



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ



DİNAMİK OLARAK YAĞ İTİCİ SERAMİK
YÜZEYLERİN SENTEZİ

Edanur ERDOĞAN

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİNAMİK OLARAK YAĞ İTİCİ SERAMİK
YÜZEYLERİN SENTEZİ
Edanur ERDOĞAN

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: 04/01/2018

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Uğur CENGİZ

ÇANAKKALE

Edanur ERDOĞAN tarafından Doç. Dr. Uğur CENGİZ yönetiminde hazırlanan ve 04/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Dinamik Olarak Yağ İtici Seramik Yüzeylerin Sentezi” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

.....

Başkan

Doç. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Osman ARSLAN

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma TÜBİTAK-MAG tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 114M475

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Edanur ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen, geleceğime ışık tutacak böyle bir proje içinde çalışma imkanı sunan ve bana her adımda yol gösteren saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e,

Hayatımın her evresinde bana maddi ve manevi destek olan, varlıklarından her zaman g aldığım değerli annem, babam ve kız kardeşlerime,

Bilgilerini benimle paylaşan çalışma arkadaşım zge MUTLU'ya,

Çalışmam boyunca benden yardımını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkür ederim.

Edanur ERDOĞAN
anakkale, Ocak 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

Vs.	Vesaire
Vb.	Ve benzeri
Ark.	Arkadaşları
Max.	Maksimum
ST	Yüzey gerilimi
g	Gram
sn	Saniye
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki devir sayısı
%	Yüzde oranı
m ²	Metrekare
°C	Santigrat derece
K	Kelvin
J	Joule
mm	Milimetre
nm	Nanometre
cm	Santimetre
µm	Mikrometre
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
L	Litre
mg	Miligram
mJ	Milijoule
% wt	Ağırlıkça yüzde oranı
% v	Hacimce yüzde oranı
M	Molar
N	Newton
mN	Milnewton
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared

DSC	Difransiyel taramalı kalorimetre
UV	Ultraviyole
ppm	Milyonda bir derişim birimi
TMOS	Tetrametoksi silan
TMMS	Trimetoksi metilsilan
TEOS	Tetraetoksi silan
FAS	1H,1H,2H,2H-perfloroalkiltrioksisilan
HCl	Hidroklorik asit
IPA	İzopropil alkol



ÖZET

DİNAMİK OLARAK YAĞ İTİCİ SERAMİK YÜZEYLERİN SENTEZİ

Edanur ERDOĞAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

04/01/2018, 112

Bir katı yüzeyin kirlenmemesi, sıvı damlasının yüzeyden akarken arkasında kendisinden herhangi bir kalıntı bırakmadan yüzeyi terk etmesi durumunda meydana gelir. Böyle yüzeylerde sıvı, yüzey üzerinde ilerlerken yüzeydeki toz ve kalıntıları da kendi bünyesine alabilir. Bu durumda yüzey kendi kendini temizliyor denir. Bu olayın olması için yüzeyin sıvıya karşı süper itici özellik taşıması ve temas açısı (CAH) veya sıvının kayma açısı değerinin (TA) 10° ve altı değere sahip olması gerekir. Süper yağ itici bir yüzey yüksek oranda flor içeren bileşikler kullanılarak pürüzlü bir kaplama oluşturulması ile sağlanır. Hem yüksek oranda flor içeren bileşiklerin gerekliliği hem de yüksek pürüzlülük böyle yüzeylerin endüstriyel sentezlerinde maliyeti çok artırır ve mekanik dayanımlarını düşürür. Dinamik yağ itici yüzeylerin süperoleofobik yüzeylere göre avantajı düşük pürüzlülükten kaynaklı hem daha yüksek mekanik dayanım hem de daha ucuza sentezlenebilmesidir. Bu tez çalışmasında amaç, pürüzlülük olmayan düşük kayma açısına sahip dinamik yağ itici seramik yüzeylerin üretilmesidir. Bu amaçla kompozit çözeltiler FAS ve bazı alkoksisisilanların sol-jel tekniği ile sentezlenmesi ile elde edilerek seramik yüzeylere püskürtme ile kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Üretilen kir tutmayan seramik yüzeylerin öncelikle yüzey gerilimi 21 ile 35 mN/m arası değişen 6 farklı yağ ile kayma ve denge temas açısı değerleri belirlenmiştir. Yüzeylerin mekanik ve kimyasal testleri ise Kale Seramik Arge Departmanında ISO standartlarında yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: Islanabilirlik, Kendi Kendini Temizleme, Kayma Açısı, Seramik Yüzey, Dinamik Yağ İtici, Floroalkilsilan

ABSTRACT

FABRICATION OF DYNAMICALLY OLEOPHOBIC CERAMIC SURFACES

Edanur ERDOĞAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Science Engineering

Advisor: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

04/01/2018, 112

A solid surface doesn't retain dirt if the liquid droplet leaves the surface without leaving any residue behind it as it flows from the surface. On such surfaces, the liquid can move on the surface while dust and residues on the surface can take its own form. In this case the surface is called self-cleaning. For this to happen, the surface must have a super-repellent property against the liquid, and the contact angle hysteresis (CAH,) or tilt angle (TA,) value of the liquid should be 10° or less. A superoleophobic surface is provided by forming a rough coating using high fluorine containing compounds. Higher fluorine requirement and roughness increase the cost of surfaces in industrial production and reduce the mechanical strength. The advantage of dynamic oil-repellent surfaces over superoleophobic surfaces is that they can be synthesized both at higher mechanical strength from low roughness and at lower cost. The purpose of this thesis is to produce dynamic oil-repellent ceramic surfaces with low tilt angle without roughness. For this purpose, composite solutions were obtained by sol-jel synthesis of FAS and some alkoxy silanes and are coated on the ceramic surfaces using a spray coating technique. The tilt and equilibrium contact angle values of the ceramic surfaces without dirt were determined with 6 different oils with surface tension ranging between 21 and 35 mN/m. The mechanical and chemical tests of the surfaces were carried out by Kale Seramik Arge Department under ISO standards.

Keywords: Wettability, Self Cleaning, Tilt Angle, Ceramic Surface, Dinamik Oleophobic Surface, Fluoroalkylsilane.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Yüzey Gerilimi/Arayüzey Gerilimi	3
1.2. Moleküller Arası Etkileşimler.....	4
1.2.1. Hidrojen Bağı	4
1.2.2. Polar Etkileşimler.....	5
1.2.3. London Dispersiyon Etkileşimleri	6
1.2.4. Hidrofobik ve Hidrofilik Etkileşimler.....	7
1.2.4.1. Hidrofobik Etki	7
1.2.4.2. Hidrofobik Etkileşimler.....	8
1.2.4.3. Hidrofilik Etkileşimler	9
1.3. Doğadaki Süperhidrofobik Yüzeyler	10
1.4. Temas Açısı	11
1.4.1. Temas Açısı Tanımı	11
1.4.2. Temas Açısı Ölçüm Metotları.....	13
1.4.2.1. Statik Temas Açısı Ölçme	13
1.4.2.2. Dinamik Temas Açısı Ölçme	14
1.5. Temas Açısı Karmaşası	16
1.5.1. Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi.....	17
1.5.2. Kimyasal Heterojenliğin Etkisi	18
1.6. Kayma Açısı ve Kayma Davranışı.....	18
1.6.1. Kayma Hızı ve Kayma Hız Değişimi.....	20
1.7. Süperhidrofobik/Süperoleofobik Yüzeyler	20
1.7.1. Yüzey Stratejisi	21

1.8. Sol-jel Oluşturmak İçin Kullanılan Kaplama Türleri	24
1.8.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating).....	24
1.8.2. Dip Daldırma Yöntemi (Dip-Coating)	25
1.8.3. Püskürterek Kaplama Yöntemi (Spray Coating).....	26
1.9. Sol-jel Reaksiyon Süreci ve Kimyası	27
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	30
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1. Materyal	46
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	46
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	47
3.1.2.1. Denge Temas ve Kayma Açısı Ölçme Cihazı.....	47
3.1.2.2. Püskürterek Kaplama Aparatları	48
3.1.2.3. Diğer Cihazlar	49
3.2. Yöntem.....	50
3.2.1. Katalizör Miktarının Belirlenmesi.....	50
3.2.2. Kompozit Çözeltilerin Hazırlanması ve Çözelti Şartlarının Belirlenmesi	50
3.2.3. Kaplanacak Yüzeylerin Temizliği.....	51
3.2.4. Kaplama Yöntemi Seçimi	52
3.2.5. Seramik Yüzeylerin Kaplanması	53
3.2.6. Sol-jel Reaksiyon Mekanizması.....	54
3.2.7. Yüzey Karakterizasyonları.....	54
3.2.7.1. Denge ve Temas Açısı Ölçümleri.....	54
3.2.7.2. Kompozit Yüzeylerin Kimyasal Dayanım Testleri.....	56
3.2.7.3. Kompozit Yüzeylerin Mekanik Dayanım Testleri.....	57
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Optimizasyonlar.....	59
4.1.1. Katalizör Miktarının Belirlenmesi.....	59
4.1.2. Reaksiyon Sıcaklığı Ayarlanması.....	59
4.1.3. Reaksiyon Süresi Ayarı.....	63
4.1.4. Si/C Oranı Ayarlanması.....	66
4.2. Farklı Kaplama Miktarı İle Hazırlanan Cam Yüzey Sonuçları.....	68
4.2.1. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=2,5)	

Yüzey Sonuçları.....	68
4.2.2. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=3)	
Yüzey Sonuçları.....	70
4.2.3. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMMS (Si/C=2,5)	
Yüzey Sonuçları.....	72
4.2.4. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMMS (Si/C=3)	
Yüzey Sonuçları.....	73
4.2.5. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5)	
Yüzey Sonuçları.....	75
4.2.6. Cam Yüzeyler Üzerine Kimyasal ve Fiziksel Testler.....	76
4.2.6.1. Çizme Testi.....	76
4.2.6.2. Asit/Baz Testleri.....	77
4.3. Farklı Kaplama Miktarları ile Hazırlanan Seramik Yüzey Sonuçları.....	78
4.3.1. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=2,5)	
Seramik Yüzey Sonuçları.....	78
4.3.2. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=3)	
Seramik Yüzey Sonuçları.....	80
4.3.3. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMMS (Si/C=2,5)	
Seramik Yüzey Sonuçları.....	82
4.3.4. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMMS (Si/C=3)	
Seramik Yüzey Sonuçları.....	84
4.3.5. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m ²) Bağlı FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5)	
Seramik Yüzey Sonuçları.....	86
4.3.6. Seramik Yüzeylerin Kayma Hızları Testi.....	88
4.3.7. Seramik Yüzeylerin Mekanik ve Kimyasal Testleri.....	90
4.3.7.1. Seramik Yüzeylerin Mekanik Testleri.....	91
4.3.7.2. Seramik Yüzeylerin Kimyasal Testleri.....	92
4.4. Tartışma.....	94
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	104
KAYNAKLAR.....	106
EKLERİ	I
EK 1. Çizme Testi Optik Görüntüleri	II
EK 2. Cam Yüzey Kayma Görüntüleri	VI



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Sıvı içerisinde ve yüzeyindeki moleküllerin birbiri ile etkileşimleri	3
Şekil 1.2. Katı yüzey üzerinde sıvı damlası	4
Şekil 1.3. Lotus bitkisi yaprağının elektron mikroskop görüntüsü	10
Şekil 1.4. Su böceğinin süperhidrofobik ayakları a) Su üzerinde oturması b) Ayakların SEM görüntüsü	11
Şekil 1.5. a) Ağustos böceği b) Kanatlarının SEM görüntüsü	11
Şekil 1.6. İdeal bir katı yüzey üzerinde bulunan damlaya etki eden kuvvetler	12
Şekil 1.7. Sıvı damlasının ilerleyen (a) ve gerileyen (b) temas açılarının ölçümünün şematik gösterimi	15
Şekil 1.8. Su damlalarının yüzeylere bağlı farklı davranışlarının şematik gösterimi	16
Şekil 1.9. (a) Cassie modeli; (b) Geçiş hali (c) Wenzel modeli	18
Şekil 1.10. Pürüzlü bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzeyi ıslatma davranışı a) Cassie-Baxter modeli b) Wenzel modeli	23
Şekil 1.11. Döndürerek kaplama işlem basamakları a) sıvının bırakılması b) döndürme c) sıvının akışı d) kurutma	25
Şekil 1.12. Dip daldırma cihazı ve işlem süreci	26
Şekil 1.13. Sol-jel genel reaksiyon şeması	28
Şekil 1.14. Bir tetraalkoksisilanın hidroliz mekanizması	28
Şekil 2.1. SiO ₂ kaplama sayısının ve partikül çapının temas açısı üzerine etkisi	30
Şekil 2.2. Deney prosedürü sistematik diyagramı	31
Şekil 2.3. FAS3-TMOS, FAS17-TMOS ve FAS3sil. yüzeylerde a) Denge temas açısı değerleri b) $\Delta\theta_{\cos}$ değerleri c) Kayma temas açısı değerleri	32
Şekil 2.4. Alüminyum substrat üzerinde süperhidrofobik yüzey hazırlama sistematik diyagramı. Su temas açısı; a) Kaplamasız alüminyum yüzeyde b) İlk kaplama adımından sonra b) İkinci kaplama adımından sonra	33
Şekil 2.5. Çeşitli substratlar üzerinde suyun; a) Denge Temas açısı b) Kayma temas açısı değerleri	36
Şekil 2.6. Kaplama katmanları sayısına göre farklı yüzeylerdeki temas açısı değişimi	36
Şekil 2.7. a) Süperhidrofobik kaplama b) ODS kaplama c) FAS3 kaplama hız grafikleri ..	37
Şekil 2.8. a) Su temas açısı- yüzey enerjisi- yüzey içeriği arasındaki ilişki b) Su temas açısı ve kayma hız değişimi arasındaki ilişki	38
Şekil 2.9. a) suyun temas açısı ve kayma açısının akrilik içeriği ile ilişkisi b) Akrilik içeriğinin ışık geçirgenliğine etkisi	39
Şekil 2.10. TMCS/PFDTS kaplı cam yüzeyler üzerinde su konsantrasyonuna bağlı olarak su ve hegzadekan a) temas açısı b) kayma açısı	40
Şekil 2.11. TMCS/PFDTS kaplı cam yüzeylerde a) toluen püskürtme b) Toluene içinde c) polar olmayan sıvı damlaları d) TMCS- ve TMCS/PFDTS kaplı yüzeylerin su konsantrasyonuna bağlı ışık geçirgenliği e) kağıt üzerinde TMCS/PFDTS kaplı yüzeyler	41
Şekil 2.12. Yüzey üzerinde su ve yağ damlalarının görüntüleri a) modifikasyon öncesi b) modifikasyon sonrası	43
Şekil 2.13. Eğimli yüzey üzerinde su damlasının kayma görüntüsü	43
Şekil 2.14. PFOTS ile modifiye edilmiş SN yüzeyler üzerinde su hegzadekan (sarı) ve su (mavi) damlaları	45
Şekil 2.15. a, b CTS-PFO kaplamaların ve c, d CTS-PFO/SiO ₂ kaplamaların SEM görüntüleri, su ve hegzadekan temas açısı görüntüleri	45
Şekil 3.1. Kullanılan floroalkilsilan ve alkilsilan bileşiklerinin açık formülleri	46

Şekil 3.2. İzopropil alkol (IPA) ve hidroklorik asit (HCl) açık formülleri.....	46
Şekil 3.3. Temas açısı ölçme cihazı ve kayma açısı ölçme aparatı.....	48
Şekil 3.4. a) Üstten beslemeli spray tabancası b) Alttan beslemeli spray tabancası.....	48
Şekil 3.5. a) Manyetik karıştırıcı ve su sirkülatörü b) Etüv c) Uv-ozon temizleyici d) Ultrasonik banyo	49
Şekil 3.6. Uv-ozon temizleyici işlem süreci	51
Şekil 3.7. FAS-TMOS sol-jel reaksiyonu mekanizması.....	54
Şekil 3.8. Yüzey Sertliği Tayin Cihazı	57
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların (Si/C=1 @ 4 saat) zamanla kayma temas açısı değişimi	61
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların (Si/C=2 @ 4 saat) zamanla kayma temas açısı değişimi	62
Şekil 4.3. Si/C=1 ve 2 değerlerinde hazırlanan kaplamaların (50°C @ 4 saat) yüzey gerilimine bağlı temas açısı değerleri değişimi	63
Şekil 4.4. Farklı sürelerde hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların (Si/C=2 @ 25°C) yüzey gerilimine bağlı temas açısı değerleri değişimi	66
Şekil 4.5. Farklı Si/C oranlarında hazırlanan FAS-TMOS yüzeylerin yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değerleri değişimi.....	68
Şekil 4.6. 1 m ² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı denge temas açısı değişimi	69
Şekil 4.7. 1 m ² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi.....	70
Şekil 4.8. 1 m ² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=3) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı denge temas açısı değişim.....	71
Şekil 4.9. 1 m ² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi.....	73
Şekil 4.10. 1 m ² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=3) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi.....	75
Şekil 4.11. 1 m ² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişim.....	76
Şekil 4.12. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri	79
Şekil 4.13. 0,7 ve 2 (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri	80
Şekil 4.14. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri	81
Şekil 4.15. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri	82
Şekil 4.16. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri	83
Şekil 4.17. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=2,5)	

	yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri	84
Şekil 4.18.	Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS ($Si/C=3$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri	85
Şekil 4.19.	Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS ($Si/C=3$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma temas açısı değişimleri.....	86
Şekil 4.20.	Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS-TMMS ($Si/C=2,5$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri	88
Şekil 4.21.	Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS ($Si/C=2,5$ Kaplama miktarı= $0,7g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı.....	89
Şekil 4.22.	Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS ($Si/C=2,5$ Kaplama miktarı= $2 g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı.....	89
Şekil 4.23.	Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS-TMMS ($Si/C=2,5$ Kaplama miktarı= $0,35 g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı	90
EK 2-Şekil 1.	Cam yüzey üzerinde FAS-TMOS ($Si/C= 2,5$ Kaplama miktarı= $0,7 g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı.....	VI
EK 2-Şekil 2.	Cam yüzey üzerinde FAS-TMOS ($Si/C= 2,5$ Kaplama miktarı= $2 g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı.....	VI
EK 2-Şekil 3.	Cam yüzey üzerinde FAS-TMOS-TMMS ($Si/C= 2,5$ Kaplama miktarı= $0,35 g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı	VII

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Düz ve katman katman kaplama uygulanmış yüzeyler üzerinde çeşitli sıvıların temas açısı ve kayma açısı değerleri	44
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri.....	47
Çizelge 3.2. Lekelenme Testi (ISO 10545-14) Temizlik Uygulaması ve Seramik Sınıflandırılması.....	56
Çizelge 4.1. TEOS polimeri sentezinde kullanılan NH_4F miktarı ve jelleşme süreleri.....	59
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda ($\text{Si/C}=1$ @ 4 saat) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri	60
Çizelge 4.3. $\text{Si/C}=1$ (4 saat) için farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri.....	60
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ($\text{Si/C}=2$ @ 4 saat) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri	61
Çizelge 4.5. $\text{Si/C}=2$ (4 saat) için farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri.....	62
Çizelge 4.6. Farklı sürelerde ($\text{Si/C}=1$ @ 25°C) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri.....	64
Çizelge 4.7. $\text{Si/C}=1$ (25°C) için farklı sürelerde hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri.....	64
Çizelge 4.8. Farklı sürelerde ($\text{Si/C}=2$ @ 25°C) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri.....	65
Çizelge 4.9. $\text{Si/C}=2$ (25°C) için farklı sürelerde hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri.....	65
Çizelge 4.10. $\text{Si/C}=2$ @ 50°C için 4 ve 8 saat süre ile hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri.....	66
Çizelge 4.11. Farklı Si/C oranlarında hazırlanan FAS-TMOS yüzeylerin (50°C @4 saat) su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri	67
Çizelge 4.12. Farklı Si/C oranlarında hazırlanan FAS-TMOS yüzeylerin (50°C @ 4 saat) organik sıvılar ile kayma açısı değerleri	67
Çizelge 4.13. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$) kompozit yüzeylerin denge temas açıları.....	69
Çizelge 4.14. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$) kompozit yüzeylerin kayma açıları	70
Çizelge 4.15. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=3$) kompozit yüzeylerin denge temas açıları.....	71
Çizelge 4.16. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=3$) kompozit yüzeylerin kayma açıları	72
Çizelge 4.17. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) kompozit yüzeylerin denge temas açıları.....	72
Çizelge 4.18. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) kompozit yüzeylerin kayma temas açıları.....	73
Çizelge 4.19. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS ($\text{Si/C}=3$) kompozit yüzeylerin denge temas açıları.....	74
Çizelge 4.20. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS ($\text{Si/C}=3$) kompozit yüzeylerin kayma açıları	74
Çizelge 4.21. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) kompozit yüzeylerin denge temas açıları.....	75
Çizelge 4.22. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$)	

kompozit yüzeylerin kayma açıları	76
Çizelge 4.23. Kimyasal Dayanımı Yüksek FAS-Alkoksisilan Yüzeylerin Çizme Testi Sonuçları	77
Çizelge 4.24. FAS-TMOS yüzeyinin Si/C=2,5 sabit oranında H ₂ SO ₄ ile muamelesi sonrası denge temas açısı ve kayma açısı değerlerindeki değişim	77
Çizelge 4.25. FAS-TMOS yüzeyinin Si/C=2,5 sabit oranında NaOH ile muamelesi sonrası denge temas açısı ve kayma açısı değerlerindeki değişim	78
Çizelge 4.26. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları	79
Çizelge 4.27. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları	80
Çizelge 4.28. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları	81
Çizelge 4.29. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları	82
Çizelge 4.30. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları	83
Çizelge 4.31. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları	84
Çizelge 4.32. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları	85
Çizelge 4.33. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları	86
Çizelge 4.34. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları	87
Çizelge 4.35. Farklı kaplama miktarlarında (g/m ²) kaplanan FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) yüzeylerinin kayma temas açısı sonuçları	87
Çizelge 4.36. Seramik yüzeyler üzerindeki farklı kompozit kaplamaların 35°'lik eğimde kayma hızı sonuçları (mm/s)	90
Çizelge 4.37. Cam yüzeyler üzerindeki farklı kompozit kaplamaların 35°'lik eğimde kayma hızı sonuçları (mm/s)	90
Çizelge 4.38. Seramik yüzeyler üzeri aşınma testi ve Isı Şoku Dayanım Sayısı	92
Çizelge 4.39. Seramik Yüzeyler Kimyasal Maddelere Dayanıklılık Testleri Sonuçları	92
Çizelge 4.40. Seramik Yüzeyler Lekelenme Testleri Sonuçları	93
EK 1- Çizelge 1. Farklı kaplama miktarında (g/m ²) kaplanan FAS-alkoksisilan cam yüzeylerin çizme testi optik görüntüleri	II

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Islanabilirlik bir sıvının yüzeyde yayılma isteğinin bir ölçüsüdür. Sıvı yüzeyi ne kadar çok severse sıvının yüzeydeki yayılma isteği o kadar fazla olacaktır ve dolayısıyla sıvı daha geniş bir yüzey alanını ıslatma eğiliminde olacaktır. Sıvı yüzeyi sevmiyorsa bu durumda sıvı daha düşük bir yüzey alanına yayılır ve daha az yüzeyi kirletir. Bazı durumlarda sıvı damlası yüzeyden akarken yüzeyde kendi sıvısından herhangi bir kalıntı yani kirlilik bırakmadan, yüzeydeki tozları, partikülleri .. vs kendi bünyesine alarak yüzeyi terk eder. Bu durumda yüzeye kendi kendini temizleyen yüzey denir. Kendi kendini temizleyen yüzeyler iki farklı durumda mümkün olur. Birincisi, yüzeyin sıvıya karşı süper itici özellik taşımasıdır. Süper sıvı itici bir yüzey ancak yüzeyin o sıvı ile 150° ve üzeri denge temas açısı (CA) ve $5-8^\circ$ ve altı değerlere sahip temas açısı karmaşasına (CAH) sahip olması durumunda mümkün olur (Erbil, 2006; Dong ve Ha, 2011; Bhushan ve Jung, 2011; Liu ve ark., 2012). Süper itici yüzeyler için yüksek yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjili yüzey modifikasyonu gereklidir. Diğer yandan, kendi kendini temizlemede diğer bir yol "dinamik itici yüzeyler" olarak adlandırılan ve yüzeyin kayma açısı değeri ile karakterize edilen yüzeylerdir. Bu yüzeylerde, sıvının denge temas açısı değerine bakılmaksızın, sıvının yüzeyden kaymaya başladığı eğim açısı olarak tanımlanan "kayma açısı (TA)" değerinin 10° ve altı olması durumlarda geçerlidir (Urata ve ark., 2012; Park ve ark., 2013). Eğer yüzeyin yağ damlasına karşı kendi kendini temizleme özelliğine sahip olması isteniyorsa bu yüzeye dinamik oleofilik yüzey denir. Dinamik sıvı yüzeylerde, süper itici yüzeylerden farklı olarak pürüzlülük istenmez, düz yüzeyler elde etmek amaçlanır. Bu yüzden bu yüzeyler süper itici yüzeylere göre hem daha ucuz hem de mekanik olarak daha dayanıklı yüzeylerdir.

