

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Sol-jel Prosesi.....	3
2.2 Silisyum Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyonu	4
2.2.1 Hidroliz ve Kondenzasyonu Kontrol Eden Faktörler.....	5
2.2.1.1 Su / Alkoksi Oranı	5
2.2.1.2 Çözelti Derişimi veya Moleküler Ayrışma.....	5
2.2.1.3 Katalizin Türü ve Derişimi	6
2.2.1.4 Isı ve Tepkime Süresi	6
2.3 Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları	6
2.4 Sol-jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri.....	6
2.4.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama	7
2.4.2 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama	8
2.4.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama	8
2.5 Sol-jel Prosesiyle Cam Yüzeylerin Kaplanması	9
2.6 Camlara Hidrofobik ve Oleofobik Özellikler Kazandırma Çalışmaları.....	9
2.6.1 Hidrofobik ve Oleofobik Cam Kaplamaların Dayanımı	9
3. MALZEME VE YÖNTEM	13
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	13
3.2 Kaplanacak Düzcamların Hazırlanması	15
3.2.1 Düzcamların Temin edilmesi	16
3.2.2 Düzcamların Kesilmesi.....	16
3.2.3 Düzcamların Temizlenmesi	16
3.3 Kaplama Prosesi	16
3.3.1 Kaplama Yöntemi.....	16
3.3.2 Kaplamalara Uygulanan Isıl İşlem	17
3.4 Hidrofobik Kaplamaların Karakterizasyonu	17
3.4.1 Temas Açısı.....	17

3.4.2	Serbest Yüzey Enerjisi.....	18
3.4.3	Pusluluk	19
3.4.4	Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlıkları	19
3.5	Hidrofobik Kaplama Çözümleri ve Jellerinin IR Spektrumları.....	19
3.6	Etilasetoasetat ile Modifiye edilmiş Alüminyum-tri-sec-butoksitin IR ve UV Spektrumları.....	20
3.7	Hidrofobik Kaplamalara Uygulanan Genel Testler.....	20
3.7.1	Aşınma Testi	20
3.7.2	Kaynar Su Testi.....	20
3.7.3	Nemli Ortama Dayanım Testi	21
3.7.4	Gün Işığınaya Dayanım Testi	21
3.7.5	Asidik Ortama Dayanım Testi	21
4.	DENEYSEL KISIM	22
4.1	Silan Kaplama Çözümlerinin Hazırlanışı.....	22
4.2	Hidrofobik Silan Kaplama Çözümlerinin Hazırlanışı	22
4.2.1	Nanotoz içeren FS-Silan Kaplamaların Hazırlanışı	24
4.3	GPTS-Silan Kaplama Çözümlerinin Hazırlanışı	24
4.4	Hidrofobik GPTS-Silan Kaplama Çözümlerinin Hazırlanışı	25
4.4.1	Nanotoz içeren FS-GPTS-Silan Kaplamaların Hazırlanışı.....	27
5.	KAPLAMALARIN AŞINMA DİRENCİNİN İNCELENMESİ.....	28
5.1	Kaplama Çözümlerinin FS İçeriği.....	28
5.1.1	FS-Silan Kaplama.....	28
5.1.2	FS-GPTS-Silan Kaplama	30
5.2	Kaplama Çözümlerinin Çekiş Hızı.....	31
5.2.1	FS-Silan Kaplama.....	31
5.2.2	FS-GPTS-Silan Kaplama	33
5.3	Kaplama Çözümlerinin Kullanım Süresi.....	35
5.3.1	FS-Silan Kaplama.....	35
5.3.2	FS-GPTS-Silan Kaplama	36
5.4	Diğer Hidrofobik Kaplamalarla Karşılaştırma.....	36
5.4.1	FS-Silan Kaplamasının OCTMO-Silan Kaplama ile Karşılaştırılması.....	37
5.4.2	FS-GPTS-Silan Kaplamasının OCTMO-GPTS-Silan Kaplamayla Karşılaştırılması.....	37
5.4.3	FS-GPTS-Silan Kaplamasının OCTEO-GPTS-Silan ile Karşılaştırılması	37
5.4.4	FS-GPTS-Silan Kaplamasının FC-GPTS-Silan Kaplama ile Karşılaştırılması	38
5.5	Kaplamaların Düzcama ile Karşılaştırılması	38
5.5.1	Silan Kaplama	38
5.5.2	FS-Silan Kaplama.....	39
5.5.3	GPTS-Silan Kaplama	40
5.5.4	FS-GPTS-Silan Kaplama	41
6.	FS İÇEREN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU	42
6.1	Temas Açısı ve Serbest Yüzey Enerjisi.....	42
6.1.1	FS-Silan Kaplama.....	42
6.1.2	FS-GPTS-Silan Kaplama	43
6.2	Kaplamaların Yüzey Morfolojisi ve Kalınlıkları	44
6.2.1	FS-Silan Kaplama.....	44
6.2.2	FS-GPTS-Silan Kaplamalar.....	45
6.3	Kaplama Çözümleri ve Jellerinin FT-IR Analizi.....	47

6.3.1	FS-Silan Kaplama Çözeltisi ve Jeli	47
6.3.2	FS-GPTS-Silan Kaplama Çözeltisi ve Jeli	48
6.4	Etilasetoaset ile Modifiye edilmiş Alüminyum-tri-sec-butoksitin FT-IR ve UV Spektrumu	50
7.	TİCARİ HİDROFOBİK KAPLAMALARLA KARŞILAŞTIRMA	52
7.1	Ticari Hidrofobik Kaplama Çözeltileri.....	52
7.2	Ticari Hidrofobik Kaplama Çözeltilerinin İncelenmesi ve Kullanımı	53
7.3	Hidrofobik Kaplamaların Dayanımını.....	54
7.3.1	Aşınma Testi	55
7.3.2	Kaynar Su Testi.....	59
7.3.3	Gün Işığınaya Dayanım Testi	61
7.3.4	Nemli Ortama Dayanım Testi	62
7.3.5	Asidik Ortama Dayanım Testi	63
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
	KAYNAKLAR.....	68
	ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGE LİSTESİ

d	Geometrik kalınlık
d	Serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
p	Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni
v	Çekiş hızı
γ_{sb}	Sıvı/buhar serbest arayüzey enerjisi
γ_{kb}	Katı/buhar serbest arayüzey enerjisi
γ_{ks}	Katı/sıvı serbest arayüzey enerjisi
θ	Temas açısı

KISALTMA LİSTESİ

EtOH	Etanol
FC	Karboksilik asit (COOH) fonksiyonel grubu ve %61 flor içeren oligomer
FD10-H	Alkol (OH) fonksiyonel grubu ve % 61 flor içeren oligomer
FS	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridekaflorooktiltrietoksisilan
FT - IR	Fourier Transform - Kızıl Ötesi (infrared)
GPTS	3-Glisidoksi propil trimetoksisilan
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
İPA	İzopropanol
M	Metal, Molar
OCTEO	Oktiltrietoksisilan
OCTMO	Oktiltrimetoksisilan
R	Alkil, C _x H _{2x-1}
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEOS	Tetraetoksisilan
UV	Mor-ötesi (ultraviole)
VIS	Görünür
ZBA-L	F(CF) _{2n} CH ₂ CH ₂ OH, n:~ 7-8, % 70 flor

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Su buharının adsorbe olmasıyla cam yüzeyinde oluşan su filminin şematik görüntüsü (Pulker, 1984).....	1
Şekil 2.1 Hidroliz, kondenzasyon ve hız arasındaki bağıntılar (Schmidt, 1988).....	3
Şekil 2.2 Daldırma yöntemi.....	7
Şekil 2.3 Cam yüzeyinde hidrofobik ve oleofobik kaplama oluşumu.....	9
Şekil 3.1 Temas açısı.....	17
Şekil 3.2 Temas açısı ölçüm cihazı (KSV, CAM 200 modeli).....	18
Şekil 5.1 FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplamanın aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.....	29
Şekil 5.2 FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplamanın aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.....	31
Şekil 5.3 a ve b. 200 tur aşındırılan FS-Silan kaplamalı düzcamin aşındırılan bölgelerin 6,3 büyütme (a) ve 50 büyütme (b) Stereomikroskop fotoğrafları.....	32
Şekil 5.4 a ve b. 2 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanıp 100 tura kadar aşındırılan düzcamin aşınan bölgelerinin 6,3 büyütme (a) ve 50 büyütme Stereomikroskop fotoğrafları.....	34
Şekil 5.5 a ve b. 6 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanan düzcam yüzeyinde 300 tura kadar aşınan bölgenin 6,3 büyütme (b) ve 50 büyütme Stereomikroskop fotoğrafları.....	34
Şekil 5.6 a ve b. 12 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanan düzcam yüzeyinde 350 tura kadar aşınan bölgenin 6,3 büyütme (b) ve 50 büyütme Stereomikroskop fotoğrafları.....	35
Şekil 5.7 a ve b. 200 tur aşındırılan kaplamasız düzcam (a) ve Silan kaplamalı (b) düzcam yüzeylerinde aşındırılan bölgelerin 50 büyütme Stereomikroskop fotoğrafları.....	39
Şekil 5.8 a ve b. 200 tur aşındırılmış kaplamasız düzcam (a) ve FS-Silan kaplamalı düzcam (b) yüzeylerinde aşınan bölgelerin 50 büyütme Stereomikroskop fotoğrafları.....	40
Şekil 6.1 a ve b. Silan (a) ve FS-Silan (b) kaplamalı düzcam yüzeylerdeki damla fotoğrafları.....	43
Şekil 6.2 a ve b. GPTS-Silan (a) ve FS-GPTS-Silan (b) kaplamalı düzcam yüzeylerdeki damla fotoğrafları.....	44
Şekil 6.3 FS-Silan kaplamalı düzcamin 150,000 büyütme yüzey SEM mikrografı.....	44
Şekil 6.4 a ve b. 2 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan kaplanan düzcamin 150,000 büyütme yüzey (a) ve 3,000 büyütme yan kesit (b) SEM mikrografları.....	45
Şekil 6.5 a ve b. 6 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan kaplanan düzcamin 150,000 büyütme yüzey (a) ve 1,100 büyütme yan kesit (b) SEM mikrografları.....	46
Şekil 6.6 a ve b. 12 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan kaplanan düzcamin 150,000 büyütme yüzey (a) ve 850 büyütme yan kesit (b) SEM mikrografları.....	46
Şekil 6.7 FS-Silan kaplama çözeltisinin IR spektrumu.....	47
Şekil 6.8 FS-Silan kaplama jelinin IR spektrumu.....	48
Şekil 6.9 FS-GPTS-Silan kaplama çözeltisine Al(OBu ^s) ₃ : etilasetoasetat (1:1) ilavesinden 1 saat (a), 3 saat (b) ve 24 saat (c) sonra elde edilen IR spektrumlar.....	49
Şekil 6.10 FS-GPTS-Silan kaplama jelinin IR spektrumu.....	50
Şekil 6.11 Al(OBu ^s) ₃ : etilasetoasetat (1:1) karışımı ve etilasetoasetatın IR spektrumları.....	51
Şekil 7.1 Ticari hidrofobik kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.....	57
Şekil 7.2 Saydam hidrofobik kaplamalı camların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.....	59

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Monomerler ve anorganik ağ yapıcı başlangıç maddeleri.13
Çizelge 3.2	Hidrofobik özellik verici başlangıç maddeleri.14
Çizelge 3.3	Kaplama çözeltilerinde kullanılan asitler ve çözücüler.15
Çizelge 3.4	Nanotoz içeren çözeltiler ve nanotozlar15
Çizelge 4.1	FS-Silan kaplama çözeltilerinin kimyasal bileşimi.22
Çizelge 4.2	FS-GPTS-Silan kaplama çözeltilerinin kimyasal bileşimi.....25
Çizelge 5.1	FS/TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan çözeltilerle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerlerinin karşılaştırılması.....29
Çizelge 5.2	FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan çözeltilerle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerlerinin karşılaştırılması.....30
Çizelge 5.3	FS-Silan kaplamalı düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk değerleri. 32
Çizelge 5.4	FS-GPTS-Silan çözeltisiyle 2, 6, 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.33
Çizelge 5.5	Çeşitli sürelerde bekletilen FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısında göre pusluluk ve temas açısı değerleri.36
Çizelge 5.6	FS-Silan ve OCTMO-Silan kaplama çözeltileriyle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.37
Çizelge 5.7	FS-GPTS-Silan ile FC-GPTS-Silan çözeltileriyle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.38
Çizelge 5.8	Kaplamasız düzcam ve Silan kaplamalı düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk değerleri.39
Çizelge 5.9	Kaplamasız düzcam ve FS-Silan kaplamalı düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk değerleri.....40
Çizelge 5.10	Kaplamasız düzcam ile GPTS-Silan çözeltisiyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların pusluluk değerleri.41
Çizelge 5.11	Kaplamasız düzcam ile FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların pusluluk değerleri.....41
Çizelge 6.1	FS-Silan kaplamalarının temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleri.....42
Çizelge 6.2	FS-GPTS-Silan kaplamalarının temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleri. 43
Çizelge 7.1	Ticari hidrofobik cam kaplamalar ve üretici firmaları.....52
Çizelge 7.2	Ticari hidrofobik cam kaplama çözeltilerinin pH değerleri.53
Çizelge 7.3	Ticari hidrofobik cam kaplama çözeltileri ve uygulama prosedürleri.54
Çizelge 7.4	Ticari kaplamalarla kıyaslanan saydam hidrofobik cam kaplamalar.....55
Çizelge 7.5	Ticari hidrofobik kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.56
Çizelge 7.6	Saydam hidrofobik kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.....58
Çizelge 7.7	Kaynar su testine giren ticari hidrofobik kaplamaların temas açıları.60
Çizelge 7.8	Saydam hidrofobik kaplamaların Kaynar su testinden önce ve sonra temas açıları.....60
Çizelge 7.9	Çeşitli sürelerde Gün ışığına dayanım testi uygulanan ticari hidrofobik kaplamaların temas açıları.....61
Çizelge 7.10	Çeşitli sürelerde Gün ışığına dayanım testi uygulanan saydam hidrofobik kaplamaların temas açıları.....62
Çizelge 7.11	Çeşitli sürelerde Nemli ortama dayanım testi uygulanan ticari hidrofobik kaplamaların temas açıları.....62
Çizelge 7.12	Çeşitli sürelerde Nemli ortama dayanım testine maruz tutulan saydam

	hidrofobik kaplamaların temas açıları.....	63
Çizelge 7.13	Çeşitli sürelerde Asidik ortama dayanım testi uygulanan ticari hidrofobik kaplamalı camların temas açıları.	63
Çizelge 7.14	Çeşitli sürelerde Asidik ortama dayanım testi uygulanan saydam hidrofobik kaplamalı camların temas açıları.	64

Comment [FBE1]: Ana metinde şekil yazısı için kullanılan stil adı

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanlarım Prof. Dr. Ulvi Avcıata ve Prof. Dr. Ertuğrul Arpaç'a, çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren Prof. Dr. Bülent Yoldaş'a, bana doktora çalışması imkanı veren T. Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş., Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcısı Dr. Yıldırım Teoman'a, desteklerinden dolayı Projeler Müdürü Sn. Nedim Erinç'e, Analitik Destek Hizmetleri Müdürü Dr. Eşref Aydın'a, Araştırma ve Mühendislik Müdürü Sn. Jülide Bayram'a, Araştırma ve Mühendislik Müdür Yardımcısı Sn. Gülçin Albayrak'a, Dr. Baha Kuban'a ve arkadaşlarım Dr. Dilek Latif'e, Günçe Ünverdi Creig'e, E. Devrim Şam'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, desteklerini her zaman yanımda hissettiğim eşim ve aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Oksit cam yüzeyler, kimyasal yapılarından dolayı su ile kolaylıkla ıslanarak (hidrofilik) kirlenmeye ve korozyona maruz kalmaktadır. Dolayısıyla, camın temel özelliklerini değiştirmeyen hidrofobik (su itici) ve oleofobik (yağ itici) bir yüzeye sahip olması çok arzu edilmektedir. Doktora çalışmasının konusu saydam, aşınma direncine sahip dayanıklı hidrofobik ve oleofobik cam yüzeylerin oluşumunun incelenmesidir.

Hidrofobik ve oleofobik yüzeyler, alkil veya floroalkil grupların kaplama içerisindeki çeşitli molekül yapılarına bağlanmasıyla elde edilmektedir. Bu grupların kaplama içerisine yerleştirilmesi genelde kaplama yapısına yumuşaklık vermekte ve ayrı fazlarda birarada bulunmaya yönelimlerinden dolayı kaplamanın saydamlığı azalmaktadır. Dolayısıyla, cam yüzeyiyle güçlü bir şekilde bağlanmış bir kaplamada optik geçirgenlik ve fiziksel sertliğin hidrofobiklikle birleşimi oldukça zordur. Söz konusu üç temel malzeme özelliğinin ticari olarak uygulanabilir bir cam kaplama içerisinde birleştirilebilmesi amacıyla sol-jel sistemiyle cam yüzeyinde sert ve saydam bir kaplama eldesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, yapılan araştırmalar ışığında çeşitli testler (Aşındırma, Kaynar su, Gün ışığı, Nemli ve Asidik ortama dayanım testleri) gösterge olarak kullanılarak mevcut ticari kaplamalardan daha üstün aşınma direncine sahip saydam hidrofobik FS-Silan ve FS-GPTS-Silan sistemlerden oluşan cam kaplamalar geliştirilmiştir. Bu çalışmada, hidrofobik ve oleofobik kaplamaların aşınma dirençleri ilk defa ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Bununla birlikte, hazırlanan kaplamaların ticari hidrofobik kaplamalarla çok kapsamlı bir şekilde çeşitli testler yardımıyla karşılaştırılması doktora tezinin endüstriye uygulanması açısından önem taşımaktadır.

Anahtar kelimeler: Hidrofobik cam, oleofobik cam, aşınma direnci, sol-jel kaplama, silan.

ABSTRACT

Due to its chemistry, oxide glass surfaces are readily wetted by water (hydrophilic) making it subject to staining and corrosion. It is, therefore, highly desirable to produce a hydrophobic (water repellent) and oleophobic (oil repellent) glass surface without affecting its other properties. The subject of this doctoral work is to investigate the formation of a hydrophobic and oleophobic glass surface by a coating, that is transparent, abrasion resistant, and durable.

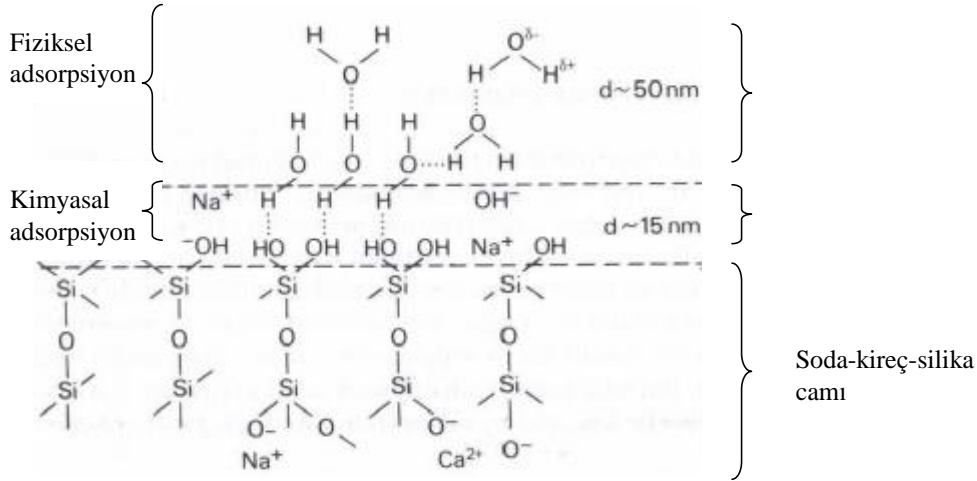
Hydrophobic and oleophobic surfaces are normally produced by alkyl or fluoroalkyl groups connected to various molecular structures in coatings. Inclusion of these groups into a coating generally introduces structural softness and reduces transparency due to their tendency to self-assemble into separate phases. The challenge therefore, to combine hydrophobicity with optical transparency and physical hardness in a coating that strongly bonds to the glass surface. In this investigation, various methods were tried to combine these three fundamental material properties in a single glass coating that is commercially viable. In this study, a sol-gel system that would give a hard and transparent film on glass was formulated.

Eventually, the investigation led to the development of a glass coating in the FS-Silane and FS-GPTS-Silane systems that were strongly hydrophobic, transparent, and had superior abrasion resistance than the glasses commercially available in the market today as indicated by various tests (Abrasion, Boiling water, Sunlight, Humidity and Acidic environment resistance tests). In this study, the abrasion resistance of hydrophobic and oleophobic coatings are investigated in detail for the first time. Moreover, the comprehensive comparison of prepared coatings with commercial hydrophobic coatings through intensive testing renders the doctoral thesis important with regards to the industrial applicability of the findings.

Keywords: Hydrophobic glass, oleophobic glass, abrasion resistance, sol-gel coating, silane.

1. GİRİŞ

Camın su buharına karşı büyük bir duyarlılığı olduğu bilinmektedir. Camın yapısında az miktarlarda CO_2 , SO_2 , O_2 , N_2 molekülleriyle birlikte bağlı su, yüzeyinde ise hidroksil grupları ve adsorbe olmuş su molekülleri bulunmaktadır. Cam yüzeyinde adsorbe olmuş suyun şematik gösterimi Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun sadece hidroksil gruplarının kimyasal adsorpsiyonunun gerçekleştiği bölgelerde olduğu görülmektedir. Doymamış su buharı içeren bir ortamla temas eden soda-kireç-silika camı, aktif yüzey bölgeleri ile tepkimeye (kimyasal adsorpsiyon) girerek OH^- iyonlarını oluşturur ve kısmi olarak adsorplanmış (fiziksel adsorpsiyon) su molekülleriyle çevrilir (Pulker, 1984).



Şekil 1.1 Su buharının adsorbe olmasıyla cam yüzeyinde oluşan su filminin şematik görüntüsü (Pulker, 1984).

