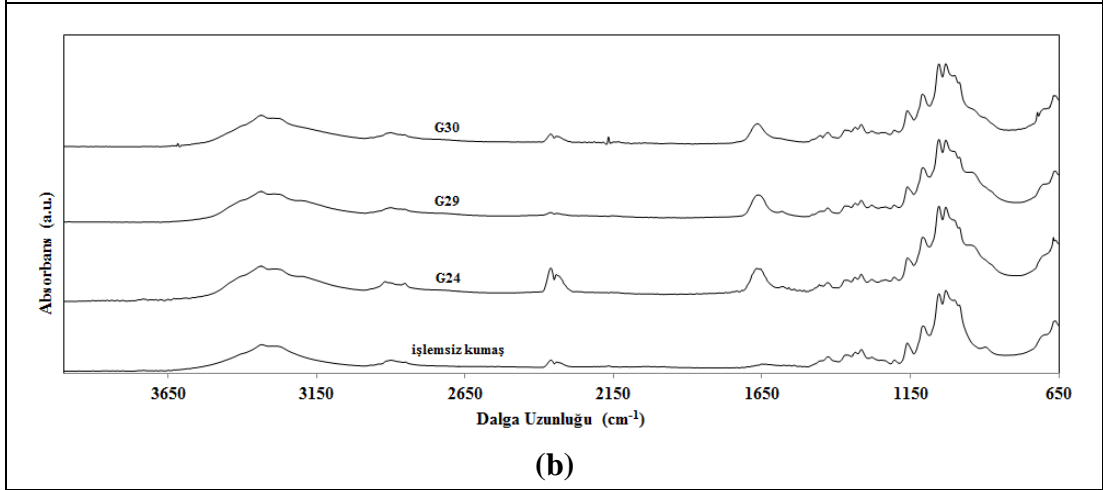
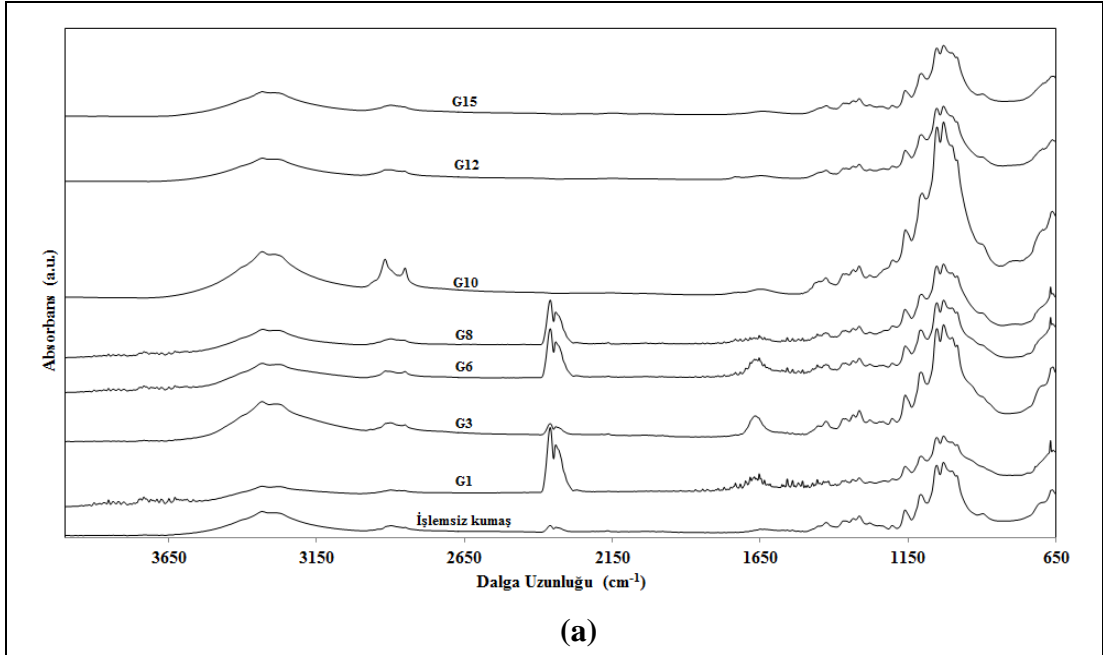
FTIR-ATR spektraları sonucuna göre (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24); 3200 - 3600 cm^{-1} frekans bandı O-H gerilmesi nedeniyle, 2200 - 2600 cm^{-1} frekans bandı ise C-H gerilmesi nedeniyle oluşmuştur. CH_2 ve CH_3 gruplarının varlığı da 2400 - 2900 cm^{-1} frekans bölgesinde oluşan titreşim moduyla gözlenebilmiştir. Bu frekans bölgelerinde tüm örneklerin spektraları yaklaşık olarak benzer çıkmıştır. 1000 - 1110 cm^{-1} frekans bandı bölgesinde ise Si-O bağlarının katkısı görülmüştür (Cireli ve ark., 2007).

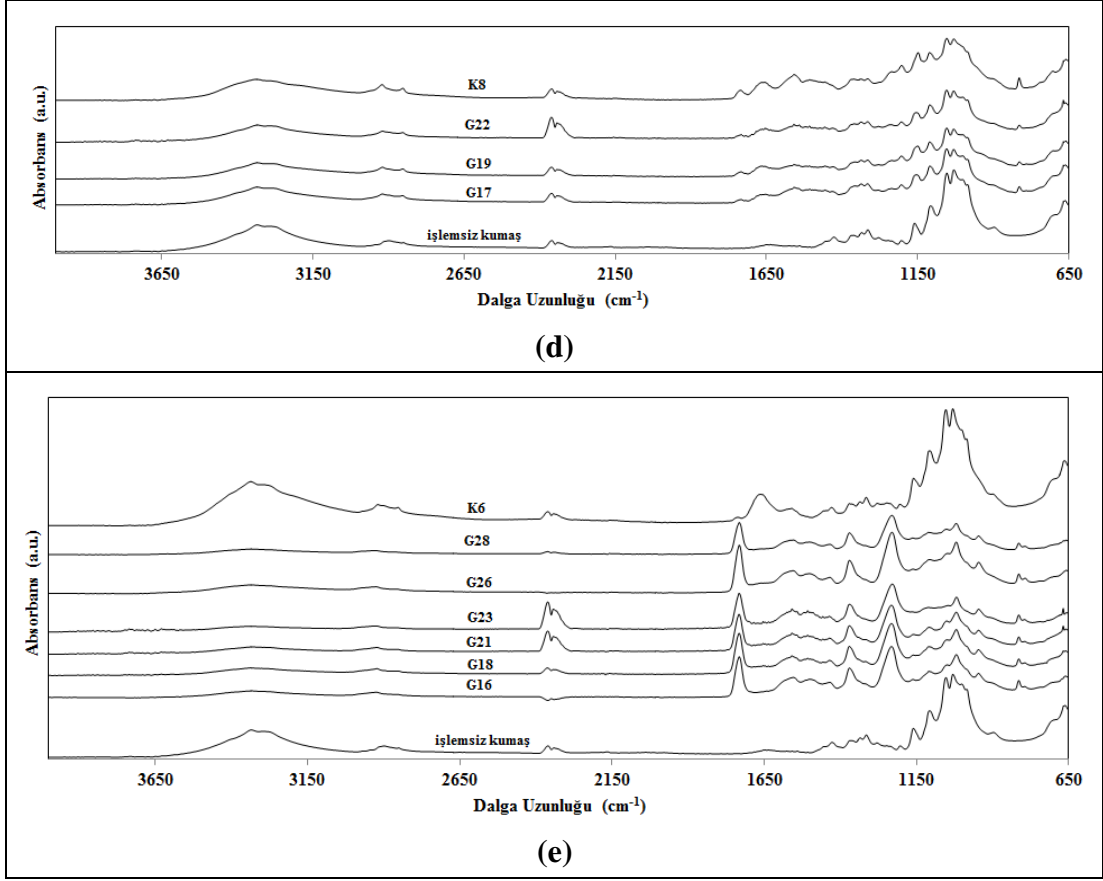
Fosfat içeren silika esaslı nanosol kaplamalarında 1400 - 3600 cm^{-1} frekans aralığında görülen O-H bandı daha düşük frekanslara kaymıştır. Fosfor bileşiklerinin ilavesi ile O-H ve C-H bandlarının frekansları azalmıştır. 1000 - 1110 cm^{-1} frekans bandı bölgesinde Si-O bağlarının katkısı görülmüştür. Fosfor içeren kaplamalarda 900 - 600 cm^{-1} frekans bandı Si-O bağının katkısı nedeniyle oluşmuştur. Si-O piki; fosfor içermeyen silika solların kullanımı için düşük absorbanza sahip iken, fosfor katkılı silika solların kullanımı için yüksek absorbanza sahip olmuştur. 700 - 1400 cm^{-1} frekansı arasındaki Si-O bandının fosfor katkılı nanosollerde daha yüksek frekanslara doğru yer değiştirdiği görülmüştür. Bunun; fosfor katkılı silika nanosollerdeki P-O-R ve P-OH bağları nedeniyle 1100 - 950 cm^{-1} ve $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında bandların gözlenmesi sebebiyle olabileceği düşünülmüştür (Cireli ve ark., 2007).





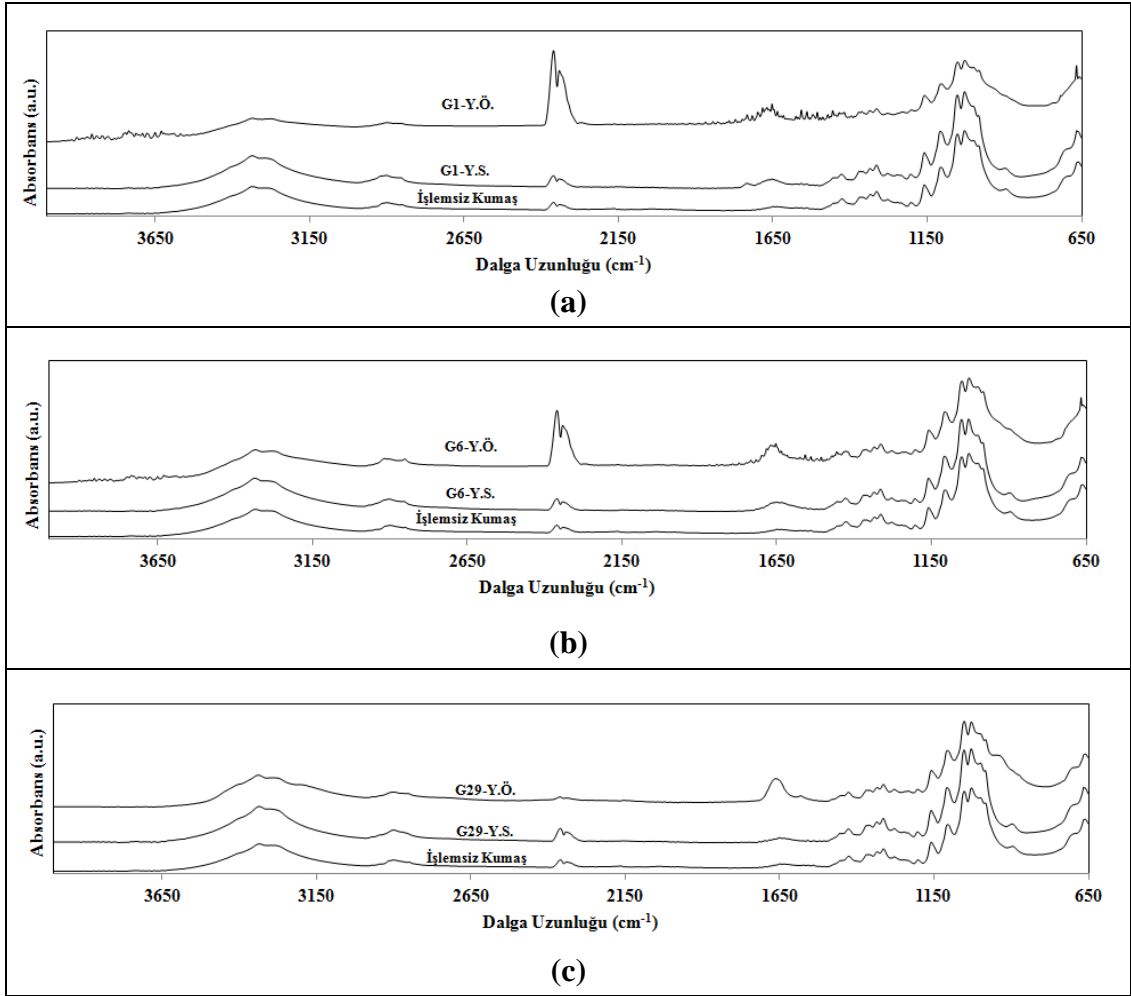
Şekil 4.23 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (b, c, d, e) Nanosol içeren su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin FTIR-ATR grafikleri



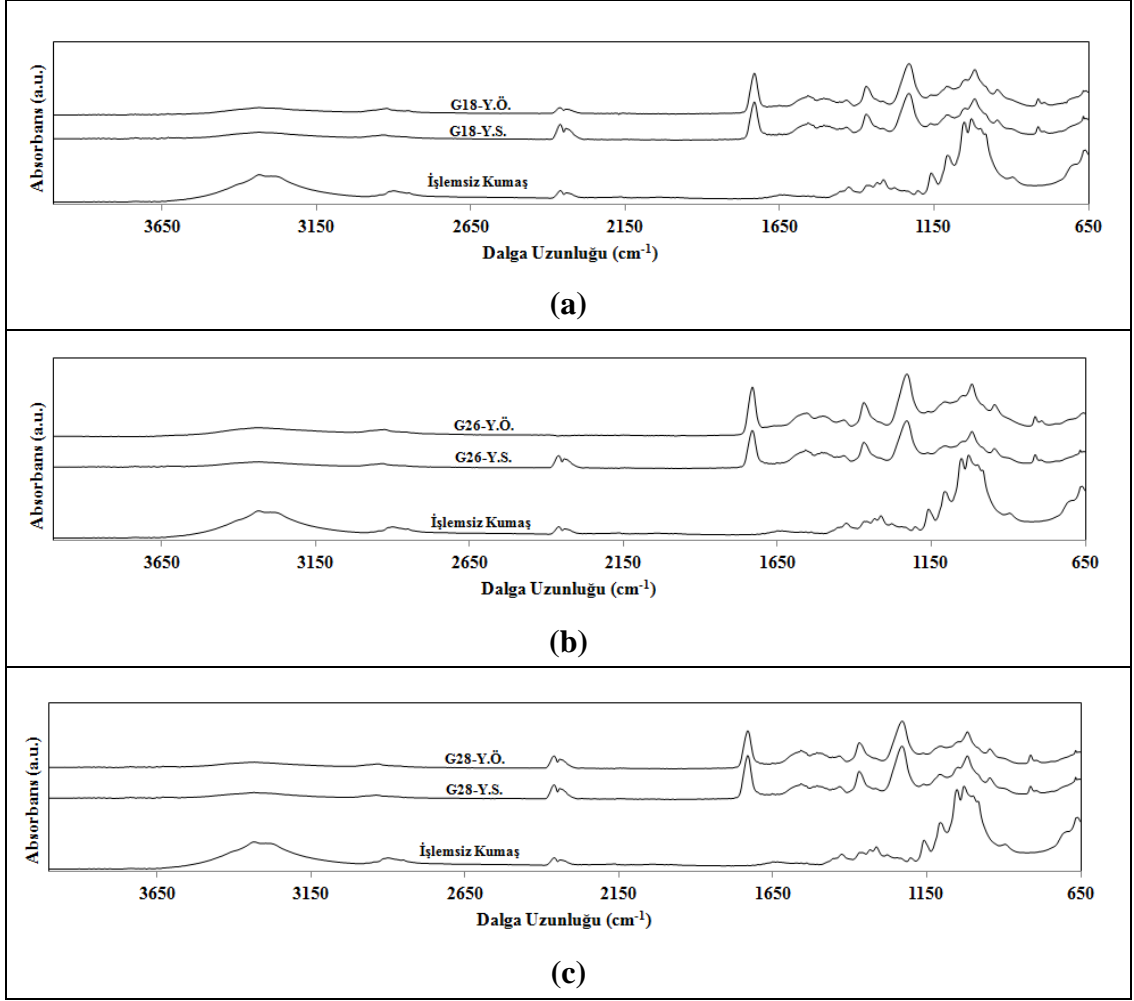


Şekil 4.24 : İşlem görmeyen kumaş ve **(a, b)** Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(c)** Akrilat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(d)** Florokarbon esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, **(e)** Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin FTIR-ATR grafikleri

Seçilmiş örneklerin yıkama işleminden sonraki FTIR-ATR analizleri ise Şekil 4.25 'te ve Şekil 4.26 'da incelenmiştir.



