

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİÜRETAN ESASLI SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY KAPLAMA
MATERYALLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

SEHER ŞENADA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN ESASLI SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY KAPLAMA
MATERYALLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Seher ŞENADA tarafından hazırlanan tez çalışması 28.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet Kevser (Özgümüş) PABUÇÇUOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah KEYF

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve Yüksek Lisans Tez çalışmalarım süresince değerli fikir ve tecrübeleri ile gerek teorik gerekse deneysel katkıları ve gösterdiği yakın ilgi, destek ve anlayış ile Yüksek Lisans Eğitimimi tamamlamamda büyük emeği bulunan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ'e,
Deneysel çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen CHT Tekstil Kimya Teknik Müdür'ü Canan DOĞAN ve mesai arkadaşlarım Cemile AÇAR, Volkan CAN ve Erdiç AKSOY'a
Tüm eğitim, meslek ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek olan aileme, teşekkürü borç bilirim.
Bu tezi, sürdürmekte olduğum kariyerim için atılmış önemli bir adım olarak kabul ediyorum.

Temmuz, 2016

Seher ŞENADA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTIMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY KAPLAMALARI.....	5
2.1 Genel Bilgi.....	5
2.2 Yüzey Gerilimi ve Serbest Yüzey Enerjisi	6
2.3 Temas Açısı	9
2.4 Temas Açısı Gecikmesi (Histerezisi)	10
2.5. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri	12
2.5.1. Optik teleskop yöntemi (gonyometre)	12
2.5.2. Tensiyometre	12
2.5.3. Washburn yöntemi	13
2.6 Hidrofobik Yüzey Özelliğine Etki Eden Etmenler	13
2.6.1 Pürüzlü yüzeyler	13
2.6.1.1 Wenzel eşitliği ve Wenzel teorisinin kabulleri	14
2.6.1.2 Cassie-Baxter eşitliği ve Cassie-Baxter teorisinin kabulleri.....	17
2.6.2. Damla boyutu.....	19
2.6.3. Polimer yüzeyindeki kimyasal heterojenlik.....	19
2.6.4. Moleküler yönelim ve deformasyon	20
2.6.5 Kirlilik.....	20
2.6.6. Sıvı moleküllerin geçişi	20
2.7 Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler.....	20
2.8 Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	22
2.9 Su İtici Malzemeler.....	23
2.9.1 Reçine oluşturan su iticilik maddeleri	23

2.9.2 Yağ asidi ve krom klorür kompleks bileşiği.....	24
2.9.3 Parafin emülsiyonları.....	24
2.9.4 Silisyum içeren bağlama ajanları.....	25
2.9.5 Florokarbonlar.....	25
2.9.5.1 Flor içeren polimerler ve yüzey enerjisine etkisi.....	26
2.9.5.2 Flor içeren polimerlerin uygulama alanları.....	27

BÖLÜM 3

POLİÜRETANLAR.....	29
3.1 Poliüretanın Geçmişi.....	29
3.2 Poliüretan Kimyası.....	30
3.3 İzosiyanatların Reaksiyonları.....	31
3.3.1 İzosiyanatların alkoller ve su ile reaksiyonu.....	31
3.3.2 İzosiyanatların üretan ile reaksiyonu.....	33
3.3.3 İzosiyanatların üre grupları ile reaksiyonu.....	34
3.3.4 İzosiyanatların karboksilik asit ile reaksiyonu.....	34
3.3.5 İzosiyanatların dimerizasyonu.....	34
3.3.6 İzosiyanatların trimerizasyonu.....	35
3.3.7 İzosiyanatların epoksi bileşikleri ile reaksiyonu.....	35
3.3.8 İzosiyanatların halkalı anhidrit yapısı ile reaksiyonu.....	36
3.4 Poliüretan Hammaddeleri.....	37
3.4.1 İzosiyanatlar.....	37
3.4.2 Polioller.....	39
3.4.2.1 Polieter polioller.....	39
3.4.2.2 Poliester polioller.....	40
3.4.2.3 Polikaprolakton polioller.....	40
3.4.2.4 Polikarbonat polioller:.....	41
3.4.3 Zincir Uzaticılar.....	41
3.4.4 Katalizörler.....	42
3.5 Poliüretan Üretim Teknikleri.....	43
3.6 Poliüretan Kullanım Alanları ve Pazar Bilgisi.....	47
3.6.1 Kullanım Alanları.....	47
3.6.1.2 Poliüretan Elastomerler.....	49
3.6.1.3 Poliüretan Yapıştırıcılar.....	50
3.6.1.4 Poliüretan kaplamalar.....	50

BÖLÜM 4

SÜPERHİDROFOBİK POLİÜRETAN KAPLAMALAR.....	53
4.1 Genel Bilgi.....	53
4.2 Hidrofobik Polimerler.....	54
4.3 Kaplama Prosesleri.....	56
4.3.1 Sol-jel yöntemiyle kaplama prosesi.....	56
4.3.1.1 Daldırma yöntemiyle kaplama.....	56
4.3.1.2 Döndürme yöntemiyle kaplama tekniği (Spin Coating).....	58
4.3.1.3 Akma yöntemiyle kaplama tekniği.....	58
4.3.1.4 Laminer kaplama tekniği.....	58
4.3.1.5 Merdaneli kaplama yöntemi.....	59
4.3.1.6 Baskı Kaplama.....	59
4.3.2 Perde Kaplama.....	59
4.3.3 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama Tekniği.....	59

4.3.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	60
BÖLÜM 5	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
5.1 Kullanılan Hammaddeler.....	61
5.2 Kullanılan Cihazlar.....	64
5.3 Sentetik Ticari Poliöl Esaslı Floro Poliüretan Sentezi.....	65
5.3.1 Prepolimer Basamağı.....	66
5.3.2 Prepolimerin Flor Grupları ile Modifiye Edilme Basamağı.....	66
5.3.3 Zincir Uzatma Basamağı.....	67
5.4 SSO Esaslı Floro Poliüretan Sentezi.....	67
5.4.1 Çözücüsüz Sıvı Oligoester Sentezi (SSO).....	69
5.4.2 F ₆ IPDI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	71
5.4.3 Floro Poliüretan(FPU) Sentezi.....	71
5.5 Floro Poliüretanların Film Karakterizasyonları.....	72
5.5.1 FT-IR.....	72
5.5.2 ¹ H NMR.....	72
5.5.3 Temas Açısı.....	73
BÖLÜM 6	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	75
6.1 Sentetik esaslı floro poliüretan filmlerin sonuçları ve değerlendirmeleri.....	75
6.2 Oligoester Esaslı Floro Poliüretan Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	80
6.2.1 SSO Sentezinin Değerlendirmesi.....	80
6.2.2 F ₆ IPDI Sentezinin Değerlendirmesi.....	82
6.2.3 FPU Sentezinin Değerlendirmesi.....	83
6.2.4 FPU/Silika Sentezinin Değerlendirmesi.....	86
BÖLÜM 7	
SONUÇ ve ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	91
EKLER	
EK-A.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	101

SİMGE LİSTESİ

A	Yapışma gerilimi
C	Katının karakteristik madde sabiti
d_c	Kondenzasyon derecesi
E	Enerji
g	Yer çekimi
m	Kütle
M	Katı tarafından absorplanan kütle
r	Pürüzlülük faktörü
T	Temastan sonraki zaman
w	Damla hareketinin yatay konumdaki genişliği
η	Sıvının viskozitesi
ρ	Sıvının yoğunluğudur
γ	Yüzey serbest enerjisi
α	Eğimin açısal değeri
θ	Temas açısı
θ_A	İlerleyen temas açısı
θ_R	Gerileyen temas açısı

KISALTMA LİSTESİ

CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
DBTD	Dibutil tin dilaurat
FD 10	Fluorolink D10H
FPU	Floro modifiye poliüretan
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectra-Photometer
HDI	Hekzametilen diizosiyanat
H ₁₂ MDI	Disikloheksilmetan-4,4'diizosiyanat
¹ H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
IPDI	İzoforon diizosiyanat
MDI	4,4'-difenilmetan diizosiyanat
PC	Polikarbonat poliöl
PCL	Polikarbolakton poliöl
PPG	Polipropilen glikol
PU	Poliüretan
PUD	Poliüretan dispersiyonu
PTFE	Politetrafloroetilenin
PTMEG	Poli (tetrametilen eter glikol)
PVDF	Polivinilflorün
SSO	Çözücüsüz Sıvı Oligoester
TA	Temas Açısı
TDI	Toluen diizosiyanat
TMP	Trimetilol propan

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Hidrofobik ve hidrofilik yüzeyler 5
Şekil 2.2	Su üzerinde yürüyen böcek 6
Şekil 2.3	Düz bir yüzey üzerinde su damlası 9
Şekil 2.4	Katı yüzey üzerinde sıvı damlası 10
Şekil 2.5	İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi 11
Şekil 2.6	(a) Temas açısı gecikmesi, (b) ilerleme (advancing) ve gerileme (receding) temas açılarının şematik görünümü.....11
Şekil 2.7	Yüzey kuvvetlerinin vektörel gösterimi: (a) pürüzsüz yüzey, (b) pürüzlü yüzey..... 14
Şekil 2.8	Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası..... 16
Şekil 2.9	Görünen temas açısı-yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki 16
Şekil 2.10	Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (A), katı-hava sıvı kompozit ara yüzeyi (B) 17
Şekil 2.11	Wenzel ve Cassie-Baxter teorilerinin özeti 19
Şekil 2.12	Süperhidrofobik yüzeyler: (a) Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar, (b) arslanpençesi yaprağı üzerindeki su damlacıkları, (c) yağmur damlalarının tutunmasını engelleyen, suyu iten renk cümbüşü kelebek kanadı 21
Şekil 2.13	(a) Nilüfer çiçeğinin SEM görüntüsü. epidermal hücreler nano waks kristalleri ile kaplıdır (bar:20µm). (b) süperhidrofob pürüzlü yüzey üzerinden damlanın kendi kendini temizleme prosesi 22
Şekil 3.1	Su esaslı anyonik PUD yapısı 30
Şekil 3.2.	İzosiyanat gruplarının rezonans yapısı 31
Şekil 3.3	İzosiyanatların HXR bileşikleriyle olan reaksiyonu 31
Şekil 3.4	Alkol-izosiyanat reaksiyonu sonucunda üretan fonksiyonu eldesi izosiyanatların su ile reaksiyonu 31
Şekil 3.5	İzosiyanat-su reaksiyonu 32
Şekil 3.6	İzosiyanat-su reaksiyonu sonucunda üre ve amin yapılarının oluşumu . 32
Şekil 3.7	Katalizator çeşitleri 33
Şekil 3.8	Üretan-izosiyanat reaksiyonu sonucu allofanat fonksiyonu oluşumu..... 33
Şekil 3.9	İzosiyanat-diikame üre reaksiyonu sonucu bi-üre oluşumu..... 34
Şekil 3.10	İzosiyanat-karboksilik asit ve formik asit reaksiyonu..... 34
Şekil 3.11	İzosiyanat dimerizasyonu ile üredinedion oluşumu..... 35
Şekil 3.13	İzosiyanat trimerizasyonu ile izosiyanurat oluşumu 35

Şekil 3.14	İzosiyanat-epoksi reaksiyonuyla oluşan oksazolidin yapısı.....	36
Şekil 3.15	İzosiyanat-ftalik anhidrit reaksiyonuyla oluşan ftalimit yapısı.....	36
Şekil 3.16	Hidroksil grupları reaktivite sıralaması.....	36
Şekil 3.17	Amin grupları reaktivite sıralaması.....	36
Şekil 3.18	Temel poliöl çeşitleri.....	39
Şekil 3.19	Poliester üretim reaksiyonu.....	40
Şekil 3.21	Aseton prosesi	44
Şekil 3.22	Prepolimer prosesi	45
Şekil 3.24	Ketamin/Ketazin prosesi	46
Şekil 3.25	Poliüretan yapısı	47
Şekil 3.26	Poliüretan köpük yapısı: (a) sert köpük, (b) esnekköpük	49
Şekil 4.1	Üretan gruplarının oluşumu	54
Şekil 4.2	Siloksan ve florokarbon zincir yapıları	55
Şekil 4.3	Daldırılmalı kaplama işlemleri aşamaları.....	57
Şekil 4.4	Döndürme yöntemi ile kaplama	60
Şekil 4.5	Perde kaplama sistemi	59
Şekil 4.6	Püskürtme yöntemi ile kaplama.....	60
Şekil 4.7	CVD kaplama tekniği.....	60
Şekil 5.1	TQC VSF 80 havuz tipi aplikatör	64
Şekil 5.2	Film çekilmiş teflon kalıp	64
Şekil 5.3	Etüv	64
Şekil 5.4	ATR FT-IR.....	65
Şekil 5.5	Sigma 701 tensiyometre.....	65
Şekil 5.6	Ultrasonik banyo	65
Şekil 5.7	Floro poliüretan sentezi için reaksiyon düzeneği.....	66
Şekil 5.8	İzosiyanat uçlu prepolimer sentezi.....	66
Şekil 5.9	Flor modifiye poliüretan	67
Şekil 5.10	Zincir uzatma sonrası flor modifiye poliüretan.....	67
Şekil 5.11	SSO sentezi için kullanılan reaktör düzeneği.....	69
Şekil 5.12	Üç fonksiyonlu oligoester sentez şeması	70
Şekil 5.13	F ₆ IPDI sentezi	71
Şekil 5.14	Sigma 701 Tensiyometre Temas Açısı Ölçüm Ekran Görüntüsü	73
Şekil 5.15	(a) Temas açısı hesaplanabilmesi için filmin sıvı yüzeyine dalma hareketleri, (b) Hesaplamalarda kullanılan derinlik vs. kuvvet/ıslanma uzunluğu grafiği	74
Şekil 6.1	PPG 2000 esaslı FPU'nun FT-IR spektromu	77
Şekil 6.2	FPU1-2.0 Filminin ¹ H NMR spektromu	77
Şekil 6.3	Sentetik esaslı floro modifiye Poliüretanlara ait Moleküler Yapı.....	78
Şekil 6.4	SSO FT-IR Spektromu	80
Şekil 6.5	SSO 'nın ¹ H NMR spektromu.....	81
Şekil 6.6	F ₆ IPDI sentezine ait FT-IR spektromu.....	82
Şekil 6.7	(a) F ₆ OH 'ın ¹ H NMR spektromu, (b) IPDI'ın ¹ H NMR spektromu (c) F ₆ IPDI'ın ¹ H NMR spektromu	83
Şekil 6.8	FPU sentezi FT-IR spektromu	84
Şekil 6.9	FPU'nun ¹ H NMR spektromu.....	84
Şekil 6.10	Flor içeriğinin temas açısı ile değişimi	85
Şekil 6.11	Nanosilika dolgulu FPU polimerlerinin temas açısı değerleri	87
Şekil E.1	PC 2000 esaslı FPU'nun FT-IR Spektromu.....	98
Şekil E.2	PTMEG 2000 esaslı FPU'nun FT-IR Spektromu	99
Şekil E.3	FPU7-2.0 Filminin ¹ H NMR spektromu	99

Şekil E.4 FPU13-2.0 Filminin ^1H NMR spekturumu 100



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Kritik yüzey gerilimleri	8
Çizelge 3.1 Aktif Hidrojenli Bileşiklerin İzosiyanat Reaktivitesi	37
Çizelge 3.2 Ticari Diizosiyanatlar	38
Çizelge 3.3 Yaygın Kullanılan Polieter Poliöl Çeşitleri	40
Çizelge 3.4 Poliüretan zincir uzatma reaktifleri ve yapıları :	42
Çizelge 3.5 Ürüne göre küresel poliüretan pazar talebi ve yıllık bileşik büyüme oranı (CAGR), 2014-2020	52
Çizelge 5.1 Sentetik esaslı ticari polioller esaslı sentezlenen floro poliüretan için kimyasal maddeler	62
Çizelge 5.2 SSO esaslı sentezlenen floro poliüretan için kimyasal maddeler	63
Çizelge 5.3 Hazırlanan floro poliüretan filmlerin içeriklerine göre genel kodlamaları	68
Çizelge 5.4 Hidrofobik Yüzey Fonksiyonlu Silikaların Özellikleri	72
Çizelge 6.1 PPG 2000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri	75
Çizelge 6.2 PPG 1000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri	76
Çizelge 6.3 PC 2000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri	78
Çizelge 6.4 PC 1000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri	78
Çizelge 6.5 PTMEG 2000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri	79
Çizelge 6.6 PTMEG 1000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri	79
Çizelge 6.7 SSO Molekül Ağırlığı	81
Çizelge 6.8 Poliüretan ve floro poliüretanların temas açısı değerleri	85
Çizelge 6.9 Deneyde kullanılan nanosilikaların yüzey fonksiyonları	86
Çizelge 6.10 Nanosilika dolgulu FPU polimerlerinin temas açısı değerleri	86

POLİÜRETAN ESASLI SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY KAPLAMA MATERYALLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Seher ŞENADA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Bu tez çalışmasında kendi kendine temizlenme özelliği ile de bilinen nilüfer çiçeği etkisi temel alınarak süperhidrofik yüzey kaplamaları geliştirilmeye çalışıldı. Nilüfer çiçeği etkisine göre yüksek yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjilerine sahip yüzeyler süperhidrofobik özellik göstermektedir. Tez kapsamında geliştirilen polimerik filmlerin süperhidrofobik özellikleri floro poliüretan sentezi yapılarak sağlandı. Floro poliüretan sentezi için iki farklı yöntem kullanıldı. İlk yöntemde farklı molekül ağırlıklarına sahip sentetik esaslı ticari polioller kullanılarak sentezlenen izosiyanat uçlu hidrofilik prepolimerler flor grubu içeren alkoller ile modifiye edildi. İkinci yöntemde ise oligoester esaslı sentezlenen izosiyanat uçlu floro poliüretanlar içerisine hidrofobik yüzey fonksiyonuna sahip nano silikalar eklenerek yüzey pürüzlülüğü oluşturulmuş filmler elde edildi. Her iki yöntem ile de üretilen polimerik filmler sıcaklık etkisi ile kürlendirildikten sonra su temas açıları ölçüldü. Hazırlanan süperhidrofobik yüzeylerin özellikle kaplama materyali olarak kullanılması hedeflenmiştir. Tez çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında özellikle tekstil materyalinin ve inşaat uygulamalarının kullanım amacına uygun olabilecek en iyi film oluşturmak için süperhidrofobik yüzey özellikleri belirlenmiştir. Moleküler yapı ve yüzey özellikleri için FT-IR spektrumu, ¹H NMR spektrumu ve temas açısı ile karakterizasyon analizleri yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofobik yüzey, floro poliüretan, oligoester, temas açısı, Nilüfer çiçeği etkisi

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF THE SUPERHYDROPHOBIC SURFACE COATING MATERIALS BASED ON POLYURETHANE

Seher ŞENADA

Department of Chemical Engineer

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

In this thesis superhydrophobic surfaces have been developed by mimicking the lotus leaf, well-known for its self-cleaning property. In general, a superhydrophobic surface involves high surface roughness and low surface energy. In our works polymeric films superhydrophobic properties improved by producing fluoro modified polyurethanes synthesis. For this aim two methods have been developed. In the first method, isocyanate terminated hydrophylic urethane synthesized by using different molecular weight common synthetic polyols. In the second method fluoro modified polyurethanes synthesized by fluorinated isocyanate and hydroxyl-end-capped solventless liquid oligoesters reaction. Afterwards this fluoro modified polyurethanes film prepared with hydrophobic surface treatments of nano silica particles. Thus surface roughness was generated by the addition of nanosilica particiles. The works on the preparation of superhydrophobic surfaces hava been developed for coatings applications. Particularly, the details of this study has been offered the best superhydrophobic film properties for textile and construction. The characterizations will be conducted by FT-IR spectrometer, ¹H NMR spectrometer and contact angle measurements.

Key Words: Superhydrophobic surface, fluoro polyurethanes, oligoester, contact angle, Lotus effect

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda süperhidrofobik yüzeylerin karakterizasyonu ve süperhidrofobik kaplamaların hazırlanması en önemli araştırma konularından birisi olmuştur. 1997 yılında Barthlott ve Neinhuis isimli iki botanikçi, nilüfer çiçeği yapraklarının kendi yüzeyini temizleyebilen doğal bir yüzey koruma davranışına sahip olduğunu keşfetmişlerdir. Yaptıkları detaylı incelemeler sonucunda yaprak yüzeyinde yer alan nano ve mikro pürüzsüzlüklerle yüzey geriliminin azaltılarak su damlalarının emilimine izin verilmediği ve yuvarlanan su zerreciklerinin yaprakta bulunan tozları temizleyerek aktığını ortaya koymuşlardır. Kendi kendini temizleyen bu doğal yapıdaki davranış “nilüfer etkisi” olarak bilinir. Nilüfer etkisinin ortaya çıkması ile beraber süperhidrofobik yüzey çalışmaları ivme kazanmıştır [1], [2].

Katı yüzeylerin ıslanabilme ve su iticilik özelliklerinin her ikisi de yüzey davranışlarının temel araştırmaları ve pratik uygulamaları için oldukça önemlidir. Yüzeyin hidrofilik(ıslanabilme) ya da hidrofobik(su iticiliği) özelliği, yüzey ile su damlası arasındaki temas açısının ölçülmesiyle karakterize edilebilmektedir. Eğer temas açısı 90° 'den düşük ise yüzey hidrofilik, 90° 'den büyük ise hidrofobik, 150° ile 180° arasında ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Temas açısı (TA); yüzey enerjisi, pürüzlülük, yüzey hazırlama yöntemi ve yüzey temizliği gibi birçok faktöre bağlıdır [3].

Süperhidrofobik yüzey proseslerinin temel araştırmaları 1950'li yıllarda başlamış ve büyük bir heyecanla proses yöntemlerinin çalışmaları 1990'lı yıllarda devam etmiştir. Literatürde yapılmış olan süperhidrofobik film veya yüzey çalışmaları Çizelge 1.1' de listelenmiştir.

Çizelge 1.1 Literatürde yer alan süperhidrofobik yüzey ve film prosesleri[4]

Yazar	Proses	Kaynak
Bartell ve diğ.	Parafin Yüzey İşlemesi	[5]
Dettre ve diğ.	Florokarbon vaks'ın cam boncuk ile kaplanması	[6]
Washo	PTFE'nin plazma polimerizasyonu	[7]
Morra ve diğ.	PTFE'nin plazma aşındırması	[8]
Kunigi ve diğ.	Eşzamanlı Nikel ve grafit florür kaplaması	[9]
Ogawa ve diğ.	Cam yüzeylerin RF plazma aşındırması ve F-silan ile kaplanması	[10]
Murase ve diğ.	Flor grubu içeren polimerler ve su itici silika partikülleri	[11]
	Doğal soğutma ile vaks eldesi	[12], [13], [14], [15]
Onda ve diğ.	Anotsal oksitlenmiş alüminyum yüzeyi+Florlanmış monoalkil fosfat veya F-silan	[16], [17]
Tadanaga ve diğ.	Sol jel alümina+sıcak suya daldırma+F-silan kaplama	[18], [19]
Yamauchi ve diğ.	PTFE partiküllerini organik boyama	[20], [21], [22]
Saiki ve diğ.	PTFE yüzeyinde hava patlağı pürüzlülüğü	[23]
Hozumi ve diğ.	F-silan'nın plazma destekli kimyasal buhar birikimi	[24], [25], [26], [27]
Tokuumi ve diğ.	Organik boyalı yüzeylere PTFE spreyleneşmesi	[28]
Sasaki ve diğ.	Organik boyaların silika partikülleri ile faz ayrılması	[29], [30]
	Süblimasyon maddeleri kullanarak silika ve F-silan ile ardışık kaplama	[31], [32], [33]
Nakajima ve diğ.	Faz ayrımı+kolloidal silika+F-silan kaplama	[34], [35]
Youngblood ve diğ.	Polipopilenin plazma aşındırması	[36]
Bico ve diğ.	Silikat jel + F-silan dökümü	[37]
Matsumoto ve diğ.	CH ₄ /CF ₄ gaz karışımının plazma polimerizasyonu	[38]
Erbil ve diğ.	Propilen ve buna uygun bir çözücü seçimi yapılarak, sıcaklık kontrolü ile yüzey pürüzlülüğü ayarlanmaya çalışılmıştır.	[39]
Grampel	Flor grubu içeren polimer sentezi	[40]
Wu	Nilüfer çiçeği etkisi ile süperhidrofobik ve süperlipofobik yüzeyler elde edilmiştir.	[41]

Katı yüzeylere pürüzlülük özelliğini kazandırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunun için *dolgu malzemeleri* (silika partikülleri [29], [30], [11], Politetrafloroetilen (PTFE) partikülleri [23], [28], [21], [42], cam boncuklar [6]), *aşındırma (gravür)* [5], [10], [23], [36], *plazma polimerizasyonu* [7], [38], *florür parçaları ile eş zamanlı*

kaplama [9], *vaks katılaşması* [12], [13], [14], [15], *metal yüzeylerin anot oksidasyonu* [16], [17], *sıcak su içerisinde çözeltide çökme reaksiyonu* [18], [19], *kimyasal buhar birikimi (CVD)* [24], [25], [26], [27], *süblimasyon materyali ekleme* [31], [32], [33], *faz ayrımı* [29], [34],[35], [30] ve *kalıplama* [37] gibi farklı yöntemler kullanılabilir.

Düşük yüzey enerjisinin sağlanması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler için de kaplama, karıştırma ve düşük yüzey enerjisine sahip materyallerle polimerizasyon prosesleri kullanılır. Bu özelliğin kazandırılması için ise *floroalkilsilan* (heptadekaflorodesiltrioklorosilan [10], perflorooktiltrioklorosilan [16], [17] heptadekaflorodesiltrimetoksisilan [18], [24], [25], [19], [26], [31], [34], [35], [27], [32], [33], perflorododesiltrioklorosilan [37]), *floropolimerler* (PTFE [7], [8], [20], [23], [28], [21], [43], poliviniliden florür [20], [21], [43], poliperfloroalkil akrilat [11]), *organik polimerler* (polipropilen [36], [39]), *vaks* (parafin [5], florokarbon vaks [6], alkinketen dimer [12], [13], [14], [15]) ve *florür bileşikleri* (grafit florür [9], florlanmış monoalkil fosfat [16], [17], C₄F₈ gazı [38]) yöntemleri geliştirilmiştir [4].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında tekstil ve inşaat sektörlerinde kullanılmak üzere süperhidrofobik yüzey kaplamaları geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tez içerisinde tasarlanan kaplama malzemelerinin hidrofobik özelliklere sahip olabilmesi için flor içerikli poliüretan yapıların sentezi yapılmıştır. Floro poliüretan sentezi yapılabilmesi için iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Birinci yöntemde sentetik ticari poliollerin farklı diizosiyanat grupları ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilen –NCO uçlu hidrofilik prepolimer yapısı dialkol uçlu perfloropolieter ile modifiye edilecektir. İkinci yöntemde ise deneysel olarak sentezlenen ve ilk yöntemde göre maliyet avantajı getirmesi beklenen oligoester esaslı floro poliüretan sentezi yapılacaktır. Bu çalışma sırasında floro poliüretanın yüzey pürüzlülüğünü artırmak için hidrofobik yüzey fonksiyonlu nano silikalar kullanılacaktır.

Her iki yöntem sonucunda elde edilen floro poliüretanların filmleri aplikator yardımı ile teflon kalıp yüzeylere çekilecektir. Sıcaklık etkisi ile kürlenmeleri gerçekleştirilen filmlerin süperhidrofobik özelliği temas açısı ölçümü ile incelenecektir. Bu özellikler ile hazırlanan film bileşimi ve proses parametreleri arasındaki ilişki araştırılacaktır. Sonuç olarak, çalışmanın endüstriyel boyutta geliştirilmesi ve ekonomiye katkıları incelenecektir.

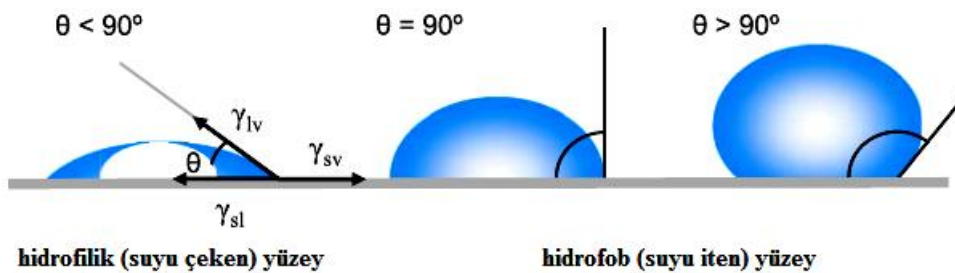
1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında süperhidrofik yüzey kaplamalarının geliştirilmesi için nilüfer çiçeği prensibi temel alınmıştır. Yüzeyle süperhidrofobik özellik kazandırabilmek için prepolimer prosesi kullanılarak flor ihtiva eden poliüretan polimer yapıları geliştirilmiştir. Bu amaçla farklı poliöl ve diizosiyanatların farklı bileşimlerde hazırlanan prepolimerleri perfloroeter ile modifiye edilerek süperhidrofobik yüzeyler elde edilmeye çalışılmıştır. Süperhidrofobik özelliklerin geliştirilebilmesi için floro poliüretan yapıya pürüzlülük özelliğinin kazandırılması için hidrofob yüzey fonksiyonlu nano silikalar katılmıştır. Tez süresince yapılan çalışmaların film oluşturma özellikleri ve buna bağlı olarak dinamik su temas açıları değerlendirilmiştir. Geliştirilen süperhidrofobik yüzey malzemeleri ile kendi kendini temizleyebilen ve farklı film özelliklerine sahip çizilme direnci yükseltilmiş yüzey kaplamaları elde edilmiştir.

SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY KAPLAMALARI

2.1 Genel Bilgi

Yunancada “hydro” ‘su’, “phobos” ‘korku’, “philia” ise ‘arkadaşlık’ anlamına gelir. Bunları sırası ile birleştirirsek hidrofobik sudan korkan, yani suyu sevmeyen; hidrofilik ise suyla arkadaş yani suyu seven anlamına geliyor. Süperhidrofobik ve süperhidrofilik ise sudan nefret eden ve suyu çok seven demektir. Bu yüzeyler suyla yaptıkları temas açısına göre adlandırılırlar. Temas açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. (θ), 90 dereceden küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor; θ , 90 dereceden büyükse ıslatmıyor denir. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna hidrofilik yüzey; damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa hidrofobik yüzey adı verilir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse (0 dereceye yaklaşıyorsa) buna süperhidrofilik; damla nerdeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150 dereceden büyükse (180 dereceye yaklaşıyorsa) süperhidrofobik yüzeyler denir. Şekil 2.1’de hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerin temas açıları şematik olarak gösterilmiştir.

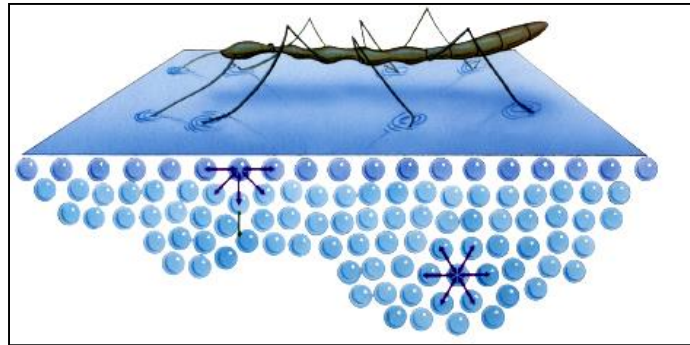


Şekil 2.1 Hidrofobik ve Hidrofilik Yüzeyler [43]

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Bir kristal yapısı düşünürsek, bu kristalin içindeki bir atom her yönden çekme kuvvetine maruz kaldığı için kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Yüzey atomları için aynı durum söz konusu değildir. Yüzey atomu, içerideki bir atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu yüzden yüzeyden kopma eğilimi gösterir bu da yüzey gerilimi yaratır. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşer. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Hatta pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için 120 dereceden geçemez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürür, dolayısıyla değme açısı hidrofobik yüzeylerde artar [44].

2.2 Yüzey Gerilimi ve Serbest Yüzey Enerjisi

Sabit sıcaklık ve sabit basınç koşullarında sıvıların birim yüzey alanını sonsuz küçük miktarda artırmak için gerekli olan iş miktarı yüzey gerilimi olarak adlandırılmaktadır. Yüzey gerilimi benzer moleküller arası etkileşimden kaynaklanan kohezyon kuvvetleri nedeniyle oluşmaktadır. Bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvıların iç kısımlarında yer alan her hangi bir molekül çevresindeki diğer moleküller tarafından eşit olarak çekilmektedir. Yani sıvı içerisindeki bir molekülü etkileyen kuvvetler dengede bulunmaktadır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi iç kısımdaki sıvı molekülleri her yönde çekilirken, yüzeydeki moleküller ise sadece yanlara ve aşağıya doğru çekilir. Moleküller arasındaki bu çekim farkı sıvı yüzeyinde bir gerilmeye sebep olur. Sıvı yüzeyinde oluşan bu gerilmeye, yüzey gerilimi denir [45].



Şekil 2.2 Su üzerinde yürüyen böcek [45]

Yüzey gerilimi sayesinde küçük canlılar su yüzeyinde durabilir ve rahatça hareket edebilirler. Bir sıvının yüzeyinde yüzey gerilimi gerilmiş elastik bir zar gibi davranma eğilimindedir. Doğal olarak sıvılar termodinamik açıdan kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini minimuma indirme yani yüzey alanlarını minimize etme eğilimindedir. Bu sebepten sıvı damlaları yüzey geriliminin etkisiyle verilen bir hacim için en küçük yüzey alanına sahip olan kürenin şeklini alır.

Serbest yüzey enerjisi ise, bir maddedeki molekülleri yoğun fazdan yüzeye getirerek yüzey alanını $1m^2$ arttırabilmek için gerekli olan iştir ve " γ " ile gösterilir. Birimi mN/m 'dir. Yüzey enerjisi; sadece sıvıların yüzeyleri için değil, katıların yüzeyleri ve çeşitli fazların ara yüzeyleri için de geçerlidir [46].

Katı yüzeyindeki moleküller buldukları konumu korurlar ve sıvı molekülleri gibi hareket edip yer değiştirmezler. Atomlar ve moleküller kendi konumlarında titreme hareketi yaparlar. Sonuç olarak, katı yüzeylerin kendiliğinden yüzey alanlarını minimize edecek şekilde büzülmek gibi bir özellikleri yoktur. Fakat bu, katılarda yüzey gerilimi olmadığı anlamına gelmez. Sadece katı yüzeylerin serbest yüzey gerilimi direkt olarak ölçülemez. Katı üzerinde ölçülen temas açısı, sıvı-katı iç etkileşimlerinin termodinamiğini yansıtan veriler sağlar. Bu verilerden, katının yüzey gerilimini hesaplamak yararlanılabilir. Bu amaçla katı üzerinde sıvı damlaları oluşturularak temas açıları ölçülür [47]. Zismann ve arkadaşları aynı türden sıvıların düşük yüzey gerilimine sahip yüzeylerdeki temas açılarını ölçmüşler ve buldukları yüzey gerilimine kritik yüzey gerilimi adını vermişlerdir. Bu bilgilere göre, sadece bu yüzey geriliminden düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar yüzeye dağılıbilir. Kritik yüzey geriliminden daha büyük yüzey gerilimine sahip sıvılar, katı yüzeyde yarım küresel bir şekil alırlar. Yani, ıslanır yüzeyler yüksek yüzey enerjisine, ıslanmaz yüzeyler ise düşük yüzey enerjisine sahiptirler (Su, hidrojen bağları olan yüksek yüzey gerilimine ($72.75 mN/m$ $20^{\circ}C$) sahip bir sıvıdır. Florokarbonların kazandırdıkları kritik yüzey gerilimi ise $15 mN/m$ ve altındadır, bu da oldukça iyi su ve yağ iticilik sağlar. Çizelge 2.1 farklı yüzey içeriklerine sahip malzemelerin kritik yüzey gerilimleri verilmiştir [48].