Hidrofobik ve oleofobik terimleri, Yunanca'dan gelen *hidro* = su, *oleo* = yağ ve *fobi* = korku kelimelerinin birleşimi olan 'sudan ve yağdan korkan', 'su ve yağ sevmez' veya 'su ve yağ itici' anlamlarını taşımaktadır. Hidrofobiklik ve oleofobiklik yüzey kimyası ile yakından ilişkilidir. Hidrofobik ve oleofobik özellikte yüzey aktif maddelerle (ajanlar) kaplanan malzemelerin serbest yüzey enerjisi (yüzey gerilimi) düşer. Bu tür yüzeylere su ve yağ damlaları bırakıldığı zaman damlalar yüzeyde ince bir film tabakası yerine damlacıklar veya su kürecikleri şekline dönüşür.

Cam yüzeylerine hidrofobik (su itici) ve oleofobik (yağ itici) özellikler Sol-jel kaplama metodu ile elde edilmektedir. Sol-jel prosesinde metal-organik bileşenlerden gelen anorganik ağ-yapıcıların ısıtma işlemi gerektirmeden ve düşük sıcaklıklarda kondenzasyonu gerçekleşir. Kondenzasyon sonucunda oluşan ara ürün genelde sıvı haldedir ve cam yüzeylerine çeşitli kaplama yöntemleriyle (Daldırma, Püskürtme, Döndürme vb.) kaplanabilir. Cam yüzeylere uygulanan hidrofobik ve oleofobik kaplamalar floroalkil ve alkil zincirler içeren kaplamalardır. Floroalkil içeren kaplamalar hem hidrofobik hem de oleofobik özellikler taşıırken alkil gruplar içeren kaplamalar sadece hidrofobik özellik taşırlar.

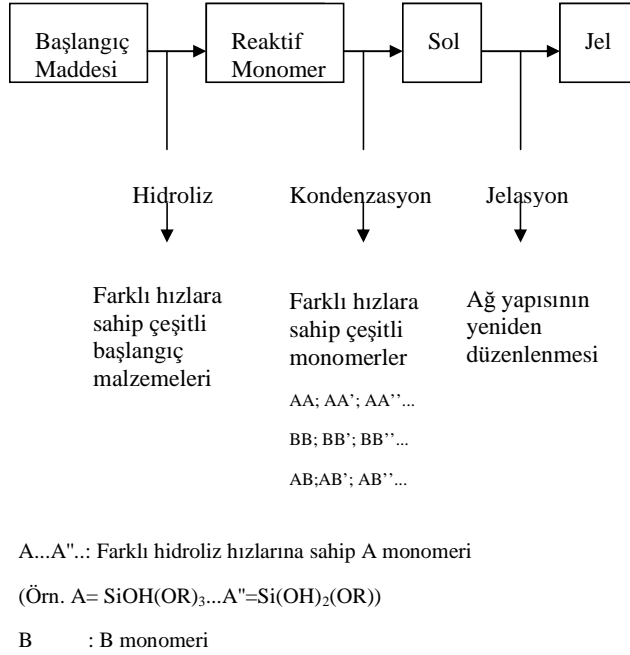
Son yıllarda, hidrofobik ve oleofobik özelliklere sahip malzemelerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Hidrofobik ve oleofobik camlar, normal camlara kıyasla daha kolay temizlenebilme veya temizleme ihtiyacını azaltma özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Bu tür camlar, başta otomobil camları, bina malzemeleri, banyo aynaları ve sera camları olmak üzere birçok cam üründe uygulanma imkanı bulmuşlardır.

Mevcut hidrofobik ve oleofobik kaplamaların çok ince olması veya hidrofobluğu sağlayan moleküllerin kaplama içerisinde homojen dağılmayıp sadece yüzeyde birarada kalması nedeniyle aşınma dirençlerinin düşük olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, hidrofobik ve oleofobik moleküller ayrı fazlarda birarada bulunmaya yönelimlerinden dolayı kaplamaların saydamlığını azaltmaktadırlar. Çalışmamızda cam yüzeyinde hidrofobiklik, oleofobiklik, saydamlık ve fiziksel sertliği birarada bulunduran kaplamalar elde edilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, söz konusu kaplamaların mevcut ticari kaplamalarla karşılaştırılarak özelliklerinin test edilmesi ve aşınma direncinin ticari hidrofobik kaplamalardan daha yüksek olması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Sol-jel Prosesi

Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir (Şekil 2.1). Sol-jel prosesinde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir. Sol-jel alanındaki çoğu çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak $M(OR)_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünebilirler (Schmidt, 1988).



Şekil 2.1 Hidroliz, kondenzasyon ve hız arasındaki bağıntılar (Schmidt, 1988).

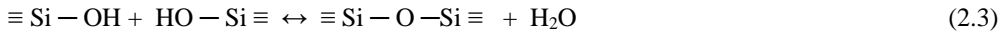
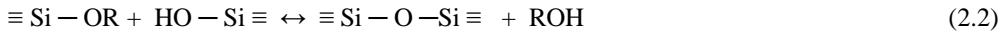
Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkanı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya bazik (örn. NH₃) katalizin varlığında dört fonksiyonlu silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller elde edilir.

2.2 Silisyum Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyonu

İlk adımda oluşan tepkime silisyum alkoksitin hidrolizidir. Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir (2.1). Bu tepkimenin ters tepkimesi ise esterifikasyon tepkimesidir. Alkoksisilanlar ile su birbiriyle karışmadığından dolayı tepkime için homojenleştirici olarak genelde alkol kullanılır.



Bir sonraki tepkime silan gruplarının kondenzasyonu ile siloksan (Si-O-Si) bağlarının oluşmasını içeren kondenzasyon tepkimesidir. Bu tepkime iki yol ile oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkoliz tepkimesi (2.2) ve su veren ileri tepkime ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir (2.3). Çoğu durumlarda, kondenzasyon tepkimesi hidroliz tepkimesi tamamlanmadan başlamaktadır.



Hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin göreceli hızları son yapıyı belirler. Toplam tepkimede dört mol su harcanır ve tepkimenin tamamlanmasıyla iki mol su tekrar kazanılır. Bir mol metal alkoksitin tamamlanan kondenzasyonundan net olarak dört mol alkol oluşur. Böylelikle, metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonu ile ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur.

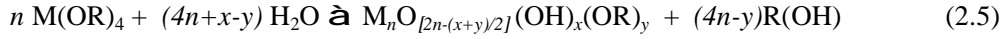
Hidroliz tepkimesi yanında reesterifikasyon, transesterifikasyon, hidroliz gibi yan tepkimeler de oluşur. Transesterifikasyon, başlangıç maddelerindeki alkoksi gruplarından farklı bir alkoksi içeren alkol içinde hidrolizinde oluşan önemli bir diğer yan tepkimedir (2.4). Transesterifikasyon tepkimesinin hızı sekonder ve tersiyer alkoller gibi dallanmış alkollerin olduğu çözücü sistemler kullanılarak azaltılabilir (Brinker ve Sherer,1990).



Normal şartlarda, tipik bir sol-jel tepkimesinde kinetik nedenlerden dolayı uç bağı olmayan sonsuz bir polimer oluşur ve tüm metal alkoksitlerin dönüşümü % 90'dan daha öteye geçemez. Sonuç olarak, sol-jel prosesi tamamlandıktan sonra jeldeki silisyum atomlarının üzerinde tepkimeye girmemiş bölgeler izlenebilir.

2.2.1 Hidroliz ve Kondenzasyonu Kontrol Eden Faktörler

Hidrolik polikondenzasyon tepkimeleri kuartzın ağ yapısına benzeyen bir oksit ağ yapısı oluştururlar. Bu tepkimeler, kimyasal bileşimindeki çeşitlilik, moleküler boyut ve uç grupların doğası ile derişimi gözönüne alınarak aşağıdaki şekilde yazılabilir;



n = oksit ağında polimerize olmuş metal iyonlarının sayısı

x ve y = ağı çevreleyen OH ve OR gruplarının sayısı

Hidroliz şartlarına göre OH ve OR'nin göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasındaki ayrışma, tepkime ortamı, kataliz türü, tepkime uzunluğu ve sıcaklık gibi parametreler metal alkoksitlerin hidrolik polikondenzasyonunu etkiler. Bu parametrelerin herbiri ağ yapısını etkiler ve doğrusal, siklik veya farklı uç bağı ve uzunluğa sahip çok dallanmış yapılar oluşur.

2.2.1.1 Su / Alkoksit Oranı

Poliorganosiloksan oluşumu, morfolojisi ve boyut dağılımının belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri sisteme giren suyun derişimidir. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşendir.

2.2.1.2 Çözelti Derişimi veya Moleküler Ayrışma

Herhangi bir parametreyi değiştirmeden sadece sistemin seyreltilmesiyle moleküller arası ayrışma oranı değiştirilebilir. Seyreltilen sistemde bulunan çeşitli moleküllerin hareketliliği daha çok önem taşır. Ayrıca, çözücü olarak molekül ağırlığı düşük veya az dallanmış alkolün bulunduğu sistemlerde oluşan hidrolik tepkimesinden daha büyük bir kondenzasyon oluşur.

2.2.1.3 Katalizin Türü ve Derişimi

Hem hidroliz hem de kondenzasyon tepkimeleri katalizin varlığı ile hızlanır. En çok kullanılan katalizler, mineral asitler (HNO_3 ve HCl) ve amonyaktır (NH_3). Bununla birlikte, mineral asitlerin eşdeğer derişimlerdeki bazlara göre daha etkin olduğu birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir.

2.2.1.4 Isı ve Tepkime Süresi

Yüksek tepkime sıcaklıkları ve tepkime uzunluğu moleküler boyut dağılımını artırır (Yoldas, 1984; 1986; 1993; 1994).

2.3 Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesiyle malzeme alanında cam, seramik ve nanotoz üretimi yapılabilmektedir. Sol-jel prosesiyle çok bileşenli camların hazırlanması 1950 yıllarına kadar uzar. Çok bileşenli oksit cam bileşimlerinin hazırlanmasındaki temel amaç, tüm bileşenlerin çözünmüş öncü bileşenlerden oluştuğu bir çözelti halinde olması ve çözelti içerisindeki karışımın moleküler seviyede olmasından dolayı homojen ürünlerin elde edilebilmesidir (Klein, 1988).

Sol-jel prosesinin en geniş uygulama alanı kaplamalardır. Sol-jel prosesi ile tek veya çok bileşenli oksit kaplamalar elde edilebilir. Sol-jel prosesiyle elde edilen çeşitli kaplamalar arasında antirefleksif (düşük yansıtmalı), reflektif (yansıtmalı), fotokromik (ışıkla etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalar sayılabilir.

Geleneksel kaplama tekniklerine göre sol-jel prosesinin başlıca avantajları, yüksek homojeniteye veya istenilen inhomojeniteye sahip kaplamaların elde edilebilmesi, büyük veya eğimli malzemelerin basit kaplama cihazları ile kaplanabilmesi, düşük ısı işlem sıcaklıklarının yeterli olması ve diğer metotlarla üretilemeyecek bazı malzemelerin (Örn. organik-anorganik hibrid malzemeler) elde edilebilmesidir (Uhlmann vd., 1997).

2.4 Sol-jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri

Sol-jel prosesinde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine boya sektöründe yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme, döndürme, akıtma, serigrafik baskı vb. kaplama teknikleriyle kaplanabilir.

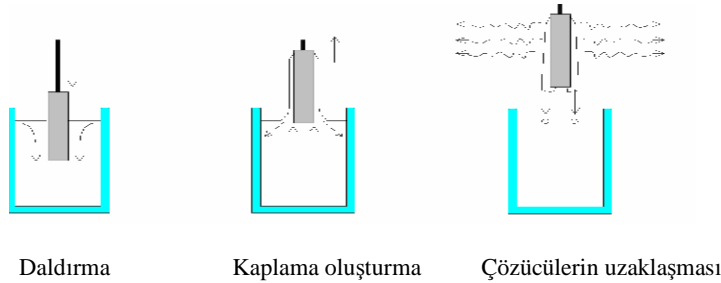
2.4.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama

Daldırma yöntemiyle kaplama, homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemidir. Düzcamin sol-jel çözeltisine daldırıp ardından geri çekilmesiyle cam yüzeyinde ince kaplamalar oluşturulması deneysel ve teorik olarak 30-40 yıl önce Schroeder tarafından incelenmiştir. Schroeder, optik kaplama kalınlığını (nd) eğim açısı, kaplama çözeltisinin derişimi (eşdeğer oksit içeriği) ve çekiş hızına bağlı olarak incelemiştir. Schroeder, geometrik kalınlık (d) ve çekiş hızı (v) arasında (2.6) bağıntısını bulmuş ve bu bağıntıyı teorik olarak açıklamaya çalışmıştır.

$$d = \text{const. } v^{2/3} \quad (2.6)$$

Schroeder'den sonra çeşitli araştırmacılar denklemde bulunan üssel değeri dikkate alarak daldırma tekniğini çalışmışlardır. Bu araştırmacılardan örneğin Yoldaş ve O'Koeffe üssel değerinin 1/2 değerini aldığını bulmuşlardır. Başka inceleme çalışmalarında ise, üssel değer SiO₂-TiO₂-ZrO₂ alkoksit çözeltilerinde kullanılan çözücüye bağlı olarak 1/10 değerlerine kadar indiğini ispatlamışlardır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler buharlaşma yüzey gerilimleri ve kurutma aşamasıdır (Strawbridge ve James, 1986).

Daldırma esnasında alt malzemeye tutunan sıvı film alt malzeme ile birlikte kaplama çözeltisinden dışarıya çekilir ve sıvının bir kısmı kaplama çözeltisine geri akar. Aynı zamanda bu çekiş esnasında çözücü buharlaşır ve ortaya çıkan etkiler bir dengeye ulaşarak kaplama çekişi boyunca sabit kalınlığa ulaşır. Kaplama prosesi, kaplama çözeltisinin cam yüzeyinde kondense jel oluşturması ile başlar. Kaplanmış camlar daha sonra uygun ısıl işlemler uygulanır. Isıl işlem sırasında cam ile kaplama arasındaki tepkimeler devam eder (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Daldırma yöntemi.

Bu yöntemin avantajları:

- 1) Bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- 2) İyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,
- 3) Çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi (dış mekan kullanımı),
- 4) Kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,
- 5) Farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Daldırma yönteminin avantajların yanında geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Uhlmann ve Kreidl, 1984; Bach ve Krause, 1997). Daldırma yönteminde kaynama noktası düşük ve dolayısıyla hızlı kuruyan çözücüler (etanol, izopropanol, v.b.) tercih edilir. Ayrıca, kaplama kompozisyonunda kullanılan çözücünün cam yüzeyini iyi ıslatabilme özelliği taşıması kaplamanın daha homojen olmasını sağlar.

2.4.2 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama

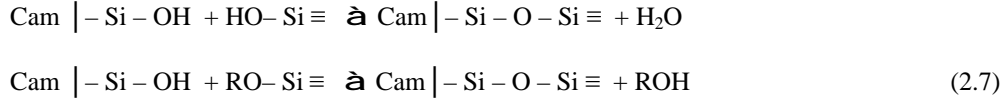
Bu teknikle el tabancası veya sabit püskürtme sistemleri ile düzgün olmayan yüzeyler (şişe, lamba vb.) kolaylıkla kaplanabilmektedir. Kaplamanın kalınlığı, kullanılan tabancanın ağız büyüklüğü, çözelti viskozitesi, atış hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Bu tekniğin avantajları kullanılacak miktar kadar kaplama çözeltisinin hazırlanabilmesi ve daldırma yöntemine göre daha hızlı olmasıdır. Dezavantajları ise, kaplama veriminin yaklaşık %50 olması ve homojen kaplamaların elde edilmesi için optimum püskürtme şartlarını sağlamadaki zorluklardır.

2.4.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken çözeltinin yüzeye damlatılması ve çözeltinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Döndürme yöntemiyle kaplama mikroelektronik, optik lensler ve gözlük camlarının kaplanmasında kullanılmaktadır.

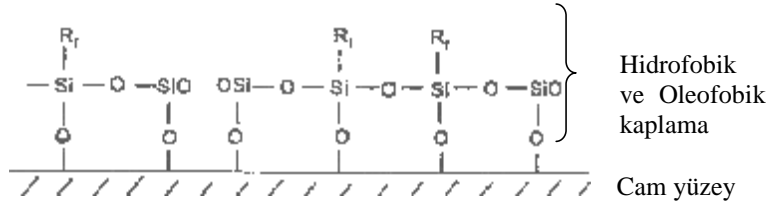
2.5 Sol-jel Prosesiyle Cam Yüzeylerin Kaplanması

Sol-jel prosesiyle cam yüzeyinde hazırlanan kaplama jelinin içerisindeki silanol (Si-OH) grupları cam yüzeyinde bulunan silanol gruplarıyla kondenzasyon tepkimesine girer. Kondenzasyon tepkimesi sonucunda cam ile kaplama arasında güçlü silokzan (Si-O-Si) bağları oluşur (2.7). Kaplama ile cam arasındaki bağlanma gücü kaplamanın dayanımını etkiler (Dislich vd., 1989).



2.6 Camlara Hidrofobik ve Oleofobik Özellikler Kazandırma Çalışmaları

Sol-jel prosesiyle elde edilen hidrofobik ve oleofobik kaplamalar floroalkil gruplarından oluşan zincirler içermektedir. Floroalkil gruplar (R_f) kaplama yüzeyinde birarada bulunarak cam yüzeyinin serbest yüzey enerjisini düşürür (Şekil 2.3). Serbest yüzey enerjisi düşen cam hidrofobik ve oleofobik özellikler kazanır. Florokarbon yerine dallanmış alkil gruplar içeren kaplamalar ise sadece hidrofobik özellik kazanır.



Şekil 2.3 Cam yüzeyinde hidrofobik ve oleofobik kaplama oluşumu.

2.6.1 Hidrofobik ve Oleofobik Cam Kaplamaların Dayanımı

Haas K-H. vd. mevcut hidrofobik ve oleofobik kaplamalarda hidrofobluk ve oleofobluğu sağlayan moleküllerin kaplama içerisine sabitlenememesi nedeniyle uzun vadede dayanıklı olmadıklarını ve bu tür kaplamaların temizleme işlemi veya mekanik aşınmayla bozulabildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, kaplamaların mekanik davranışının sert taneciklerin esnek bir şekilde elastik yapıya bağlanmasıyla oluşan yapıdan etkilendiğini ve kaplamanın kimyasal bileşimine moleküler olarak dağılmış anorganik bileşenler veya sert nanotanecekler [SiO_2 , ZrO_2 ve Al_2O_3 (Bömit) tozları] eklenerek kaplamaların aşınma ve çizilmeye karşı dirençlerinin artırıldığını iddia etmişlerdir. Söz konusu çalışmada, floroalkil alkolleriyile

izosiyanopropiltrietoksilanın tepkimeye girmesiyle elde edilen $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{ONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ florlu bileşenler ve hazır alınan $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ flor bileşiğini vinil-/merkaptosilan esaslı Ormocer® (anorganik-organik kompozit) olarak tanımladıkları kaplama çözeltisine ilave ederek yeni hidrofobik kaplama çözeltileri hazırlamışlardır. Bu kaplama çözeltilerinden elde ettikleri kaplamaları birbirleriyle karşılaştırdıklarında kaplamalar içerisindeki floralkil zincirlerinin uzamasıyla kaplamaların hidrofobiklik ve oleofobikliğinin arttığını tespit etmişlerdir. Taber Aşınma testi uygulanan hidrofobik ve oleofobik kaplamaların 400 aşındırma turuna kadar hidrofobikliğinin kaplamasız cama kıyasla daha yüksek olduğunu ve kaplamaların aşınma dayanımını floralkil silanların etkilemediğini (200 aşındırma turundan sonra %1,8 Pusululuk) belirtmişlerdir. Ayrıca, kaplamalara Nemli ortama dayanım testi uygulamışlar ve kaplamaların temas açısının 95° 'ten 89° 'a indiğini tespit etmişlerdir (Haas K-H. vd.,1999).

Hong vd. silika çözelti ile su-itici kaplama çözeltisinin hazırlanması ve cam yüzeylere püskürtülüp ısı işlem uygulanmasını içeren kaplama prosesiyle otomobil cam yüzeylerinde dayanıklı su-itici kaplamalar hazırladıklarını belirtmişlerdir. Hazırladıkları kaplama çözeltilerinin kimyasal bileşimini vermemekle birlikte silika çözeltisinin TEOS, etanol ve amonyum hidroksit içerdiğini, su-itici kaplama çözeltisinin ise fluoroalkilsilan $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, H_2O ve HCl 'den oluştuğunu belirtmişlerdir. Cam yüzeylere öncelikle silika çözeltisi püskürtülüp ısı işlem uygulanmış ($100^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$), üzerine su-itici kaplama püskürtülüp tekrar ısı işlem ($100^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) uygulanarak 800 \AA kalınlığındaki pürüzlü silan katman üzerinde yaklaşık $30\text{-}40 \text{ \AA}$ kalınlığında florokarbon katman oluşturmuşlardır. Söz konusu çalışmada, silan katmanın cam yüzeyinden çıkan alkali difüzyonunu engellediği ve belli bir yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasından dolayı üzerindeki su-itici kaplama ile güçlü kimyasal bağlar oluşturarak kaplamaların kimyasal ve mekanik dayanımının artırılmasında rol oynadığını iddia etmişlerdir. Bu tür kaplamaların bozulmasında gün ışığından gelen UV ve ortamdaki su veya alkaliteden gelen (OH) ile aşınmanın büyük etki yarattığını belirterek, ortamdaki suyun Si-O bağlarını kırarken, gün ışığının Si-C bağlarını kırdığını, aşınma olayının ise yapının su-iticiliğinin bozulmasını hızlandırmada büyük rol oynadığını ifade etmişlerdir. Hazırladıkları kaplamaların 500 Taber aşındırma turundan sonra hidrofobikliğini kaybettiğini belirtmişlerdir. Kaplamaya 2000 saat Hızlandırılmış iklimlendirme (Xenon lamba, $0,35 \text{ mW/cm}^2$) testi uygulanmış ve testten sonra temas açılarının 100° civarında olduğunu tespit etmişlerdir.