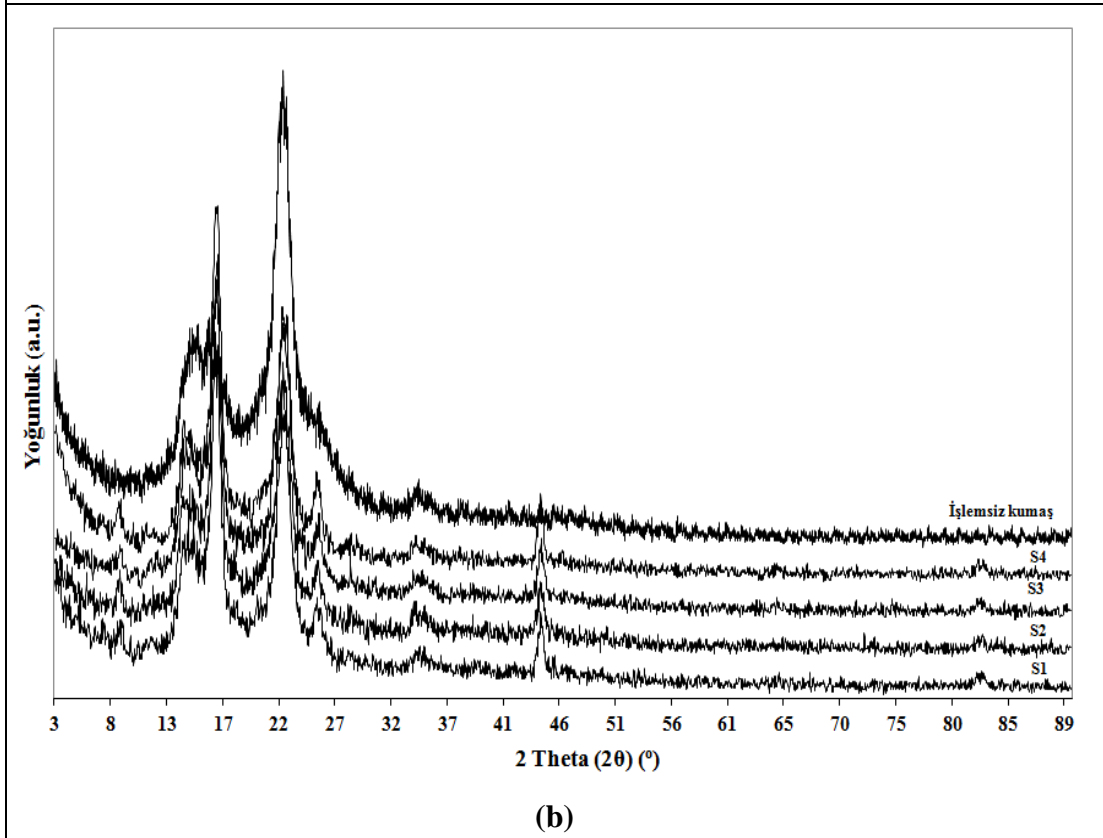
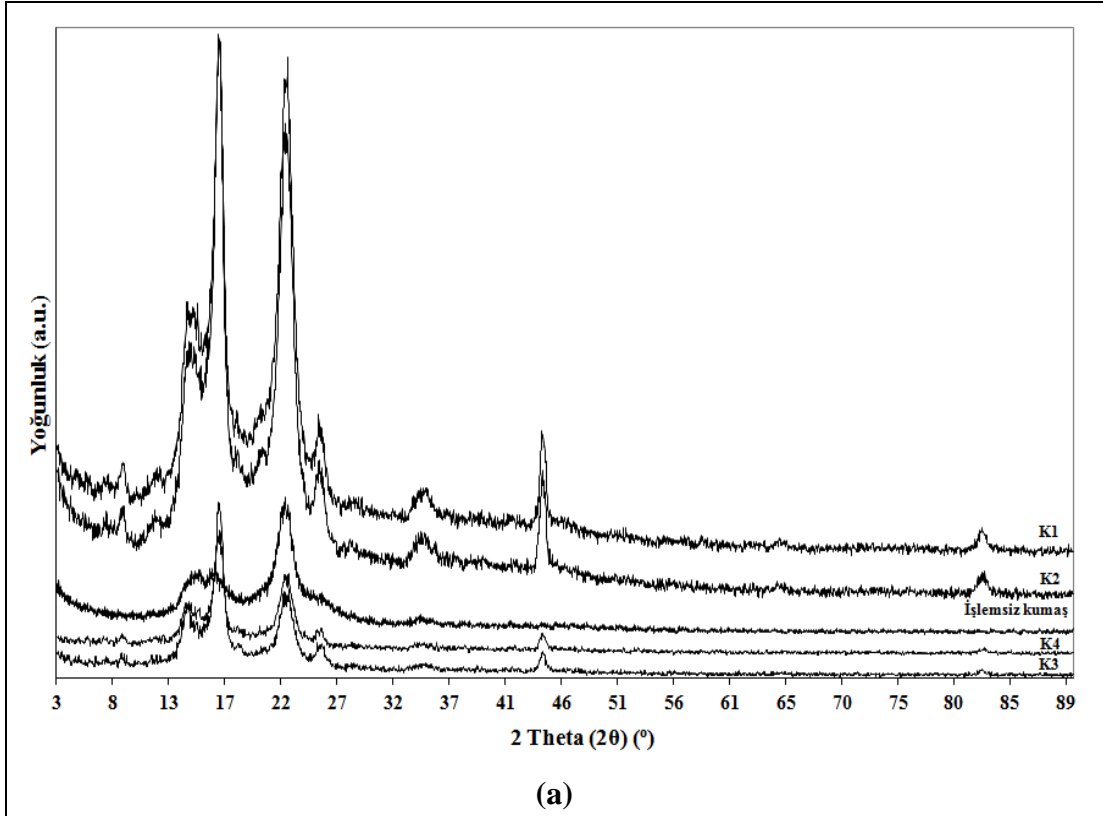
Şekil 4.25 : İşlem görmeyen kumaş ve polimer içermeyen seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki FTIR-ATR grafikleri

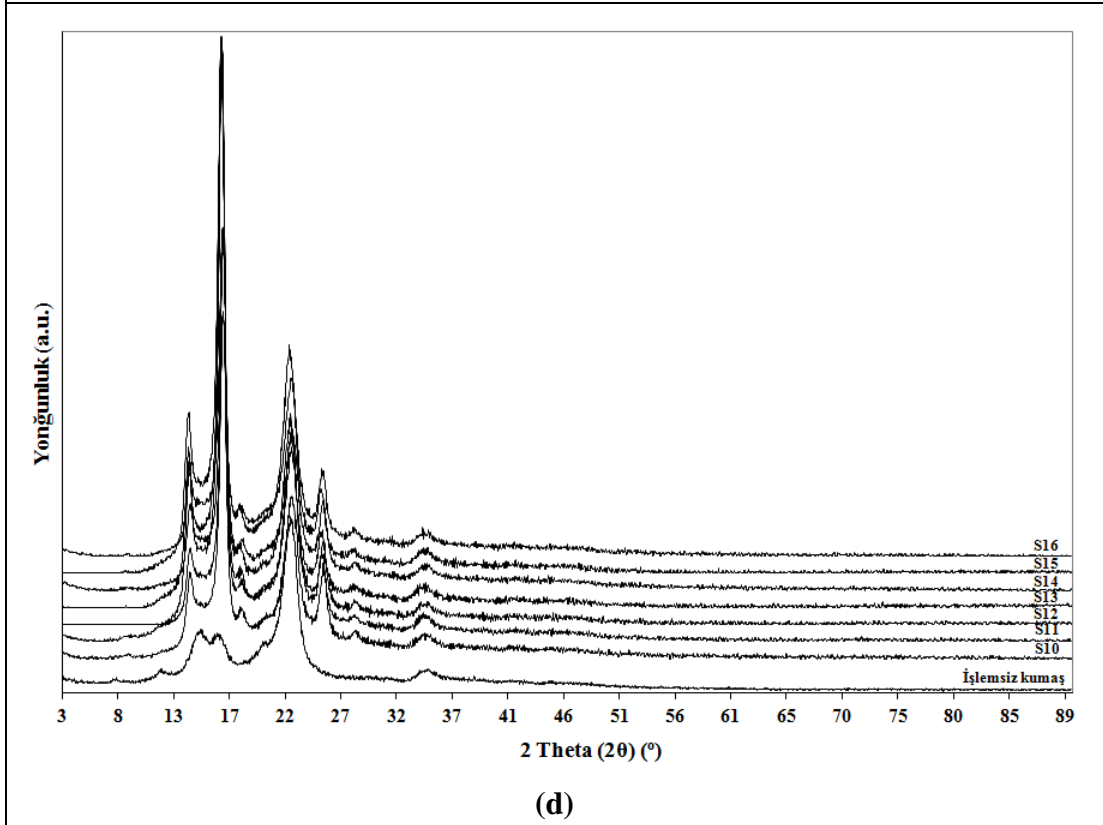
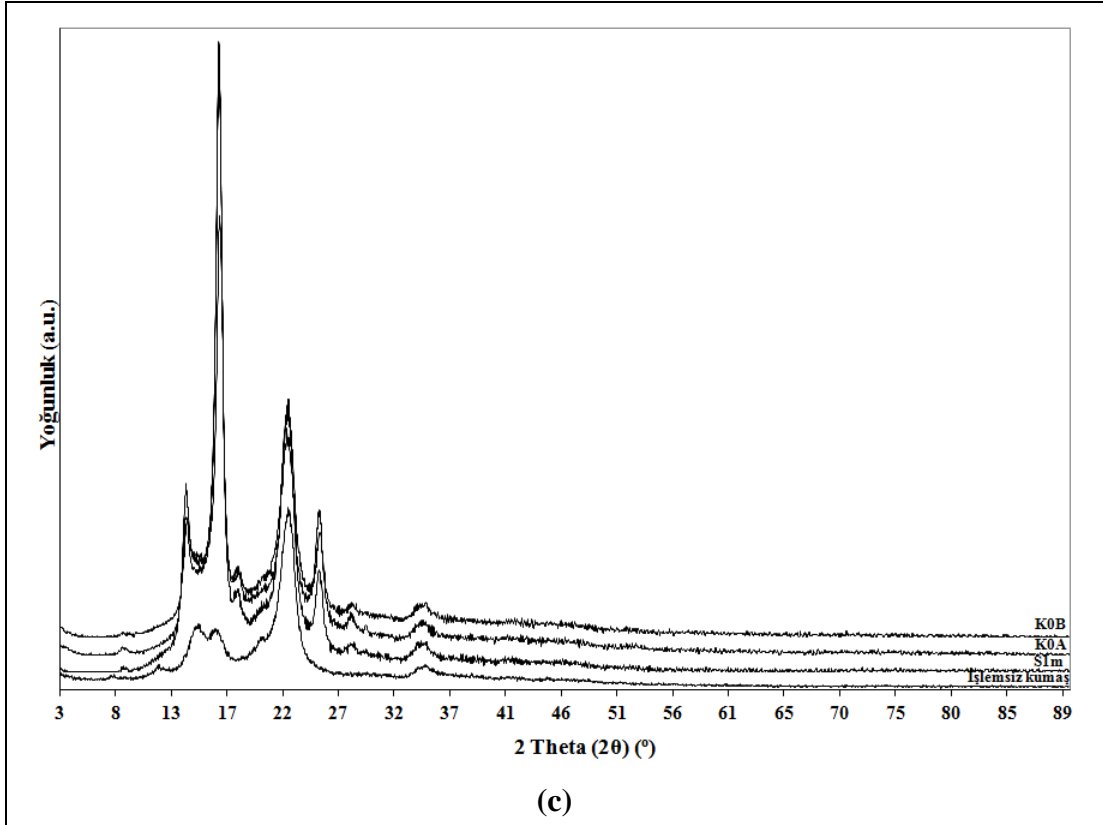