Çizelge 2.1 Kritik yüzey gerilimleri [49]

Yüzey Yapısı	γ_c , Dyn/cm 20°C
A. Florokarbon Yüzeyler	
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₃ ve - CF ₂	17
-CF ₂ -	18
-CH ₂ -CF ₃	20
-CF ₂ -CFH-	22
-CF ₂ -CH ₂	25
CFH-CH ₂ -	28
B. Hidrokarbon Yüzeyler	
-CH ₃ (kristal)	22
-CH ₃ (tek katman)	24
-CH ₂ -	31
-CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{..} \quad \text{..} \end{array}$	33
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{..} \quad \text{..} \end{array}$ (fenil halkası ucu)	35
C. Klorokarbon Yüzeyler	
-CClH - CH ₂	39
-CCl ₂ - CH ₂	40
= CCl ₂	43
D. Nitratlanmış Hidrokarbon Yüzeyler	
-CH ₂ ONO ₂ (kristal)	40
-C(NO ₂) ₃ (mono katman)	42
CH ₂ NHNO ₂ (kristal)	44
CH ₂ ONO ₂	45

2.3 Temas Açısı

Sıvı ve katıların yüzeyindeki atom veya moleküller, iç kısımlardakine kıyasla daha yoğun bağa ve buna bağlı olarak da daha yüksek enerjiye sahiptirler. Bu fazla enerji, yüzey gerilimi veya yüzey serbest enerjisi; γ (mJ.m^{-2}) olarak ifade edilir [50].

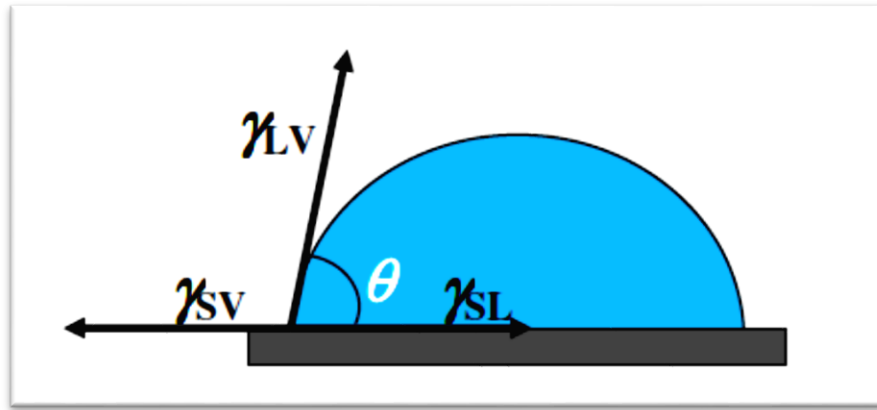
Biri sıvı damlası düz bir katı yüzey ile temas ettiğinde, sıvı içindeki moleküler kuvvetler (kohezyon) ile sıvı ve katı arasındaki moleküler kuvvetlerin (adezyon) göreceli büyüklüklerine bağlı olarak sıvı damlası son şeklini alır ve sonlu büyüklükte belirli bir temas açısı ortaya çıkar. Temas açısı adı verilen büyüklük, sıvı damlasının kendi yüzey alanını en küçük yaparak küreselleşme eğilimi ile katı yüzeyine yayılarak yapışma eğilimi arasındaki dengenin bir ölçüsüdür [51].

Young eşitliği; katı yüzeyin homojen, pürüzsüz ve reaktif olmayan bir yüzey olduğu varsayımıyla geliştirilmiştir.

Young'ın eşitliği düz bir katı yüzey üzerinde bir sıvı damlanın temas açısı (θ)' nı yüzey serbest enerjinin bir fonksiyonu gibi ara yüzey serbest enerjisi ve sıvının yüzey gerilimini açıklar [52].

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2.1)$$

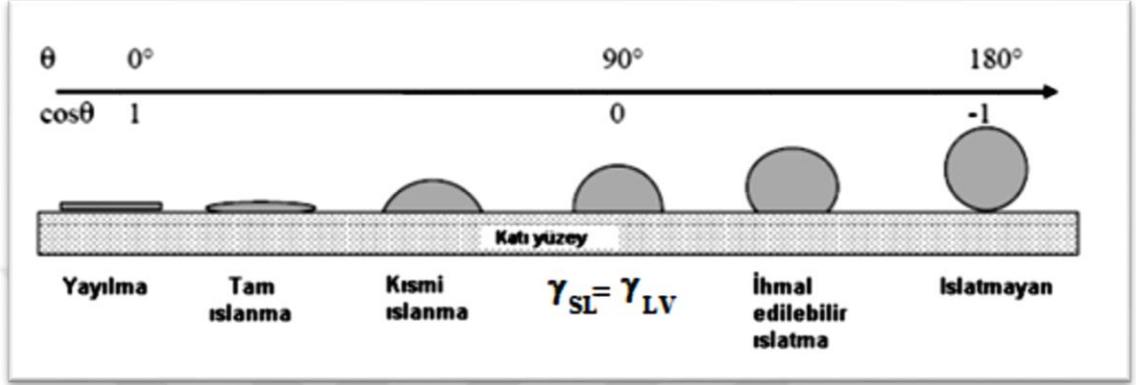
γ_{sv} , γ_{sl} ve γ_{lv} sırası ile katı ve gaz faz arasındaki, katı ile sıvı yüzey arasındaki ve sıvı ile gaz yüzey arasındaki ara yüzey gerilimini gösterir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Düz bir yüzey üzerinde su damlası [41].

Bir sıvı damlasının katı yüzeye yayılması esnasında, sıvı-hava ara yüzeyi artmakta, katı-hava ara yüzeyi azalmaktadır. Buna bağlı olarak katı-sıvı ara yüzeyi de artmaktadır.

Sıvı temas açısının 0° ile 90° arasında olduğu durumlarda yüzeyler hidrofilik, 90° ile 150° arasında olduğu durumlarda hidrofobik ve temas açısı 150° 'den büyük ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Ayrıca temas açısı 5° ' den düşük olan yüzeyler süperhidrofilik ve temas açısı 160° ' den büyük olduğu yüzeyler ise ultrahidrofobik yüzeyler olarak tanımlanabilir [53]. Şekil 2.4' te hidrofiliklikten hidrofobik yüzeylere geçişte değişen temas açıları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Katı yüzey üzerinde sıvı damlası [53]

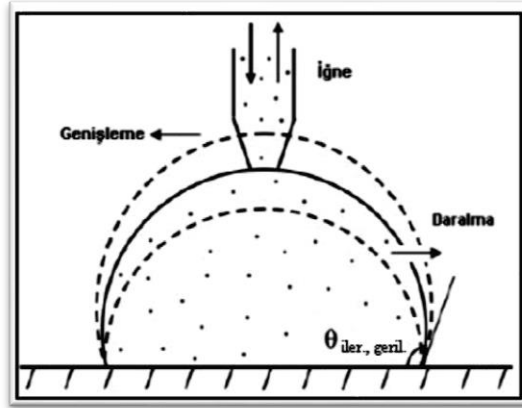
2.4 Temas Açısı Gecikmesi (Histerezisi)

Young eşitliğini bir yüzeye uygulayabilmek için o yüzeyin ideal olması şarttır, yani yüzey kimyasal olarak homojen ve atomik ölçekte düz olmalı ve kimyasal etkileşimler veya buhar, sıvı adsorpsiyonu ile bozulmamış olmalıdır. Eğer bu şartlarda bir ideal yüzey var ise bu yüzeyde ölçülen temas açısı tektir. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise damla temas ettiği hatlar boyunca farklı temas açıları verebileceğinden temas açısı tam olarak Young açısına eşit değildir fakat onun civarında belirli bir aralıkta değişir. İdeal olmayan bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için, yüzeye eğim verilecek olursa temas açısı ilerleyen sıvı kenarında maksimum ve gerileyen sıvı kenarında minimum değerine ulaşır. Bu yüzden maksimum ve minimum değerler sırasıyla “*ilerleyen*” ve “*gerileyen*” temas açıları olarak adlandırılır. Her sıvı - katı sistemi için üçlü faz çizgisi aşılmadan önce ilerleyen temas açısının maksimum bir değeri vardır. İlerleyen ve gerileyen temas açısı arasındaki fark “*temas açısı gecikmesi*” olarak adlandırılır ve (2.2)' de verildiği şekilde ifade edilir.

$$\theta_{\text{gecikmesi}} = \theta_{\text{ilerleyen}} - \theta_{\text{gerileyen}} \quad (2.2)$$

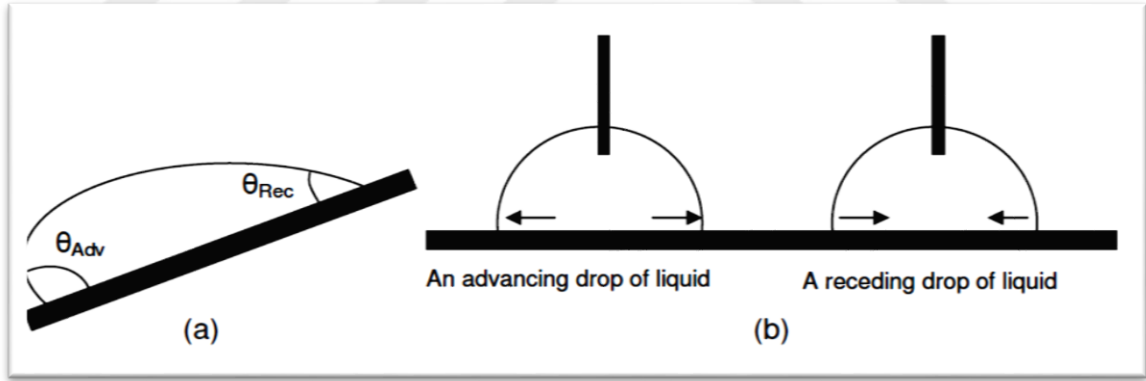
İlk olarak Şekil 2.5' deki gibi durağan bir damlaya sürekli sıvı eklenirse sıvının hacmi her hareket sonunda artar ve ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısıdır. Ters bir

şekilde damladan sıvı alınarak hacmi azaltılır ve ölçülen temas açısı gerileyen temas açısıdır.



Şekil 2.5 İlerleyen ve gerileyen temas açıların gösterimi [54]

Katı yüzeyi boyunca damla hareket halinde ise (yüzey eğilirse) başka bir tanım ortaya çıkar. Şekil 2.6' da gösterildiği gibi damlanın önündeki temas açısı ilerleyen temas açısıdır ve damlanın arkasındaki açı ise gerileyen temas açısıdır. Pürüzlülüğe ve yüzey heterojenliğine bağlı olarak ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyüktür ve denge temas açısı; ilerleyen ve gerileyen temas açıların arasında bir değerdedir. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur.



Şekil 2. 6 (a) Temas açısı gecikmesi (b) ilerleme (advancing) ve gerileme (reciding) temas açıların şematik görünümü [41]

Temas açısı gecikmesi ve hidrofobik özellikler arasındaki ilişki şu şekilde verilir:

$$\frac{mg(\sin \alpha)}{w} = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \sin \theta_A) \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)' te α , eğimin açısal değeri; θ_A , ilerleyen temas açısı; θ_R , gerileyen temas açısı değeri; γ , yüzey gerilimini; g , yerçekimi kuvvetini; m , kütle; w , damla hareketinin yatay konumdaki genişliğini göstermektedir [55].

Düzgün, kimyasal olarak homojen yüzeyler tek bir temas açısı verir. Ancak gerçek yüzeyler ilerleyen ve gerileyen temas açıları olmak üzere iki tane temas açısı verir. Temas açısı gecikmesi bu iki açı arasındaki farktır ve ideallikten uzaklaşmanın bir ölçüsüdür [53], [54].

2.5. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Katıların temas açısının ölçülmesinde en sık kullanılan yöntemler; optik teleskop yöntemi (gonyometre), tensiyometre ve Washburn yöntemleridir. Gözeneksiz katıların temas açısı değerlerinin ölçülmesinde optik teleskop ve tensiyometre yöntemleri kullanılırken, gözenekli katılar için tensiyometre ve Washburn yöntemleri kullanılmaktadır [55].

2.5.1. Optik teleskop yöntemi (gonyometre)

Optik teleskop yönteminde bir sıvı veya gazın bir katı yüzey üzerinde oluşturduğu damlanın ya da hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açının doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilmektedir. Optik teleskop yöntemi; durgun damla yöntemi ve yakalanmış kabarcık yöntemi olmak üzere iki başlık altında incelenebilir. Durgun damla yönteminde katı ve sıvı olmak üzere ikili faz sistemi mevcuttur. Yöntemde katı yüzey gonyometre üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye su damlası damlatılır. Oluşan damlanın temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilerek hesaplama yapılır. Yakalanmış kabarcık yönteminde ise üçlü faz sistemleri mevcuttur. Bu sistemler katı-sıvı-gaz ya da katı-sıvı-sıvı şeklindedir. Yöntemde katı yüzey tamamen su içinde kalacak şekilde yerleştirilir ve katının alt yüzeyine sıvı ya da gaz kabarcıkları mikro şırınga ile gönderilir. Kabarcıkların yüzey ile oluşturduğu temas açısı değerleri doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek hesaplanır [55].

2.5.2. Tensiyometre

Tensiyometrik yöntem ile ölçüm yapılabilmesi için öncelikle etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisi bilinmelidir. Bu nedenle yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da Du Nouy halka yöntemi kullanılarak ölçülür. Daha sonra katı örnek dengelenmiş sıvı üzerine asılır. Sıvının bulunduğu tabla yükseldikçe katının sıvı ile teması artar ve dengede başka kuvvetler meydana gelir. Sıvının katı ile temasa geçtiği nokta “0 dalma derinliği” olarak adlandırılır. Katı derin bir noktaya daldırılacak olursa,

bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve sıvının kaldırma kuvvetlerinin toplamına eşit olur. Probu ağırlığı önceden hesaplanarak sıfır olarak ayarlanır. Daldırma sıfır derinliği biraz geriye çekilerek, batmanın etkisi de ortadan kaldırılabilir. Böylece sadece ıslatma kuvveti kalmış olur. Islatma kuvveti; sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimi, çubuğun çevresi ve temas açısının kosinüsünün çarpımı olarak tanımlanır. Bu şekilde katının ilerleyen ve gerileyen temas açısı değerleri hesaplanarak temas açısı gecikmesi de ölçülmüş olur [56], [57].

2.5.3. Washburn yöntemi

Gözenekli yapılarda sıvının gözeneklere girme ihtimalinden dolayı ölçüm oldukça zordur. Temas açısı ölçülecek katı yüzeyin, temas halindeki sıvıyı absorbe edecek gözenekler içermesi halinde Washburn yöntemi kullanılmaktadır.

Katı tarafından absorbe edilen miktar, sıvının viskozitesinin, yoğunluğunun ve yüzey geriliminin, katı madde sabitinin ve temas açısı etkileşiminin fonksiyonudur. Washburn teorisine göre; katı yüzey ile sıvı temas halindeyken gözenekler içerisinde sıvının yükselişi eşitlik (2.4)' te göre gerçekleşmektedir.

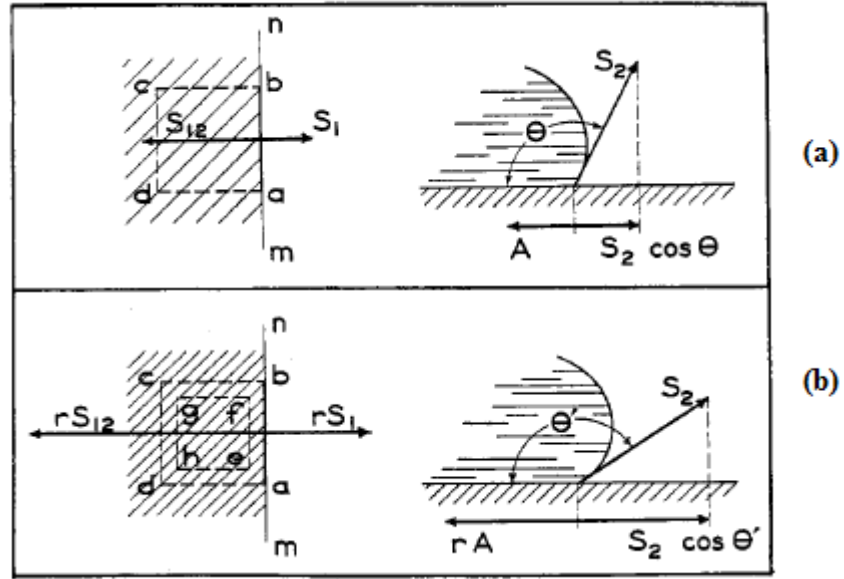
Eşitlikte; T: temastan sonraki zaman, M: katı tarafından absorplanan kütle, θ : temas açısı, C: katının karakteristik madde sabiti, η : sıvının viskozitesi, γ : sıvının yüzey gerilimi ve ρ : sıvının yoğunluğudur.

$$T = \left[\frac{\eta}{C\rho^2\gamma \cos \theta} \right] M^2 \quad (2.4)$$

2.6 Hidrofobik Yüzey Özelliğine Etki Eden Etmenler

2.6.1 Pürüzlü yüzeyler

Yüzeylerin hidrofilik veya hidrofobik özelliklerini artırmak için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıdır. Şekil 2.7'de pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerde etki eden vektörel kuvvetler gösterilmiştir. Pürüzlü yüzeylerde sıvı ile katı yüzey çok az bölgelerden temas ettiği için sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri azalmaktadır.



Şekil 2.7 Yüzey kuvvetlerinin vektörel gösterimi (a) pürüzsüz yüzey (b) pürüzlü yüzey [58]

Tekstil yüzeyleri homojen olmayan, pürüzlü ve reaktif gruplar içerebilen yüzeylerdir. Yüzey pürüzlülüğünün ıslanmaya olan etkisinin açıklamak için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Wenzel modeli ve Cassie Bexter modeli en çok benimsenen modellerdir [50].

2.6.1.1 Wenzel eşitliği ve Wenzel teorisinin kabulleri

Bir katı bir sıvı tarafından ıslatılıyorsa, 3 farklı ara yüzey sınırı vardır: katı-sıvı, katı-hava ve sıvı-hava. Her ara yüzey kendisine ait özel yüzey enerjisine sahip iken, her ara yüzeyin boyutuna göre, ıslanma oluştuğunda, toplam yüzey enerjisinde net bir azalma ya da artma ile sonuçlanır. Bu nedenle ıslanma termodinamik bir prostedir ve serbest enerji değişiminin miktarı ıslanma prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini, dış güçlere karşı hangi oranda ve ne kadar ilerleyeceğini veya başlangıçta ıslanmaya karşı olan direnci yenmek için ne kadar büyüklükte dış kuvvet gerektiğini belirler.

Yatay konumda katı bir yüzey üzerinde duran bir su damlasını düşünelim. Su damlasının altında kalan ıslanan alan ile etrafındaki kuru alana ait katı ara yüzeyin spesifik enerjileri birbirlerinden farklıdır. Su damlasının altında kalan ıslak alanın daha düşük spesifik olduğunu varsayalım, bu şartlarda damla kendiliğinden yayılma eğilimindedir. Dengeye ulaşmadığı kabul edilirse, damlanın şekli yarımküredir. Daha sonra damlanın yayılması gerçekleşir ve bu sırada damla altında kalan ıslanmış alan ve

serbest sıvı yüzeyi artar. İlk durumda enerjinin serbest bırakılması söz konusu iken, daha sonra enerji tüketilir. Aradaki fark net enerji azalmasıdır. Katı yüzey pürüzlü ise, düz yüzeye göre, damlanın üst yüzeyindeki serbest sıvı alanının artışı damlanın altında daha büyük bir gerçek yüzey alanının ıslanmasına neden olur. Sonuç olarak, pürüzlü yüzeylerin varlığında, yayılmaya neden olmak için daha büyük net enerji azalması gerçekleşir ve pürüzlü yüzey daha hızlıca ıslanır. Su itici yüzey için kuru ara yüzey daha düşük spesifik enerjiye sahiptir. Damla kendiliğinden daha küresel bir şekil alır. Eğer yüzey pürüzlü ise damlanın şeklinde ve serbest sıvının alanı ve toplam enerji içeriğindeki benzer değişim katı sıvı ara yüzeyindeki gerçek yüzeyden daha fazla olacaktır. Pürüzlü yüzey için net enerji azalması böylece daha büyük olacaktır. Burada pürüzlü katı yüzey daha güçlü su itici özelliindedir.

Mükemmel pürüzsüzlük kabul edilebilir bir varsayım olduğunda, sıvı-sıvı veya sıvı-gaz ara yüzeylerinde gerçek yüzey ve geometrik yüzeyler benzer iken, yüzeyde pürüzlülüğün dolayısıyla gerçek yüzey geometrik yüzeyden daha büyük olabilir. Bu yüzey oranı pürüzlülük faktörü olarak tanımlanır ve eşitlik 2.5 ile hesaplanır:

$$r = \text{pürüzlülük faktörü} = \text{gerçek yüzey} / \text{geometrik yüzey} \quad (2.5)$$

Yapışma gerilimi Eşitlik (2.6) ile tanımlanır. Burada γ : sıvı yüzey gerilimi, θ : temas açısı ve A : yapışma gerilimidir.

$$A = \gamma_2 * \cos\theta \quad (2.6)$$

Eğer bir yüzeyin pozitif ıslanma eğilimi varsa, $\gamma_1 > \gamma_{12}$ olacaktır (γ_{12} katı-sıvı ara yüzey gerilimi). Bu şartlarda temas açısı $\theta < 90^\circ$ olur. Mükemmel pürüzsüz olan yüzeyler için uygulanabilecek eşitlik (2.7)' de ifade edilmiştir:

$$A = \gamma_1 - \gamma_{12} = \gamma_2 * \cos\theta \quad (2.7)$$

Herhangi bir gerçek yüzey için sıvı yüzey gerilimi ile temas açısının kosinüsünün çarpımı yapışma gerilimini ölçemez, rA değerini ölçer ve bu eşitlik (2.8)' de gösterilmiştir:

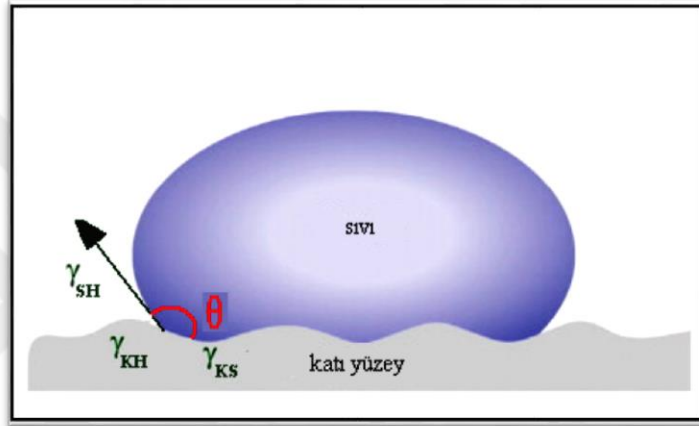
$$rA = r (\gamma_1 - \gamma_{12}) = \gamma_2 * \cos\theta \quad (2.8)$$

Düz yüzeylerde $r=1$ 'dir ve bu eşitlik genel olarak kullanılabilir. rA etkili yapışma gerilimi olarak ifade edilir ve deneysel olarak ölçülür. Yapışma gerilimi gibi sadece 3 fazın kimyasal kompozisyonuna bağlı olan ve sabit tekrarlanabilir bir değeri yoktur. r faktöründen dolayı değişir ve kontrolü oldukça zordur.

Eşitlik 2.8 Young eşitliği ($\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma \cdot \cos\theta_c$) ile birleştirilirse Wenzel eşitliği türetilmiş olur. Wenzel teorisine göre, termodinamik denge anında yüzey üzerinde ölçülen temas açısı ile yüzey pürüzlülüğü arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılmaktadır ve aşağıdaki eşitlik (2.9) ile ifade edilmektedir:

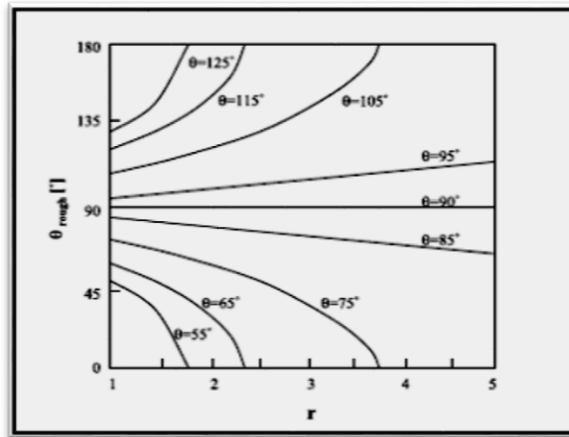
$$\cos\theta_w = r_w \cos\theta \quad (2.9)$$

θ_w pürüzlü yüzey üzerinde ölçülen temas açısını, r_w pürüzlülük faktörünü ve θ ise Young açısını ifade etmektedir. Wenzel eşitliğine göre pürüzlü bir yüzey üzerinde su damlası oluşturulduğu zaman, su damlası yüzeydeki pürüzlerin arasındaki boşluklara tamamen gömülür



Şekil 2.8 Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası [54]

Burada θ' ; pürüzlü yüzeydeki temas açısı, θ ; düzgün yüzeydeki temas açısı (Young temas açısı), r ; pürüzlülük faktörüdür. Pürüzlülük faktörü, pürüzlü yüzeyin gerçek alanının (katı-sıvı alanı) düz düzlem üzerindeki tahmini (görünür) geometrik alana oranıdır. Bu eşitlik ile pürüzlülüğün temas açısı ile ilişkili olduğu görülmektedir. Şekil 2.8'de yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı arasındaki bağıntı verilmiştir.



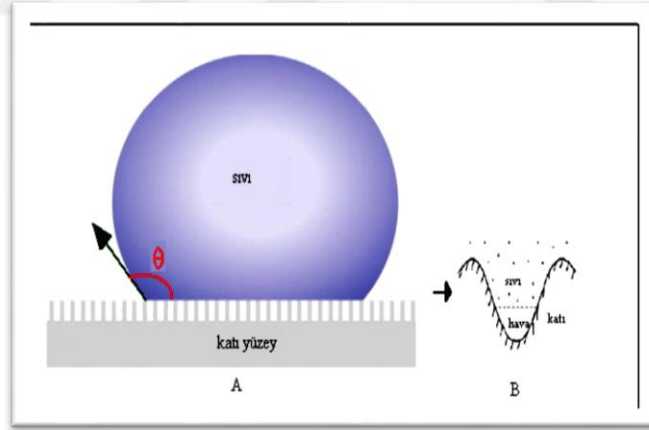
Şekil 2.9 Görünen temas açısı-yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki [54]

Wenzel modeli ve Şekil 2.9' a göre; hidrofobik bir yüzeyde ($\theta > 90^\circ$) pürüzlüğün artmasıyla ($r > 1$) temas açısı artar yani yüzey daha fazla hidrofobik olur ancak hidrofilik yüzeylerde ise ($\theta < 90^\circ$) pürüzlülük arttıkça temas açısı düşer yani yüzeyin hidrofilikliği artar. Pürüzlülük faktörü 1'e eşit olduğunda ise yüzeyin tamamen düzgün olduğu ve Young denkleminin geçerli olduğu görülür [53], [54].

2.6.1.2 Cassie-Baxter eşitliği ve Cassie-Baxter teorisinin kabulleri

Cassie-Baxter Teorisi, Wenzel teorisinin geliştirilmiş halidir. Cassie modeline göre su damlacığı, yüzey pürüzleri üzerinde askıda durmaktadır ve katı, sıvı ve havadan oluşan kompozit bir ara yüzey söz konusudur. Bu teoriye göre sıvı pürüzlü yüzeyin boşluklarını doldurmaz. Yüzey üzerindeki çukurlar tamamen hava ile dolu olup hava paketleri sıvıyı yukarı doğru iterler ve Şekil 2.10'da gösterildiği gibi kompozit katı-hava-sıvı ara yüzey oluşmuş olur.

Denge şartlarının oluşması için yer çekimi etkisinin olmadığı şartlarda sıvı ve katı yüzey arasındaki temas açısı eşitlik 2.1 (Young Eşitliği) ile ifade edilir. Bu eşitlikte, katı-sıvı ara yüzeyi birim alanını oluşturmak için kazanılan enerji ile sıvı hava ara yüzeyini oluşturmak için gerekli enerjinin birbirine oranı $\cos\theta$ ' dir.



Şekil 2.10 Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (A), katı-hava sıvı kompozit ara yüzeyi (B) [54]

Sıvı-hava ara yüzeyinin yüzey alanı tektir ve düzlemsel geometrik alan ile belirlenir. Fakat katı-sıvı ara yüzeyin yüzey alanı katı yüzeyin birçok durumuna bağlıdır. Eğer katı yüzey pürüzlendirilirse birim düzlemsel geometrik alanın gerçek yüzey alanı düz yüzeyin f katı kadardır ve katı-sıvı ara yüzeyi oluşurken kazanılan enerji $f = (\gamma_{SA} - \gamma_{SL})$ kadar olacaktır. Pürüzlü yüzey üzerindeki temas açısı eşitlik (2.10)'da verilmiştir.

$$\cos \theta = \frac{f(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LA}} \quad (2.10)$$

θ ' yüzeyde ölçülen temas açısıdır. Pürüzlü bir yüzeye ait analizler heterojen yüzeyleri de kapsayacak şekilde genişletilebilir. Bir yüzeyin birim geometrik alanı, f_1 gerçek yüzey alanına, θ_1 temas açısına ve f_2 alanı θ_2 temas açısına sahipse, birim geometrik alanda sıvı yayıldığı zaman kazanılan enerji eşitlik (2.11)'de ifade edilmiştir:

$$E = f_1(\gamma_{S1A} - \gamma_{S1L}) + f_2(\gamma_{S2A} - \gamma_{S2L}) \quad (2.11)$$

γ_{S1A} ve γ_{S1L} f_1 alanı için katı-hava ve katı sıvı gerilimleri, γ_{S2A} ve γ_{S2L} de f_2 alanı için ara yüzey gerilimidir. Kompozit yüzeyin temas açısı θ_e^r (2.12);

$$\cos \theta_e^r = \frac{E}{\gamma_{LA}} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.12)$$

Cassie-Baxter teorisine göre pürüzlü bir yüzey üzerinde su damlası oluşturulduğu zaman, su damlası pürüzler arasına gömülmeden (Şekil 2.10) pürüzler arasında var olan hava paketçikleri üzerinde taşınır. Havada su damlası küresel olup temas açısı 180° olduğundan $\theta_2 = 180^\circ$ alınırsa, $\cos \theta_2 = -1$ olacağından eşitlik (2.13) aşağıdaki gibi yazılır:

$$\cos \theta_e^r = f_s \cos \theta_s - (1 - f_s) = f_s (\cos \theta_s + 1) - 1 \quad (2.13)$$

Burada f_s , düz yüzey üzerinde θ_s temas açısına sahip olan katı yüzeyin alan kesridir.

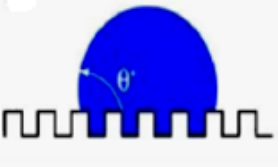
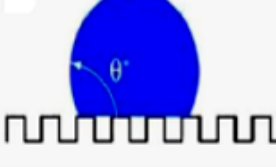
Cassie-Baxter eşitliği heterojen yüzeylerin analizinde kullanmak için faydalı bir eşitliktir ancak üçlü faz temas çizgisinin kıvrımlarını açıklamada yetersizdir.

Wenzel ve Cassie-Baxter teorileri yüzey pürüzlülüğünün temas açısı üzerine etkisini sadece nitel olarak öngörmektedir. Wenzel teorisine göre, yüzey pürüzlülüğü hem hidrofobikliği hem de temas açısı gecikmesini arttırmaktadır. Cassie-Baxter teorisinde ise yüzey pürüzlülüğünün etkisi hesaba katılmamaktadır, yüzeydeki katı fraksiyonunun değişiminin temas açısı üzerine etkisinden bahsedilmektedir.

1984 yılında Joanny ve De Gennes, temas açısı gecikmesini açıklamak için katı yüzey üzerinde temas çizgisinin takılması temeline dayanan bir model geliştirmiştir. Fiziksel olarak pürüzlü yüzeyler ve kimyasal heterojen yüzeyler arasındaki benzerliği kullanmışlar ve buldukları sonuç her iki durum için de uygulanabilir. Sonuç olarak temas açısı ölçümü ne kadar basit bir yöntem olsa da temas açısı karmaşa problemi oldukça karmaşıktır ve tam olarak anlaşılabilir değildir.

Katı yüzeyler oluşumları sırasında yabancı maddelerin varlığı nedeniyle kirlenebilirler. Aynı durum damla oluşumunda kullanılan sıvılar için de geçerlidir ve kirlilikler nedeniyle sıvının yüzey gerilimi düşer. Bu nedenle temas açısı ölçümünde kullanılacak sıvıların saflığı ve katı yüzeylerin temizliği oldukça önemlidir. Eğer ölçümlerden önce uygun temizlik yapılmazsa, yüzeylerdeki kirlilik su damlasının yüzey üzerinde yayılmasına neden olacak ve yüzeyler üzerinde ölçülen gerileyen temas açısı değeri düşecektir. Bu da temas açısı gecikmesinin hatalı olarak hesaplanmasına neden olacaktır [53], [54].

Şekil 2.11’de Wenzel ve Cassie-Baxter eşitlikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Wenzel Teorisi	Cassie-Baxter Teorisi
	
$\cos \theta_w = r_w \cos \theta$ <p>gerçek yüzey alanı / geometrik alan</p> <p>r (pürüzlülük faktörü) = $\frac{\text{gerçek yüzey alanı}}{\text{geometrik alan}}$</p> <p>$\theta$: Young açısını ifade etmektedir</p>	$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta_e + f_{air} \cos \theta_{air}$ $= f_s \cos \theta_e + (1 - f_s) \cos 180^\circ$ $= f_s (\cos \theta_e + 1) - 1$ <p>θ : Young açısını ifade etmektedir</p> <p>θ_{air} : hava-katı temas açısı</p> <p>f_s : katı-sıvı yüzeyinde sürtünme enerjisi</p> <p>f_{air} : hava-katı yüzeyinde sürtünme enerjisi</p>

Şekil 2.11 Wenzel ve Cassie-Baxter teorilerinin özeti [59]

2.6.2. Damla boyutu

İlerleyen ve gerileyen temas açı değerleri yapışan sıvı damla boyutu farklılıklar gösterir. Temas açısının, azalan damla boyutuyla azaldığı bulunmuştur[56].