Akamatsu vd. ise, otomotiv camları için hazırladıkları hidrofobik ve oleofobik kaplamalarda alkoksisilan olarak sadece $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ bileşiği (floroalkiltrimetoksisilan: FS) kullanılmışlardır. 1,0 g FS (ağırlıkça %4), hem su kaynağı hem de kataliz olarak kullanılan sulu nitrik asit çözeltisiyle (ağırlıkça %0,1, 1,0 ve 6,0 nitrik asit) 2-propanol (23,7 g) ortamında hidroliz etmişlerdir. Hazırlanan karışım 2 saat karıştırılarak hidroliz edilmiş ve moleküler elek (4A) ilave edilerek 1-24 saat içerisinde kondenzasyonu gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, hidrofobik camların dayanıklılığının artırılması için FS'in polimerize olması gerektiğini fakat fazla polimerize olması durumunda FS'in cam yüzeyiyle bağ yapmasını sağlayan silanol grupların azalarak kaplamanın aşınma dayanımını düşürdüğünü ifade etmişlerdir. Ayrıca, FS'in asit katalizlenmiş hidroliz tepkimesinin yaklaşık 90 dakika içerisinde tamamlandığını ve FS monomerlerinin tek katman halinde kaplama yüzeyinde polimerize FS'ların ise daha kalın katman halinde kaplama içerisinde sabitlendiğini belirtmişlerdir. Hazırlanan kaplamaların dayanımlarının tespiti için UV Işınlendirme ve Travers tipi Aşındırma testi uygulanmış ve polimerize FS'in kaplamaların hem aşınma hem de UV-ışınlarına karşı direncinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Ayrıca, çeşitli oranlarda (% 2,5'ten % 20) FS içeren hidrofobik kaplama çözeltileri hazırlayarak elde edilen kaplamalara uygulanan aşınma testiyle, kaplamanın % 5 FS'den fazla FS içerdiğinde aşınma dayanımının düşmeye başladığını tespit etmişlerdir (Akamatsu vd., 2001).

Jeong vd. çeşitli oranlarda $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (FS) ve tetraetoksisilan (TEOS) içeren (FS/TEOS mol oranı=0,004, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02) alkoksi çözeltilerini etanol ile seyreltmış ve karışıma su ile HCl ilave ederek alkoksitlerin hidrolizini başlatmışlardır. Elde edilen kaplama çözeltisi (mol H_2O /mol alkoksi=10) daldırma yöntemi kullanılarak cam yüzeylerde 4 katlı hidrofobik ve oleofobik kaplamalar hazırlanmıştır. FS/TEOS mol oranı 0,01'den yüksek olan kaplamaların serbest yüzey enerjilerinin (9,3-9,7 dyn/cm) perfloroalkil grupların serbest yüzey enerjisi olan 8-9 dyn/cm'ye yakın değerler verdiği için kaplamaların dış katmanlarının tamamıyla perfloroalkil grupları ile kaplanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, kaplamalara uygulanan ısıtma işleminin (0 - 250°C) yüzeydeki perfloroalkil gruplarının zenginleştirilmesi yönünde bir etki yaratmadığını ve ısıtma işlem sıcaklığında 250°C'dan yukarı çıktığında ise perfloroalkil gruplarının bozulmasından dolayı kaplamaların hidrofobik özelliğini yitirdiğini açıklamışlardır (Jeong vd., 2001).

E.D. Şam vd. hidrofobik kaplamaların sıcaklığa karşı direncinin incelenmesi amacıyla yaptıkları çalışmada $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (%0,5-%4), 20,8 g TEOS, 79 g etanol, 7,74 g H_2O , 0,42 g HCl içeren kaplama çözeltileri hazırlayarak bu kaplama çözeltilerini

daldırma yöntemiyle cam yüzeylerine uygulamışlardır. Söz konusu çalışmada hazırlanan kaplamaların hidrofobik özellikleri sıcaklığa karşı (200°C-350°C) incelenmiş ve tüm kaplamaların hidrofobik özelliklerini 300°C'a kadar korudukları tespit edilmişlerdir (E.D. Şam vd., 2004).

Pilotek ve Schmidt 9,61 g (46.1 mmol) TEOS, 2,31 g (4,5 mmol) 1H, 2H, 2H-perflorooktiltrietoksilan, 1,85 ml (103 mmol) izopropanol içerisinde 0,1N sulu HCl içeren kaplama çözeltilerine çeşitli boyutlarda (10 nm – 100 nm) silika nanotaneçikler ilave ederek bu çözeltileri cam yüzeylere döndürme yöntemiyle uygulamışlardır. Elde edilen hidrofobik ve oleofobik kaplama yüzeyleri için uygun yüzey karakteristiği sağlandığında ıslanabilirlikte genel bir değişim ve temas açılarında anlamlı bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, kaplamaların morfolojilerini kaplamanın kimyasal bileşimindeki silan taneciklerin boyutu, agregasyon derecesi ve derişimini değiştirerek kontrol etmişlerdir. Kaplamanın kimyasal bileşiminde kullanılan silika tozlardan dumanlı silika ile süper hidrofobik (temas açısı: 160°) fakat saydam olmayan kaplamalar elde etmişlerdir (Pilotek ve Schmidt, 2003).

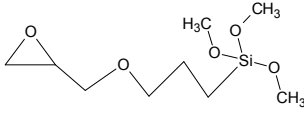
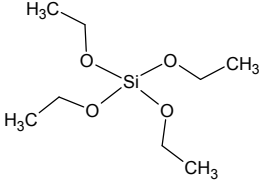
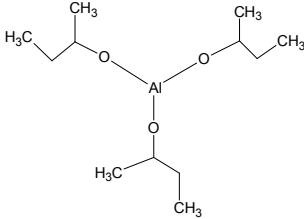
Kamitami ve Teranishi (2003) cam yüzeylerde kimyasal kompozisyonlarını vermeyip sadece floroalkilsilan (FS) ve Polidimetoksisilan (PDMS) içeren kaplamalar olarak tanımladıkları kaplamaları temas açısı, kayma açısı ve dayanıklılık (6 ay süreli dış mekan-iklimlendirme, silecek-aşındırma testleri) açısından karşılaştırmış ve dayanıklılık açısından FS içeren kaplamanın PDMS içeren kaplamadan çok daha iyi olduğunu ortaya koymuşlardır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

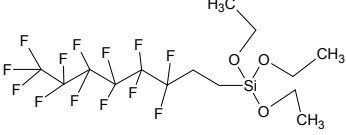
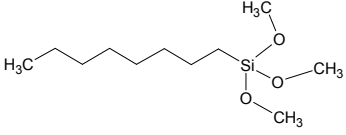
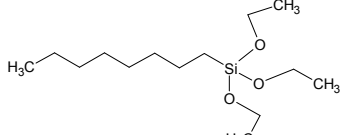
3.1 Kullanılan Kimyasallar

Kaplamaların hazırlanmasında kullanılan çeşitli monomerler ile ağ yapıcı ve hidrofobik özellik verici başlangıç maddeleri kimyasal yapıları, saflık dereceleri ve üretici firmaları ile birlikte Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Monomerler ve anorganik ağ yapıcı başlangıç maddeleri.

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Saflık Derecesi	Üretici Firma
3-Glisidoksi propiltrimetoksi silan	GPTS	$[(\text{OCH}_2\text{CH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 	> % 98	Dynasylan
Tetraetoksisilan	TEOS	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 	> % 98	Dynasylan
Aluminyum-tri- sek- butoksit	Al(O ^s Bu) ₃	$\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$ 	> % 97	Abcr

Çizelge 3.2 Hidrofobik özellik verici başlangıç maddeleri.

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Üretici Firma
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridekaflo-ro oktiltrietoksisilan	FS	$CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-Si(OCH_2CH_3)_3$ 	Degussa
Oktiltrimetoksi silan	OCTMO	$CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)_3$ 	Dynasylan
Oktiltrietoksi Silan	OCTEO	$CH_3(CH_2)_7Si(OCH_2CH_3)_3$ 	Dynasylan
Fluorolink C	FC	-COOH fonksiyonel grubu taşıyan ve %61 flor içeren oligomer	Solvay Solexis
Fluorolink D10-H	FD10-H	-OH fonksiyonel grubu taşıyan ve %61 flor içeren oligomer	Solvay Solexis
Zonyl BA-L	BA-L	$F(CF)_2nCH_2CH_2OH$, n:7-8, %70 flor	Aldrich

Başlangıç maddelerinin hidrolizi için saf su, hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin hızlandırılması için ise HCl veya HNO₃ asitleri kullanılmıştır. Tüm tepkimeler etanol veya izopropanol içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, alüminyum-tri-sek-butoksit monomerinin modifikasyonu için etilasetoasetat kullanılmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Kaplama çözeltilerinde kullanılan asitler ve çözücüler.

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Saflık Derecesi	Üretici Firma
Hidroklorik asit	HCl	HCl	% 37	Merck
Nitrik asit	HNO ₃	HNO ₃	% 65	Merck
Saf su	H ₂ O	H ₂ O	-	-
Etanol	EtOH	CH ₃ CH ₂ OH	> % 99,8	Riedel de Haen
Izopropanol	IPA	(CH ₃) ₂ CHOH	> % 99,5	Merck
Etilasetoasetat	HacacOEt	C ₆ H ₁₀ O ₃	> % 99,0	Riedel de Haen

Kaplama aşınma direncinin artırılması amacıyla kaplama çözeltilerine amorf silisyum dioksit içeren asidik sulu ile asidik izopropanollu suspansiyonlar ve alüminyum oksit nanotuzlar ilave edilmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Nanotuz içeren çözeltiler ve nanotuzlar.

Malzeme Adı	Malzeme İçeriği	Üretici Firma
Organosilikasol	%30 g/g kolloidal (10-15 nm) amorf SiO ₂ içeren asidik İPA suspansiyonu	Nissan
Levasil 200S	% 30 g/g kolloidal (200m ² /g) amorf SiO ₂ içeren asidik sulu suspansiyonu	Bayer
Bömit P3	20 nm lik alüminyum oksit nanotuzlar	Sasol

3.2 Kaplanacak Düzcamların Hazırlanması

Belirli boyutlarda kesilen soda-kireç-silika düzcamlar, endüstriyel uygulamalarda kullanılan özel yıkama sistemi ile temizlenerek kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.2.1 Düzcamların Temin edilmesi

Çalışmalar süresince kullanılan 3 mm kalınlığında ve (30 x 30) cm² boyutlarındaki düzcamlar Trakya Cam Fabrikası'ndan temin edilmiştir.

3.2.2 Düzcamların Kesilmesi

Temin edilen düzcamlar Cam Araştırma Merkezi'nde elmas kesici yardımı ile (10 x 10) cm² boyutlarında kesilmiştir.

3.2.3 Düzcam Yüzeylerinin Temizlenmesi

Cam yüzeyler ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bağ oluşturulabilmesi için cam yüzeyler kaplanmadan önce temiz olmalıdır. Bu çalışma süresince, düzcamlar kaplama işlemine geçmeden önce sırasıyla yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi, WV -120/90 FinnSonic yıkama cihazında yapılmıştır. Bu cihaz 5 ayrı tanktan oluşmaktadır. Birinci tank % 3 – 10 Sodyum hidroksit içeren bazik bir çözelti (pH: 9), ikinci tank saf su, üçüncü tank % 2 – 4 Fosforik asit (pH: 1) içeren asidik bir çözelti, dördüncü ve beşinci tanklar ise saf su içermektedir. Tanklar önceden 60°C'ye ısıtılmıştır. Camlar, önce 9 dakika birinci tankta tutulduktan sonra saf su içeren ikinci tanka alınmıştır. İkinci tankta durulanıp alınan camlar üçüncü tankta 9 dakika bekletildikten sonra sırasıyla ikinci, dördüncü ve beşinci tanklarda durulanmıştır. Kurutma işlemi maksimum 120°C'ye çıkabilen CRD-90 FinnSonic kurutma cihazında 100°C'da 8 - 10 dakika tutularak sağlanmıştır.

3.3 Kaplama Prosesi

Düzcamlar Daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanmış ve cam yüzeylerinde yaş halde elde edilen kaplamalar etüv içerisinde kurutulup sertleştirilmiştir.

3.3.1 Kaplama Yöntemi

Kaplama yöntemi olarak düzcam kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan Daldırarak kaplama (Dip-coating) yöntemi kullanılmıştır. Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Dip Master 201) içerisinde tutulan düzcamlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp 3 saniye süresince tutulduktan sonra belirli hızlarla geri çekilerek kaplanmıştır. Bu cihazda en yüksek çekme hızı 12 inç/dk. (30,48 cm/dk) ve en düşük çekme hızı 1 inç/dk (2,54 cm/dk) dır.

3.3.2 Kaplamalara Uygulanan Isıl İşlem

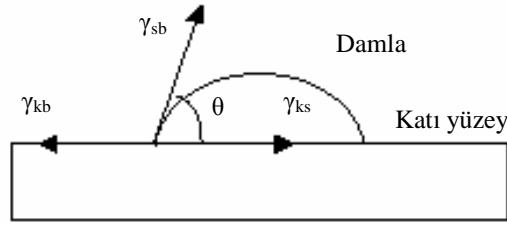
Düzcamlar yüzeylerinde elde edilen yaş kaplamalar 300°C'a kadar çıkabilen etüv (WTW Binder) içerisinde 150°C sıcaklıkta 1 saat süresince kürleştirilerek sertleşmiştir.

3.4 Hidrofobik Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamaların analizlenmesinde birçok analitiksel teknik kullanılmıştır. Temas açısı ölçümleri ile kaplamaların temas açıları ve serbest yüzey enerjileri, Taramalı Elektron Mikroskop ile yüzey morfolojileri ve kalınlık ölçümleri, Pusluluk ölçümleriyle ise optik özellikleri tespit edilmiştir.

3.4.1 Temas Açısı

Hidrofobik kaplamalar, en genel ifade ile kaplama yüzeylerinin üzerine bırakılan sıvı damlalarının yüzeye yaptıkları temas açılarıyla (θ) karakterize edilir. Temas açısı, damlanın katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar ara yüzeylerinin çakıştığı yer ile katı yüzey arasında oluşan açıdır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Temas açısı.

Temas açısı, malzemelerin termodinamiği açısından dikkate alındığında üç faz arasındaki serbest ara yüzey enerjilerini içeren Young denklemi ile ifade edilebilir (3.1).

$$\gamma_{sb} \cos\theta = \gamma_{kb} - \gamma_{ks} \quad (3.1)$$

γ_{sb} , γ_{kb} , γ_{ks} , sırasıyla sıvı/buhar, katı/buhar ve katı/sıvı ara yüzeylerinin serbest enerjileridir. Niteliksel formda olan bu denklem, 1805 yılında Young tarafından oluşturulmuş ve genel kabul görmüştür. Üç sınır faz arasındaki etkileşim damlanın şeklini ve katı yüzeyi iyi veya

kötü ıslattığını belirler. Temas açısı ölçümü, Young-Laplace metodunu esas alır. Yüzeydeki damlanın şekli optik gonimetre ile ölçülür. Bir optik gonimetrenin temel elemanları ışık kaynağı, örnek platformu, lens ve imaj alıcısıdır (Şekil 3.2). Bilgisayar yazılımı damla profilindeki tüm noktalardan yararlanarak Young denklemini damlanın şekline uyarlar.



Şekil 3.2 Temas açısı ölçüm cihazı (KSV, CAM 200 modeli).

Temas açısı değerinin 80° 'den küçük olması suyun katı yüzeyi iyi ıslattığını büyük olması ise zayıf ıslattığını ifade etmektedir. Düzcamin temas açısı $15-30^\circ$ civarında iken, hidrofobik camlarda bu değer $100 - 110^\circ$ civarında, süper-hidrofobik nano/mikro yapılı yüzeylerde ise 150° 'den büyük değerler alır. Süper-hidrofobik özelliğe sahip Nilüfer yaprağının temas açısının 170° olduğu bilinmektedir.

Deneyisel çalışmalarda hazırlanan ve mevcut ticari hidrofobik kaplama üreten firmalardan temin edilen hidrofobik kaplamaların temas açıları, statik şartlarda $2 \mu\text{l}$ hacminde sıvı (saf su, n-hekzan) damlacığın yatay halde tutulan düzcamlar yüzeylerinin dört farklı yerine bırakılıp, her bir damlacığın 5 saniye içerisinde cam yüzeyi ile yaptığı açılardan temas açısı ölçüm cihazıyla (Contact Angle Meter, KSV, CAM 200 model) ölçülüp ortalaması (damlacığın sağ ve sol taraflarından 5'er adet) alınarak tespit edilmiştir.

3.4.2 Serbest Yüzey Enerjisi

Temas açısı ölçümleri sıvı-katı arayüzey termodinamiklerini yansıtan veriler oluşturur. Sadece, katı yüzeyin termodinamiğinin karakterizasyonu daha ayrıntılı analiz gerektirir. Genel yaklaşım, birden fazla test sıvısı ile yüzeyin temas açılarının ölçülmesinin ardından çeşitli denklemlerle üretilen parametrelerle katı yüzeyin enerjisinin karakterize edilmesidir.

Fowkes Teorisi yaklaşımı, özellikle yüzey enerjisini dağıtıcı (dispersive) ve polar bileşenlere ayırır ve geometrik ortalama yaklaşımıyla bu bileşenlerden gelen katkıları birleştirerek serbest yüzey enerjisini hesaplar (3.2).

$$\gamma_s (1+\cos\theta) = 2 [\gamma_s^p \gamma_k^p]^{1/2} + (\gamma_s^d \gamma_k^d)^{1/2} \quad (3.2)$$

p: serbest yüzey enerjisinin polar bileşenini, d: dağıtıcı bileşenini, θ : temas açısını, γ_k : katının serbest enerjisini, γ_s : sıvının serbest enerjisini temsil etmektedir. Bu denklem, Owens ve Wendt tarafından tekrar düzenlenerek $y = mx + b$ formuna dönüştürülmüştür (3.3).

$$\gamma_s (1+\cos\theta) / (\gamma_s^d)^{1/2} = (\gamma_k^p)^{1/2} [(\gamma_s^p)^{1/2} / (\gamma_s^d)^{1/2}] + (\gamma_k^d)^{1/2} \quad (3.3)$$

Bu denkleme göre eğim $(\gamma_k^p)^{1/2}$, y-kesişim noktası ise $(\gamma_k^d)^{1/2}$ olmaktadır. Serbest yüzey enerjisi bileşenleri olan $(\gamma_k^p)^{1/2}$ ile $(\gamma_k^d)^{1/2}$ toplamından elde edilmektedir (Adamson, 1982).

Çalışmamızda, tüm kaplamaların serbest yüzey enerjileri, kaplama yüzeylerine bırakılan saf su ve hegzadekan damlacıklarının yüzeye yaptıkları temas açılarının kullanıldığı Fowkes Teorisinin Temas Açısı ölçüm cihazının bilgisayar yazılımında hesaplanmasıyla belirlenmiştir (CAM 200 Optical Contact Angle Meter Instruction Manual).

3.4.3 Püslülük

Kaplamaların aşınma testinden önce ve sonra tek dalga boyunda (550 nm) % Püslülük (Haze) değerleri Püslülük ölçüm cihazı (BYK Guard Dual Hazemeter) ile tespit edilmiştir.

3.4.4 Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlıkları

Seryum oksit ile parlatılıp dikey halde epoksiye gömdürülen kaplamalı düzcamların yüzey ve çapraz kesitten morfolojik incelemeleri Taramalı Elektron Mikroskop cihazı (SEM, JEOL 6360) ile gözlenmiştir. Ayrıca, kaplamaların çapraz kesitlerinden kaplama kalınlıkları tespit edilmiştir.

3.5 Hidrofobik Kaplama Çözeltileri ve Jellerinin IR Spektrumları

Kaplama çözeltileri CCl_4 içerisinde seyreltildikten sonra FT-IR spektroskopisinin (Perkin Elmer, Spectrum GX) ZnSe kristali taşıyan ve iç yansıtma sağlayan Düzlemsel olarak Azaltılmış Toplam Yansıtma aksesuarına (HATR, Horizontal Attenuated Total Reflectance) damlatılmış ve $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında tarama sayısı 32, çözünürlüğü 4 cm^{-1} olan IR spektrumları elde edilmiştir.

Kaplamalar cam yüzeyindeyken FT-IR spektrumlarının alınması istenmiş fakat bu çalışma için kaplama kalınlığının yaklaşık 20 µm olması gerektiğinden söz konusu çalışma sağlıklı olarak yapılamamıştır. Dolayısıyla, kaplama çözeltileri oda sıcaklığında bekletilip jel haline getirildikten sonra 1,25 mg tartılıp 125 mg KBr ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve 4000 – 400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında IR spektrumları alınmıştır.

3.6 Etilasetat ile Modifiye edilmiş Alüminyum-tri-sek-butoksitin IR ve UV Spektrumları

Etilasetat ile modifiye edilmiş alüminyum-tri-sek-butoksit ve etilasetat CCl₄ içerisinde seyreltikten sonra FT-IR spektroskopisinin HATR aksesuarına damlatılmış ve 4000 – 800 cm⁻¹ dalgaboyu aralığında tarama sayısı 32, çözünürlüğü 4 cm⁻¹ olan IR spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca, etilasetat ile modifiye edilmiş alüminyum-tri-sek-butoksit ve etilasetat n-heksanda seyreltikten sonra kuvars küvete aktarılmış ve UV-Spektroskopisi (Perkin Elmer, Lambda 35 UV/VIS Spectrometer) ile UV-spektrumları elde edilmiştir.

3.7 Hidrofobik Kaplamalara Uygulanan Genel Testler

Kaplamalara uygulanan testler kısa sürede gerçekleştirilen Aşınma, Kaynar su testleri ile uzun süreli iklimlendirme testlerinden Gün ışığı, Nemli ve Asidik ortama dayanım testlerini içermektedir. Herhangi bir testten sonra kaplamaların temas açısının 80°'nin üstünde olması söz konusu testi geçtiklerini, 80°'nin altına düşmesi ise geçmediklerini göstermektedir.

3.7.1 Aşınma Testi

Kaplamaların aşınmaya karşı dirençlerinin değerlendirilmesi amacıyla uygulanan bu test, (10x10) cm² boyutunda kaplamalı camların çift başlıklı alüminyum oksit seramik tanecikler içeren kauçuk yapıda CS-10F diskler taşıyan Aşınma test cihazında (Taber, 5151) 500 gram yük uygulanarak 1 tur/s hızla aşındırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.7.2 Kaynar Su Testi

Kaplama ile cam arasında oluşan kimyasal bağlanma kuvvetinin bir göstergesi olan bu testte kaplamalar bir saat süresince kaynar su içerisinde tutulmuştur.