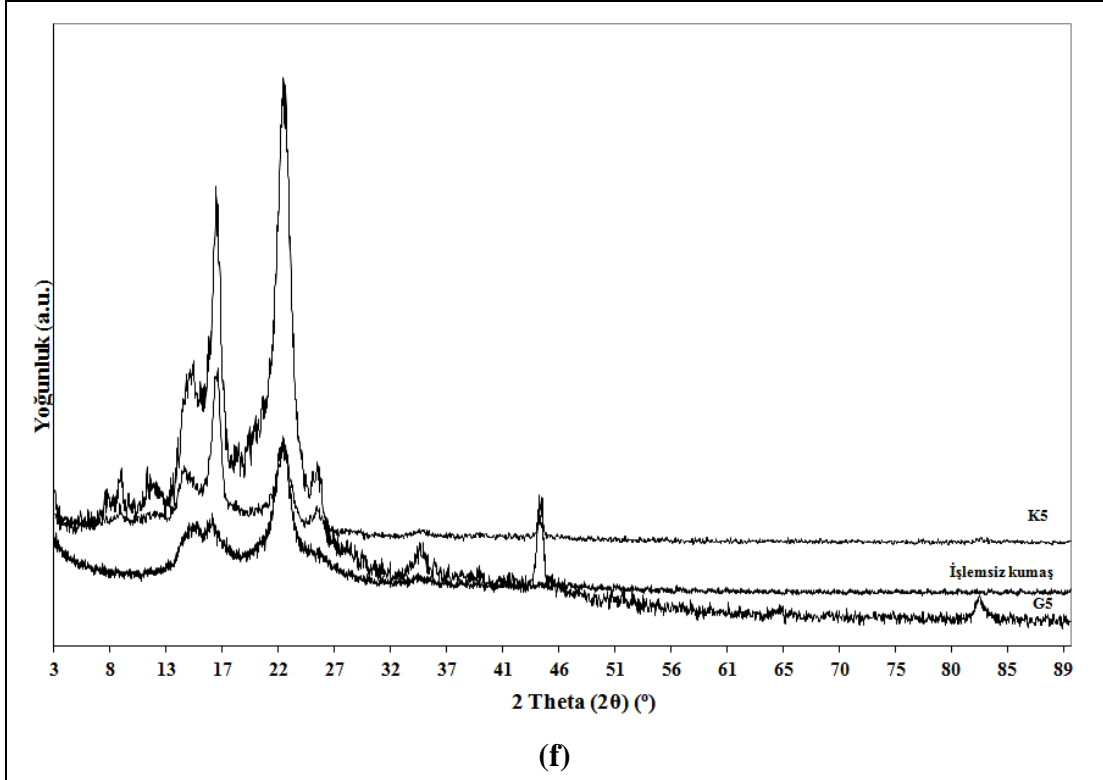
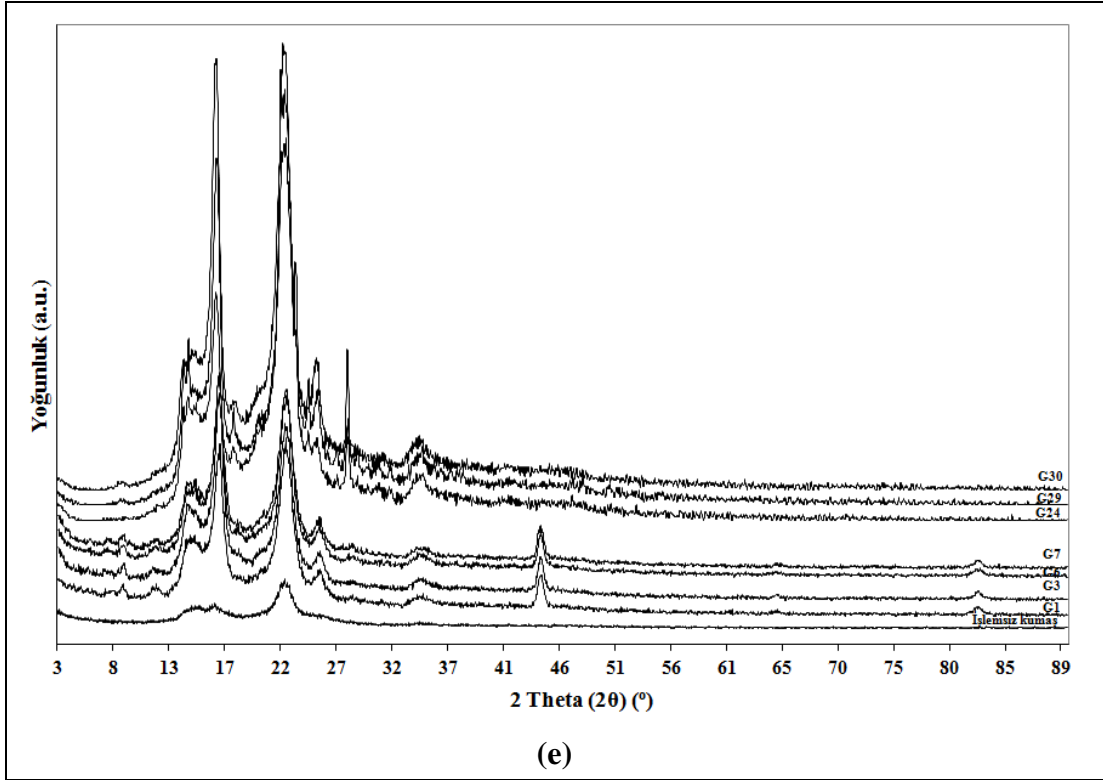
Şekil 4.26 : İşlem görmeyen kumaş ve ticari vinil asetat esaslı polimerleri içeren seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin yıkama işleminden önceki ve sonraki FTIR-ATR grafikleri

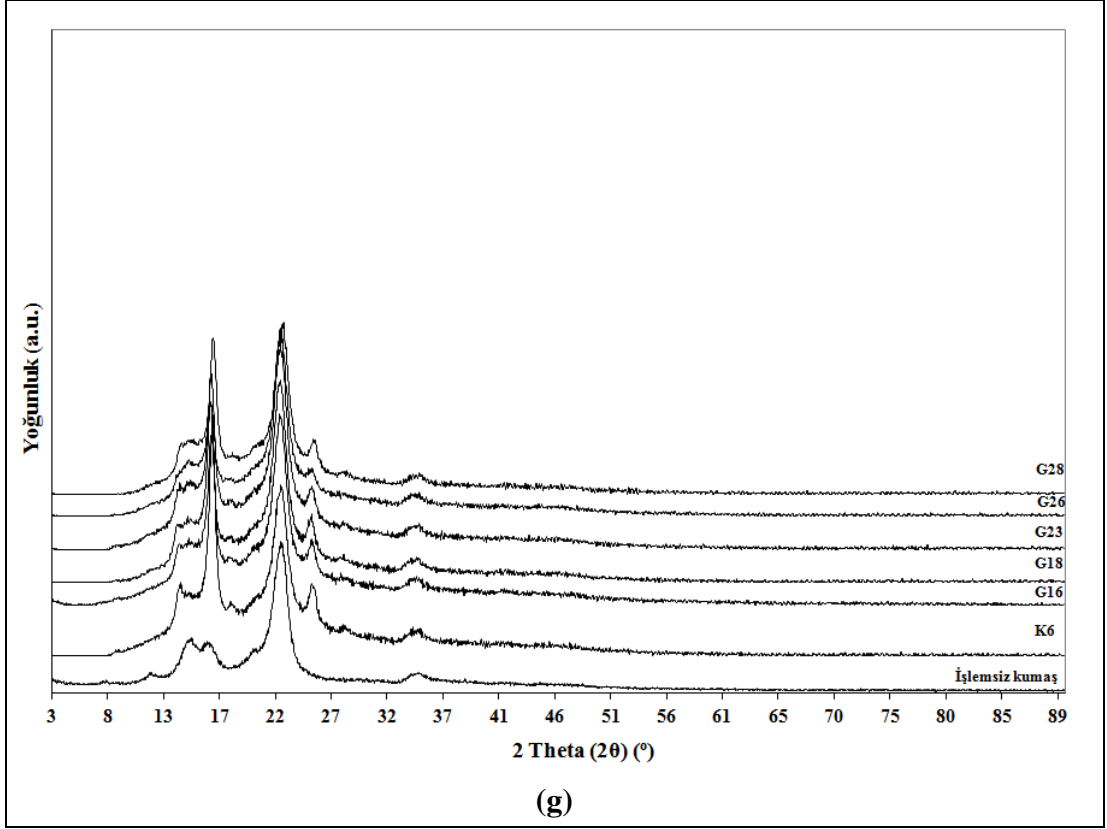
4.15 XRD ile Kumaşların Yapısal Analizi Sonuçları

Organik-inorganik malzemeler ile kaplanan kumaşların XRD spektralleri Şekil 4.27 'de verilmiştir. Silika esaslı nanosoller ile kaplanan kumaşlarda 2 theta (2θ) = $14,6^\circ$, $19,9^\circ$, $21,5^\circ$, $22,5^\circ$, $26,1^\circ$, 30° , 34° , 38° , $42,3^\circ$, 48° ve $59,2^\circ$ 'de SiO_2 pikleri gözlenmiştir. Pamukla birleştirilen malzemede 2 theta (2θ) = $14,6^\circ$, $22,5^\circ$ ve 26° 'de piklerde artış gözlenmiştir. Literatüre göre, saf SiO_2 kserojel filmler amorf karakterlerini göstererek 2 theta (2θ) = 26° merkez olacak şekilde geniş bir pik oluşturmuşlardır. Kumaş üzerindeki filmler düşük sıcaklıkta hazırlandığı için SiO_2 'nin kristalin piki gözlenmemiştir (Cireli ve ark., 2007; Rolo ve ark., 1999).





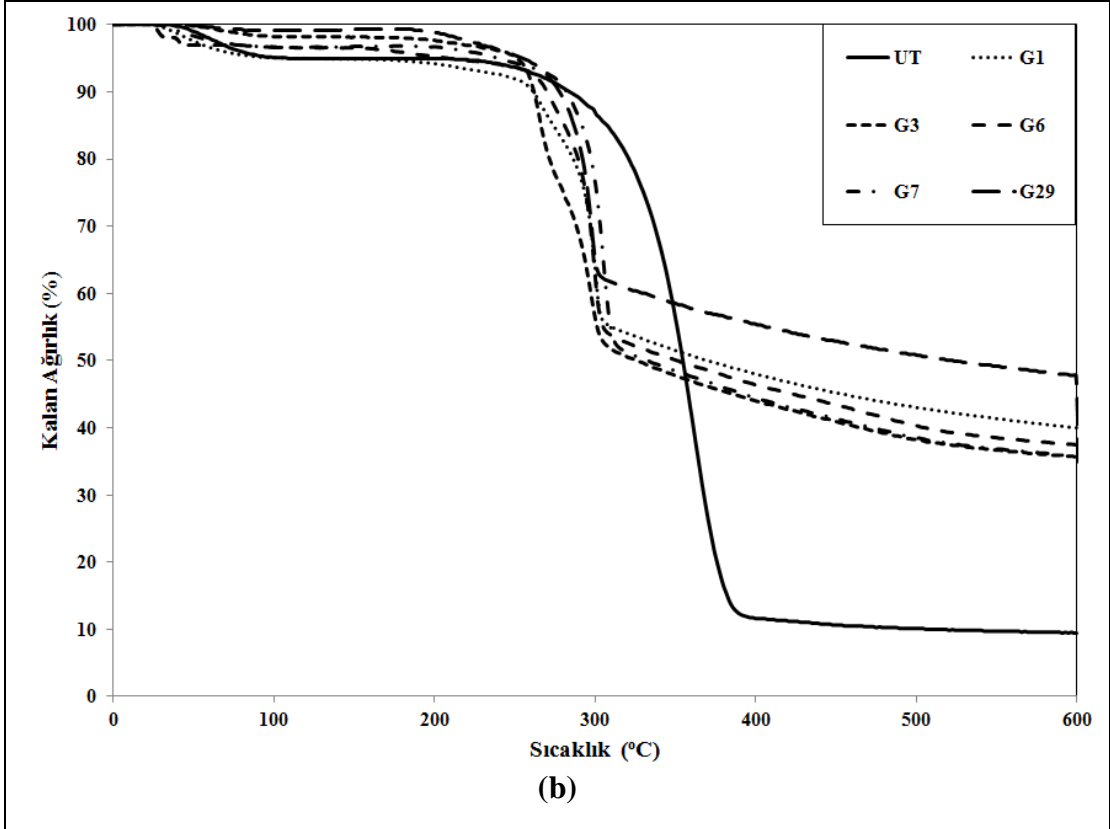
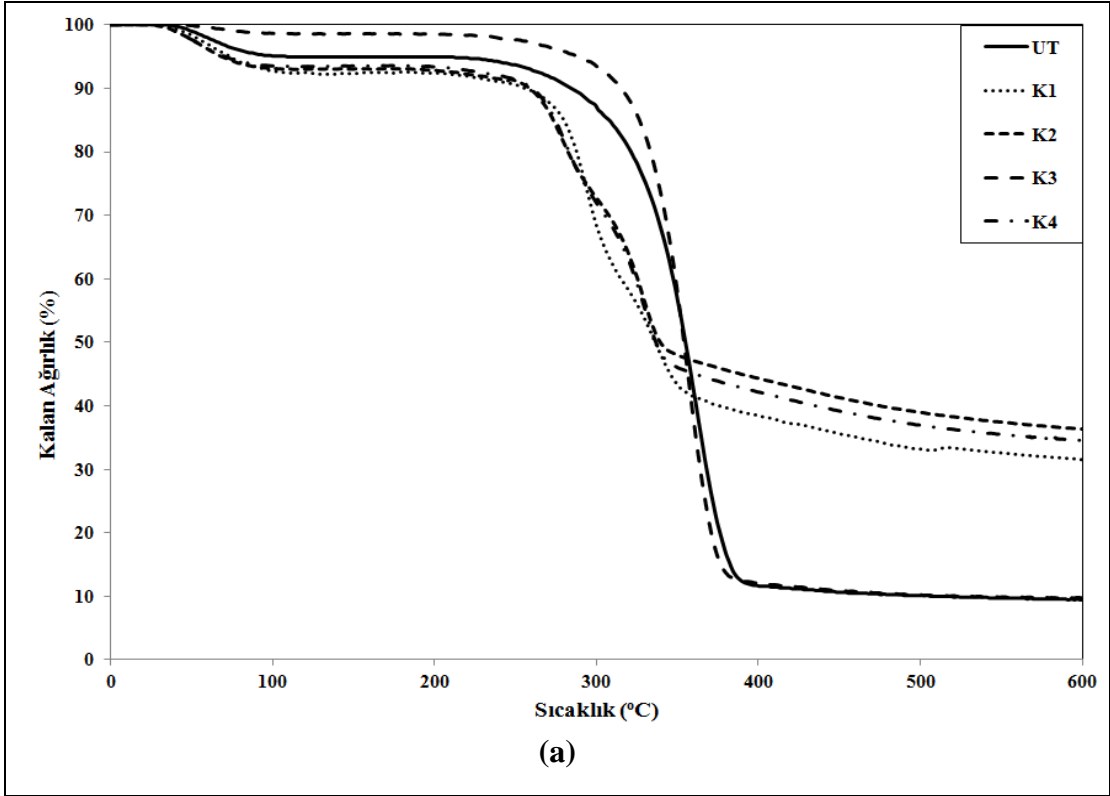