2.6.3. Polimer yüzeyindeki kimyasal heterojenlik

Düzgün polimer yüzeyindeki temas açısı gecikmesi, yüzeydeki kimyasal heterojenliğe bağlıdır. Mikroskobik seviyelerde katı yüzeyi düzgün bir yapıya sahip değilse bu yapı akışkan yüzeyi için yarı kararlı biçimlere neden olur. Yarı kararlı durumlarda enerji

bariyerleri arasındaki yükseklik farkı nedeniyle temas açısı, daha yakın ve dengeli bir yüzeye gelmek için artış gösterir [56]. Şekil 2.11’de yüzey pürüzlülüğünü açıklayan teorilerin özet değerlendirmesi yer almaktadır.

2.6.4. Moleküler yönelim ve deformasyon

Hidrojen bağı olan polar yapılarda histerezisin (fiziksel bir etkiye maruz kalan bir cismin tepki vermekte gecikmesi) nedeni yüzeydeki sıvı fazındaki etkinin moleküler olarak tekrar yapılandırılmasındandır. Bu yapıdaki polimerin yüzey konfigürasyonu, çevreleyen ortamın değişmesine sebep olur. Yüzey konfigürasyonu, yüzey yapı değişimindeki tek etken değildir. Polimer yüzeyindeki elektron alma ve verme olayı yüzey özelliklerini değiştiren faktörlerdendir [56].

2.6.5 Kirlilik

Kaplamaların üretimi esnasında, polimer yüzeyi yabancı maddelere maruz kalır. Temas açısı ölçümü yapmadan önce polimer yüzeyinin temiz olması gerekmektedir. Polimeri çözmeyecek fakat yüzeyin kirlilikten arınabileceği bir çözelti ile yıkanmalıdır [56].

2.6.6. Sıvı moleküllerin geçişi

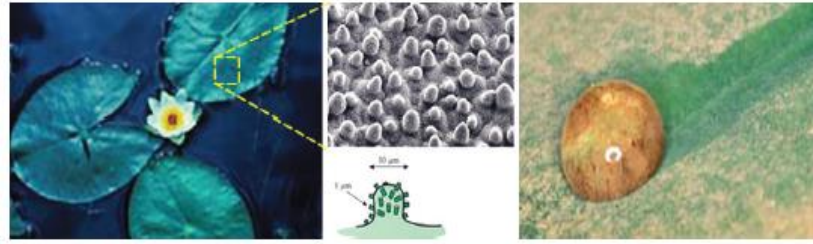
Moleküller iki şekilde geçiş yapabilir. Biri polimer yüzeyine tutunan sıvı moleküllerinin geçiştir diğeri ise sıvı moleküllerinin buharlaştırılarak gaz fazına difüze eden geçiştir. Aşırı buharlaşma damla boyutunun ve kontak açının azalmasına sebep olur [56].

2.7 Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğada süperhidrofobik yüzeylere örnek verebileceğimiz çok fazla yapı vardır. Bunlar arasında en bilenenler nilüfer çiçeğinin yaprakları, aslanpençesi yaprağı, böcek bacakları ve kanatlardır. Su, bu yüzeylerin üzerinde ufak damlalar şeklinde ve 150° yi aşan temas açısına ulaşır ve yüzeyde oluşacak eğim ile yüzeyi temizleyerek yol boyunca ilerler. Bu sayede kendi kendisini temizleme etkisine sahip olmuş olur. Doğada gözlenen bu ilgi çekici fenomen ile farklı alanlarda kullanılmak üzere yapay süperhidrofobik yüzey çalışmaları geliştirilmiş ve günümüzde hızla artış görülmektedir [60].

Süperhidrofob yüzey üzerindeki damla kaymamakta, yuvarlanarak ilerlemektedir. Damla, üzerinde kirlilik taşıdığında partikül ve yüzey arasındaki absorpsiyon kuvveti statik sürtünme kuvvetinden büyük ise kir yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Genellikle kirlilik uzaklaştırmak için gerekli kuvvet, kir ve yüzey arasındaki temas alanının minimum seviyede olması nedeniyle çok düşüktür. Sonuç olarak damla, kirlilik partikülleri de beraberinde yuvarlayarak götürmekte ve yüzeyi temizlemektedir [61].

Şekil 2.12’de doğada yer alan süperhidrofobik yüzeylere örnekler verilmiştir. Şekil 2.13’te Nilüfer çiçeğinin SEM görüntüleri yer almaktadır.



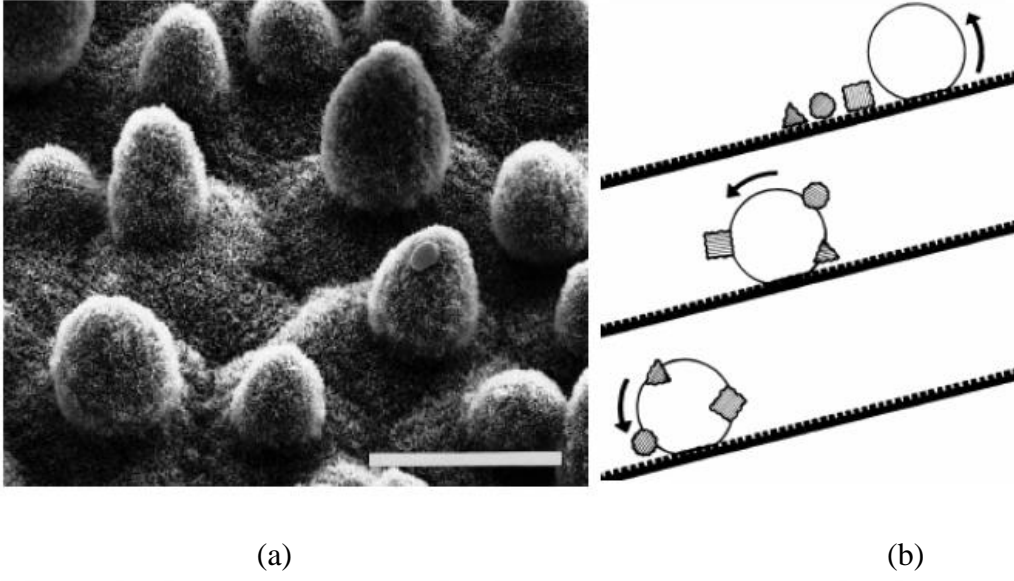
(a)



(b)

(c)

Şekil 2.12 Süperhidrofobik yüzeyler (a) Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar. (b) Aslanpençesi yaprağı üzerindeki su damlacıkları. (c) Yağmur damlalarının tutunmasını engelleyen, suyu iten renk cümbüşü kelebek kanadı [44]



Şekil 2.13 (a) Nilüfer çiçeğinin SEM görüntüsü. epidermal hücreler nano vaks kristalleri ile kaplıdır (bar:20µm). (b) süperhidrofob pürüzlü yüzey üzerinden damlanın kendi kendini temizleme prosesi [41]

2.8 Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

1990'ların ortasında yapay hidrofobik yüzeyleri hazırladıktan sonra süperhidrofobik pürüzlü yüzeylerin hazırlanışı ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Nilüfer çiçeği etkisinden yola çıkarak kendi kendini temizleme özelliğine sahip süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasıyla bu alandaki çalışmalar artış göstermiştir. Nilüfer çiçeği etkisi temel alınarak yapılan sentezlerde uygulanan yöntemlerin çoğu, hidrofobik yüzeyin pürüzlülüğünü değiştiren işlemlerdir [54].

Süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması ve hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalara örneklere Bölüm 5'te yer verilmiştir.

Süperhidrofobikliğin ölçüsü olan temas açısını arttırmak için iki temel yaklaşım kullanılır:

- Kimyasal yöntem
- Geometrik yöntem

Kimyasal yöntem:

Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde en önemli parametrelerden biri yüzey enerjisidir. Yüzey kimyasında yapılacak değişiklikler ile düşük yüzey enerjili yüzey elde edilebilir. Özellikle $-CF_3$ grupları içeren yüzeylerin düşük serbest yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Bu özelliği flor elementinin sahip olduğu küçük yarıçapa ve yüksek elektronegatiflik özelliği ile $-C$ atomu ile kararlı kovalent bağ oluşturur ve

bunun sonucunda düşük yüzey enerjili yüzey elde edilir. Flor elementi karbon, hidrojen gibi diğer atomlarla yer değiştirdikçe serbest yüzey enerjisi artar.

Fonksiyonel grupların yüzey gerilimi; $-CF_3 < -CF_2H < -CF_2 < -CH_3 < -CH_2$ şeklinde sıralanır. Bütün yüzeyler için en düşük serbest enerji hegzagonal sıkı paket $-CF_3$ grupları ile elde edilir. Ancak bu şekilde elde edilen flor içeren düzgün hidrofobik yüzeylerin temas açısının 120° 'yi geçmediği belirlenmiştir. Bu nedenle genellikle süperhidrofobik yüzeyler için, düşük yüzey enerjili malzemelerin birleştirici etkisi ile ve mikro/nano ikili yapılar önerilmektedir.

Geometrik yöntem:

Geometrik yöntem ile yüzeyin pürüzlülüğünü artırarak yüzey alanı artırılır ve temas yüzeyinin hidrofobikliği yükseltilmiş olur. Az miktardaki bir sıvı hidrofobik bir yüzeye yerleştirildiğinde oluşan damlanın şekli, yüzey ile sıvı arasındaki denge temas açısına ve sıvı hacmine bağlıdır. Katı yüzeydeki damlanın hacmi mikro litre (μ l) ya da daha az miktarda ise yerçekimi damlanın üzerine daha az etkilidir ve damlanın şekli küreye benzer. Sıvılarda, sıvı yüzeyi ile sıvının içi arasında dinamik denge söz konusudur. Dolayısıyla serbest yüzey enerjisi her noktada aynıdır fakat katı yüzeylerde serbest yüzey enerjisi her noktada eşit değildir. Denge temas açısı yüzey şartlarına bağlıdır. Pürüzsüz (düzgün, ideal) ve pürüzlü katıların ıslanma davranışı sırasıyla Young ve Wenzel, Cassie-Baxter eşitlikleri ile geliştirilmiştir.

Süperhidrofobik yüzeyler hem yüksek temas açısına hem de düşük temas açısı gecikmesine sahip olmalıdır. Yüksek temas açısı sıvının katı tarafından itildiğini, düşük temas açısı histerisi ise sıvının katıya karşı düşük adezyon kuvvetine sahip olduğunu gösterir. Böylece sıvı, düşük enerji kaybı ile kolayca hareket edebilir [54].

2.9 Su İtici Malzemeler

2.9.1 Reçine oluşturan su iticilik maddeleri

Farklı elyaf ve kumaş çeşitleri için geliştirilmiş olan reçine esaslı su iticiler karmaşık prosesler sonucu elde edilirler. Elyaf ve kumaş yüzeylerinde kalıcı su iticilik özelliği sağlamaktadırlar. Florokarbonlar ve silikonlar gibi pahalı değildirler. Bunlar suda çok az çözündükleri için, mamule dispersiyon halinde uygulanır. Flotte oranı 1:4 olacak çektirme yöntemiyle ve genellikle bir çapraz bağlayıcı ile kumaşa uygulanırlar. Proseste kullanılacak asidik bir katalizör varlığında 175°C 'de fiskeleme işlemi yapılarak maksimum su iticilik ve kalıcılık özelliği sağlanır [63]. Katalizör ve sıcaklığın etkisiyle

kumaşın üzerinde polikondenzasyona uğrarlar. Uzun alkil grupları parafin veya mumları elyafa bağlar. Katalizör olarak en iyi sonucu alüminyum tuzları sağlamaktadır. Reçine esaslı su iticiler grubunda üre ve melamin türevleri bu alanda en fazla tercih edilen bileşiklerdir. Üre formaldehit ve melamin formaldehit reçinelerinin uzun alkil zincirleri modifiye edilerek hidrofobik polimerler üretimi sağlanmaktadır [62].

2.9.2 Yağ asidi ve krom klorür kompleks bileşiği

Piyasada hazır bulunan kompleks yapının içerisinde, $CrCl_3$ ve $C_{17}H_{35}COOH$ bileşikleri hidroliz sonucu bazik bir kompleks oluşturmuş durum da bulunmaktadır. Emdirmeden sonra yapılan kurutma sırasında bu bazik kompleksler bir polikondenzasyon sonucu, hidrofob yağ asidi kökleri dışarıya bakacak şekilde makro moleküller oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan ve suda çözülmeyen yüksek moleküllü bileşik aynı zamanda krom iyonları üzerinden koordinatif bağlarla liflere bağlandığından, etki yıkamaya ve kuru temizlemeye karşı dayanıklıdır. Yünlü ve sentetik kumaşlar için de çok uygun olan yağ asidi-krom klorür kompleksleri en büyük dezavantajı içerisinde krom bulunması ve çevreyi kirletmesidir. Diğer önemli dezavantajı ise kumaşı hafif yeşile boyamalarıdır [64]. Bu nedenle, günümüzde kara kuvvetleri giysi ve malzemeleri su iticilik bitim işlemlerinde kullanımı azalmıştır.

2.9.3 Parafin emülsiyonları

Parafin kimyası hidrofobik özelliklere ulaşılmada kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Bu su iticilik ürünleri genel olarak yağ asitlerinin alüminyum veya zirkonyum tuzları emülsiyonlarıdır. Bu emülsiyonlarda kullanılan yağ asidi ise genel olarak stearik asitlerdir. Zirkonyum tuzlarının elyaf tarafından emilmesini, parafin ve mum moleküllerinin de bu zirkonil iyonları üzerinden elyafa bağlanmasını sağlamaktadır. Yani mekanizmada zirkonil iyonları köprü vazifesi görmektedir. Parafin, alüminyum veya zirkonyum bileşikleri aracılığı ile liflere bağlanmaktadır. Bu kimyasal uygulama ile su iticilik özellik kazandırılırken yağ iticilik özelliği verilememekte ve bunun yanında kumaşların yanmazlık özeliği gerilemektedir. Çektirme ve emdirme prosesleri ile uygulanabilirler. Yıkama ve kuru sürtme haslıkları yoktur [65].

2.9.4 Silisyum içeren bağlama ajanları

Silikon bileşikleri son yıllarda su iticilik çalışmalarında ön plana çıkmıştır. Organo halojen silanların hidrolizi sonucu organo silanoller elde edilirler ki; bunlar da kolaylıkla kondensasyona uğrayarak organo silioksanları (silikonları) oluştururlar. Kısmen kondense olmuş silikon, tekstil ürününe emdirildikten sonra ısıtılarak daha fazla kondense olması sağlanır. Aktif hidrojen içeren silikonlar bu sayede lif yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla yoğunlaşırlar ve bunlar diğer kimyasallara göre daha kalıcı su iticilik etkisi temin ederler. Alkil gruplarının elyaf yüzeyindeki dağılımından dolayı silikonların su iticilik özellikleri oldukça iyidir. Bunlar florokarbonlarda olduğu gibi elyaf yüzeyine dik durumda değildirler. Flotte genellikle polimetilsiloksanlar ve polimetilhidrojen silikonların karışımını içerir. Ayrıca çapraz bağ yapıları oluşturup yıkama ve kuru temizleme haslığını yükseltmek için vinil veya başka reaktif gruplar da bulunabilmektedir.

Su iticilikte kullanılan silikonların bir kısmı monometil, bir kısmı ise dimetil silikondur. Piyasada genellikle; % 40 dimetil + % 60 monometil silikon kullanılmaktadır.

Hidrofob metil grupları molekülün dışına oryante olurlar, oksijen atomları ise elyafa bağlanarak ara bir bileşik oluştururlar. En iyi sonuç silikon molekülünün elyaf üzerinde düzenli yerleşimleri sayesinde elde edilmektedir [48].

2.9.5 Florokarbonlar

Florokarbonlar bir karbon atomu üzerinde iki veya daha fazla flor bulunduran bileşikleridir. Uçuculuk ve yoğunlukları oluşturdukları hidrokarbonlardan daha büyüktür. Florlu bileşiklerin temel özellikleri ısıya dayanıklılıkları ve yanmazlıklarıdır. Bu özellikleri nedeni ile teknikte geniş bir kullanım alanı bulurlar. Florun organik maddelerle oluşturduğu bileşiklerin özellikler içerdiği flor miktarına göre değişir. Flor miktarı az olursa eczacılıkta ve boya yapımında kullanılır. Flor veya triflormetil grupları bileşimi yönlendirir. Florokarbonlar, florlanmış alkandır. Yani: alkan içindeki bir miktar hidrojen atomu flor atomu ile yer değiştirirse bu flor karbon bileşimidir. Florohidrokarbonun kimyasal dayanıklılığı sekonder ve tersiyer alkinfluorid ile artar. Hangi bileşiğin karbon atomu ile birçok flor atomu varsa bunun yapısı eşit flor dağılmış bileşikten daha sağlamdır. Florokarbonun çok iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri vardır. Özellikle hidrokarbona göre özgül ağırlığı daha fazla ve daha kıvamlıdır. Fakat yüzeylere yapışma özelliği daha azdır. Florokarbon ya çok zor yanar ya da yanmaz

özelliği gösterir. Florokarbonlar hem su yitcilik hem de yağ ve ki iticilik sağlayan etkili, dayanıklı kimyasallardır. Bu özelliğin etkisi bileşiği oluşturan yapı zincirinin uzun olması ile artar. Florokimyasal iticilerin silikonlarda veya hidrokarbon esaslı iticilerden en önemli farkı yağ iticilik etkileridir. Floro karbonların yağ itmeleri, bunların düşük yüzey gerilimi oluşturması ile ilişkilidir. Perforlanmış organik bileşiklerin düşük yüzey enerjisi dolayısı ile elyaf üzerindeki kapiler veya moleküller arası kuvvetler azaltılarak elyafın yağ iticilik etkisi gerçekteştirilmektedir. Florokarbon apresinin iticiliği:

- i. Molekülün florokarbon kısmının yapısına,
- ii. Oryantasyonuna,
- iii. Elyaf üzerinde florokarbon kısmın miktarı ve dağılımına,
- iv. Kumaşın yapısına bağlıdır.

Florlanmış alkil grubu içeren bileşikler, katı maddelerin kritik üst yüzey gerilimlerini düşürebilmektedir [66].

2.9.5.1 Flor içeren polimerler ve yüzey enerjisine etkisi

Florlu yüzeyler eşsiz moleküler özelliklerini C-F bağlarına borçludurlar. C-F bağı ile ara yüzeylere özel kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırırılar. Yüzey düzgün bir triflorometil grubu (-CF₃) ile kaplandığında düşük yüzey enerjisi, düşük elektrostatik yükler ve düşük sürtünme katsayısına sahip yüzeyler elde edilir. Florlanmış polimerler düşük yüzey enerjili malzemeler olduğundan su ve yağ tutmayan yüzeye sahip tekstil, kâğıt, deri, ahşap gibi yüzeylerde kaplama için önerilmektedir.

Yüzey enerjisi en düşük olarak bilinen en yaygın kullanıma sahip floro polimer PTFE dir. PTFE ile kaplanan yüzeylerde CF₃ grupları CF₂ gruplarından daha etkindir. Flor içeren blok kopolimerlerin yüzey aktivitesi florun etkin ve verimli kullanılmasına bağlıdır. CF₃ grupları CF₂ gruplarına göre daha düşük yüzey gerilimi değerlerine ulaşılmasında çekim merkezine gelen F atomu yoğunluğunun birim yüzey alanına oranının daha düşük olmasıdır [40]. Zisman çalışmalarında yüzey geriliminin bileşenlerle olan ilişkisini aşağıdaki gibi sıralamıştır [49]:

CH₂ (36 mN/m) > CH₃ (30 mN/m) > CF₂ (23 mN/m) > CF₃ (15 mN/m)

Florlu yüzeylerin özellikleri sadece florokarbon ile kaplanmasına bağlı değildir. Eğer kaplanacak yüzeye düzenli dizilmiş edilmiş CF₃ grupları yerleştirebilirse yüzey enerjisi 6 mN/m'ye kadar düşürülebilir [49].

Kontrollü polimerizasyon gibi polimer içeriğine flor dahil edilmesini amaçlayan birçok yöntem uygulanmaktadır. Polimerin yapısı, yüzey aktif özelliğini etkiler. Bu yüzden polimer içindeki flor atomunun kontrollü bir şekilde dağılımı çok önemlidir. Flor içeren kopolimerleri hazırlamak için katyonik, anyonik, yaşayan radikal ve grup transfer polimerizasyonu gibi teknikler kullanılmaktadır. Fakat bunların da sınırlı monomer ve zor reaksiyon koşullarından dolayı dezavantajları vardır. Perfloroalkil yan zinciri ile akrilat/metakrilat polimerlerin fizikokimyasal ve yapısal çalışmaları literatürde yer almaktadır ve florlu yan zincirler ile çeşitli polimerlerle hazırlanan kaplamaların yüzey özellikleri arasındaki ilişkiden bahsedilmektedir. Hidrokarbonlarla florlanmış monomerlerin kopolimerizasyonu floropoliakrilat homopolimerlerin organik çözücüler içinde çözünürlüğünün artmasını sağlar [67].

2.9.5.2 Flor içeren polimerlerin uygulama alanları

Florlanmış polimer üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Özellikle de tekstil sektöründe C8 karbon içerikli florokarbonların 2015 yılı sonu itibari ile getirilen kısıtlamalar C6 ve daha düşük karbon sayısına sahip florokarbonlarla çalışmalara hız kazandırmıştır [68]. Florlu polimerlerin çok düşük yüzey enerjisine sahip olmaları halen yüzey kaplamaları, yapıştırıcılar ve çeşitli ticari uygulamalarda tercih edilmelerini sağlamaktadır.

Florlu kaplamaların su ve yağ itici özelliklerinden dolayı tekstilde, mimaride, deri metal ve benzeri uygulamalarda kullanılabilir. Politetrafloroetilenin (PTFE) ve polivinilflorün (PVDF) kaplamalarda uygulama alanları dardır. Bunlar, yüksek kristallenme derecesine sahip olduğundan dolayı çoğu çözücüde çözünmemektedir. Son zamanlarda sentezinin kolay olmasından ötürü floropoliakrilatların kaplama sistemlerinde kullanımı artmıştır. Floropoliakrilatlar, çözelti veya sulu emülsiyon içinde akrilat monomerleri ile floroakrilatların kopolimerizasyonu ile hazırlanabilir

Hidrofobik yüzeylerin genel olarak kullanım alanları ise;

- Silecek gerektirmeyen otomobil camları,
- Korozyona karşı dayanıklı metal yüzeyleri,

- Binaların yüzeyleri ve gökdelen camları,
- Leke tutmayan ve ıslanmayan kumaşlar,
- Çamur ve kar tutmayan trafik lambaları ve reklam panoları,
- Buzdan etkilenmeyen televizyon antenleri,
- Yalıtım amaçlı elektrik malzemeleri ve bazı parçaların dökümü,
- Yapışmayı önleme amaçlı tepsi, tava, tencere gibi mutfak eşyaları,
- Gemi yüzeyleri gibi sürtünmenin önemli olduğu yerlerde sürtünmeyi düşürmek amacıyla,
- Tıp alanı (örneğin kalbe takılan stentlerin iç cidarında),
- Jeneratör ve transformatörlerdir [55].

POLİÜRETANLAR

3.1 Poliüretanın Geçmişi

Poliüretanın keşfi ilk kez 1937 yılında Almanya'nın Leverkusen şehrinde Prof. Dr. Otto Bayer ve çalışma arkadaşı I.G.Farben tarafından yapılmıştır. İlk poliüretan çalışmalarında, diizosiyanat ve diamin reaksiyonu ile poliüre sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda, poliüretana alifatik diizosiyanat ve glikol reaksiyonları sonucu farklı özellikler kazandırılabilceği fark edilinceye kadar devam edilmiştir. Poliizosiyanatlar 1952 yılında Bayer tarafından ticarileştirilmiştir. Bu gelişmenin hemen sonrasında (2.Dünya Savaşı sonrası) toluen diizosiyanat (TDI) ve poliester polioliol reaksiyonları ile poliüretanların ticari ölçekli üretimine geçildiğine şahit olunmaktadır. Bu yıllardaki çalışmaların ardından, 1952 -1954 yılları arasında Prof. Dr. Otto Bayer tarafından farklı poliester-poliizosiyanat sistemleri geliştirilmiştir.

Zamanla ticarileşen poliester poliollerin yerini polieter polioller almaya başlamıştır. Bunun başlıca sebepleri arasında polieter poliollerin daha ucuz maliyete sahip olmaları, kullanım kolaylıkları ve hidrolitik stabilitelerinin olması yer almaktadır. İlk polieter polioliol üretimi 1956 yılında Dupont firması tarafından yapılmıştır. Tetrahidrofuran polimerizasyonu ile poly(tetrametilen eter) glikol (PTMG) üretimi gerçekleştirilmiştir. 1957 sonrasında BASF ve Dow Chemical firmaları poliakilen glikol üretmeye başlamıştır. Bu gelişmelerin ardından Dupont firması PTMG esaslı olarak 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve etilen diamin reaksiyonu ile likra ticari ismi ile bilinen spandex elyaf üretimini gerçekleştirmiştir.

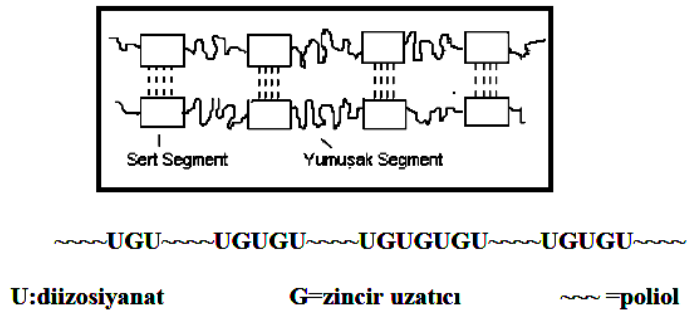
Yıllar içerisinde poliüretan sektöründe gelişmeler hızla devam etmiştir. 1960 yılında esnek poliüretan köpük, 1967 yılında da sert poliüretan köpük üretimleri yapılmıştır. Bu

üretimler için çeşitli şişirme ajanları, polieter polioller ve poli metilen difenil diizosiyanat (PMDI) gibi polimerik izosiyanatlar kullanılmıştır. PMDI, poliüretan köpük uygulamalarında güç tutuşur özellik ve iyi bir ısı direnci sağlamaktadır. 1969 yılında, PU Enjeksiyon Kalıplama (PU RIM) teknolojisi tanıtılmaya başlanmış ve sonrasında Güçlendirilmiş Enjeksiyon Kalıplama Sistemi (RRIM) geliştirilmiştir. RRIM yöntemi ile 1983 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde ilk plastik kasa üretilmiştir. 1990'lı yılların başında klor-alkan esaslı üfleme ajanlarının kullanımının tehlikeli olduğu fark edilmiş ve pazara farklı üfleme ajanları sürülmüştür (örneğin karbon dioksit, pentan, 1,1,1,2-tetrafloretan, 1,1,1,3,3-pentaflorpropan). Aynı zamanda sektöre nem ile hızla kürlenebilen çift komponentli poliüretanlar girmiştir. Günümüze yaklaşıldığında ise poliüretan sentezleri için bitkisel esaslı polioller kullanım talepleri ortaya çıkmaya başlamıştır. Bugün poliüretanın gelişimine bakıldığında oldukça uzun bir mesafe kat edildiği görülmektedir. Birçok farklı alanda ve çok yönlü uygulamalarda kullanılmak üzere PU hibridler, PU kompozitler ve izosiyanat içermeyen PU yapılar geliştirilmiştir [69].

3.2 Poliüretan Kimyası

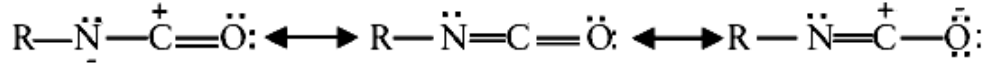
Poliüretanlar, yumuşak ve sert segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Poliollerden oluşan yumuşak segmentler, poliüretana elastomerik özellik kazandırır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert segmentler ise mekanik özelliklerden sorumludur [70].

Şekil 3.1' de poliüretanın sert ve yumuşak bölgeleri şematik olarak gösterilmektedir.



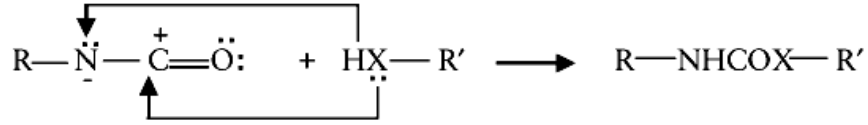
Şekil 3.1 Su esaslı anyonik PUD yapısı [70]

Poliüretan kimyasında, izosiyanat gruplarının aktif hidrojen ihtiva eden bileşiklerle yüksek reaktiviteye sahip olması Şekil 3.2'de gösterilen rezonans yapısı ile açıklanabilir [72], [73]



Şekil 3.2. İzosiyanat gruplarının rezonans yapısı [73-76]

Oksijen atomunun elektron yoğunluğu yüksek iken karbon atomundaki elektron yoğunluğu oldukça düşüktür. Bunun sonucu olarak karbon atomu pozitif yüklenirken, oksijen atomu negatif, azot atomu ise ortalama negatif yüke sahip olur. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi izosiyanatların hidrojen ihtiva eden (HXR) bileşikler ile reaksiyonu karbon-azot çift bağı üzerinde bir kimyasal bağ oluşumudur.



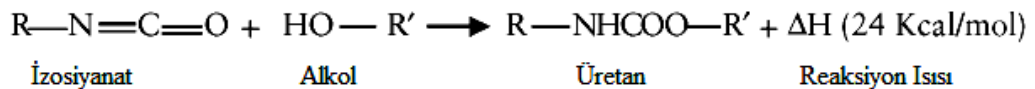
Şekil 3.3 İzosiyanatların HXR bileşikleriyle olan reaksiyonu[77]

Aktif hidrojen ihtiva eden bileşiklerin nükleofilik merkezleri (hidroksil grupları için oksijen veya amin grupları için azot atomları) elektrofilik karbon atomları üzerine atak yapar ve hidrojen atomları –NCO gruplarında yer alan azot atomuna eklenir. Elektronların geri çekilmesi –NCO gruplarındaki reaktiviteyi artırırken elektron verici gruplar hidrojen ihtiva eden bileşiklerin reaktivitesini azaltır. Aromatik izosiyanatlar (R:aril) , alifatik izosiyanatlar (R:alkil) dan daha reaktiftir. –NCO ve HXR gruplarında sterik engelleme ile belirgin bir reaktivite kaybı oluşur [77].

3.3 İzosiyanatların Reaksiyonları

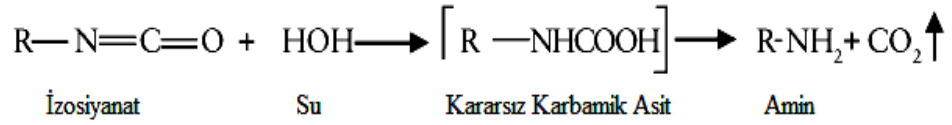
3.3.1 İzosiyanatların alkoller ve su ile reaksiyonu

İzosiyanat ve alkol grupları arasında ekzotermik olarak gerçekleşen reaksiyon poliüretan sentezinin en önemli basamağını oluşturur ve reaksiyon Şekil 3.4'de gösterildiği gibidir [77]



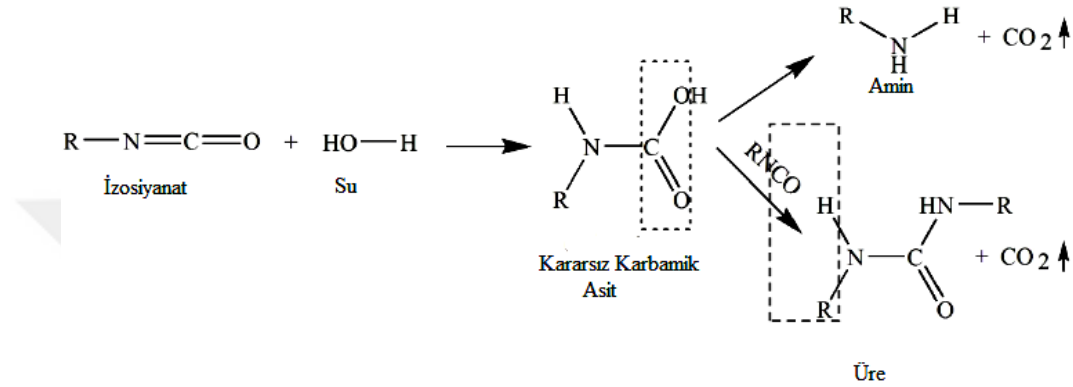
Şekil 3.4 Alkol-izosiyanat reaksiyonu sonucunda üretan fonksiyonu eldesi izosiyanatların su ile reaksiyonu

İzosiyanatların su ile reaksiyonları sonucunda karbondioksit ve üre grupları oluşur (Şekil 3.5). Reaksiyon sırasında ortaya çıkan gaz salınımı poliüretan köpükler için gerekli hücre yapısının oluşumunu sağlar.



Şekil 3.5 İzosiyanat-su reaksiyonu

Reaksiyon sonucu ortaya çıkan amin grupları hızlı bir şekilde ortamda bulunan diğer izosiyanat grupları Şekil 3.6'da gösterdiği üzere reaksiyona girip simetrik di-ikame üre yapısına dönüşürler [77] :

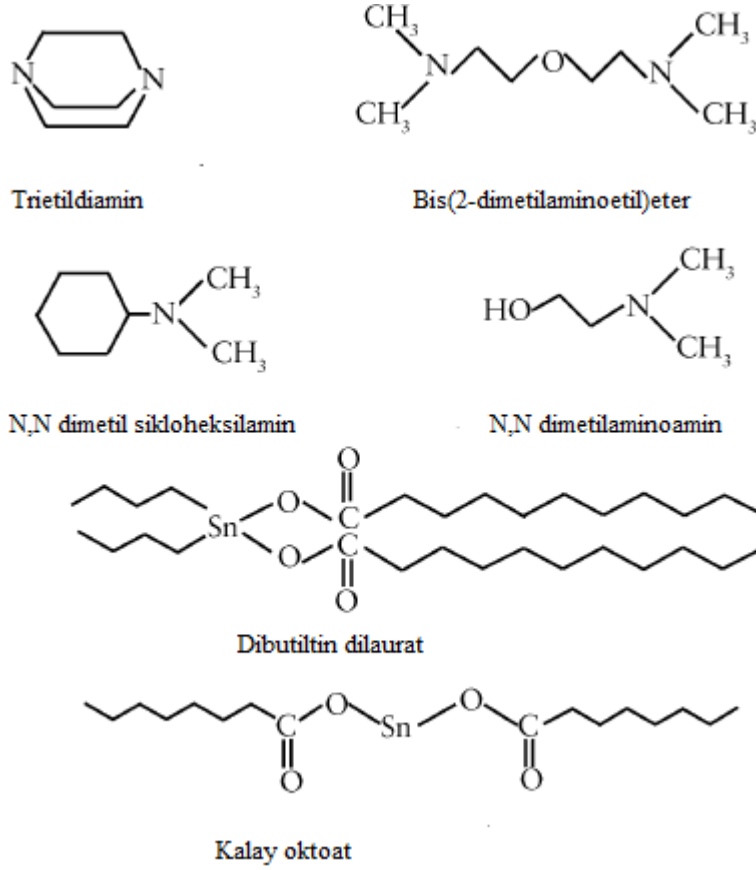


Şekil 3.6 İzosiyanat-su reaksiyonu sonucunda üre ve amin yapılarının oluşumu [69]

İzosiyanat ve su arasında gerçekleşen reaksiyon alkoller ile izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyondan daha ekzotermiktir. Ortaya çıkan reaksiyon ısısı ortalama 47 kcal/mol'dür [73], [74], [75]. Poliüretan formüllerinde gerekli izosiyanat miktarının hesaplanabilmesi için 1 mol su molekülü ile 2 adet -NCO grubunun reaksiyona girdiğinin bilinmesi gerekir.