3.7.3 Nemli Ortama Dayanım Testi

Kaplama yüzeyinde nemli ortam oluşturarak yağmur ve çığ oluşumu ile nem yoğuşmasını temsil eden bu testte kaplamalar Nem kabininde (Ascott, H450t) 40°C ve % 95 bağıl nem ortamında toplam 21 gün tutulmuştur.

3.7.4 Gün Işığına Dayanım Testi

Kaplamaların gün ışığına karşı dirençleri hızlandırılmış Gün ışığına dayanım test cihazı (Suntest, XLS+) ile tespit edilmiştir. Kaplamalar, cihazda çeşitli sürelerde 300 - 800 nm (UV-VIS-IR) dalgaboyu aralığında toplam 1008 saat süresince 765 W/m² ışınlandırmaya maruz tutulmuştur.

3.7.5 Asidik Ortama Dayanım Testi

Kaplamaların sanayi ortamlarına veya asit yağmurlarına maruz kalma durumlarını modelleyen bu testte, kaplamalar 3 gün üstüste 8'er saat Kesternich kabin (CW Specialist, HK 310 M) içerisinde sabit bir sıcaklıkta kükürt dioksitle doymun bir atmosfere maruz tutulmuştur.

4. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, öncelikle Silan ve GPTS-Silan esaslı iki tür kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, her iki kaplama çözeltisine 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridekaflorooktiltrietoksisilan (FS) ilave edilerek hidrofobik ve oleofobik özellikler kazandırılmıştır. Ayrıca, Silan ve GPTS-Silan çözeltilerine FS yerine oktiltrimetoksisilan (OCTMO), oktiltrietoksisilan (OCTEO), Zonyl BA-L (ZBA-L) Florolink D10-H (FC) ve Florolink COOH (FC) kimyasalları ilave edilerek alternatif hidrofobik kaplama çözeltilerinin hazırlanması yönünde çalışmalar yapılmıştır.

4.1 Silan Kaplama Çözeltisinin Hazırlanışı

0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su (H_2O /alkoksi mol oranı: 4) ve 0,006 mol (0,4 g) derişik Nitrik asit ilave edilmiştir.

4.2 Hidrofobik Silan Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanışı

Çeşitli miktarlarda FS ile 0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su ve 0,006 mol (0,4 g) derişik nitrik asit ilave edilmiştir. FS-Silan kaplama çözeltileri olarak tanımlanan bu çözeltilerin kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerine karıştırılan çözeltilerin berrak ve cam yüzeylerini iyi ıslatan çözeltiler olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 FS-Silan kaplama çözeltilerinin kimyasal bileşimi.

Kaplama Çözeltisi (KÇ)	KÇ-01	KÇ-02	KÇ-03
FS/TEOS mol oranı:	0,005	0,010	0,020
Miktar (g)			
FS	0,25	0,50	1,00
TEOS	20,8	20,8	20,8
EtOH	71,0	71,0	71,0
H_2O	7,2	7,2	7,2
HNO_3	0,4	0,4	0,4

Hidrofobik FS-Silan kaplama çözeltilerine alternatif olarak Silan kaplama çözeltilerine hidrofobik özellik verebilecek kimyasallardan OCTMO, OCTEO, ZBA-L, FD10-H ve FC ilave edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanışı aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

0,001 mol (0,23 g) OCTMO ile 0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su ve 0,006 mol (0,4 g) derişik Nitrik asit ilave edilmiştir. OCTMO-Silan kaplama çözeltisi (OCTMO/TEOS mol oranı: 0,01) olarak tanımlanan bu çözeltilinin berrak ve cam yüzeylerini iyi ıslatan bir çözelti olduğu gözlenmiştir.

0,001 mol (0,28 g) OCTEO ile 0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su ve 0,006 mol (0,4 g) derişik Nitrik asit ilave edilmiştir. OCTEO-Silan kaplama çözeltisi (OCTEO/TEOS mol oranı: 0,01) olarak tanımlanan bu çözeltilinin berrak olmadığı ve cam yüzeylerinde saydam görüntü vermediği gözlenmiştir.

0,001 mol (0,44 g) ZBA-L ile 0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su ve 0,006 mol (0,4 g) derişik Nitrik asit ilave edilmiştir. ZBA-L-Silan kaplama çözeltisi (ZBA-L/TEOS mol oranı: 0,01) olarak tanımlanan bu çözeltilinin cam yüzeyini iyi ıslatamadığından dolayı kaplayamadığı gözlenmiştir.

0,001 mol (1,35 g) FD10H ile 0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su ve 0,006 mol (0,4 g) derişik Nitrik asit ilave edilmiştir. FD10H-Silan kaplama çözeltisi (FD10-H/TEOS mol oranı: 0,01) olarak tanımlanan bu çözeltilinin berrak olmadığı ve cam yüzeylerinde saydam görüntü vermediği gözlenmiştir.

0,001 (1,97 g) FC ile 0,1 mol (20,8 g) TEOS, 71 g etanol (EtOH) içerisinde karıştırmış ve çözelti karıştırırken üzerine sırasıyla 0,4 mol (7,2 g) saf su ve 0,006 mol (0,4 g) derişik Nitrik asit ilave edilmiştir. FC-Silan kaplama çözeltisi (FC/TEOS mol oranı: 0,01) olarak tanımlanan bu çözeltilinin berrak olmadığı ve cam yüzeylerinde saydam görüntü vermediği gözlenmiştir.

4.2.1 Nanotoz içeren FS-Silan Kaplamaların Hazırlanışı

FS-Silan kaplamaların aşınma direncini artırılması amacıyla kaplama çözeltilerine nanotozlar ilave edilmiştir. Amorf SiO₂ nanotozları su içerisinde (Levasil 200S) ve izopropanol içerisinde (Organosilikasol), alüminyum okzohidroksit nanotozlar (Bömit) ise toz halinde kaplama çözeltilerine ilave edilmiştir.

Öncelikle, FS-Silan kaplama çözeltisine hidroliz için kullanılan su yerine Levasil 200S (pH: 4,00) ilave edilmiş fakat bulanık bir çözelti elde edildiği için kaplama yapılamamıştır. Daha sonra, FS-Silan kaplama çözeltisinde bulunan etanol yerine organosilikasol (pH: 1,74) kullanılmış ve bulanık görüntülü bir kaplama çözeltisi elde edilmiştir. Ayrıca, FS-Silan kaplama çözeltisi yeniden hazırlanmış ve içerisine ağırlıkça %10, %1, % 0,5 Bömit ilave edilmiş fakat elde edilen kaplamaların yeterince saydam ve homojen olmadığı gözlenmiştir.

4.3 GPTS-Silan Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanışı

Kaplama çözeltisinde bulunan GPTS'te bulunan epoksi zincirlerinin açılımını sağlayacak olan alüminyum-tri-sek-butoksitin kararlı halde kullanılabilmesi amacıyla alüminyum-tri-sek-butoksit [Al(BuO^s)₃] kaplama çözeltisine ilave edilmeden önce etilasetoasetat ile (1:1) mol oranında karıştırılmıştır.

Al(BuO^s)₃ azot ortamı sağlayan Glove-Box (Megaplex) içerisinde plastik behere aktarılmış ve beherin kapağı azot ortamından çıkmadan önce kapatılmıştır. Oda ortamına çıkarıldıktan sonra üzerine hızlıca (1:1) mol oranında etilasetoasetat ile ilave edilerek karıştırılmıştır. Tepkime ekzotermik olduğu için karıştırma işlemi buz banyosu içerisinde ve manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirmiştir. Karıştırma işlemi sırasında beherin ağzı kapalı tutulmuş ve karışım en az bir gün karıştırıldıktan sonra kaplama çözeltilerine ilave edilmiştir.

0,13 mol (30,9 g) GPTS ile 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl olarak) ilave edilmiştir (H₂O/alkoksi mol oranı: 4). Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar Al(BuO^s)₃ : etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek GPTS-Silan kaplama çözeltisi hazırlanmıştır.

4.4 Hidrofobik GPTS-Silan Kaplama Çözeltilerin Hazırlanışı

Çeşitli miktarlarda FS, 0,13 mol (30,9 g) GPTS ve 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl) ilave edilmiştir (mol H₂O/alkoksi: 4). Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar Al(BuO^s)₃ :etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek hidrofobik GPTS-Silan kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerine karıştırılan çözeltilerin berrak ve cam yüzeylerini iyi ıslatan çözeltiler olduğu gözlenmiştir. FS-GPTS-Silan kaplama çözeltisi olarak tanımlanan bu çözeltilerin kimyasal bileşimi Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 FS-GPTS-Silan kaplama çözeltilerinin kimyasal bileşimi.

Kaplama Çözeltisi (KÇ)	KÇ-01	KÇ-02	KÇ-03
FS/GPTS-TEOS mol oranı:	0,005	0,010	0,020
Miktar (g)			
FS	0,50	1,00	2,00
GLYMO	30,9	30,9	30,9
TEOS	13,6	13,6	13,6
IPA	33,1	33,1	33,1
0,1 M HCl	11,8	11,8	11,8
Al(BuO ^s) ₃ : etilasetoaset (1:1)	9,8	9,8	9,8

Hidrofobik FS-GPTS-Silan kaplama çözeltilerine alternatif olarak Silan kaplama çözeltisine hidrofobik özellik verebilecek kimyasallardan OCTMO, OCTEO, ZBA-L, FD10-H ve FC ilave edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanışı aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

0,002 mol OCTMO (0,5 g) ile 0,13 mol (30,9 g) GPTS ve 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl) ilave edilmiştir. Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar Al(BuO^s)₃ : etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek berrak ve cam yüzeylerini iyi ıslatan OCTMO-GPTS-Silan (OCTMO/GPTS-TEOS mol oranı: 0,01) kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinin berrak olduğu ve cam yüzeylerini iyi derecede ıslattığı gözlenmiştir. Ayrıca, 0,002 mol yerine 0,004 ve 0,008 mol OCTMO ile OCTMO/GPTS-TEOS mol oranı: 0,02 ve 0,04 olan kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. Bu kaplama çözeltisinin berrak ve cam yüzeyini iyi derecede ıslatan çözeltiler olduğu gözlenmiştir.

0,002 mol (0,5 g) OCTEO ile 0,13 mol (30,9 g) GPTS ve 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl) ilave edilmiştir. Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar $\text{Al}(\text{BuO}^s)_3$: etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek OCTEO-GPTS-Silan kaplama çözeltisi (OCTEO/GPTS-TEOS mol oranı: 0,01) hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinin berrak olduğu ve cam yüzeylerini iyi derecede ıslattığı gözlenmiştir.

0,002 mol (0,89 g) ZBA-L ile 0,13 mol (30,9 g) GPTS ve 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl) ilave edilmiştir. Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar $\text{Al}(\text{BuO}^s)_3$: etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek ZBA-L-GPTS-Silan kaplama çözeltisi (ZBA-L/GPTS-TEOS mol oranı: 0,01) hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisi cam yüzeyini iyi ıslatamadığı için kaplama hazırlanamamıştır.

0,002 mol (2,7 g) FD10-H ile 0,13 mol (30,9 g) GPTS ve 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl) ilave edilmiştir. Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar $\text{Al}(\text{BuO}^s)_3$: etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek FD10-H-GPTS-Silan kaplama çözeltisi (FD10-H/GPTS-TEOS mol oranı: 0,01) hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinin berraklığını kaybederek bulanık bir görüntü verdiği gözlenmiştir.

0,002 mol (3,93 g) FC ile 0,13 mol (30,9 g) GPTS ve 0,065 mol (13,6 g) TEOS, 33,1 g izopropanol (İPA) içerisinde karıştırken üzerine 0,65 mol (11,8 g) asidik su (0,1 M HCl) ilave edilmiştir. Karışım üzerine GPTS mol oranının %20'si kadar $\text{Al}(\text{BuO}^s)_3$: etilasetoaset (1:1) karışımı damla damla ilave edilerek FC-GPTS-silan kaplama çözeltisi (FC/GPTS-TEOS mol oranı: 0,01) hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinde çökmeler olduğu için aynı çözelti 0,002 mol yerine 0,001 mol FC kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözeltinin (FC/GPTS-TEOS mol oranı: 0,005) berrak olduğu ve cam yüzeylerini iyi derecede ıslattığı gözlenmiştir.

4.4.1 Nanotoz içeren FS-GPTS-Silan Kaplamaların Hazırlanışı

FS-GPTS-Silan kaplamaların aşınma dirençlerinin artırılması için öncelikle kaplama çözeltisine hidroliz için kullanılan 0,1 M HCl yerine Levasil 200S (pH: 4,00) ilave edilmiş, fakat bulanık bir çözelti elde edildiği için kaplama yapılamamıştır. Daha sonra, kaplamanın kimyasal bileşimindeki İPA yerine Levasil 200S kullanılmış ve bu çözeltiyle sert fakat gözenekli saydam kaplamalar elde edilmiştir. İPA yerine organosilikasol (pH: 1,74) kullanıldığında ise kaplama çözeltisi ile sert ve gözenekli saydam kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca, FS-GPTS-Silan kaplama çözeltisine ağırlıkça % 10, % 1, % 0,5 Bömit nanotozlar ilave edilmiş, fakat kaplamaların yeterince saydam ve homojen olmadığı gözlenmiştir.

5. KAPLAMALARIN AŞINMA DİRENCİNİN İNCELENMESİ

Yüksek aşınma direncine sahip saydam hidrofobik-oleofobik Silan ve GPTS-Silan kaplamaların hazırlanabilmesi amacıyla öncelikle çeşitli miktarlarda FS içeren Silan ve GPTS-Silan kaplamalı camlara aşınma testi uygulanmış ve en yüksek aşınma direncine sahip kaplamanın kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Ayrıca, söz konusu çözeltiler için uygun kaplama çekiş hızları ve kullanım sürelerinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, en iyi aşınma direncine sahip hidrofobik FS-Silan ve FS-GPTS-Silan kaplamalar diğer saydam hidrofobik-oleofobik kaplamalar ve kaplamasız düzcamlarla karşılaştırılarak incelenmiştir. Nanotoz içeren tüm kaplamalar saydam olmadığı için bu kaplamaların aşınma direnci incelenmemiştir.

Tüm karşılaştırma çalışmaları kaplama yüzeylerinde aşındırılan bölgelerin pusululuk (%H) ve temas açısı (°) değerleri dikkate alınarak yapılmıştır. Aşınma testinden sonra pusululuk değerlerindeki artış ve temas açısı değerlerindeki düşüşler kaplamaların aşınma direncindeki azalmayı temsil etmektedir.

5.1 Kaplama Çözeltilerinin FS İçeriği

Çeşitli miktarlarda FS ilavesiyle hidrofobik ve oleofobik özellikler kazandırılan Silan ve GPTS-Silan kaplamaların aşınma dirençleri incelenerek, aşınma direnci en yüksek kaplama bileşimi belirlenmiştir.

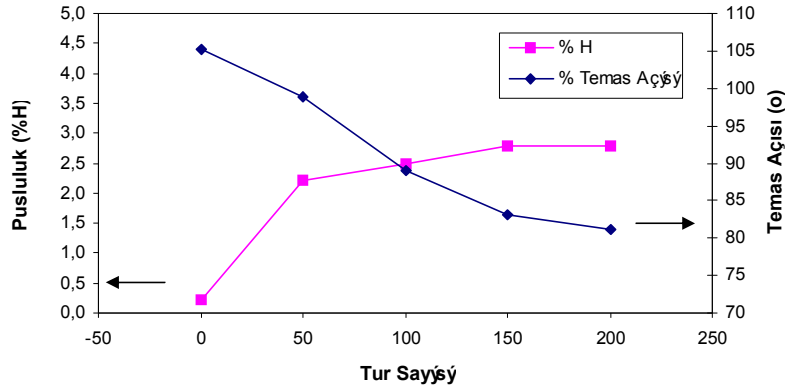
5.1.1 FS-Silan Kaplama

FS/TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan kaplama çözeltileriyle (Bölüm 4.2) 2 inç/dk çekiş hızında kaplanan camlar 200 tura kadar aşındırılmıştır. Aşındırma sırasında her 50 tur sonunda kaplamaların pusululuk ve temas açıları ölçülerek kaplamalar birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 FS/TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan çözeltilerle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerlerinin karşılaştırılması.

FS/TEOS	Pusluluk (%H)			Temas Açısı (°)		
	0,005	0,010	0,020	0,005	0,010	0,020
Mol oranı:						
Tur Sayısı						
0	0,2	0,2	0,2	101,2	105,2	106,7
50	2,0	2,2	3,9	98,9	98,9	98,5
100	2,1	2,5	4,2	86,6	89,2	91,9
150	2,1	2,8	4,6	78,1	83,1	84,0
200	2,2	2,8	4,8	75,2	81,1	79,4

Aşınma testinden sonra elde edilen % Pusluluk değerlerine göre Silan kaplamaların FS içerikleri arttıkça aşınma dirençleri düşüş göstermiştir. Ayrıca, FS/TEOS mol oranı 0,010 ve 0,020 olan kaplamaların hidrofobik özelliklerini FS/TEOS mol oranı 0,005 olan kaplamalara kıyasla daha iyi korudukları tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kaplamaların aşındırmadan sonraki pusluluk ve temas açısı değerleri karşılaştırıldığında FS/TEOS mol oranı 0,010 olan kaplamanın en iyi performansı verdiği tespit edilmiş ve bu aşamadan sonraki çalışmalarda söz konusu kaplama çözeltisiyle devam edilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplamanın aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri

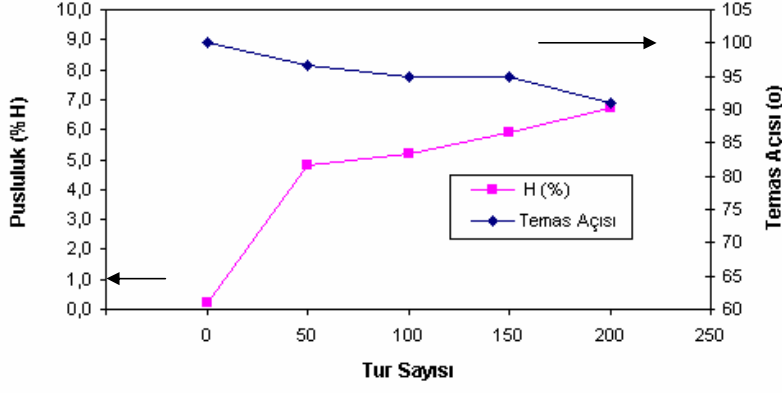
5.1.2 FS-GPTS-Silan Kaplama

FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan kaplama çözeltileriyle (Bölüm 4.4) 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan camlar 200 tura kadar aşındırılmıştır. Aşındırma sırasında her 50 tur sonunda kaplamaların pisluluk ve temas açıları ölçülerek kaplamalar birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan çözeltilerle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pisluluk ve temas açısı değerlerinin karşılaştırılması.

FS/GPTS- TEOS	Pisluluk (%H)			Temas Açısı (°)		
	0,005	0,010	0,020	0,005	0,010	0,020
Mol oranı:						
Tur Sayısı						
0	0,2	0,2	0,2	95,4	100,2	98,7
50	4,1	4,8	4,2	93,1	96,7	98,6
100	6,3	5,2	6,6	90,1	94,7	95,5
150	7,0	5,9	7,3	80,2	94,5	87,9
200	8,5	6,7	8,7	75,2	91,1	81,2

Aşınma test sonuçlarından elde edilen % Pisluluk değerlerine göre FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005, 0,01 ve 0,02 olan FS-GPTS-Silan kaplamaların aşınma dirençlerinin birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. 200 tur sonunda FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,010 olan kaplamanın hidrofobik özelliğini kaybetmediği tespit edilmiş ve bu kaplama 100 tur daha aşındırılmıştır. 100 tur sonunda ise kaplamanın temas açısının 80,2°'ye düşerek hidrofobik özelliğini kaybettiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kaplamalar hem pisluluk hem de temas açısı değerleri açısından karşılaştırıldığında FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,010 olan kaplamanın en iyi performansı verdiği tespit edilmiş ve bu aşamadan sonraki çalışmalarda söz konusu kaplama çözeltisiyle devam edilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplamanın aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri

5.2 Kaplama Çözeltilerinin Çekiş Hızı

Öncelikle, cam yüzeyleri çeşitli hızlarda FS-Silan ve FS-GPTS-Silan kaplama çözeltileriyle kaplanmış ve elde edilen kaplamaların aşınma direnci dikkate alınarak uygun çekiş hızlarının belirlenmesine yönelik kaplama çalışmaları yapılmıştır.

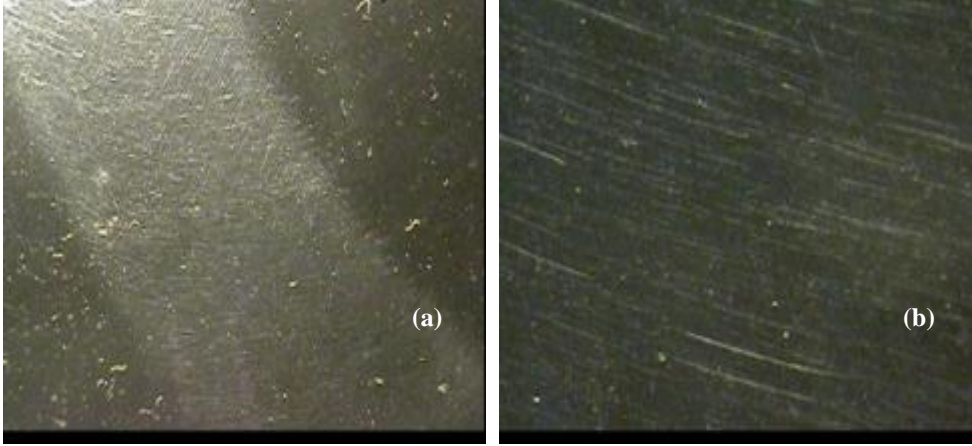
5.2.1 FS-Silan Kaplama

DeneySEL çalışmalarda, FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 2 inç/dk çekiş hızından 12 inç/dk çekiş hızına kadar kaplama yapılmıştır. Kürleşme sonrasında 2 inç/dk çekiş hızından daha yüksek çekiş hızlarında hazırlanan FS-Silan kaplamalarda dökülmeler gözlemlendiğinden bu kaplama çözeltisi ile sadece 2 inç/dk çekiş hızında kaplamalar gerçekleştirilebilmiştir.