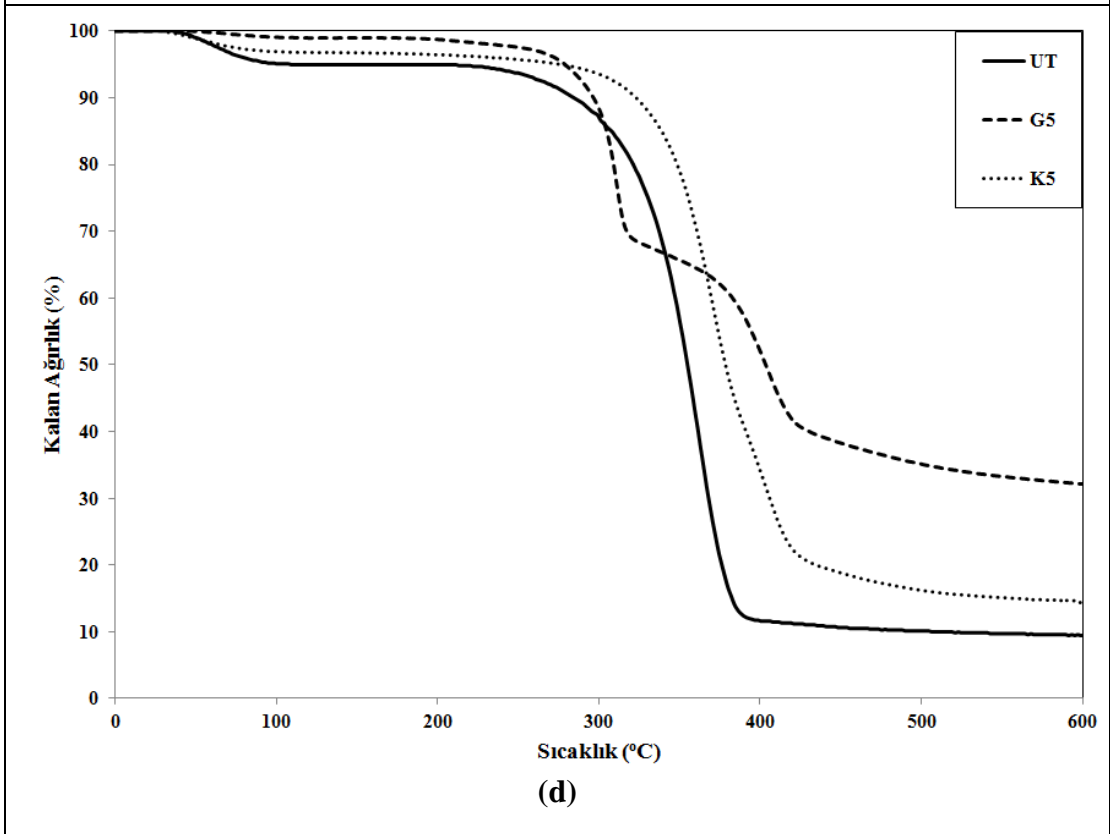
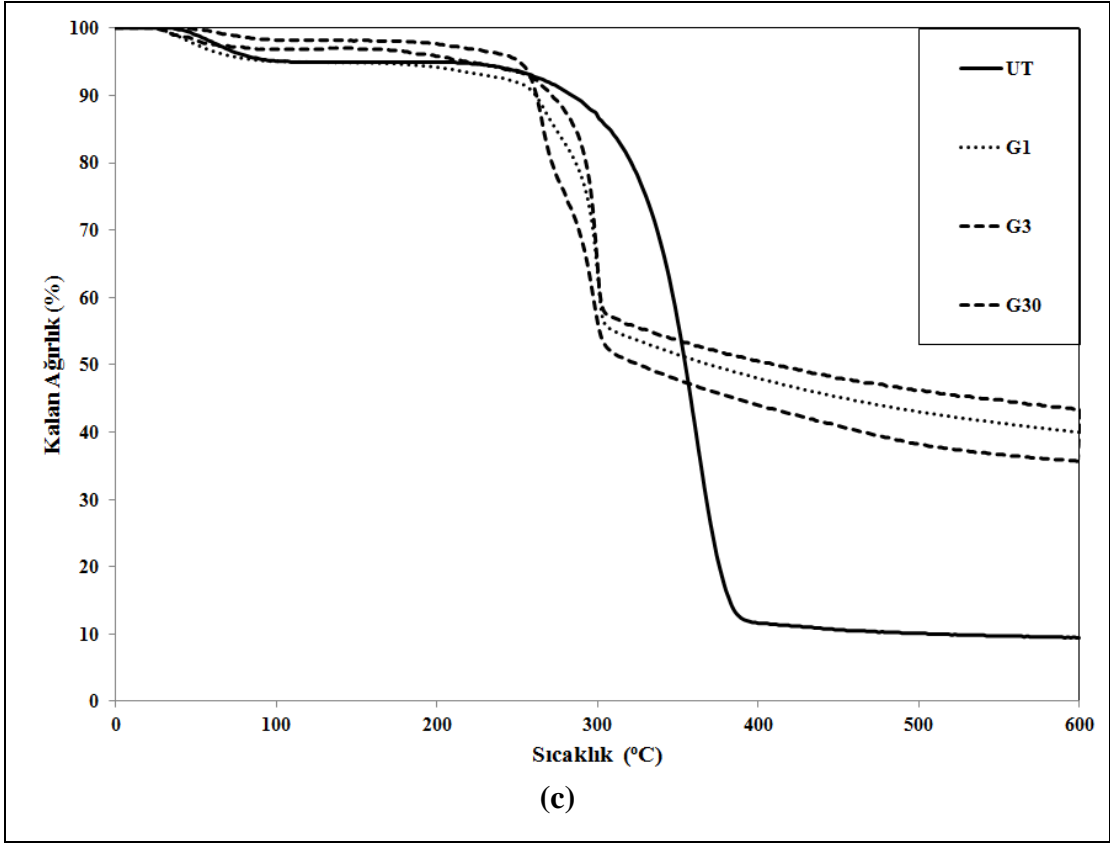


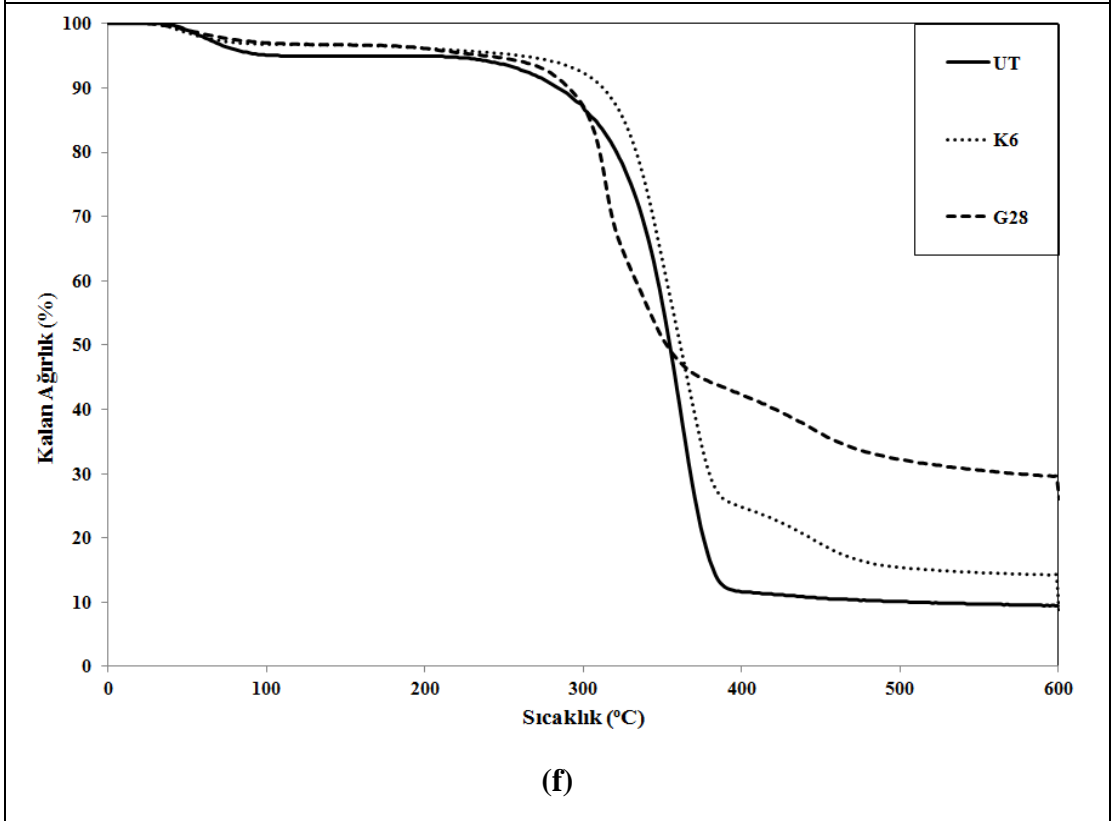
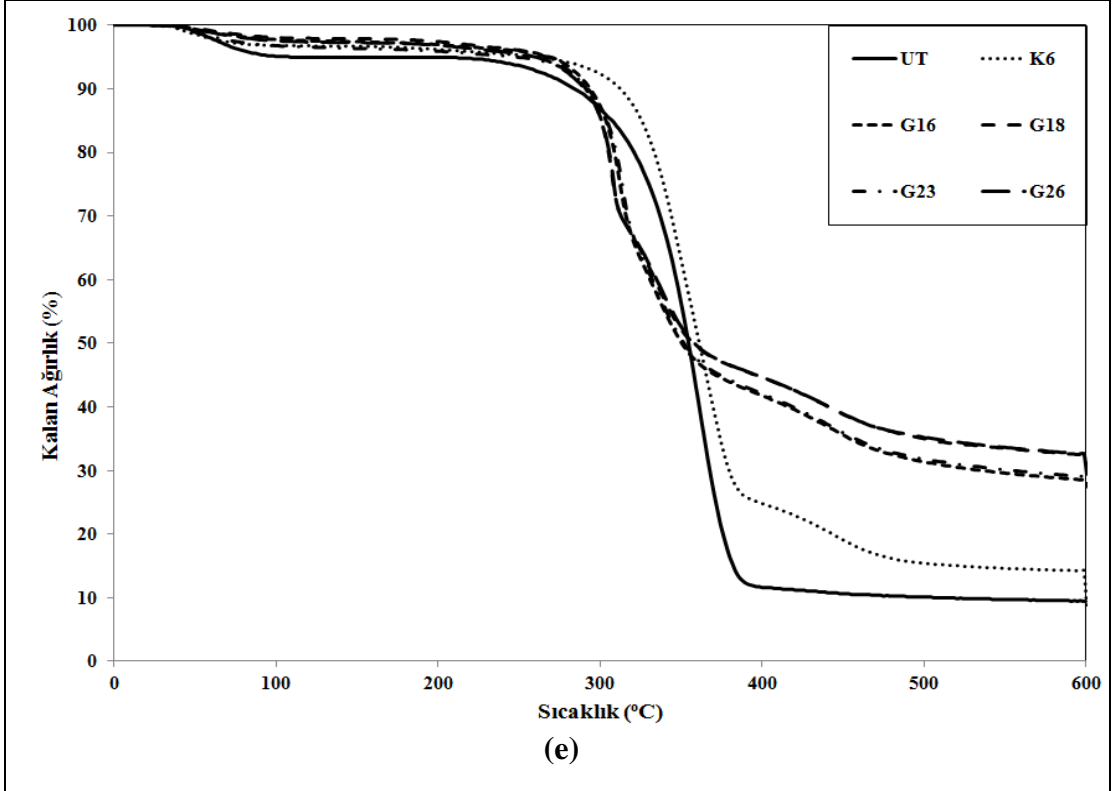
Şekil 4.27 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (b, c, d) Nanosoller ile su-yağ iticilik bitim işlemi reçeteleri, (e) Polimer içermeyen su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (f) Akrlat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (g) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin XRD spektraları

4.16 DTA-TG Analizi Sonuçları

Bu analizlerden elde edilen TG ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 4.28 'de ve Şekil 4.29 'da verilmiştir. TG analizi sonuçlarına göre; işlemsiz kumaşta % 90,60 ağırlık kaybı, konvansiyonel güç tutuşurluk reçetelerine göre işlem gören kumaş örneklerinde sırasıyla K2 (% 63,64) < K4 (% 65,42) < K1 (% 69,00) reçetelerine göre ağırlık kaybı, nanosol reçetelerine göre işlem gören kumaş örneklerinde ise düşükten yükseğe sırasıyla G1 (% 60,02) < G6 (% 62,53) < G3 (% 64,00) < G7 (% 64,28), yüksekten düşüğe sırasıyla G28 (% 73,87) > G16 (% 72,65) reçetelerine göre ağırlık kaybı değerleri elde edilmiştir. Bu da yanma sonunda kalıntı miktarındaki artışı göstermektedir (Tablo 4.7).





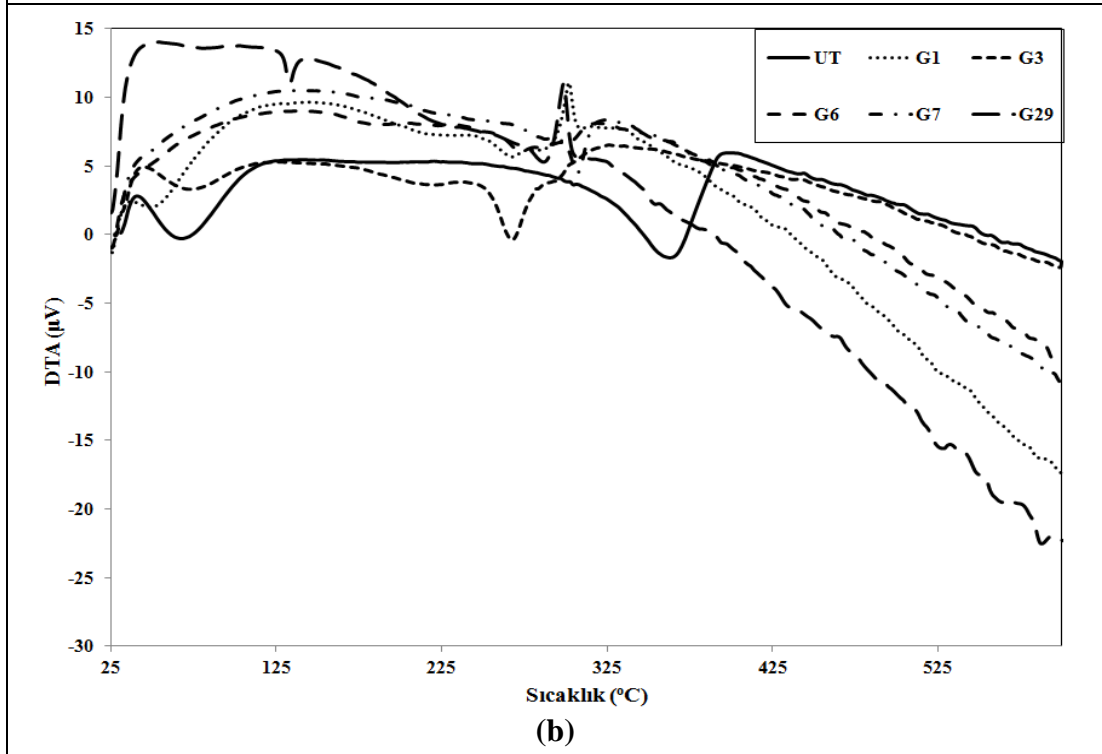
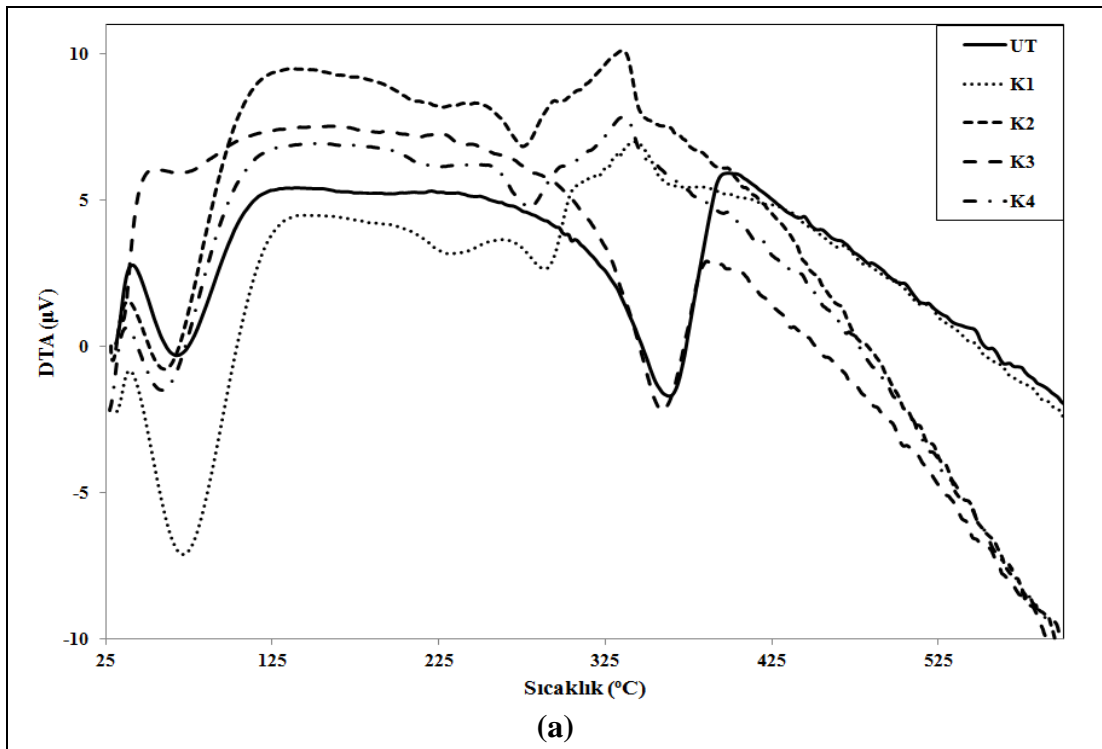