Temas açısı bir yüzeyin ıslanabilirliğinin en doğru bir şekilde ölçülebildiği en pratik yoldur. Bir sıvı, bir yüzeyde 90° ve altı temas açısı değeri veriyorsa o yüzeye o sıvıyı seven yüzey denir. Eğer sıvı su ise yüzey hidrofilik, yağ ise oleofilik yüzey denir. Sıvı yüzeye 90° ve üzeri denge temas açısı değeri veriyorsa, yüzeye o sıvıyı sevmeyen yüzey denir. Sıvı su ise hidrofobik, yağ ise oleofobik yüzey olarak adlandırılır (Erbil, 2006; Cengiz, 2012). Su sıvısı ile yapılan tanımlamalarda yüzeyler sıvı yüzey gerilimi $72,8 \text{ mN/m}$ olan su sıvısı ile karakterize edilir. Ancak, yağ itici kavramı yağ tanımına bir çok farklı yüzey geriliminden sıvı girdiği için bir karmaşaya neden olmuştur (Cengiz, 2012). Hâlbuki oleofobluk kelimesi yağ sıvısına karşı itici anlamındadır ve literatürde yüzey gerilimi $15,7$

ile 27,5 mN/m arası değişen pentan (15,7 mN/m) Tuteja ve ark. (2008), oktan (21,6 mN/m) Tuteja ve ark. (2007), heptane (20,1 mN/m) Coulson ve ark. (2000), decane (23,8 mN/m) Yang ve ark. (2011) ve hegzadekan (27,5 mN/m) Yang ve ark., (2011); Deng ve ark. (2012) sıvılarını kullanarak süperoleofobik yüzey karakterize edilmiştir. İlâveten, Tsujii ve ark. (1997), yüzey gerilimi 35 mN/m olan kolza yağı kullanılarak elde ettikleri yüzeyi süperoleofobik olarak rapor etmişlerdir. Diğer yandan, yağ sınıfına girmeyen yüzey gerilimi 47,7 mN/m olan polar etilen glikol Liu ve ark. (2009); Hsieh ve ark. (2005) ve yüzey gerilimi 64 mN/m olan polar gliserol Liu ve ark. (2009) sıvılarıyla elde ettikleri yüzeyleride süperoleofobik olarak rapor eden çalışmalar literatürde mevcuttur. Ayrıca, bazı çalışmalarda kullanılan yağların yüzey gerilimi değeri ve cinsi belirtilmeden literatürde süperoleofobik yüzey olarak rapor edilmiştir Xie ve ark. (2004); Zhao ve ark. (2009). Denge temas açısı değeri sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak sıvı yüzey gerilimi değeri arttıkça yükselir (Cengiz, 2012; Cansoy ve Cengiz, 2014). Bu yüzden oleofobluk teriminde, yüzeyin sıvı ile denge temas açısı ile birlikte hangi yüzey gerilimine bağlı sıvı kullanıldığı çok önemlidir. Bu anlam karmaşısına, Darmanin ve grubu 2009 yılında hegzadekan (27,5 mN/m) sıvısı damlası ile 140° ve üzeri temas açısı veren ve düşük CAH değeri gösteren yüzeylerin ancak süperoleofobik yüzey sınıfına gireceğini rapor ederek son vermiştir (Darmanin ve Guittard, 2009). Bu yüzden bu tez çalışmasından da hegzadekan sıvısı, sahip olduğu yüzey gerilimi ile yağ damlaları arasında ortalama bir yerde olduğu için yağ damlaları tanımlamaları için uygun olarak seçilmiştir.

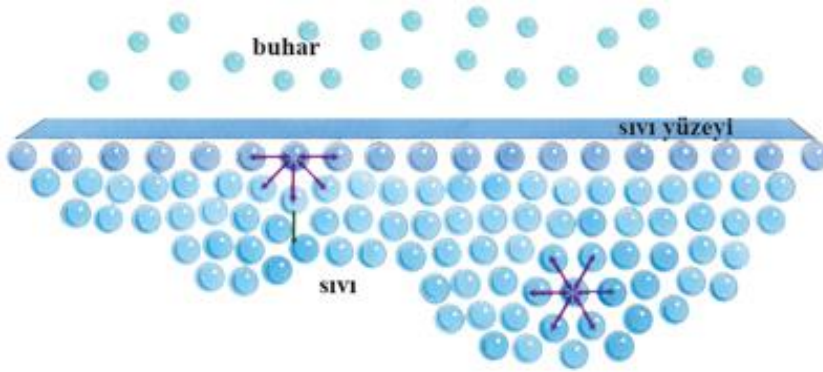
Bu tez çalışmasında, seramik yüzeylerde kendi kendini temizleyen, dinamik yüzeylerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ancak seramik yüzeyler öncesinde cam yüzeyler üzerine kaplamalar yapılarak en uygun çözelti kombinasyonları seçilmiştir. Bu optimizasyonlar, uygun kaplama miktarı ayarı (Birim yüzey alanına püskürtülecek toplam çözelti miktarı- g/m² olarak), Si/C oranı ayarı (FAS ve diğer alkoksilanların oranı), reaksiyon süresi ve sıcaklığı şeklindedir. Tez çalışmasında yüzey gerilimi 21,6 mN/m olan oktan ile yüzey gerilimi 35 mN/m olan salatayağı kullanılmıştır, ayrıca su sıvısı da denemelerde kullanılmıştır.

Ancak yüzeyler karakterize edilirken ve literatürdeki eski çalışmalarla karşılaştırılıp bir fark ortaya konarken hegzadekan sıvısı seçilmiştir. Projede, kullanılan yağ damlasının yüzeyde hangi denge temas açısı verdiğine bakmaksızın, yağ damlasının yüzeyden arkasında kendi sıvısının kirliliğini bırakmadan 10° ve altı eğim ile kayıp yüzeyi terk etmesi hedeflenmiştir. Elde edilen seramik yüzeylerin mekanik ve kimyasal testleri KALE seramik ARGE laboratuvarlarında yapılmış ve kaplanmamış seramiklere göre

karşılaştırılmıştır. Hekzadekan ile 10° kayma açısı veren seramik yüzeylerin yüksek kimyasal dayanıma sahip olması ve mekanik testlerden başarı ile çıkması tezin en önemli nihai hedefine başarı ile ulaştığını göstermektedir. Tez sonucunda elde edilen dinamik oleofobik seramik yüzeylerin KALE seramik ortak bir ürün oluşturulması çalışması devam etmektedir.

1.1. Yüzey Gerilimi / Arayüzey Gerilimi

Sıvı moleküllerini bir arada tutan kuvvet kohezyon kuvvetleridir. Şekil 1.1'de görüldüğü üzere, sıvının iç kısımlarındaki sıvı molekülleri diğer sıvı molekülleri tarafından sarılmıştır ve bu da her bir molekülün sıvı içinde kararlı halde bulunmasını sağlar. Yüzeydeki moleküller ise iç kısımdaki yüzeye yakın moleküller tarafından çekilir. Gaz fazındaki molekül sayısı sıvı fazdaki molekül sayısına oranla daha az olduğu için, sıvı yüzeyinde oluşan kuvveti vektörel olarak eşitleyecek kuvvet yoktur ve bundan dolayı yüzeydeki moleküller süratle aşağıya doğru hareket ederler. Bu olay yüzeydeki molekül sayısının azalmasına ve yüzey alanının küçülmesine sebep olur. Yüzeyde meydana gelen gerilime ise sıvının "yüzey gerilimi" denir (Cengiz, 2012; Bhushan ve Jung, 2011; Berry, 1971; Navascues, 1979).

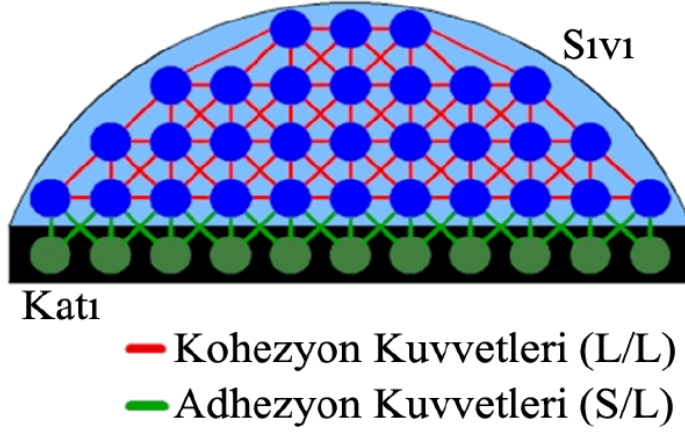


Şekil 1.1. Sıvı içerisinde ve yüzeyindeki moleküllerin birbiri ile etkileşimleri (<http://videolar.co/s--y%C3%BCzey-gerilimi-kimya--1500891173>)

Arayüzey gerilimi ise birbiriyle karışmayan sıvılar arasındaki fiziksel sınırdır. Yüzey gerilimi sıvı yüzeyinin esnek bir zar tabakası gibi davranmasına sebep olur. Bir yağmur damlasının küresel olmasının nedeni en küçük yüzey alanına sahip olma isteğidir. Termodinamik olarak yüzey geriliminin açıklaması, sıvının toplam yüzey alanını minimuma indirme isteği olarak gösterilebilir (Cengiz, 2012; Çelebi ve ark., 2009).

1.2. Moleküller Arası Etkileşimler

Adhezyon ve kohezyon kuvvetleri moleküller arasında görülen etkileşim türleridir. Adhezyon farklı tür moleküller arasındaki etkileşimi ifade ederken, kohezyon aynı tür moleküller arasındaki etkileşimi ifade etmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kati yüzey üzerinde sıvı damlası (Cengiz, 2012)

İyonik bağ, kovalent bağ ve metalik bağ atomlar arası kuvvetli bağlardır ve birincil bağlar olarak adlandırılır. Moleküllerin fiziksel özelliklerini etkileyen ikincil bağlar başka bir deyişle van der waals kuvvetleri olarak adlandırılan etkileşimler de vardır (Cengiz, 2012).

1.2.1. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı etkileşimi, hidrojen atomları içeren bir donör-alıcı (veya Lewis asit-baz) etkileşimidir. Benzer elektronegatif atomlara kovalent olarak bağlı H atomlarıyla O, N, F, Cl gibi elektronegatif atomlar arasında bulunur. Bu tür H atomlarına sahip molekül grubu örnekleri OH (suda, alkollerde, karboksilik asitlerde), -NH (birincil ve ikincil aminler, amidler), HF ve HCl olarak verilebilir. Bir hidrojen bağı, kovalent bağlanmış H atomu, bir oksijen, bir azot, flor veya klor gibi güçlü elektronegatif bir grup bulunan başka bir molekül ile temasa girerse meydana gelir. Hidrojen bağı hem kuantum mekanik hem de elektrostatik niteliktedir ve çok çeşitli etkileşimler için geçerlidir (Erbil, 2006).

Pauling tarafından 1939'da bir hidrojen bağının %5 kovalent doğaya sahip olduğu öne sürülmüştür. Bu O-H---O hidrojen bağındaki %100 kovalent olan O-H bağının 1.0 Å mesafesi ile karşılaştırıldığında H---O bağının 1.8 Å olmasına dayanmaktadır. Bu hidrojen bağlı sistemlerde gözlenmiş ortak bir durumdur ve son yıllarda bu durum

deneysel olarak da kanıtlanmıştır. Buckingham Diatomlardan Biyopolimerlere moleküllerarası etkileşimler adlı kitabında (1978) “Elektrostatik ve çakışma etkileşimlerinin ana bileşen olmasına rağmen, hidrojen bağı muhtemelen atomlar arası etkileşimlerden oluşur” demiştir (Arunan ve ark., 2011). Şimdi, özellikle zayıf H bağları için baskın olarak bir elektrostatik etkileşim olduğuna inanılmaktadır.

Genel olarak hidrojen bağı bir AH molekülü ve bir B molekülü arasında oluşturulduğunda, bu şematik olarak A-H---B şeklinde gösterilebilir. A ve B terimleri hidrojen bağ donörü ve alıcı atomları için sırasıyla Brönsted asidi ve bazı olarak kullanılır çünkü atomlar ve moleküller arasındaki verici-alıcı etkileşimleri asitlik ve bazlık dereceleri ile ilgilidir. Bir asit molekülü bir proton verebilen, bir baz molekülü ise bir proton alabilen bir maddedir. Deneysel olarak, A-H-B hidrojen bağı oluşuktan sonra A-H arasındaki kovalent bağın zayıfladığı saptanmıştır.

Elektronegatiflik, bir molekül içindeki bir atomun elektronları kendisine çekme gücüdür. İki atom farklı derecelerde elektronegatiflik gösterse, aralarında bulunan bağ kısmi iyonik karaktere sahip olacaktır. Ortaya çıkan molekül orbitallerini ele geçirmek için elektron varsa, bağ bazı kovalent karakterlere sahip olacaktır. Bir A-H kovalent bağında H'nin A'ya elektronegatifliği, elektronları H atomundan geri çekecek ve protonu kısmen korumasız bırakacak şekildeyse hidrojen bağları oluşur. Sonuç, lokalize pozitif yüklü, aynı türe sahip başka bir molekülün herhangi bir yerindeki negatif yük konsantrasyonu ile bağlanabilen, bir moleküldür. Başlangıçta, AH molekülünde A-H bağını oluşturmak için A ve H'deki 1s orbitalleri kullanılır ve B orbitali yalnız bir çift elektron barındırır. Hidrojen bağlanması gerçekleştikten sonra, barındıracak dört elektron vardır ve AHB parçasının en düşük molekül orbitallerini işgal ederler. AH ve B arasındaki uzaklık çok önemlidir ve H-bağları, AH, B'ye dokunduğunda oluşur; çünkü hidrojen bağlanması yörünge çakışmasına bağlıdır. Moleküler temas kırıldığında hidrojen bağları da kırılır (Erbil, 2006).

1.2.2. Polar Etkileşimler

Moleküllerin kalıcı dipol momentleri, μ , önemlidir çünkü moleküldeki kısmi yükler, iyonların yükleri (oryantasyona ve çözünmeye katkı sağlar) ile ve diğer polar moleküllerdeki kısmi yükler (moleküler oryantasyona ve kohezyona katkı sağlar) ile etkileşebilir. Bir polar molekülün kalıcı dipol momenti, asimetric olarak ve eşit ayrılmış iki yüke (δ^+ , δ^-) sahip yük dağılımının ilk momentini sunar. Fakat, çok kutuplu olarak adlandırılan yüksek dipoller vardır, quadrupol ve oktipol gibi, ve verilen yük dağılım

fonksiyonları kuadropoller için ikinci moment olarak, oktopoller için üçüncü yük dağılımı olarak adlandırılır. Kuadropollerde dört yük tarafından sunulan asimetrik bir yük dağılımı söz konusudur: iki pozitif yük, iki negatif yük. Oktupollerde sekiz yük vardır: dört pozitif yük, dört negatif yük. Kuadropollerin ve oktopollerin varlığı en iyi şu örnek ile açıklanabilir: CO₂ molekülünün dipol momentini sıfırdır çünkü karbon-oksijen bağı ile ilişkilendirilen iki dipol tam olarak sıfırlanır. Yine de molekül iyonik bir yük ile etkileşme yeteneğine sahiptir ve bunu oksijen atomları üzerinde δ^- ve karbon atomları üzerinde $2\delta^+$ olarak ayrılmış yük dizilerinin etkili davranışlarını sunan ikinci momentini sağlar. Benzer olarak, CH₄ molekülü sıfır dipol ve kuadropol momentine sahiptir, SF₆ ise en düşük momentini sıfır olmasına rağmen önemli bir dördüncü momentine sahiptir (Erbil, 2006).

1.2.3. London Dispersiyon Etkileşimleri

London dispersiyon kuvvetleri, birbirine yakın konumdaki iki atom ya da molekül arasındaki zayıf moleküllerarası bir kuvvettir. Bu kuvvet onlar birbirlerine yaklaştıkları için, iki atom ya da molekülün elektron bulutları arasındaki elektron itme ile oluşan bir kuantum kuvvettir. London dispersiyon kuvvetleri, van der Waals kuvvetlerinin en zayıf olanlarıdır ve bu kuvvet polar olmayan atom ya da moleküllerin düşük sıcaklıklarda katı ya da sıvıya yoğunlaşmasına neden olur. Bu kuvvetler ismini 1930 yılında dalga ve kuantum mekaniğini kullanarak bulan Fritz London'dan almıştır ve hem polar hem de apolar moleküller için mevcuttur.

Bir atomda elektronlar eşit olarak dağılmıştır fakat herhangi bir etki ile atomun bir yanında daha fazla yoğunlaşabilirler. Bu değişim anlıktır fakat çevredeki atomları uyaran bir elektrik alan meydana getirir ve bu uyarıma sonucunda bu atomlar arasında bir çekim kuvveti oluşur.

Kuvvetin büyüklüğü molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Büyük ve ağır atom ya da moleküller için dispersiyon kuvveti daha büyük olur. Molekülün şekli ise polarizasyonu etkilediği için dispersiyon kuvvetini etkiler. Kolay polarlanan moleküller arasındaki dispersiyon kuvveti daha güçlüdür. Polarizasyon atom ve moleküllerin nasıl bağ yapacağını ve erime, kaynama noktası gibi özelliklerini etkiler.

Ayrıca bu çekim kuvveti iki tür arasındaki mesafenin 6. kuvveti ile ters orantılıdır ($F \sim 1/r^6$). London dispersiyon kuvvetleri tüm atomlar, moleküller ve partiküller arasında her zaman mevcuttur (Helmenstine, 2016; Cengiz, 2012).

1.2.4. Hidrofobik ve Hidrofilik Etkileşimler

Hidrokarbonlar, yağlar, inert atomlar, florokarbonlar ve belli polimerler gibi bazı moleküllerin hidrojen bağı oluşturma yetenekleri yoktur ve su ile etkileşime girmezler, böyle moleküllere hidrofobik moleküller denir. Hidrofobik su itici anlamındadır. En genel ismiyle çözücü iten anlamında liyofob ya da solvofob olarak adlandırılırken, çözücü su olduğunda hidrofobik olarak adlandırılır. Benzer şekilde, eğer bir çözücü çeken bir madde ise hidrofilik olarak adlandırılır. Hidrofilik maddeler çoğunlukla polar ve yüksek bir hidrojen bağı oluşturma kapasitesine sahip moleküllerdir.

Hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler, katı ve sıvı kimyasında ayrıca biyokimyada oldukça önemlidir. Bu moleküller, proteinler ve hücre membranları gibi biyolojik olarak önemli moleküller ve polimerlerin üç boyutlu şekillerini belirler (Erbil, 2006).

1.2.4.1. Hidrofobik Etki

Su molekülleri, polar olmayan hidrofobik bir molekül ile temas ettiğinde, su molekülünün dört yükünden biri ya da daha fazlası inert çözücü molekülüne gösterecektir ve bu yüzden hidrojen bağı oluşumu kaybedilir. Bu termodinamik olarak istenmeyen bir durumdur ve eğer polar olmayan çözücü molekül küçük ise, su molekülleri hidrojen bağı bölgelerinin hiçbirinden vazgeçmeden onu sarmayı tercih eder. Su molekülleri, hidrofobik molekül etrafında kafes biçimindedir. Kafes yapısındaki hidrojen bağları, su kitlesinde bulunanlardan daha güçlü olmamasına rağmen su molekülleri daha düzenlidir. Biz biliyoruz ki bir su kitlesinde her bir molekül komşu molekül ile ortalama 3.4 hidrojen bağı oluşturabilir. Termodinamik olarak, eğer bir molekül bağ yaptığında hareketsizleşirse, entropi kaybetmelidir fakat su kitlesinde moleküller oldukça hareketli kalırlar. Moleküller sürekli tekli bağlar etrafında dönüyor ve ayrıca bağları kırıyor, yeni bağ oluşumu için onları düzenliyorlar. Bu yüzden su kitlesindeki moleküller yüksek entropi durumlarını sürdürürler. Fakat, küçük hidrofobik molekül çevresinde bir kafes oluştuğunda, su molekülleri hidrojen bağları dört koordinasyona sahip olur ve böylece onların entropisi azalır.