Çizelge 5.3 FS-Silan kaplamalı düzcamin aşındırma tur sayısına göre pisluluk değerleri.

Tur Sayısı	Pisluluk (%H)
0	0,2
50	1,2
100	1,1
150	1,1
200	1,2

Şekil 5.3 a'da FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplamanın 200 aşınma turu sonrasında Steremikroskop ile çekilen 6,3 büyütme ve Şekil 5.3 b'de 50 büyütme fotoğrafları gösterilmektedir. Şekil 5.3 a'da aşındırma tekerleğinin kaplama yüzeyine bıraktığı yol izleri incelendiğinde fotoğrafta görülen izlerin kaplama içerisinde kopma oluşumunu değil kaplamanın tekerlekler tarafından çizildiğini temsil ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.3 a ve b. 200 tur aşındırılan FS-Silan kaplamalı düzcamin aşındırılan bölgelerin 6,3 büyütme (a) ve 50 büyütme (b) Stereomikroskop fotoğrafları

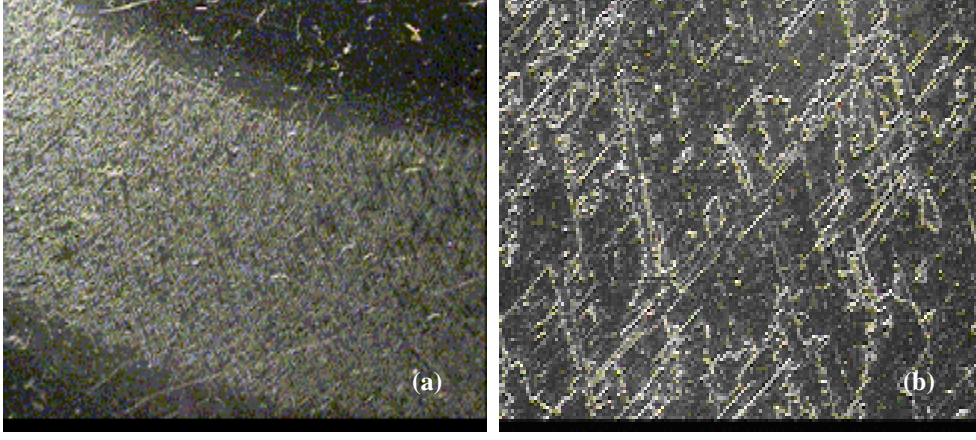
5.2.2 FS-GPTS-Silan Kaplama

FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan çözeltiyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamlar hidrofobik özelliklerini kaybedene kadar aşındırılmıştır. Kaplamaların çekiş hızı arttıkça hidrofobikliğini daha iyi koruduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.4). Bununla birlikte, 12 inç/dk çekiş hızında elde edilen kaplamaların homojen kalınlıkta olmadığı ve camların alt taraflarında birikmeler gözlemlendiğinden bu kaplama için en uygun çekiş hızının 6 inç/dk olduğu tespit edilmiştir.

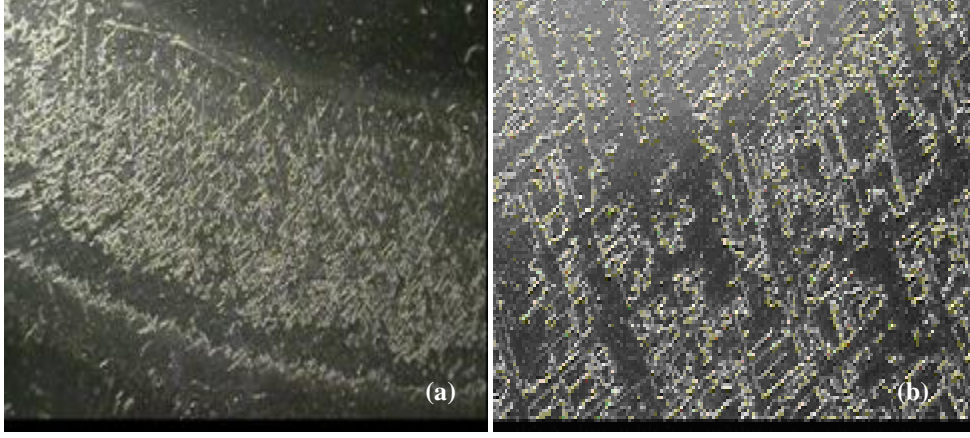
Çizelge 5.4 FS-GPTS-Silan çözeltisiyle 2, 6, 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.

Çekiş Hızı:	Pusluluk (%H)			Temas Açısı (°)		
	2 inç/dk	6 inç/dk	12 inç/dk	2 inç/dk	6 inç/dk	12 inç/dk
Tur Sayısı						
0	0,2	0,2	0,2	97,8	104,2	102,9
50	4,4	3,6	2,9	95,1	99,9	99,4
100	5,7	4,8	3,1	85,4	99,3	98,5
150	6,7	5,7	3,6	76,0	95,3	96,6
200	-*	7,6	3,9	-*	94,5	91,4
250	-*	8,5	4,1	-*	85,5	92,2
300	-*	-*	5,7	-*	81,5	89,6
350	-*	-*	7,0	-*	-*	80,1

2 inç/dk çekiş hızında kaplanan camlar 100 tur, 6 inç/dk çekiş hızında kaplanan camlar 250 tur, 12 inç/dk çekiş hızında kaplanan camlar ise 350 turda hidrofobikliğini kaybetmiştir. Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'da hidrofobik özelliklerini kaybeden kaplamaların 6,3 ve 50 büyütme fotoğrafları gösterilmektedir. Fotoğraflar incelendiğinde 6,3 büyütme fotoğraflarda aşındırma tekerleğinin bıraktığı çiziklerin derin olduğu 50 büyütme fotoğrafta ise aşınmayla birlikte kaplamalarda tabakalar halinde kopmalar olduğu görülmektedir.

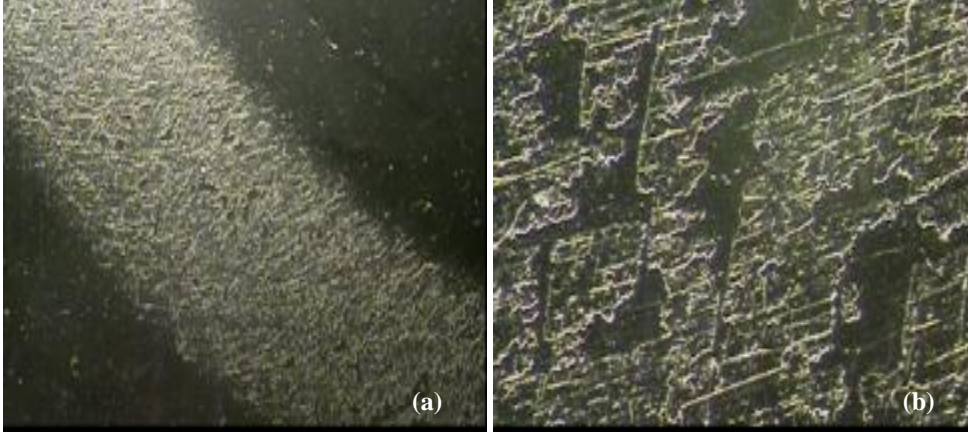


Şekil 5.4 a ve b. 2 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanıp 100 tura kadar aşındırılan düzcamın aşınan bölgelerinin 6,3 büyütmeli (a) ve 50 büyütmeli Stereomikroskop fotoğrafları



Şekil 5.5 a ve b. 6 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanan düzcam yüzeyinde 300 tura kadar aşınan bölgenin 6,3 büyütmeli (a) ve 50 büyütmeli Stereomikroskop fotoğrafları

* Kaplama hidrofobik özelliğini kaybettiği için teste devam edilmemiştir.



Şekil 5.6 a ve b 12 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanan düzcam yüzeyinde 350 tura kadar aşınan bölgenin 6,3 büyütmeli (b) ve 50 büyütmeli Stereomikroskop fotoğrafları

5.3 Kaplama Çözeltilerinin Kullanım Süresi

Sol-jel prosesiyle elde edilen kaplama çözeltilerinde başlatılan hidroliz tepkimesini kendiliğinden gerçekleşen kondenzasyon tepkimesinin izlenmesi nedeniyle bu tür çözeltilerin sağlıklı olarak uygulanabilecekleri bir kullanım süresi olduğu bilinmektedir. Bu bilgiler ışığında, hem FS-Silan hem de FS-Silan-GPTS kaplama çözeltileri için uygun kullanım sürelerinin tespit edilmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

5.3.1 FS-Silan Kaplama

FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisinin hazırlandığı gün içerisinde kullanılabilirdiği, hazırlandıktan 1 gün sonra ise çözelti içerisinde çökeltiler meydana geldiği için 0,45 mikron filtrelerden süzülerek kullanılabilceği tespit edilmiştir.

5.3.2 FS-GPTS-Silan Kaplama

FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisinin hazırlandığı gün ve hazırlandıktan 3 ve 5 gün sonra 6 inç/dk çekiş hızında kaplamalar yapılmıştır. 200 tura kadar aşındırılan kaplamaların püsluluk değerleri incelendiğinde kaplama çözeltisinin bekletildikçe aşınma direnci daha düşük kaplamalar elde edilmiştir (Çizelge 5.5). Dolayısıyla, kaplama çözeltisi kullanılmadan önce bekletildiğinde kaplama çözeltisi içerisindeki alkoksitlerin hidroliz tepkimelerini tamamlayıp fazla polikondenzasyon oluşturduğu ve bunun sonucunda cam yüzeyiyle bağ oluşturan silanol gruplarının azalarak kaplamaların aşınma dayanımını düşürdüğü tahmin edilmektedir.

Çizelge 5.5 Çeşitli sürelerde bekletilen FS-GPTS-Silan çözeltisiyle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısında göre püsluluk ve temas açısı değerleri.

Kullanım Süresi:	Püsluluk (%H)			Temas Açısı (°)		
	İlk gün	3 gün	5 gün	İlk gün	3 gün	5 gün
Tur Sayısı						
0	0,2	0,2	0,2	100,2	96,6	94,4
50	4,8	4,2	4,8	96,7	96,3	94,7
100	5,2	6,0	7,3	94,7	95,0	91,3
150	5,9	7,3	9,0	94,5	92,1	87,3
200	6,7	9,2	11,5	91,1	83,1	76,5

5.4 Diğer Hidrofobik Kaplamalarla Karşılaştırma

FS içeren hidrofobik Silan ve GPTS-Silan kaplamalara alternatif olarak FS yerine OCTMO, OCTEO, ZBA-L, FC ve FD10H gibi hidrofobik özellik verebilecek kimyasallar içeren Silan ve GPTS-Silan kaplamalar hazırlanmıştır. Kimyasallardan bazıları ile saydam hidrofobik kaplamalar elde edilmiş ve bu kaplamalar ile FS içeren Silan ve GPTS-Silan kaplamalar aşınma direnci açısından karşılaştırılmıştır.

5.4.1 FS-Silan Kaplamasının OCTMO-Silan Kaplama ile Karşılaştırılması

FS ve OCTMO içeren Silan kaplamaların birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için düzcamlar FS/TEOS ile OCTMO/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltileriyle 2 inç/dk çekiş hızında kaplanmış ve 200 tura kadar aşındırılmıştır. Her iki kaplamanın da hidrofobiklik ve aşınma direncinin birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.6 FS-Silan ve OCTMO-Silan kaplama çözeltileriyle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusuluk ve temas açısı değerleri.

Tur Sayısı	Pusuluk (%H)		Temas Açısı (°)	
	FS-Silan	OCTMO-Silan	FS-Silan	OCTMO-Silan
0	0,2	0,2	105,2	96,5
50	2,2	1,7	98,9	94,0
100	2,5	2,1	89,2	89,1
150	2,8	2,5	83,1	84,5
200	2,4	2,2	81,2	80,0

5.4.2 FS-GPTS-Silan Kaplamasının OCTMO-GPTS-Silan Kaplamayla Karşılaştırması

OCTMO/GPTS-TEOS mol oranı 0,01, 0,02 ve 0,04 olan kaplama çözeltileriyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların ilk temas açıları yaklaşık 80° olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, OCTMO içeren GPTS-Silan kaplamaların yeterince hidrofobik (temas açısı < 80°) olmamasından dolayı bu kaplamaya aşınma testi uygulanmamıştır.

5.4.3 FS-GPTS-Silan Kaplamasının OCTEO-GPTS-Silan ile Karşılaştırılması

OCTEO/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltileriyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların ilk temas açısı 95° olarak ölçülmüş ve 50 aşınma turundan sonra temas açıları 80°'ye düşmüştür.

5.4.4 FS-GPTS-Silan Kaplamasının FC-GPTS-Silan Kaplama ile Karşılaştırılması

Öncelikle, FC/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisi hazırlanmış bu çözeltide çökmeler olduğu için FC/GPTS-TEOS mol oranı 0,005 olan yeni bir kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen kaplamalar aşınma direnci açısından FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005 olan kaplamalarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.7). FC-GPTS-Silan kaplamasının ilk pusluluk değerinden de anlaşılacağı gibi bu kaplamalar FS-GPTS-Silan kaplamalar kadar saydam olmamıştır. Aşınma tur sayısına göre iki kaplamasının pusluluk ve temas açısı değerleri kıyaslandığında FC-GPTS-Silan kaplamasının FS-GPTS-Silan kaplamaya göre aşınma direncinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.7 FS-GPTS-Silan ile FC-GPTS-Silan çözeltileriyle kaplanan düzcamların aşındırma tur sayısına göre pusluluk ve temas açısı değerleri.

Tur Sayısı	Pusluluk (%H)		Temas Açısı (°)	
	FS-GPTS-Silan	FC-GPTS-Silan	FS-GPTS-Silan	FC-GPTS-Silan
0	0,2	0,8	98,7	105,3
50	4,1	3,8	98,6	98,2
100	6,3	6,3	95,5	91,5
150	7,0	8,4	87,9	85,0
200	7,4	10,7	81,2	67,6

5.5 Kaplamaların Düzcam ile Karşılaştırılması

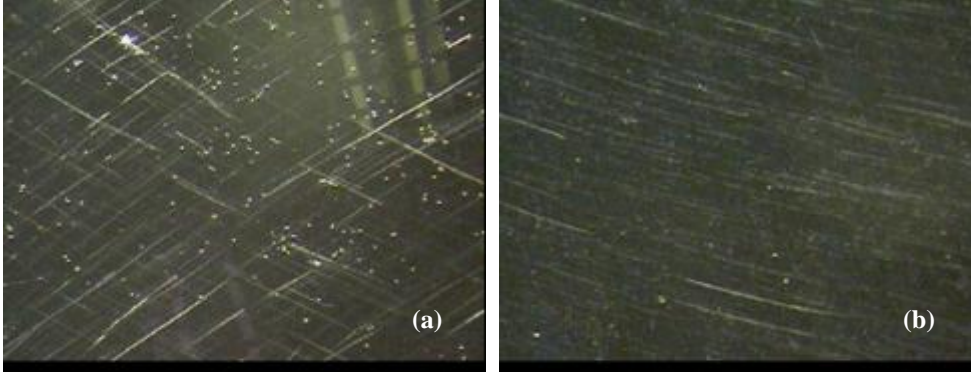
Silan, GPTS-Silan, FS-Silan ve FS-GPTS-Silan kaplamalı camların aşınma direnci kaplamasız düzcam ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

5.5.1 Silan Kaplama

Kaplamasız düzcam ve Silan kaplama çözeltisiyle 2 inç/dk çekiş hızında kaplanan düzcam 200 tura kadar aşındırılmıştır. Aşınmadan sonraki pusluluk değerleri (Çizelge 5.8) ve Stereomikroskop fotoğraflarından gözlenen çizikler (Şekil 5.7) karşılaştırıldığında Silan kaplamalı düzcamın kaplamasız düzcamla kıyasla daha az aşındığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.8 Kaplamasız düzcam ve Silan kaplamalı düzcamın aşındırma tur sayısına göre pusluluk değerleri.

Tur Sayısı	Pusluluk (% H)	
	Düzcam	Silan Kap. Düzcam
0	0,2	0,2
50	1,6	1,4
100	1,6	1,3
150	1,8	1,3
200	2,0	1,4



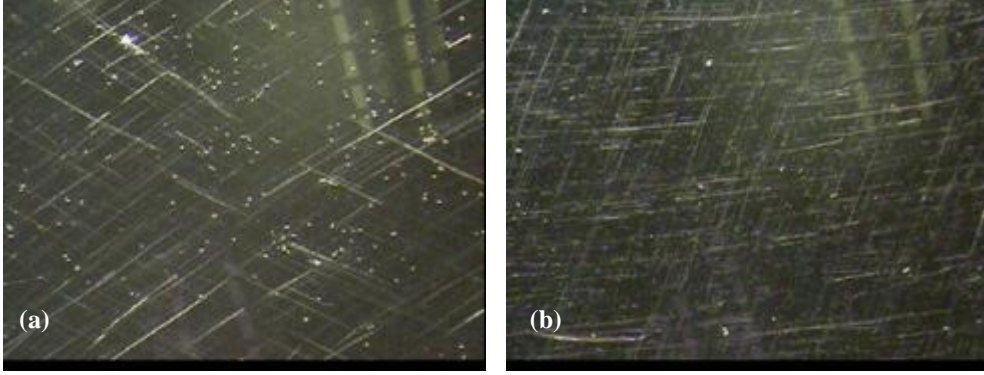
Şekil 5.7 a ve b. 200 tur aşındırılan kaplamasız düzcam (a) ve Silan kaplamalı (b) düzcam yüzeylerinde aşındırılan bölgelerin 50 büyütmeli Stereomikroskop fotoğrafları

5.5.2 FS-Silan Kaplama

Kaplamasız düzcam ve FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 2 inç/dk çekiş hızında kaplanan düzcam 200 tura kadar aşındırılmıştır. Aşındırmadan sonra elde edilen % Pusluluk değerleri (Çizelge 5.9) ve 50 büyütmeli Stereomikroskop fotoğraflarında (Şekil 5.8) gözlenen çizikler karşılaştırıldığında FS-Silan kaplamalı düzcamın kaplamasız düzcamla kıyasla daha çok aşındığı ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla, Silan kaplamaya FS ilave edilmesinin kaplamayı yumuşatarak aşınma direncini düşürdüğü anlaşılmıştır.

Çizelge 5.9 Kaplamasız düzcam ve FS-Silan kaplamalı düzcamın aşındırma tur sayısına göre pusluluk değerleri.

Tur Sayısı	Pusluluk (%H)	
	Düzcam	FS-Silan Kap. Düzcam
0	0,2	0,2
50	1,6	2,2
100	1,6	2,5
150	1,8	2,8
200	2,0	2,8



Şekil 5.8 a ve b. 200 tur aşındırılmış kaplamasız düzcam (a) ve FS-Silan kaplamalı düzcam (b) yüzeylerinde aşınan bölgelerin 50 büyütme Stereomikroskop fotoğrafları.

5.5.3 GPTS-Silan Kaplama

Kaplamasız düzcam ve GPTS kaplama çözeltisiyle temsili olarak 2, 6, 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamlar 200 tura kadar aşındırılmıştır. Genel olarak tüm kaplamalı camların kaplamasız düzcama kıyasla daha çok aşındığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, en çok aşınan kaplamanın 2 inç/dk çekiş hızında elde edilen kaplama olduğu ve çekiş hızı (kaplama kalınlığı) arttıkça kaplamaların aşınma dirençlerinin arttığı ortaya çıkmıştır (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.10 Kaplamasız düzcam ile GPTS-Silan çözeltilisiyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların pusululuk değerleri.

Tur Sayısı	Pusululuk (%H)			
	Düzcam	2 inç/dk	6 inç/dk	12 inç/dk
0	0,2	0,2	0,2	0,2
50	1,4	3,7	2,3	2,1
100	1,7	5,3	3,5	2,9
150	1,9	6,7	4,1	3,5
200	2,2	7,1	4,5	4,4

5.5.4 FS-GPTS-Silan Kaplama

Kaplamasız düzcam ve FS-GPTS kaplama çözeltilisiyle temsili olarak 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamlar 200 tura kadar aşındırılmıştır (Çizelge 5.11). Tüm kaplamaların düzcamla kıyasla aşınma dayanımlarının oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu kaplamaların oldukça kalın olduğu ve çizilme derinliklerine bağlı olarak daha çok optik saçılma göstererek pusululuk değerlerini yükselttiği düşünülmektedir.

Çizelge 5.11 Kaplamasız düzcam ile FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltilisiyle 2, 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında kaplanan düzcamların pusululuk değerleri.

Tur Sayısı	Pusululuk (%H)			
	Düzcam	2 inç/dk	6 inç/dk	12 inç/dk
0	0,2	0,2	0,2	0,2
50	1,4	4,4	3,6	2,9
100	1,7	5,7	4,8	3,1
150	1,9	6,7	5,7	3,6
200	2,2	- *	7,6	3,9

* Kaplama hidrofobik özelliğini kaybettiği için teste devam edilmemiştir.

6. FS İÇEREN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

FS-Silan ve FS-GPTS-Silan kaplamaların hidrofobik özellikleri temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleriyle, yüzey morfolojisi ve kalınlıkları Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM), kaplama çözeltileri ve jelleri içerisinde oluşan tepkimeler ise FT-IR Spektrumları ile karakterize edilmiştir.

6.1 Temas Açısı ve Serbest Yüzey Enerjisi

Herhangi bir yüzeyin hidrofobik olup olmadığı temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleri ile tespit edilir. Yüzeyin su damlası ile yaptığı temas açısı 80°'den büyük ve hegzadekan damlası ile yaptığı temas açısı ise 45°'den büyük olduğunda söz konusu yüzeyin hidrofobik ve oleofobik özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

6.1.1 FS-Silan Kaplama

FS/TEOS mol oranı 0,005, 0,01 ve 0,02 olan kaplamaların temas açıları yüzeylerine bırakılan 2 µl'lik saf su ve hegzadekan damlacıkları ile ölçülmüştür. Tüm FS-Silan kaplamaların hidrofobik ve oleofobik oldukları tespit edilmiştir. Kaplamaların serbest yüzey enerjileri, saf su ve hegzadekan damlacıklarının kaplama yüzeyleriyle yaptıkları temas açısı değerlerinin kullanıldığı Fowkes teorisi yaklaşımı ile hesaplanmıştır (Çizelge 6.1).