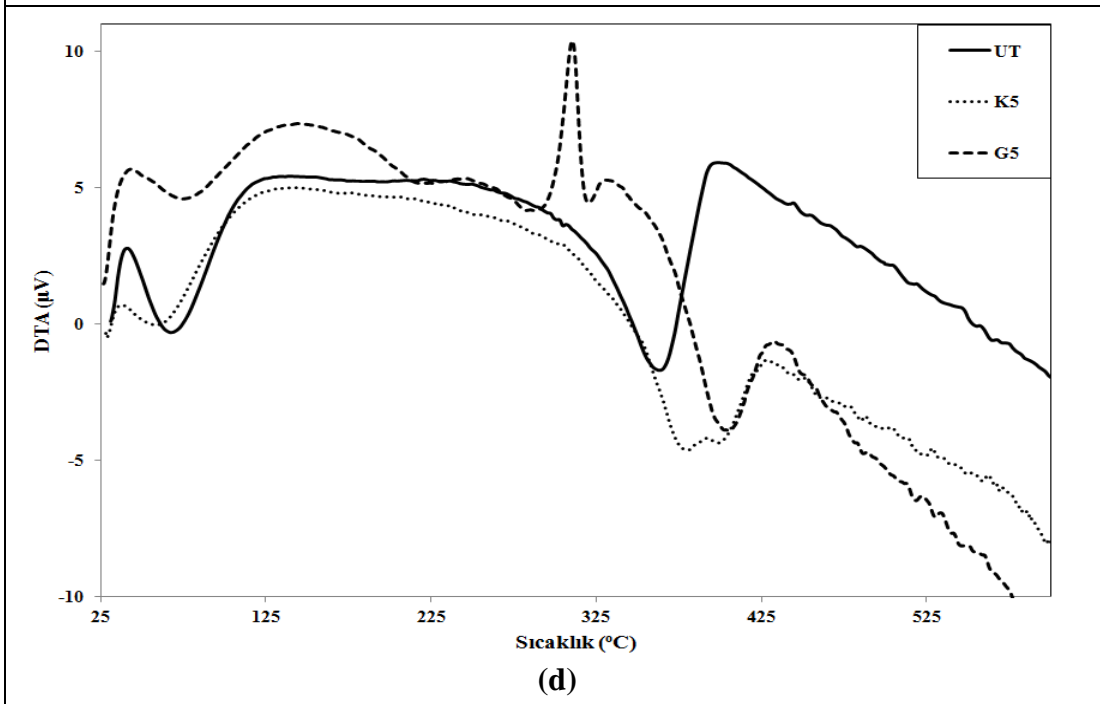
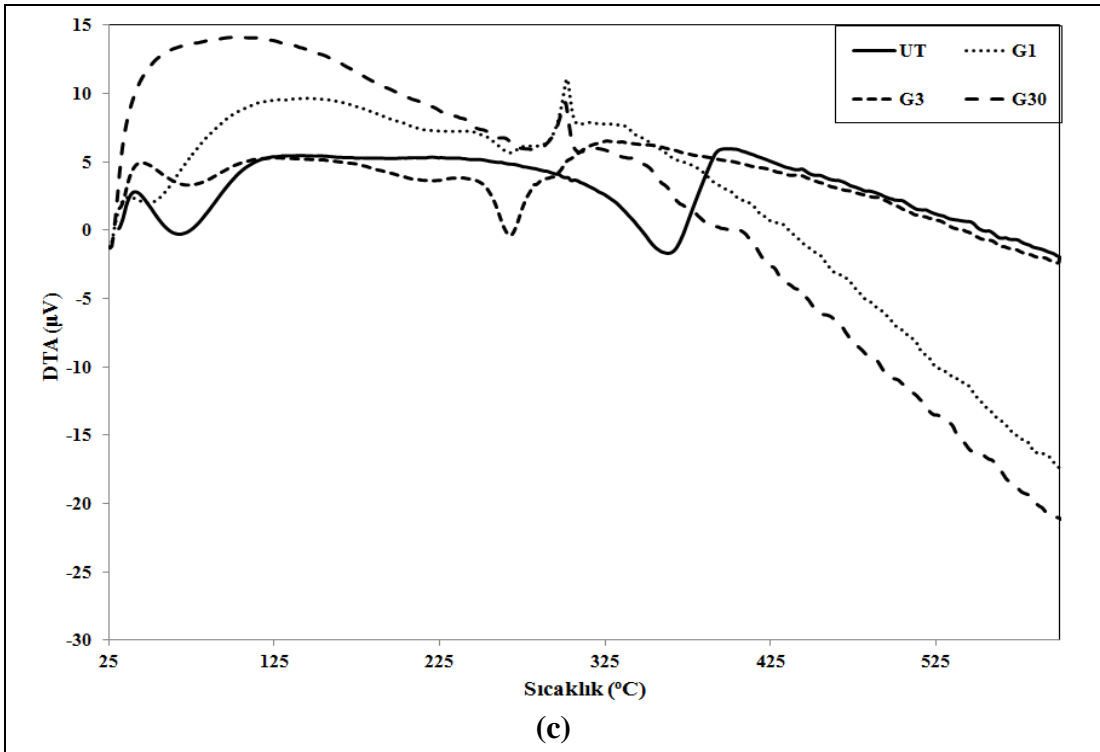
Şekil 4.28 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (b, c) Polimer içermeyen seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Akrilat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (e, f) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin TG grafikleri

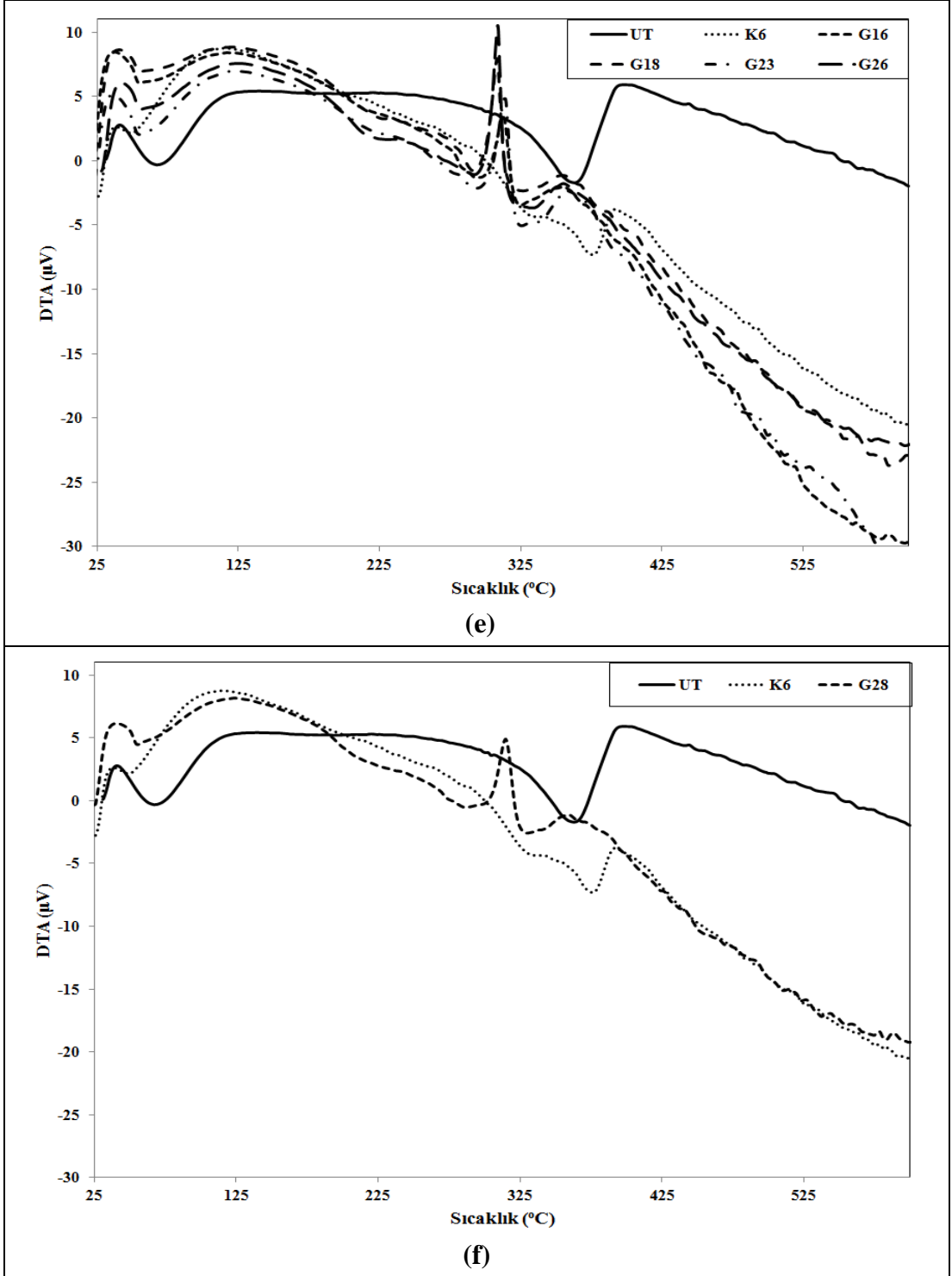
DTA grafikleri ise kumaş örneklerin ısı ile verdiği endotermik ve ekzotermik reaksiyon rejimlerindeki değişimleri göstermektedir. Grafiklerde görülen ilk endotermik pik sıcaklığında suyun uzaklaşması, ekzotermik pik sıcaklığında ise CO₂, H₂O ve diğer yanabilen maddelerin parçalanması (dekompozisyon), gerçekleşmektedir. Kumaşların; dekompozisyon sıcaklıklarındaki, aktivasyon enerjilerindeki ve kütleli kayıplarındaki düşüş yapılan işlemin kumaşa güç tutuşur özellik kazandırdığını göstermektedir. Ekzotermik pik sıcaklığı için en düşük aktivasyon enerjisi değeri; konvansiyonel reçetelerde K1 reçetesi (19,44 J/g) ile, polimer içermeyen nanosol reçeteleri için ise G1 reçetesi (13,55 J/g) ile elde edilmiştir. Ayrıca G1, G30 ve G29 reçeteleri ile en düşük ekzotermik pik sıcaklığı (tüm örnekler için 299 °C) elde edilmiştir. Dolayısıyla bu reçetelerle işlem gören kumaş örneklerinin güç tutuşurluk özelliği kazandığı sonucuna varılmıştır. DTA-TG analizi yıkamaya dayanıklı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk etkileri veren G26 ve G18 reçeteleriyle işlem gören kumaş örneklerine de uygulanmış ve sırasıyla % 70,80 ve % 71,78 ağırlık kaybı değerleri ve her iki örnek için de 309 °C ekzotermik pik sıcaklığı değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar da bu kumaş örneklerinin güç tutuşurluk özelliği gösterdiği sonucunu desteklemiştir (Tablo 4.7).

Tablo 4.7: Seçilmiş kumaş örneklerinin; ağırlık kayıpları, ekzotermik reaksiyon sıcaklık aralıkları, aktivasyon enerjileri ve ekzotermik pik sıcaklıkları

Reçete Kodları	Ağırlık Kaybı (%)	Ekzotermik sıcaklık aralığı (°C)	Aktivasyon enerjisi (J/g)	Ekzotermik Pik Sıcaklığı (Dekompozisyon Sıcaklığı) (°C)
UT	90,60	232,94 - 386,13	-	397
K1	69,00	311,02 - 370,91	19,44	344
K2	63,64	294,01 - 348,81	34,27	332
K3	90,42	237,98 - 379,14	-	384
K4	65,42	295,97 - 348,50	27,24	334
G1	60,02	277,04 - 312,75	13,55	299
G3	64,00	249,95 - 304,53	-	322
G6	62,53	245,29 - 318,90	-73,91	315
G7	64,28	281,08 - 320,36	-	320
G29	65,10	289,16 - 306,27	40,42	299
G30	64,60	288,74 - 308,13	28,27	299
K6	92,04	360,58 - 389,26	-	390
G16	72,65	298,20 - 324,74	35,44	312
G18	71,78	294,47 - 322,66	48,36	309
G23	70,90	296,74 - 324,67	42,12	313
G26	70,80	294,34 - 321,48	47,03	309
G28	73,87	296,80 - 331,03	37,36	315
K5	85,27	297,67 - 428,89	-	426
G5	67,78	286,93 - 321,03	28,66	310







Şekil 4.29 : İşlem görmeyen kumaş ve (a) Konvansiyonel su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (b, c) Polimer içermeyen seçilmiş su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (d) Akriyat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri, (e, f) Vinil asetat esaslı polimerleri içeren su-yağ iticilik ve/veya güç tutuşurluk bitim işlemi reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin DTA grafikleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile pamuklu kumaşların yüzeyinde hidrofob, oleofob ve güç tutuşur kaplamaların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla TDFOES, HDMS, VTEO, ZrA, FES, TIPT ve GLYEO başlatıcı maddeleri içeren TEOS çözeltileri ile pamuklu kumaşlar emdirme kaplama yöntemine göre kaplanmıştır. Ayrıca TDFOES ve HDMS maddelerini içeren silika nanosolleri asidik ve bazik koşullarda ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Böylelikle optimum nanosol çözeltisinin hazırlanması için gerekli olan koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Sol-jel yöntemine göre yapılan bu denemeler ile yağ iticilik özelliği elde edilemediği için elde edilen optimum sol-jel çözeltisine (S3) ticari su-yağ iticilik maddesinden 1/3 oranında ilave edilerek (S5) optimum su-yağ iticilik sonuçları elde edilmiştir. En iyi su-yağ iticilik özelliklerine sahip kumaşların hazırlanması için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. 4 ml HDMS kullanılan ve 5 g/l Ruco Guard AFB Conc. ilavesi ile hazırlanan silika sollar ile asidik koşullarda yapılan kaplamaların (S5) en iyi su-yağ iticilik ve kabul edilebilir tekstil performansı özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Daha sonra ki aşamada guanidin fosfat, fosforik asit, amonyum hidrojen fosfat, sodyum heksametafosfat, trifenilfosfat, disodyum hidrojen fosfat, çinko asetat dehidrat gibi güç tutuşur etken maddeleri katkılı nanosol reçeteleri ile çalışılmıştır. En iyi güç tutuşurluk değerleri 2 farklı konsantrasyonda (5,82 gr ve 11,64 gr) guanidin fosfat ilavesi ile çalışılarak (G1, G3, G24, G29 reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin LOI değerleri sırasıyla Y.Ö. % 47,61, % 29,2, % 50,03, % 50,03 ve Y.S. % 19,52, % 18,25, % 17,08, % 18,00) elde edilmiştir. Fakat halen daha yıkama işlemine karşı dayanıklı güç tutuşurluk etkileri elde edilememiştir.

Güç tutuşurluk özelliğinin yıkamaya dayanıklılığı artırmak için nanosol reçetelerine; üre ilavesi (G6, G30 reçeteleri ile işlem gören kumaş örneklerinin LOI değerleri sırasıyla Y.Ö. % 30,06, % 43,04 ve Y.S. % 21,48, % 19,07) yapılmıştır.

Güç tutuşurluk özelliğinin yıkamaya dayanıklılığı artırmak için nanosol reçetelerine; akrilat (G2 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 21,54; Y.S.