Su-hidrofobik molekül etkileşimleri entalpik olarak yönlendirilmekten ziyade entropik olarak sürdürülür ve sıcaklıktan etkilenir. Bir hidrofobik çözücü etrafında suyun düzenlenmesinden kaynaklanan istenmeyen entropi, çözücü toplanması için dürtücü bir kuvvet oluşturur ve böylece hidrofobik malzeme kendisini çevreleyen su molekülleri için yüzey alanını azaltır. Termodinamik terimlerde, bir hidrofobik bileşiğin su içine serbest enerji transferi bir entalpi, ΔH_{tr} , ve bir entropiden, ΔS_{tr} , ibarettir. Oda sıcaklığında,

hidrofobik çözücünden su içine entalpi transferi ihmal edilebilir; entalpi etkileşimleri her iki durumda da neredeyse benzerdir. Fakat entropi terimi negatiftir çünkü su hidrofobik molekül etrafındaki düzenlenmiş kafes formuna eğilimlidir ve bu toplam entropide bir azalmaya yol açar. Serbest enerji eşitliğine göre ($\Delta G_{tr} = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr}$), eğer biz $\Delta H_{tr} = 0$ ve ΔS_{tr} negatif varsayarsak ΔG_{tr} pozitif olur ve bu da hidrofobik molekülün su fazı içine transfer olmadığı ve bu yüzden ayrı bir fazda toplanmayı tercih edeceği anlamına gelir. Bunun sebebi de, hidrofobik bileşikler suda eser miktarda çözünür. Pratikte, su ile temasta olan hidrofobik moleküller su yerine başka moleküller ile etkileşmeyi tercih ederler ve yüzey alanlarını minimize etmeyi denerler, böylece su ile karışmayan bir faz oluşur. Örneğin, suya bir hidrokarbon damlaları eklediğimizde damlalar büyük bir damla formunu alırlar. Suyun hidrofobik molekülleri bir araya getirme yeteneğine hidrofobik etki denir.

Yüksek sıcaklıklarda ($\approx 110^\circ\text{C}$), termal hareketlerin katkısından dolayı kafes etkileşimleri kırılır ve entropinin katkısı sıfıra doğru eğilir. Bu yüzden sıcaklık arttığında, hidrofobik gruplar çevresindeki su molekülleri yönünü şaşırılmış hale gelir ve hidrofobik gruplar birbirini daha güçlü çeker. Fakat entalpi transferi şimdi pozitifdir (ve ΔG_{tr} , serbest enerji denkleminde gördüğümüz üzere, sıcaklığa göre ters olabilir).

Özet olarak, entropi ve entalpinin sıcaklığa bağlılığı benzer değildir, hidrofobik etkinin daha güçlü olduğu sıcaklıklar vardır ve bu sıcaklıkların altında ya da üzerinde bu etki azalır (Erbil, 2006).

1.2.4.2. Hidrofobik Etkileşimler

Hidrofobik etkileşimler, sudaki hidrofobik moleküller ya da yüzeyler arasındaki kuvvetli etkileşimleri tanımlar. Bu her zaman onların serbest haldeki çekimlerinden daha güçlüdür. Bu durum su ortamında van der Waals çekimlerinde bir azalma olduğu tahmini ile çelişkilidir. Hidrofobik etkileşimler ile diğer etkileşimleri karşılaştıracak olursak bir hidrofobik molekül ve su arasındaki etkileşim, dispersiyon etkileşimlerinden dolayı çekicidir ve su ile hidrofobik moleküller arasındaki dispersiyon etkileşimleri, su-su arasındaki ya da hidrofobik-hidrofobik arasındaki etkileşimlerden çok farklı değildir. Fakat su-su etkileşimleri, hidrojen bağı etkileşimlerinden dolayı çok daha fazla çekicidir ve su hidrofobik molekülleri birbirleriyle daha büyük bir küme oluşturacak şekilde sıkıştırarak çeker. İki hidrofobik molekül bir araya geldiğinde, su ayrıca küme içine atılır ve sistemin toplam serbest enerjisi azalır.

Havadaki hidrokarbonlar ya da florokarbonlar arasındaki çekim (esas olarak van der Waals), bu moleküllerin yeri su olduğunda çekimler artar. Örneğin, temas halinde olan iki

metan molekülünün boşluktaki etkileşimlerinin potansiyel enerjisi -2.5×10^{-21} J iken, sudaki potansiyel enerjileri -14×10^{-21} J olur. Hidrofobik etkileşimler, van der Waals etkileşimlerinden çok daha güçlüdür. Çözücü molekülünde, hidrofobik çekimin gücü azalan hidrofobisite ile azalır. Ayrıca hidrokarbonların yüzey alanlarının serbest enerji transferinin büyüklüğünü belirlediği deneysel olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı hidrofobik etkileşimleri artırabilir (Erbil, 2006).

1.2.4.3. Hidrofilik Etkileşimler

Bir hidrofilik molekül ya da bir molekülün hidrofilik bir grubu genellikle polardır ve suda, yağ ya da diğer hidrofobik çözücülerden, daha fazla çözünmeye olanak sağlayan hidrojen bağı yapma yeteneği vardır. Böyle bir molekül su tarafından ıslatılabilir ya da su ile güçlü bir yakınlığı vardır. Suda iki çözücü molekülü birbirini iterse bu hidrofilik etkileşim olarak adlandırılır. Fakat hidrofilik etki olarak bilinen bir fenomen yoktur.

Güçlü şekilde hidratlaştırılmış iyonlar ve elektronegatif atom (N ve O gibi) içeren moleküller hidrofiliktir. Bu gruplar su ile hidrojen bağı oluşturabilir. Fakat, bilinenin aksine polar bir grubun her zaman hidrofilik olması gerekmez. En önemli hidrofilik moleküller, alkoller, glikoller, glukoz, gliserol ve diğer şeker, üre, eriyebilir proteinler, polietilen oksit, akrilik asit ve metakrilik asit içeren polimerlerdir. En önemli hidrofilik gruplar ise, karboksilat ($-\text{COO}^-$), sülfonat ($-\text{SO}_3^-$), sülfat ($-\text{SO}_4^-$), fosfat ester ($-\text{OPO}_2\text{-O}$) anyonları; dimetil amonyum ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), trimetil amonyum ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) katyonları; ve hidroksil ($-\text{OH}$), amin ($-\text{NH}_2$), amin oksit ($-\text{NO}(\text{CH}_3)_2$), sülfoksit ($-\text{SOCH}_3$) ve fosfin oksittir ($-\text{PO}(\text{CH}_3)_2$). Hidrofilik gruplar, birbirlerinden ziyade su ile temasta olmayı tercih ederler. Hidrofilik molekül içeren gruplar nem çekicidir yani havada ya da diğer gazlardaki mevcut su buharından su absorblar. Hidrofobik moleküllerin etkisinin aksine hidrofilik moleküller, su molekülleri üzerinde düzensizleştirme etkisine sahiptir bundan dolayı suda çözülmüş başka bir çözücü molekülleri üzerinde zorlayıcı etkilere sebep olur. Örneğin, üre, suda çözüldüğünde önceden çözülmüş proteinler ortaya çıkar.

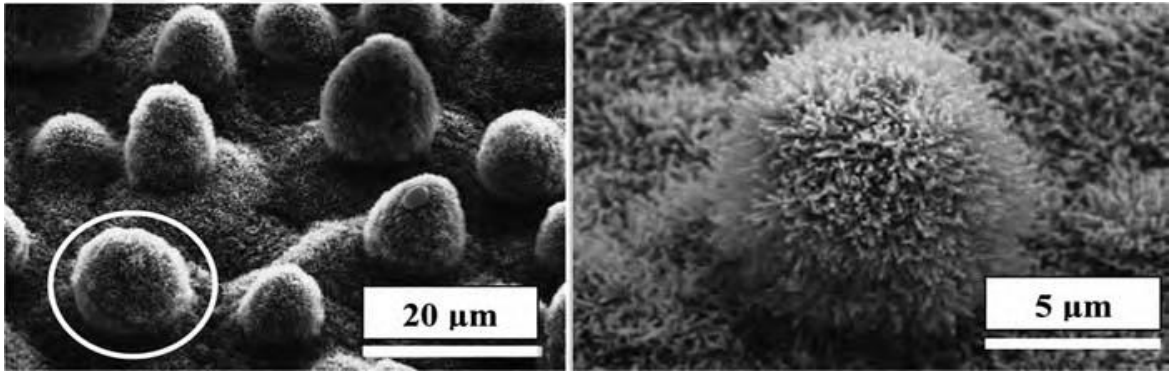
Belli polar gruplar, iyi bir hidrofilik adayları olanlar, uzun bir hidrokarbon zinciri ile bağlandığında her hidrofilik özellikleri gösteremez. Bunlar, alkol ($-\text{OH}$), eter ($-\text{OCH}_3$), merkaptan ($-\text{SH}$), amin ($-\text{NH}(\text{CH}_3)$), amid ($-\text{CONH}_2$), nitro ($-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$), aldehit ($-\text{CHO}$) ve keton ($-\text{COCH}_3$) gruplarıdır.

Bir çok yüzey aktif madde ve biyolojik lipidler, hidrofobik ve hidrofilik grupların bir kombinasyonunu oluştururlar. Böyle moleküller, amfifilik moleküller olarak adlandırılır, molekülün kalanı hidrofobik iken sonunda bir hidrofilik grup bulundurur. Bu moleküller,

su ile etkileşimi artıran hidrofilik kısımlar ile hidrofobik kısımların etkileşiminden dolayı küresel tanecik biçimindedir (Erbil, 2006).

1.3. Doğadaki Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğada, kelebek kanatları, lahana ve hint selması gibi birçok "kendi kendini temizleyen" yüzey vardır. Ancak en iyi örnek kutsal Lotus' tur. Yaprakları çamurlu suda bile kuru ve temiz olmaktadır (Baumann ve ark., 2003). Birçok Asya kültüründe saflığın simgesi olarak kabul edilir. Su damlaları lotusun yaprak yüzeyinden kalkar, kirleri taşır ve yüzeyi mükemmel şekilde temiz bırakır (Reinosa, 2013). Bonn Üniversitesi botanik enstitüsündeki biyologlar bu fenomeni yakından incelemişlerdir. Lotus yaprağının elektron mikroskop görüntülerini (Şekil 1.3) inceledikten sonra, yaprak yüzeyinin özel bir morfolojisinin, su ve kirin itilmesinden sorumlu olduğunu buldular.



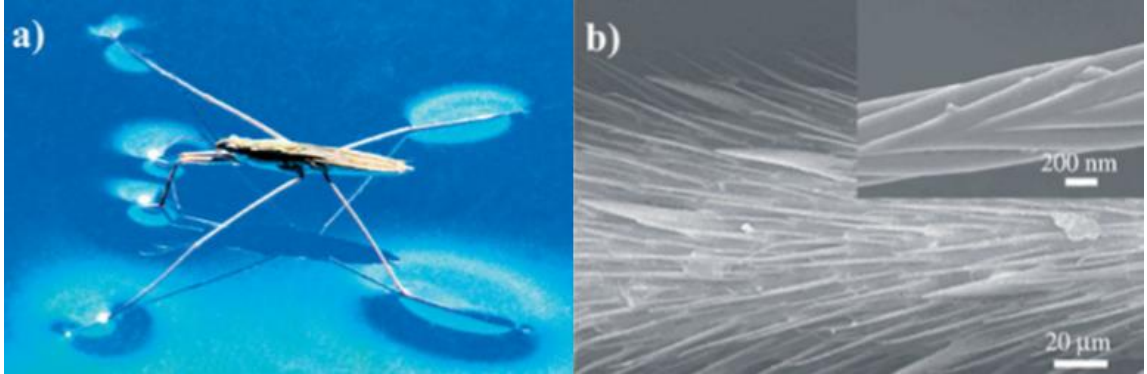
Şekil 1.3. Lotus bitkisi yaprağının elektron mikroskop görüntüsü (Yılğör E., 2015)

Elektron mikroskopu ile yaklaşık 20 ila 40 mikrometre aralıklarla çıkıntı yapan pürüzler ve buna ek olarak, tüm yüzey üzerinde 200 nm ila 2 µm arasında minik mum kristalleri gördüler. Sonuç olarak yüzey, yüksek performans gösteren bir yapıdadır.

Lotus etkisi katı bir yüzey ile çevresi arasındaki etkileşime dayanır ve bu nedenle bir yüzey fenomenidir. Bir su damlası lotus yaprağına değdiğinde hem katı yüzey hem de damla aynı anda hava ile çevrilidir. Böylece birbiriyle temas halinde olan üç faz vardır : katı, sıvı, gaz. Bu "üç fazlı sınır" daki etkileşimler damlacık şeklini ve sıvının katı yüzey üzerinde ne kadar iyi ya da kötü yayılım gösterdiğini, diğer bir deyişle katı substratı ne kadar ıslattığını belirler (Baumann ve ark., 2003).

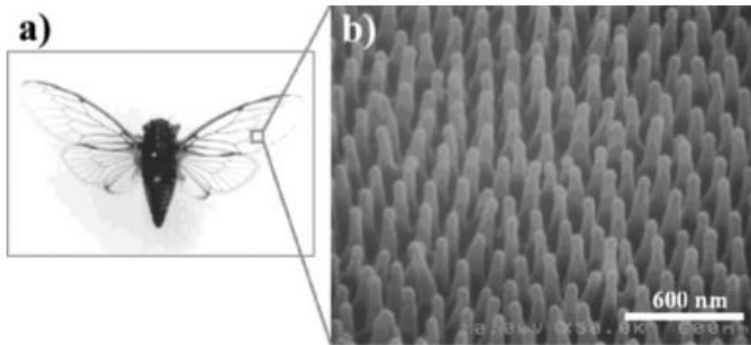
Ayrıca su böceği, kelebek ve ağustos böceği gibi bir çok böcek çeşiti de hidrofobik özellik göstermektedir. Su böcekleri su üzerinde kalmalarını sağlayan ıslanmayan ayakları sayesinde dikkate değer bir örnek teşkil etmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde,

ayakları iğne gibi şekillenmiş çok sayıda mikro yarıçaplı kılların ve nano boyuttaki çukurların birleşiminden oluştuğu görülmektedir. Hidrofobik özellik ile birlikte böyle hiyerarşik bir yüzey yapısı süperhidrofobik özelliği sağlamaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Su böceğinin süperhidrofobik ayakları a) Su üzerinde oturması b) Ayakların SEM görüntüsü (Feng ve Jiang, 2006)

Kelebekler ve ağustos böceği, su damlalarının ya da kirlerin kolayca uzaklaştığı kanatlara sahiptir. Böyle özellikler onların kanatlarındaki mikroyapılardan kaynaklanır. Ağustos böceği kanatları, yaklaşık 70 nm çaplı nano sütunlar ve yaklaşık 90 nm çaplı sürun arası uzaklığa sahip yapıdan oluşmaktadır. Bu mikroyapılar kendi kendini temizleme özelliği sağlar (Feng ve Jiang, 2006).



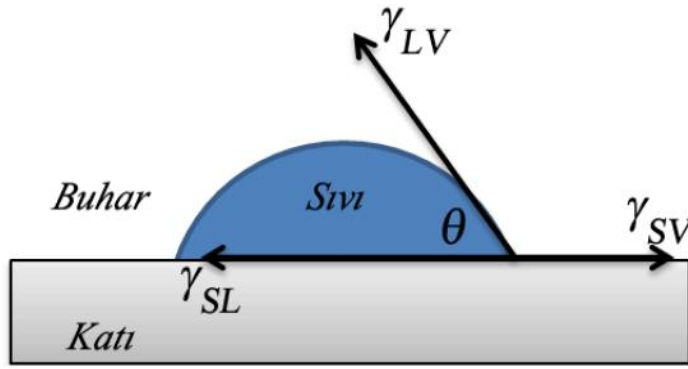
Şekil 1.5. a) Ağustos böceği b) Kanatlarının SEM görüntüsü (Feng ve Jiang, 2006)

1.4. Temas Açısı

1.4.1. Temas Açısı Tanımı

Katıların yüzey gerilimi, özellikle düşük yüzey enerjili polimerler, yığınsal fazın elastik ve vizkoz durumundan dolayı doğrudan ölçülemez, dolaylı metotların kullanımını

gerektirir. Bir katıda yüzey moleküllerinin hareketliliği, sıvılar ile karşılaştırıldığında düşüktür ve bir katı yüzey genellikle yüzey serbest enerjisinin makroskopik olarak düşürülmesiyle istenen bu halleri göstermez. Çoğu katı böyle denge konformasyonlarına uyum sağlayamıyor. Bu yüzden sıvıların kapilerite kanunları katılar için uygulanamaz. Tek genel yöntem, katı yüzey gerilimini tahmin etmede temas eden sıvıyı göz önüne almaktır. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi bir katı yüzey üzerinde bir sıvı damlasının durduğunu düşünürsek, damla, katı-sıvı arasındaki, SL; katı-gaz arasındaki, SV; sıvı-gaz arasındaki, LV, arayüzey gerilimleri olan üç kuvveti eşitleyerek dengede kalır .



Şekil 1.6. İdeal bir katı yüzey üzerinde bulunan damlaya etki eden kuvvetler (Cengiz, 2012)

Temas açısı, θ , bir katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği yerde oluşan üçlü faz sınırında sıvı damlası tarafından meydana getirilen açıdır. Temas açısı, bir katının sıvı tarafından ıslatılabilirliğinin kantitatif bir ölçümüdür. Çok uçucu olmadan, düşük bir viskoziteye sahip her sıvı kullanılabilir. Düşük temas açısı değeri, katı üzerinde yayılmaya eğilimli sıvı olarak güçlü katı-sıvı etkileşimi anlamına gelir. Eğer temas açısı 90° 'den az ise sıvı katıyı ıslatır. 0° temas açısı, tamamen ıslanma demektir. Eğer temas açısı 90° 'den fazla ise katı ıslanmaz. Katı düşük yüzey enerjisine sahip ise, su moleküllerinin birbirini çektiğinden daha az bir kuvvet ile katı su moleküllerini çeker. Bu yüzden yüzeye yakın su molekülleri, su içindeki moleküllerden daha zayıf bir kuvvet alanına sahip olur ki arayüzeydeki su molekülleri su kitlesi içine katı tarafından çekildiğinden daha güçlü çekilir. Katıya bitişik tabakada bir gerilim vardır ve sıvı molekülleri tek taraflı kuvvet nedeni ile biraz ayrılır. Bu durum katı ile sıvı arasındaki adhezyon kuvvetlerinin sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri arasındaki rekabetle açıklanan bir durumdur yani katı-sıvı arasındaki adhezyon kuvvetlerinin, sıvı moleküllerindeki kohezyon kuvvetlerinden daha güçlü olduğu anlamına

gelir.

1805 yılında ilk kez Young temas açısı denkleğini tanımlamıştır. Üçlü faz sınır noktasında vektörel kuvvetlerin toplamını verir :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \dots\dots\dots(1.1)$$

Young eşitliği olarak bilinen bu eşitlikte, γ yüzey gerilimi (ya da yüzey serbest enerjisi) terimidir. Eğer $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ ise, ki bu yüzey enerjisi yüksek bir katının varlığını gösterir, Young eşitliği katı üzerindeki sıvının tamamen yayıldığı anlamına gelir ($\cos\theta = 1$ olur yani $\theta = 0$ dır) (Erbil, 2006; Yuan ve Lee, 2013; Subedi, 2011; Tsuji ve ark., 1997).

1.4.2. Temas Açısı Ölçüm Metotları

Günümüzde temas açısı ölçümü için bir çok farklı metotların yanında en çok kullanılan iki metot vardır. İlk metot, bir video kamera ya da ganyometre (optik teleskop) yardımıyla düz bir katı üzerinde duran sıvı damlasının statik temas açısını ölçme şeklinde gerçekleştirilir. İkinci ölçüm metodu, hareketli katı yüzeyi bir test sıvısına daldırmak suretiyle etkileşim kuvvetlerini tensiyometre kullanarak ölçülmesine dayanan yöntemdir. İki metot karşılaştırıldığında, statik temas açısı ölçme metodu daha güvenilirdir (Cengiz, 2012).

1.4.2.1. Statik Temas Açısı Ölçme

Statik temas açısı ölçme ganyometre veya bir video kamera kullanılarak ölçme metodu, kabarcık yöntemi, eğimli yüzey üzerinden damla kayması yöntemi ve damla boyutu yöntemi gibi çeşitli yöntemler ile ölçülebilir. Burada en çok kullanılan video kamera yardımı ile durgun damla yöntemi açıklanacaktır.