Su, poliüretan köpük üreticileri tarafından üfleme ajanı olarak kabul edilir. Bunu sebebi su ve izosiyanat arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu gaz oluşumunun gerçekleşmesidir.

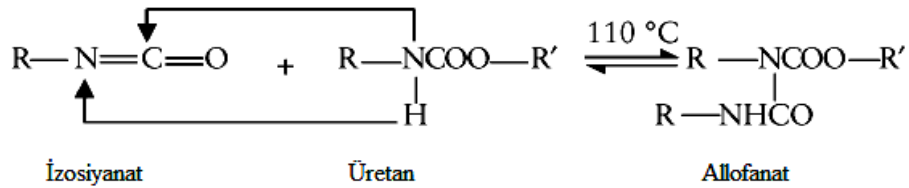
İzosiyanatların su ve alkol ile gerçekleştirdiği reaksiyonlarda sıklıkla Şekil 3.7'de yer alan kataliz çeşitleri kullanılmaktadır [77] :



Şekil 3.7 Katalizatör Çeşitleri [77]

3.3.2 İzosiyanatların üretan ile reaksiyonu

Üretan grupları, hidrojen atomunun azot atomuna bağlı bulunması sebebi ile hidrojen aktif bileşikler olarak düşünülebilirler. Üretan grupların izosiyanat ile reaksiyonu sonucu allofanat oluşur (Şekil 3.8) :

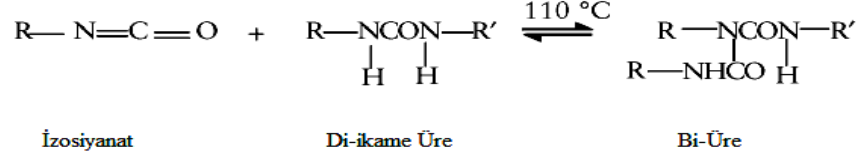


Şekil 3.8 Üretan-izosiyanat reaksiyonu sonucu allofanat fonksiyonu oluşumu [77]

Karbonil gruplarının elektron çekme etkisi sebebi ile üretan grupları, -N-H amin gruplarından daha düşük aktiviteye sahiptirler. Bu sebeple allofanat oluşumu için 110°C ve üzeri sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Allofanat reaksiyonları tersinir reaksiyonlardır [77].

3.3.3 İzosiyanatların üre grupları ile reaksiyonu

Allofanat oluşumunda olduğu gibi –N-H- amin grupları izosiyanatlar ile reaksiyona girip bi-üre yapısını oluşturur (Şekil 3.9) :



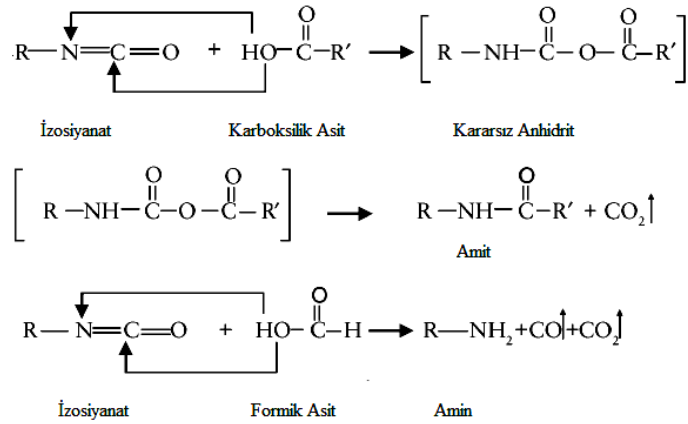
Şekil 3.9 İzosiyanat-diikame üre reaksiyonu sonucu bi-üre oluşumu

Bi-üre oluşum reaksiyonları da allofanat reaksiyonlarında olduğu gibi 110°C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyonlar tersinirdir.

Poliüretan kimyasında bi-üre ve allofanat oluşumu ortamda fazla miktarda izosiyanat oluşumu ile gerçekleşir. Bu yapılar çapraz bağlanmaya yardımcı olurlar [77].

3.3.4 İzosiyanatların karboksilik asit ile reaksiyonu

İzosiyanatların, karboksilik asitlere karşı reaktivitesi oldukça düşüktür. Reaksiyon sonucunda amit ve karbondioksit gaz çıkışı gerçekleşir (Şekil 3.10). Bu reaksiyon içerisinde formik asit özel bir durum söz konusudur. Reaksiyon sonucunda 1 mol karbon mono oksit ve 1 mol karbondioksit çıkışı olur. Tıpkı su molekülü gibi formik asitte üfleme ajanı olarak kullanılır [77] :

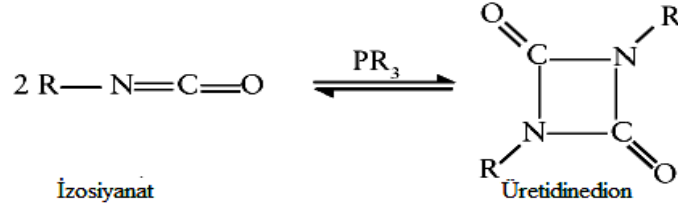


Şekil 3.10 İzosiyanat-karboksilik asit ve formik asit reaksiyonu [77]

3.3.5 İzosiyanatların dimerizasyonu

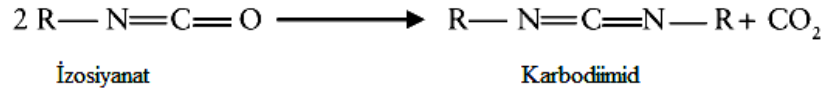
İzosiyanatlar iki tip dimerizasyon reaksiyonu verirler.

i. Üretidinedion oluşumu (Şekil 3.11):



Şekil 3.11 İzosiyanat dimerizasyonu ile üretidinedion oluşum

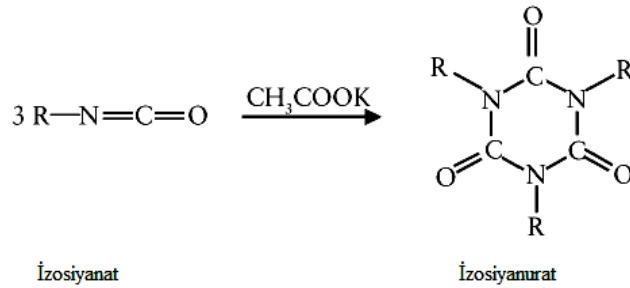
ii. Karbodimid oluşumu:



Şekil 3.12 İzosiyanat dimerizasyonu ile karbodiimid oluşumu

3.3.6 İzosiyanatların trimerizasyonu

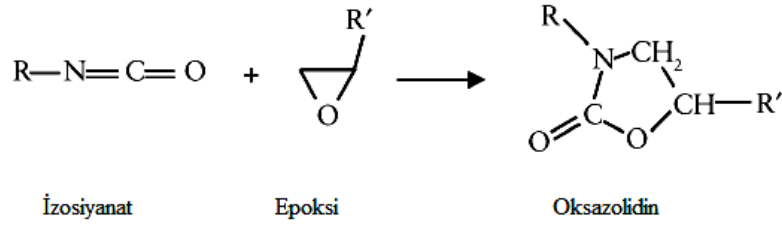
İzosiyanatların trimerizasyon reaksiyonları, özel bir kataliz varlığında (örneğin, potasyum asetat, tris(dimetilaminoetil)fenol) hetero halkalı izosiyanurat yapılarının oluşması için gerekli önemli reaksiyonlardır [77]. Bu reaksiyon, ortamda fazla miktarda izosiyanat (izosiyanat indeks =200-600) bulunduğu durumlar için izosiyanurik veya üretan-izosiyanurik köpük üreticileri tarafından kullanılır. Yüksek çapraz bağlanma kapasitesine sahip yapılar oluşur. Üretan grupları NCO gruplarının oligo-poliol hidroksil gruplarının reaksiyonu sonucu oluşurken izosiyanurat halkaları izosiyanatların triizomerizasyonu ile oluşur (Şekil 3.13) :



Şekil 3.13 İzosiyanat trimerizasyonu ile izosiyanurat oluşumu

3.3.7 İzosiyanatların epoksi bileşikleri ile reaksiyonu

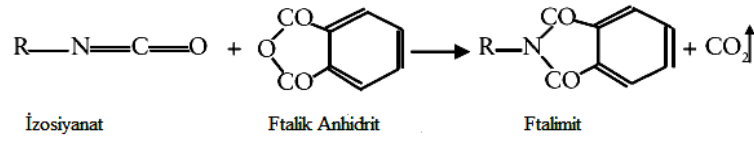
NCO izosiyanat gruplarının epoksi halkaları ile reaksiyonları katalizator varlığında gerçekleştirilir. Bu reaksiyon sonucunda üretan yapıları diğer adıyla oksazolidin yapıları oluşur (Şekil 3.14) [74], [76], [78].



Şekil 3.14 İzosiyanat-epoksi reaksiyonuyla oluşan oksazolidin yapısı

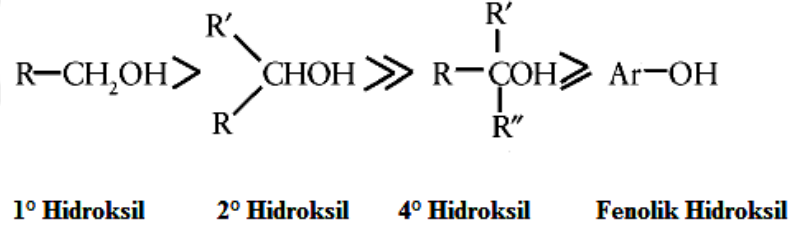
3.3.8 İzosiyanatların halkalı anhidrit yapısı ile reaksiyonu

İzosiyanatların halkalı anhidrit yapıları ile reaksiyonları sonucu halkalı yapıda imidler oluşur [75], [76] (Şekil 3.15):



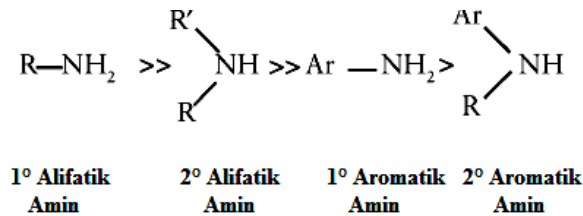
Şekil 3.15 İzosiyanat-ftalik anhidrit reaksiyonuyla oluşan ftalimit yapısı

Birincil hidroksil grupları ikincil hidroksil gruplarına ve dördüncül ve fenolik hidroksil gruplarına göre daha reaktiftir. Bu dizilim Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16 Hidroksil grupları reaktivite sıralaması

Farklı tipteki aktif hidrojenli bileşikler ile amin grubu reaktivitesi Şekil 3.17'de sıralanmış ve reaksiyon hızı değerleri Çizelge 3.1'de listelenmiştir:



Şekil 3.17 Amin grupları reaktivite sıralaması

3.4 Poliüretan Hammaddeleri

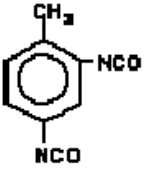
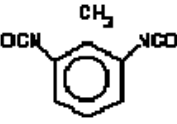
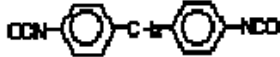
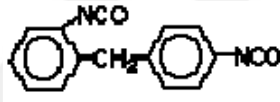
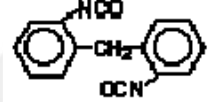
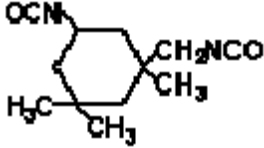
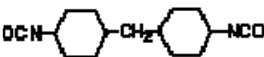
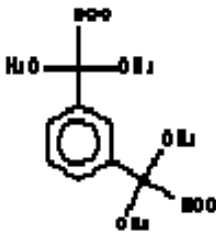

3.4.1 İzosiyanatlar

İki veya daha fazla NCO grubu içeren izosiyanatlar poliüretan oluşturmak için gerekli ana bileşenlerden bir tanesidir. *Aromatik*, *alifatik* ve *sikloalifatik* olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. Bunlar içerisinde en önemli grubu, aromatikler oluşturur. Bunun sebebi, aromatik yapılı izosiyanatların diğer iki gruba göre daha aktif olmaları ve ticari olarak daha kolay bulunabilmeleridir. Alifatik izosiyanatlar genellikle, nihai üründe belirli bazı özellikler elde edilmek isteniyorsa kullanılmaktadır. Örneğin; ışık haslığı yüksek poliüretanlar, genellikle alifatik izosiyanatlarla üretilir [80]. Ticari olarak kullanılan diizosiyanatlar Çizelge 3.2’de listelenmiştir.

Çizelge 3.1 Aktif Hidrojenli Bileşiklerin İzosiyanat Reaktivitesi [77]

Hidrojen Aktif Bileşikler	Formül	Reaksiyon Hızı (Katalizörsüz, 25°C)
Birinci Dereceden Alifatik Amin	R – NH ₂	2500
İkinci Dereceden Alifatik Amin	R ₂ – NH	500-2500
Birinci Dereceden Aromatik Amin	Ar - NH ₂	5.0-7.5
Birinci Dereceden Hidroksil	R-CH ₂ -OH	2.5
Su	HOH	2.5
Karboksilik Asit	R-COOH	1.0
İkinci Dereceden Hidroksil	R ₂ -CH-OH	0.75
Üre	R-NH-CO-NH-R	0.375
Dördüncü Dereceden Hidroksil	R ₃ - C - OH	0.0125
Fenolik Hidroksil	Ar - OH	0.025-0.0125
Üretan	R-NH-COOR	0.0025

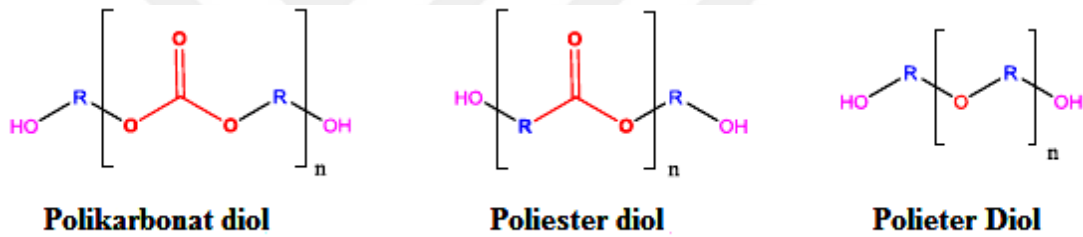
Çizelge 3.2 Ticari Diizosiyanatlar [80]

Genel İsmi	Formülü	Yapısı	Molekül Ağırlığı
2,4-Toluen diizosiyanat (TDI)	$C_6H_6O_2N_2$		174.2
2,6-Toluen diizosiyanat (TDI)	$C_6H_6O_2N_2$		174.2
4,4'-Difenil metan diizosiyanat (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250.3
2,4'-Difenil metan diizosiyanat (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250.3
2,2'-Difenil metan diizosiyanat (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250.3
Hekzametilen diizosiyanat (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	168.2
İzoforon diizosiyanat (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		222.3
Disikloheksilmetan-4,4'-diizosiyanat (H ₁₂ MDI)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$		262.3
m-Tetrametilsilen diizosiyanat (m-TMXDI)	$C_{14}H_{16}O_2N_2$		244.3
p-Fenilen diizosiyanat (PPDI)	$C_8H_4O_2N_2$		160.1

3.4.2 Polioller

İzosiyanatlara ek olarak, poliüretan üretiminde kullanılan diğer ana bileşen polioller olarak bilinen hidroksil son grulu bileşiklerdir. Polioller diğer polimerlerin üretiminde düzenleyici veya ara bileşim olarak da kullanılabilir. Polioller molekül ağırlıkları 250-8000 aralığında değişen oligomerik ürünlerdir.

Hidroksil fonksiyonitesi 2-8 aralığındadır. Poliollerin polimerik iskeletinin bileşimi ve yapısı, hidroksil fonksiyonitesi sayısı ve dağılımı poliollerin temel karakteristiklerini oluşturur ve bu karakteristikler sonuç poliüretanın özelliğini belirlemektedir. Poliüretan üretiminde çeşitli polioller kullanılır. Bunlar homo- veya kopolimerler, homo- veya kopolimerler, poliester-polieterler veya poliizobutilen poliollerdir. Poliollerin seçimi yapılırken son ürünün uygulama alanı dikkate alınmalıdır. Örneğin hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip poliüretanlar üretmek için polieter polioller, çözücü direnci daha iyi olan poliüretanlar üretmek için ise poliester polioller kullanılır [81].



Şekil 3.18 Temel Polioller Çeşitleri [82]

Polioller 4 gruba ayrılırlar: Poliesterler, Polieterler, Polikaprolaktonlar ve Polikarbonat polioller.

3.4.2.1 Polieter polioller

Polieter polioller hidroksil grubu (-OH) sonlu, büyük çoğunluğu propilen (PO) ve etilen oksidin (EO) polimerizasyonu sonucu oluşan poliüretan ailesinin temel elemanıdır. Tüm dünyada yaygın olarak kullanılan ve bilinen en eski poliüretan sistemlerin hammaddesidir. Polieter polioller hidroksil sayılarına ve fonksiyonelliklerine göre farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Rigid poliüretan olarak adlandırılan yalıtım köpüğü (panel, buzdolabı, frigofrik taşıma araçları vb.), mobilya sektöründe sünger sistemlerinde, otomotiv sektöründe direksiyon vb. gibi plastik grubunda, zemin kaplama sistemlerinde, tekstil sektöründe kaplama poliüretanlarında, silikon surfaktantların yapımı ile birlikte sayacağımız onlarca sektörde ana hammadde olarak kullanılmaktadır. [83].

Polieter esaslı poliollerle yüksek kaliteli poliüretan köpükler ve elastomerler üretilir. En önemli polieter polioller; 1,4-polibütandiol (polyBD), politetrametilen eter glikol (PTMEG), propilen oksit glikol (PPO) ve polibütilen oksit glikoldür. Bu bileşiklerin yapıları Çizelge 3.3’ de gösterilmiştir [81].

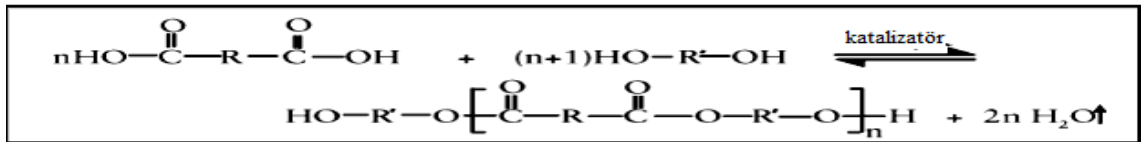
Çizelge 3.3 Yaygın Kullanılan Polieter Poliollerin Çeşitleri [81]

Polioller	Kısaltması	Kimyasal Yapısı
Polieten Glikol	PEG	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
Polipropilen Glikol	PPG	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$
Politetrametilen Glikol	PTMEG	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$

Polieter esaslı poliüretanların hidroliz dayanıklılığı daha yüksektir. Poliester yerine polieter kullanıldığında oluşan ürünün gerilme mukavemeti düşer [84].

3.4.2.2 Poliester polioller

Dikarboksilik asitlerin glikollerle verdiği polikondenzasyon reaksiyonları lineer poliesterler için kullanılan en yaygın yöntemdir. Etilen glikollerin poliadipatları, dietilen glikoller veya propilen glikoller poliüretan elastomerlerin üretiminde lineer poliesterler olarak kullanılmaktadır. [83]. Poliester esaslı poliüretanların gerilme mukavemetleri yüksektir. Ayrıca bu poliüretanlar esnek ve aşınmaya dayanıklıdır. Polieterlere göre daha yüksek sıcaklıklara dayanır. Hidroliz dayanıklılığı polieterlere göre düşüktür.

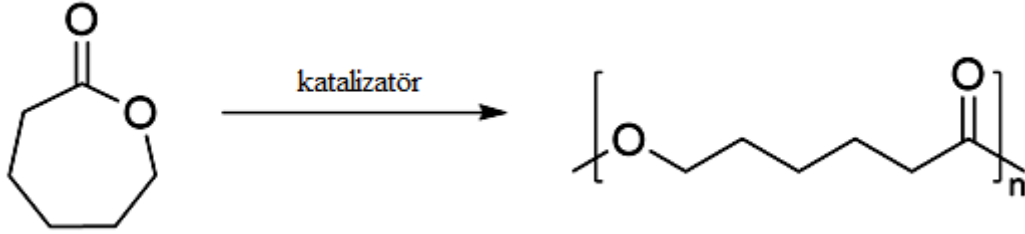


Şekil 3.19 Poliester üretim reaksiyonu [77]

3.4.2.3 Polikaprolakton polioller

Polikaprolaktonlar (PCL), halka açılma yöntemi ile ε - kaprolakton polimerizasyonu sonucu elde edilen poliesterlerin özel bir türüdür. Reaksiyon adımı Şekil 3.20’de

gösterilmiştir. Bu polioller sahip oldukları dar molekül ağırlığı dağılımı sebebi ile poliadipatlara göre daha düşük viskozite değerine sahiptirler. Yüksek molekül ağırlıklı polikaprolakton polioller ise katı vaks formundadır. Kristanilite ve erim noktası değerleri polibütandiol adipata benzerlik göstermektedir. (yaklaşık 45-50°C) [77], [85].



Şekil 3.20 PCL, halka açılma reaksiyonu [86]

Mükemmel sıcaklık direncine sahip olup polibütandiol adipatlara göre daha iyi su direncine sahiptirler [85]. Polikaprolakton esaslı poliüretanların gerilme mukavemetleri ve hidroliz dayanıklılığı yüksektir. Ayrıca aşınma ve yırtılmalara karşı dayanıklıdır. Düşük sıcaklıklarda esneklik özelliğine sahiptir.

3.4.2.4 Polikarbonat polioller:

Bu poliöl çeşidi dietil veya dimetilkarbonat ile diollerin (genel olarak 1,6 heksandiol kullanılır) polikondenzasyonu sonucu oluşurlar. Erime noktaları genel olarak 35-50°C arasındadır ve molekül ağırlıklarına göre değişkenlik gösterir

Polikarbonat polioller, poliester ve polieterlere göre:

- ✓ Hidroliz dayanımı
- ✓ Kimyasal direnç
- ✓ Çizilme direnci
- ✓ Isı ve iklim koşullarına karşı çok daha iyi birer direnç gösterirler.

3.4.3 Zincir Uzaticılar

Poliüretan sentezinde poliöl ve izosiyanatların yanında düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler zincir uzatıcı olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatıcı kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olur ve sıklıkla mikro faz ayırımı gözlenmez. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert segment uzunluğu

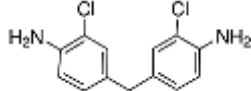
artar, bu da sert segment ayırımına izin verir. Bunun sonucunda modül değeri ve sert segment geçiş sıcaklığının artması ile mükemmel mekanik özelliklerin oluşması sağlanır. Poliöl ve zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın formu sert ve gevrek bir hal veya yumuşak bir elastomer haline sokulabilir.

Poliüretan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılabilir;

- Aromatik diol veya diamin
- Alifatik diol veya diamin

Genellikle alifatik diol veya diaminler ile elde edilen poliüretan, aromatik zincir uzatıcılarla elde edilenlerden daha yumuşaktır. Diamin zincir uzatıcılar, diol zincir uzatıcılardan daha aktif olup, diaminlerle üretilen polimerler eşdeğer diol zincir uzatıcılarla hazırlanmış polimerlerden daha üstün özelliklere sahip olmaktadır. Bunun sebebi de, sert segment'in (üre zinciri) hidrojen bağı yoğunluğunun daha fazla olmasıdır ki bu da yüksek T_g ve yüksek termal dayanımı sağlar. Ancak, aynı sebepten dolayı, diamin zincir uzatıcılarla yapılmış poliüretanlar yaygın olarak kullanılan çözücüler içinde daha az çözünürler. Bu da eritme proseslerini zorlaştırır. Ayrıca, elektron delokalizasyonundan dolayı, aromatik zincir uzatıcıların reaktiflikleri alifatiklerden daha düşüktür [81]. Ticari olarak kullanımı olan zincir uzatıcılar Çizelge 3.4'te listelenmiştir.

Çizelge 3.4 Poliüretan zincir uzatma reaktifleri ve yapıları [87]

Zincir Uzatma Reaktifi	Yapısı
1,4-Butandiol	$\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
1,6-Hekzandiol	$\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Etilen diamin	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{N}$
4,4'-metilen-bis(2-kloroanilin)	

3.4.4 Katalizörler

Katalizörler, üretilen üretilen kimyasal reaksiyonun hızını arttırmanın yanında zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağların oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki eder. Aynı zamanda zincirlerin büyüme reaksiyonları (hidroksil-izosiyanat reaksiyonu) ve köpükleşme reaksiyonu (esnek köpük üretiminde izosiyanat-su reaksiyonu) sağlar.

Katalizörler, poliüretan üretiminde reaksiyon sonunda yeterince saf polimer elde edilmesini sağlar [87].

Poliüretan üretiminde kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organik metal tuzlar olmak üzere iki çeşittir. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Çünkü tersiyer aminler reaksiyonda şişirme işine yardımcı olurken organik metal tuzlar da reaksiyonun jelimsi bir hale gelmesini sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan tersiyer amin katalizörleri, trietilendiamin, dimetiletanolamin, tetrametilbütandiamin ve trietilamindir. Organik metal tuzlarına örnek olarak ise dibutil kalay dilaurat ve kalay oktoat verilebilir. Katalizörler, reaksiyona giren ham maddelerin toplamının % 0.1-0.5'i oranında kullanılmalıdır. Fazla kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açar [70], [87].

3.5 Poliüretan Üretim Teknikleri

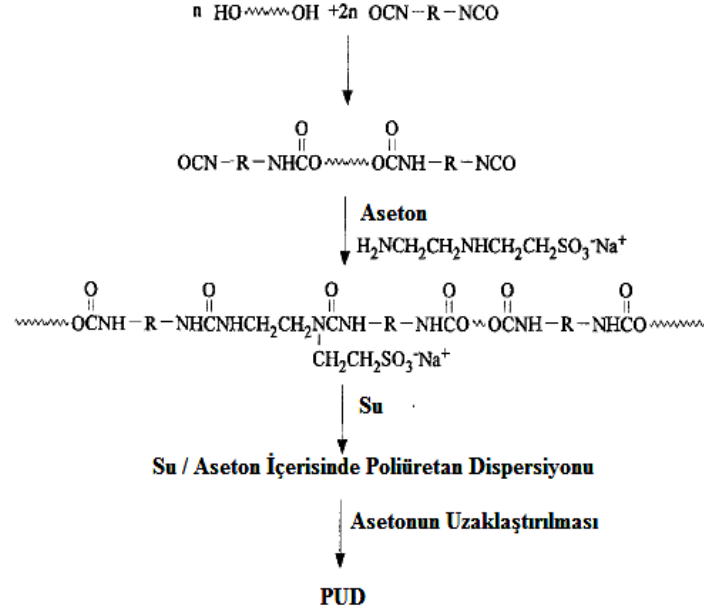
Otuz yılı aşkın süredir üretilen ve üretilen grupları içeren polimerlerin su esaslı iki faz içeren sistemlere dönüşümüne yol açan pek çok proses geliştirilmiştir. İşlemler için temel ilke iki adımdan oluşur. Birinci adımda izosiyanatlar ile di veya poliollerin reaksiyonundan oluşan düşük – orta molekül ağırlıklı prepolimerlerin hazırlanmasıdır. İkinci adımda ise, prepolimerde zincir uzatma işlemi yapılır ve su içerisinde, hidrofilik çözücü grupların sisteme eklenmesi ile farklı yollar denenerek disperse edilmeye çalışılır. Küçük partikül boyutlu dispersiyonların eldesi için harici emülgatör kullanımına ihtiyaç duyulmamaktadır. Su ve ya çözücü içerisindeki poliüretanlar poliüretan dispersiyonları (PUD) olarak ifade edilir.

Başlangıç bileşenlerine, çözücü ve ilave edilme sıralamalarına bağlı olarak birçok hazırlama yöntemi vardır. Bunlardan en önemlileri aşağıdaki gibidir;

1. Aseton prosesi
2. Prepolimer karıştırma prosesi
3. Eriyik dispersiyon prosesi
4. Ketamin – Ketazin prosesi

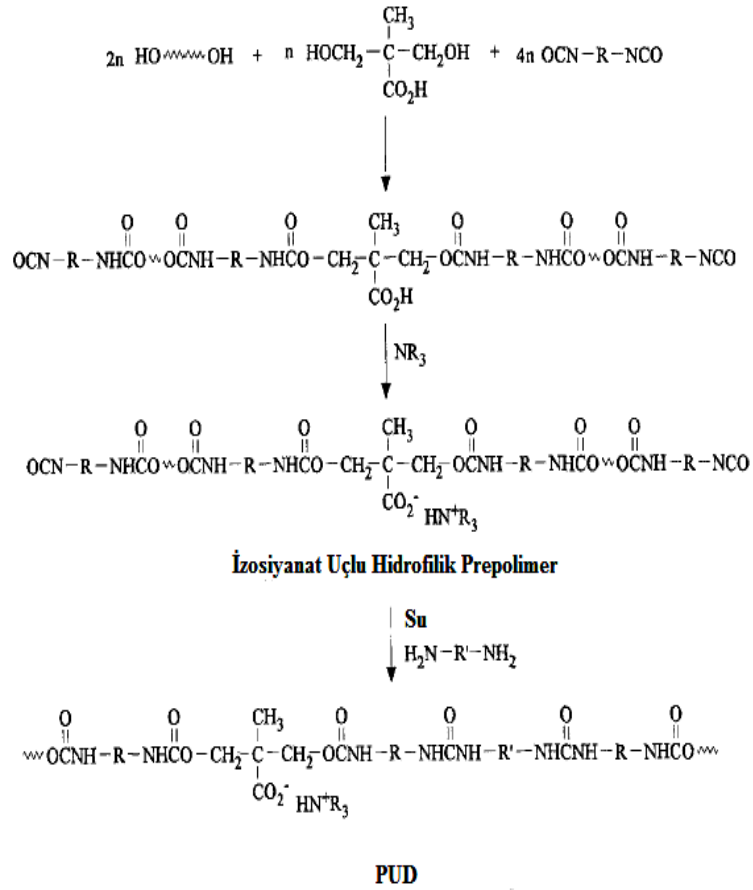
Aseton prosesinde, hidrofilik izosiyanat prepolimerinin zincir uzatma işlemi, aseton içerisinde diamin ile işleme alınarak poliüretan – poliüre elde edilmektedir. Polimerin oluşumu homojen bir çözelti içerisinde tamamlanması sebebi ile proses yüksek

tekrarlanabilirlik özelliğine sahiptir. Sisteme su ilavesi sonrasında asetonun uzaklaştırılması ile tamamen su esaslı ve küçük partikül boyutlu dispersiyonlar oluşur. İyonik grupların içeriği ve iyonik olmayan hidrofilik grupların konsantrasyonuna bağlı olarak, sulu dispersiyon hidrofilik grupların çöktürülmesi ya da orta derecede oluşturulan ters emülsiyonda fazların alt üst edilmesi ile elde edilir.



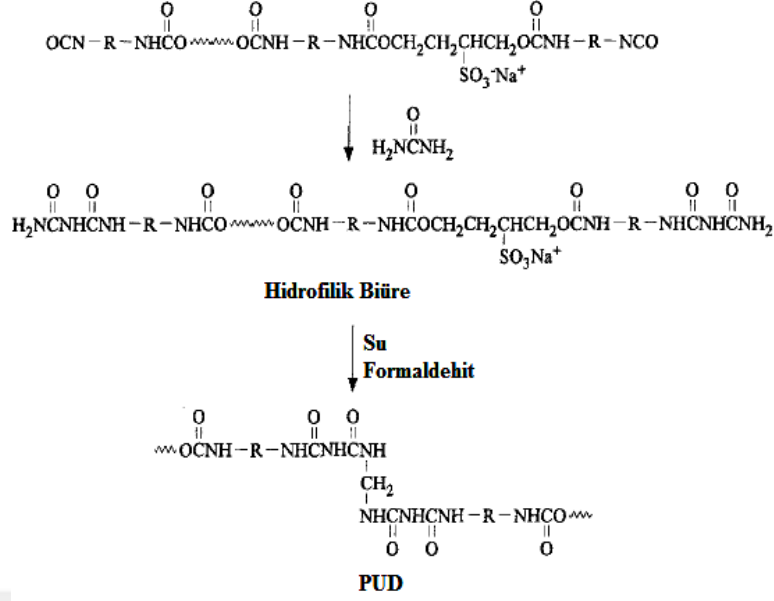
Şekil 3.21 Aseton prosesi [89]

Prepolimer karıştırma prosesi, poliüretan dispersiyon üretiminde kullanılan yaygın bir yöntemdir. Serbest izosiyanat gruplarına sahip hidrofilik modifiye prepolimerin su ile karıştırılması temeline dayanır. Zincir uzatma işlemi için aminlerin sulu çözeltileri kullanılır. Prepolimer karıştırma prosesinin bir versiyonu da prepolimerin su üzerine ilave edilmesidir. (ters emülsiyon)



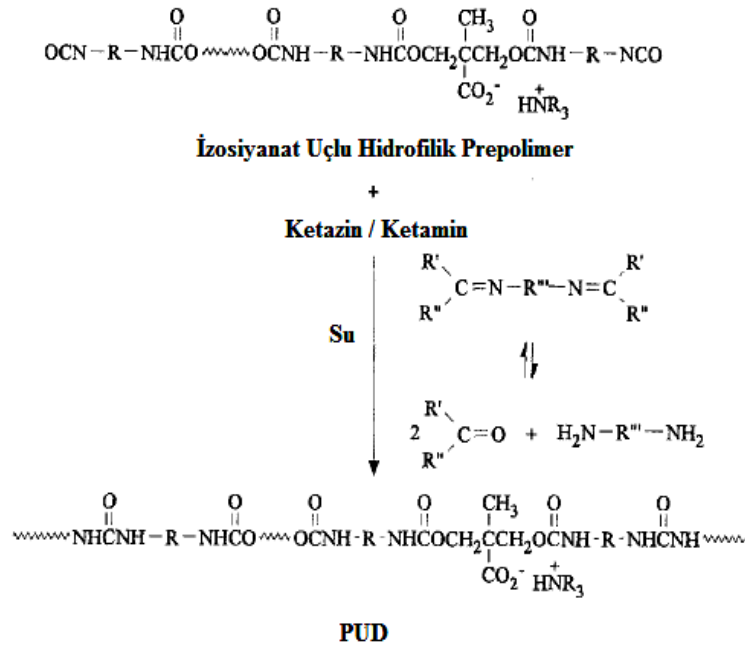
Şekil 3.22 Prepolimer prosesi [89]

Eriyik dispersiyon prosesinde, iyonik / noniyonik olarak modifiye izosiyanat ile sonlandırılmış prepolimerin, düşük viskoziteli çözeltisi üre veya amonyak ile reaksiyon vererek terminal biüret grupları ile kaplanmış oligomerler oluşturur. Su içerisinde kendi kendine dağılımından sonra, zincir uzatma bir üret grupların formaldehit ile metilasyonu ve pH'ın düşürülmesi ile polikondenzasyon reaksiyonun başlaması ile tamamlanır. Bu proses yüzey kaplama hammaddelerinin hazırlanmasında az öneme sahiptir.