% 20,49), florokarbon (G17 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 25,98; Y.S. % 19,97) ve vinil asetat (G23 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 24,15; Y.S. % 21,02) esaslı polimerlerin ilavesi ile hazırlanan polimer çözeltileri karıştırılmıştır.

Su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin kombine edildiği reçetelerle işlem gören kumaşların yıkama dayanımını artırmak için nanosol reçetelerine; akrilat (G4 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 21,54; Y.S. % 19,97), florokarbon (G17 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 25,98; Y.S. % 19,97) ve vinil asetat (G16 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 24,15; Y.S. % 21,02) esaslı polimerlerin ilavesi ile hazırlanan polimer çözeltileri karıştırılmıştır.

Yıkama dayanımı açısından en olumlu sonuçların vinil asetat esaslı polimer ilave edilen reçeteler ile elde edildiği sonucuna varılmış ve reçetede belirtilen guanidin fosfat miktarı 2 katına çıkarılarak (G18 reçetesi ile işlem gören kumaş örneğinin LOI değeri Y.Ö. % 28,48; Y.S. % 22,06) kumaş örneklerinin yıkama dayanımı özelliklerinin daha da geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak üre ilavesi olmaksızın G18 reçetesi ile işlem gören kumaş örneklerinde yıkamaya dayanıklı su-yağ iticilik ve güç tutuşurluk özellikleri elde edilmiştir.

Hazırlanan tüm çözeltilerin viskozimetre kullanılarak viskoziteleri incelenmiştir. Çözeltilerle işlem gören kumaş örneklerinin doğal tekstil özelliklerinde meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla beyazlık ve sarılık değerleri, buruşmazlık açısı değerleri, eğilme uzunluğu ve yırtılma mukavemeti test edilmiştir. Kumaş örneklerinin SEM, FTIR-ATR ve XRD ile ayrıntılı analizleri de yapılmıştır. Ayrıca kumaş örneklerinin güç tutuşurluk özelliklerinin belirlenmesi için LOI, dikey güç tutuşurluk ve DTA-TG analizleri de gerçekleştirilmiştir.

İşlem gören kumaşların doğal özelliklerinde meydana gelen değişimler genel olarak incelendiğinde ise, beyazlık değerlerinin düştüğü, sarılık değerlerinin arttığı, buruşmazlık değerlerinin değiştiği, eğilme uzunluğu değerlerinin arttığı ve kumaşın sertleştiği ve yırtılma mukavemeti değerlerinin düştüğü bulunmuştur. Hazır polimer içerikli nanosol kaplamaların kumaşın doğal özelliklerini önemli miktarda etkilediği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında; pamuklu kumaş için ticari olarak kıyaslanabilir ve uygulanabilir nitelikte ve yıkamaya dayanıklı su-yağ itici ve güç tutuşur sol-jel kaplama yöntemi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akamatsu, Y., Makita, K., Inaba, H., Minami, T.,** 2001: Water-Repellent Coating Films on Glass Prepared from Hydrolysis and Polycondensation Reactions of Fluoroalkyltrialkoxysilane, *Thin Solid Films*, Vol. **389**, Issue 1, pp. 138-145
- Aksit, A., Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Celik, E.,** 2007: Development of Water Resistance and UV Protective Properties of Coated Fabrics with Polyurethane/Silica Nanocomposite Film, *10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 17 - 21, Berlin
- Alongi, J., Ciobanu, M., Tata, J., Carosio, F., Malucelli, G.,** 2011a: Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyester, Cotton, and Relative Blend Textile Fabrics Subjected to Sol-Gel Treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **119**, Issue 4, pp. 1961-1969
- Alongi, J., Ciobanu, M., Malucelli, G.,** 2011b: Sol-Gel Treatments for Enhancing Flame Retardancy and Thermal Stability of Cotton Fabrics: Optimisation of the Process and Evaluation of the Durability, *Cellulose*, Vol. **18**, Issue 1, pp. 167-177
- Amberg-Schwab, S., Hoffmann, M., Bader, H. and Gessler, M.,** 1998: Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties for Water Vapour, Oxygen and Flavors, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, pp. 141-146
- Ameduri, B., Boutevin, B., Moreau, J.J.E., Moutaabbid, H., Man, M.W.C.,** 2000: Hybrid Organic-Inorganic Gels Containing Perfluoro-Alkyl Moieties, *Journal of Fluorine Chemistry*, **104**, pp. 185-194
- Arkles, B.,** 1977: Tailoring Surfaces with Silanes, *Chemtech*, **7**, pp. 766-778
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y.,** 2001: Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, **293**, pp. 269-271
- Badre, C., Dubot, P., Lincot, D., Pauporte, T., Turmine, M.,** 2007a: Effects of Nanorod Structure And Conformation Of Fatty Acid Self-Assembled Layers on Superhydrophobicity of Zinc Oxide Surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **316**, Issue 2, pp. 233-237
- Badre, C., Pauporte, T., Turmine, M., Lincot, D.,** 2007b: A ZnO Nanowire Array Film with Stable Highly Water-Repellent Properties, *Nanotechnology*, **18**, 365705
- Bae, G.Y., Min, B.G., Jeong, Y.G., Lee, S.C., Jang, J.H., Koo, G.H.,** 2009: Superhydrophobicity of Cotton Fabrics Treated with Silica Nanoparticles and Water-Repellent Agent, *Journal of Colloid and Interface Science*, **337**, pp. 170-175

- Barthlott, W. and Neinhuis, C.**, 1997: Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces, *Planta*, **202**, pp. 1-8
- Barthlott, W.**, 1999: Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen Sowie Verfahren zur Herstellung Derselben, *German Patent*, DE 59504640D
- Benfer, S., Böhme, S., Hübner, R., Schmalz, E. and Tomardl, G.**, 2002: Surface Modification of a Textile Filter Medium by Deposition of an Oxide Layer by Sol-Gel Treatment Using a Colloidal or Polymeric Sol Based on Metal or Silicon Ions, Useful in Filtration Processes, *German Patent*, DE10209667
- Bozzi, A., Yuranova, T., Guasaquillo, I., Laub, D. and Kiwi, J.**, 2005: Self-Cleaning of Modified Cotton Textiles by TiO₂ at Low Temperatures Under Daylight Irradiation, *J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **174**, Issue 2, pp. 156-164
- Böhringer, A.**, 2002: Hydrophobieren - Oleophobieren: Neue Entwicklungen, *Textilveredlung*, **37**, pp. 14-19 (in German)
- Brambilla, R., Pires, G.P., dos Santos, J.H.Z., Lacerda Miranda, M.S. and Chornik, B.**, 2007: Octadecylsilane-Modified Silicas Prepared by Grafting and Sol-Gel Methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **156-158**, pp. 413-420
- Brinker, C.J., Scherer, G.W.**, 1990: Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, pp.2, 656
- Busscher, H.J., Stokroos, I., Vandermei, H.C., Rouxhet, P.G., Schakenraad, J.M.**, 1992: Preparation and Characterization of Superhydrophobic FEB-Teflon Surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. **6**, Issue 3, pp. 347-356
- Cassie, A.D.B.**, 1948: Contact Angle, Discuss., *Faraday Soc.*, **11**, pp. 11-16.
- Cassie, A.D.B. and Baxter, S.**, 1944: Wettability of Porous Surfaces, *Faraday Soc.*, **40**, pp 546-551.
- Castelvetto, V., Francini, G., Ciardelli, G., Ceccato, M.**, 2001: Evaluating Fluorinated Acrylic Latices as Textile Water and Oil Repellent Finishes, *Textile Research Journal*, Vol. **71**, Issue 5, pp. 399-406
- Cerne, L., Simoncic, B.**, 2004: Influence of Repellent Finishing on the Surface Free Energy of Cellulosic Textile Substrates, *Textile Research Journal*, Vol. **74**, Issue 5, pp. 426-432
- Cerne, L., Simoncic, B., Zeljko, M.**, 2008: The Influence of Repellent Coatings on Surface Free Energy of Glass Plate and Cotton Fabric, *Applied Surface Science*, **254**, pp. 6467-6477
- Chabrecek, P., Justı, T.**, 2005: New Surface Functionalities of Technical Sefar Fabrics, Sefar AG (Thal, Switzerland), *Seminar Nano Textiles*, Nano Europe 2005
- Chapple, S.A. and Ferg, E.**, 2006: The Influence of Precursor Ratios on the Properties of Cotton Coated with a Sol-Gel Flame Retardant, *AATCC Review*, **6**, pp. 36-40

- Chen, W., Fadeev, A.Y., Hsieh, M.C., Oner, D.,** 1999: Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples, *Langmuir*, Vol. **15**, Issue 10, pp. 3395-3399
- Chen, X.H., Ma, Y.M., Li, X.H., Jiang, L., Wang, F.S.,** 2004: Influence of Micro- and Nano-Structures on The Hydrophobicity of the Surface of Alumina Modified with Fluoroalkylsilane, *Chemical Journal of Chinese Universities*, Vol. **25**, Issue 12, pp. 2304-2307
- Chen, L., Zhao, Y., Deng, M., Yuan, D., Ni, H., Zhang, W., Wang, X.,** 2010: Surface Properties and Chain Structure of Fluorinated Acrylate Copolymers Prepared by Emulsion Polymeriation, *Polymer Bulletin*, Vol. **64**, Issue 1, pp. 81-97
- Chiang, C.-L., Wang, F.-Y., Ma, C.-C.M. and Chang, H.-R.,** 2002: Flame Retardance and Thermal Degradation of New Epoxy Containing Silicon and Phosphorous Hybrid Ceramers Prepared by the Sol-Gel Method, *Polym. Degra. Stab.*, **77**, pp. 273-278
- Cicala, G., Milella, A., Palumbo, E., Favia, P., d'Agostino, R.,** 2003: Morphological and Structural Study of Plasma Deposited Fluorocarbon Films at Different Thicknesses, *Diamond and Related Materials*, Vol. **12**, Issue 10-11, pp. 2020-2025
- Cireli, A., Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Kayatekin, I., Kutlu, B., Culha, O., Celik, E.,** 2007: Development of Flame Retardancy Properties of New Halogen-Free Phosphorous Doped SiO₂ Thin Films on Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **105**, Issue 6, pp. 3748-3756
- Costa, C.A.R., Leite, C.A.P. and Galembeck, F.,** 2003: Size Dependence of Stöber Silica Nanoparticle Microchemistry, *J. Phys. Chem. B*, **107**, pp. 4747-4755
- Cousins, B.G., Garvey, M.J., Williams, R.L., Doherty, P.J., Allison, H.E. and Edwards, C.,** 2005: Nanoparticulate Coatings for Prevention of Cellular Adhesion, *Conference Paper at PRA's 3.international conference to Hygienic Coatings & Surfaces*, ISBN 0-9543164-4-4.
- Çoban, S.,** 1999: Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri, *E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma- Uygulama Merkezi*, ISBN: 975-483-457-1, İzmir, pp. 153-165
- Daoud, W.A., Xin, J.H., Tao, X.,** 2004: Superhydrophobic Silica Nanocomposite Coating by a Low-Temperature Process, *Journal of the American Ceramic Society*, **87**, pp. 1782-1784
- Daoud, W.A., Xin, J.H., Tao, X.,** 2006a: Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Nanocomposites, *Applied Surface Science*, **252**, pp. 5368-5371
- Daoud, W.A., Xin, J.H., Zhang, Y.H., Mak, C.L.,** 2006b: Pulsed Laser Deposition of Superhydrophobic Thin Teflon Films on Cellulosic Fibers, *Thin Solid Films*, **515**, pp. 835-837

- Deng, Q., Moore, R.B., Mauritz, K.A.**, 1998: Nafion (R) (SiO₂, ORMOSIL, and Dimethylsiloxane) Hybrids via In-Situ Sol-Gel Reactions: Characterization of Fundamental Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **68**, Issue 5, pp. 747-763
- Devaux, E., Rochery, M., Bourbigot, S.**, 2002: Polyurethane/Clay and Polyurethane/POSS Nanocomposites as Flame Retarded Coating for Polyester and Cotton Fabrics, *Fire and Materials*, Vol. **26**, Issue 4-5, pp. 149-154
- Dhere, S.L., Latthe, S.S., Kappenstein, C., Pajonk, G.M., Ganesan, V., Rao, A.V., Wagh, P.B., Gupta, S.C.**, 2010: Transparent Water Repellent Silica Films by Sol-Gel Process, *Applied Surface Science*, **256**, pp. 3624-3629
- Duschek, G.**, 2001: Emissionsarme und APEO-freie Fluorcarbon-Ausrüstung, *Melliand Textilberichtung*, **82**, pp. 604-608 (in German)
- Easter, E.P., Ankenman, B.E.**, 2005: A Comparison of Soil Repellent vs. Dual Action Fluorocarbon Finishes on Cotton Blends, *AATCC Review*, Vol. **5**, Issue 11, pp. 27-31
- Erbil, H.Y., Demirel, A.L., Avci, Y., Olcay, M.**, 2003: Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface, *Science*, Vol. **299**, no. 5611, pp. 1377-1380
- Fabbri, P., Messori, M., Montecchi, M., Nannorone, S., Pasquali, L., Pilati, F., Tonelli, C., Toselli, M.**, 2006a: Perfluoropolyether-Based Organic-Inorganic Hybrid Coatings, *Polymer*, Vol. **47**, Issue 4, pp. 1055-1062
- Fabbri, P., Messori, M., Montecchi, M., Toselli, M., Taurino, R., Pilati, F., Tonelli, C.**, 2006b: Surface Properties of Fluorinated Hybrid Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **102**, Issue 2, pp. 1483-1488
- Fabbri, P., Messori, M., Pilati, F., Taurino, R., Tonelli, T., Toselli, M.**, 2007: Hydrophobic and Oleophobic Coatings Based on Perfluoropolyether/Silica Hybrids by the Sol-Gel Method, *Advances in Polymer Technology*, Vol. **26**, Issue 3, pp. 182-190
- Feng, L., Li, S.H., Li, H.J., Zhai, J., Song, Y.L., Jiang, L., Zhu, D.B.**, 2002: Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers, *Angewandte Chemie- International Edition*, Vol. **41**, Issue 7, pp. 1221
- Feng, L., Song, Y.L., Zhai, J., Liu, B.Q., Xu, J., Jiang, L., Zhu, D.B.**, 2003: Creation of a Superhydrophobic Surface from an Amphiphilic Polymer, *Angewandte Chemie- International Edition*, Vol. **42**, Issue 7, pp. 800-802
- Feng, L., Li, H., Song, Y., Wang, Y.**, 2010: Formation Process of a Strong Water-Repellent Alumina Surface by the Sol-Gel Method, *Applied Surface Science*, **256**, pp. 3191-3196
- Feng, X.J., Feng, L., Jin, M.H., Zhai, J., Jiang, L., Zhu, D.B.**, 2004: Reversible Super-Hydrophobicity to Super-Hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **126**, Issue 1, pp. 62-63