Bu metot damla profilinin belirlenmesi ile uygulanır. Dengede bulunan bir sıvı damlasının katı yüzeydeki durumu göz merceği bulunan mikroskop ile ya da istenen büyütme sağlayabilen ve resim analiz yapabilen bir video kamera kullanılarak ölçülebilir (Cengiz, 2012). Teleskop – ganyometre adı verilen bu ekipman ilk defa Bigelow ve ark. (1946) tarafından tasarlanmıştır ve daha sonra ticari olarak W.A. Zisman modifiye etmiştir ve rame-hart ekipman şirketi tarafından 1960’larda üretilmiştir. Ganyometre cihazı katı veya sıvı bir numuneyi yerleştirmek için yatay bir zeminden, sıvı damlası oluşturmak için bir mikropipetten, bir ışık kaynağından ve bir teleskoptan oluşur. Ölçüm, yüzey ile

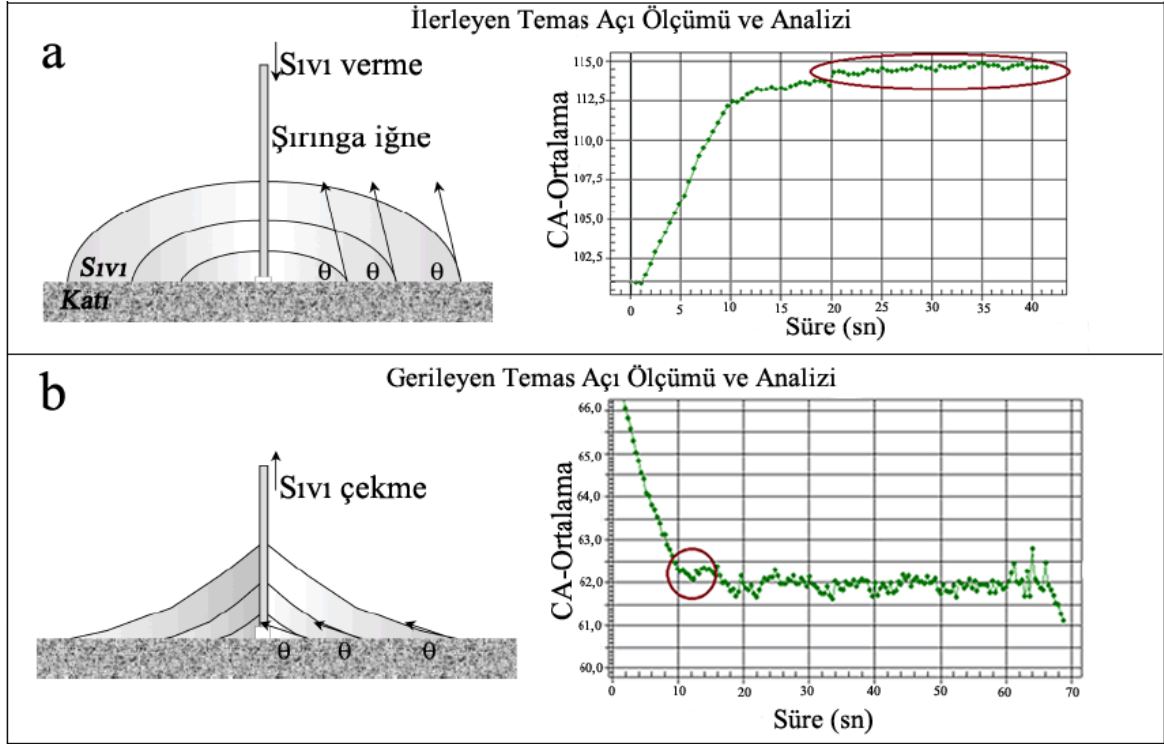
temastaki durgun damla profilinin teğetini hizalayarak ve mercek aracılığıyla aıölerde okunarak basitçe elde edilir (Yuan ve Lee, 2013).

1.4.2.2. Dinamik Temas Açı Ölçme

Katı-sıvı etkileşimlerini incelemek için statik temas açı ölçümü yeterli olmamaktadır. Bu yüzden yüzeyde ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açı değerleri de ölçülür. Bu ölçüm tensiyometrik yöntem ile de ölçülebildiği gibi iğne-şırınga yöntemi ile de ölçülebilir. Tensiyometrik yöntemde bazen katı yüzeylerin homojen kaplanamaması ve test sıvının azlığı nedeni bu yöntemin doğru uygulanmasına engel olmaktadır.

1.4.2.2.1. İlerleyen /Gerileyen Temas Açı Ölçümü

Ölçülecek katı yüzey üzerine belli bir hacimde, 3-4 μ L, sıvı damlası şırınga ile temasta kalacak şekilde bırakılır. Paslanmaz elik iğne kullanılmalıdır ve iğne sıvının içerisinde tam ortada konumlanmalıdır. Ayrıca iğnenin katı yüzeye olan mesafesi de önemlidir ve bu nedenle damlanın ortasında bir yükseklikte olması gerekir. Sıvı ile iğnenin metali arasındaki adhezyon kuvvetinin sebep olduğu sıvının iğne üzerinde yükselmesi ise iğne parafin ile kaplanarak ortadan kaldırılabilir. Daha sonra tüm uygun koşullar sağlandıktan sonra damla hacmi en düşük hızda sıvı verilerek artırılır, 10-12 μ L'ye kadar. Zamanla damla hacmi artarken kamera tarafından belli aralıklar ile görüntü alınır ve bu görüntüler analiz edilerek her damla hacmine karşı temas açı cihaz tarafından hesaplanır. Damla hacmine karşı temas açı grafiği çizildiğinde temas aının, damla hacmi arttıkça arttığı ve bir süre sonra sabit kaldığı görülür (Şekil 1.7). Temas aının sabitlendiği bu değer, ilerleyen temas açısı olarak adlandırılır.



Şekil 1.7. Sıvı damlasının ilerleyen (a) ve gerileyen (b) temas açılarının ölçümünün şematik gösterimi (Cengiz, 2012)

Gerileyen temas açısı ise katı yüzeyde oluşturulmuş damladan iğne yardımıyla sıvının geri çekilmesi şeklinde gerçekleştirilir. İğne damlanın içinde ve aşağıda konumlanmalıdır çünkü iğne aşağıda olduğunda küçük temas açılarını da daha sağlıklı ölçer. Sıvının düşük hızda geri çekilmesi hatalarını büyük oranda önler. Fakat yine de gerileyen temas açının tam ve doğru ölçümü zordur (Cengiz, 2012).

1.4.2.2.2. Damla Buharlaşması Yöntemi İle Gerileyen Temas Açısı Ölçme

İğne-şırınga yöntemi ile gerileyen temas açısı ölçümünde sistemden kaynaklı bazı problemler vardır. Bu problemlerden en önemlisi, damla içindeki metal iğne ile sıvı arasındaki adhezyon kuvvetleri damlanın bozulmasına neden olur. Damla içindeki iğne yüzeye yakın tutulursa damlanın bozulmasına, yüzeyden uzak tutulursa sıvının yükselmesine sebep olur. Gerileyen temas açısı ölçmede buharlaşma yöntemi kullanıldığında bu sorunlar ortadan kalkar. Bu yöntem, yüzey üzerindeki sıvının buharlaşma hızına göre belli aralıklarla damlanın fotoğrafının çekilip gerileyen temas açının ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir.

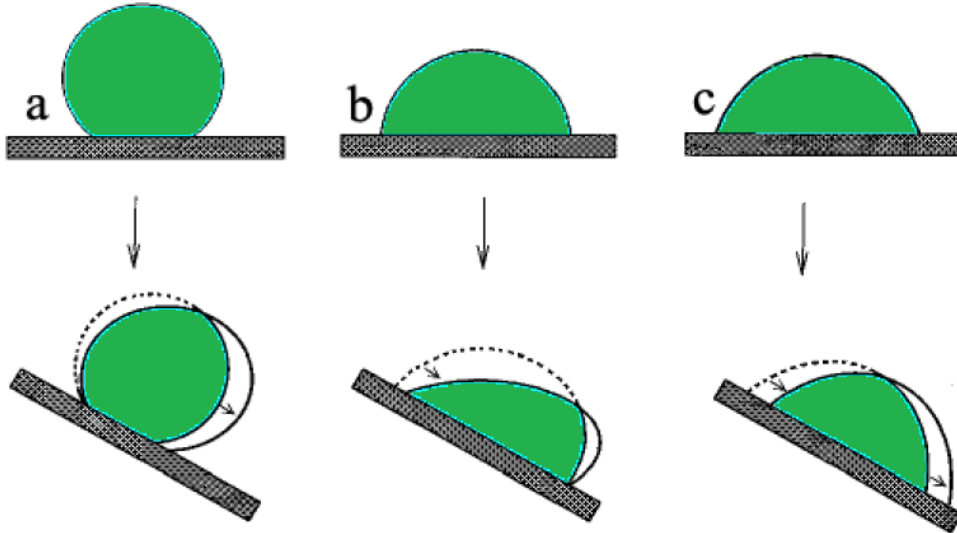
Su damlasının 90° 'den az temas açısı verdiği yüzeyde buharlaşma ile birlikte temas açısı azalır, temas yarıçapı sabit kalır. Buharlaşma ilerledikçe temas yarıçapı düşmeye

başlar ve temas yarıçapının düşmeye başladığı açı gerileyen temas açısı olarak alınır. Buharlaştırma yöntemi ile gerileyen temas açısı ölçümü güvenilir sonuçlar sunmaktadır (Cengiz, 2012).

1.5. Temas Açısı Karmaşası

İdeal yüzey kimyasal olarak homojen, mikro ölçekte düz ve kimyasal etkileşimler tarafından etkilenmemiş yüzey olarak tanımlanır. Young eşitliği bu şekilde ideal yüzeylere uygulanabilir fakat gerçekte ideal yüzey yoktur (Cengiz, 2012). Heterojenlik ve diğer başka yüzey kusurları her katı yüzey için geçerlidir ve bundan dolayı ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında bir fark meydana gelir. İdeal bir yüzeyde bu iki açı birbirine eşittir. Meydana gelen bu farka temas açısı karmaşası denir (Extrand ve Kumagai, 1997).

İlerleyen ve gerileyen temas açıları arasında fark oluşmasına sebep olan en önemli etkenlerden ikisi yüzey kimyasal heterojenliği ve pürüzlülüğüdür. Şekil 1.8'de gösterildiği gibi hidrofobisiteleri farklı damlalar düşünelim.



Şekil 1.8. Su damlalarının yüzeylere bağlı farklı davranışlarının şematik gösterimi (Cengiz, 2012)

Hidrofobluğu yüksek olan a yüzeyinde damlanın hemen kayacağı tahmin edilebilir fakat yüzey eğimli hale getirildiğinde damlanın alt kısmı ileriye hareket ederken üst kısmın, gerileyen temas açısı değerine ulaşana kadar yüzeyden kopmadığı görülür. B'de görülen damlada ise a'nın aksi bir durum söz konusudur yani üst kısım aşağıya doğru hareket ederken alt kısım ilerleyen temas açısı değerine ulaşana kadar ilerleyemez. c damlası

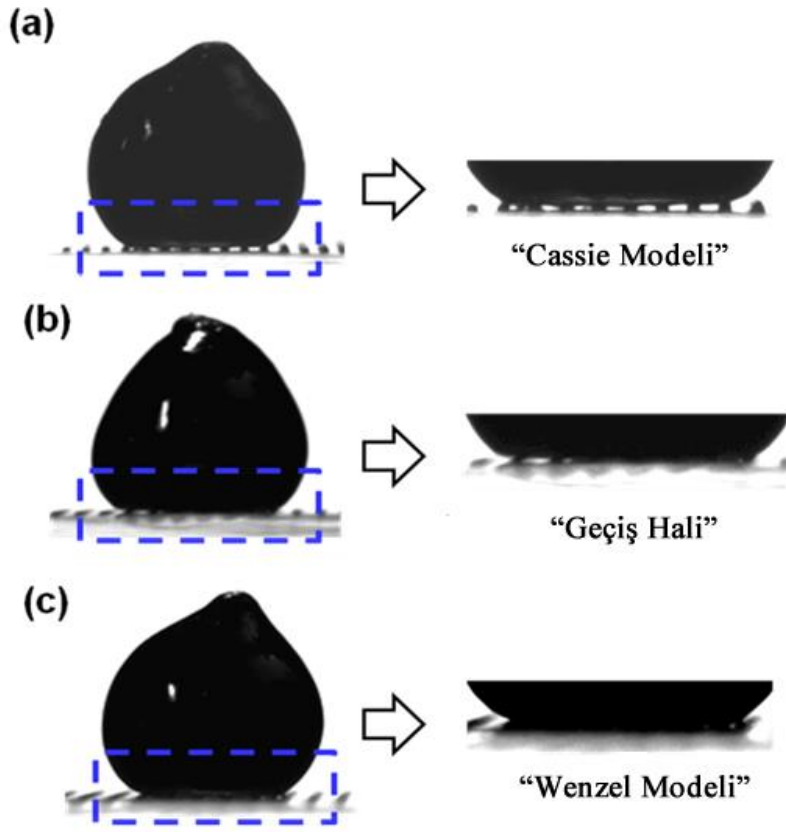
ise böyle bir durum olmadan ilerleyebilmektedir. Ayrıca denge temas açısı ölçümleri alınırken mutlaka ilerleyen ve gerileyen temas açıları da ölçülemelidir çünkü tek başına denge temas açısı gerçek temas açısı değerini vermez.

Genel olarak, temas açısı karmaşasına sebep olan beş etken vardır. Yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlik bunlardan en önemlileridir. Diğerleri ise, moleküler oryantasyon ve katı yüzey deformasyonu, damla boyutu, sıvı adsorpsiyonu etkenleridir (Cengiz, 2012).

1.5.1. Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi

Yüzey pürüzlü olduğunda, gerçek yüzey alanı plan yüzey alanından yani tepeden görünen yüzey alanından daha büyüktür ve bundan dolayı verilen bir damla hacmi için, toplam sıvı-katı etkileşimleri düz yüzeyde olduğundan daha fazladır. Temas açısının 90°'den fazla ölçüldüğü yüzeylerde pürüzlülük arttıkça temas açısı artar. Temas açısının 90°'den küçük ölçüldüğü yüzeylerde ise pürüzlülük arttıkça temas açısı azalır.

Pürüzlü bir yüzey üzerinde sıvı damlasının olukları dolduracağını ileri süren Wenzel, 1936'da, pürüzlülük ile temas açısı arasındaki bağıntıyı oluşturmuştur (Şekil 1.9). Yüzeyde duran bir damla için üç farklı arayüzey söz konusudur: katı-hava, katı-sıvı ve sıvı-hava. Katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-hava yüzey enerjisinden daha düşük olduğunda sıvı yayılır ve yayıldığı yüzey ıslanır. Yüzey pürüzlü olduğunda damlanın ıslatacağı gerçek alan daha fazla olur. Yani bu bize gösteriyor ki yüzey pürüzlü ise damlanın yayılabilmesi için toplam enerji azalmasının daha fazla olması gerekir ve bu durumda sıvı, yüzeyi daha hızlı ıslatır. Bu su seven bir yüzey için geçerlidir. Aksine su sevmeyen bir yüzey düşünürsek katı-sıvı arayüzey enerjisi daha yüksek olacağı için sıvı yüzeyi ıslatmamaya yatkındır. Yüzey pürüzlü olduğunda ise daha güçlü bir su itici etkinliği gösterir. Pürüzlülüğün ıslatma davranışını etkilemesi, ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında bir farka neden olacaktır ve bu da temas açısı karmaşası demektir (Cengiz, 2012).



Şekil 1.9. (a) Cassie modeli; (b) Geçiş hali (c) Wenzel modeli (Kim ve Lee, 2015)

1.5.2. Kimyasal Heterojenliğin Etkisi

Düz bir yüzey üzerinde meydana gelen temas açısı karmaşası, o yüzeyin kimyasal olarak heterojen olmasından kaynaklanır. Yüzeyin heterojen olması demek, farklı kimyasal gruplardan oluştuğu anlamına gelir. Böyle heterojen yüzeyler, üç-faz sınır çizgisi için engel noktalar oluşturur ve bu da temas açı karmaşasına neden olur. Cassie-Baxter teorisine göre (Şekil 1.9), üzerinde damla bulunan pürüzlü bir yüzeyde damla oluklara gömülmez, oluklar arasında hava mevcuttur (Cassie, 1944). Yine Cassie-Baxter teorisi pürüzlülüğün etkisini hesaba katmadan, katı fraksiyonunun temas açısı etkilediğini söylerken, Wenzel teorisine göre, pürüzlülük temas açı karmaşasını ve hidrofobik özelliği artırmaktadır (Erbil, 2006).

1.6. Kayma Açısı ve Kayma Davranışı

Suyun temas açısı, bir yüzeyin statik hidrofobitesini değerlendirmede önemli bir kriter olarak kullanılırken, tek başına yeterli bir kriter değildir ki burada kayma açısı da önemlidir. Dinamik hidrofobitenin önemi, cam, otomobil, elektronik üretimi gibi çeşitli sanayi alanlarında artmaktadır. Dinamik hidrofobite, yüzeyde suyun yayılması değil,

yüzeiden suyun dökülmesi şeklinde tanımlanır. Kayma açısı, belli bir eğime sahip bir yüzeyde sıvının kaymaya başladığı açı olarak tanımlanabilir. Kayma açısı ve temas açısı karmaşası, katı bir yüzey üzerinde dinamik hidrofobisite kriteri olarak kullanılır.

Furmidge (1962), kayma açısı ve temas açısı karmaşası arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir eşitlik oluşturmuştur:

$$\left(\frac{mg}{w}\right) \sin a = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \dots \dots \dots (1.2)$$

Eşitlikte, a kayma açısı, m su damlasının ağırlığı, g yerçekimi ivmesi, w damlanın genişliği, γ_{LV} sıvı-gaz arayüzündeki sıvının serbest enerjisi, $\cos \theta_R$ ve $\cos \theta_A$ sırasıyla gerileyen ve ilerleyen temas açıları ifade etmektedir. Bu eşitliğe göre, küçük bir ağırlığa sahip damla ve gerileyen, ilerleyen temas açıları arasındaki farkın az olması küçük bir kayma açısı değeri oluşturur (Nakajima, 2011; Genzer ve Efimenko, 2006).

Wolfram ve ark. (1978), çeşitli düz materyaller üzerinde bir damlanın kayma açısını tanımlayan bir eşitlik önermiştir:

$$\sin a = \frac{2\pi r k}{mg} \dots \dots \dots (1.3)$$

Burada, r temas dairesinin yarı çapı ve k oransal sabittir (Watanabe, 2009; Nakajima, 2004; Ganbavle ve ark., 2011; Feng ve Jiang, 2006).

Bir hidrofobik yüzey üzerinde bir su damlasının kayma eğilimleri için varsayılan iki mod vardır: dönme modu ve kayma modu. Murase (1998), direk gözlem metodunu kullanarak, hidrofobik bir yüzey üzerinde su damlasının yuvarlanarak (dönerek) kayma modunun daha baskın olduğunu göstermiştir. Çünkü su molekülleri, üç-faz temas çizgisindeki gerilimin üstesinden gelerek aşağıya doğru kayar. Bu yüzden, bir damla bir kademeli eğilen bir yüzey üzerinde kaymaya başladığında, katı-sıvı arayüzüne göre kaymaz.

Bir sıvı için yüksek temas açısına sahip bir yüzey her zaman düşük kayma açısı vermez. Örneğin, Murase ve ark. (1998), su ile 117° temas açısı veren bir floropolimer ile su ile 102° temas açısı veren polidimetilsiloksan karşılaştırdıklarında, floropolimer yüzeyin daha yüksek kayma açısı verdiğini gözlemlemişlerdir. Bunun suda düzenlenmiş moleküler bir yapıdan ve floropolimer segmentlerinin sertliğinden kaynaklandığını düşünmüşler ve az bir miktar hidrofilik segment ilave ederek denemeyi tekrarladıklarında 1° kayma açısı elde

etmişlerdir. Bu nedenle kayma açısının, temas açıdan ayrı olarak incelenmesi gerekir (Nakajima, 2004).

Bir sıvıyı yüzeyden ayırmak için gereken maximum kuvvet aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$f_{\max} = mg \sin\theta \dots \dots \dots (1.4)$$

θ , hidrofobik bir yüzeyde damlanın minimum kayma açısını verir (Latthe ve ark., 2010).

1.6.1. Kayma Hızı ve Kayma Hız Değişimi

Kayma açısı değeri kayma hızı hakkında bilgi vermez. Bir sıvı damlası, bir süperhidrofobik yüzey üzerinde aniden kayarken bir düz polimer kaplamaları üzerinde daha yavaş kayar. Son yıllarda, belli bir eğime sahip bir yüzeyde hareket eden bir damlanın hızı ile ilgili bilgi, kayma açısı ile ilgili bilgiden daha önemli hale gelmiştir.

Miwa ve ark. (2000), su ile 162° temas açısına sahip süperhidrofobik bir yüzeyde yaklaşık 1° 'de kayan bir damlanın hızını incelemişlerdir ve damlanın sabit bir hız değişimi ile kaydığını göstermişlerdir. Ayrıca Richard ve Quere (1999), eğimli süperhidrofobik yüzey üzerinde yuvarlanan viskoz sıvı damlaları incelemişlerdir. Bu çalışma gliserol gibi viskoz türlerin sabit hızda kaydığını göstermiştir. Bu durum sıvının viskozitesinden dolayı kayma direncine atfedilir.

Son zamanlarda Nakajima ve ark. (2003), oktadesiltriklorosilan ile kaplanmış bir silikon yüzey üzerinde, damla ağırlığını değiştirerek bir su damlasının kayma hız değişimini incelemişlerdir. Tüm su damlaları sabit bir hızlanma ile kaymışlardır. Fakat damla ağırlığına karşı kayma hızı değişim açıları damla ağırlığı 20 mg olduğunda değişmiştir ve baskın olan kayma modu kaymadan yuvarlanmaya değişmiştir.

Kayma hız değişimi ile ilgili temel faktörleri anlamada çalışmalar yetersiz kalmaktadır (Nakajima, 2004).

1.7. Süperhidrofobik/Süperoleofobik Yüzeyler

Yüzeyleri sınıflandırırken, hidrofobluk, oleofobluk veya hidrofillik özellikleri yüzey üzerindeki sıvının davranışına bağlı olarak karar verilir (Cengiz, 2012). Eğer su damlanın yüzeydeki temas açısı değeri 90° 'den az ise yüzey hidrofobik, 90° 'den daha fazla ise yüzey hidrofobik olarak adlandırılır. Temas açısı 150° ve 180° arasında ve kayma açısı 10° 'den az ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Temas açısı yüzey enerjisi, yüzey pürüzlülüğü, yüzey

yapısı ve yüzey temizliği gibi bir kaç önemli faktöre bağlıdır (Bhushan ve Jung, 2007). Aynı şekilde yağ damlası için temas açısı 90° 'den az ise oleofilik, 90° 'den fazla ise oleofobik ve 150° üzerinde ise süperoleofobik olarak adlandırılır (Cengiz, 2012).

Bir yüzeyin hidrofobisitesi, yüzeyin kimyasal kompozisyonu ve yüzeyin geometrik mikroyapılarına bağlıdır. Hidrofobik yüzeyler üzerindeki araştırmalar temel olarak iki gruba ayrılabilir. İlk grup düşük yüzey enerjili materyaller ile, ikinci grup pürüzlülüğü artırarak yüzey kaplamaları gerçekleştirirler (Feng ve Jiang, 2006). Hidrofobik yüzeyler ya direkt düşük yüzey enerjili materyaller ya da organik/inorganik türlerin polimerleri ile kaplanarak elde edilebilirler. Her iki metodun birleştirilmesi ile süperhidrofobik yüzeyler elde edilebilir.