Şekil 3.23 Eriyik dispersiyon prosesi [89]

Ketamin / Ketazin prosesinde, izosiyanat prepolimeri bloke amin (ketamin) veya hidrazin ile karıştırılır ve sıvı faz içerisinde disperse edilir. Amino fonksiyon hidroliz ile aynı zamanda açığa çıkar ve zincir uzatma gerçekleşir. Prepolimer karıştırma prosesinin tersine, açığa çıkan amin grupları disperse edilen partiküllerin içerisinde dağıtılır [88].

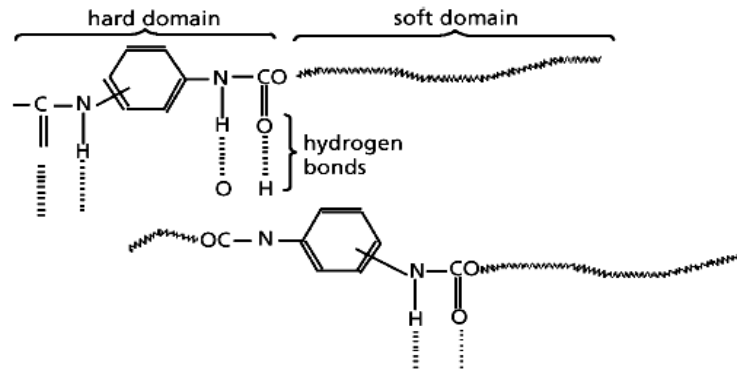


Şekil 3.24 Ketamin / Ketazin prosesi [89]

3.6 Poliüretan Kullanım Alanları ve Pazar Bilgisi

3.6.1 Kullanım Alanları

Poliüretanlar, tüm polimer kimyası içinde en çok çeşitliliğe sahip polimerlerden biridir. Poliüretanlar, Şekil 3.25'te de görüleceği üzere sert ve yumuşak segmentlerinin formülasyonlarda değişebilen oranlarına bağlı olarak kazanmış oldukları çok çeşitli özellikleri sayesinde sektörde diğer polimerlerin yerini almaktadırlar. Başta otomotiv sektörü olmak üzere, yapı, tekstil ve boya sektöründen tıba kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Poliüretan grubuna ait polimerler, ses ve ısı yalıtım malzemesi, dekorasyon malzemesi, mobilya, kaplama, yapıştırıcı, boya, fiber, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi alet üretiminde kullanılabilmektedir. [90].



Şekil 3.25 Poliüretan Yapısı [77]

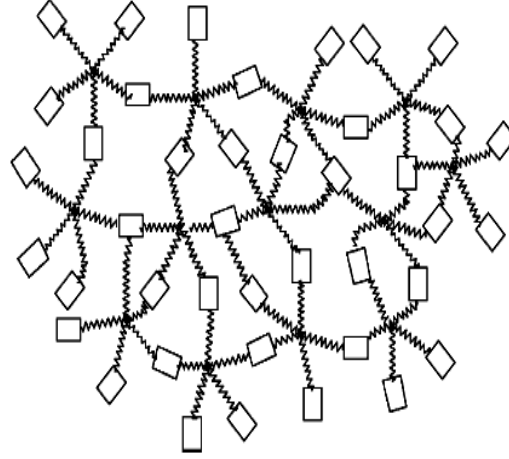
Poliüretanların genel kullanım alanları:

3.6.1.1 Poliüretan Köpükler

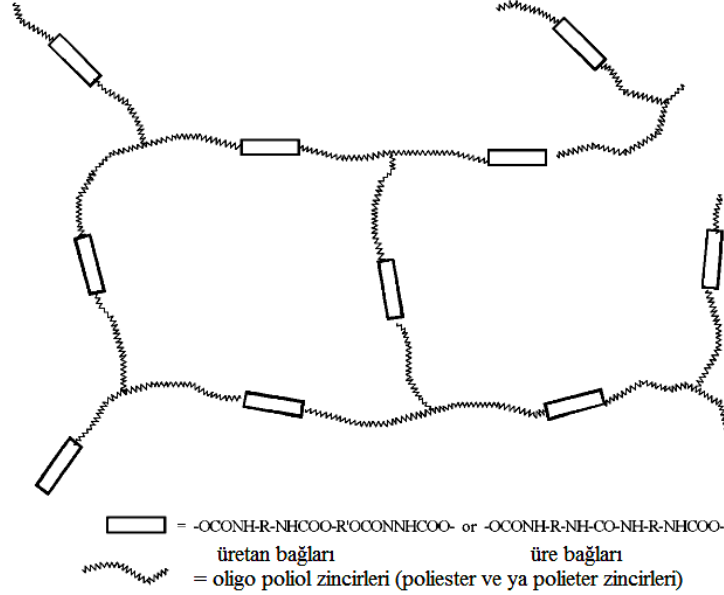
Poliüretan köpükler, esnek ve sert poliüretan köpükler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Esnek poliüretan köpükler, sağlam, dayanıklı ve düşük yoğunluklu olmalarından dolayı otomobil koltukları, yataklar ve oturma grupları gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar [70]. Bu yumuşak köpükler genel olarak uzun zincirli polieter poliollerin TDI (toluen diizosiyanat) ile 2:1 oranında tepkimesiyle üretilirler. MDI' da kullanılabilir fakat genel olarak kalıplanmış esnek köpüklerde tercih edilir. Köpük taşıyıcıda dev bir kek gibi üretilir. Kimyasalların karışımı bir katman kraft kâğıdının üzerine dökülür. Karışım taşıyıcı üzerinde ilerlerken, ekzotermik reaksiyon sonucu gaz baloncuklarının oluşması ile genişler ve köpüğün hücre yapısını oluşturur. Bu tip makineler 20 metreye varan büyük köpük bloklarını kolayca üretebilir. Blok, şilte veya mobilya üreticilerine daha

fazla kesilip satılmadan önce, kesilerek yakındaki depoya soğutulması için götürülür. Köpük farklı yoğunluklarda ve özelliklerde üretilebilmektedir. Esnek köpükler aynı zamanda viskoelastik özellikler ile de üretilebiliyor. Bu köpükler, hafızalı köpük olarak da adlandırılıyor ve kullanıldıkları zaman beden şeklini destekleyip hafızasına alıyorlar. Bu ürünler ise şiltelerde, medikal sandalyelerde ve beden desteklerinde kullanılıyor. Kalıplanmış esnek köpükler ise kalıp kullanılarak üretiliyor ve yüksek yoğunlukları ve sağladıkları destek sebebiyle genel olarak otomotiv koltuklarında ve ticari mobilyalarda kullanılıyor. Bu köpükler açık veya kapalı kalıplara hammadde karışımının enjeksiyonu ile üretiliyor. Isı ve/ veya basınç uygulanıyor ve reaksiyon kalıbın içinde birkaç dakikada gerçekleşiyor. Köpük pişince yani hazır olunca kalıp açılıyor ve köpük istenilen şekilde hazır hale geliyor [91].

Türkiye poliüretan endüstrisinde rijit diye adlandırılan sert poliüretan köpükler MDI ve poliollerin 2:1 oranında karıştırılması ile üretilir. Üfleyici ajanlar köpüğün genişmesi ve tepkime sırasında hücrelerin dolması amacıyla kullanılır. Hücreler su, metil format, hidroflorokarbonlar, hidrokarbonlar ve son olarak da hidrofloroolefinler ile doldurulur [96]. Bu köpükler sıkışmaya dirençli, ısı iletkenlikleri düşük ve su absorblamayan malzemeler olmalarından dolayı binalarda ve soğutucularda ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar [70]. Genellikle ısı yalıtımı amacıyla üretiliyor olsalar da aynı zamanda paketleme, yapısal güçlendirme ve ses emme özellikleri için de kullanımları mümkündür. Bu köpükler bütün dondurucu ve buzdolaplarında da bulunmakta ve duvar, çatı gibi yüzeylere sprey tabancası ile uygulanabilmektedirler. Aynı zamanda metal levhalar arasına, tahta panellere ve folyo, cam elyaf levha gibi inşaat endüstrisi için panellere de uygulanabilirler [91]. Şekil 3.26 'da sert ve esnek poliüretan yapıları gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.26 Poliüretan köpük yapısı (a) sert köpük (b) esnek köpük [77]

3.6.1.2 Poliüretan Elastomerler

Termoplastik poliüretanlar (TPU), yapılarında bulunan ve termodinamik olarak uyumsuz, karışamayan rijit ve yumuşak segmentlerin faz ayırdığı, tekrar tekrar işlenebilen kauçuk alternatifi çoklu-blok kopolimerlerdir. Sert segmentler, yumuşak segmentlerin içinde dağılarak yapıya termo-tersinir çapraz bağlar katmaktadır. Bu nedenle, TPU'lar ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama gibi yöntemlerle işlenebilir, geri dönüştürülebilir. Hortumlardan ayakkabı tabanlarına, spor malzemelerinden kablolarla birçok ürünün yapımında kullanılmaktadırlar. Ticari olarak piyasada oldukça fazla ürün olmasına rağmen bu ürünlerde genel olarak bütan diol ve MDI sert kısımları

oluştururken, yumuşak kısımlar çeşitli polieter ya da poliester poliollerden meydana gelmektedir.

Günümüzde TPU'lar ile ilgili çalışmalar ikiye ayrılmaktadır. Bir grup araştırmacı, yeni sert veya yumuşak segmentler sentezleyerek poliüretan yapısına katmaktadır. Sentezlenen orijinal polieter ya da poliester polioller ile ya da orijinal zincir uzatıcılar ile TPU'ların özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Diğer yaklaşımda ise TPU kompozitlerin hazırlanması üzerinde durulmaktadır [92].

Poliüretan elastomerle çözücü ve çevresel koşullardan etkilenmez. TPU'lar yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direncine sahiptirler. Mühendislik gereçlerinin yapımı, endüstriyel makine uygulamaları (ağır vasıta tekerlekleri, silindirler ve dişliler gibi) ve ayakkabı tabanları kullanıldıkları alanlardan bazılarıdır [70].

3.6.1.3 Poliüretan Yapıştırıcılar

Poliüretan yapıştırıcılar birçok pazar segmentinde ve uygulamada kullanılmaktadır. Poliüretanlar, stiren-butadien lateks, polyamid, polyester, epoksi, siyanoakrilat, polyvinilalkol, akrilik gibi diğer orta ve yüksek performans yapıştırıcılar ile rekabet etmektedir. İnşaat, ulaşım ve esnek paketleme poliüretan yapıştırıcılar için başta gelen uygulama alanlarıdır [92].

3.6.1.4 Poliüretan kaplamalar

Poliüretan (PU) kaplamalar, en çok yönlü kaplama çeşitleri arasındadır. Poliüretan üst kaplamaları korozyon ve UV direnci sağlamak amacıyla kullanılır. Ek olarak aşınma direnci, kimyasal ve yağ direnci ve dayanıklılığı sağlamak amacıyla da formüle edilebilirler. PU kaplamalar arasında çok çeşitli türler bulunur. Bunlar arasında geleneksel saf poliüretan kaplamalarında poliüre formülasyonları aracılığıyla izosiyanatlar reçine sistemlerini modifiye etmek amaçlı kullanılır. Sıvı tepe kaplaması olarak başlangıçta epoksiler ve diğer temel kaplamalar yerine kullanılan poliüretanlar otomotiv endüstrisinde metal elektro-depolama primerleri, temel primerler ve temel katlar için kullanılan kaplamalarda kullanılır. PU ahşap kaplaması ise genel olarak dış mekân dekorasyonlarında ve mobilyalarında kullanılır. Yüksek performans PU kaplamalar aynı zamanda dış cephe beton zeminlerin ve metal bileşenlerin korunmasını da sağlarlar. Yüksek performans gerektiren sporlar ve ordu kıyafetlerinde kullanılan tekstil ve elyaflara da PU kaplama uygulanmaktadır [91].

3.6.2 Pazar Bilgisi

Global poliüretan pazarı 2014 yılında 16.432 kilotona ulaşmıştır. Kuzey Amerika ve Avrupa'daki ekonomik durgunluk sonrası ana endüstrilerin canlandırılması, poliüretan pazarını olumlu etkilemiştir. Metilen difenil izosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI) gibi temel hammadde üretimi gitgide artmakta ve fiyatlarının da 2020 yılına kadar olan tahmini periyotta aynı seviyede artmayacağı tahmin edilmektedir. 2014 yılında sert poliüretan köpük talebi; yaklaşık 4.295,8 kilotonda durmuştur (Bu üretim için gerekenler: 2.974,8 kiloton MDI ve 59.0 kiloton TDI).

Özellikle inşaat yalıtım malzemeleri için talebin artması, sert poliüretan köpük talebine önemli katkı sağlaması beklenmektedir. 2020 yılına kadar küresel poliüretan talebi, tahmini süre zarfında % 5.0 birleşik yıllık büyüme oranı (CAGR) büyüme ile 22,058.4 kilotona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Hammadde tedarikinin sabit olacağı beklenmesiyle birlikte, tahmin dönemi boyunca kapasite kullanımının artması ve poliüretan spot fiyatlarının tutarlı kalacağı öngörülmektedir. Ancak, Kuzey Amerika ve Avrupa'da fiyatların Asya Pasifik bölgesine göre daha yüksek olması beklenmektedir. Fiyatlardaki eşitsizlik, Asya pazarındaki üretim koşulları ve bölgedeki ucuz hammadde fiyatlarına dayandırılmaktadır. Lojistik maliyetleri, ucuz işgücü ve uygun hükümet politikaları gibi üretim maliyetini büyük ölçüde etkileyen diğer bileşenler açısından Asya Pasifik bölgesi üretim için oldukça elverişli görülmektedir.

Pazardaki ana yürütücü şirketler; BASF Se, Dow Chemical Company, Huntsman Corp., Mitsui Chemicals Inc. ve Bayer MaterialScience'tır. ABD'de, OSHA ve ACGIH poliüretanlar için maruz kalma sınırları ve kanserojenlik düzeyleri gibi düzenleyici politikalara sahip değildir. Uygun düzenleyici senaryonun, piyasa üzerinde olumlu bir etkiye sahip olması beklenmektedir. Tüketiciler arasında geleneksel polimerlerin çevresel etkileri konusunda farkındalığın artması, bu ürünler için biyo-esaslı ürünlerin geliştirilmesine yol açmıştır [93].

Çizelge 3.5' te son kullanıcıya göre pazarda beklenen poliüretan talebi rakamlarına yer verilmiştir.

Çizelge 3.5 Ürüne göre küresel poliüretan pazar talebi ve yıllık bileşik büyüme oranı (CAGR), 2014-2020 [93]

Ürün	2014 (kiloton)	2020 (kiloton)	Birleşik Yıllık Büyüme Oranı (CAGR) (2014- 2020)
Sert Köpük	4296.0	5844.3	5.2 %
Esnek Köpük	6395.4	8540.6	4.9 %
Boyalar için yapıştırıcılar ve sızdırmazlık ürünleri	2304.0	3124.4	5.2 %
Poliüretan yapıştırıcılar	1268.3	1671.0	4.7 %
Elastomerler	1830.0	2439.1	4.9 %
Diğerleri	338.6	439.0	4.4 %
Toplam (kiloton)	16432.2	22058.4	5.0 %

SÜPERHİDROFOBİK POLİÜRETAN KAPLAMALAR

4.1 Genel Bilgi

Kaplama, alt katman olarak isimlendirilen malzemelerin sıvı, toz veya pasta benzeri materyaller ile örtülmesi suretiyle oluşan yüzeylerine verilen isimdir. Kaplama uygulamaları günümüzde günlük yaşantımızın neredeyse her alanında karşımıza çıkmaktadır. Duvarlar, buzdolapları, mobilyalar, kablolar, dolaplar, CD'ler, evler, arabalar, bilgisayar sistemleri, uçaklar, kâğıtlar ve daha birçok alanda kaplama örneklerini görebilmekteyiz [94]. Kaplamalar, inorganik ve organik kaplamalar olmak üzere ikiye ayrılabilirler. Bunlar içerisinde organik kaplama terimi oldukça eskilere dayanmaktadır, boya uygulamalarını düşünüldüğünde en az 20000 yıl öncesinde kullanıldığını söylenebilmektedir [95], [96]. Organik kaplamalar temel olarak polimerik malzemeler, pigmentler, dolgular ve çeşitli katkı malzemeleri içermektedir. Polimerler kaplamalarda bağlayıcı gibi çalışırlar ve diğer tüm bileşenlerin içerisinde çözündüğü veya dağıldığı bir matris oluştururlar. Kaplamaları inorganik ve organik olarak ikiye ayırmamıza rağmen kaplama yüzeyinde kullanılan çoğu malzemeler için inorganik pigmentler organik matrisler içerisinde dağılmış şekildedir [94].

Yüzeylerin kaplanabilmesi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler için fırça, daldırma ile kaplama, akış ile kaplama, perde kaplama, rulo kaplama, püskürtme ve kimyasal buhar biriktirme gibi sistemler kullanılır. Uygulama yönteminin seçimi:

- ✓ Kaplama karışımının katı, sıvı veya toz formda olması,
- ✓ Kaplanacak filmin kalın veya ince olması,
- ✓ Su esaslı veya yağ esaslı olması
- ✓ Kaplanacak yüzeyin çeşidi ve şekli

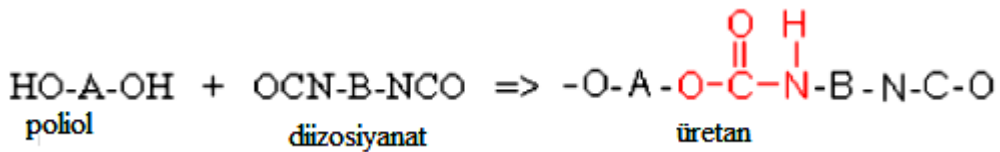
gibi faktörlere bağlıdır [97], [98].

Son on yılda bilim ve teknoloji alanında yüzey kaplamaları ile ilgili özellikle koruyucu ve dekoratif kaplamalar üzerine çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir. Akıllı ve fonksiyonel polimer kaplamalar ile koruyucu, yansıma önleyici, süperhidrofobik, kolayca ve kendi kendini temizleyebilen, bariyer özelliğine sahip, antimikrobiyal ve çürümeyi, kirlenmeyi önleyici yüzeyler geliştirilmiştir [99].

4.2. Hidrofobik Polimerler

Polimer filmler; hidrofobik, kendi kendini temizleyebilen, düşük sürtünme katsayısına sahip, çizilme ve aşınma direnci olan ve istenilen optik özellikleri sağlayabilecek işlevsel özellikleri olan koruyucu ve dayanıklı yüzeyler sağlamak amacıyla malzemelerin kaplanması için kullanılır [100]. Son yıllarda dış etmenlere karşı yüzey özelliklerinin değiştirilebilmesi için akıllı polimer kaplamaları üzerine yapılan çalışmalar da artış gözlenmiştir. Birçok araştırmacı fonksiyonel polimer yüzeylerinin tekrar düzenlenmesi ve yüzey morfolojilerinin bulk /yüzey özellikleri temel alınarak geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır [101]. Ayrıca, doğada gözlenen Nilüfer çiçeği etkisi yapay olarak süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesine ilham kaynağı oluşturmuştur.

Hidrofilik polimerler, ana polimer zincirine bağlı polar gruplar (örneğin; -OH, -COOR, -CO, -NH₂) sayesinde su sever özelliğe sahip olurlar ve yüzeyin ıslanmasını sağlarlar. Yüzeyler, su damlasının temas açısının <90° olduğu koşullarda hidrofilik özellik gösterirler. Geleneksel poliüretanlar yapılarında -NH-COO- grubunu içerirler ve di veya çoklu izosiyanatlar ile poliollerin reaksiyonu sonucu oluşurlar (Şekil4.1).



Şekil 4.1 Üretan gruplarının oluşumu [102]

Poliüretanlar, polimerik endüstri uygulamalarının en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Özellikle kaplamalar, köpük, elyaf ve elastomerlerin üretiminde kullanımı tercih edilmektedir. Poliüretanlar kaplama malzemeleri olarak üstün UV direnci, aşınmaya, korozyona ve kimyasallara karşı direnç ve yüzeylerde sağlanabilen yüksek esneklik ve yapışma özellikleri nedeniyle yüksek kaliteli ürünlerin üretilmesini sağlar. Bu özellikleri sayesinde metal ve tekstil sektöründe birçok polimerik malzeme yerine poliüretanlar almaya başlamıştır [103].

Düşük ıslanma özelliğine sahip kaplamalar genellikle hidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır [104].

Çeşitli yaklaşımlar ile hidrofobik özellik elde edilebilmesi için farklı boyutlarda yapılandırılmış yüzeylerin oluşturulması üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu yaklaşımlardan biri olan Cassie-Baxter'dir. Bu modele göre sıvı, pürüzlü bir yüzey bileşeni üzerinde kompozit bir yüzey oluşturur. Sıvı, pürüzlü yüzey üzerindeki boşlukları doldurmaz. Pürüzlü yüzey üzerindeki girintiler tamamen hava ile dolmuş olup bu hava paketleri sıvıyı tamamen yukarı itmiştir. Bu durumda, ara yüzey sadece sıvı-katı ve sıvı-gaz fazlarından oluşur ve pürüzlü yüzey katı ve sıvı arasında temas eden yüzey alanını azaltır [57].

Poliüretan (PU) yapılarını hidrofobik hale getirmek için, polidimetilsiloksan (PDMS) veya florokarbon (PF) uç grupları ile modifiye edilebilmektedir. Modifiye poliüretan filmler ile elde edilen yüzeyler, hidrofobik uç grupları sayesinde elde ettikleri düşük yüzey enerjileri sayesinde yüksek temas açlarına ($\theta > 90^\circ$) sahip olurlar.

Polidimetilsiloksan ve florokarbon polimerleri bilinen en iyi hidrofobik polimerlerdir. Genel yapıları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. PDMS tekrarlanan $-(CH_3)_2SiO$ üniteleri sayesinde yüksek esnekliğe sahip, mükemmel biyo uyumluluk, kimyasal olarak inert, ısı stabilizesi, düşük camsı geçiş sıcaklığı ($T_g: -123^\circ C$) ve şeffaf optik özellikleri ile yaygın bir kullanıma sahiptir. PDMS ile elde edilen bu güçlü özellikler ve elastikiyet yapısını oluşturan siloksan zinciri sayesinde gerçekleşmektedir (Si-O: 107 kcal/mol). PDMS, non polar metil gruplarına sahiptir ve kaplanan yüzeyin enerjisini 16-21 dyn/cm'ye kadar düşürebilir.



Şekil 4.2 Siloksan ve florokarbon zincir yapıları [102]

Florokarbon zincirleri, tekrarlanabilir güçlü C-F bağları sayesinde kimyasal olarak inert, ısı stabilizesi, düşük sürtünme katsayısı, hidrofobik ve lipofobik özelliklere sahiptir. Zincirin ana omurga yapısını C-C (607 kJ/mol) ve C-F (552 kJ/mol) bağları oluşturur. Flor atomu büyüklüğü C-C zinciri etrafında düzgün ve sürekli bir tabaka oluşmasını sağlar. Bu yapı moleküler kararlılık ve kimyasal direnç oluşmasını sağlar. Florokarbonlar yapıları gereği düşük yüzey enerjisi sağlarlar. Bu özellikleri sayesinde

biyo-malzemeler, optikler, tıbbi cihazlar gibi alanlarda yaygın kullanıma sahiptirler [102].

4.3 Kaplama Prosesleri

4.3.1 Sol-jel yöntemiyle kaplama prosesi

Sol-jel yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli aerojel malzemelerdir.

“Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-gel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücünden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine “sol”ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. “Sol” bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel haline dönüşecektir. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelecektir.

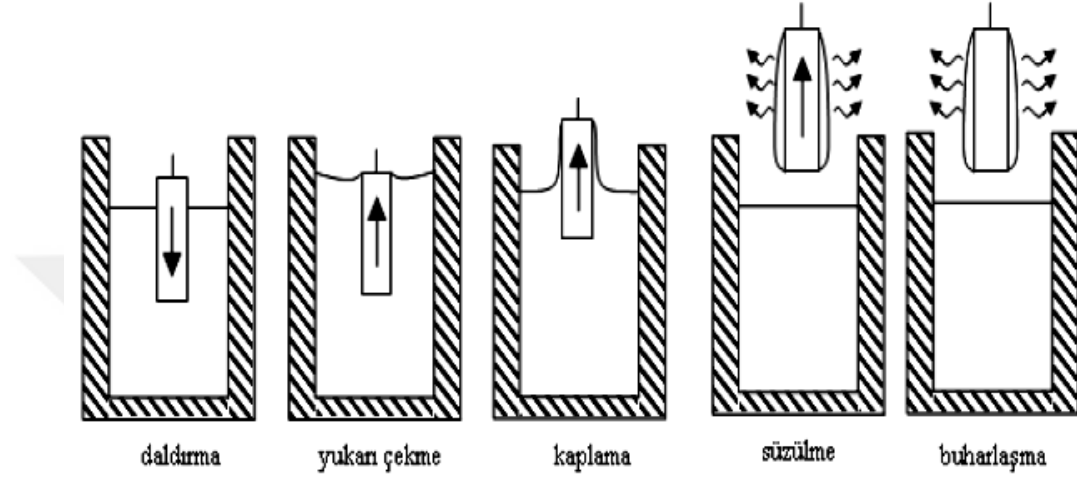
Sol-gel yönteminin birçok avantajı vardır. Bu yöntemde kullanılan alet ve malzemeler çok basittir. Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve saf bir kaplama elde edilir. Enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir [104].

4.3.1.1 Daldırma yöntemiyle kaplama

Yöntem sol – gel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Hemen hemen saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Yöntem, bir cam taşıyıcının hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkartılması yoluyla kaplanması

işlemdir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada zamanla değişmez.

Daldırma yöntemi Şekil 4.3’de görüleceği üzere daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma (alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma normal olarak yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir) olmak üzere 5 aşamadan oluşur.



Şekil 4.3 Daldırma yönteminin beş aşamalı sürecini gösteren bir dizi çizimdir. Her aşama, bir taşıyıcı solenin bir kapta daldırılması ve çıkarılmasıyla ilgili bir durumu göstermektedir.

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

- Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir.
- Düzgün kalınlık elde edilir.
- Kalınlık kontrol edilebilir
- Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
- Çözücü ve çözeltilerinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- Maliyeti diğer yöntemlere göre daha ucuz olabilir.

Bu yöntemin olumsuz yönleri ise şunlardır:

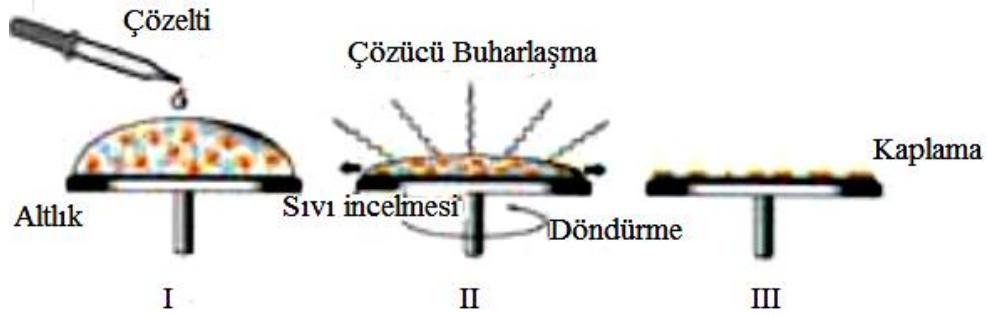
- Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
- Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir (fakat kullanılabilir).

- İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir [106].

4.3.1.2 Döndürme yöntemiyle kaplama tekniği (Spin Coating)

Döndürme kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak süreç bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır.

Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Şekil 4.4' de kaplama adımları şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ile jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır [106].



Şekil 4.4 Döndürme yöntemi ile kaplama [106]

4.3.1.3 Akma yöntemiyle kaplama tekniği

Bu kaplama tekniğinde, kaplama kalınlığı numunenin eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine, çözücünün buharlaşma hızına bağlı olarak değişmektedir. Günümüzde bu yöntem poli karbonat yapısından oluşan sert yüzeylerin yapımında kullanılmaktadır ancak cam yüzeylerde fonksiyonel kaplamaların elde edilmesi için de kullanılabilir. Yöntemin avantajı düzlemsel olmayan büyük numunelerin kolaylıkla kaplanmasını sağlamasıdır [55].

4.3.1.4 Laminer kaplama tekniği

Döndürme yöntemiyle kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde

kaplama sıvısının sadece % 10–20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapiler veya laminer) akış prosesi tarafından geliştirilmiştir [55].

4.3.1.5 Merdaneli kaplama yöntemi

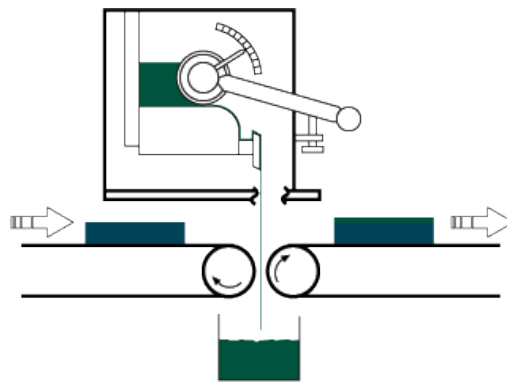
Merdaneli kaplama prosesi sürekli dönen bir ya da birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir altlık ya da ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir. En yaygın uygulama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı sanayisinde yaygın olarak kullanılır [55].

4.3.1.6 Baskı Kaplama

Yaygın olarak dekor camlar için kullanılan baskı tekniğidir. Bu teknikte, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir [106].

4.3.2 Perde Kaplama

Bu sistemde, natürel şekilde akan şelale görüntüsündeki perde makinesiyle (PTFE, silikon boya vb. ürünler ile) düz metal yüzeylere kaplama yapmak mümkün olmaktadır. Şekil 4.4 perde kaplama makinesi çalışma prensibi görülmektedir. Önce kaplama yapılmakta daha sonra ise metale şekil verilmektedir. Perde kaplama hatları ile saatte 1.500 ile 4.000 adet arası üretim yapılabilir. (Ø240 mm için) [107].

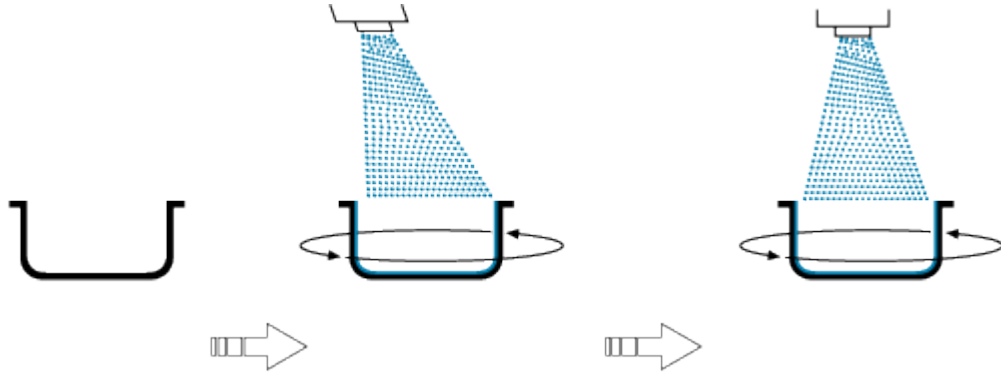


Şekil 4.5 Perde kaplama sistemi [107]

4.3.3 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama Tekniği

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozülde püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Bu sistemde, püskürtme yöntemi (Şekil 4.5) ile

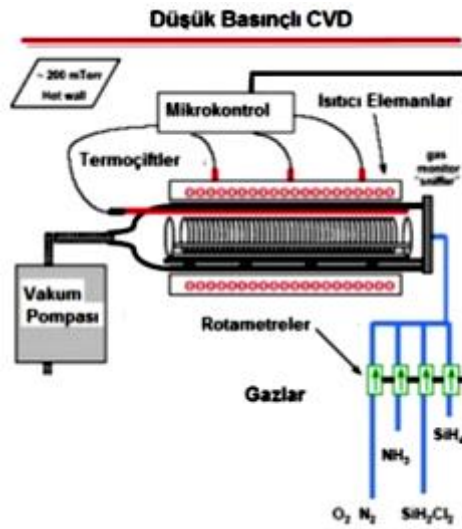
daha önceden şekil verilmiş olan yüzeylere kaplama yapılmaktadır. Sprey kaplama hatlarının kapasitesi saatte 200 adet ile 1.500 adet arasında değişmektedir [55], [107].



Şekil 4.6 Püskürtme yöntemi ile kaplama [107]

4.3.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması kimyasal biriktirme (Chemical Deposition, CVD) yöntemi olarak tanımlanır. Yöntem temelde ‘buhar fazından’ ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeye dayanır [106].



Şekil 4.7 CVD kapalama tekniği [108]

CVD çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamaları arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütsel malzeme ve toz üretiminde de kullanılır [55].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, tekstil ve inşaat sektörlerinde yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmak üzere süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışmalarda iki farklı sentez yöntemi kullanılarak floro poliüretan sentezi yapılmıştır.

Birinci sentez yönteminde, sentetik esaslı ticari polioller ile diizosiyanatların reaksiyonu sonucu oluşan prepolimer, flor gruplarına sahip dialkol uçlu perfloropolieter ile modifiye edilmiş ve zincir uzatma işlemi ile sonlandırılarak floro poliüretan elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise öncelikle çözücüsüz sıvı oligoester (SSO) ve floro-izosiyanat (F₆IPDI) sentezleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen SSO F₆IPDI'nın reaksiyonu ile elde edilen florlu prepolimere çapraz bağlayıcı (bloke izosiyanat, Desmodur[®] N3300) ilave edilerek floro poliüretan (FPU) sentezlenmiştir ve filmleri hazırlanmıştır. FPU filmlerin yüzeyine kazandırılan hidrofobik özelliklerin artırılması amacı ile sentezlenen floro poliüretan matrisine farklı hidrofobik yüzey fonksiyonuna sahip nano silikalar eklenerek FPU/silika filmleri elde edilmiştir. Sentezlenen FPU film yüzeylerinin hidrofobik özellikleri su ile kontak açıları ölçülerek incelenmiştir.

5.1 Kullanılan Hammaddeler

Tez çalışmasında, sentetik esaslı ticari polioller esaslı elde edilen flor poliüretanlar ve çözücüsüz sıvı oligoester esaslı polioller arasında elde edilen floro poliüretanlara ait kimyasal hammaddeler sırası ile Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de listelenmiştir.