- Fir, M., Vince, J., Vuk, A.S., Vilcnik, A., Jovanovski, V., Mali, G., Orel, B., Simoncic, B.**, 2007: Functionalisation of Cotton with Hydrophobic Urea/Polydimethylsiloxane Sol-Gel Hybrid, *Acta Chimica Slovenica*, **54**, pp. 144-148
- Fürstner, R., Neinhuis, C. and Barthlott, W.**, 2000: Der Lotus-Effekt: Selbstreinigung Mikrostrukturierter Oberflächen, *Nachr. Chem. Techn.*, **48**, pp. 24-28 (in German)
- Ge, X.G., Wang, C., Hu, Z., Xiang, X., Wang, J.S., Wang, D.Y., Wang, Y.Z.**, 2008: Phosphorus-Containing Telechelic Polyester-Based Ionomer: Facile Synthesis and Antidripping Effects, *J. Polym. Sci.*, Vol. **46**, Issue 9, pp. 2994-3006
- Guo, M., Diao, P., Cai, S.M., Liu, Z.F.**, 2004: Surface Modification Induced Super-Hydrophobicity of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Film, *Chemical Journal Chinese Universities*, Vol. **25**, Issue 3, pp. 547-549
- Guo, M., Diao, P., Cai, S.**, 2007a: Highly Hydrophilic and Superhydrophobic ZnO Nanorod Array Films, *Thin Solid Films*, Vol. **515**, Issue 18, pp. 7162-7166
- Guo, Z., Liu, W.**, 2007b: Biomimic from the Superhydrophobic Plant Leaves in Nature: Binary Structure and Unitary Structure, *Plant Science*, **172**, pp. 1103–1112
- Hennige, V., Hying, C., Hörpel, G.**, 2005: Surface-Functionalized Composite Textile Materials, *German Patent*, DE10343308
- Herminghaus, S.**, 2000: Roughness-Induced Non-Wetting, *Europhys. Lett.*, **52**, pp. 165-170
- Hoefnagels, H.F., Wu, D., With, G.D. and Ming, W.**, 2007: Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles, *Langmuir*, Vol. **23**, pp. 13158-13163
- Hong, B.S., Han, J.H., Kim, S.T., Cho, Y.J., Park, M.S., Dolukhanyan, T., Sung, C.**, 1999: Endurable Water-Repellent Glass for Automobiles, *Thin Solid Films*, Vol. **351**, Issue 1-2, pp. 274-278
- Hong, Y.C., Cho, S.C., Shin, D. H., Lee, S.H., Uhm, H.S.**, 2008: A Facile Method for the Fabrication of Super-Hydrophobic Surfaces and Their Resulting Wettability, *Scripta Materialia*, **59**, pp. 776-779
- Horrocks, A.R., Wang, M.Y., Hall, M.E., Sunmonu, F. and Pearson, J.S.**, 2000: Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 2: Effectiveness of Phosphorus-Containing Flame Retardants in Textile Back-Coating Formulations, *Polym. Int.*, **49**, pp. 1079-1091
- Hozumi, A., Takai, O.**, 1997: Preparation of Ultra Water-Repellent Films by Microwave Plasma-Enhanced CVD, *Thin Solid Films*, Vol. **303**, Issue 1-2, pp. 222-225
- Hribernik, S., Smole, M.S., Kleinschek, K.S., Bele, M., Jamnik, J., Gabersce, M.**, 2007: Flame Retardant Activity of SiO₂-Coated Regenerated Cellulose Fibres, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. **92**, Issue 11, pp. 1957-1965

- Hsieh, C.-T., Chen, J.-M., Kuo, R.-R., Lin, T.-S. and Wu, C.-F.**, 2005: Influence of Surface Roughness on Water- and Oil-Repellent Surfaces Coated with Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **240**, pp. 318-326
- Hsieh, C.T., Wu, F.L., Chen, W.Y.**, 2009: Super Water- and Oil-Repellencies from Silica-Based Nanocoatings, *Surface & Coatings Technology*, **203**, pp. 3377-3384
- Jeong, H.-J., Kim, D.-K., Lee, S.-B., Kwon, S.-H., Kadono, K.**, 2001: Preparation of Water-Repellent Glass by Sol-Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **235**, Issue 1, pp. 130-134
- Jiang, L., Zhao, Y., Zhai, J.**, 2004: A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. **43**, Issue 33, pp. 4338-4341
- Kashiwagi, T., Gilman, J.W., Butler, K.M., Harris, R.H., Shields, J.R. and Asano, A.**, 2000: Flame Retardant Mechanism of Silica Gel/Silica, *Fire and Materials*, **24**, pp. 277-290
- Kron, J., Schottner, G., Deichmann, K.-J.**, 2001: Glass Design via Hybrid Sol-Gel Materials, *Thin Solid Films*, Vol. **392**, Issue 2, pp. 236-242
- Kunugi, Y., Nonaku, T., Chong, Y.B., Watanabe, N.**, 1993: Electroorganic Reactions on Organic Electrodes .18. Electrolysis Using Composite-Plated Electrodes .7. Preparation of Ultrahydrophobic Electrodes and Their Electrochemical Properties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **353**, Issue 1-2, pp. 209-215
- Laksmi, R.V., Basu, B.J.**, 2009: Fabrication of Superhydrophobic Sol-Gel Composite Films Using Hydrophobically Modified Colloidal Zinc Hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**, pp. 454-460
- Latthe, S.S., Imai, H., Ganesan, V., Kappenstein, C., Rao, A.V.**, 2010: Optically Transparent Superhydrophobic TEOS-Derived Silica Films by Surface Silylation Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **53**, Issue 2, pp. 208-215
- Lecoeur, E., Vroman, I., Bourbigot, S., Delobel, R.**, 2006: Optimization of Monoguanidine Dihydrogen Phosphate and Amino Propylethoxysilane Based Flame Retardant Formulations for Cotton, *Polymer Degradation and Stability* , **91**, pp. 1909-1914
- Lee, S., Cho, J.S., Cho, G.S.**, 1999: Antimicrobial and Blood Repellent Finishes for Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers, *Textile Research Journal*, Vol. **69**, Issue 2, pp. 104-112
- Li, M., Zhai, J., Liu, H., Song, Y., Jiang, L., Zhu, D.**, 2003: Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. **107**, Issue 37, pp. 9954-9957

- Li, S.H., Li, H.J., Wang, X.B., Song, Y.L., Liu, Y.Q., Jiang, L., Zhu, D.B.**, 2002: Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like Aligned Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. **106**, Issue 36, pp. 9274-9276
- Li, X.-M., Reinhoudt, D. and Crego-Calama, M.**, 2007e: What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, Pp. 1350-1368
- Li, Z., Xing, Y., Dai, J.**, 2008: Superhydrophobic Surfaces Prepared from Water Glass and Non-Fluorinated Alkylsilane on Cotton Substrates, *Applied Surface Science*, **254**, pp. 2131-2135
- Linemann, R., Gorenberg, A., Bar, G., Cantow, H.J., Mulhaupt, R.**, 1997: Synthesis of Fluorine-Containing Dispersions and an Environmental Scanning Electron Microscope Analysis of Their Morphology When Applied to Cotton Fabrics, *Journal of Coatings Technology*, Vol. **69**, Issue 871, pp. 77-81
- Liu, Y.Y., Tang, J., Wang, R.H., Lu, H.F., Li, L., Kong, Y.Y., Qi, K.H., Xin, J.H.**, 2007: Artificial Lotus Leaf Structures from Assembling Carbon Nanotubes and Their Applications in Hydrophobic Textiles, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, pp. 1071
- Löthman, P., Wagner, P., Tittes, K., Eigenbrod, V. and Neinhuis, C.**, 2006: Antiadhesive Metal Surfaces Based on Hierarchical Topography, *Prakt. Met. Sonderband*, **38**, pp. 471-476
- Mahadik, D.B., Rao, A.V., Rao, A.P., Wagh, P.B., Ingale, S.V., Gupta, S.C.**, 2011: Effect of concentration of Trimethylchlorosilane (TMCS) and Hexamethyldisilazane (HMDZ) Silylating Agents on Surface Free Energy of Silica Aerogels, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **356**, Issue 1, pp. 298-302
- Mahltig, B., Böttcher, H.**, 2003: Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **27**, Issue 1, pp. 43-52
- Mahltig, B., Audenaert, F., Böttcher, H.**, 2005b: Hydrophobic Silica Sol Coatings on Textiles – the Influence of Solvent and Sol Concentration, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **34**, pp. 103-109
- Mahltig, B., Haufe, H., Böttcher, H.**, 2005c: Functionalisation of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, pp. 4385-4398
- Mahltig, B., Textor, T.**, 2008: Nanosols and Textiles, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., USA, pp. 2
- Mahltig, B., Textor, T.**, 2008: Nanosols and Textiles, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., USA, pp. 66-89
- Mai, C., Militz, H.**, 2004: Modification of Wood with Silicon Compounds. Inorganic Silicon Compounds and Sol-Gel Systems: A review, *Wood Sci. Technol.*, Vol. **37**, pp. 339-348

- Makita, K., Akamatsu, Y., Yamazaki, S., Kai, Y., Abe, Y.,** 1997: Surface morphology of silica films derived by the sol-gel method and its application to a water repellent glass, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. **105**, no. 1227, pp. 1012-1017
- Michielsen, S., Lee, H.J.,** 2007: Design of a Superhydrophobic Surface Using Woven Structures, *Langmuir*, Vol. **23**, Issue 11, pp. 6004-6010
- Miyafuji, H., Saka, S.,** 1999: Topochemistry of SiO₂ Wood-Inorganic Composites for Enhancing Water-Repellency, *Materials Science Research International*, Vol. **5**, Issue 4, pp. 270-275
- Müller, H., Illing-Günther, H., Zschenderlein, D. and Möhring, U.,** 2004: Verschmutzungsverhalten von Gardinen nach Sol/Gel-Ausrüstung, *Melliand Textilber.*, **85**, pp. 182-183 (in German)
- Nadargi, D.Y., Gurav, J.L., El Hawi, N., Rao, A.V., Koebel, M.,** 2010: Synthesis and Characterization of Transparent Hydrophobic Silica Thin Films by Single Step Sol-Gel Process and Dip Coating, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **496**, Issue 1-2, pp. 436-441
- Nakagawa, T., Soga, M.,** 1999: A New Method for Fabricating Water Repellent Silica Films Having High Heat-Resistance Using the Sol-Gel Method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **260**, Issue 3, pp. 167-174
- Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.,** 1999: Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate, *Advanced Materials*, Vol. **11**, Issue 16, pp. 1365-1368
- Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K., Watanabe, T.,** 2000a: Preparation of Hard Super-Hydrophobic Films with Visible Light Transmission, *Thin Solid Films*, Vol. **376**, Issue 1-2, pp. 140-143
- Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., Fujishima, A.,** 2000b: Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties, *Langmuir*, Vol. **16**, Issue 17, pp. 7044-7047
- NaBl, W., Schreiber, L. and Dirschl, F.,** 2002: New Effects in Textile Finishing with Innovative Technologies and Application of Fluorochemicals, *Melliand International*, **8**, pp. 140-143
- Neinhuis, C., Koch, K. and Barthlott, W.,** 1997: Characterization and Distribution of Water-repellent Self-cleaning Plant Surfaces, *Annals of Botany*, **79**, pp. 667-677
- Nimittrakoolchai, O., Supothina S.,** 2012: Preparation of Stable Ultrahydrophobic and Superoleophobic Silica-Based Coating, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. **12**, Issue 6, pp. 4962-4968
- Ogoshi, T., Chujo, Y.,** 2005: Organic-Inorganic Polymer Hybrids Prepared by the Sol-Gel Method, *Composite Interfaces*, Vol. **11**, pp. 539-566
- Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Kayatekin, I., Celik, E.,** 2007: Low-Temperature, Sol-Gel-Synthesized, Silver-Doped Titanium Oxide Coatings to Improve Ultraviolet-Blocking Properties for Cotton Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **106**, Issue 1, pp. 514-525

- Onar, N., Erdal C., Caydamli, Y., Aksit A.C.,** 2010: Birlik, I., Flame Retardancy Properties of Cotton Fabrics Treated by Sol-Gel Process, *Journal Applied Polymer Science*, submitted
- Oner, D., McCarthy, T.J.,** 2000: Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, *Langmuir*, Vol. **16**, Issue 20, pp. 7777-7782
- Patankar, N.A.,** 2004: Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars, *Langmuir*, Vol. **20**, Issue 19, pp. 8209-8213.
- Perelshtein, I., Applerot, G., Perkas, N., Wehrschetz-Sigl, E., Hasmann, A., Guebitz, G.M., Gedanken, A.,** 2009: Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. **1**, Issue 2, pp. 363-366
- Petrow, H.G. and Allen, R.H.,** 1974: Antimony Oxide Colloidal Sol Formulation and Method of Preparing the Same, *British Patent*, GB1371588
- Pierre, A.C.,** 1998: Introduction to Sol-Gel Processing, *Kluwer Academic Publishers*, Boston/Dordrecht/London, pp. 1-9, 72-73
- Pipatchanchai, T., Srikulkit, K.,** 2007: Hydrophobicity Modification of Woven Cotton Fabric by Hydrophobic Fumed Silica Coating, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, Vol. **44**, Issue 2, pp. 119- 123
- Poppenwimmer, K. and Schmidt, J.,** 1999: Ausrüstung von Synthesefaserstoffen – Teil 1, *Textilveredlung*, Vol. **34**, Issue 5-6, pp. 4-10 (in German)
- Pospiech, D., Jehnichen, D., Gottwald, A., Hausler, L., Kollig, W., Grundke, K., Janke, A., Schmidt, S., Werner, C.,** 2003: Surface Structure of Fluorinated Polymers and Block Copolymers, *Surface Coating International Part B: Coatings Transactions*, Vol. **86**, Issue 1, pp. 43-52
- Prescher, D., Gross, U., Wotzka, J., Tscheu-Schlüter, M. and Starke, W.,** 1985: Zum Umweltverhalten von Fluortensiden. Teil 2. Untersuchung der Biochemischen Abbaubarkeit, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, Vol. **13**, Issue 1, pp. 17-24 (in German)
- Price, D., Pyrah, K., Hull, T.R., Milnes, G.J., Ebdon, J.R., Hunt, B.J., Joseph, P., Konkell, C.S.,** 2001: Flame Retarding Poly(Methyl Methacrylate) with Phosphorus-Containing Compounds: Comparison of an Additive with a Reactive Approach, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. **74**, Issue 3, pp. 441-447
- Ramaratnam, K., Tsyalkovsky, V., Klep, V., Luzinov, I.,** 2007: Ultrahydrophobic Textile Surface via Decorating Fibers With Monolayer of Reactive Nanoparticles and Non-Fluorinated Polymer, *Chemical Communications*, Issue 43, pp. 4510-4512
- Rao, A.P., Rao, A.V.,** 2009: Improvement in Optical Transmission of the Ambient Pressure Dried Hydrophobic Nanostructured Silica Aerogels with Mixed Silylating Agents, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **355**, Issue 45-47, pp. 2260-2271