Florlu bileşikler, düşük yüzey enerjili materyaller olarak bilinir. Bir yüzeye florlu bileşik uygulandığı zaman floroalkil grupları yüzey üzerinde dizilir ve yüzey enerjisi 6 mJ/m^2 kadar azalır. Florlu bileşiklerin çok küçük bir miktarı bile hidrofobik yüzey oluşturmak için yeterlidir. Florin bileşikleri, arayüzey enerjisini azaltmak için hava/film arayüzeyine doğru göçmeye eğilimlidir. Çünkü, florlu olmayan gruplar ile florlu grupların arasındaki yüzey enerjisi farkı florinin ayrılması için tetikleyici kuvvettir. Florlu bileşikler, su ve yağ iticilik özelliklerine ilaveten yüksek kayganlaştırma, yanmazlık ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip mükemmel bileşiklerdir. Hidrofobik yüzey araştırmalarında floroalkilsilan, floropolimerler, florokarbon gibi florlu bileşikler kullanılır. Bileşikler aynı zamanda bazı dezavantajlara sahiptir. Örneğin, florokarbonlar sınırlı çözünürlüğe sahiptir ve bu yüzden onlar uygulamalarda direkt olarak kullanılamazlar. Ayrıca florokarbonlar ya da floropolimerler atmosferik koşullara maruz kaldığında havadaki nem ve oksijen, kirlilik, UV ışınları gibi etkenlerden dolayı hidrofobik özelliklerinde bozulmalar meydana gelir. Ek olarak, bir kuvvet uygulandığında kolayca deforme olabilirler.

Floro alkil silan (FAS) su ve yağ itici yüzeyler için en yaygın kullanılan florlu bileşiktir. FAS bileşikleriyle hazırlanmış hidrofobik yüzeyler diğer hidrofobik yüzeylere göre daha iyi özellikler gösterirler. Bunlar, bir silikanın optik kalite, mekanik ve kimyasal dayanıklılık gibi cam benzeri davranışları ve florin gruplarından dolayı gelişmiş hidrofobik özellikleridir (Burunkaya ve ark., 2010).

1.7.1. Yüzey Stratejisi

Young eşitliği pürüzlülük içermeyen, sadece tamamen düz yüzeyler için geçerlidir (Lathee ve ark., 2012). Adhezyon ve yüzeyler arası serbest enerji terimlerini birleştiren Dupre, 1869 yılında, Young-Dupre eşitliğini oluşturmuştur ve bu eşitlik temas açısı ile katı-

sıvı adhezyon kuvveti arasındaki ilişkiye dayanır.

$$-\Delta G_{SL}^a = W_{SL}^a = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \dots \dots \dots (1.5)$$

Eşitlikte görüldüğü gibi sıvının yüksek temas açısı değerine sahip olması için sıvı, katı yüzeyin damlayı çekme kuvveti düşük olmalıdır. Eğer temas açısı 0° ise yani damla yüzeyde tamamen yayılıyorsa katı yüzey ile sıvı damlası arasında yüksek çekim kuvveti var demektir yani $W_{SL}^a = 2\gamma_{LV}$ olur. Temas açısının 180° olması durumunda ise katı yüzey ile sıvı damlası arasında adhezyon etkileşimleri yoktur demektir. Genel olarak katı ve sıvı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için aşağıdaki eşitlik kullanılabilir.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \dots \dots \dots (1.6)$$

Verilen bu eşitliği Young eşitliği ile birleştirecek olursak,

$$\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^2 = \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \dots \dots \dots (1.7)$$

eşitliğini elde ederiz. Bu eşitlik pürüzsüz bir yüzeyde 90° temas açısı elde etmek için gerekli olan katı yüzey gerilimi ile sıvı yüzey gerilimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Katı yüzey gerilimi, sıvı yüzey geriliminin dörtte biri olduğunda istenen temas açısı değeri bulunabilir.

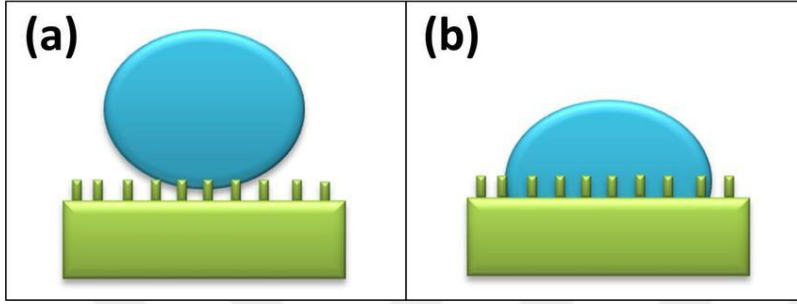
Pürüzlü yüzeylerin ıslanma davranışı daha komplekstir. Temas açısı üzerinde yüzey pürüzlülüğünün etkisini inceleme çalışmaları ilk olarak Wenzel ve Cassie-Baxter tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.10). Wenzel, sıvının kaba oluklara tamamen nüfuz edebileceği ve pürüzlü yüzeylerdeki temas açısının aşağıdaki denklem ile verildiği bir model geliştirir :

$$\cos\theta_w = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos\theta \dots \dots \dots (1.8)$$

Bu eşitlikte, θ_w pürüzlü bir yüzeydeki temas açısı, θ pürüzsüz bir yüzey üzerindeki Young temas açısı ve r yüzey pürüzlülük faktörüdür ve gerçek yüzey alanının geometrik yüzey alanına oranı olarak tanımlanır. Wenzel eşitliği, $\theta < 90^\circ$ olduğunda pürüzlülüğün ıslanmayı arttırdığını, $\theta > 90^\circ$ olduğunda ise pürüzlülüğün ıslanmayı azalttığını gösterir.

Fakat $\theta > 90^\circ$ iken, bazı pürüzlülük koşulları altında, hava kabarcıkları kaba oluklar içinde hapsolabilir. Bu durumda, sıvı damlası aslında bir kompozit yüzey üzerinde yerleşmiş olur ve böyle yüzeydeki ıslanma davranışı Cassie-Baxter tarafından tanımlanır.

Cassie-Baxter durumunda, ayrıca kompozit ya da heterojen durum olarak da bilinir, damla altındaki olukların sıvı yerine hava ile dolu olduğu düşünülür. Bu durumda, sıvı-katı arayüzeyi aslında iki faz içeren bir arayüzedir, sıvı-katı ve sıvı-hava.



Şekil 1.10. Pürüzlü bir yüzey üzerindeki bir sıvı damlasının yüzeyi ıslatma davranışı

a) Cassie-Baxter modeli; b) Wenzel modeli

(https://www.researchgate.net/publication/317168402_Robust_Self-Cleaning_Coatings)

Ve temas açısı aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi farklı fazların tüm katkılarının toplamıdır:

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \dots \dots \dots (1.9)$$

f_1 ve f_2 sırasıyla faz 1 ve faz 2 yüzey fraksiyonlarıdır; θ_1 ve θ_2 ise faz 1 ve faz 2 temas açılarıdır. Hava fraksiyonu $f_2 = (1 - f_1)$ şeklinde alınır ve hava için $\theta = 180^\circ$ kabul edilirse:

$$\cos\theta_c = f \cos\theta + (1 - f)\cos 180^\circ = f \cos\theta + f - 1 \dots \dots \dots (1.10)$$

f terimi 0'dan 1'e değişir, $f = 0$ olduğunda sıvı damlası tüm yüzeye dokunamaz ve $f = 1$ olduğunda yüzey tamamen ıslatılır, düz bir yüzey davranışı gibi. Bir damla Cassie-Baxter durumunda ise, sıvı damlası ve katı yüzey arasındaki küçük temas açısı damlanın yüzeyden kolayca yuvarlanmasına izin verir (Cengiz, 2012; Latthe ve ark., 2009; Banerjee, 2008; Coulson ve ark., 2000; Nakajima, 2010, 2011). Wenzel durumun aksine, Cassie durumunda düz bir yüzeydeki sıvının temas açısı 90° 'den az olduğu durumda bile

pürüzlülük arttıkça temas açısı artacaktır. Bunun sebebi pürüzlü yüzeydeki boşluklara sıkışan hava paketçikleridir (Feng ve Jiang, 2006).

Pierre-Gilles de Gennes (2004), havanın pürüzler içinde hapsolabilmesi için bir eşik pürüzlülük tanımlamıştır (r^*).

$$r^* = 1 + \frac{\tan^2\theta}{4} \dots\dots\dots(1.11)$$

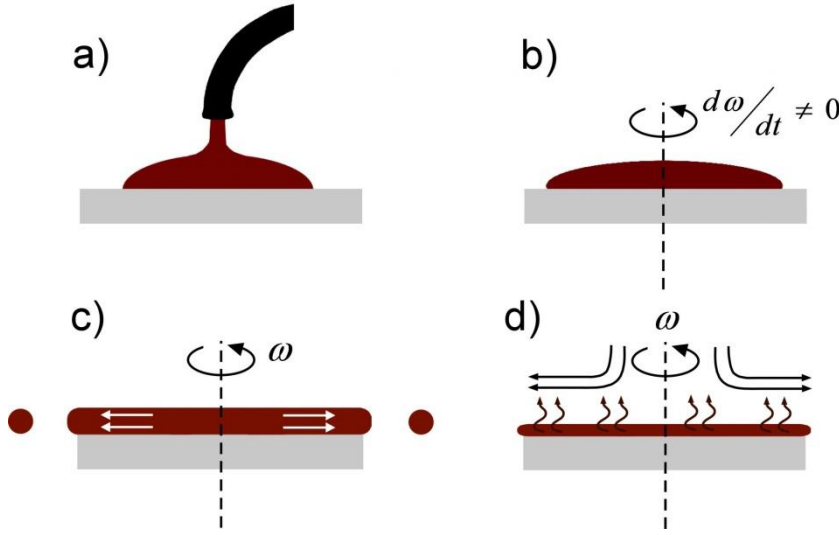
Eğer r (yüzey pürüzlülüğü) r^* değerinden büyük olursa, hava paketçikleri pürüzler arasında hapsolur (Rao ve ark., 2009; Latthe ve ark., 2009).

1.8. Sol-jel Film Oluşturmak İçin Kullanılan Kaplama Türleri

1.8.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin-coating)

Döndürerek kaplama tekniği, mikrometre ve nanometre kalınlığına sahip olan ışığa duyarlı materyallerin ince film üretimlerinde yaygın şekilde kullanılan bir tekniktir. Spin kaplama tekniğinin ilk çalışması 50 yıl önce Emslie ve ark. (1958) tarafından gerçekleştirilmiş olup, onlar sabit açısal hızla dönen bir yüzey üzerinde Newton akışkanının ince bir filmi oluşturmuşlardır. Bir çok durumlarda kaplama materyalleri polimeriktir ve çözelti formunda uygulanır. Bu işlem optik aynalarda, renkli televizyon görüntülerinde ve veri depolama için manyetik disklerde geniş çapta kullanılmıştır. Merkezkaç kuvveti, sıvıyı dışa doğru iter. Yüzey gerilimi ve yapışma kuvveti, sıvının ince bir film şeklinde düz yüzey üzerinde tutunmasını sağlar.

Döndürerek kaplama işlemi 4 ana bölüme ayrılabilir (Şekil 1.11): sıvıyı yüzey üzerine bırakmak, döndürmek, yüzeyden sabit sıvı akışı ve buharlaşmaya dayanan kurutma. Sıvı akışı ve buharlaşma adımı, film kalınlığına etki eden en önemli adımlardır. Ayrıca döndürerek kaplama işlemi verilen sıvı hacmi, son döndürme hızı, final film kalınlığı, çözelti viskozitesi, çözelti konsantrasyonu ve döndürme süresi gibi bir kaç önemli parametreyi içerir. Kullanılan farklı parametreler, film kalınlığını ve sıvının yüzeyde yayılma yarıçapını etkilemektedir.



Şekil 1.11. Döndürerek kaplama işlem basamakları a) sıvının bırakılması b) döndürme c) sıvının akışı d) kurutma (<http://www.kimyasalgelismeler.com/bilgi-ve-yonetim-sistemleri/laboratuvar-ekipmanlari-ve-guvenligi/dondurmeli-kaplama-cihazı-spin-coater.html>)

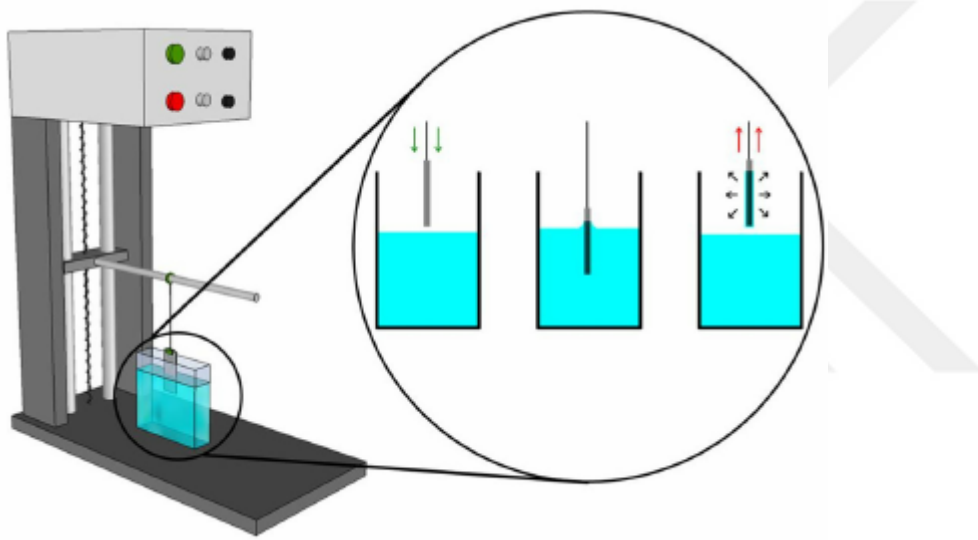
İlk adımda, çözeltinin dönen yüzey üzerine düşmesi sağlanır ve yüzey istenen hıza hızlandırılır. Merkezkaç kuvveti, sıvının yayılmasını sağlar ve film yüksekliği istenen yüksekliğe ayarlanır. İkinci adımda, yüzey istenen final hızına ayarlanır. Bu aşama genellikle yüzeyden rotasyon hareketi ile sıvının yayılması ile karakterize edilir. Sıvı yüzey ile birlikte dönecek kadar ince hale gelir ve yüzeydeki sıvı kalınlığı farklılıkları kaybolur. Üçüncü aşama, yüzey sabit hızda dönerken sıvı yapışma kuvvetinin, sıvı akışına baskın olduğu aşamadır. Sıvı dışı doğru düzgün bir şekilde aktığı için kenarlarda uç uca damlacıklar oluşur. Bu nedenle yüzey gerilimi, viskozite, dönüş hızı vb. bağlı olarak yüzey kenarlarında küçük bir kaplama kalınlığı farkı olabilir. Son aşama olan buharlaşma aşamasında, yüzey sabit hızla dönerken çözücü buharlaşmasının çözücü incelmesine baskın olduğu aşamadır (Sahu, 2009; Hall ve ark., 1998; Tekin, 2009; Washo, 1977).

1.8.2. Dip Daldırma Yöntemi (Dip-coating)

Mevcut kaplama teknikleri arasında dip daldırma yöntemi, özellikle laboratuvar uygulamaları ve endüstriyel uygulamalar için düşük maliyetli, yüksek kaplama kalitesine ulaşılabilen ve basit işlemlere dayandığından geniş çapta kullanılan bir yöntemdir. Dip daldırma yönteminin endüstriyel başlangıcı 1940'lardaki ufuk açıcı çalışmalara dayanmaktadır ve 1950'lerden itibaren otomobil arka aynalarının üretiminde kullanılmıştır. Takip eden yıllarda güneş kontrol camları ve yansımaya önleyiciler gibi optik kaplamalarda

büyük oranda kullanılmıştır.

Dip daldırma yöntemi bir kaplama çözeltisi ortamından bir substratın çekilmesiyle bir sıvı filmin oluşumunu içerir. Substratın daldırılmasıyla başlanarak, çözücü ortamından substratın çekilmesiyle film elde edilir ve daha sonra kurutularak sağlamlaştırılır. Konsolidasyon adımı, sol-jel geçişi ile birlikte akıtma, buharlaşma ve hidroliz işlemlerini barındırır. Sol-jel sürecinin aksine bu geçiş bir kaç saniye ya da daha az bir sürede gerçekleşir. Islak film yüzeyi üzerinden, buharlaşma ve soğumadan dolayı aşağıya doğru buhar akışı meydana gelir, kuruma gelişir ve su içeriği neredeyse sabit tutulur. Kaplamanın her adımında atmosferdeki değişimler filmin homojen olmamasına yol açabilir (Puetz ve Aegerter, 2004).



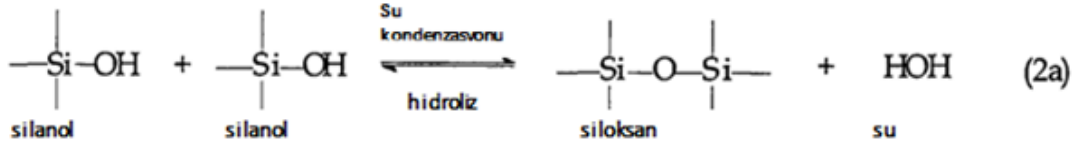
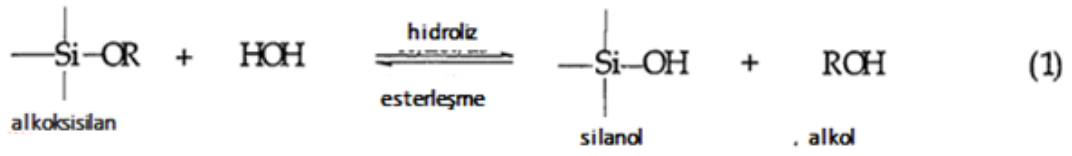
Şekil 1.12. Dip daldırma cihazı ve işlem süreci (Coan ve ark., 2013)

1.8.3. Püskürterek Kaplama Yöntemi (Spray-coating)

Spray kaplama teknikleri, su ve yağ itici polimer kaplamaların hazırlanmasında kullanılan bir tekniktir. Bu kaplama stratejisi için cam, kağıt, pamuk ve alüminyum gibi substratlar kullanılırken daha başka substratlarda kullanılabilir, substrat seçiminde bir sınırlama yoktur (Wu, 2016). Diğer kaplama teknikleri arasında spray kaplama tekniği, boyama, grafik sanatları ve endüstriyel kaplamalar için iyi oluşturulmuş bir tekniktir. Basit işlemleri, yüksek verim, bir çok substrat için uygulanabilir olması ve küçük alanlar ile sınırlı olmaması gibi özelliklere sahiptir (Hwang, 2011).

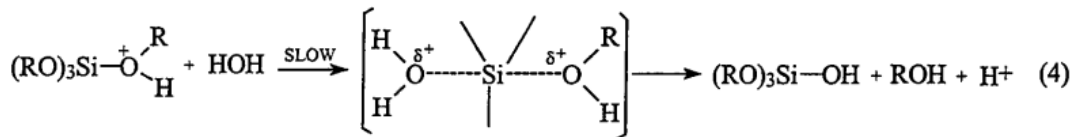
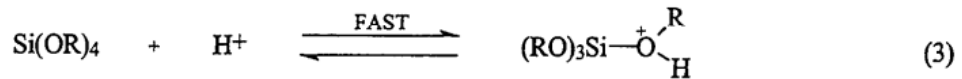
1.9. Sol-jel Reaksiyon Süreci ve Kimyası

Sol-jel kimyası metal alkoksit çözeltilerinden oluşturulabilen çeşitli inorganik ağların oluşumu için sol-jel reaksiyonlarının gösterildiği 1970'lerin ortalarından beri geniş çapta incelenmiştir. Sol-jel reaksiyonları aracılığı ile, camların geleneksel oluşumu için gereken yüksek sıcaklıklardan ziyade, düşük sıcaklıklarda homojen, yüksek saflıkta inorganik oksit camların üretimi için kullanılmıştır. Kalıplanmış jeller, eğrilmiş elyaflar, ince filmler ve kserojeller gibi çeşitli ürünler, elastomerler, laminatlar, kaplamalar gibi alanlarda kullanılmak için geliştirilmiştir. Bunlar inorganik bileşiklerin, geniş modifikasyon özelliğine sahip organik polimerler ile birleştirilmesiyle elde edilmiştir. Sol-jel kimyasal işlemi, bir sol ve bir jel ifadelerinde kendini tanımlar ve bir çözeltinin bir jele dönüşümünün bir özetini içerir. Bir çözelti (sol), bir sıvıda küçük partiküllerin, kolloidal dağılımı ile oluşur, bir jel ise genellikle sıvı fazı saran bir ağ yapısından oluşan bir maddedir. Sol-jel reaksiyonları kolloidal partiküllerin önce büyümesini daha sonra inorganik alkoksit monomerlerin hidroliz ve kondenzasyonu aracılığıyla jel formuna gelmesini sağlar. Bu kolloidlerin sentezlenmesi için kullanılan öncü bileşikler bir metal ya da çeşitli ligandlar tarafından sarılmış yarımetal bileşiklerden oluşur. Su ile kolay reaksiyona girdikleri için metal alkoksitler en çok kullanılanlarıdır. En yaygın kullanılan metal alkoksitler, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlardır. Fakat alüminatlar, zirkonatlar ve boratlar gibi diğer alkoksitler de tek olarak ya da TEOS gibi diğer alkoksitler ile kombinlenerek sol-jel reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılırlar.



Şekil 1.13. Sol-jel genel reaksiyon şeması (Young, 2002)

Sol-jel işlem sürecini daha iyi anlamak için sol-jel reaksiyonları incelenmelidir. Sol-jel reaksiyonları bir alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyonu reaksiyonlarının bir dizisini oluşturmaktadır. Örnek bir sol-jel reaksiyonu şekil 1.13'te verilmiştir. Hidroliz asidik, bazik ya da nötral koşullar altında TEOS çözeltisine suyun eklenmesi ile başlar. İlk adım olan hidrolizde bir silanol grubu oluşur. Asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonda, asit katalizörün atağı ile alkoksisilan üzerinde bir pozitif yük oluşur. Alkoksisilan sonra Sn2 tip yer değiştirme tepkimesi vererek hidroliz olur. TEOS suda çözünmez. Bu yüzden hidroliz organik çözücülerin eklenmesi ile desteklenir.