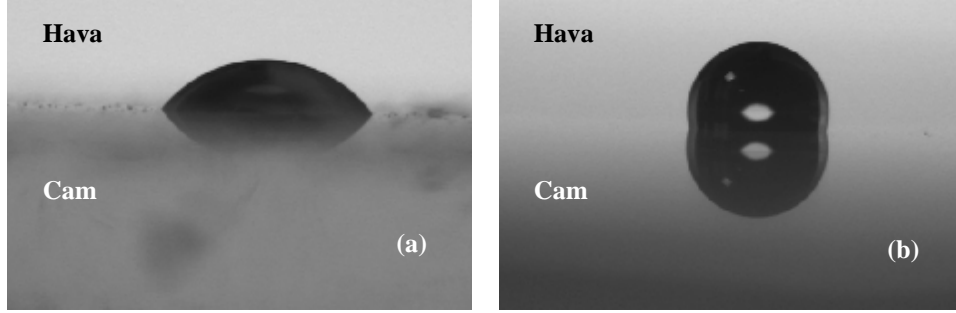
Çizelge 6.1 FS-Silan kaplamaların temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleri.

FS/TEOS	Temas Açısı (°)		Serbest Yüzey Enerjisi (mN/m)
	S.Su*	HD**	
Mol oranı:			
0,005	103,1	65,7	16,0
0,010	105,1	71,0	14,3
0,020	105,5	68,9	14,7

* S. Su = Saf su

** HD = Hegzadekan

FS/TEOS mol oranı 0,005 olan kaplamaların tüm kaplamalar içerisinde en düşük temas açısı ve en yüksek serbest yüzey enerjisi değerlerine, FS/TEOS mol oranı 0,01 ve 0,02 olan kaplamaların ise birbirlerine yakın temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca, Silan kaplamasının FS içerdiği zaman hidrofobik özellik kazanması Temas açısı ölçüm cihazı ile çekilen damla fotoğraflarında (Şekil 6.1 a,b) gösterilmiştir.



Şekil 6.1 a ve b. Silan (a) ve FS-Silan (b) kaplamalı düzcam yüzeylerdeki damla fotoğrafları.

6.1.2 FS-GPTS-Silan Kaplama

FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005, 0,010 ve 0,020 olan kaplamaların temas açıları yüzeylerine bırakılan 2 µl'lik saf su ve hegzadekan damlacıkları ile ölçülmüştür. Tüm FS-GPTS-Silan kaplamaların hidrofobik ve oleofobik oldukları tespit edilmiştir (Çizelge 6.2).

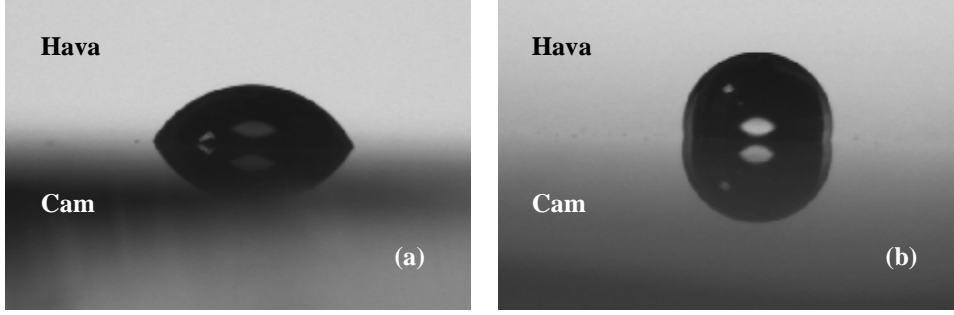
Çizelge 6.2 FS-GPTS-Silan kaplamaların temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleri.

FS/GPTS-TEOS Mol oranı:	Temas Açısı (°)		Serbest Yüzey Enerjisi (mN/m)
	S.Su*	HD**	
0,005	98,5	49,0	21,1
0,010	102,7	58,5	17,8
0,020	105,7	56,5	17,7

* S. Su = Saf su

** HD = hegzadekan

FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,005 olan kaplamaların tüm kaplamalar içerisinde en düşük temas açısı ve en yüksek serbest yüzey enerjisi değerlerine, FS/GPTS-TEOS mol oranı 0,010 ve 0,020 olan kaplamaların ise birbirlerine yakın temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca, GPTS-TEOS kaplamasının FS içerdiği zaman hidrofobik özellik kazanması temas açısı ölçüm cihazı ile çekilen damla fotoğraflarında (Şekil 6.2 a,b) gösterilmektedir.

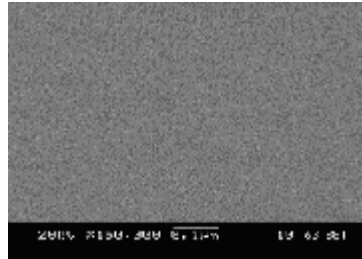


Şekil 6.2 a ve b. GPTS-Silan (a) ve FS-GPTS-Silan (b) kaplamalı düzcam yüzeylerdeki damla fotoğrafları

6.2 Kaplamaların Yüzey Morfolojisi ve Kalınlıkları

6.2.1 FS-Silan Kaplama

FS-Silan kaplamalı düzcam yüzeyinin SEM mikrografı (Şekil 6.3) kaplamanın çatlaksız ve düzgün yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.

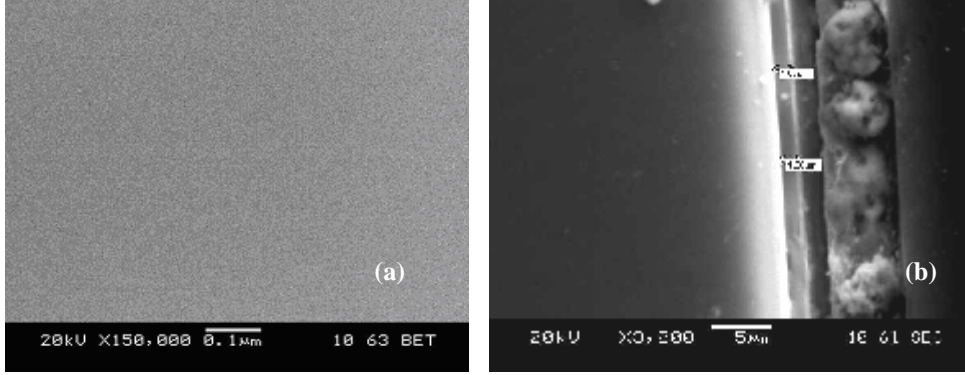


Şekil 6.3 FS-Silan kaplamalı düzcamın 150,000 büyütme yüzey SEM mikrografı.

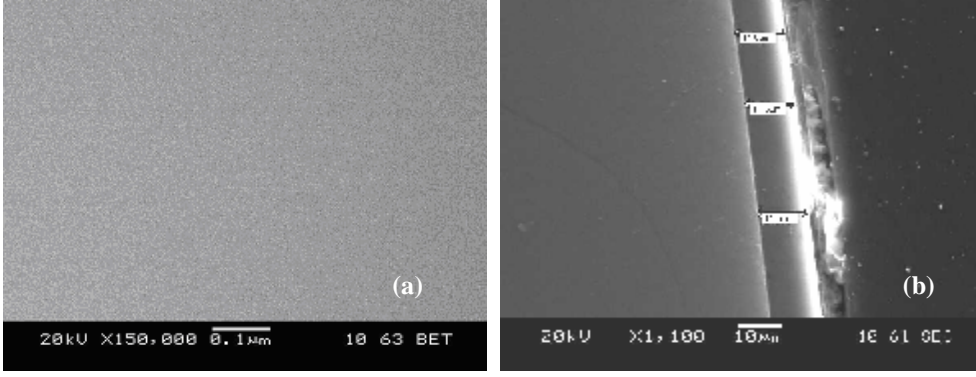
FS-Silan kaplama çok ince olduğu için SEM cihazı ile ölçülememiş, bunun yerine Tencor Alfa Step Profilometre cihazıyla düzcam yüzeyindeki kaplamalı ile kaplamasız bölgeler arasında belirlenen fark dikkate alınarak kalınlığının ~90 nm olduğu tespit edilmiştir.

6.2.2 FS-GPTS-Silan Kaplamalar

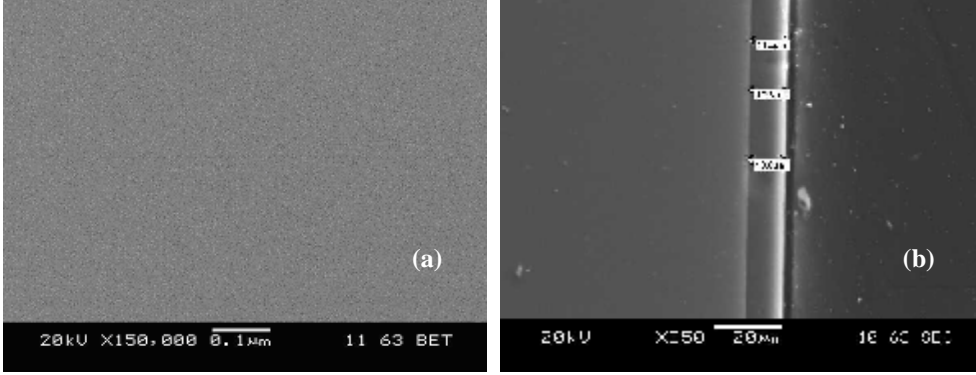
Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6 FS-GPTS-Silan kaplamalı düzcamların yüzey ve yan kesit SEM mikrografları görülmektedir. Yüzey (6.4a, 6.5a, 6.6a) görüntüleri kaplamaların çatlaksız ve düzgün yüzeylere sahip olduğunu, yan kesit (6.4b, 6.5b, 6.6b) görüntüleri ise cam yüzeylerinde belirgin kaplamalar oluştuğunu göstermektedir. Yan kesit görüntülere göre, 2 inç/dk çekiş hızında elde edilen kaplamanın kalınlığının ~ 2 μm , 6 ve 12 inç/dk çekiş hızlarında elde edilen kaplamaların kalınlığının ise ~ 11 μm olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, kaplamaların düzgün ve homojen kalınlıklara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.4 a ve b. 2 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan kaplanan düzcamın 150,000 büyütmeli yüzey (a) ve 3,000 büyütmeli yan kesit (b) SEM mikrografları



Şekil 6.5 a ve b. 6 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan kaplanan düzcamin 150,000 büyütmeli yüzey (a) ve 1,100 büyütmeli yan kesit (b) SEM mikrografları



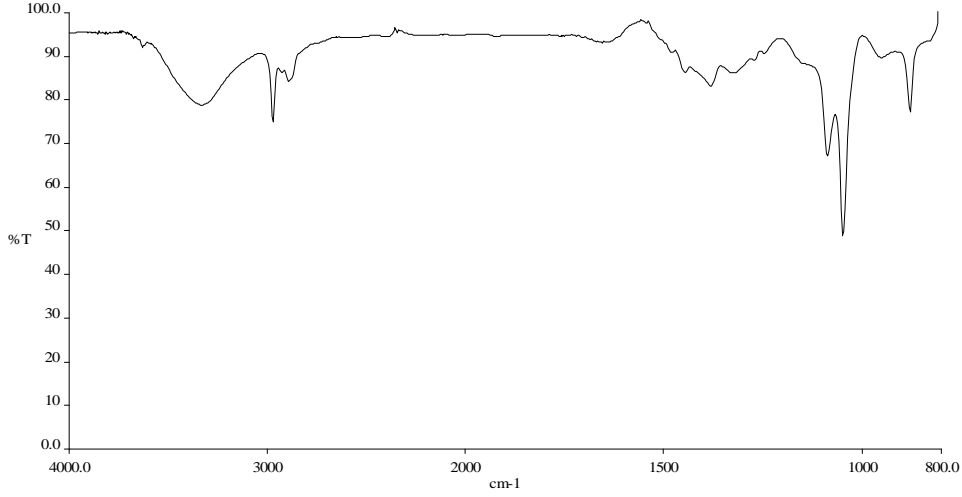
Şekil 6.6 a ve b. 12 inç/dk çekiş hızında FS-GPTS-Silan kaplanan düzcamin 150,000 büyütmeli yüzey (a) ve 850 büyütmeli yan kesit (b) SEM mikrografları.

Daldırma tekniğinde çekiş hızı arttıkça kaplama kalınlığının arttığı bilinmektedir. 12 inç/dk çekiş hızının 6 inç/dk çekiş hızının iki katı olmasına rağmen her iki çekiş hızında da aynı kalınlıkta kaplama elde edilmesi bu kaplama çözeltisiyle en çok ~11 μm kalınlıkta kaplamalar elde edilebileceğini göstermiştir.

6.3 Kaplama Çözeltisi ve Jellerinin FT-IR Analizi

6.3.1 FS-Silan Kaplama Çözeltisi ve Jeli

FS-Silan kaplama çözeltisinin IR spektrumunda (Şekil 6.7), 3328 cm^{-1} 'de Si-OH grubuna ait kuvvetli gerilim bandı, 2975 - 2894 cm^{-1} 'de TEOS, FS ve etanolün etoksilerinden gelen $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilmeleri, 1381 cm^{-1} 'de CH_3 'teki C-H asimetrik deformasyonuna ait band, 1089 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'de güçlü asimetrik Si-O-Si gerilim bandları, 880 cm^{-1} 'de ise simetrik Si-O-Si gerilmeleri gözlenmiştir. FS-Silan kaplama çözeltisindeki hidroliz oluşumunu güçlü Si-OH bandı, kondenzasyon oluşumunu ise asimetrik ve simetrik Si-O-Si bandlar gözlenerek tespit edilmiştir.



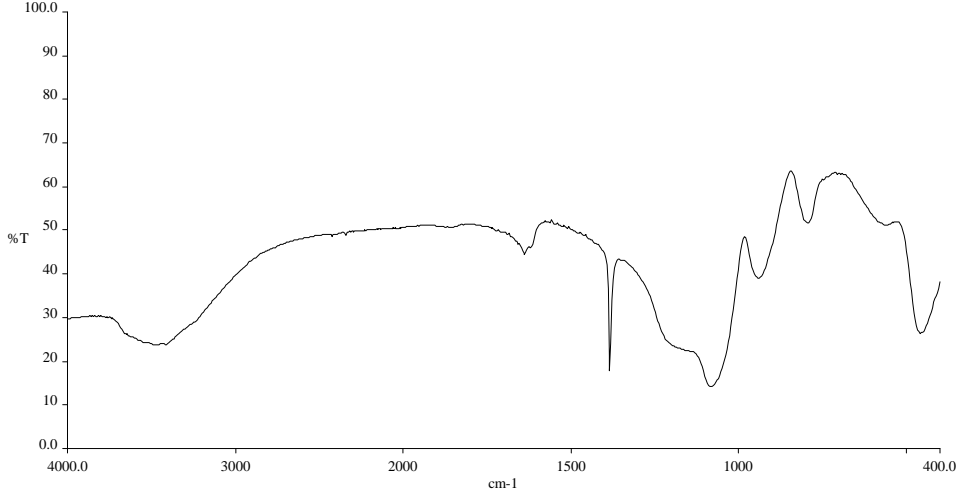
Şekil 6.7 FS-Silan kaplama çözeltisinin IR spektrumu.

IR (FS-Silan kaplama çözeltisi, CCl_4 içerisinde):

$\nu = 3328 \text{ cm}^{-1}$ (Si-OH), 2975 ve 2894 ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 1381 cm^{-1} (C-H), 1089 ve 1020 cm^{-1} (Asimetrik Si-O-Si), 880 cm^{-1} (Simetrik Si-O-Si) gerilmeleri.

FS-Silan kaplama jelinde ise TEOS ile FS moleküllerinin birbirleriyle tepkimelerini tamamlayarak SiO_2 ve $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_4\text{SiO}_{1.5}$ 'e dönüştükleri varsayılmıştır. FS-Silan kaplama jelinin IR spektrumunda (Şekil 6.8), 3486 cm^{-1} 'de Si-OH grubuna ait kuvvetli adsorpsiyon bandı hidroliz oluşumunu, 1640 cm^{-1} 'de adsorbe olmuş moleküler suya ait bandı, 1384 cm^{-1} 'de CH_3 'teki C-H asimetrik deformasyonunu, 1087 cm^{-1} 'de uzun veya

dallanmış Si-O-Si zincirleri kondenzasyon/polimerizasyon oluşumunu, 942 cm^{-1} 'de Si-OH grubuna ait gerilme, 795 cm^{-1} 'de CH_3CH_2 grubuna ait C-H gerilmeleri ve 460 cm^{-1} 'de Si-O-Si eğilme gerilmeleri gözlenmiştir.



Şekil 6.8 FS-Silan kaplama jelinin IR spektrumu.

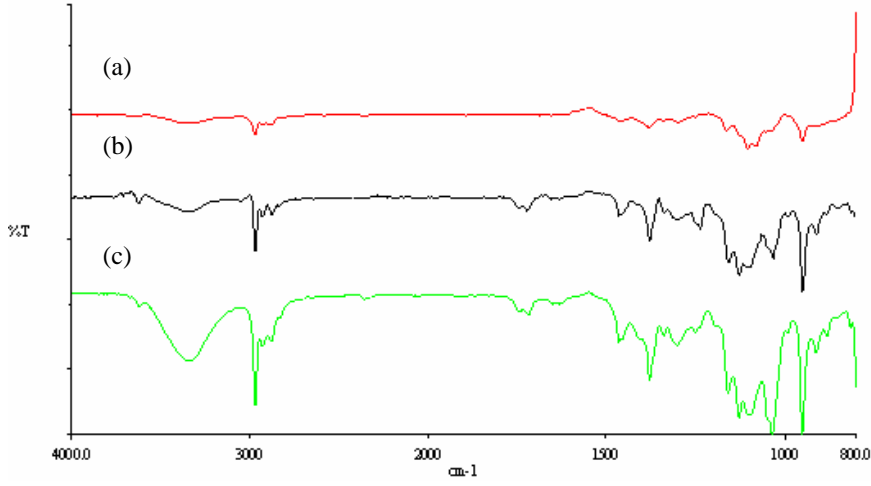
IR (FS-Silan kaplama jeli, KBr tablet halinde): $\nu = 3486$ ve 942 cm^{-1} (Si-OH), 1640 cm^{-1} (H-O-H), $1384-795\text{ cm}^{-1}$ (C-H), $1087-460\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si) gerilmeleri.

6.3.2 FS-GPTS-Silan Kaplama Çözeltisi ve Jeli

Hoebbel vd., etanol içerisinde asidik ortamda hidrolizlenmiş GPTS'ye metal alkoksitlerden çeşitli oranlarda ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, $\text{Al}(\text{OEtO}^t\text{Bu})_3$, $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$) ilavesiyle epoksit zincirlerinin açılımını, çözelti ve jellerdeki tepkimeler sonucunda elde edilen ürünlerden biri olan etileter gruplarının oluşumunu ve $\text{RSi}(\text{O}_{0.5})_3$ birimlerinin kondenzasyon gruplarının derecesini sıvı ve katı-hal ^{13}C ve ^{29}Si NMR spektroskopileriyle incelemiştir. Yapılan çalışmalarda, metal alkoksitler arasında alüminyum alkoksitin hibrit çözeltilerde ve jellerde en az miktarda kullanılarak istenilen düzeyde zincir açılımını sağladığı ortaya çıkmıştır (Hoebbel vd., 2001).

Bu çalışmada FS-GPTS-Silan kaplama çözeltisi içerisindeki epoksi zincirlerinin açılması (1:1) mol oranında etilasetoasetat ile modifiye edilmiş alüminyum-tri-*tert*-butoksit, $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 : \text{etilasetoasetat} (1:1)]$ ile sağlanmıştır. Kaplama çözeltisine $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 : \text{etilasetoasetat} (1:1)$ karışımı ilavesinden 1, 3 ve 24 saat sonra çözeltinin IR

spektrumları çekilmiştir (Şekil 6.9). $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$: etilasetoasetat (1:1) ilavesinden 2 saat sonra C=O grubuna ait pikler belirmiş, hidroliz ve kondenzasyon oluşumunu gösteren Si-OH ve Si-O-Si grubuna ait bandları ise kuvvetlenmiştir. 24 saat sonra ise tüm pikler daha belirgin hale gelmiştir.



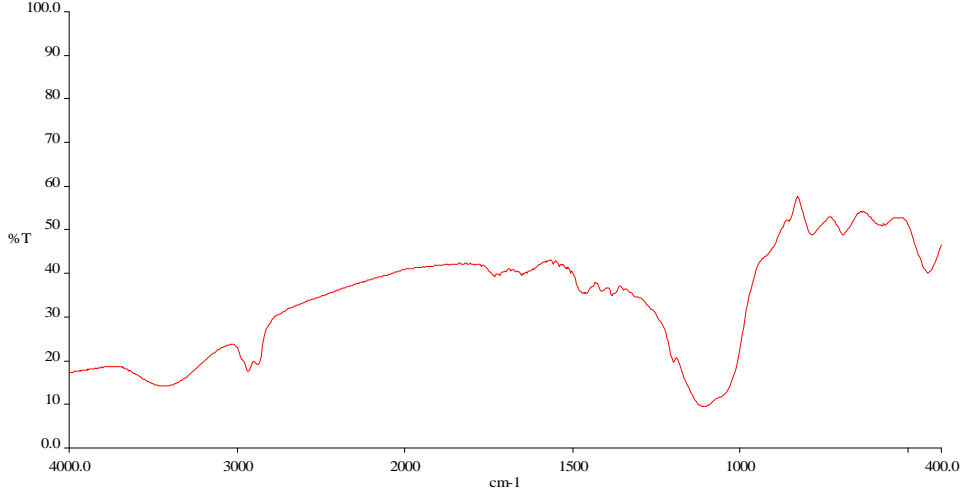
Şekil 6.9 FS-GPTS-Silan kaplama çözeltisine $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$: etilasetoasetat (1:1) ilavesinden 1 saat (a), 3 saat (b) ve 24 saat (c) sonra elde edilen IR spektrumlar.

IR (1 saat yaşlandırılmış FS-GPTS-Silan Çözeltisi, CCl_4 içerisinde): $\nu = 3357 \text{ cm}^{-1}$ (Si-OH), 2973, 2886, 1466, 1380, 1160 cm^{-1} (C-H), 1129 (Si-O-Si), 1095 cm^{-1} (C-O) gerilmeleri.