Çizelge 5.1 Sentetik esaslı ticari polioller esaslı sentezlenen floro poliüretan için kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Kodlama	Kimyasal Yapı	Moleküler Yapı	Marka
Voranol 2000 L	PPG 2000	Polieter poliöl		Dow Chemicals
Voranol 1010 L	PPG 1000	Polieter poliöl		
Terathane 2000	PTMEG 2000	Poli (tetrametilen eter glikol)		
Terathane 1000	PTMEG 1000	Poli (tetrametilen eter glikol)		Invista
Eternacoll PH 200	PC 2000	Polikarbonat poliöl		UBE
Eternacoll PH 100	PC 1000	Polikarbonat poliöl		
Vestanat IPDI	IPDI	İzoforon diizosiyanat		Evonik
Desmodur W	H ₁₂ MDI	Disikloheksilmet an-4,4'-diizosiyanat		Bayer
Desmodur H	HDI	Heksametilen-1,6-diizosiyanat		Bayer
Fluorolink D10 H	FD -10	Dialkol uçlu Perfloropolieter	HOCH ₂ CF ₂ O(CF ₂ C +F ₂ O) _p (CF ₂ O) _q CF ₂ CH ₂ OH	Solvay
Dibutil tin dilaurat	DBTDL	Dibutil tin dilaurat	C ₃₂ H ₆₄ O ₄ Sn	Ruichechem
1,4 Butandiol	BuOH	1,4 Butandiol		ISP

Çizelge 5.2 SSO esaslı sentezlenen floro poliüretan için kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Kodlama	Moleküler Yapı	Marka
Adipik Asit	Ad-As		Brentag
Azelaik Asit	Az-As		Emery
1,4 Butandiol	BuOH		ISP
1,1,1 trimetilol propan	TMP		Perstorp
Butil kloro dihidroksi kalay	FASCAT 4101		PMC
Fluowet EA 600	F ₆ OH	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ OH	Clariant
Vestanat IPDI	IPDI		Evonik
Zirkonyum (IV) Butoksit	Zr4B		Sigma
Desmodur N 3300	DN-3300		Bayer
Cabosil TS 720	NS-720		Cabot
Cabosil TS 610	NS-610		Cabot
Cabosil TS 530	NS-530		Cabot
Aerosil 812 S	NS-812		Evonik

5.2 Kullanılan Cihazlar

Aplikatör: TQC VF2167-054 marka havuz tipi film aplikatörü, 60 mm genişliğinde film verebilen önceden belirlenmiş 4 farklı derinlikte (300 μ m-400 μ m-500 μ m ve 600 μ m) yarığı olan dört yüzlü bir film aplikatörüdür. Hazırlanan flor modifiye formülasyonlarını istenilen kalınlıkta ve homojen olarak uygulayabilmek ve düz film çekmek amacıyla bu aplikatör kullanılmıştır. Bu çalışmada filmler 600 μ m' lik kalınlıklarda çekilmiştir.



Şekil 5.1 TQC VSF 80 havuz tipi aplikatör

Teflon Kalıp: 225 mm x 225 mm x 10 mm ebatlarında kalıpların üzerinde aplikatör yardımı ile serbest film hazırlanması amacıyla tasarlanmıştır.



Şekil 5.2 Film çekilmiş teflon kalıp

Etüv: Teflon kalıplar yardımı ile hazırlanan filmler etüvde farklı sıcaklık ve sürelerde bekletilerek filmlerin kürlenebilmesi için kullanılmıştır.



Şekil 5.3 Etüv

FT-IR Spektrofotometre: Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları PerkinElmer Spektrum 100 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak aydınlatıldı.



Şekil 5.4 ATR FT-IR

¹H-NMR Spektrofotometre: Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları Bruker Avance III 500 MHz Spektrometresi markalı NMR cihazı kullanılarak alındı.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı: Polimerik filmlerin dinamik su temas açıları Sigma 701 tensiyometre kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 5.5 Sigma 701 tensiyometre

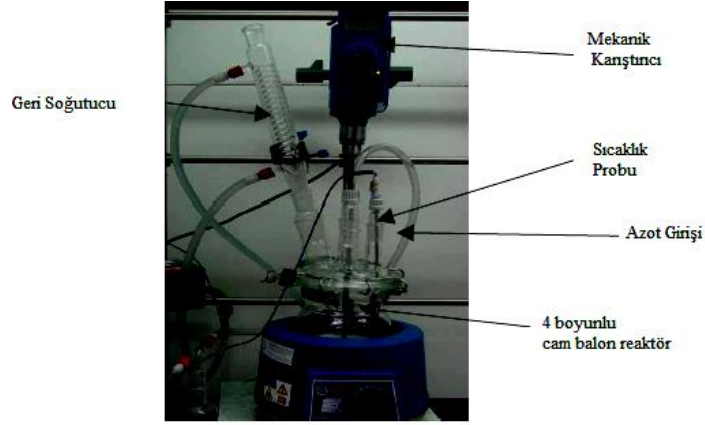
Ultrasonik Banyo: Hazırlanan silika partiküllerin etanol içerisinde ve polimer içerisinde yeterince dağıtılması amacıyla UC-10 marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 5.6 Ultrasonik Banyo

5.3 Sentetik Ticari Poliöl Esaslı Floro Poliüretan Sentezi

Bu yöntemle yapılan deneysel çalışmalarda floro poliüretan sentezlenebilmesi için üç reaksiyon basamağı kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği reaksiyonlar için Şekil 5.7'de yer alan düzenek kullanılmıştır.

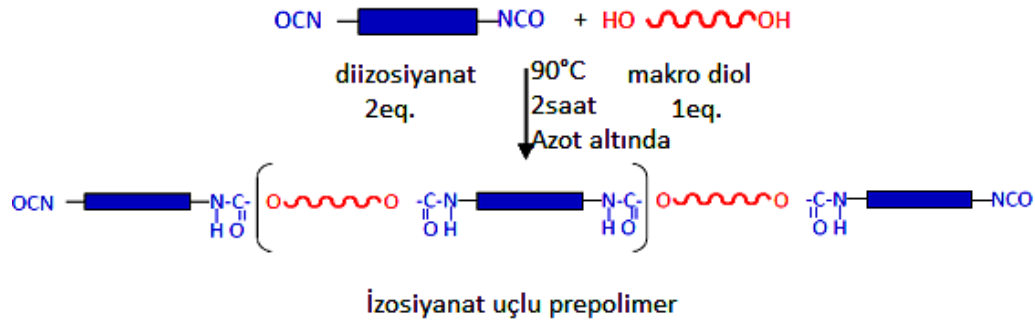


Şekil 5.7 Floro poliüretan sentezi için reaksiyon düzeneği

5.3.1 Prepolimer Basamağı

Tez kapsamında hazırlanacak olan prepolimerde farklı molekül ağırlıklarına ve yapılarına sahip sentetik ticari polioller (PPG, PTMEG veya PC) ve diizosiyanatlar (IPDI, H₁₂MDI veya HDI) kullanılmıştır. Prepolimer eldesi için yapılan deneysel çalışmalar sırasında farklı NCO/OH mol oranları ile çalışmalar yapılmıştır.

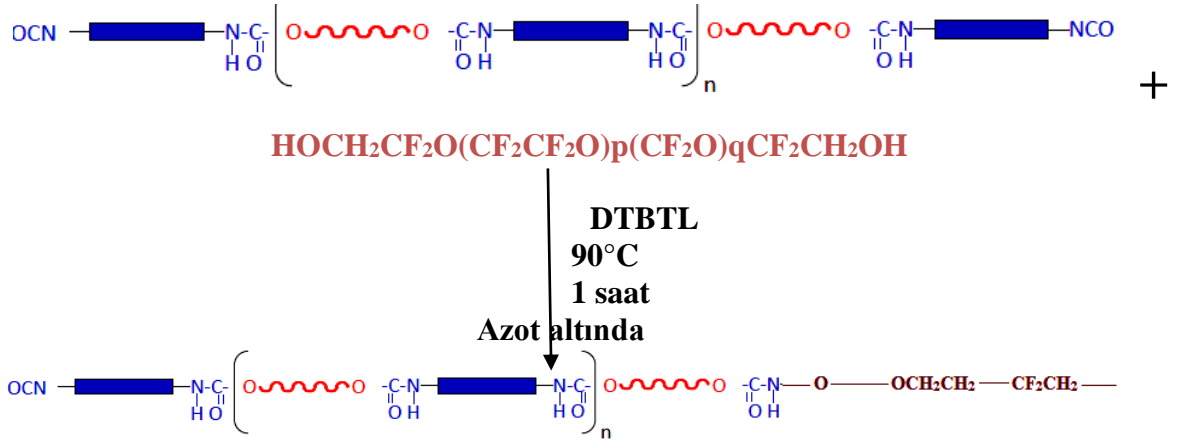
Poliol ve diizosiyanat 500 mL'lik 4 boyunlu cam balon reaktöre beslenmiştir. Cam balon reaktör, azot altında 90°C'ye ısıtılır. Reaksiyon, 90°C'de 2 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 2 saat sonunda oluşan prepolimerden serbest -NCO tayini yapmak için numune alınmıştır. Serbest NCO tayini titrasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.8 İzosiyanat Uçlu Prepolimer Sentezi

5.3.2 Prepolimerin Flor Grupları ile Modifiye Edilme Basamağı

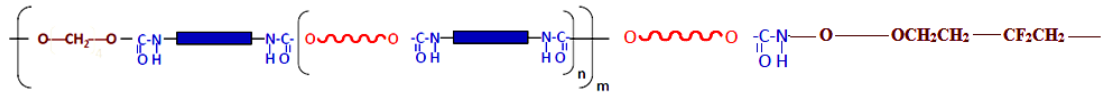
Prepolimer, DBTDL kataliz varlığında Flurolink D10-H ile reaksiyona sokularak flor modifiye poliüretan sentezlenmiştir. Reaksiyon 90°C'de 1 saat süre ile azot altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan polimerden serbest -NCO tayini yapmak için numune alınmıştır. Serbest NCO tayini titrasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9 Flor modifiye poliüretan

5.3.3 Zincir Uzatma Basamağı

Küçük molekülü bir alkol yardımı ile zincir uzatma reaksiyonu gerçekleştirilir. Flor modifiye polimer, 60°C ye soğutulur ve 1,4 Butandiol 5 dakika süre ile sisteme beslenir. Elde edilen polimer aplikatör yardımı ile teflon kalıplara serbest film oluşturması için dökülür. Nihai ürün içerisindeki serbest NCO değeri titrasyon yöntemi ile belirlenir. Sentezlenen flor modifiye poliüretanın karakterizasyonu için FT-IR,¹H NMR ve temas açısı ölçüm cihazları kullanılmıştır.



Şekil 5.10 Zincir uzatma sonrası flor modifiye poliüretan

Tez kapsamında hazırlanan floro poliüretanların kimyasal maddelere göre genel kodlamaları Çizelge 5.3' de listelenmiştir.

5.4 SSO Esaslı Floro Poliüretan Sentezi

Tezin bu bölümünde florlu izosiyanat gruplarının hidroksil uçlu çözeltisiz sıvı oligoester ile reaksiyonu sonucu florlu oligoester elde edilmiştir. Elde edilen prepolimere çapraz bağlayıcı olarak bloke izosiyanat yapısı ilave edilmiştir. Nihai ürüne daha sonra yüzey pürüzlülüğünün sağlanarak süperhidrofobiklik özelliklerinin geliştirilebilmesi için hidrofobik yüzey fonksiyonlu nano silika ilave edilmiştir.

Çizelge 5.3 Hazırlanan floro poliüretan filmlerin içeriklerine göre genel kodlamaları

Kullanılan Kimyasallar		r (NCO/OH)	Film Kodlaması
PPG 2000	H ₁₂ MDI	2.0	FPU 1-2.0
		1.8	FPU 1-1.8
		1.5	FPU 1-1.5
	HDI	2.0	FPU 2-2.0
		1.8	FPU 2-1.8
		1.5	FPU 2-1.5
	IPDI	2.0	FPU 3-2.0
		1.8	FPU 3-1.8
		1.5	FPU 3-1.5
PPG 1000	H ₁₂ MDI	2.0	FPU 4-2.0
		1.8	FPU 4-1.8
		1.5	FPU 4-1.5
	HDI	2.0	FPU 5-2.0
		1.8	FPU 5-1.8
		1.5	FPU 5-1.5
	IPDI	2.0	FPU 6-2.0
		1.8	FPU 6-1.8
		1.5	FPU 6-1.5
PC 2000	H ₁₂ MDI	2.0	FPU 7-2.0
		1.8	FPU 7-1.8
		1.5	FPU 7-1.5
	HDI	2.0	FPU 8-2.0
		1.8	FPU 8-1.8
		1.5	FPU 8-1.5
	IPDI	2.0	FPU 9-2.0
		1.8	FPU 9-1.8
		1.5	FPU 9-1.5
PC 1000	H ₁₂ MDI	2.0	FPU 10-2.0
		1.8	FPU 10-1.8
		1.5	FPU 10-1.5
	HDI	2.0	FPU 11-2.0
		1.8	FPU 11-1.8
		1.5	FPU 11-1.5
	IPDI	2.0	FPU 12-2.0
		1.8	FPU 12-1.8
		1.5	FPU 12-1.5
PTMEG 2000	H ₁₂ MDI	2.0	FPU 13-2.0
		1.8	FPU 13-1.8
		1.5	FPU 13-1.5
	HDI	2.0	FPU 14-2.0
		1.8	FPU 14-1.8
		1.5	FPU 14-1.5
	IPDI	2.0	FPU 15-2.0
		1.8	FPU 15-1.8
		1.5	FPU 15-1.5
PTMEG 1000	H ₁₂ MDI	2.0	FPU 16-2.0
		1.8	FPU 16-1.8
		1.5	FPU 16-1.5
	HDI	2.0	FPU 17-2.0
		1.8	FPU 17-1.8
		1.5	FPU 17-1.5
	IPDI	2.0	FPU 18- 2.0
		1.8	FPU 18-1.8
		1.5	FPU 18-1.5

5.4.1 Çözücüsüz Sıvı Oligoester Sentezi (SSO)

SSO sentezi için diasit ve diol'ün esterifikasyonu ile düz zincirli oligoester; yapıya üç fonksiyonlu (-OH gruplu) triol ilavesi ile üç fonksiyonlu oligoester sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilecek oligoesterlerin molekül ağırlıkları 800 ila 1000 g/mol arasında olması beklenmektedir.

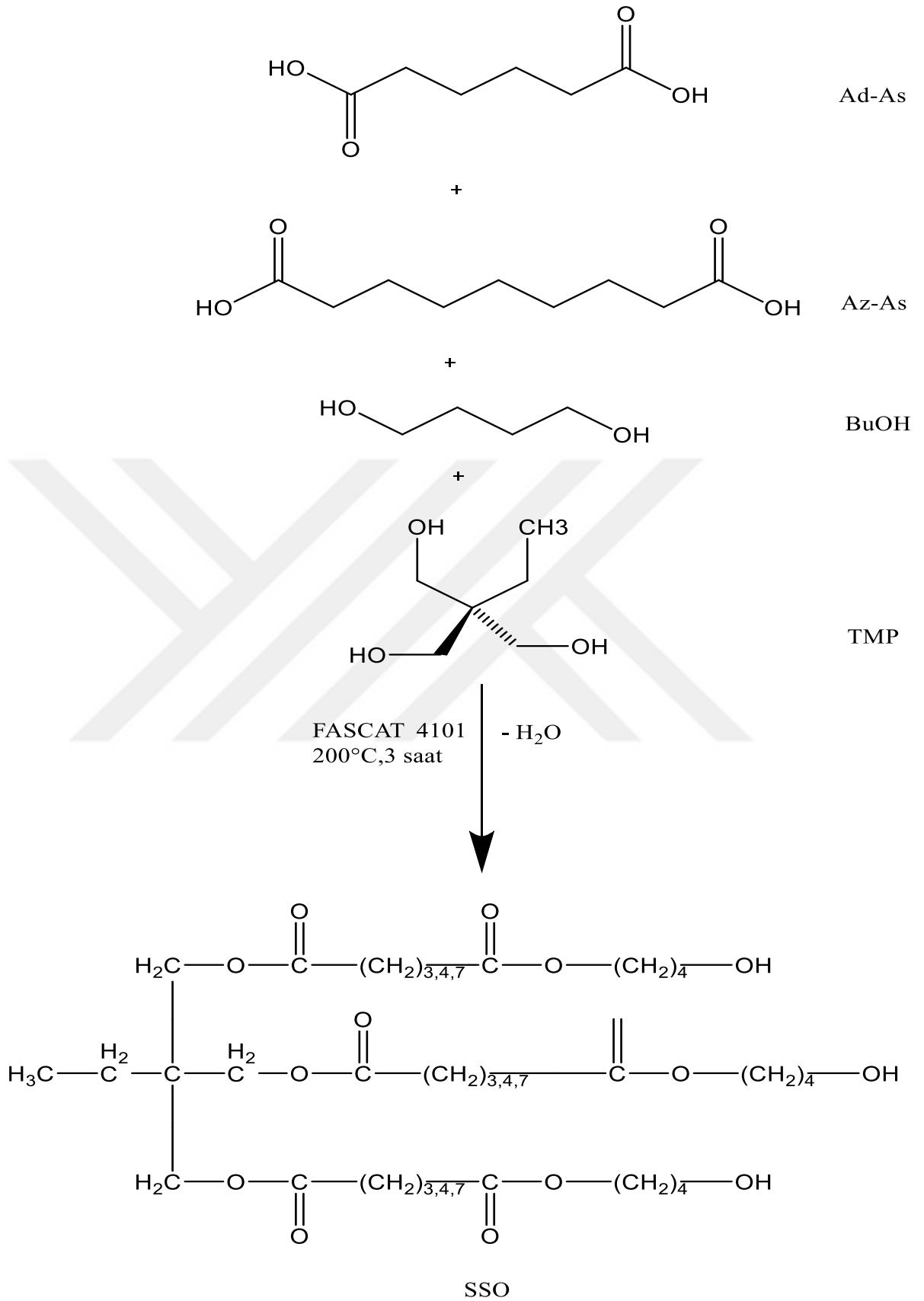
Floro poliüretan sentezinde kullandığımız üç fonksiyonlu oligoester sentezi için Şekil 5.11'de yer alan düzenek kullanılmıştır. 500 mL'lik 3 boyunlu cam balon reaktöre sırası ile adipik asit (0,2 mol), azelaik asit (0,1 mol),1,4 Butandiol (0,3 mol) ve TMP (0,1 mol) olacak şekilde azot altında reaktöre beslenmiştir. Sonra reaksiyonu katizlenmesi için FASCAT 4101 (toplam ağırlığın %0,1'i olacak şekilde) reaktöre eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak 140 °C 'ye çıkarılmış ve sıcaklık 200°C' ye ulaştığı zaman 3 saat reaksiyon yapılmıştır. Reaksiyona teorik su miktarı destilat olarak toplanması tamamlanincaya kadar devam edilmiştir. SSO sentezine ait şema Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



1. 500 mL'lik 3 boyunlu Cam Balon Reaktör
2. Mekanik Karıştırıcı
3. Kafes Isıtıcı
4. Dean Stark Trap
5. Geri Soğutucu
6. Destilat toplamak için Beher
7. Termometre

Şekil 5.11 SSO Sentezi için kullanılan reaktör düzeneği

Transesterfikasyon yöntemi ile elde edilen oligoesterlerin karakterizasyonu için FT-IR ve ¹H NMR kullanılmıştır.



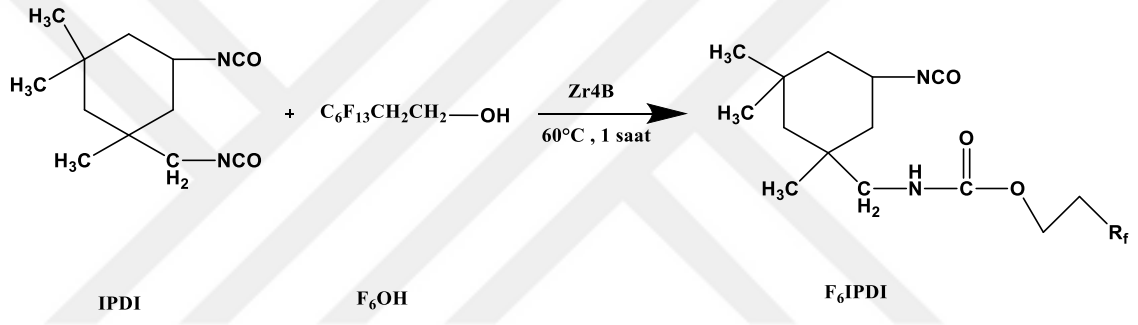
Şekil 5.12 Üç fonksiyonlu oligoester sentez şeması

5.4.2 F₆IPDI Sentezi ve Karakterizasyonu

-NCO uçlu flor üretan (F₆IPDI) sentezi tek basamaklı bir reaksiyondur. Zirkonyum (IV) butoksit katalizörü varlığında IPDI ve Perfloroalkil alkol (F₆-OH) aşağıdaki reaksiyon koşullarında sentezlenmiştir:

- ✓ OH /NCO mol oranı: 0,8 / 0,2
- ✓ Reaksiyon Sıcaklığı: 60°C
- ✓ Reaksiyon Süresi: 1 saat

Floro üretan reaksiyonu Şekil 5.13’de gösterilmiştir.



Şekil 5.13 F₆IPDI sentezi

Sentezlenen F₆IPDI molekülü yapı analizi için FT-IR ve ¹H NMR kullanılmıştır.

5.4.3 Floro Poliüretan(FPU) Sentezi

Tezin bu aşamasında F₆IPDI ve SLO, NCO/OH mol oranı 1:20 olacak şekilde karıştırılmıştır. Burada -NCO uçlu flor yapısında yer alan -NCO gruplarını SSO ile tamamen reaksiyona girmesi ve ortamda yeterince -OH grubunun kalması hedeflenmiştir. Oluşan prepolimer yapıya çapraz bağlayıcı olarak Desmodur N 3300 ilave edilmiştir. Çapraz bağlayıcı eklendikten hemen sonra floro poliüretan 600 µm’lik aplikatör yardımı ile teflon kalıp üzerine filmi dökülmüştür. Hazırlanan filmler kürlenmesi için etüvde 80 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Floro poliüretan filmin özellikleri FT-IR, ¹H NMR ve temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir.

FPU reaksiyonu gerçekleştirildikten sonra yüzey pürüzlülüğü oluşturabilmek için hidrofobik yüzey fonksiyonlu nano silika partikülleri ilave edilmiştir. Hidrofobik silikaların FPU içerisinde homojen olarak dağılabilmeleri için etanol içerisinde

dispersiyonları hazırlanmıştır. Silikaların FPU uyumluluğunu belirleyebilmek için çalışmalarımızda 4 farklı hidrofobik yüzey fonksiyonlu nano silika kullanılmıştır. FPU içerisine ağırlıkça % 3, 6, 9 ve 12 olacak şekilde dispersiyonları eklenmiştir. Silika eklenen FPU/Silika karışımları ultrasonik banyoda 5 dakika karıştırıldıktan sonra 600 µm'lik aplikatör yardımı ile teflon kalıplara dökülmüştür. Filmler etüvde 80°C'de 3 saat kurlenmesi için bekletilmiştir. Oluşan filmlerin özellikleri temas açısı ölçümü ile kontrol edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan hidrofobik yüzey fonksiyonlu silikalara ait özellikler Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 Hidrofobik Yüzey Fonksiyonlu Silikaların Özellikleri

Silika Çeşitleri	Ortalama Partikül Büyüklüğü	B.E.T Yüzey Alanı m ² /g	Yüzey İşlemi
Cabosil TS 720	0.2-0.3 µm	120	PolidimetilSiloksan (PDMS)
Cabosil TS 610	0.2 -0.3 µm	125	Dimetildiklorosilan (DiMeDi)
Cabosil TS 530	7 -10 nm	225	Hekzametildisiloksan (HMDZ)
Aerosil 812 S	7 nm	220	Hekzametildisiloksan (HMDZ)

5.5 Floro Poliüretanların Film Karakterizasyonları

5.5.1 FT-IR

FTIR, numune tarafından absorplanan kızılötesi ışınımını dalga boylarına göre ölçmekte ve bu adsorpsiyon verilerini kullanarak, moleküler bileşikleri ve yapıları tanımlamaktadır.

DeneySEL çalışmalar sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin moleküler yapı analizi PerkinElmer Spektrum 100 marka FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır.

5.5.2 ¹H NMR

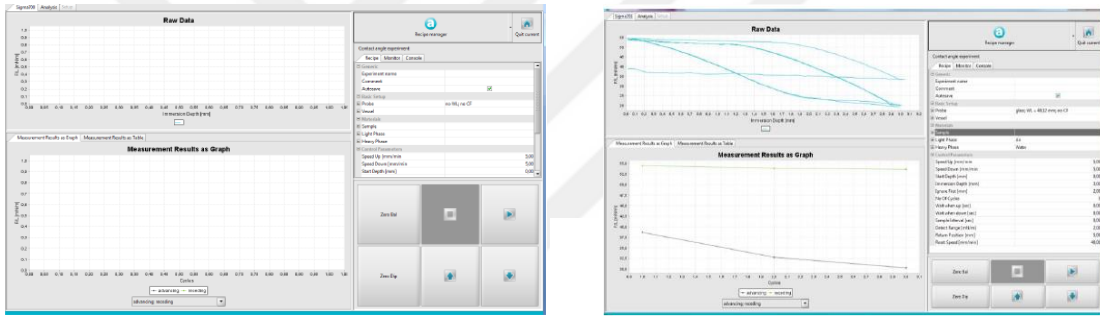
NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Çekirdeklerin 4-900 MHz (75m-0,33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki

elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.

Sentetik ve oligoester temeli ile üretilmiş olan floro poliüretanlar ve FPU sentezi gerçekleşmesi için deneysel olarak üretilmiş olduğumuz SSO ve F₆IPDI yapıları Bruker Avance III 500 MHz Spektrometresi markalı NMR da analiz edilmiştir. SSO' ya ait proton NMR' ı ile elde edilen ürünün molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

5.5.3 Temas Açısı

Tez çalışmaları sonucunda elde edilen filmlerin temas açısı ölçümleri için Sigma 701 tensiyometresi kullanılmıştır. Cihaz ile ilerleyen ve gerileyen temas açılarının ölçümleri alınarak yüzey temas gecikmesi (histerisi) değerlendirilmiştir (Şekil 5.14).



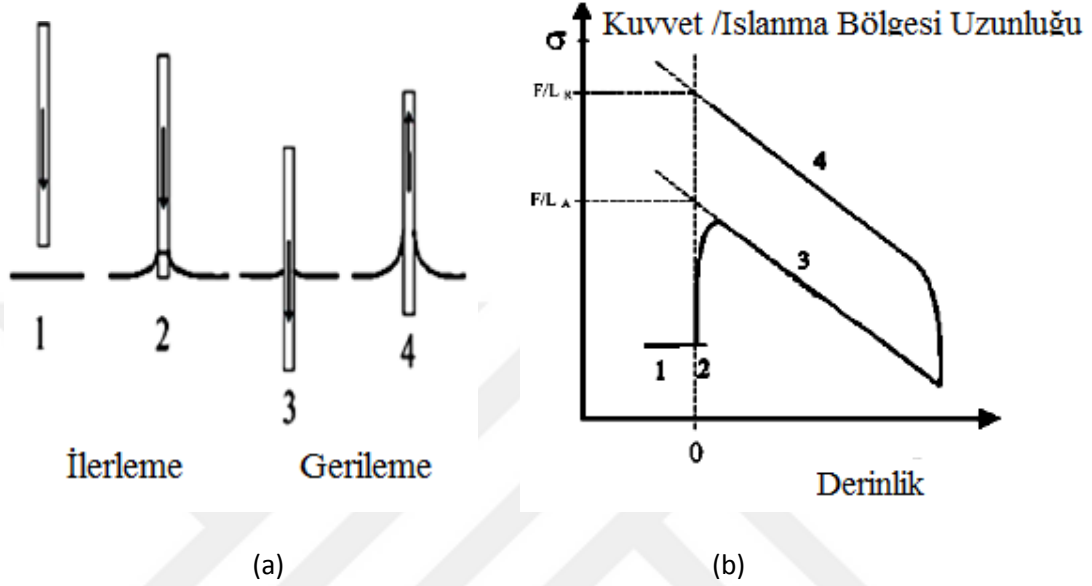
Şekil 5.14 Sigma 701 Tensiyometre Temas Açısı Ölçüm Ekran Görüntüsü [109]

Bu yöntem ile katı bir örnek bir test sıvısı ile temas ettiği andaki kuvveti ölçer. Tensiyometrik yöntem ile temas açısının ölçülebilmesi için etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisinin önceden bilinmesi gerekir. Bu yüzden ilk önce yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da Du Nouy halka yöntemiyle ölçülür. Daha sonra test edilecek katı parçası örneği sıvı üzerindeki teraziye asılır. Sıvı yükseltildiğinde katıya temas eder ve terazi üzerinde farklı bir kuvvet saptanır. Katının sıvıyla temasa geçtiği nokta sıfır dalma derinliği olarak adlandırılır. Katı derin bir noktaya daldırılacak olursa, bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve sıvının kaldırma kuvvetleri toplamına eşit olacaktır. Probun ağırlığı önceden hesaplanabilir ve sıfır olarak ayarlanır. Daldırma sıfır derinliği biraz geriye çekilerek, batmanın etkisi de ortadan kaldırılır. Böylece sadece ıslatma kuvveti kalır. ıslatma kuvveti, eşitlik (5.1)'de tanımlanmıştır.

$$F_{ıslatma} = \gamma_{SG} P \cos\theta \quad (5.1)$$

F: ıslatma kuvveti , γ : sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimi, P:çubuğun çevresi ve θ :temas açısı olarak tanımlanır.

Sıvı içine daldırılmış katının bu hesaplama yardımıyla ilerleme temas açısı θ_A ve gerileme temas açısı θ_R ile bulunur. Bu sayede temas açısı gerilemesi (histerisis) ölçülebilir. Deneylerde Şekil 5.15’de görüldüğü üzere 4 aşamada ölçüm gerçekleştirir.



Şekil 5.15 (a) Temas açısı hesaplanabilmesi için filmin sıvı yüzeyine dalma hareketleri (b) Hesaplamalarda kullanılan derinlik vs. kuvvet/ıslanma uzunluğu grafiği [109]

DENEYSEL SONUÇLAR**6.1 Sentetik esaslı floro poliüretan filmlerin sonuçları ve değerlendirmeleri**

PPG 2000 ve PPG 1000 poliollerinin farklı diizosiyanatlarla farklı reaksiyon koşullarında sentezlenen floro poliüretanlara ait film özellikleri ve dinamik su temas açıları sırası ile Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de listelenmiştir.

Çizelge 6.1 PPG 2000 ile Elde Edilen FPU’ların Özellikleri

Film Numarası	r (NCO/OH)	Film Özelliği*	Su Temas Açısı (TA) (°)
FPU 1-2.0	2.0	3	110
FPU 1-1.8	1.8	2-3	100
FPU 1-1.5	1.5	2-	100
FPU 2-2.0	2.0	5	80
FPU 2-1.8	1.8	4-5	75
FPU 2-1.5	1.5	4	75
FPU 3-2.0	2.0	0	n.a
FPU 3-1.8	1.8	0	n.a
FPU 3-1.5	1.5	0	n.a

* Film özellikleri görsel olarak değerlendirilmiştir. 0: Çok yapışkan, 1: Çok Yumuşak, 2:Yumuşak, 3: Orta Sert, 4:Sert, 5:Çok Sert
n.a: Ölçüm yapılamamıştır

Çizelge 6.2 PPG 1000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri

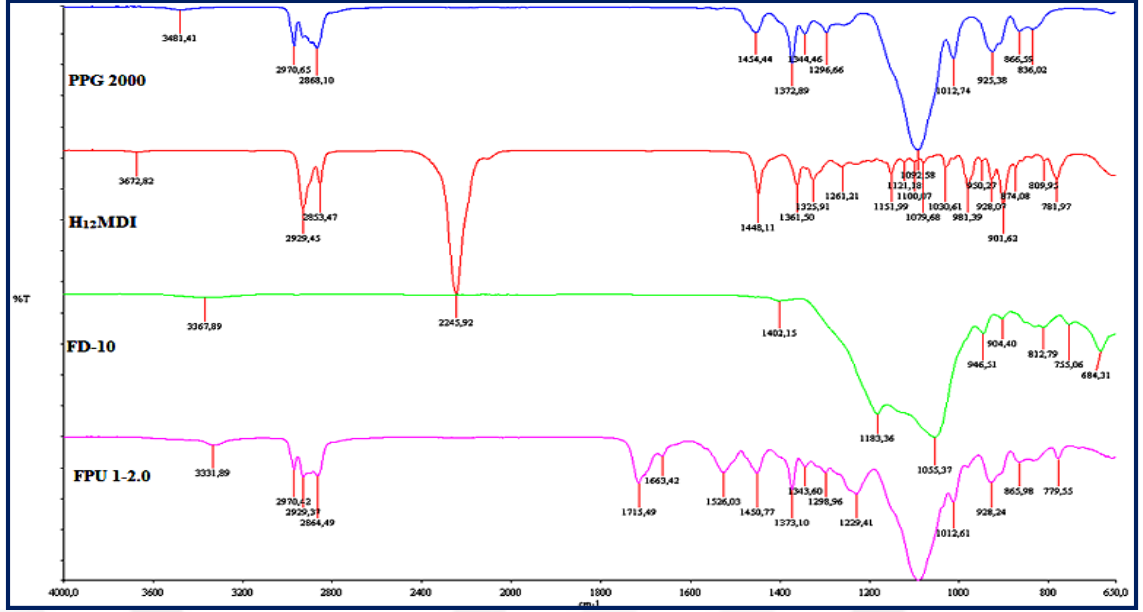
Film Numarası	r (NCO/OH)	Film Özelliği*	Su Temas Açısı (TA) (°)
FPU 4-2.0	2.0	3 -4	110
FPU 4-1.8	1.8	3-4	100
FPU 4-1.5	1.5	3-4	100
FPU 5-2.0	2.0	4-5	80
FPU 5-1.8	1.8	4-5	75
FPU 5-1.5	1.5	4-5	75
FPU 6-2.0	2.0	0	n.a
FPU 6-1.8	1.8	0	n.a
FPU 6-1.5	1.5	0	n.a

* Film özellikleri görsel olarak değerlendirilmiştir. 0: Çok yapışkan, 1: Çok Yumuşak, 2:Yumuşak, 3: Orta Sert, 4:Sert, 5:Çok Sert
n.a: Ölçüm yapılamamıştır

Floro poliüretan sentezi için kullanılan farklı molekül ağılıklarına sahip PPG' lerin farklı NCO/OH mol oranlarında oluşan filmlerinin su temas açısı ve film özellikleri incelenmiştir. PPG poliölünün farklı diizosiyanatlar ile yapılan çalışmalarında H₁₂MDI ile NCO/OH oranının 2 olarak kullanıldığı çalışmalarda en ideal film yapısına ulaştığı tespit edilmiştir.

Tez çalışmalarımızda floro poliüretanların sentez reaksiyonları FT-IR spektrometresi ile izlenmiştir.