Şekil 1.14. Bir tetraalkoksisilanın hidroliz mekanizması (Young, 2002)

İkinci adımda, silanol grup ya bir alkoksit ya da diğer silanol grubu ile kondenzasyona uğrar ve güçlü siloksan köprülerinin oluşumuna ek olarak su ya da alkol

açığa çıkar. Siloksan köprülerinin sayısının artışı ile, siloksan partiküller çözücü içine toplanabilir. Çözücü partikülleri ağ oluşturacak şekilde yeterli kondenzasyona maruz kaldığında jel formu oluşur (Young, 2002).

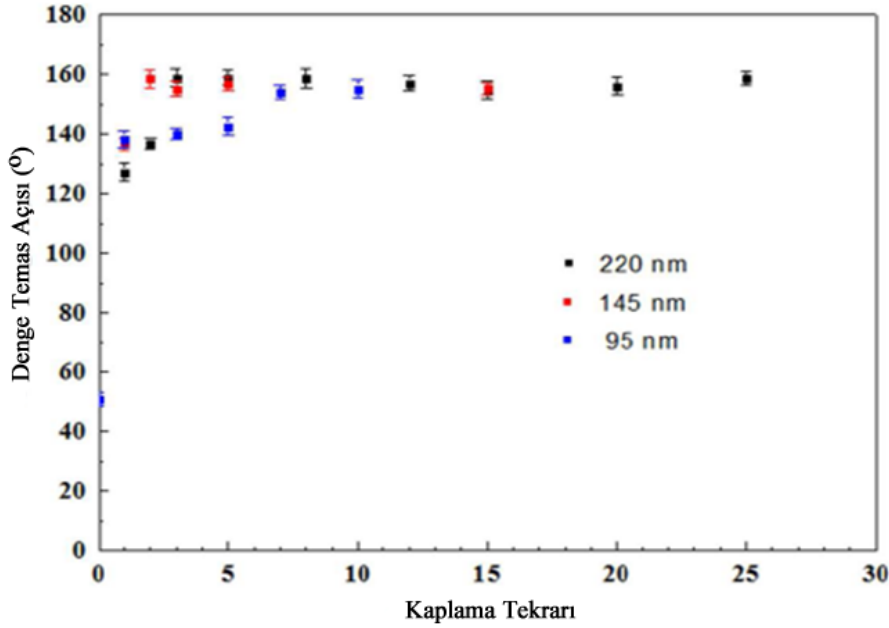
Sol-jel metodu, farklı temas açılı yüzeyler elde etmek için kaplanacak materyalin mikroyapılarını kontrol etme yeteneği ile su itici kaplamaların hazırlanması için iyi bir yöntemdir. Jelleşmeden önceki sol, kaplamaların hazırlanması için idealdir. Geleneksel olarak, kendi kendini temizleyen, ıslanmayan yüzeyler sol-jel yöntemi ile iki yolla hazırlanır. Birincisi, hidrofobik bir ajan olarak davranan bir öncü ile hidrofobik bir yüzey oluşturmak, ikincisi ise yüzey türetme yöntemi ile bir yüzeyi modifiye etmektir (Ganbavle ve ark., 2011).



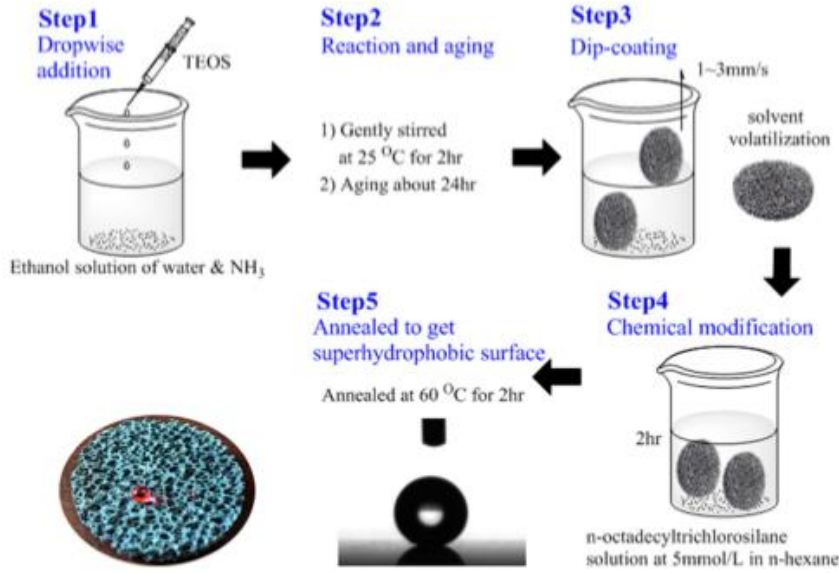
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Li ve ark. (2016) daldırarak kaplama tekniği (Şekil 2.2) ile SiC köpük seramik malzemelerin yüzeylerini modifiye ederek süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Bu çalışmada, yüzeylerde kaplama sayısına bağlı pürüzlülük değişimi ve kullanılan farklı çaplardaki SiC nanopartikülleri ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Kaplama tekrar sayısının 0 ile 25 arası değişimi ve partikül çapının 95-220 nm arası değişimine bağlı olarak su temas açısı değerinin 95-155° arası değiştiği rapor edilmiştir. Çalışmada, kaplama tekrar sayısı arttıkça yüzey pürüzlülüğü ve buna bağlı olarak su temas açısı değerinin önce 120-155° arası hızla arttığı (0-10 tekrar arası) daha sonra sabit kaldığı bulunmuştur (Şekil 2.1). Ayrıca filmlerin asit-baz mekanik dayanıklılığı ve ısı kararlılığı da incelenmiştir. Kaplamalar 96 saat boyunca farklı pH'lardaki çözücülerde bekletilmiştir. Yapılan testler sonucunda kaplamaların pH 1-7 arasında su denge temas açısı değerinde bir değişim olmadığı ancak, pH 8-12 arasında %5-%15 arası farklı oranlarda azalarak değiştiği bulunmuştur. pH=14 olunca ise kaplama kısmen parçalanmıştır. Isı kararlılık testi 60°C ile 170°C arasında farklı sıcaklıklarda uygulanmıştır. Bunun sonucunda ısı kararlılığının 160°C olduğu bulunmuştur.



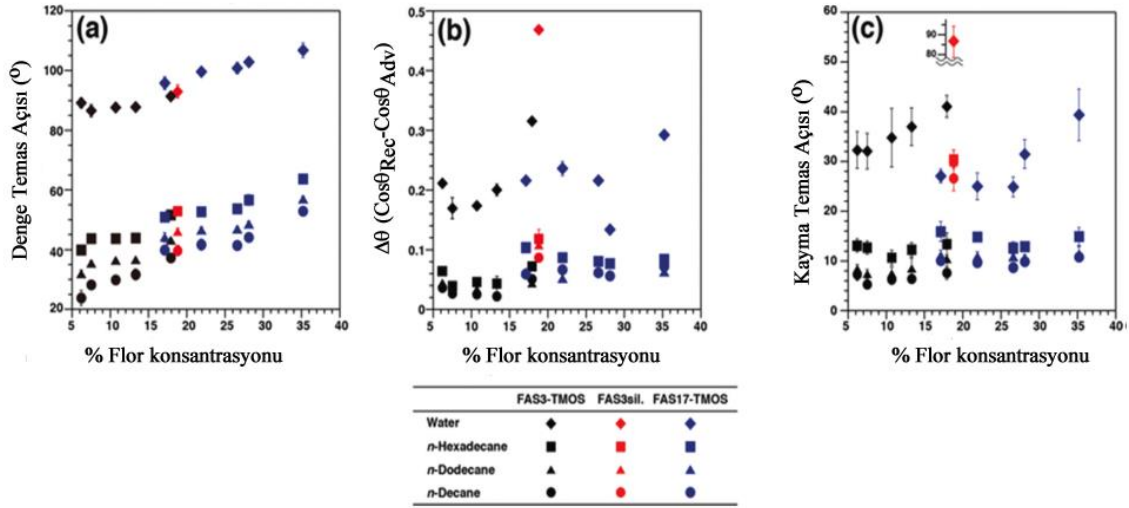
Şekil 2.1. SiO₂ kaplama sayısının ve partikül çapının temas açısı üzerine etkisi (Li ve ark., 2016)



Şekil 2.2. Deney prosedürü sistematik diyagramı (Li ve ark., 2016)

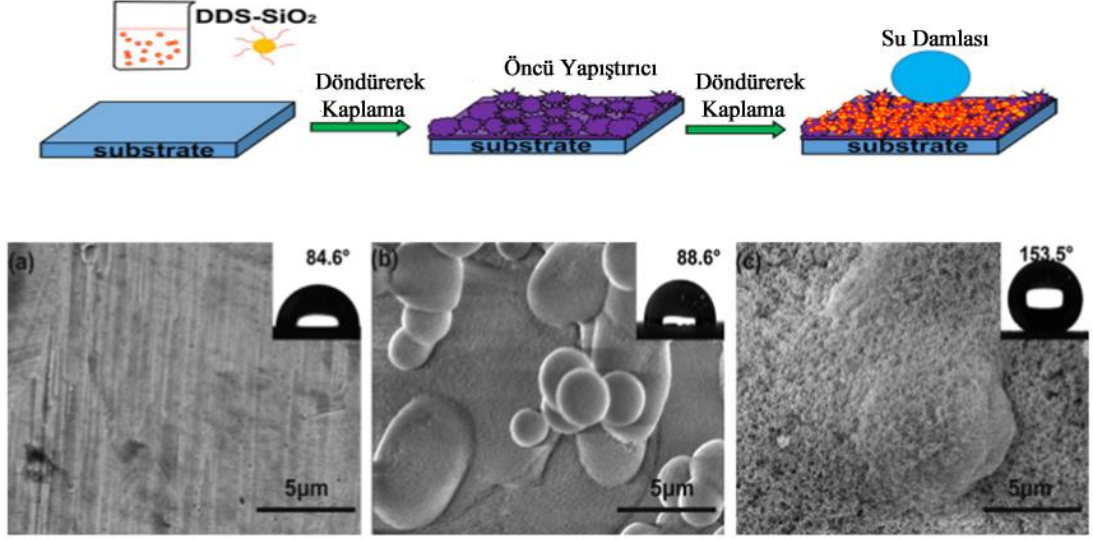
Park ve ark. (2013) spin kaplama yöntemi ile cam yüzeyleri iki farklı zincir uzunluğuna sahip perfloroalkil bileşikleri ile modifiye ederek, yüzeylerin dinamik oleofobisite değerlerinin nasıl değiştiğini pürüzlülüğe ve perfloroalkil zincir uzunluğunun bağlı olarak incelemiştir. Bu çalışmada, n-dekan, n-dodekan ve n-hekzadekan gibi çeşitli alkan sıvılara karşı oleofobiklik gösteren düz ve transparan yüzeyler sol-jel metodu ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, Si/C oranları 0,5 ile 3 aralığında olacak şekilde farklı oranlarda FAS3 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$) ve FAS17 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$) bileşiklerinin TMOS (tetrametoksi silan) ile kompozit çözeltileri, izopropanol- hidroklorik asit çözeltileri içerisinde karıştırılarak, oda sıcaklığında 24 saat süre ile sol-jel reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sol-jel karışımları cam yüzeylere spin kaplama yöntemi kullanılarak transparan yüzeyler kaplanmıştır. Ölçümler sonucunda $R_{\text{Si/C}} = 1$ sabit değerinde, FAS3, FAS3-TMOS ve FAS17-TMOS hibrid kaplamaları su, n-dekan, n-dodekan, n-hekzadekan sıvıları ile Θ_s , Θ_A/Θ_R , $\Delta\Theta_{\cos}$ ($\cos\Theta_R - \cos\Theta_A$) ve T_A s temas açısı değerleri ölçülmüş ve hesaplanmıştır. Her iki hibrid yüzey üzerinde Θ_s değerlerinin sudan n-dekana doğru azaldığı gözlenmiştir. Si/C oranının azalması ile bu dört sıvının Θ_s değerlerinde kademeli bir artış belirlenmiştir (Şekil 2.3). Su için en yüksek temas açısı ve düşük kayma açısı FAS17-TMOS kaplamalarda gözlenmiştir ve sırasıyla 104° ve 26.5° dir. Hekzadekan için en düşük kayma açısı FAS3-TMOS yüzeyinde 9.4° olarak gözlenmiştir. Diğer organik sıvılar için de en düşük kayma açısı değerleri bu yüzeyde dekan için 5.1° ve dodekan için 7° olarak rapor edilmiştir. Suyun $\Delta\Theta_{\cos}$ değerlerinin alkan sıvılara göre daha

büyük olduğu ve TAs değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. Suyun aksine, alkan sıvıların TAs değerlerinin daha küçük olduğu ve karbon sayısı ve yüzey geriliminin azalması ile azaldığı bulunmuştur. FAS17 bileşiğinin zincir hareketliliği FAS3 bileşiğinden daha az olduğu için FAS17-TMOS hibrid filmleri üzerinde alkan sıvıların $\Delta\theta_{\text{cos}}$ değerleri FAS3-TMOS hibrid yüzeyi üzerinde olduğundan daha büyük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.3. FAS3-TMOS, FAS17-TMOS ve FAS3sil. yüzeylerde a) Denge temas açısı değerleri b) $\Delta\theta_{\text{cos}}$ değerleri c) Kayma temas açısı değerleri (Park ve ark., 2012)

Wang ve ark. (2017) iki aşamalı sprey metodu kullanarak aşınma dirençli süperhidrofobik alüminyum yüzeyler elde etmişlerdir. Bu amaçla, öncelikle silika nanopartiküllerin 4 wt% etanol süspansiyonu hazırlanmıştır ve daha sonra iki aşamalı sprey yöntemi uygulanmıştır. İlk adım olarak yüzey, hidrokarbon reçine yapıştırıcı ile 5 saniye sprey metodu kullanılarak kaplanmıştır. İkinci adım olarak hazırlanan silika nanopartikül süspansiyonu 10 sn süre ile 5 kez kaplanmıştır. 24 saat oda sıcaklığında eğildikten sonra dayanıklı süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. Kaplamasız alüminyum yüzeyin statik su temas açısı 84.6° iken, ilk adımdan sonra temas açısı 88.6° ve ikinci adımdan sonra temas açısı 153.5° gözlenmiştir, kayma açısı ise 1.8° olarak kaydedilmiştir. Yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 2.4'te verilmiştir. Parmakla silme, bıçak ile çizme gibi zorlu koşullara maruz kaldığında yüzey süperhidrofobik özelliğini sürdürmüştür. Ayrıca sürüklenme azalması ve korozyon gibi özellikleri de test edilmiştir.



Şekil 2.4. Alüminyum substrat üzerinde süperhidrofobik yüzey hazırlama sistematik diyagramı. Su temas açısı; a) Kaplamasız alüminyum yüzeyde b) İlk kaplama adımından sonra b) İkinci kaplama adımından sonra (Wang ve ark., 2017)

Qing ve ark. (2017) iki adımlı kaplama metodu ile bakır substrat üzerinde süperhidrofobik/süperoleofobik yüzeyler hazırlamışlardır. Bu amaçla ilk adım olarak SiC zımpara ile cilalanan bakır plaka KOH, sodyum dodesil sülfat ve Na_2CO_3 içeren bir çözeltide elektriksel parlatma yolu ile parlatılmıştır ve hidroklorik asitte bekletilmiştir. Daha sonra $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak elektrokaplama yapılmıştır. Son olarak bir STA etanol çözeltisine daldırılarak bekletilmiştir. STA-Zn süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. İkinci adım olarak FAS ve etanol ile hazırlanan çözeltiye TiO_2 partiküllerinin eklenmesiyle oluşan süspansiyon daldırma yöntemi kullanılarak STA-Zn yüzey kaplanmıştır ve Zn/FAS- TiO_2 yüzeyi elde edilmiştir. İlk adımda elde edilen STA-Zn yüzey için temas açısı 158.3° iken Zn/FAS- TiO_2 yüzeyi için 161.8° bulunmuştur. Kayma açıları ise sırasıyla 4.6° ve 3.9° dir. Zn/FAS- TiO_2 yüzeyinde yağ temas açısı ise 152° rapor edilmiştir. Ayrıca elde edilen yüzeylerin yüzey morfolojileri elektron mikroskobu ile gözlenmiştir ve yüzeyin kimyasal kompozisyonu fotoelektron spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

Hikita ve ark. (2005) koloidal silika ve floroalkilsilan bileşiği kullanarak sol-jel yöntemi ile süper sıvı itici yüzey hazırlamışlardır. Koloidal silika ve floroalkilsilan bileşiğinin miktarları optimize edildiğinde, yüzeyler su ve yağ için itici özellik göstermiştir. TEOS (tetraetoksi silan) - HCl çözeltisine, farklı konsantrasyonlarda koloidal silika ve FOETES (heptadekafloro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)trietoksisilane) ilave edilerek oda sıcaklığında 30dk karıştırılmıştır. Daha sonra spin kaplama yöntemi ile (2000 rpm, 1

dk) yüzeyler kaplanmıştır. Kaplanan yüzeyler 1 saat için 423K'de kurutulmuştur. Yüzeylerin karakterizasyonu için SEM, TEM, AFM ve ADXPS analizleri ve temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Silikasız yüzeyde su ve dodekan için temas açıları sırasıyla 100° ve 40° olarak gözlenirken, dodekan için silika miktarı 30 wt% olduğunda max. temas açısı gözlenmiştir, 120° ve su için temas açısı 150° gözlenmiştir (FOETES 15 wt% sabit). Bu şekilde pürüzlülük oranının, ıslanma üzerindeki etkisine yönelik bir araştırma yapılmıştır. Ayrıca kimyasal etkiyi araştırmak için silika içeriği sabit tutulup, FOETES konsantrasyonu değiştirilerek, ıslanma özelliklerinin F/Si atomik oranına ve FOETES konsantrasyonuna bağlılığı araştırılmıştır.

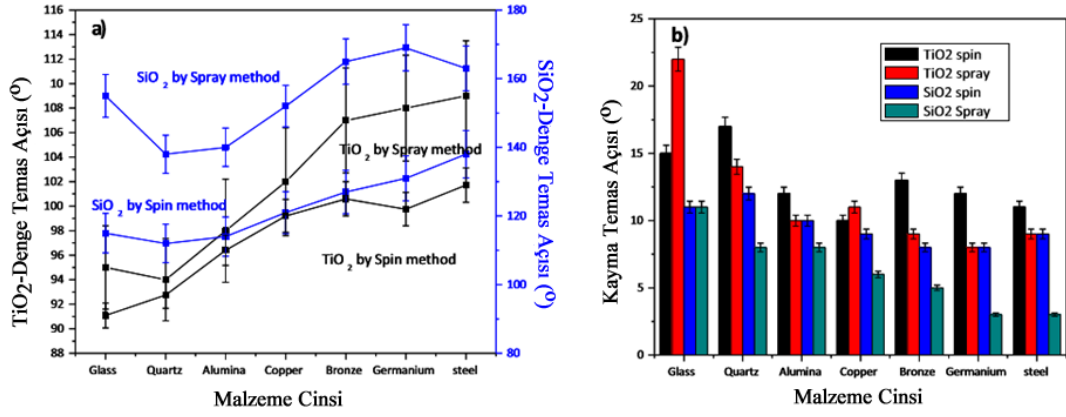
Gurav ve ark. (2011) sol-jel metodu ile cam yüzeylerde su itici silika kaplamalar hazırlamışlardır. Bu amaçla, tetrametoksi silane (TMOS), metanol (MeOH), NH₄F ve su kullanılarak hazırlanan çözeltiye yüzeyler daldırılarak kaplama yapılmıştır. Hazırlanan filmler 80°C'de kurutulduktan sonra heksametildisiloksan (HMDSO) and heksametildisilazan (HMDZ) ile modifiye edilmiştir ve kurutma işlemi tekrarlanmıştır. Hazırlanan silika filmlerde , HMDSO ve HMDZ ajan v% 0-1 aralığında ve süre 1-3 saat aralığında değişmektedir. Bu ajanlar kullanılarak yapılan işlemin, yüzeyleri hidrofilikten hidrofobik hale getirdiği gözlenmiştir. Ajan kullanılmayan yüzeyde temas açısı 0° iken, HMDSO (v% 1) kullanılan yüzeyde temas açısı 122° ve HMDZ (v% 1) kullanılan yüzeyde temas açısı 165° ölçülmüştür. Ayrıca yüzeylerin SEM, FTIR analizleri de gerçekleştirilmiş olup kimyasal ve termal testler de uygulanmıştır. Sülfürik asit ile yapılan kimyasal test sonucunda HMDSO ve HMDZ ile modifiye edilmiş yüzeylerin temas açıları sırasıyla 94° ve 125° bulunmuştur. Uygulanan termal test sonucunda ise HMDSO ve HMDZ ile modifiye edilmiş yüzeylerin 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrofobik özelliğini kaybettiği ve süperhidrofilik hale geldiği gözlenmiştir.

Miwa ve ark. (2000) pürüzlü yüzeylerin kayma açısı üzerine etkisini araştırmak amacıyla, alüminyum asetilasetonat (AACA) ve FAS17 gibi iki farklı su itici ajan kullanarak süperhidrofobik yüzey hazırlamışlardır. Bu çalışma kapsamında, öncelikle böhmit tozu ve su itici ajan olarak kullandıkları alüminyum asetilasetonat bileşiğini etanol içerisinde karıştırmışlardır. 20dk sonikasyon işleminden sonra spin kaplama yöntemi ile cam yüzeylere kaplama yapılmıştır (1000 rpm 10 sn) ve 500°C'de 20 sn pişirme işlemi uygulanmıştır. Ayrıca (Heptadekaflorodecyltrimetoksisilane -CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si-(OCH₃)₃) FAS17'nin metanol ve su ile hazırlanan çözeltisi 250°C'de buharlaştırma yoluyla yüzeylere kaplanmıştır. Hazırlanan kaplamaların karakterizasyonu için temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmüştür. FAS17 ile kaplı yüzeyde temas açısı 105.4° ölçülürken,

AACA ile kaplı yüzeylerde böhmit-etanol oranının azalması ile temas açının kademeli olarak 147.1° 'den 160.9° 'ye arttığı gözlenmiştir. Böhmit-etanol oranına bağlı olarak en düşük kayma açısı ise 1° 'den az bulunmuştur. Ayrıca kaplamaların SEM ve AFM analizleri de gerçekleştirilmiştir.