IR (3 saat yaşlandırılmış FS-GPTS-Silan Çözeltisi, CCl_4 içerisinde): $\nu = 3351 \text{ cm}^{-1}$ (Si-OH), 2972, 2886, 1466, 1380, 1160 cm^{-1} (C-H), 1720 cm^{-1} (C=O), 1129 (Si-O-Si), 1095 cm^{-1} (C-O) gerilmeleri.

IR (24 saat yaşlandırılmış FS-GPTS-Silan Çözeltisi, CCl_4 içerisinde): $\nu = 3351 \text{ cm}^{-1}$ (Si-OH), 2972, 2886, 1466, 1380, 1160 cm^{-1} (C-H), 1720 cm^{-1} (C=O), 1129 cm^{-1} (Si-O-Si), 1095 cm^{-1} (C-O) gerilmeleri

FS-GPTS-Silan kaplama jelinin FT-IR adsorpsiyon spektrumu Şekil 6.10'de verilmektedir.



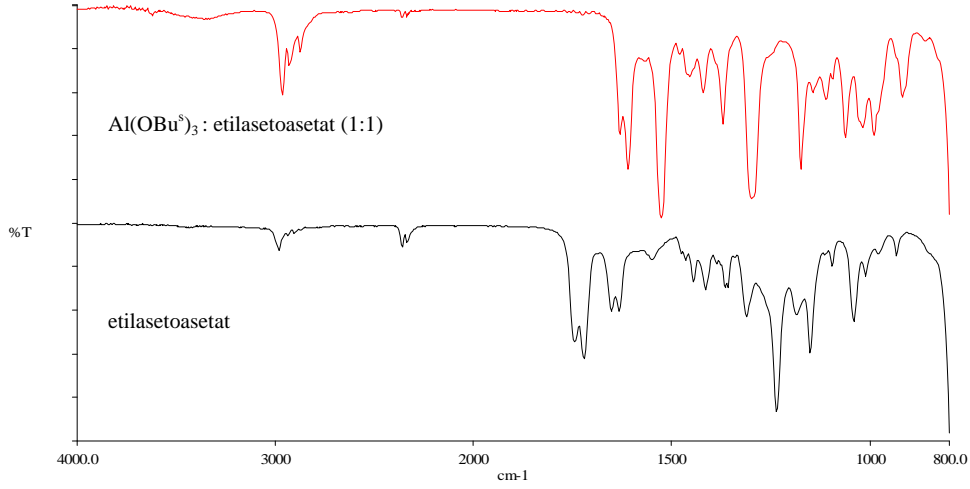
Şekil 6.10 FS-GPTS-Silan kaplama jelinin IR spektrumu.

IR (FS-GPTS-Silan kaplama jeli, KBr tablet halinde): $\nu = 3446 \text{ cm}^{-1}$ (Si-OH), 2939 cm^{-1} (C-H), 1723 cm^{-1} (C=O), 1110 ve 442 cm^{-1} (Si-O-Si), 786 cm^{-1} (C-H) gerilmeleri.

6.4 Etilasetoaset ile Modifiye edilmiş Alüminyum-tri-sek-butoksitin FT-IR ve UV Spektrumu

Alüminyum-tri-sek-butoksitin hidrolitik aktivitesi çeşitli β -ketoesterler (veya R-asetoasetatlar) ile modifiye edilerek kontrol altına alınır (Saifullah M.S.M vd., 2004, Budakoğlu ve Arpaç, 2004).

Bu çalışmada, alüminyum-tri-sek-butoksit etilasetoasetat ile modifiye edilerek kararlı hale getirilmiştir. (1:1) mol oranında etilasetoasetat ile modifiye edilmiş $\text{Al}(\text{BuO})_3$ ve etilasetoasetatın spektrumları (Şekil 6.11) incelendiğinde, etilasetoasetatın $1745\text{-}1722 \text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik ketonik C=O fonksiyonel gruplarına ait güçlü pikler ve $1654\text{-}1634 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C=C fonksiyonel grubuna ait daha zayıf pikler verdiği, kompleksleşmeden sonra ise C=O titreşimlerinin $1632\text{-}1611 \text{ cm}^{-1}$, enol formundaki C=C titreşimlerinin ise 1528 cm^{-1} dalga boyunda pik verdiği gözlenmiştir.

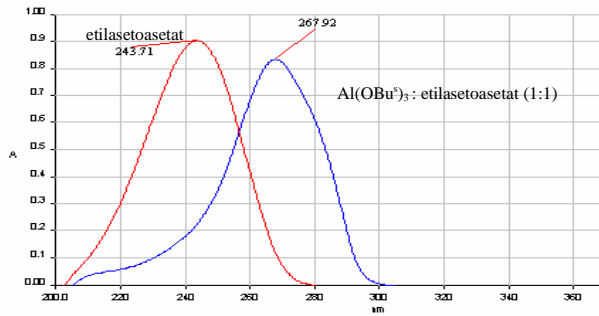


Şekil 6.11 Al(OBu^s)₃ : etilasetoasetat (1:1) karışımı ve etilasetoasetatın IR spektrumları.

IR (etilasetoasetat, çözelti): $\nu = 2984$ (-CH), 1745-1722 (C=O), 1654-1634 (C=C) gerilmeleri

IR (Al(OBu^s)₃ : etilasetoasetat (1:1), çözelti): $\nu = 2966-2876$ (-CH), 1632-1611 (C=O), 1528 (C=C) gerilmeleri

UV spektrumu (Şekil 6.12) incelendiğinde, etilasetoasetattaki CH₂O grubunun substitüsyonu ile karbonil kromoforunun dalgaboyunun 280 nm'den 243.71 nm ye düşürerek belirgin bir maviye kaymaya neden olduğu görülmektedir. Ayrıca, Al(OBu^s)₃ : etilasetoasetat (1:1) karışımının absorpsiyon değeri düşürülerek hipsokromik etki olduğu, dalga boyunun ise daha uzun dalga boyuna kayarak kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, Al(OBu^s)₃ : etilasetoasetat (1:1) karışımı dalgaboyu ve absorpsiyon değerlerinde oluşan farklılıklarla etilasetoasetattan ayrılmaktadır.



Şekil 6.12 Al(OBu^s)₃ : etilasetoasetat (1:1) karışımı ve etilasetoasetatın UV spektrumu.

7. TİCARİ HİDROFOBİK KAPLAMALARLA KARŞILAŞTIRMA

Dünyada, hidrofobik ve oleofobik kaplama çözeltileriyle kaplanmış birçok cam ürün bulunmaktadır. Bu çalışmada hazırlanan saydam hidrofobik kaplamaların ticari hidrofobik kaplamalarla kıyaslanması amacıyla öncelikle belli başlı hidrofobik kaplama ve hidrofobik cam üreten firmalarla yazışılarak hidrofobik kaplamalı camlar ve hidrofobik kaplama çözeltileri temin edilmiş ve söz konusu kaplamalar çeşitli testlerle (Aşınma, Kaynar su, Gün ışığı, Nemli ve Asidik ortama dayanım testleri) karşılaştırılmıştır.

7.1 Ticari Hidrofobik Kaplama Çözeltileri

Ticari hidrofobik ve oleofobik kaplama çözeltileri tek bileşenli veya iki bileşenli çözeltiler halinde bulunmaktadır. Bu çözeltiler, genelde cam yüzeylerine püskürtme, daldırma ve parlatma yöntemlerinden biriyle uygulanırlar. Bu çalışmada hazırlanan saydam hidrofobik kaplamaların piyasada bulunan hidrofobik cam ürünlerle karşılaştırılabilmesi için belli başlı firmalardan ticari hidrofobik kaplama çözeltileri ve hidrofobik camlar temin edilmiştir (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1 Ticari hidrofobik cam kaplamalar ve üretici firmaları.

Ticari Hidrofobik Ürün Adı	Temin Edilen Malzeme	Üretici Firma Adı
Clearshield	Hidrofobik cam	Ritec Int. Ltd. (İngiltere)
CascadaRED, Cascada BLUE	Hidrofobik cam	ICT Coatings (Belçika)
X-Clean EC 1206, X-Clean EC 2126	Hidrofobik cam	Nano-X GmbH (Almanya)
Nano-E2C	Hidrofobik kaplama çözeltisi	Nanogate GmbH (Almanya)
SivoClear	Hidrofobik cam ve kaplama çözeltisi	Degussa (Almanya)
Zonyl TC10, Zonyl TC20	Hidrofobik cam ve kaplama çözeltisi	Du Pont (Japonya)
EKG 6010	Hidrofobik cam ve kaplama çözeltisi	ETC Products GmbH (Almanya)
Nanotop	Hidrofobik kaplama çözeltisi	Flexotec GmbH (Almanya)
DFI	Hidrofobik cam	Diamon-Fusion (A.B.D)

7.2 Ticari Hidrofobik Kaplama Çözeltilerinin İncelenmesi ve Kullanımı

Kaplama çözeltisi halinde temin edilen ticari ürünlerin öncelikle pH değerleri ölçülmüş ve tüm çözeltilerin asidik olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.2). Ticari kaplama çözeltilerden sadece SivoClear tanımlı çözelti iki bileşen (SivoClear K1/K2) halinde temin edilmiştir.

Çizelge 7.2 Ticari hidrofobik cam kaplama çözeltilerinin pH değerleri.

Hidrofobik Kap. Çözeltisi	pH Değerleri
Nano-E2C	2,76
SivoClear K1	5,18
SivoClear K2	2,41
Zonyl TC10	3,30
Zonyl TC 20	3,52
EKG 6010	1,85
Nanotop	2,42

Temin edilen tüm kaplama çözeltilerinin kendilerine özel kullanım prosedürleri bulunmaktadır. Dolayısıyla, firmalar tarafından hidrofobik kaplama çözeltisi halinde temin edilen malzemeler kullanım prosedürlerine uygun olarak laboratuvar ortamında düzcamlara uygulanmıştır (Çizelge 7.3). Kaplama çözeltilerinin cam yüzeylerine uygulanıp kurutulmasından sonra camların hidrofobik özellik kazandığı gözlenmiştir.

Çizelge 7.3 Ticari hidrofobik cam kaplama çözeltileri ve uygulama prosedürleri.

Kaplama Çözeltisi Adı	Ön Temizleme	Kaplama Prosedürü	Isıl İşlem
Nano-E2C	Cam yüzeyi Nano-CLE 301 ön temizleyicisiyle ıslatılmış bez ile silinmiştir	Nano-E2C kaplama çözeltisi cam yüzeylerine damlatılmış ve kuru bez ile cam yüzeyi parlatılmıştır.	Kaplanmış camlar oda sıcaklığında bir gün bekletilmiştir.
SivoClear	Seryum oksit aşındırıcı toz ile saf su ağırlıkça (1:2) oranından karıştırılıp cam yüzeylere uygulanmıştır. Cam yüzeyinde kuruyan karışım bez ile ovalanmış ve su ile durulanmıştır.	K1 ve K2 tanımlı iki bileşen ağırlıkça (1:1) oranında hazırlanmış ve 5 dakika karıştırıldıktan sonra kuru bez ile cam yüzeyi parlatılmıştır.	Kaplanmış camlar oda sıcaklığında bir gün bekletilmiştir.
Zonyl TC10 Zonyl TC 20	Cam yüzeyi izopropanol ile ıslatılmış bez ile silinmiştir.	Düzcamlar her iki kaplama çözeltisiyle daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır.	Kaplanmış camlar 280°C'ta 10 dakika kürleştirilmiştir
EKG 6010	Cam yüzeyi izopropanol ile ıslatılmış bez ile silinmiştir.	EKG6010 Cam aktifleştiricisi ile karıştırılan EKG 6010 kaplama çözeltisi cam yüzeylerine damlatılmış ve kuru bez ile cam yüzeyi parlatılmıştır.	Kaplanmış camlar oda sıcaklığında bir gün bekletilmiştir.
Nanotop	Cam yüzeyi firma tarafından gönderilen ön temizleyiciyle ıslatılmış ve bez ile silinmiştir.	Nanotop kaplama çözeltisi cam yüzeylerine damlatılmış ve kuru bez ile cam yüzeyi parlatılmıştır.	Kaplanmış camlar oda sıcaklığında bir gün bekletilmiştir.

7.3 Hidrofobik Kaplamaların Dayanımını

Ticari hidrofobik kaplamalı camların düşük aşınma dirençlerinden dolayı 3-5 senelik kullanımdan sonra hidrofobik özelliklerini kaybetmeye başladığı ve yeniden hidrofobik özellik kazanmaları için temizlenip aynı kaplama çözeltileriyle kaplanmaları gerektiği bilinmektedir.

Cam yüzeylerinde yüksek aşınma dayanımına sahip hidrofobik ve oleofobik kaplamaların geliştirilmesi amaçlanan bu çalışmada çeşitli kimyasal bileşimlerde hidrofobik kaplamalar hazırlanmıştır. Söz konusu kaplamalar içerisinde saydam özelliğe sahip olan kaplamaların (Çizelge 7.4) fiziksel ve kimyasal dayanımları ticari hidrofobik kaplamalarla (Çizelge 7.1) karşılaştırılarak incelenmiştir.

Çizelge 7.4 Ticari kaplamalarla kıyaslanan saydam hidrofobik cam kaplamalar.

Kaplamalar	Kaplama Tanımı
FS-Silan	FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 2 inç/dk çekiş hızında hazırlanan kaplama
OCTMO-Silan	FS/TEOS mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 2 inç/dk çekiş hızında hazırlanan kaplama
FS-GPTS-Silan	FS/(GPTS-TEOS) mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 6 inç/dk çekiş hızında hazırlanan kaplama
OCTEO-GPTS-Silan	OCTEO/(GPTS-TEOS) mol oranı 0,01 olan kaplama çözeltisiyle 6 inç/dk çekiş hızında hazırlanan kaplama
F-C-GPTS-Silan	FC/(GPTS-TEOS) mol oranı 0,005 olan kaplama çözeltisiyle 6 inç/dk çekiş hızında hazırlanan kaplama

Karşılaştırma çalışmalarında kısa sürede gerçekleştirilen Aşınma ve Kaynar su gibi genel testlerle birlikte uzun süreli hızlandırılmış İklimlendirme testlerinden Nem, Gün ışığı ve Asidik ortama dayanım testleri kullanılmıştır. Tüm hidrofobik kaplamaların testlere girmeden ve testlerden çıktıktan sonra temas açıları ölçülmüştür. Kabul edilen standartlara göre uygulanan testten sonra herhangi bir kaplamanın temas açısının 80° 'nin üstünde olması söz konusu testi geçtiğini, 80° 'nin altına düşmesi ise geçmediğini göstermektedir

7.3.1 Aşınma Testi

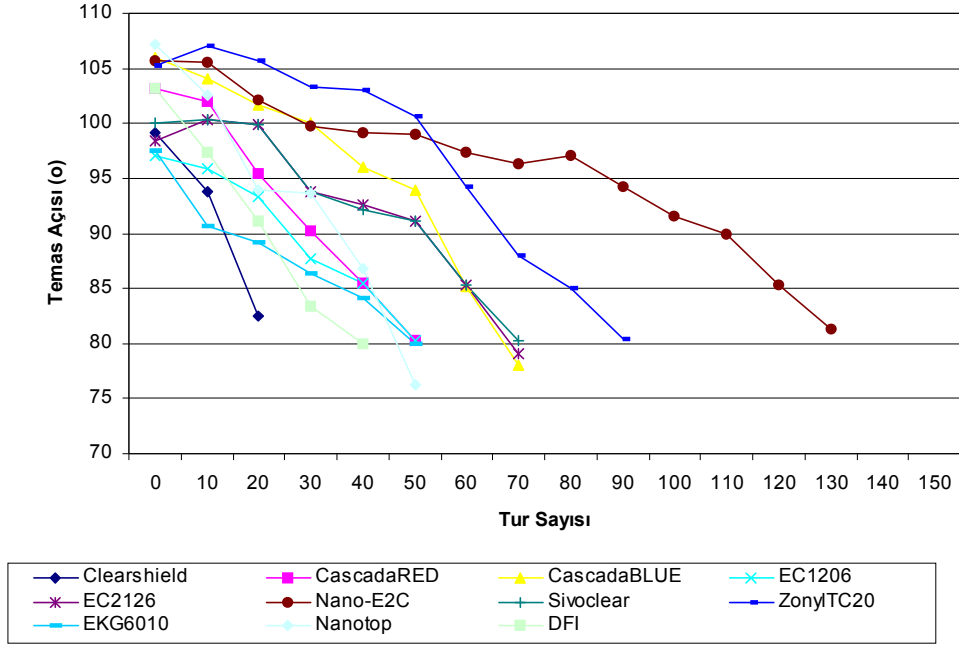
Tüm kaplamalar hidrofobik özelliklerini kaybedene kadar Taber Aşındırma cihazıyla aşındırılmış ve her 10 aşındırma turunda cam yüzeylerinde aşınan bölgelerin temas açıları ölçülmüştür. Kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları hem çizelge (Çizelge 7.5) hem de grafik halinde verilmiştir (Şekil 7.1).

Çizelge 7.5 Ticari hidrofobik kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.

Tur Sayısı	ClearShield	CascadeRED	CascadeBLUE	X-Clean EC 1206	X-Clean EC 2126	Nano-E2C	SivoClear	Zonyl TC 20*	EKG 6010	Nanotop	DFI
0	99,2	103,1	106,1	97,1	99,4	105,7	100,0	105,3	97,5	107,2	103,2
10	93,8	101,9	104,3	95,9	100,3	105,5	100,3	106,1	90,6	102,5	97,4
20	82,5	95,5	101,6	93,4	99,9	102,1	99,9	105,7	89,2	94,4	91,1
30		90,2	100,1	87,7	93,8	99,8	93,8	103,3	86,3	93,7	83,4
40		85,5	96,3	85,5	92,6	99,2	92,2	103,1	84,1	86,8	79,9
50		80,2	94,4	80,2	91,1	99,0	91,1	100,6	80,0	76,2	
60			85,1		85,3	97,3	85,3	94,3			
70			78,1		79,1	96,3	80,2	88,6			
80						97,1		85,1			
90						94,3		80,4			
100						91,5					
110						89,9					
120						85,3					
130						81,3					

Test sonuçlarına göre teste maruz tutulan kaplamaların temas açıları aşınma tur sayısındaki artışa paralel olarak düşüş göstermiştir. Ticari kaplamalardan Nano-E2C'nin 120 aşındırma turuna kadar hidrofobikliğini korumasıyla en yüksek aşınma direncine sahip olduğu, onu 90 turda aşınan Zonyl 20 kaplamalı camın takip ettiği ve geri kalan kaplamaların ise oldukça düşük aşınma direncine sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

* Temin edilen Zonyl TC 10 kaplamalı cam bittiği için bu test uygulanamamıştır.



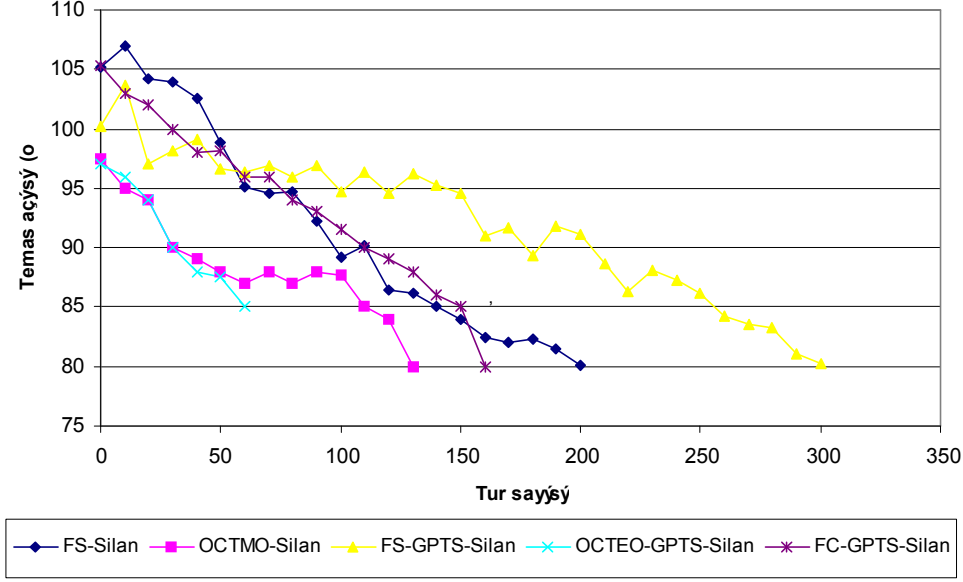
Şekil 7.1 Ticari hidrofobik kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.

Bu çalışmada hazırlanan saydam hidrofobik kaplamalar da hidrofobik özelliklerini kaybedene kadar aşındırılmış ve her 10 aşınma turunda cam yüzeylerinde aşınan bölgelerin temas açıları ölçülmüştür. Kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları hem çizelge (Çizelge 7.6) hem de grafik halinde verilmiştir (Şekil 7.2).

Çizelge 7.6 Saydam hidrofobik kaplamaların aşındırma tur sayısına göre temas açıları.

Tur Sayısı	FS-Silan	OCTMO-Silan	FS-(GPTS-Silan)	OCTEO-(GPTS-Silan)	F-C-(GPTS-Silan)
0	105,2	97,5	100,2	97,1	105,3
10	106,9	95,3	103,6	96,3	103,3
20	104,2	94,3	97,1	94,2	102,4
30	104,3	90,0	98,2	90,0	100,2
40	102,6	89,1	99,1	88,3	98,3
50	98,9	88,3	96,7	87,5	98,2
60	95,1	87,4	96,3	85,2	96,1
70	94,6	88,1	96,9	78,8	94,2
80	94,7	87,3	96,2		94,0
90	92,2	88,1	96,9		93,1
100	89,2	87,7	94,7		91,5
110	90,2	85,2	96,3		90,0
120	86,5	80,0	94,6		89,3
130	86,2		96,2		88,2
140	85,1		95,2		86,1
150	83,1		94,5		85,3
160	82,5		91,1		80,1
170	82,0		91,7		
180	82,3		89,3		
190	81,5		91,8		
200	81,1		91,1		
210			88,6		
220			86,3		
230			88,1		
240			87,2		
250			85,1		
260			84,2		
270			83,5		
280			83,2		
290			81,1		
300			80,1		

Bu çalışmada hazırlanan hidrofobik silan kaplamalar arasında aşınmaya karşı en yüksek direnci FS-Silan, GPTS-Silan kaplamalar arasında ise FS-GPTS-Silan kaplamalar göstermiştir. OCTEO-GPTS-Silan hidrofobik kaplamanın ise oldukça düşük aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.2 Saydam hidrofobik kaplamalı camların aşındırma tur sayısına göre temas açıları

7.3.2 Kaynar Su Testi

Bir saat süresince kaynar su içerisinde tutulan kaplamaların testten önce ve testten sonra temas açıları ölçülmüştür. Kaplama ile cam arasındaki kimyasal bağ gücünün bir göstergesi olan bu testte 12 adet ticari kaplamanın 5'inin kaynar su etkisi ile hidrofobik özelliklerini kaybettiği tespit edilmiştir (Çizelge 7.7).