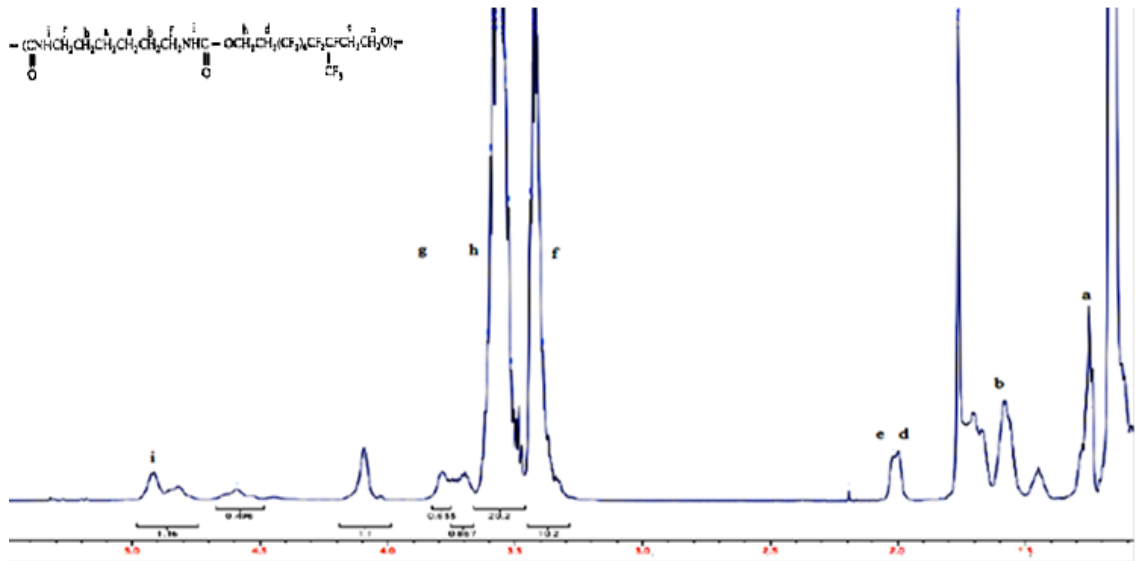
PPG 2000 esaslı floro poliüretanın (FPU1-2.0) FT-IR spektrumu Şekil 6.1'de gösterilmiştir. FPU 1-2.0 sentezinde, H₁₂MDI'da 2243 cm⁻¹ de yer alan ve -NCO geriliminden gelen serbest izosiyanat piki reaksiyon sonunda kaybolmaktadır. FPU 1-2.0 polimer spektrumunda 3330 cm⁻¹ de üretan grubunun karakteristik bantlarından -NH germe frekansı, 1718 cm⁻¹ de NHCOO 1536 cm⁻¹ de ise N-H bükülmesinden dolayı oluşan pikler görülmektedir. C-F gerilimi gösteren bant ise 950 ile 140 cm⁻¹ de görülmektedir. Diğer poliüretanların FT-IR spektrumları da Ekler bölümünde verilmiştir.



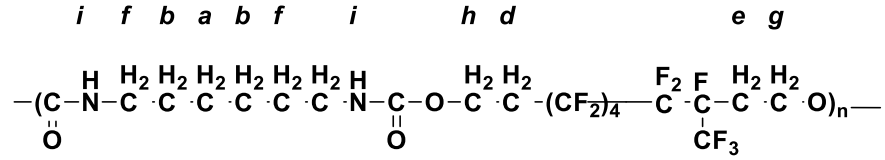
Şekil 6.1 PPG 2000 esaslı FPU'nun FT-IR Spektrumu

Sentezlenen floro modifiye poliüretanların moleküler yapısı ^1H NMR spektrumları ile değerlendirilmiştir. $\delta=1.3-1.6$ ppm bandında yer alan pikler Heksametilen biriminin merkezinde yer alan 4 adet metileni gösterir. $\delta=3.2$ ppm CH_2N rezonansına ait çoklu bir bant yer alır. $-\text{NH}$ gerilimine ait poliüretan yapısını gösteren pik $\delta=4.9$ ppm'de görülmektedir. Elde edilen moleküler yapı Şekil 6.3'te verilmiştir. Diğer floro modifiye poliüretanların ^1H NMR spektrumları Ekler bölümünde verilmiştir.

Honeychuck ve arkadaşlarının 1993 yılında yapmış oldukları floro diol yapıları ile poliüretan polimer sentezi çalışmalarında yer alan ^1H NMR spektrumu değerleri sentezlenen floro modifiye poliüretan yapılarının doğruluğunu desteklemektedir [110].



Şekil 6.2 FPU1-2.0 Filminin ^1H NMR spektrumu



Şekil 6.3 Sentetik Esaslı Floro Modifiye Poliüretanlara ait Moleküler Yapı

PC 2000 ve PC 1000 poliollerinin farklı diizosiyanatlarla farklı reaksiyon koşullarında sentezlenen floro poliüretanlara ait film özellikleri ve dinamik su temas açıları sırası ile

Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de listelenmiştir.

Çizelge 6.3 PC 2000 ile Elde Edilen FPU’ların Özellikleri

Film Numarası	r (NCO/OH)	Film Özelliği*	Su Temas Açısı (TA) (°)
FPU 7-2.0	2.0	3	92
FPU 7-1.8	1.8	3	90
FPU 7-1.5	1.5	3	90
FPU 8-2.0	2.0	3-4	85
FPU 8-1.8	1.8	3	83
FPU 8-1.5	1.5	3	83
FPU 9-2.0	2.0	4	82
FPU 9-1.8	1.8	3-4	80
FPU 9-1.5	1.5	3-4	80

* Film özellikleri görsel olarak değerlendirilmiştir. 0: Çok yapışkan,
1: Çok Yumuşak, 2: Yumuşak, 3: Orta Sert, 4: Sert, 5: Çok Sert
n.a: Ölçüm yapılamamıştır

Çizelge 6.4 PC 1000 ile Elde Edilen FPU’ların Özellikleri

Film Numarası	r (NCO/OH)	Film Özelliği*	Su Temas Açısı (WCA) (°)
FPU 10-2.0	2.0	3	80
FPU 10-1.8	1.8	3	78
FPU 10-1.5	1.5	2-3	78
FPU 11-2.0	2.0	3-4	83
FPU 11-1.8	1.8	3	82
FPU 11-1.5	1.5	3	82
FPU 12-2.0	2.0	2-3	83
FPU 12-1.8	1.8	2-3	80
FPU 12-1.5	1.5	2-3	80

* Film özellikleri görsel olarak değerlendirilmiştir. 0: Çok yapışkan,
1: Çok Yumuşak, 2: Yumuşak, 3: Orta Sert, 4: Sert, 5: Çok Sert
n.a: Ölçüm yapılamamıştır

PC esaslı poliollerle yapılan floro modifiye poliüretan sentezi sonucunda elde edilen filmlerde hidrofob özelliğe yakın temas açısı verebilen filmler elde edilmiştir. PC esaslı poliollerin H₁₂MDI ile reaksiyonu sonucu elde edilen floro modifiye poliüretan filmleri ile kullanılan diğer diizosiyanatlara göre daha parlak poliüretan filmleri elde edilmiştir.

PTMEG 2000 ve PTMEG 1000 poliollerinin farklı diizosiyanatlarla farklı reaksiyon koşullarında sentezlenen floro poliüretanlara ait film özellikleri ve dinamik su temas açıları sırası ile Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'de listelenmiştir.

Çizelge 6.5 PTMEG 2000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri

Film Numarası	r (NCO/OH)	Film Özelliği*	Su Temas Açısı (TA) (°)
FPU 13-2.0	2.0	3	100
FPU 13-1.8	1.8	2-3	98
FPU 13-1.5	1.5	2-3	98
FPU 14-2.0	2.0	4	90
FPU 14-1.8	1.8	3-4	85
FPU 14-1.5	1.5	3-4	85
FPU 15-2.0	2.0	0	n.a
FPU 15-1.8	1.8	0	n.a
FPU 15-1.5	1.5	0	n.a

* Film özellikleri görsel olarak değerlendirilmiştir. 0: Çok yapışkan,
1: Çok Yumuşak, 2: Yumuşak, 3: Orta Sert, 4: Sert, 5: Çok Sert
n.a: Ölçüm yapılamamıştır

Çizelge 6.6 PTMEG 1000 ile Elde Edilen FPU'ların Özellikleri

Film Numarası	r (NCO/OH)	Film Özelliği*	Su Temas Açısı (WCA) (°)
FPU 16-2.0	2.0	3 -4	105
FPU 16-1.8	1.8	3-4	100
FPU 16-1.5	1.5	3-4	100
FPU 17-2.0	2.0	4-5	92
FPU 17-1.8	1.8	4-5	90
FPU 17-1.5	1.5	4-5	90
FPU 18-2.0	2.0	0	n.a
FPU 18-1.8	1.8	0	n.a
FPU 18-1.5	1.5	0	n.a

* Film özellikleri görsel olarak değerlendirilmiştir. 0: Çok yapışkan,
1: Çok Yumuşak, 2: Yumuşak, 3: Orta Sert, 4: Sert, 5: Çok Sert

n.a: Ölçüm yapılamamıştır

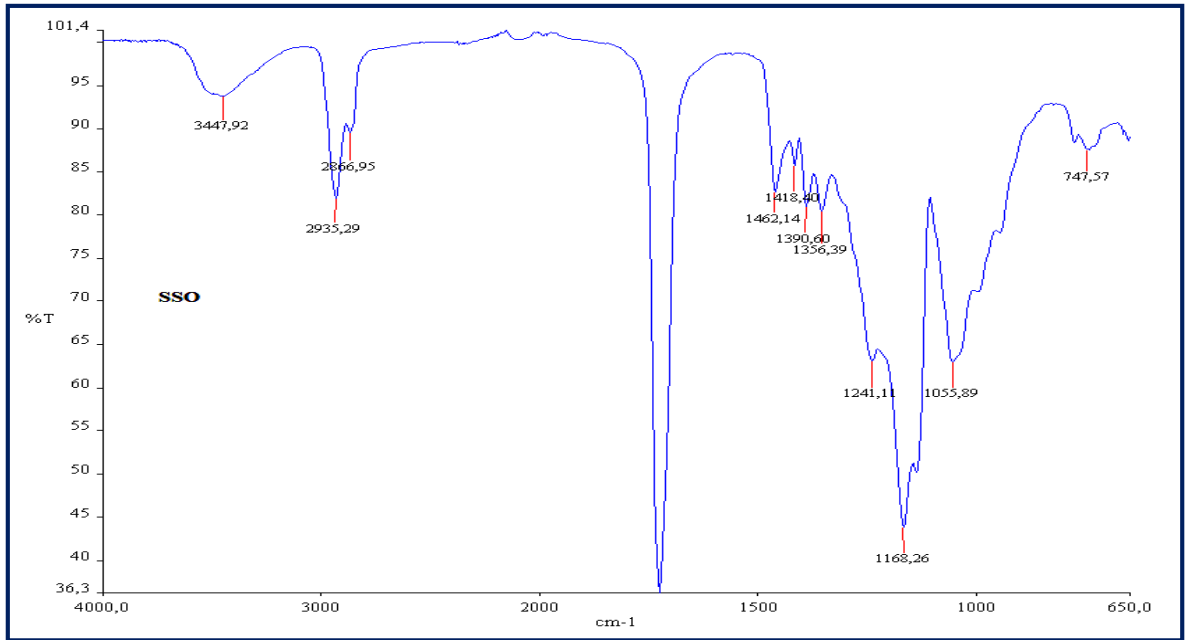
PTMEG esaslı poliollerle yapılan floro modifiye poliüretan sentezi sonucunda elde edilen filmlerde PPG esaslı poliollere yakın değerlerde temas açısı verebilen filmler elde edilmiştir. PTMEG esaslı poliollerin H₁₂MDI ile reaksiyonu sonucu elde edilen floro modifiye poliüretan filmleri ile kullanılan diğer diizosiyanatlara göre daha esnek poliüretan filmleri elde edilmiştir.

Tez çalışmasının bu bölümünde sentezlenen floro modifiye poliüretanların hepsinde sabit olacak şekilde kütlege %5 FD-10 kullanılmıştır.

6.2 Oligoester Esaslı Floro Poliüretan Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi

6.2.1 SSO Sentezinin Değerlendirmesi

SSO, transesterifikasyon sonucu elde edilmiştir. FT-IR spektrumunda görülen 3447 cm⁻¹ pikine ait gerilimler hidroksil bağına (-OH) aittir. 2866 cm⁻¹ -2935 cm⁻¹ ve 747 cm⁻¹ piklerinde yer alan germe frekansları -CH₂ 'e ait değerlerini göstermektedir. Karakteristik ester piklerine ait C=O bandı ise 1737 cm⁻¹ de yer almaktadır. FT-IR spektrumunda elde edilen pikler ile SSO molekül yapısının sentezinin gerçekleştirildiği desteklenmektedir.



Şekil 6.4 SSO FT-IR Spektrumu

¹H NMR spektrumu yardımı ile oligoesterin molekül ağırlığı hesaplanabilmektedir. 4.1 ile 3.8 ppm de pik veren H_β protonu ester gruplarını gösterir (-CH₂-O-CO-). 3.2 ppm de pik

veren H_α protonu ise hidrosil grubuna bağlı metilen grubunu gösterir ($-\text{CH}_2\text{-OH}$). Eğitlik 6.1’de kondenzasyon derecesini gösteren d_c değerinin H_β ve H_α pik alanlarına oranı olduğu görülmektedir.

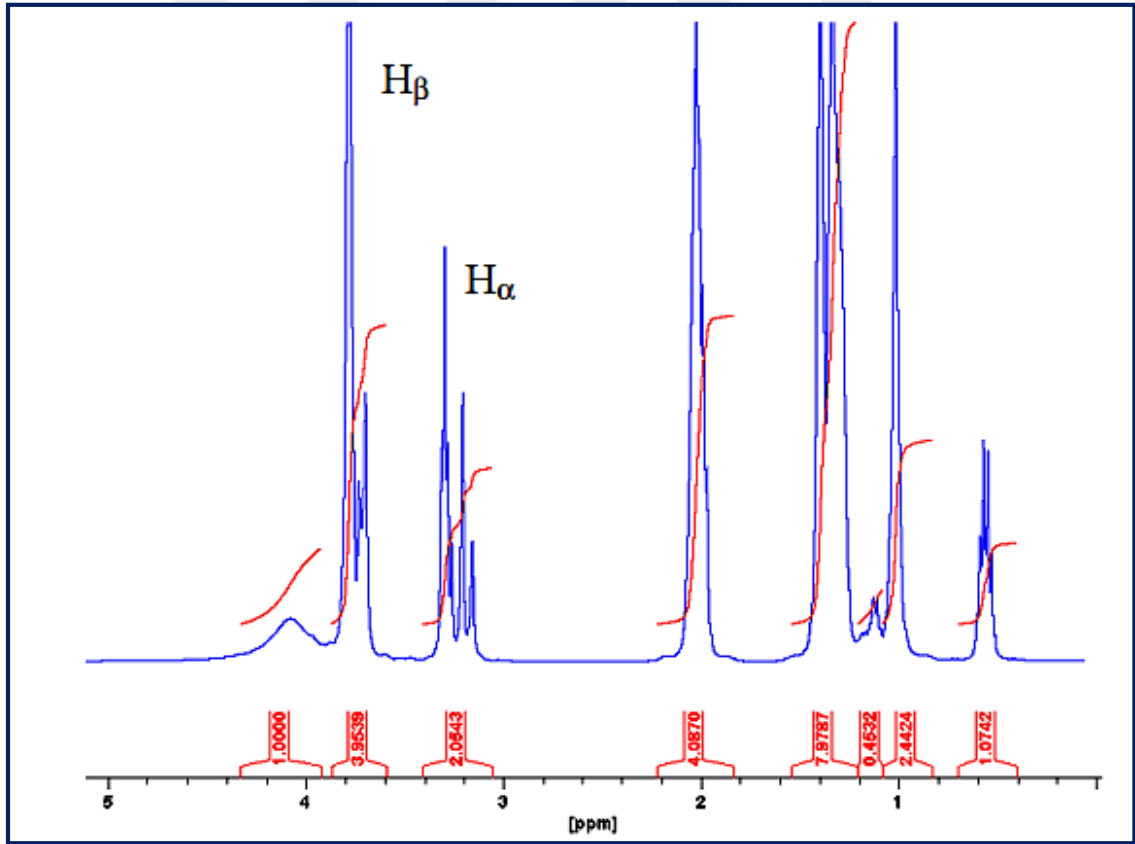
$$d_c = \frac{A(H_\beta)}{A(H_\alpha)} \quad (6.1)$$

d_c değeri üzerinden sentezlenen oligoesterin molekül ağırlığı hesaplaması yapılabilir.

$$M_n = \frac{d_c}{2} [MW_{(diacid)} + MW_{(diol)} - 2MW_{(water)}] + MW_{(diol)} \quad (6.2)$$

Çizelge 6.7 SSO Molekül Ağırlığı

Oligoester	Deney Sonucu	Literatür Sonucu [101]
d_c	2,42	2,50
Molekül Ağırlığı (g/mol)	896	914

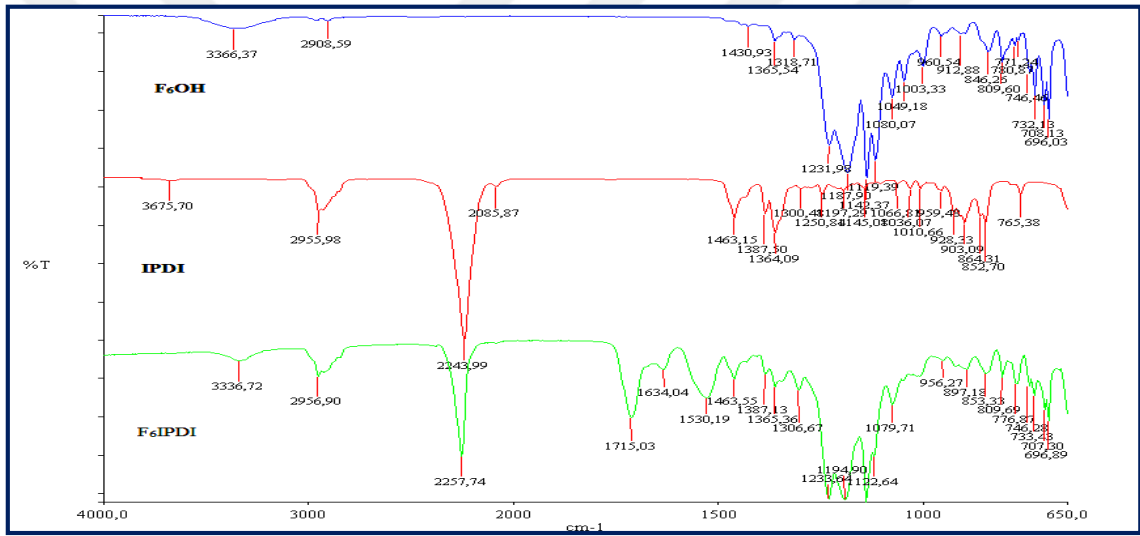


Şekil 6.5 SSO' nun ^1H NMR spektrumu

Ming ve arkadaşları tarafından 2000 yılında ve 2002 yılında Grampel tarafından yapılan çalışmalar ve da elde analiz sonucuyla SSO sentezinin gerçekleştirildiği ¹H NMR analiz sonucunda elde edilen spektrum ve molekül ağırlığı değerleri ile doğrulanmaktadır [40], [111].

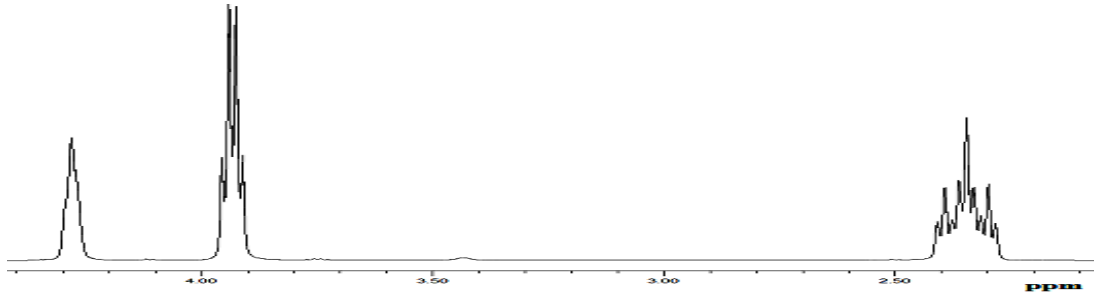
6.2.2 F₆IPDI Sentezinin Değerlendirmesi

FT-IR spektrumu ile Şekil 6.6'da F₆IPDI sentezinin gerçekleştiği gösterilmiştir. –NCO uçlu elde edilen florlu polimer yapısında –NCO 'ya ait karakteristik pik 2257 cm⁻¹ de yer alan germe frekansında net olarak belirmiştir. Üretan grubuna ait –NH germe frekans değerini 3336 cm⁻¹ de ,1718 cm⁻¹ de NHCOO, 1530 cm⁻¹ de ise N-H bükülmesinden dolayı oluşan pikler görülmektedir.C-F gerilimi gösteren bant ise 950 ile 140 cm⁻¹ de görülmektedir.

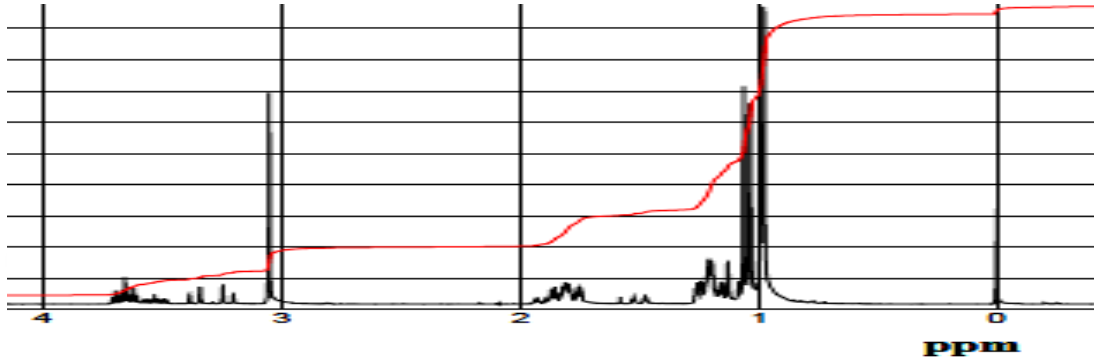


Şekil 6.6 F₆IPDI sentezine ait FT-IR spektrumu

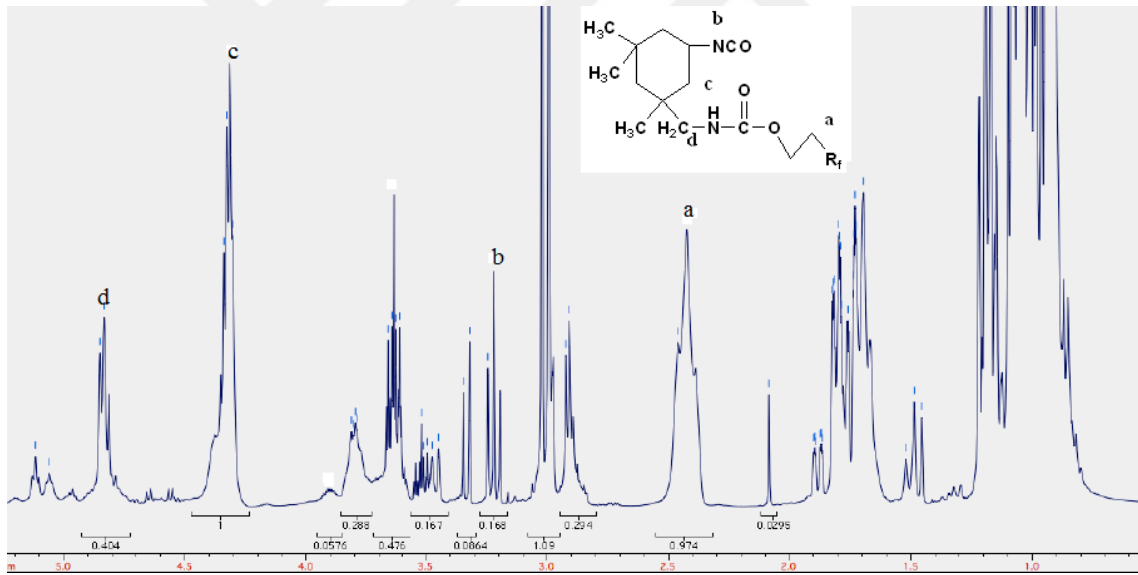
IPDI, F₆OH ve F₆IPDI ¹H NMR' da CDCl₃ çözeltisi içerisinde çözülerek karakterize edilmiştir. Şekil 6.7 de ¹H NMR' da pikleri tanımlanmıştır. IPDI için δ = 3.30 (m, 2H, -CH₂-NCO) ve F₆IPDI için δ = 2.45 (m, 2H, -CH₂CH₂CF₂-), 3.10 (m, 2H, -CH₂-NHC(O)-O-), 4.40 (t, 2H, -O-CH₂CH₂CF₂-), 4.90 (m, 1H, -CH₂-NHC(O)-O-) pikleri yapıyı tanımlamaktadır. Reaksiyon sonucunda IPDI 'dan gelen ve 3.33 ppm de yer alan pik tamamen kaybolmaktadır.



(a)



(b)



(c)

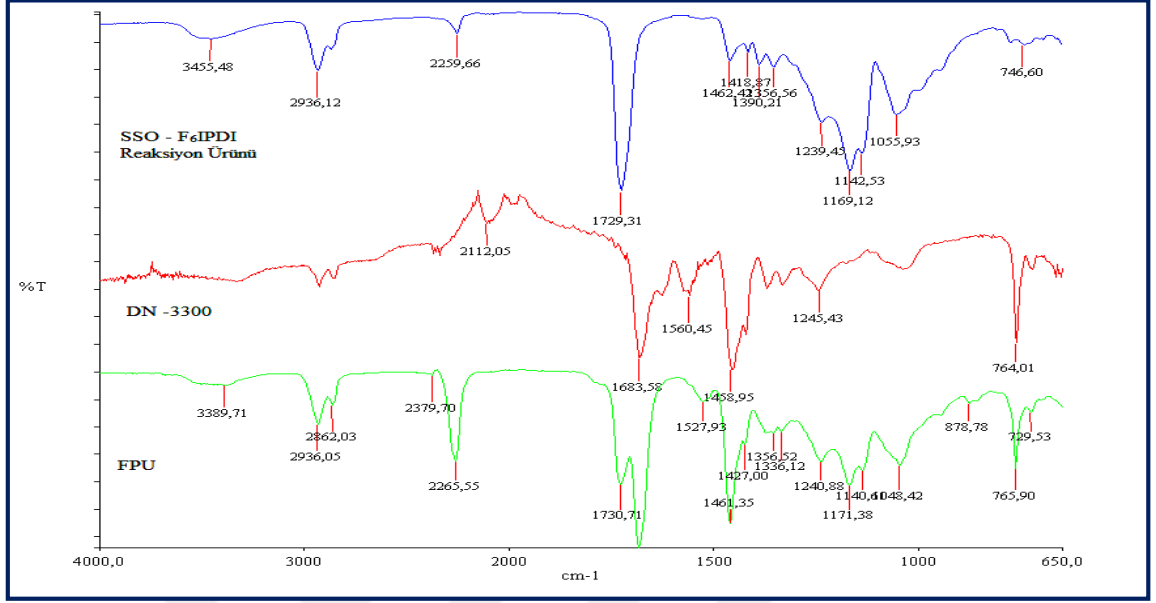
Şekil 6.7 a) F₆OH 'ın ¹H NMR spektrumu b) IPDI' ın ¹H NMR spektrumu [112]
c) F₆IPDI'ın ¹H NMR spektrumu

2007 yılında Wu tarafından yapılan çalışmanın analiz sonucuyla da F₆IPDI için yapılan ¹H NMR analiz sonucu doğrulanmaktadır [41].

6.2.3 FPU Sentezinin Değerlendirmesi

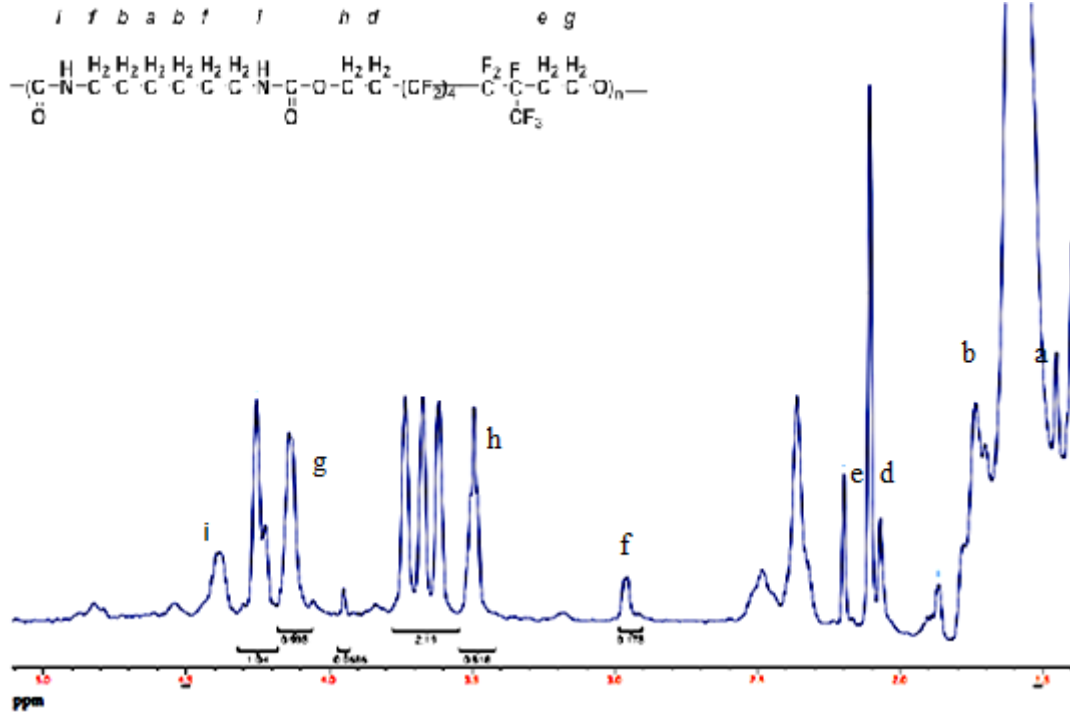
FT-IR spektrumunda 3455 cm⁻¹ de yer alan SSO-F₆IPDI reaksiyonu sonucunda ortamda bulunan -OH pikleri; DN-3300 bloke izosiyanat ile reaksiyonu sonucunda 3389 cm⁻¹

germe frekansında yer alan –NH piklerine dönüşür. 1730 cm⁻¹ de NHCOO, 1527 cm⁻¹ de ise N-H bükülmesinden dolayı oluşan pikler görülmektedir.



Şekil 6.8 FPU sentezi FT-IR spektrumu

Sentezlenen floro modifiye poliüretanların moleküler yapısı ¹H NMR spektrumları ile değerlendirilmiştir. δ=3.4 ppm CH₂N rezonansına ait çoklu bir bant yer alır. –NH gerilimine ait poliüretan yapısını gösteren pik δ=4.3 ppm’de görülmektedir.



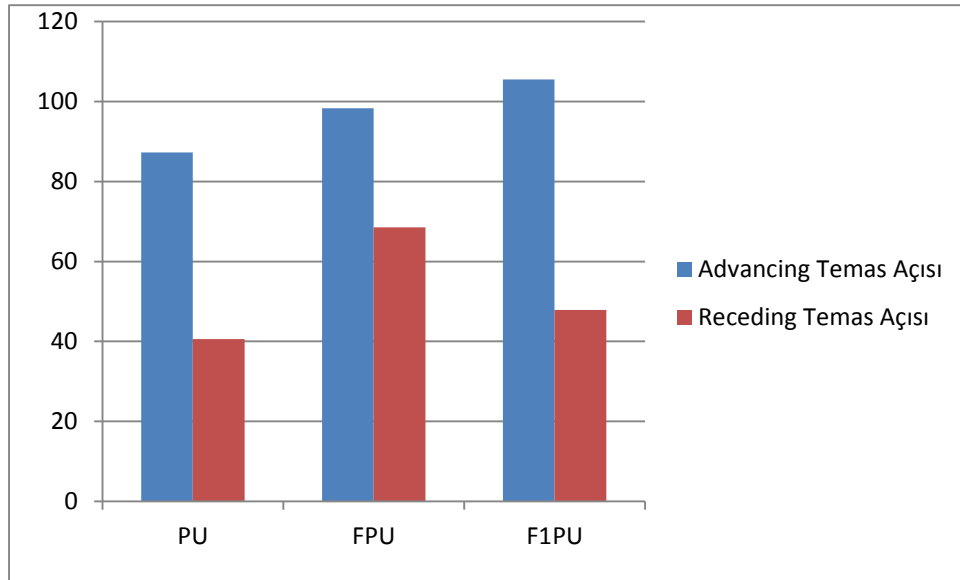
Şekil 6.9 FPU’ un ¹H NMR spektrumu

SSO esaslı floro poliüretan sentezinde flor gruplarının temas açısına etkisi Çizelge 6.8 'de rakamsal olarak Şekil 6.10'da da grafiksel olarak verilmiştir. Poliüretan sentezi içerisinde yer alan flor grubu artıka temas açısı değeri yükselmektedir.

Çizelge 6.8 Poliüretan ve floro poliüretanların temas açısı değerleri

Film İsimleri	Bileşenler	F içeriği (mol)	Temas Açısı θ_A (°)	Temas Açısı θ_R (°)
PU	SSO DN 3300	0	87,3	40,6
FPU	SSO, F ₆ IPDI DN 3300	0,1	98,3	47,9
F ₁ PU	SSO, F ₆ IPDI DN 3300	1	105,5	68,5

Tez süresince yaptığımız deneysel çalışmalar flor gruplarının reaksiyon içerisinde mol'ce oranlarının artırılması sonucunda film yüzeyinde yağlı bir his oluşturacak şekilde kaygan bir yüzey oluşturduklarını göstermiştir. Bu şekilde oluşacak bir film yapısı tekstil ve inşaat kaplamaları için uygun olmayacaktır. Flor grubu oranını artırmak temas açısını dramatik olarak artırmadığı için oranın %0,1 – 0,3 mol arasında kalması tercih edilmelidir.



Şekil 6.10 Flor içeriğinin temas açısı ile değişimi

6.2.4 FPU/Silika Sentezinin Değerlendirmesi

Sentezlenen FPU matriksine etanol de dispersiyonları hazırlanan farklı hidrofobik yüzey fonksiyonuna sahip nano silikalar eklenmiştir. Nano silikaların yüzey fonksiyonları Çizelge 6.9’da listelenmiştir.