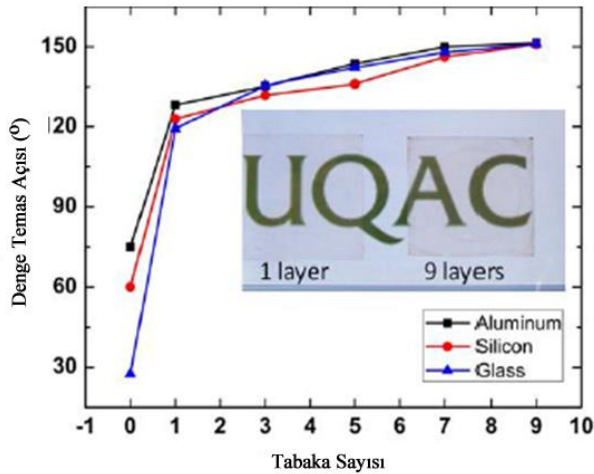
Suzuki ve ark. (2007) düz ve pürüzlü floroalkilsilan kaplamalar hazırlayarak bir su damlasının donma ve hidrofobisite özelliklerini incelemiştir. Bu amaçla, temizlenen Si tabaka yüzeyleri 1 gün için *1H,1H,2H,2H*-perflorodeciltrimetoksisilane (FAS-17) ile benzen içine daldırılmıştır ve düz yüzeyler elde edilmiştir. Pürüzlü yüzey elde etmek için ise yüzeyler 1 gün için FAS17 ile ksilen içine daldırılmıştır. Elde edilen yüzeyler yıkanarak 80°C 'de kurutulmuştur. Yüzeylerin temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmüştür. Düz ve pürüzlü yüzeylerin temas açıları sırasıyla 107° ve 110° , kayma açıları ise 10° ve 27° bulunmuştur. Ayrıca yüzey karakterizasyonu için AFM ve KFM analizleri gerçekleştirilmiştir. Yanı sıra aynı yüzeyler üzerinde aşırı soğutulmuş bir su damlasının donma sıcaklığı DSC kullanılarak incelenmiştir. Düz yüzey ve pürüzlü yüzey için donma sıcaklıkları sırasıyla -22.7°C ve -21.5°C olarak rapor edilmiştir.

Mahadik ve ark. (2017) titanyum bütoksit (TBT) ve metiltrimetoksisilan (MTMS) kullanarak spin ve spray metodları ile farklı yüzeyli (cam, kuartz, alümina, germanyum, bakır, çelik, pirinç) su itici kaplamalar hazırlamışlardır. TiO_2 kaplamalar hazırlamak için 1:8.15:20.24 TBT: H_2O (13 M NH_4OH) belirlenmiş mol oranlarında sol-jel reaksiyonu kurulmuştur (oda sıcaklığında, 2 saat). SiO_2 kaplamalar hazırlamak için ise MTMS: MeOH: H_2O (13 M NH_4OH) 1:138.6:146.95 belirlenmiş mol oranlarında, oda sıcaklığında 24 saat sol-jel reaksiyonu kurulmuştur. Hazırlanan çözeltiler ile yüzeylere spin (2000 rpm, 1 dk) ve spray (100°C , 45sn) kaplamalar yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonu için SEM ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmüştür. Spin ile kaplanan düz cam yüzeyler üzerinde su temas açısı 85° (TiO_2) ve 91° (SiO_2) gözlenmiştir. Spin kaplama yöntemi ile yapılan TiO_2 cam kaplamada su için temas açısı 91° , kayma açısı 15° ; spray metodu ile kaplanan TiO_2 cam yüzeyde su temas açısı 95° , kayma açısı 20° 'den fazladır. Spin kaplama yöntemi ile hazırlanan SiO_2 cam yüzeylerde su temas açısı $\sim 120^\circ$, kayma açısı 10° üstünde; Spray kaplama ile hazırlanan SiO_2 cam yüzeyler için su temas açısı 150° üzerinde ve kayma açısı 10° üzerindedir (Şekil 2.5). Cam ve diğer yüzeyler için rapor edilen temas açısı ve kayma açısı değerleri Şekil 2.5'te verilmiştir. Ayrıca bu yüzeylerde TMCS ile yüzey modifikasyonunun ıslanmaya etkisi incelenmiştir ve kaplamaların mekanik, termal dayanıklılıkları rapor edilmiştir.



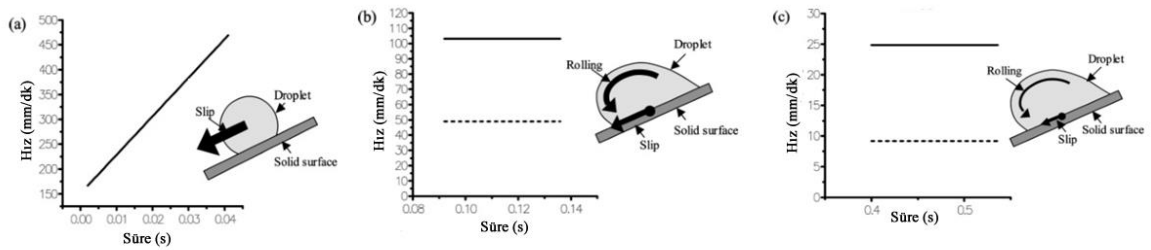
Şekil 2.5. Çeşitli substratlar üzerinde suyun; a) Denge Temas açısı b) Kayma temas açısı değerleri (Mahadik ve ark., 2017)

Brassard ve ark. (2012) çeşitli yüzeylerde (alüminyum, cam, silikon) florin esaslı süperhidrofobik kaplamalar hazırlamışlardır. Bu amaçla, etanol ve amonyum hidroksit karışımına damla damla TEOS (tetraetoksisilan) ilave edilmiştir ve transparan karışım opak hale gelmiştir. Daha sonra sentezlenen silika nanopartiküller FAS17 (C₁₆H₁₉F₁₇O₃Si) ile işlevselleştirilmiştir. Spin metodu ile yüzeyler kaplanmıştır ve kaplamalar 70°C 'de kurutulmuştur. Yüzeylerin SEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır, ayrıca temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmüştür. Cam yüzeylerde 1 kaplama katmanı sonrası su temas açısı 120°'ye yükselirken 9.kaplama katmanı sonrasında 150°'ye çıkmıştır.



Şekil 2.6. Kaplama katmanları sayısına göre farklı yüzeylerdeki temas açısı değişimi (Brassard ve ark., 2012)

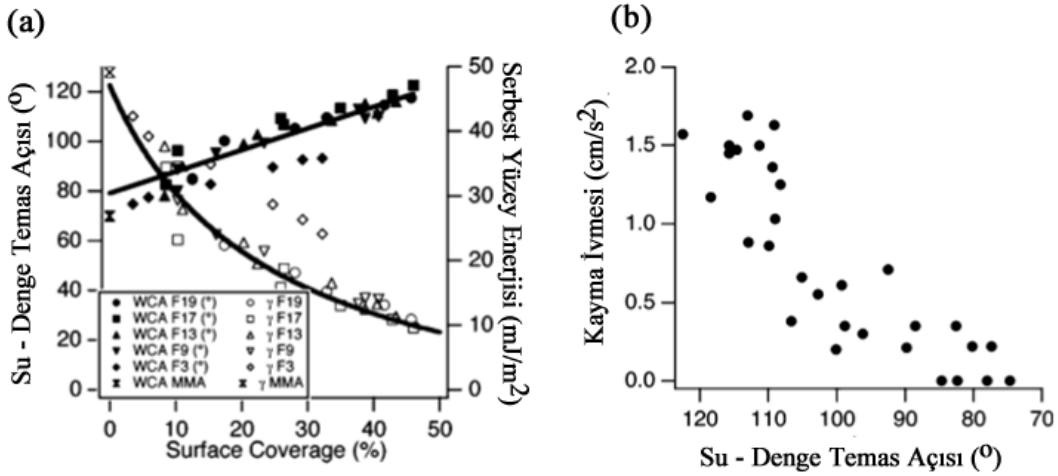
Sakai ve ark. (2006) süperhidrofobik, floroalkilsilan ve alkilsilan şeklinde üç farklı kaplama yaparak bu kaplamaların temas açısı, kayma açısı ve kayma hız değişimi gibi parametrelerini incelemişlerdir. Si substratlar öncelikle etanolde temizlenmiş ve daha sonra sıvı N₂ içinde kurutularak bir de fotokimyasal olarak vakum UV'de temizlenmiştir ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Ardından bütün kaplamalar Si substrat üzerine kaplanmıştır. Süperhidrofobik kaplama için ticari bir boya kullanılarak spray metodu ile kaplanmıştır. Silan kaplamalar için CVD (chemical vapour deposition) metodu kullanılmıştır ve su itici ajan olarak ODS (oktadesil trimetoksi silan) ve FAS3 (trifloro propil trimetoksi silan) kullanılmıştır. Alkilsilanlı kaplama 423K'de kurutulurken, floroalkilsilan kaplama 448K'de 1 saat kurutulmuştur ve daha sonra yüzeyler metilen klorid, etanol ve su ile durulanmıştır. Süperhidrofobik kaplama, ODS kaplama ve FAS3 kaplama için temas açıları sırasıyla 150°, 100° ve 79.5° bulunmuştur. Temas açısı karmaşası ise sırasıyla, 5°, 10° ve 13° gözlenmiştir. Yüksek hızlı bir kamera sistemi ile hazırlanan bu kaplamalar 35°'lik sabit bir eğimli iken su damlası için kayma davranışı ve kayma hız değişimi sonuçları da verilmiştir. Kayma davranışını belirlemek için damla ile birlikte bir indikatör kullanılarak onun da hızı incelenmiştir ve bunun sonucunda süperhidrofobik kaplama üzerinde su damlasının, yuvarlanmadan kaydığı, ODS ve FAS3 kaplı yüzeylerde ise yuvarlanma ile birlikte kayma görüldüğü belirtilmiştir. Süperhidrofobik kaplama üzerinde su damlası sabit hız değişimi ile hareket ederken, ODS kaplamada 0.08 sn'den sonra ve FAS3 kaplamada 0.10 sn'den sonra hız sabittir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. a) Süperhidrofobik kaplama b) ODS kaplama c) FAS3 kaplama hız grafikleri (Sakai ve ark., 2006)

Yoshida ve ark. (2006) düz bir polimer kaplama hazırlayarak su damlasının temas açısı ve kayma hareketini incelemişlerdir. Bu amaçla MMA-FMA kopolimerleri, FMA zincir uzunlukları (0-100%) değiştirilerek hazırlanmıştır. FMA-F3 (2,2,2-trifloroetil metakrilat), FMA-F9 (2-(perflorobütül)etil metakrilat), FMA-F13 (2-(perfloroheksil)etil

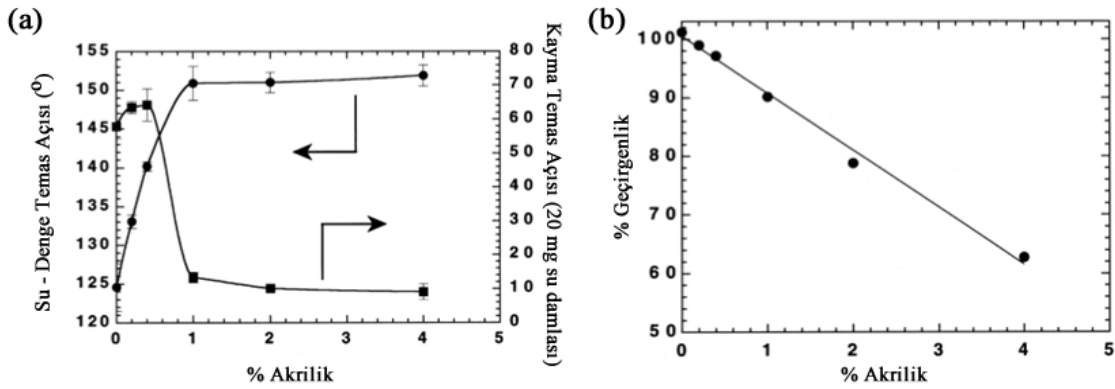
metakrilat, FMA-F17 (2-(perflorooktil)etil metakrilat, FMA-F19 (2-(perfloro-7-metiloktil)etil metakrilat kopolimerlerinin 2-bütanondaki çözeltileri, cam yüzeylere spin kaplama yöntemi ile 1500 rpm de 10 sn de kaplanmıştır. Daha sonra yüzeyler 120° de 1 saat kurutulmuştur. Yüzey enerjisi, yüzey içeriği ve su temas açısı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Buna göre yüzey enerjisinin, zincir uzunluğunun artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Maksimum temas açısı 120° (FMA-F19 ve FMA-F17) ve minimum yüzey enerjisi 10 mJ/m² olarak rapor edilmiştir. 35° eğimli yüzeylerde, su damlasının kayma davranışı incelenmiştir. Su damlasının düz bir yüzey üzerinde kayma davranışının, statik hidrofobisiteye bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Statik ve dinamik hidrofobisite ise yüzeylerin kimyasal yapısı tarafından kontrol edilir yani kısa zincirli floroalkil kaplamalar küçük temas açısı, temas açısı karmaşası, kayma açısı ve kayma hız değişimi oluştururken, orta uzunlukta floroalkil zinciri orta değerler oluşturur. Uzun floroalkil zincirli kaplamaların ise büyük temas açısı ve kayma hız değişimi, küçük temas açısı karmaşası ve kayma açısı oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. a) Su temas açısı- yüzey enerjisi- yüzey içeriği arasındaki ilişki b) Su temas açısı ve kayma hız değişimi arasındaki ilişki (Yoshida ve ark., 2006)

Nakajima ve ark. (2000) ışık geçiren süperhidrofobik yüzeyler hazırlamışlardır. Bu amaçla alkolde çözünür bir akrilik polimeri etanolda çözerek oluşturdukları polimer çözeltisini, ağırlık oranları 0,1 ve 0,06 olan TEOS ve HCl, etanol içinde 19 saat karıştırarak oluşturdukları çözeltilere ilave etmişlerdir. 1 saat karıştırıldıktan sonra bu karışıma bir silica-sol eklemişlerdir. Final çözeltisinde TEOS ve katı silika konsantrasyonları sırasıyla 1.7 ve 1.2 w% dir. Filmlerdeki akrilik polimer konsantrasyonu

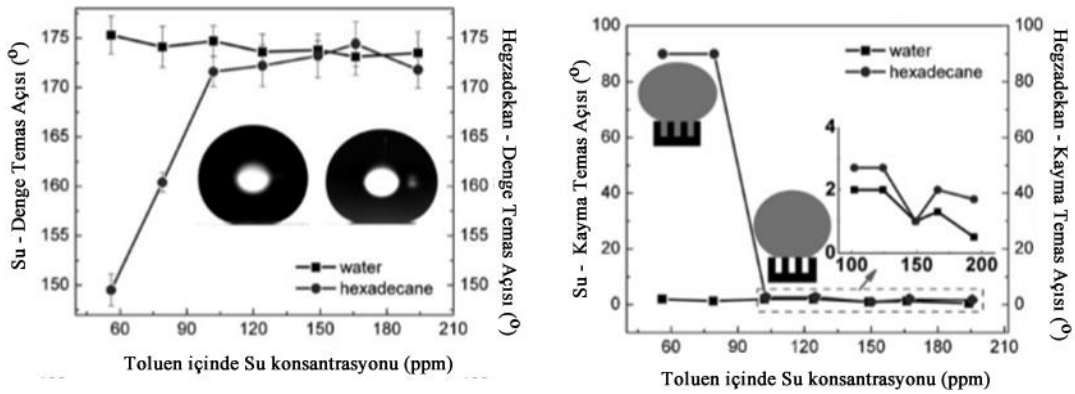
ise 0, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 ve 4.0 w% dir. Elde edilen çözeltiler spin kaplama yöntemi ile 1500 rpm 10 sn için cam yüzeylere kaplandıktan sonra yüzeyler oda sıcaklığında bir kaç dakika kurutulmuştur. Bu kaplama prosedürü beş kez tekrarlanmıştır ve hava ortamında 30 dakika için 500°C yakma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra heptadekaflorodeciltrimetoksisilanın etanol çözeltisi oda sıcaklığında su ile çözeltisi hazırlanmıştır ve bu çözelti hazırlanan silika kaplamalar üzerine buharlaştırma yoluyla kaplanmıştır. Kaplamaların temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmüştür ayrıca yüzeylerin pürüzlülük oranları da incelenmiştir. Polimer konsantrasyonunun artışıyla temas açısının artmasına rağmen, kayma açısı başlangıçta 0.4 w% polimer konsantrasyonuna kadar artar fakat ondan sonra azaldığı rapor edilmiştir. Sonuç olarak polimer konsantrasyonu artırıldığında 150° üstünde temas açısı ve 10° altında kayma açısı rapor edilmiştir. Ayrıca yüzeylerin ışık geçirgenliği kontrol edilmiştir. Akrilik polimer miktarı arttıkça geçirgenliğin arttığı gözlenmiştir (Şekil 2.9).



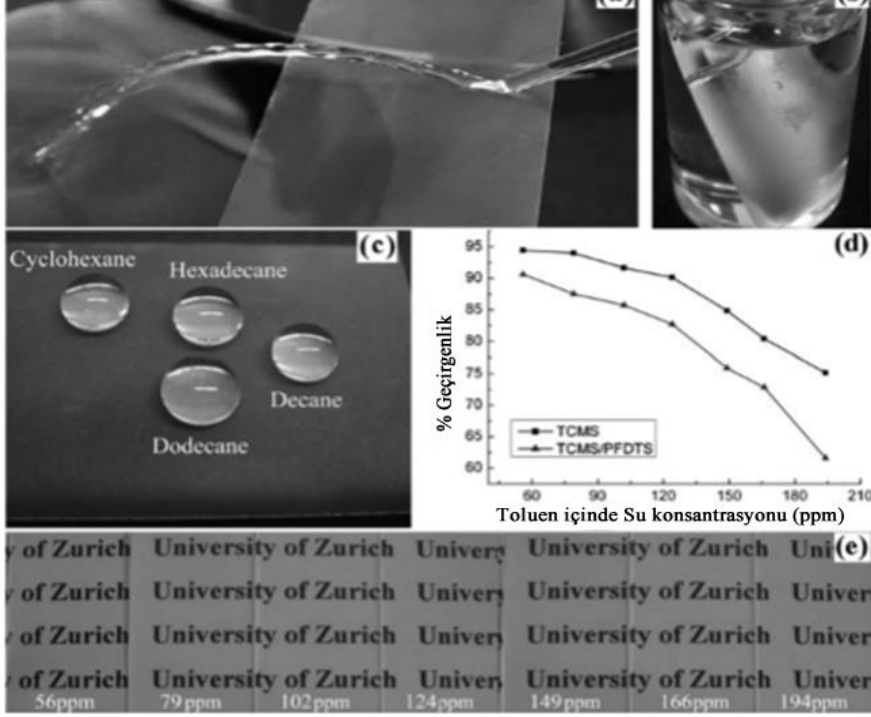
Şekil 2.9. a) Suyun temas açısı ve kayma açısının akrilik içeriği ile ilişkisi b) Akrilik içeriğinin ışık geçirgenliğine etkisi (Nakajima ve ark., 2000)

Zhang ve Seeger (2011), silikonanofilamentlere dayalı ultradüşük kayma açılı süperoleofobik kaplamalar hazırlamışlardır. Bu amaçla öncelikle triklorometilsilan (TCMS)'nin hidroliz ve kondenzasyonu sırasında su konsantrasyonunu düzenleyerek, toluende CVD (chemical vapor deposition) yöntemi kullanarak farklı mikro yapıları silikon nanofilamentler hazırlamışlardır. Daha sonra nanofilamentleri O₂ plazma kullanarak aktive etmişlerdir ve sonra perflorodesiltri-klorosilan (PFDTs) ile modifiye etmişlerdir ve bunun sonucunda çeşitli polar olmayan sıvılara karşı (yağ, toluene, heksadekan, dekan, sikloheksan) yüksek temas açılı, düşük kayma açılı, mükemmel transparanlık ve kimyasal, çevresel dayanıklılığı yüksek kaplamalar elde etmişlerdir. TCMS kaplı yüzeylerde su temas açısı 167.8° ve kayma açısı 5.2° gözlenirken polar olmayan sıvılar için temas açısı 0°

gözlenmiştir. PFDTs kaplamadan sonra yani TCMS/PFDTs kaplı yüzeylerde su temas açısı 173.1 ve kayma açısı 1.3° gözlenirken hegzadekan için temas açısı 174.4° ve kayma açısı 2° bulunmuştur. Bu yüzeyde yağ temas açısı 172.2° ve kayma açısı ise 1.2° rapor edilmiştir ($C_{su} = 166$ ppm). Su temas açısı ve kayma açısının su konsantrasyonuna bağlı olmadığı fakat hegzadekanın su konsantrasyonuna güçlü şekilde bağlı olduğu ve su konsantrasyonu arttıkça temas açısının arttığı ve kayma açısının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 2.10). Farklı su konsantrasyonlarına bağlı olarak yüzey topografisi görüntüleri verilmiştir, su konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir ve bu da temas açısı ve kayma açısını etkilemektedir. Ayrıca yüzeylerin NaOH ve H₂SO₄ ile muameleleri sonucunda dayanıklılıkları test edilmiş ve NaOH ile muamele sonrası yüzeylerde temas ve kayma açısında bir değişiklik olmamıştır fakat H₂SO₄ ile muamele sonrasında kayma açısında bir artış gözlenmiştir. Işık geçirgenliği testinde ise su konsantrasyonu arttıkça ışık geçirgenliğinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.10. TCMS/PFDTs kaplı cam yüzeyler üzerinde su konsantrasyonuna bağlı olarak su ve hegzadekan a) temas açısı b) kayma açısı (Zhang ve Seeger, 2011)