Çizelge 7.7 Kaynar su testine giren ticari hidrofobik kaplamaların temas açıları.

Hidrofobik Kaplamalar	İlk Temas Açısı (°)	Son Temas Açısı (°)
Clearshield	99,2	60,1
CascadaRED	103,1	80,4
CascadaBLUE	106,0	78,0
X-Clean EC1206	97,1	66,7
X-Clean EC2126	98,4	80,3
Nano-E2C	105,7	99,3
Sivoclear	105,3	109,9
ZonylTC10	113,6	110,8
ZonylTC20	107,2	108,2
EKG6010	97,5	91,3
Nanotop	108,2	104,6
DFI	103,2	101,4

Bu çalışmada hazırlanan saydam hidrofobik kaplamalar arasında FC-GPTS-Silan dışındaki tüm kaplamaların kaynar su testine direnç gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 7.8).

Çizelge 7.8 Saydam hidrofobik kaplamaların Kaynar su testinden önce ve sonra temas açıları.

Hidrofobik Kaplamalar	İlk Temas Açısı (°)	Son Temas Açısı (°)
FS-Silan	105,3	101,2
OCTMO-Silan	107,6	90,3
FS -GPTS-Silan	101,5	95,1
OCTEO-GPTS-Silan	104,2	94,5
FC-GPTS-Silan	104,8	65,1

7.3.3 Gün Işığına Dayanım Testi

Kaplamaların gün ışığına karşı dirençlerini modelleyen bu testte kaplamalar 1008 saate (42 gün) kadar ışındırmaya maruz tutulmuştur. Genel olarak ticari kaplamaların tümünün 1008 saat yoğunlaştırılmış gün ışığına karşı hidrofobik özelliklerini koruduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.9).

Çizelge 7.9 Çeşitli sürelerde Gün ışığına dayanım testi uygulanan ticari hidrofobik kaplamaların temas açıları.

Süre (Saat)	Temas Açısı (°)							
	ClearShield	CascadaRED*	Nano-E2C	SivoClear	Zonyl TC 20*	EKG 6010	Nanotop	DFI
0	99,9	115,8	105,3	116,9	115,2	107,3	108,3	102,0
168	100,8	112,2	109,7	115,2	110,5	103,0	108,3	100,3
336	98,2	109,3	108,9	114,4	105,0	103,9	102,6	97,9
504	93,0	107,4	99,9	116,2	101,4	102,4	99,9	95,9
672	94,0	103,2	98,6	114,3	106,5	101,1	96,5	93,7
840	93,5	103,7	99,6	112,1	107,8	100,0	96,8	95,1
1008	91,5	97,9	100,2	113,9	105,7	100,9	97,2	92,3

Bununla birlikte, bu çalışmada hazırlanan kaplamalar incelendiğinde, FS-Silan ile FS-GPTS-Silan 1008 saate, FC-GPTS-Silan ise 336 saate kadar Gün ışığına karşı hidrofobikliklerini korumuştur. OCTMO-Silan ve OCTEO-GPTS-Silan kaplamaların ise gün ışığına karşı dirençlerinin zayıf olduğu ortaya çıkmıştır (Çizelge 7.10).

* Temin edilen Cascada BLUE, X-Clean EC 1206, X-Clean EC 2126 Zonyl TC 10 kaplamalı camlar bittiği için bu test uygulanamamıştır.

Çizelge 7.10 Çeşitli sürelerde Gün ışığına dayanım testi uygulanan saydam hidrofobik kaplamaların temas açıları.

Süre (Saat)	Temas Açısı (°)				
	FS-Silan	OCTMO-Silan	FS-(GPTS-Silan)	OCTEO-(GPTS-Silan)	FC-(GPTS-Silan)
0	105,1	100,6	102,7	98,3	105,3
168	100,6	73,1	96,9	80,1	104,9
336	100,1		95,3		88,5
504	98,2		95,4		69,8
672	100,9		93,8		
840	98,2		94,1		
1008	97,6		91,7		

7.3.4 Nemli Ortama Dayanım Testi

Ticari hidrofobik kaplamalı camlardan bir tanesi dışında tümü Nemli ortama dayanım testine karşı direnç göstermiştir (Çizelge 7.11).

Çizelge 7.11 Çeşitli sürelerde Nemli ortama dayanım testi uygulanan ticari hidrofobik kaplamaların temas açıları

Süre (Gün)	Temas Açısı (°)						
	ClearShield	Nano-E2C	SivoClear	Zonyl TC 20	EKG 6010	Nanotop	DFI
0	99,6	116,3	116,7	110,1	109,8	109,7	103,8
7	94,8	118,2	116,8	99,4	104,2	109,0	104,9
14	90,1	115,2	115,4	99,2	103,1	95,5	102,5
21	81,6	113,1	114,9	99,0	101,8	92,2	100,7

Saydam hidrofobik kaplamalardan hem FS-Silan hem de FS-GPTS-Silan Nemli ortama dayanım testine karşı hidrofobik özelliklerini korumuştur. OCTMO-Silan ile OCTEO-GPTS-Silan'ın temas açıları arasında anlamlı bir düşüş olmakla birlikte hidrofobik özelliklerini korudukları, FC-GPTS-Silan'ın ise temas açısı 7 gün sonunda 82,1°'ye düşerek nemli ortama karşı direncinin zayıf olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.12).

Çizelge 7.12 Çeşitli sürelerde Nemli ortama dayanım testine maruz tutulan saydam hidrofobik kaplamaların temas açıları.

Süre (Gün)	Temas Açısı (°)				
	FS-Silan	OCTMO-Silan	FS/(GPTS-Silan)	OCTEO/(GPTS-Silan)	FC/(GPTS-Silan)
0	103,6	100,2	100,3	102,4	101,2
7	102,9	99,4	99,5	95,4	82,1
14	102,2	92,3	100,4	96,6	
21	101,1	88,2	100,3	96,7	

7.3.5 Asidik Ortama Dayanım Testi

Genel olarak, ClearShield kaplamalı cam dışındaki tüm ticari kaplamalar asidik ortama karşı direnç göstermiştir (Çizelge 7.13).

Çizelge 7.13 Çeşitli sürelerde Asidik ortama dayanım testi uygulanan ticari hidrofobik kaplamalı camların temas açıları.

Süre (Saat)	Temas Açısı (°)					
	ClearShield	Nano-E2C	SivoClear	Zonyl TC 20	EKG 6010	DFI
0	99,1	117,5	118,9	92,9	115,0	100,7
8	83,6	102,5	113,1	111,7	113,4	101,8
16	84,4	99,1	115,8	112,9	114,9	102,8
24	84,8*	108,2	112,3	107,1	106,1	93,4

Bu çalışmada hazırlanan kaplamalardan FC-GPTS-Silan kaplama aside karşı en düşük direnci, FS-Silan kaplama ise en yüksek direnci göstermiştir (Çizelge 7.14).

* Kaplama yüzeyinde bozulma gözlemlendi.

Çizelge 7.14 Çeşitli sürelerde Asidik ortama dayanım testi uygulanan saydam hidrofobik kaplamalı camların temas açıları.

Süre (Saat)	Temas Açısı (°)				
	FS-Silan	OCTMO-Silan	FS-(GPTS-Silan)	OCTEO-(GPTS-Silan)	FC-(GPTS-Silan)
0	106,3	95,1	102,3	99,8	105
8	103,2	92,6	97,5	96,4	75
16	103,4	90,8	94,4	97,8*	
24	102,3	90,2	94,3	93,8	

* Kaplama yüzeyinde bozulma gözlemlendi.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Camın su buharına karşı büyük bir duyarlılığı olduğu bilinmektedir. Cam yüzeyinde biriken su ve su buharı zamanla camın yapısına girerek zamanla camı korozyona uğratar. Bununla birlikte, cam yüzeyinde bulunan su birikintisinden kalan kireç ve kirlere camın kirli görünmesine neden olarak sürekli temizlenme ihtiyacını da beraberinde getirir. Cam yüzeylerin suya ve kirlere karşı korunması amacıyla camlar hidrofobik (su itici) ve oleofobik (yağ itici) özellikte kaplamalar ile kaplanırlar. Hidrofobik kaplamalar cam yüzeylerine su iticilik kazandırırken hidrofobik ve oleofobik kaplamalar hem su hem de yağ itici özellikler verirler. Hidrofobik ve oleofobik kaplamalı camlar normal camlara kıyasla daha kolay temizlenebilme veya temizleme ihtiyacını azaltma özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Bu tür kaplamalar sol-jel prosesiyle hazırlanabilmektedir. Mevcut hidrofobik ve oleofobik kaplamaların çok ince olması veya hidrofobiklik ile oleofobiklik sağlayan moleküllerin kaplama içerisinde homojen dağılmayıp sadece yüzeyde birarada bulunması nedeniyle aşınma dirençlerinin düşük olduğu bilinmektedir. Ayrıca, bu tür moleküller kaplama yapısına yumuşaklık vermekte ve ayrı fazlarda birarada bulunmaya yönelimlerinden dolayı kaplamanın saydamlığını azaltmaktadırlar.

Bu çalışmada, sol-jel prosesiyle cam yüzeyinde saydam ve aşınmaya karşı dirençli hidrofobik ve oleofobik kaplamaların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, öncelikle cam yüzeylerine uygulanan hidrofobik ve oleofobik kaplamalarla ilgili literatür taraması yapılmış ve literatürde bulunan çalışmalarda sol-jel prosesiyle genelde floroalkilsilanların çeşitli türevleriyle TEOS içeren farklı kimyasal bileşimlerde kaplama çözeltilerinin hazırlandığı ve bu çözeltilerin cam yüzeylere daldırma, döndürme, püskürtme gibi çeşitli kaplama yöntemleriyle kaplandığı tespit edilmiştir. Söz konusu kaplama çözeltileriyle cam yüzeylerde bir veya birden çok katlı kaplamalar hazırlanmış ve bu kaplamaların temas açıları dikkate alınarak polimerizasyon dereceleri, morfolojileri ve ısıtma işlemleri incelenmiştir. Ayrıca, bu çalışmaların birkaçında kaplamalara İklimlendirme (UV ışınlandırma) ve mekanik aşınma testleri uygulanmıştır.

Bu çalışmada, sol-jel prosesiyle iki tür kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Silan ve GPTS-Silan kaplama çözeltileri olarak tanımlanan kaplama çözeltilerinden iki farklı kalınlıkta saydam kaplama elde edilmiştir. Silan ve GPTS-Silan kaplama çözeltilerine FS ilave edilerek hidrofobik ve oleofobik özellikte kaplamalar elde edilmiştir. FS-Silan ve FS-GPTS-Silan olarak tanımlanan bu kaplamaların aşınma dirençleri dikkate alınarak optimum FS içerikleri, kaplama çekiş hızları ve kullanım süreleri belirlenmiştir. Ayrıca, FS içeren ve içermeyen

Silan ve GPTS-Silan kaplamaların aşınma direçleri kaplamasız düzcamlarla karşılaştırılmıştır. Oldukça ince olan Silan kaplamanın aşınma direncinin kaplamasız düzcamlardan daha yüksek olduğu fakat FS ilave edildiği zaman kaplamanın yumuşayarak aşınma direncinin düştüğü hem pusluluk değerleri hem de Stereomikroskop görüntüleriyle tespit edilmiştir (Çizelge 5.8, 5.9; Şekil 5.7, 5.8). Oldukça kalın olan FS içeren ve içermeyen GPTS-Silan kaplamalar ise kaplamasız cama kıyasla daha düşük aşınma direnci göstermekle birlikte kaplama kalınlıkları arttıkça aşınmaya karşı dirençlerinin arttığı ortaya çıkmıştır (Çizelge 5.10, 5.11). Bununla birlikte, kaplamaların kalınlıkları artırıldıkça kaplamalardaki homojenliğin kaybedildiği gözlenmiştir. Ayrıca, FS-GPTS-Silan kaplamaların FS-Silan kaplamalara kıyasla aşınmaya karşı hidrofobikliklerini daha çok korudukları tespit edilmiştir (Çizelge 7.6, Şekil 7.2).

FS içeren Silan ve GPTS-Silan kaplamaların aşınma dirençlerini artırmak amacıyla kaplama çözeltilerine SiO_2 ve Al_2O_3 nanotozlar ilave edilmiş fakat nanotozların ilavesi kaplamaların saydamlığını azaltma yönünde sonuç verdiğinden dolayı vazgeçilmiştir. Bununla birlikte, hidrofobik FS-Silan ve FS-GPTS-Silan kaplamalara alternatif hidrofobik kaplamalar hazırlamak için Silan ve GPTS-Silan kaplama çözeltilerine hidrofobik özellik verebileceği düşünülen çeşitli kimyasallar (OCTMO, OCTEO, ZBA-L, FD10-H ve FC) ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin bazıları ile saydam hidrofobik kaplamalar elde edilmiştir.

Hem FS-Silan hem de FS-GPTS-Silan kaplamaların temas açısı değerlerinin kullanıldığı Fowkes teorisıyla serbest yüzey enerjileri hesaplanmış ve FS-Silan kaplamanın FS-GPTS-Silan kaplamaya kıyasla daha düşük serbest yüzey enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.1, 6.2). Ayrıca, kaplamaların yüzey morfolojileri dikkate alındığında kaplamaların çatlaksız ve düzgün yüzeylere sahip olduğu görülmüştür (Şekil 6.3a, 6.4a, 6.5a, 6.6a). FS-GPTS-Silan kaplamaların SEM cihazı ile yan kesit görüntüsünden faydalanılarak kalınlıkları tespit edilmiş (Şekil 6.4b, 6.5b, 6.6b), FS-Silan kaplama ise çok ince olduğu için SEM ile net bir görüntü vermemiştir. Dolayısıyla, FS-Silan kaplamanın kalınlığı yüzey profil farkı hesabı yapabildiği ve hassas bir cihaz olan Tencor Alfa Step cihazı ile hesaplanmıştır. FS içeren Silan ve GPTS-Silan kaplama çözeltileri ve jelleri içerisinde oluşan ürünler FT-IR Spektrumları ile karakterize edilmiştir (Şekil 6.8, 6.9, 6.10, 6.11). Kaplama çözeltilerindeki hidroliz oluşumunu güçlü Si-OH bandı, kondenzasyon oluşumunu ise asimetric ve simetric Si-O-Si bandlar gözlenerek tespit edilmiştir. Ayrıca, FS-GPTS-Silan kaplama çözeltilerinde GPTS'de bulunan epoksi zincirlerini açmak için kullanılan etilasetoaset ile modifiye edilmiş alüminyum-tri-sek-butoksitin FT-IR ve UV spektrumlarıyla incelenmiştir (Şekil 6.7, 6.12).

Bu çalışmalar literatür çalışmaları ile kıyaslandığında, sadece FS-Silan kaplamasının kimyasal bileşim yönünden E.D. Şam vd. tarafından yapılan çalışmaya benzediği görülmüştür. Bununla birlikte, söz konusu çalışmada hazırlanan kaplamaların sadece sıcaklık direnci açısından incelendiği belirtilmiştir (E.D. Şam vd., 2004). Bu çalışmada ise FS-Silan kaplamaların sıcaklık dirençleri incelenmemiş, kimyasal ve fiziksel özellikleri birçok karakterizasyon ve test metotları ile analizlenmiştir. FS-GPTS-Silan kaplama ise tamamen yeni bir kaplama çalışmasıdır ve bu kaplamanın da FS-Silan kaplama gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan saydam hidrofobik kaplamalar ticari kaplamalarla çeşitli testler (Aşınma, Kaynar su, Gün ışığı, Nemli ve Asidik ortama dayanım testi) yardımıyla karşılaştırılmış (Çizelge 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14) ve bu kaplamalar içerisinde FS-Silan ile FS-GPTS-Silan kaplamaların ticari kaplamalardan daha üstün aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.5, 7.6). Özellikle, FS-GPTS-Silan kaplama 300 aşındırma turuna kadar hidrofobikliğini kaybetmemesiyle dikkat çekmiştir (Çizelge 7.5). Oldukça kalın olan bu kaplamada aşınmayla birlikte kaplama yüzeyinde kopmalar oluştuğundan sonra hidrofobikliğin kaybedildiği tespit edilmiş ve, florosilanların sadece kaplama yüzeyinde değil kaplama bütününde bulunduğu için kaplamanın hidrofobikliğini daha uzun süre koruduğu düşünülmüştür (Şekil 5.4, 5.5).

Bu çalışmada, cam yüzeyler için çeşitli kimyasal bileşimlerde hazırlanan hidrofobik ve oleofobik kaplamaların aşınma dirençleri ilk defa ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Bununla birlikte, hazırlanan kaplamaların ticari hidrofobik kaplamalarla çok kapsamlı bir şekilde çeşitli testler yardımıyla karşılaştırılması doktora tezinin endüstriye uygulanması açısından önem taşımaktadır. Sonuç olarak, cam yüzeylerde ticari hidrofobik ve oleofobik cam kaplamalarla kıyaslanabilir ve ticari olarak uygulanabilir nitelikte sol-jel kaplamalar geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adamson A.W. (1982), "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons, 4th Edn., Los Angeles.
- Akamatsu Y., Makita K., Inaba H. and Minami T. (2001), "Water-Repellent Coating Films on Glass Prepared from Hydrolysis and Polycondensation Reactions of Fluoroalkyltrialkoxysilanes", *Thin Solid Films*, 389:138-145.
- Bach H. and Krause D. (1997), "Thin Films on Glass", Springer, Germany,
- Brinker C.J. and Sherer G.W. (1990), "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego.
- Budakoglu R. and Arpac E. (2004), "Synthesis of Inorganic-Organic Polymers", *Key Engineering Materials*, 264-268: 423-426.
- CAM 200 Optical Contact Angle Meter Instruction Manual, KSV Instruments Ltd., Finland.
- Dislich H, Hinz P., Arften N-J., Hußmann E (1989), "Sol-gel Yesterday, Today and Tomorrow", *Glastech. Ber.*, 62:46-51.
- Erdik, E. (1998), "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitapevi, Ankara
- Haas K-H., Amberg-Schwab S. and Rose K. (1999), "Functionalized Coating Materials Based on Inorganic-Organic Polymers", *Thin Solid Films*, 351:198-203.
- Hong B.S., Han J.H., Kim S.T., Cho Y.j., Park M.S. and Dolukhanyan T. and Sun C. (1999), "Endurable Water Repellent Glass for Automobiles", *Thin Solid Films*, 351:274-278.
- Hoebbel D., Nacken M. ve Schmidt H. (2001), "On the Influence of Metal Alkoxides on the Epoxide Ring-Opening and Condensation Reactions of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27:177-187.
- Jeong H-J., Kim D-K., Lee S-B., Kwon S-H. and Kadono K. (2001), "Preparation of Water-Repellent Glass by Sol-Gel Process Using Perfluoroalkylsilane", *Journal of Colloid and Interface Science*, 235: 130-134.
- Kamitami K. ve Teranishi T. (2003), "Development of Water-Repellent Glass Improved Water-Sliding Property and Durability", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26:823-825, 2003.
- Klein L.C. (1988) "Sol-gel Technology for Thin Film, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes", Noyes Publications, New Jersey.
- Pilotek S. and Schmidt H. (2003), "Wettability of Microstructured Hydrophobic Sol-Gel Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26:789-792.
- Pulker H.K. (1984), "Coatings on Glass", Elsevier, New York.
- Saifullah M.S.M., Kang D-J, Subramanian K.R.V. and Welland M.E. (2004), "Electron Beam Nanolithography of b-Ketoester Modified Aluminium Tri-Sec-Butoxide", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29: 5-10.
- Schmidt H. (1988), "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:51-64.

- Schmidt H. (1994), "Multifunctional Inorganic-Organic Composite Sol-Gel Coatings for Glass Surfaces", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178:302-312.
- Silverstein and Bassler (1967), "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", Wiley, 2nd Edn.
- Strawbridge and James P.F., (1986) "The Factors Affecting the Thickness of Sol-Gel Derived Silica Coatings Prepared by Dipping", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 86:381-393.
- Şam E.D., S.Kirtay and Gunay V. (2004), "Hydrophobic (Water Repellant) Silane Films having High Heat Resistance by Sol-Gel Dip Coating", *Key Engineering Materials*, 264-268:379-382.
- Uhlmann D.R. and Kreidl N.J. (1984) "Glass: Science and Technology", Academic Press Inc., New York.
- Uhlmann D.R., Suratwala T., Davidson K., Boulton J.M. and Teowee G. (1997) "Sol-Gel Derived Coatings on Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218:113-122.
- Yoldas, B.E. (1982), "Structure Variations in Organic Polymers and Glass Networks", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 51:105-121.
- Yoldas B.E. (1984), "Part IV. Preparation Techniques and Properties of Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63:145-154.
- Yoldas B.E. (1986), "Hydrolytic Polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and effect of Reaction Parameters", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 83:375-390.
- Yoldas, B.E. (1993), "Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1:65-77.
- Yoldas, B.E. (1994), "Molecular Design and Processing Effects on Sol-gel derived Thin Films", *Chimica Chronica, New Series*, 23:147-156.

INTERNET KAYNAKLARI

[1]www.solgel.com

[2]<http://www.lotus-effect.com>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	27.11.1974	
Doğum yeri	Lefkoşa	
Lise	1986-1992	Bayraktar Türk Maarif Koleji
Lisans	1992-1996	Doğu Akdeniz Üniversitesi Fen Edb. Fak. Kimya İşletmeciliği Bölümü
Yüksek Lisans	1996-1998	Orta Doğu Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1998-Devam ediyor T.Şişe ve Cam Fab. A.Ş. Cam Araştırma Merkezi
Cam Araştırma Merkezi, Araştırma Mühendisi