- Rao, A.V., Latthe, S.S., Dhere, S.L., Pawar, S.S., Imai, H., Ganesan, V., Gupta, S.C., Wagh, P.B.,** 2010: Control on Wetting Properties of Spin-Deposited Silica Films by Surface Silylation Method, *Applied Surface Science*, Vol. **256**, Issue 7, pp. 2115-2121
- Ravaine, D., Seminel, A., Charbouillot, Y., Vincens, M.,** 1986: A New Family of Organically Modified Silicates Prepared from Gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **82**, Issue 1-3, pp. 210-219
- Rische, T., Hassel, T., Meixner, J. and Schutze, D.-I.,** 2003: Water Vapor Transmitting Coating Composite Material and Method for Producing the Same, *German Patent*, DE10153950
- Rohringer, P., Stensby, P., Adler, A.,** 1975: Mechanistic Study of Flame Inhibition by Phosphonate- and Phosphonium-Based Flame Retardants on Cotton and Polyester Fabrics, *Textile Research Journal*, Vol. **45**, Issue 8, pp. 586-590
- Rolo, A.G., Conde, O., Gomes, M.J.M., Dos Santos, M.P.,** 1999: Structural, Chemical and Optical Characterisation of Ge-Doped SiO₂ Glass Films Grown by Magnetron rf-Sputtering, *Journal of Materials Processing Technology*, **92-93**, pp. 269-273
- Saka, S., Ueno, T.,** 1997: Several SiO₂ Wood-Inorganic Composites and Their Fire-Resisting Properties, *Wood Science and Technology*, Vol. **31**, Issue 6, pp. 457-466
- Saleema, N., Farzaneh, M.,** 2008: Thermal Effect on Superhydrophobic Performance of Stearic Acid Modified ZnO Nanotowers, *Applied Surface Science*, Vol. **254**, Issue 9, pp. 2690-2695
- Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., Popall, M.,** 2005: Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **15**, pp. 3559-3592
- Sasaki, M., Kieda, N., Katayama, K., Takeda, K., Nakajima, A.,** 2004: Processing and Properties of Transparent Super-Hydrophobic Polymer Film with Low Surface Electric Resistance, *Journal of Material Science*, Vol. **39**, Issue 11, pp. 3717-3722
- Satoh, K. and Nakazumi, H., Morita, M.,** 2003: Preparation of Super-Water-Repellent Fluorinated Inorganic-Organic Coating Films on Nylon 66 by the Sol-Gel Method Using Microphase Separation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **27**, Issue 3, pp. 327-332
- Satoh, K., Nakazumi, H., Morita, M.,** 2004: Novel Fluorinated Inorganic-Organic Finishing Materials for Nylon Carpeting, *Textile Research Journal*, Vol. **74**, Issue 12, pp. 1079-1084
- Schmidt, H.,** 2006: Considerations about the Sol-Gel Process: From the Classical Sol-Gel Route to Advanced Chemical Nanotechnologies, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. **40**, Issue 2-3, pp. 115- 130
- Sequeira, S., Evtuguin, D.V., Portugal, I., Esculcas A.P.,** 2007: Synthesis and Characterisation of Cellulose/Silica Hybrids Obtained by Heteropoly Acid Catalysed Sol-Gel Process, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. **27**, Issue 1, pp. 172-179

- Shao, H., Meng, W.D., Qing, F.L.**, 2004a: Synthesis and Surface Antimicrobial Activity of a Novel Perfluorooctylated Quaternary Ammonium Silane Coupling Agent, *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. **125**, Issue 5, pp. 721-724
- Shao, H., Sun, J.Y., Meng, W.D., Quing, F.L.**, 2004b: Water and Oil Repellent and Durable Press Finishes for Cotton based on a Perfluoroalkyl-Containing Multi-Epoxy Compound and Citric Acid, *Textile Research Journal*, Vol. **74**, Issue 10, pp. 851-855
- Shibuichi, S., Yamamoto, T., Onda, T., Tsujii, K.**, 1998: Super Water- and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. **208**, Issue 1, pp. 287-294
- Shindou, T., Katayama, S., Yamada, N. and Kamiya, K.**, 2003: Surface Properties of Polydimethylsiloxane-Based Inorganic/Organic Hybrid Films Deposited on Polyimide Sheets by the Sol-Gel Method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. **27**, Issue 1, pp. 15-21
- Simionescu, B., Olaru, M., Aflori, M., Buruiana, E.C., Cotofana, C.**, 2009: Silsesquioxane-Based Hybrid Nanocomposites of Polymethacrylate Type with Self-Assembling Properties, *Solid State Phenomena*, Vol. **151**, pp. 17-23
- Simoncic, B., Tomsic, B., Orel, B., Jerman, I.**, 2010: Sol-gel Technology for Chemical Modification of Textiles, Surface Modification Systems for Creating Stimuli Responsiveness of Textiles, Workshop Proceedings, Edited by Dragan Jocić Advanbiotex Team Leader, University of Twente, *Engineering of Fibrous Smart Materials*, pp. 17-34
- Song, K.-C., Park, J.-K., Kang, H.-U., Kim, S.-H.**, 2003: Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate Using Glycidoxypropyltrimethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. **27**, Issue 1, pp. 53-59
- Stegmaier, T., Arnim, v.V., Scherrieble, A. and Planck, H.**, 2003: Selbstreinigende Oberflächen auf der Basis des Lotus-Effekts®, Denkendorfer Kolloquien, *Beschichtung und Oberflächenfunktionalisierung von Technischen Textilien*
- Stöber, W. and Fink, A.**, 1968: Controlled Growth of Monosized Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. **26**, pp. 62-69
- Su, C., Li, J., Geng, H., Wang, Q. and Chen, Q.**, 2006: Fabrication of an Optically Transparent Super-Hydrophobic Surface via Embedding Nano-Silica, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. **253**, Issue 5, pp. 2633-2636
- Tadanaga, K., Katata, N., Minami, T.**, 1997: Formation Process of Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency by the Sol-Gel Method, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. **80**, Issue 12, pp. 3213-3216
- Tadanaga, K., Kitamuro, K., Morinaga, J., Kotani, Y., Matsuda, A., Minami, T.**, 2000: Preparation of Super-Water-Repellent Alumina Coating Film with High Transparency on Poly(Ethylene Terephthalate) by the Sol-Gel Method, *Chemistry Letters*, **8**, pp. 864

- Tadanaga, K., Kitamuro, K. Matsuda, A., Minami, T.,** 2003: Formation of Superhydrophobic Alumina Coating Films with High Transparency on Polymer Substrates by the Sol-Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **26**, Issue 1-3, pp. 705-708
- Tang, L., Zhou, B., Tian, Y., Bala, H., Pan, Y., Ren, S., Wang, Y., Lv, X., Li, M., Wang, Z.,** 2007: Preparation and Surface Modification of Uniform ZnO Nanorods via a One-Step Process, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. **296**, Issue 1-3, pp. 92-96
- Taurino, R., Fabbri, E., Messori, M., Pilati, F., Pospiech, D., Synytska, A.,** 2008: Facile Preparation of Superhydrophobic Coatings by Sol-Gel Processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **325**, Issue 1, pp. 149-156
- Teare, D.O.H., Spanos, C.G., Ridley, P., Kinmond, E.J., Roucoules, V., Badyal, J.P.S.,** 2002: Pulsed Plasma Deposition of Super-Hydrophobic Nanospheres, *Chemistry of Materials*, Vol. **14**, Issue 11, pp. 4566-4571
- Textor, T., Bahners, T., Schollmeyer, E.,** 1999: Surface Modification of Textile Fabrics by Coatings Based on The Sol-Gel Process, *Melliand Textilber Richtung International*, **80**, pp. E229
- Textor, T., Bahners, T. and Schollmeyer, E.,** 2001a: Organically Modified Ceramics for Coating Textile Materials, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, Vol. **117**, pp. 76-79
- Textor, T., Bahners, T. and Schollmeyer, E.,** 2001b: Funktionelle (adaptive) Schichtsysteme für Bautextilien, *Technische Textilien*, Vol. **44**, pp. 304-305 (in German)
- Textor, T.,** 2002a: Photoinduzierte Modifikationen der Oberflächen Synthetischer Polymere unter Einsatz der Monochromatischen Strahlung von KrCl*-Excimer-Strahlern, (*Dissertation*) *Berichte aus der Chemie (Physikalische Chemie)*, Shaker Verlag, Aachen (in German)
- Textor, T., Bahners, T., Schollmeyer, E.,** 2002b: Anorganisch-Organische Hybridpolymere zum Schutz Technischer Textilien, *Technische Textilien*, Vol. **45**, pp. 169-172 (in German)
- Textor, T., Knittel, D., Bahners, T. and Schollmeyer, E.,** 2003: Inorganic-Organic Hybrid Polymers for Coating Textile Materials, *Current Trends in Polymer Science*, **8**, pp. 127-133
- Textor, T., Schollmeyer, H., Bahners, T. and Schollmeyer, E.,** 2004: Modification of Low Energy Polymer Surfaces by Immobilization of Fluorinated Carboxylates with Zirconium-Based Coupling Agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, pp. 789-795
- Textor, T., Mahltig, B.,** 2010a: A Sol-Gel Based Surface Treatment for Preparation of Water Repellent Antistatic Textiles, *Applied Surface Science*, Vol. **256**, Issue 6, pp. 1668-1674
- Textor, T., Mahltig, B.,** 2010b: Nanosols for Preparation of Antistatic Coatings Simultaneously Yielding Water and Oil Repellent Properties for

Textile Treatment, *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, Vol. **25**, Issue 2, pp. 74-80(7)

- Tomšič, B., Simončič, B., Orel, B., Černe, L., Tavčer, P.F., Zorko, M., Jerman, I., Vilčnik, A., Kovač, J.**, 2008: Sol-Gel Coating of Cellulose Fibres with Antimicrobial and Repellent Properties, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **47**, Issue 1, pp. 44-57
- Tragoonwichian, S., O'Rear, E.A., Yanumeta, N.**, 2009: Double Coating via Repeat Admicellar Polymerization for Preparation of Bifunctional Cotton Fabric: Ultraviolet Protection and Water Repellence, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **349**, pp. 170-175
- Vilcnik, A., Jerman, I., Vuk, A.S., Kozelj, M., Orel, B., Tomsic, B., Simoncic, B., Kovac, J.**, 2009: Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics, *Langmuir*, Vol. **25**, Issue 10, pp. 5869-5880
- Vince, J., Orel, B., Vilcnik, A., Fir, M., Vuk, A.S., Jovanovski, V., Simoncic, B.**, 2006: Structural and Water-Repellent Properties of a Urea/Poly(dimethylsiloxane) Sol-Gel Hybrid and its Bonding to Cotton Fabric, *Langmuir*, Vol. **22**, Issue 15, pp. 6489-6497
- Vukusic, S.B., Katovic, D., Schramm, C.**, 2004: Influence of Fluorocarbon Polymers in Functional Finishing with Polycarboxylic Acids, *Tekstil*, Vol. **53**, Issue 3, pp. 103-109
- Wang, T., Hu, X.G., Dong, S.J.**, 2007: A General Route to Transform Normal Hydrophilic Cloths into Superhydrophobic Surfaces, *Chemical Communications*, pp. 1849-1851
- Wilson, W.E., O'Donovan, J.T., Fristrom, R.M.**, 1969: Flame Inhibition by Halogen Compounds, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. **12**, Issue 1, pp. 929-942
- Wojcik, A.B., Klein, L.C.**, 1996: Transparent Organic/Inorganic Hybrid Sol-Gel Materials Based on Perfluorinated Polymers and Silica, *Proc. SPIE* 2611, *Optical Network Engineering and Integrity*, Vol. **172**
- Wong, Y.W.H., Yuen, C.W.M., Leung, M.Y.S., Ku, S.K.A. and Lam H.L.I.**, 2006: Selected Applications of Nanotechnology in Textiles, *AUTEX Research Journal*, Vol. **6**, <http://www.autexrj.org/No1-2006/0191.pdf>.
- Wu, X., Zheng, L., Wu, D.**, 2005: Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Microstructured ZnO-Based Surfaces via a Wet-Chemical Route, *Langmuir*, Vol. **21**, Issue 7, pp. 2665-2667
- Xu, B., Cai, Z.**, 2008: Fabrication of aSuperhydrophobic ZnO Nanorod Array Film on Cotton Fabrics via a Wet Chemical Route and Hydrophobic Modification, *Applied Surface Science*, Vol. **254**, Issue 18, pp. 5899-5904
- Xu, B., Cai, Z., Wang, W., Ge, F.**, 2010: Preparation of Superhydrophobic Cotton Fabrics Based on SiO₂ Nanoparticles and ZnO Nanorod Arrays with Subsequent Hydrophobic Modification, *Surface & Coatings Technology*, Vol. **204**, Issue 9-10, pp. 1556-1561

- Xue, C.H., Jia, S.T., Zhang, J., Tian, L.Q.,** 2009: Superhydrophobic Surfaces on Cotton Textiles by Complex Coating of Silica Nanoparticles and Hydrophobization, *Thin Solid Films*, **517**, 4593-4598
- Yagi, O., Iwamiya, Y., Suzuki, K., Funane, R., Ohishi, F.,** 2005: Improvement in Tensile Strength and Water Repellency of Paper after Treatment with Methyltrimethoxysilane Oligomer Using Titanium Butoxide as a Catalyst, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **36**, Issue 1, pp. 69-75
- Yang, H., Deng, Y.,** 2008: Preparation and Physical Properties of Superhydrophobic Papers, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **325**, Issue 2, pp. 588-593
- Yeh, J.-T., Chen, C.-L., Huang, K.-S.,** 2007a: Preparation and Application of Fluorocarbon Polymer/SiO₂ Hybrid Materials, Part 1: Preparation and Properties of Hybrid Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **103**, Issue 2, pp. 1140-1145
- Yeh, J.-T., Chen, C.-L., Huang, K.-S.,** 2007b: Preparation and Application of Fluorocarbon Polymer/SiO₂ Hybrid Materials, Part 2: Water and Oil Repellent Processing for Cotton Fabrics by Sol-Gel Method, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **103**, Issue 5, pp. 3019-3024
- Young, S.K., Mauritz, K.A.,** 2001: Dynamic Mechanical Analyses of Nafion (R)/Organically Modified Silicate Nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, Vol. **39**, Issue 12, pp. 1282-1295
- Youngblood, J.P., McCarthy, T.J.,** 1999: Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(Tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma, *Macromolecules*, Vol. **32**, Issue 20, pp. 6800-6806
- Yu, D., Liu, W., Liu, Y.,** 2010: Synthesis, Thermal Properties, and Flame Retardance of Phosphorus-Containing Epoxy-Silica Hybrid Resins, *Polymer Composites*, Vol. **31**, Issue 2, pp. 334-339
- Yu, M., Gu, G., Meng, W.-D., Qing, F.-L.,** 2007: Superhydrophobic Cotton Fabric Coating Based on a Complex Layer of Silica Nanoparticles and Perfluorooctylated Quaternary Ammonium Silane Coupling Agent, *Applied Surface Science*, Vol. **253**, Issue 7, pp. 3669-3673
- Zhang, H. and Lamb, R.N.,** 2006: Hydrophobic and lyophobic Coating, *World Patent*, WO2006037148
- Zhang, J., France, P., Radomyselskiy, A., Datta, S., Zhao, J.G., Ooij, W.V.,** 2003b: Hydrophobic Cotton Fabric Coated by a Thin Nanoparticulate Plasma Film, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **88**, Issue 6, pp. 1473
- Zhang, J.L., Li, J.A., Han, Y.C.,** 2004: Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. **25**, Issue 11, pp. 1105-1108

- Zhang, S.C., Li, X.G.**, 2003a: Preparation of ZnO Particles by Precipitation Transformation Method and its Inherent Formation Mechanisms, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. **226**, Issue 1-3, pp. 35-44
- Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y. and Wang, Z.**, 2008: Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control To Functional Application, *J. Mater. Chem.*, **18**, pp. 621-633
- Zhao, X., Zhao, Q., Yu, J., Liu, B.**, 2008: Development of Multifunctional Photoactive Self-Cleaning Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **354**, Issue 12-13, pp. 1424-1430

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gülferm METE

Doğum Yeri ve Tarihi: DENİZLİ / 28.09.1989

Adres: Zümrüt Mah. 2063 Sok. Yeşimevler Sitesi No:3 BAĞBAŞI / DENİZLİ

Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **Mete, G.**, Onar, N., Aksit, A., Kutlu, B., 2011: Development of Flame Retardant and Water Repellent Cotton Fabric by Sol-Gel Processing, *International Congress of Innovative Textiles (ICONTEX)*, 20-22 October 2011, İstanbul, Turkey, pp. 174-178 (Poster sunum, CD, Tam metin bildiri)