Çizelge 6.9 Deneyde kullanılan nanosilikaların yüzey fonksiyonları

Silika Çeşitleri	Yüzey İşlemi
Cabosil TS 720	PolidimetilSiloksan (PDMS)
Cabosil TS 610	Dimetildiklorosilan (DiMeDi)
Cabosil TS 530	Hekzametildisiloksan (HMDZ)
Aerosil 812 S	Hekzametildisiloksan (HMDZ)

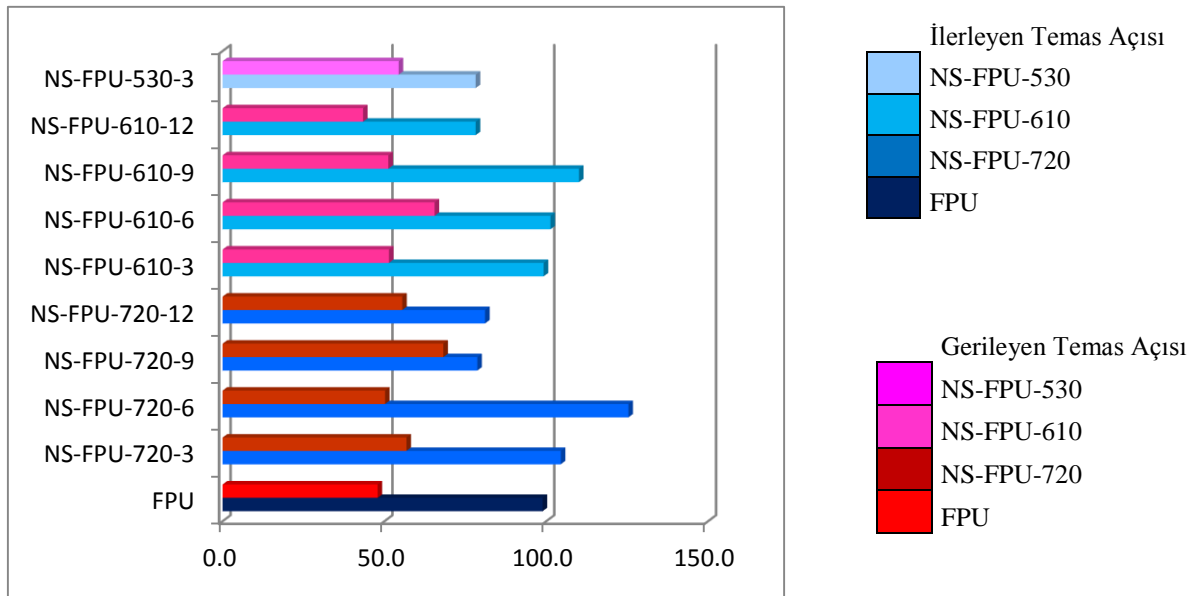
Çizelge 6.10 Nanosilika dolgulu FPU polimerlerinin temas açısı değerleri

Deney İsmi	Temas Açısı	θ_A (°)	Temas Açısı (°)	θ_R
FPU	98.3		47.9	
NS-FPU-720-3	104.5		56.8	
NS-FPU-720-6	125.4		50.2	
NS-FPU-720-9	78.7		68.2	
NS-FPU-720-12	81.1		55.5	
NS-FPU-610-3	99.2		51.4	
NS-FPU-610-6	101.3		65.5	
NS-FPU-610-9	110.1		51.2	
NS-FPU-610-12	78.2		43.4	
NS-FPU-530-3	78.2		54.4	

Sentezlenen FPU içerisinde kullanılan farklı nanosilikaların film ve temas açısı üzerinde farklı etkileri olmuştur. Ölçülen temas açıları Çizelge 6.10 listelenmiş ve Şekil 6.11’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda Aerosil 812 S kullanılmasına rağmen değerlerine tablolarda yer verilememiştir. Cabosil TS 530 ile aynı yüzey fonksiyonuna sahip olmasına rağmen FPU içerisinde uyumluluk göstermemiş ve temas açısı için ölçüm yapılabilecek bir film yapısı oluşturulamamıştır. Cabosil TS 530 ile ise sadece kütlece %3 oranında besleme yapıldığı zaman film elde edilebilmiş ama istenilen temas açısı değerlerine ulaşılammıştır. Film yüzeyi diğer nanosilikalar göre daha yapışkan kalmıştır.

Tez çalışmamızda kullanmış olduğumuz Cabosil TS 720 ve Cabosil TS 610’un sentezlemiş olduğumuz floro modifiye poliüretan yapısı ile uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir. Nanosilikaların, FPU polimeri içerisinde kütlece kullanım yüzdesi artırıldıkça temas açısı değerinde yükselme olduğu gözlenmiştir. Cabosil TS 720 için ideal kullanım oranı kütlece % 6 iken Cabosil TS 610 için % 9 olarak tespit edilmiştir. Her iki nanosilika içinde kullanım yüzdesi kütlece %12 ‘ye çıkarıldığında temas açısı değerlerine düşme gözlenmiştir. Nanosilikalar ile elde edilen tüm polimer filmlerinin yüzeylerinde dolgu ihtiva etmeyen FPU polimerine göre daha mat bir görünüm elde edilmiştir.



Şekil 6. 11 Nanosilika dolgulı FPU polimerlerinin temas açısı değerleri

Tez çalışmalarımız sonucunda sentezlediğimiz SSO esaslı FPU polimerde yüzey pürüzlüğü sağlamak için PDMS yüzey fonksiyonuna sahip Cabosil TS 720 kullanımı ile devam edilmesine karar verilmiştir.



SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, poliüretan kimyası kullanılarak süperhidrofobik yüzey kaplamaları elde edilmeye çalışılmıştır. Literatürde yer alan ve süperhidrofobik yüzey kaplama yapılabilmesi için gerekli görülen iki temel yaklaşım esas alınmıştır. Esas alınan bu yaklaşımlar düşük yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesidir. Çalışmalarımızda, yüzey enerjisinin düşürülebilmesi için yapıya flor grupları ilave edilmiş ve yüzey pürüzlülüğü sağlanabilmesi için de floro modifiye poliüretan/silika karışımları hazırlanmıştır.

Tez çalışmamız süresince süperhidrofobik poliüretan yüzey kaplamaları yapılabilmesi için iki farklı yöntem kullanılmıştır.

Birinci yöntemde, süperhidrofobik poliüretan yüzey kaplamalarının elde edilebilmesi için PPG, PTMEG ve PC esaslı sentetik polioller ile farklı diizosiyanatlar ($H_{12}MDI$, HDI veya IPDI) kullanılmıştır. Poliollerin diizosiyanatlar ile reaksiyonu sonucu $-NCO$ uçlu prepolimer sentezlenmiştir. Floro diol (FD-10)' nun prepolimer reaksiyonuna ilave edilmesi ile floro poliüretan yapılarının sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. FPU sentezinin gerçekleştirildiği FTIR ve 1H NMR spektrumları ile ispatlanmıştır.

Tez çalışmalarımızın bu bölümünde elde edilen FPU filmleri incelendiğinde en ideal film yapılarına $H_{12}MDI$ ile yapılan reaksiyonlar sonucunda ulaşıldığı gözlenmiştir. Sentetik esaslı polioller temel alınarak elde edilen floro poliüretan sentezi ile maksimum 110° temas açısı elde edilmiştir.

İkinci yöntemde, SSO esaslı floro poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarımız sonucunda SSO ve F_6IPDI başarı ile sentezlenmiştir. SSO ve F_6IPDI yapılarının sentezi sonucu $-OH$ ve $-F$ uçlu prepolimer elde edilmiştir. Elde edilen prepolimer 3 fonksiyonlu bloke izosiyanat yapısına sahip DN 3300 ile reaksiyonu

sonucunda floro poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir. FPU sentezinin başarı ile gerçekleştiği FTIR ve ¹H NMR spektrumları ile ispatlanmıştır. Deneysel çalışmalarımız sonucunda sentezlenen FPU ile hidrofobik yüzey fonksiyonlarına sahip nanosilika karışımları hazırlanmıştır.

Tez çalışmalarımızın bu bölümünde sentezlenen FPU ile 98,3° ilerleyen temas açısı ve 47,9 ° gerileyen temas açısı elde edilmiştir. FPU ile etanol içerisinde disperse edilmiş Cabosil TS 720'in kütlece %6 oranında karıştırılması ile ilerleyen temas açısı 125,4° ye yükseltilmiştir.

Tez çalışmalarımız süperhidrofobik yüzey sentezinde flor gruplarının ve silika karışımlarının etkili olduğunu göstermiştir. Süperhidrofobik yüzey oluşturmak için gerekli olan >150° temas açısı değerine ulaşabilmek için sentezleyeceğimiz polimer matrisinin geliştirilmesine ve karışım içerisinde kullanılacak ve polimer matrisimiz ile uyum sağlayabilecek nanosilika yapılarının araştırılmasına karar verilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Barthlott, W. ve Neinhuis, C., (1996). "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces", *Planta*, 202: 1-8.
- [2] Neinhuis, C. ve Barthlott, W., (1997). "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", *Annals of Botany*, 6: 667-677.
- [3] Kartal, F.S., (2009). Nanokompozit Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [4] Nakajima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe T. ,(2001). "Recent Studies on Super-Hydrophobic Films", *Monatshefte für Chemie*, 132: 31-41.
- [5] Bartelaln, F., E. ve Shepard , J., W., (1953). " Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angles. I.The System Paraffin-Water-Air", *Surface Roughness and Contact Angles of Paraffin-Water-Air*, 57: 211-215.
- [6] Dettre, R.H. ve Johnson,R.R.Jr., (1964). " *Contact Angle, Wettability, and Adhesion* " *Advances in Chemistry*, 43: 136-14.
- [7] Washo, D.B., (1982). "PTFE plasma polymerisation", *Organic Coating Applied Polymer Science*, 47: 69.
- [8] Morra, M., Occhiello, E. ve Garbass, F., (1989). " Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene) " *Langmuir*, 5(3): 872-876.
- [9] Kunigi, Y., Nonaku, T., Chong, Y.B. ve Watanabe, N., (1993). "Electro-organic reactions on organic electrodes: Part 18. Electrolysis using composite-plated electrodes. Part VII. Preparation of ultrahydrophobic electrodes and their electrochemical properties", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 353: 209-215.
- [10] Ogawa, N., Soga, M., Takada, Y. ve Nakayama, I. (1993). "Development of a Transparent and Ultrahydrophobic Glass Plate", *Japan Journal Applied Phys.*, 32: 614.
- [11] Murase, H. , Nanishi, K. , Kogure, H., Fujibayashi, T., Tamura, K. ve Haruta, N. (1994). "Interaction between heterogenous surfaces polymer and water", *Journal of Applied Polymer Science*, 54: 2051.
- [12] Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. ve Tsujii, K. (1996)." Super-Water-Repellent Fractal Surfaces", *Langmuir*, 12(9): 2125-2127.

- [13] Onda, T., (1996). "Fractal Surface of Wax by Nature Coolin" The Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, 116-A: 1041.
- [14] Shibuichi, S., Onda T., Satoh, N., Tsujii, K. (1996). " Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure" ,The Journal of Physical Chemistry C, 100(50): 19512-19517.
- [15] Onda , K., (1997). "Fractal Surface of Wax by Nature Cooling", Tsukuba Research Consortium, 4: 56.
- [16] Tsujii, T., Yamamoto, T., Onda, T. ve Shibuichi, S. (1997) " Super Oil-Repellent Surfaces ", Angewandte Chemie International Edition in English, 36(9): 1011-1012
- [17] Shibuichi, S., Yamamoto, T., Onda, T. ve Tsujii K (1998)."Super Water- and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure " The Journal of Colloid Interface Science, 208(1): 287-294.
- [18] Tadanaga, K., Katata ve N., Minami, T. (1997). "Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency", The Journal of American Ceramic Society, 80(4): 1040-1042.
- [19] Tadanaga, K., Katata, N. ve Minami, T. (1997). "Formation Process of Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency by the Sol-Gel Method ", The Journal of American Ceramic Society, 80(12): 3123-3216.
- [20] Yamauchi, G., Miller, J., D., Saito, H., Takai, K., Ueda, T., Takazawa, H., Yamamoto, H. ve Nishi, S. (1996). "Wetting characteristics of newly developed water-repellent material", Colloids Surface, 116(1-2): 125-134.
- [21] Takai, K., Saito, H. ve Yamauchi, G., (1997). "Proceedings of the Composites: Design for Performance", Lake Louise, 220.
- [22] Yamauchi, G., Saito, H. ve Takai, K., (1998). "Water and ice repelling coating", Surface Coatings International, 180: 168-171.
- [23] Saiki, Y., Nakao, M. ve Ono, M., (1996). "Air blast roughening of PTFE surface", Kogyo-Zairyo, 44: 52.
- [24] Hozumi, A. ve Takai, O., (1997). "Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD", Thin Solid Films 303(1-2): 222-225.
- [25] Takai, O., Hozumi, A., Inoue, Y. ve Komori, T. (1997)."Application of MO calculation to plasma-enhanced CVD using organosilicon compounds", Bulletin of Material Science, 20: 817-822.
- [26] Hozumi, A. ve Takai, O. (1998). " Preparation of silicon oxide films having a water-repellent layer by multiple-step microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films, 334 (1-2): 54-59.
- [27] Hozumi, A. ve Takai, O., (1998). "Plasma-enhanced CVD of F-silane", Hyoumenn-Gijyutsu, 49: 385.
- [28] Tokuumi, A., Hiromatsu, K., Kumai, S. Ve Mihara, H., (1998)." Spray of PTFE particles on organic paint surface", Toso-to-Toryo, 571: 37.
- [29] Sasaki, H. ve Shouji, M., (1998). "Control of Hydrophobic Character of Super-water-repellent Surface by UV Irradiation", Chemistry Letters, 4: 293-294.
- [30] Shouji, M., Sasaki, H. ve Kawashima, K., (1998). "Phase separation of organic paint with silica particles" Journal of Chemical Society of Japan, 12: 837.

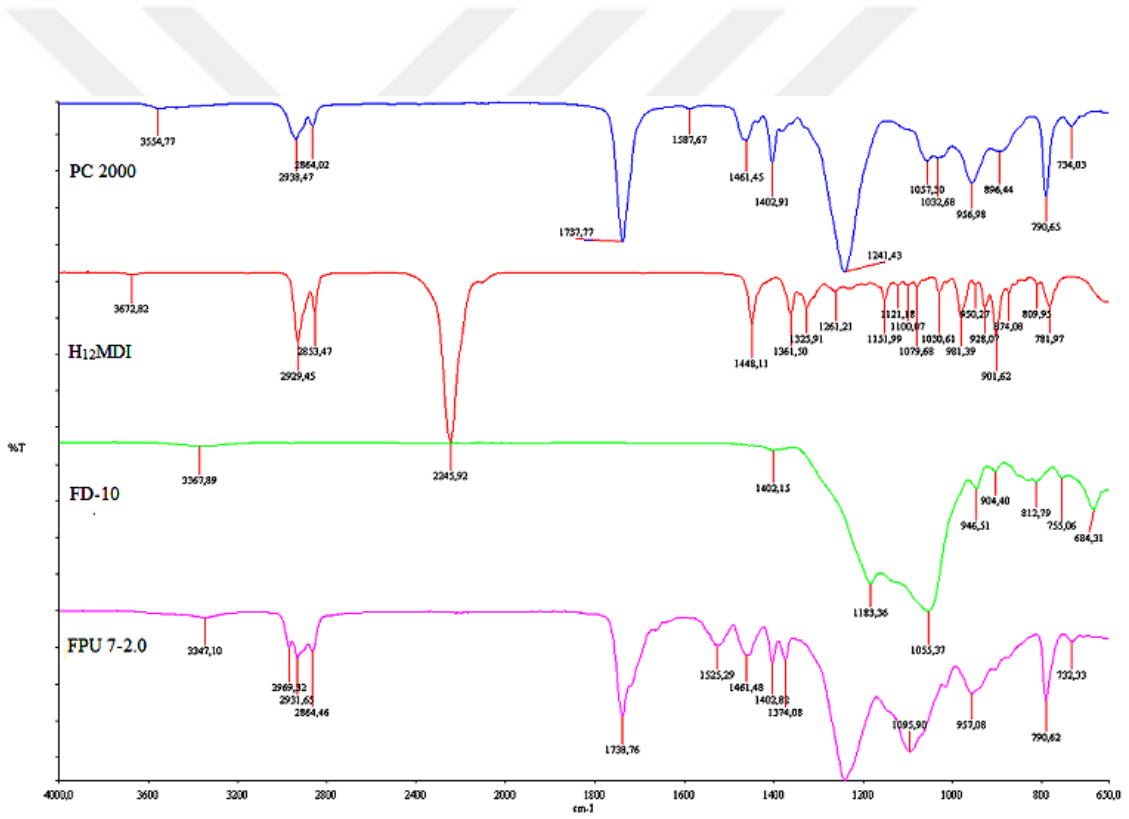
- [31] Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., (1999). " Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate "Advance Materials, 11(16): 1365-1368.
- [32] Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G. ve Fujishima, A., (2000). " Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties"Langmuir, 16(17): 7044-7047.
- [33] Miwa, M, Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., (2000). " Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces", Langmuir, 16(13): 5754-5760.
- [34] Nakajima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe T. ,(2001). "Recent Studies on Super-Hydrophobic Films", Monatshefte für Chemie, 132: 31-41.
- [35] Nakajima, A., Yoshimitsu, Z., Saiki, C., Hashimoto, K. ve Watanabe, T.,(200). Proceedings of 7th International Conference on Ceramic Processing Science.,Mayıs 15-18, 2000, in Inuyama City, Japonya.
- [36] Youngblood, J.P., ve McCarthy, T.J., (1999). " Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma", Macromolecules, 32: 6800-6806.
- [37] Bico, J., Marzolin, C. ve Quere, D., (1999). "Condensed matter: structure, mechanical and thermal properties", Europhys. Lett,47(2): 220-226.
- [38] Saiki, H. ve Fujii, T., (1999). "The Dependence of the Apparent Contact Angles on Gravity", J Colloid Interface Sci., 210 (1): 152-156.
- [39] Yıldırım, E.H., (2003). "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", Science AAAS, 299: 1337.
- [40] Grampel, O.D, (2002). Surface Fluorinated Polymer, Doktora Tezi, Eindhoven Teknik Üniversitesi, Hollanda.
- [41] Wu, D., (2007). Nature-Inspired Superlyophobic Surfaces, Doktora Tezi, Eindhoven Teknoloji Üniversitesi, Hollanda.
- [42] Welters, W.J. ve Fokkink, L.G., (1998). "Fast Electrically Switchable Capillary Effects", Langmuir, 14: 1535-1538.
- [43] Bracco, G. ve Holst, B., (2013). Surface Science Techniques, Springer-Verlag, Berlin.
- [44] Özgür, H., Gemici, Z. ve Bayındır, M., (2007). "Akıllı Nanoyüzeyler", Bilim ve Teknik, 53-54.
- [45] Yüzey Gerilimi ve Serbet Yüzey Enerjisi, <http://Www.Nedir-Nedir.Com/Yuzey-Gerilimi-Nedir/>, 4 Temmuz 2016.
- [46] Bağçeci, B., (2010). Nanopartikül Yüzey Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [47] Yüksel, A., (2009). Sıvı Mermer Damlasının Florlu Polimerlerden Kaplama Yöntemi ile Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- [48] Oğultürk, G., (2008). Dokuma Kumaşlarda Su İticilik ve Buruşmazlık Özelliklerinin Tek Adımda İyileştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Zisman, W. A., (1964). "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", Advances in Chemistry, 43: 1-51.
- [50] Ersoy, M.S., (2015). "Nanoteknoloji Uygulamaları İle Tekstil Yüzeylerinde Değiştirilebilen İslanabilirlik " KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18: 31-37.
- [51] Yılmaz, O., (2006). Balıkesir-Bigadiç Bor Artıklarının Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- [52] Young Eşitliği, https://tr.wikipedia.org/wiki/Thomas_Young, 26 Haziran 2016.
- [53] Özen Cansoy, C.E., (2011). Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su temas Açısı İlişkisi, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [54] Kartal, F.E., (2009). Nanokompozit Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [55] Bakar, E., (2013). Bazı Florlu Polimerlerin Sentezi ve Yüzey Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [56] Büklü, L.B., (2006). Süperhidrofob Kaplamaların Yüzey Enerjisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Ankara.
- [57] Doğanç, E., (2007). Cyclic Olefin Kopolimerden Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyon, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- [58] Wenzel, R.N., (1936). "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water ", Industrial and Engineering Chemistry, 28: 988-994.
- [59] Park, S., Kim, J. ve Park, H.C., (2015). "Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation", Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 10: 1-18.
- [60] Cao, L., (2010). Superhydrophobic Surface: Design, Fabrication and Applications, Doktora Tezi, Pittsburgh Swanson Üniversitesi.
- [61] Seventekin, N., Özdoğan, E. ve Demir, A. , (2006) ." Lotus Etkili Yüzeyler" , Tekstil ve Konfeksiyon, 1: 289.
- [62] Tyrone, L.V., (1994). "Textile processing and properties; preparation, dyeing, finishing and performance", Elsevier Science B. V., 33-1183.
- [63] Lacasse, K. ve Baumann, W., (2004). Textile Chemicals, Environmental Data and Facts, Springer, Newyork.
- [64] Yağ Asidi ve Krom Klorür Kompleks Bileşiği, <http://www.frmtr.com/muhendislik-mimarlik-peyzaj-mimarligi/727769-tekstil-terbiyesi-islemleri.html>, 4 Temmuz 2016.
- [65] P05 Water Repellency Project Team , (2012). Durable Water and Soil Repellent Chemistry in the Textile Industry – A Research Report, 1: 17.

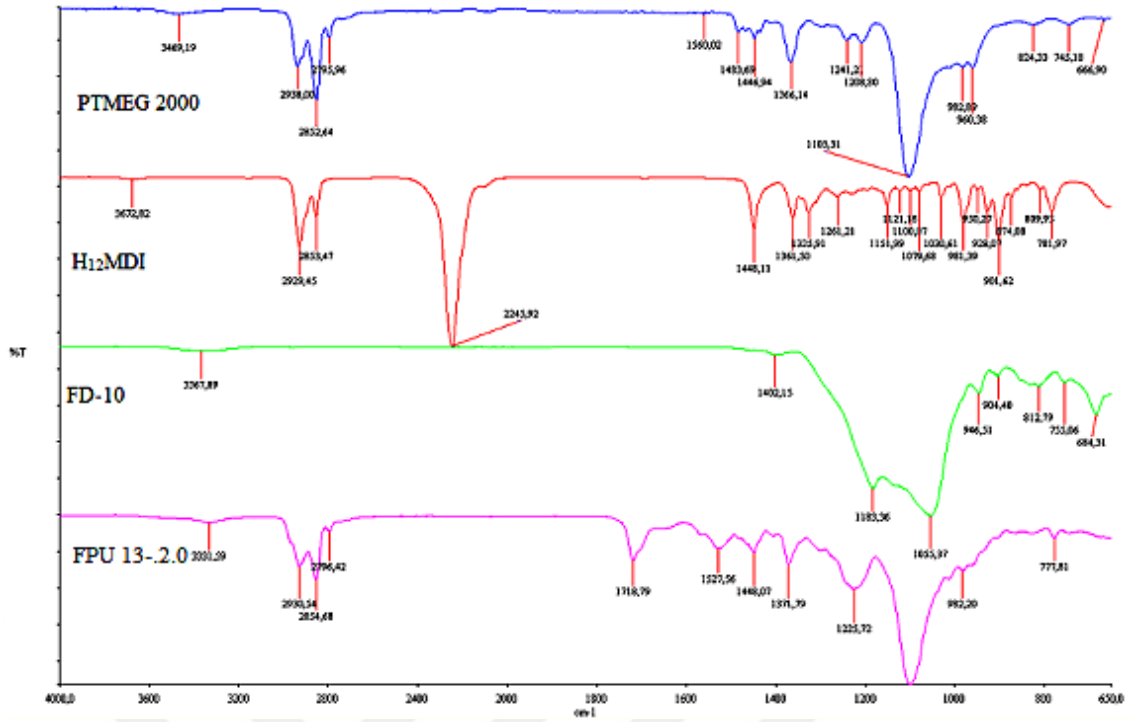
- [66] Florokarbonlar, <http://www.solverkimya.com/site/makaleler/hammaddeler-vesilikon-apresi-ve-parafin-apresi-hammaddeler-ansiklopedisi.html>, 4 Temmuz 2016.
- [67] Hillmyer, M.A. ve Lodge, T.P., (2002). "Synthesis and Self Assembly of Fluorinated Block Copolymers", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. , 40: 1-8.
- [68] Davies, A., (2014). "An Evaluation of the Test Methods Used for Assessing Durable Water Repellent Fabrics within the Outdoor Industry", Durable Water Repellency - Study Phase I, November 2014, De Montfort University, Leicester.
- [69] Zafar, F. ve Sharmin, E., (2012). "Polyurethanes: An Introduction", Intech, C1: 1-14.
- [70] Hoşgör, Z., (2011). Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [71] Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A. ve Cooper, S.L., (1998). Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC.
- [72] Tawa, T. ve Ito S., (2006). "The Role of Hard Segments of Aqueous Polyurethanes-urea Dispersion in Determining the Colloidal Characteristics and Physical Properties", Polymer Journal, 38: 686-693.
- [73] Herrington, B. ve Hock, K., (1997). Flexible Polyurethanes Foam, İkinci Baskı, Dow Chemical Company, Amerika Birleşik Devletleri.
- [74] Szycher, M., (1999). Szycher's Handbook of Polyurethanes, Birinci Baskı, CRC Press, ABD.
- [75] Allport, D.C, Gilbert, D.S ve Outterside, S.M., (1998). "MDI and TDI: Safety, Healty&Enviroment, A Source Book and Practical Guide", Wiley Publisher.
- [76] Saunders, J.H. ve Frisch, K.C. , (1962). "Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers", Interscience Publisher, 14(1).
- [77] Ionesu, M. , (2005). Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Birinci Baskı, Rapra Technology Limited, UK.
- [78] Saunders, J.H. ve Frisch, K.C. , (1964). "Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers", Interscience Publisher, 14(2).
- [79] Gültekin, G., (2006). Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları İçin Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [80] Ticari Diizosiyanatlar, <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/131Isocyanates.htm>, 3 Haziran 2016.
- [81] Çalış, T., (2007). Poliüretan-kil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [82] Colore, M., (2010). "Improving Waterborne polyurethanes coatings durability using polycarbonate diol", European Coating Conference, Berlin.
- [83] Polieter Polioller, <http://sertex.phenomena.com.tr/sayfa.aspx?MIid=76>, 6 Temmuz 2016.

- [84] Krol, P., (2006). "Synthesis methods, chemical structure and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomer", Science Direct, Progress in Materials Science, 52: 915-1015.
- [85] Polikarbolakton Polioller, <http://82.223.149.186/content/whats/FPPUtypes1.pdf>, 6 Temmuz 2016.
- [86] PCL, Halka Açılma Reakşyonu, <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>, 6 Temmuz 2016.
- [87] Tamer, N., (2007). Termoplastik poliüretan hazırlanması ve polimer harmanlarında kullanımı, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [88] Kim, B.K., (1996). "Aqueous Polyurethanes Dispersion", Colloid Polymer Sci. 274:599-611.
- [89] Noble, K.L., (1997). "Waterborne Polyurethanes", Bayer AG, Coating Raw Materials and Speciality Business Group Elsevier Science S.A., Almanya.
- [90] Howard, G.T., (2002). "Biodegradation of polyurethane", International Biodeterioration and Biodegradation, 49:245-252.
- [91] Poliüretan Köpükler, <http://www.biyoplastik.net/2014/04/poliuretan-polimeri-nedir-kullanmalar.html>, 6 Temmuz 2016.
- [92] Poliüretan Elastomerler, <http://www.derce.com.tr/?page=termoplastik-poliuretan-elastomerler.html>, 6 Temmuz 2016.
- [93] Bosad Sanayiciler Derneği, (2015). "Küresel Poliüretan Pazarına Genel Bakış", Bosad Bilgilendirme Bülteni, İstanbul.
- [94] Wicks, Jr.Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P. ve Wicks, D.A, (2007). Organic Coatings: Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [95] Lambourne, R., (1987). Paint and Surface Coatings: Theory and Practice, Halsted Press, New York.
- [96] Chapman ve Hall, (1993). "Surface Coatings: Raw Materials and Their Usage", Avustralya Yüzey Kaplamaları Derneği, Londra.
- [97] Swaraj, P., (1996). Surface Coatings: Science and Technology, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex .
- [98] Wicks, Z.W., (1983). "Film Formation", Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell.
- [99] Yağcı, B.M., (2012). Self-Stratifying Antimicrobial Coatings, Doktora Tezi, Eindhoven Teknoloji Üniversitesi, Polimer Enstitüsü, Hollanda.
- [100] Nosonovsky, M. ve Bhushan, B., (2008). Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces: Friction, Superhydrophobicity, and Biomimetics, Springer-Verlag, Almanya, Heidelberg.
- [101] Noshay, A. Ve McGrath, J.E., (1977). "Block Copolymers overview and critical survey", Journal of Polymer Science, 16 (3): 151-152.
- [102] Korpela, F.J., (2012). Functional Polyurethanes-Based Films and Coatings, Yüksek Lisans Tezi, Eastern Üniversitesi, Kimya Bölümü, Finlandiya.
- [103] Randall, D. ve Lee, S., (2002). The Polyurethanes Book, Wiley, 2. Baskı, New York.

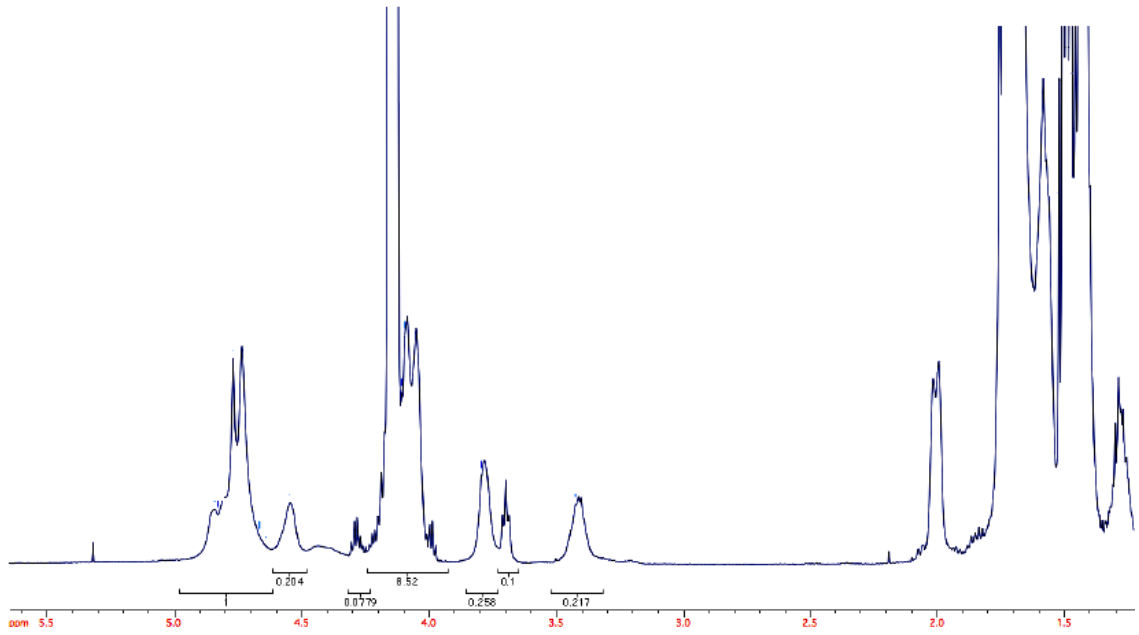
- [104] Nosonovsky, M. , (2007). “Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces”, Langmuir, 23(6) : 3157-3161.
- [105] Hasaebi, ., (2006). Sol-gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakıroksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [106] Evcin, A., (2006). ‘Kaplama Teknikleri Ders Notları’,Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar.
- [107] Perde Kaplama Sistemleri, <http://www.bklmakine.com/perde.htm> , 23 Temmuz 2016.
- [108] CVD Kapalama Tekniği, <http://www.slideshare.net/iuslu/yzey-ilemleri> , slide 4, 27 Temmuz 2016.
- [109] Sigma 701 Tensiyometre Ölçümü, <http://www.biolinscientific.com/attension/applications/> , 21 Temmuz 2016.
- [110] Honeychuck, V., R. Ve Ho, T., (1993). “Preparation and Characterization of Polyurethanes Based on a Series of Fluorinated Diols”, Chem. Materials, 5(9): 1299-1306.
- [111] Weihua, M., Laven, J. ve Linde R. , (2000). “Synthesis and Surface Properties of Film Based on Solventless Liquid Fluorinated Oligoester”, Macromolecules, 33: 6886-6891.
- [112] IPDI ¹HNMR Spektrumu, <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR006621.PDF>, 4 Temmuz 2006.



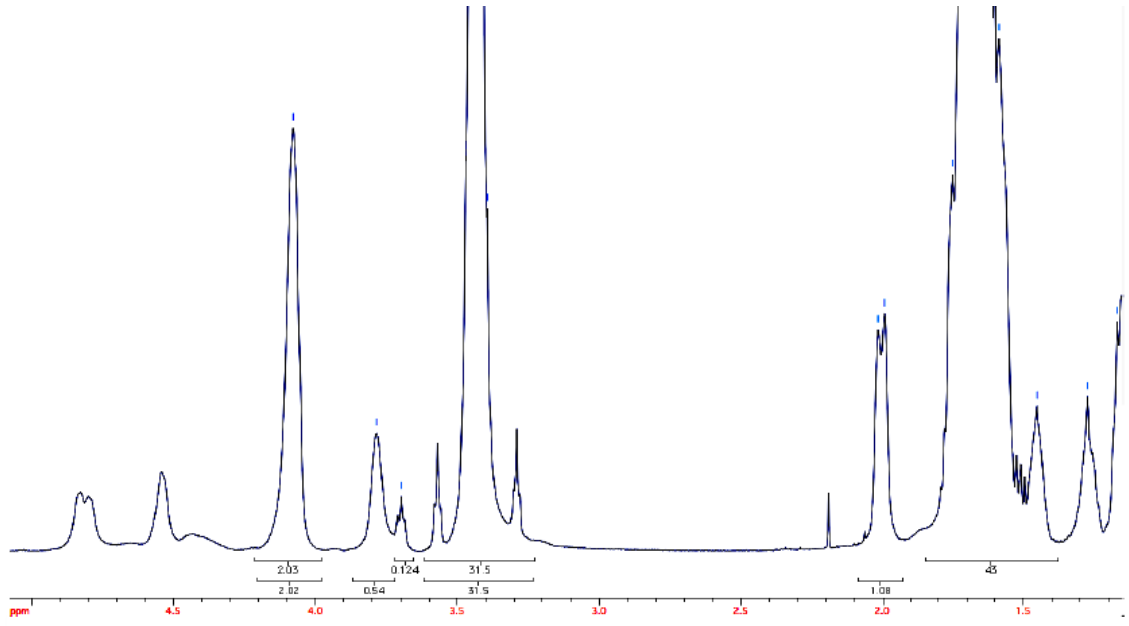
Şekil A.1 PC 2000 esaslı FPU'nun FT-IR Spektrumu



Şekil A.2 PTMEG 2000 esaslı FPU'nun FT-IR Spektrumu



Şekil A.3 FPU7-2.0 Filminin ¹H NMR spektrumu



Şekil A.4 FPU13-2.0 Filminin ^1H NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seher ŞENADA
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.12.1983 Uşak/Karaağaç
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sehersenada2001@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniveritesi	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği	Hacettepe Üniversitesi	2005
Lise	Fen Bilimleri	Uşak Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2001

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011- ..	CHT Tekstil Kimya San. ve Tic. A.Ş	Proje Koordinatörü
2009-2011	Gemsan Genel End. Mad. ve San. ve Tic. A.Ş	AR&GE ve Teknik Servis Sorumlusu
2007-2009	Akfiber Poliester Sanayi A.Ş	İşletme Müdürü
2005-2007	Fuxing&Usaş Geri Kazanım San. ve Tic. A.Ş	Kalite / Üretim Sorumlusu

YAYINLARI

Bildiri

1. Şenada, S. ve Deniz, S., (2015). “ Development of Superhydrophobic Surfaces Based on Polyurethane Chemistry for Coating Materials “,CHEMTECH’15, 30 Kasım-2 Aralık 2015, İstanbul.
2. Şenada, S, (2016). “Superhydrophobic Surfaces Development Based On Polyurethane Chemistry For Coating Materials”, Macro 2016, 17-21 Temmuz 2016, İstanbul.