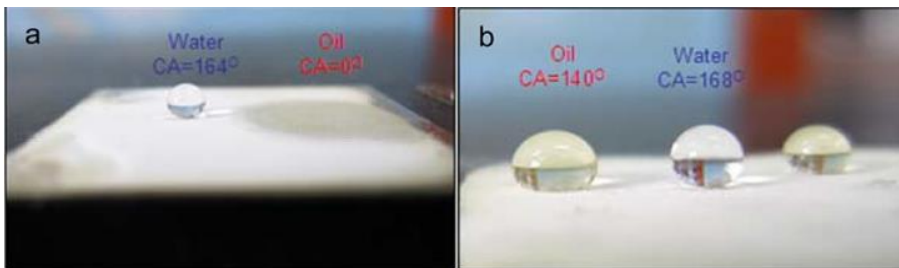


Şekil 2.11. TMCS/PFDTs kaplı cam yüzeylerde a) toluen püskürtme b) Toluen içinde c) polar olmayan sıvı damlaları d) TMCS- ve TMCS/PFDTs kaplı yüzeylerin su konsantrasyonuna bağlı ışık geçirgenliği e) kağıt üzerinde TMCS/PFDTs kaplı yüzeyler. a ve c örneklerinde $C_{su} = 166$ ppm (Zhang ve Seeger, 2011)

Martin ve Bhushan (2017), transparan, aşınma dirençli süperhidrofobik ve süperoleofobik polidimetilsiloksan (PDMS) yüzeyler hazırlamışlardır. Bu amaçla öncelikle 5 mm kalınlığında PDMS yüzeyler elde etmek için 1:10 ağırlık oranında kür ajanı ve baz karıştırmışlardır. Karışım, uygulama yapılmamış PDMS hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 15 dakika vakumda bırakılmıştır. Karışım 70°C 'de 2 saat kürlenmiştir. Düz PDMS yüzeylerden farklı olarak, mikro desenli PDMS yüzeyleri 4 adımda hazırladıktan sonra yüzeyleri UVO (ultravioletozon) ile aktive etmişlerdir. Kaplama karışımını hazırlamak için, hidrofobik silika nanopartiküller %40 THF (tetrahidrofuran) ve %60 IPA (izopropil alkol) çözeltisinde ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edilmiştir. Daha sonra metilfenil silikon resin ilave edilerek tekrar sonike edilmiştir. Hazırlanan bu karışım spray tabancası ile yüzeylere püskürtülmüştür. Kalan çözücüü uzaklaştırmak için yüzeyler 5 dakika 70°C 'de kurutulmuştur. Ardından tekrar 60 dakika UVO ile ışlandıktan sonra trikloro(1H,1H,2H,2H-perflorooktil)silan ile buhar birikim yöntemi ile kaplanmıştır. Düz PDMS, mikrodesenli PDMS yüzeylerde, PDMS

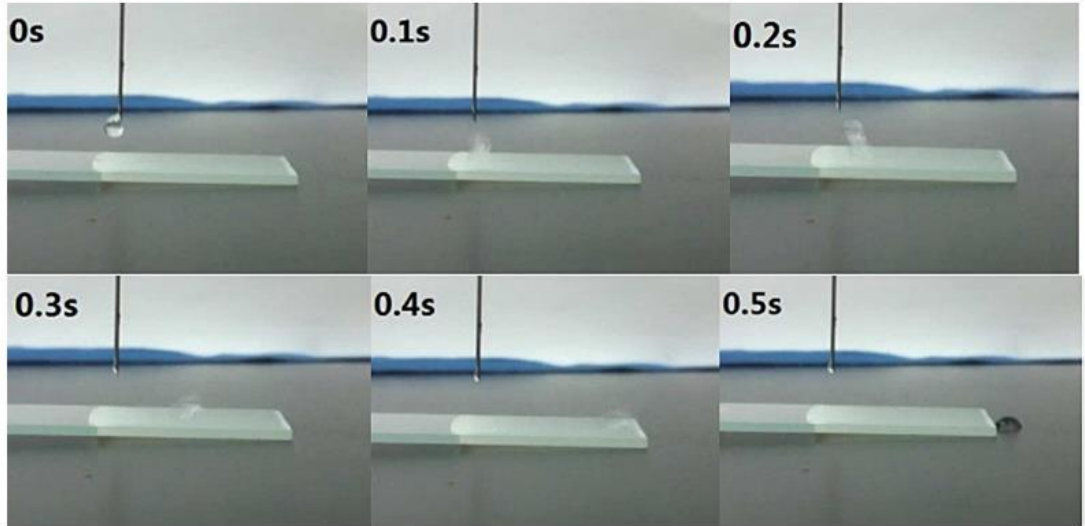
silika nanopartiküllü, PDMS florlanmış, mikrodesenli silika nanoartiküllü, mikrodesenli florlanmış, PDMS florlanmış-silika nanopartiküllü ve mikrodesenli florlanmış-silika nanopartiküllü 8 farklı yüzeyde temas açısı ve kayma açısı ölçümleri alınmıştır. PDMS florlanmış, florlanmış-nanopartiküllü yüzeylerde ve mikrodesenli florlanmış, florlanmış-nanopartiküllü yüzeylerde 1° altında kayma açısı gözlenmiştir. Hekzadekan için PDMS florlanmış-nanopartiküllü ve mikrodesenli florlanmış-nanopartiküllü yüzeylerde sırasıyla 2° ve 3° kayma açıları elde edilmiştir. Ayrıca yüzeyler için aşınma direnci ve transparanlık testleri yapılmıştır.

Dong ve Ha (2011), süperhidrofobik ve oleofobik yüzey sentezlemek amacıyla 1H, 1H, 2H, 2H- perflorooktil trikloro silan (PFTS) ve 1,3,5,7,9,11,14-heptaisobütül trisiklo-(7.3.3.1.(5,11)) heptasiloksan-endo-3,7,14- triol bileşiklerini tetrahidrofur (THF) içinde çözerek karışıma trietilamin (TEA) ilave etmişlerdir ve oda sıcaklığında 4 saat reaksiyon gerçekleşmiştir. Daha sonra TEOS ve amonyak/etanol çözeltisi eklemişlerdir ve karışımı 5 saat karıştırarak süspansiyon elde etmişlerdir. Oluşan süspansiyonu cam yüzeylere kaplamışlardır ve kaplanan yüzeyler 110°C 'de 2 saat kurutulmuştur. Yüzey enerjisini düşürmek için hazırlanan yüzeyler, bir floro-kopolimer ile modifiye edilmiştir. Perfloroalkil metakrilik kopolimer ve etanol karışımı spin kaplama yöntemi ile 1000 rpm 30 sn kaplanmıştır. Daha sonra modifiye edilen yüzeyler 85°C 'de 2 saat kurutulmuştur. Kaplamalar üzerinde, modifiye öncesi ve sonrasında su ve yağ temas açıları ve kayma açıları ölçülmüştür. Modifikasyon öncesi yüzeyde su temas açısı 164° ve kayma açısı 4° bulunurken yağ temas açısı gözlenmemiştir. Modifikasyon sonrası yüzeyde su temas açısı 168° ve kayma açısı 2° iken yağ temas açısı 140° ve kayma açısı 38° rapor edilmiştir (Şekil 2.12). Ayrıca yüzeylerin SEM, TEM, EDX analizleri gerçekleştirilmiş olup yüzeyler üzerinde su damlasının kayma davranışı da incelenmiştir.



Şekil 2.12. Yüzey üzerinde su ve yağ damlalarının görüntüleri a) modifikasyon öncesi b) modifikasyon sonrası (Dong ve Ha, 2011)

Luo ve ark. (2015), su ve yağ itici yüzeyler sentezlemek amacıyla dodekafloheptilmetakrilat (DFMA), γ -metakriloksipropiltrimetoksilan (γ -MPS) ve tetrahidrofuran (THF) üç boyunlu bir balona koyarak bu karışıma AIBN (azobis(2-metilpropionitril) ekleyerek 8saat 64°C'de karıştırılmıştır ve floreoalkil silan kopolimeri elde edilmiştir. Daha sonra TEOS, su ve HCl ilave edilmiştir ve 5 saat daha reaksiyon sürdürülmüştür. Belli miktarda SiO₂ nanopartikülleri eklenerek dip-daldırma yöntemi ile cam yüzeylere kaplanmıştır. Yüzeylerin SEM, AFM, FTIR analizleri yapılmış ve aynı zamanda UV spektrofotometre ile yüzeylerin ışık geçirgenliği incelenmiştir. Ayrıca yüzeyler üzerinde su, etilen glikol ve hekzadekan temas açıları ölçülerek su damlasının kayma davranışında gözlenmiştir. Silika partikül eklenmediğinde elde edilen temas açıları su için 106°, etilen glikol için 92°, hekzadekan için 81°; silika partikül eklendikten sonra (SiO₂ mol oranı : 0,3) su temas açısı 154°, etilen glikol temas açısı 150° ve hekzadekan temas açısı 115°'dir. Silika içeriğinin artması ile temas açının arttığı gözlenmiştir. Kayma hızı için yapılan çalışmada 3° eğilmiş yüzeyde su damlası 3 cm'lik yüzeyi tamamen terketmek için 0,5 sn zamana ihtiyaç duyduğu rapor edilmiştir. Yüzeylerin mekanik ve termal testleri de yapılmıştır.



Şekil 2.13. Eğimli yüzey üzerinde su damlasının kayma görüntüsü (Luo ve ark., 2015)

Brown ve Bhushan (2015), süperhidrofobik/süperhidrofilik yüzey geliştirmek amacıyla tabaka tabaka spreylere kaplama yapmışlardır. Öncelikle polidialildimetilamonyak klorid bileşiminin sudaki çözeltisini hazırlamışlardır. Ardından silika nanopartiküllerin etanoldeki çözeltisi hazırlanmıştır ve sonra da florosüpfaktant çözeltisi etanol ile

seyreltilmiştir. İlk adım olarak cam yüzeyler PDDA çözeltisi ile, ikinci adım olarak SiO₂ NP çözeltisi ile, üçüncü adım olarak tekrar PDDA çözeltisi spray tabancası yardımıyla püskürterek kaplanmış ve 140°C’de 1 saat kurutularak ardından florosürfaktant çözeltisi ile kaplanmıştır ve havada kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen yüzeylerde, su, oktan, dekan, dodekan, tetradekan ve hegzadekan sıvıları için temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmüştür. Ayrıca yüzeylerin AFM ve RMS analizleri yapılarak, yağ-su ayırma ve leke testi uygulanmıştır. Düz kaplamalarda hegzadekan için temas açısı 79° gözlenirken, katman katman kaplama sonrasında hegzadekan için temas açısı 157° ve kayma açısı ise 3.7° rapor edilmiştir. Diğer sıvılar için ölçülen temas açısı ve kayma açısı değerleri ise Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Düz ve katman katman kaplama uygulanmış yüzeyler üzerinde çeşitli sıvıların temas açısı ve kayma açısı değerleri (Brown ve Bhushan, 2015)

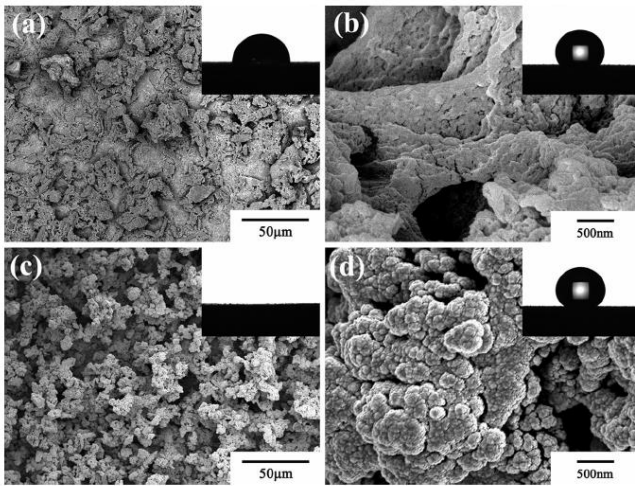
Sıvı	Yüzey Gerilimi (mN/m)	Düz PDDA/FL Tabaka tabaka kompozit kaplama		
		Temas açısı (°)	Temas açısı (°)	Kayma açısı (°)
Oktan	21.14	63 ± 1	153 ± 1	10 ± 1
Dekan	23.37	68 ± 1	154 ± 1	7 ± 1
Dodekan	25.35	73 ± 1	158 ± 1	4 ± 1
Tetradekan	26.13	76 ± 1	157 ± 1	3.8 ± 0.3
Hekzadekan	27.05	79 ± 1	157 ± 1	3.7 ± 0.4
Su	71.99	10 ± 2	<5	-

Zimmermann ve ark. (2008), süperhidrofobik ve süperoleofobik yüzey elde etmek için silikon nano-iplik (SN) yüzeyleri modifiye etmişlerdir. Modifikasyon için oktadesil triklorosilan (OTS) ve 1H,1H,2H,2H-perflorooktil klorosilan (PFOTS) kullanmışlardır. Modifiye edilmemiş SN yüzeyinde su temas açısı 165° gözlenirken, yüzey hegzadekan ile tam ıslanır (CA=2°). OTS ile modifiye edilmiş yüzeylerde su temas açısı 167°’ye yükselirken, hegzadekanda aynı sonuç elde edilmiştir. PFOTS ile modifiye olmuş yüzeylerde su temas açısı 168° iken hegzadekan temas açısı 140° gözlenmiştir (Şekil 2.14). Yüzeylerin ayrıca SEM ve XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.14. PFOTS ile modifiye edilmiş SN yüzeyler üzerinde su hegzadekan (sarı) ve su (mavi) damlaları (Zimmermann ve ark., 2008)

Yang ve ark. (2014), süperhidrofilik ve süperoleofobik yüzeyler oluşturmak için spray metodu kullanarak CTS bulunan nanokompozit yüzeyler tasarlamışlardır. CTS (kitosan) ve PFO (sodyum perflorooktanoat) kullanılarak oluşturulan CTS-PFO polimeri etanolde çözülerek cam, bakır ve paslanmaz çelik yüzeylere kaplanmıştır. Farklı olarak CTS-PFO/SiO₂ kaplı yüzeyler hazırlamak için asetik asit ile hazırlanmış CTS çözeltisine silika nanopartiküller ilave edilmiştir ve ardından PFO eklenerek oluşan polimer etanolde çözülerek cam, bakır ve paslanmaz çelik yüzeylere kaplanmıştır. CTS-PFO yüzeylerde su temas açısı 67° gözlenirken hegzadekan için 134° bulunmuştur. CTS-PFO/SiO₂ yüzeylerde ise su temas açısı 0° gözlenirken, hegzadekan temas açısı 157° rapor edilmiştir. Ayrıca paslanmaz çelik yüzeylerde yağ/su ayırma işlemi uygulanmıştır. Yüzeylerin SEM ve XPS analizleri de yapılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. a, b CTS-PFO kaplamaların ve c, d CTS-PFO/SiO₂ kaplamaların SEM görüntüleri, su ve hegzadekan temas açısı görüntüleri (Yang ve ark., 2014)

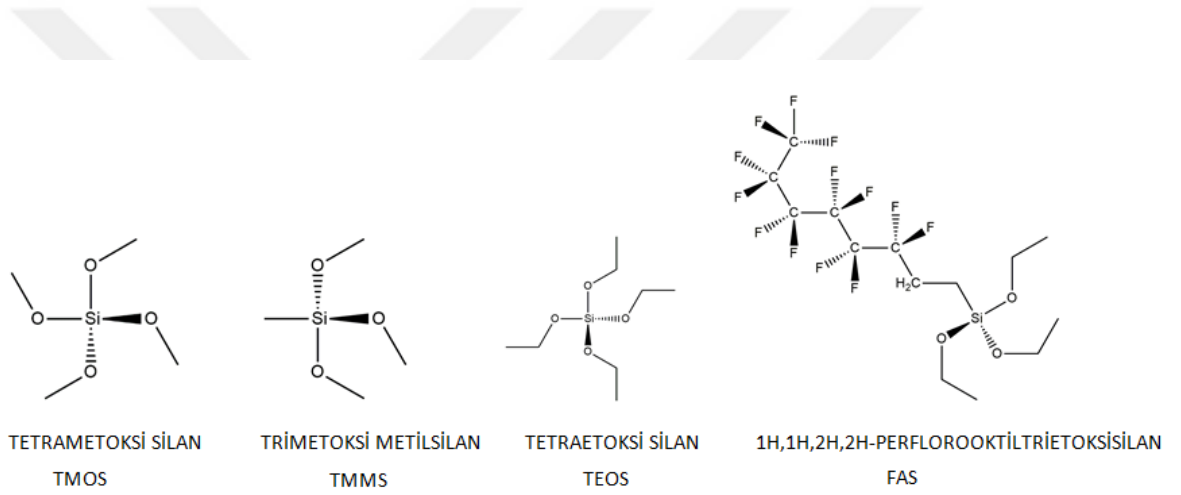
BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

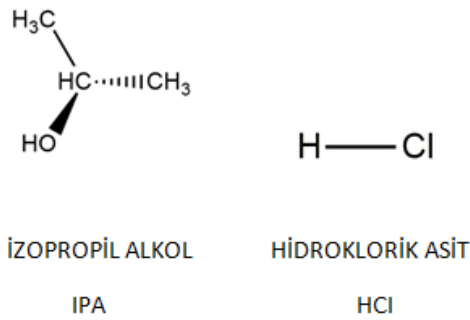
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

1H,1H,2H,2H-perfloroalkiltrioksasilan (FAS-F8261) Evonik'ten; Tetrametoksasilan (TMOS), Trimetoksi(metil)silan (TMMS), tetraetoksasilan (TEOS), hidroklorik asit (HCl) Sigma Aldrich'den; 2-Propanol (IPA), n-hekzadekan, n-tetradekan, n-dodekan, n-dekan, n-oktan Merc'den temin edilmiştir. Yüzey gerilimi 35,5 mN/m olan salata yağı Tariş marka olup marketten satın alınmıştır. Kullanılan floroalkilsilan ve alkilsilan bileşiklerinin açık formülleri Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Kullanılan floroalkilsilan ve alkilsilan bileşiklerinin açık formülleri

Ayrıca sol-jel reaksiyonu için çözücü ortamı olarak kullanılan izopropil alkol ve katalizör olarak kullanılan hidroklorik asit bileşiklerinin de açık formülleri Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. İzopropil alkol (IPA) ve hidroklorik asit (HCl) açık formülleri

Bu kimyasalların bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

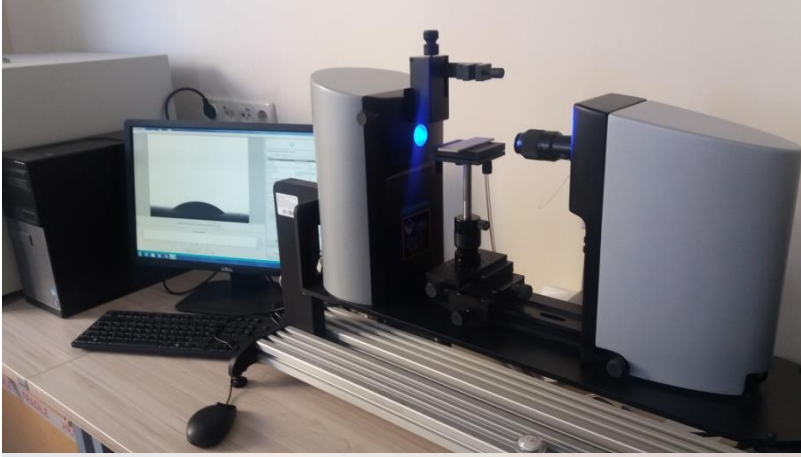
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	FAS	TMOS	TMMS	TEOS	IPA	HCI
Molekül Ağırlığı (g/mol)	510,36	152,22	136,22	208,33	60.1	36,46
Yoğunluk(g/mL, 25°C)	1,32	1,03	0,95	0,94	0,78	1,18

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. Denge Temas ve Kayma Açısı Ölçme Cihazı:

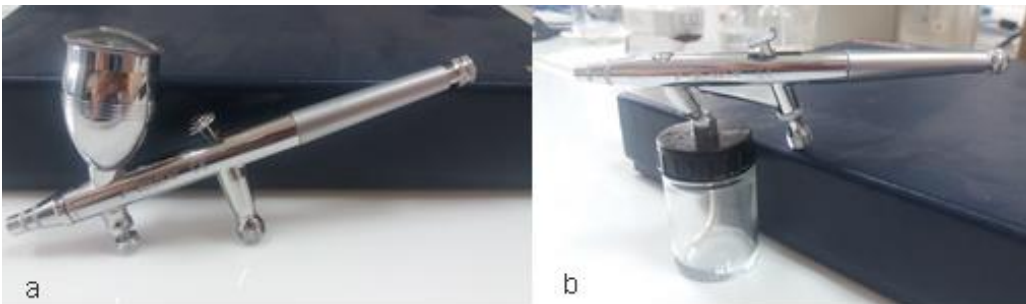
Yüzeyler üzerinde su ve yağ damlalarının denge temas açısı ve kayma açısı ölçümleri KSV-Attension Theta cihazı ve kayma açısı ölçme aparatı (Şekil 3.3) kullanılarak yapılmıştır. Temas açısı ölçümlerinde görüntü kaydedilmesinde kullanılan sistem KSV-Attension Theta optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm sistemidir. Cihaz, LED (Light Emitted Diode) ışık kaynağı, ayarlanabilir numune standı, hızlı görüntü kaydedebilen firewire CCD kamera ve kayma açısı ölçme aparatından oluşmaktadır. Sistemdeki LED ışık kaynağı, monokromatik olarak yaydığı ışınları doğrudan numuneye gönderir. Bu sayede arka beyaz fon üzerinde keskin görüntüler alınarak hassas ölçüm yapılır. Denge temas açısı ve kayma açısı ölçümleri için, yüzeyler üzerinde 5 µl hacminde Merck su ve diğer sıvı damlaları dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturulur. Ölçümler sırasında sıvı damlası ile iğnenin teması kesilir. Yüzey üzerinde damla oluşturulduktan sonra damlanın görüntüsü cihaz tarafından kaydedilir ve damlanın analizi yapılarak temas açısı ortalama değer olarak hesaplanır. Kayma açısı ölçme aparatı ile cihaz 90° ye kadar dönerek sıvı damlasının yüzey üzerinden kayıp kaymadığı, kaç derecede kaydığı gözlemlenir ve ölçümleri yapılır. Cihaz dönerken yüzeylerin düşmemesi için standın altından vakum verilerek yüzeyin sabit kalması sağlanır.



Şekil 3.3. Temas aç ölme cihazı ve kayma aç ölme aparatı

3.1.2.2. Puskurterek Kaplama Aparatları:

Cam ve seramik yuzeyleri kaplamak icin spray metodu kullanilmistir. "Felix" markali spray tabancasi ve tabancaya bagli sise aparatina cozelti konarak gerekli hava basinci saglanarak puskurtmek suretiyle kaplama islemi gerceklestirilmistir (Şekil 3.4(a,b)). Her kaplamadan sonra hassas terazi ile kaplama miktarlari olcumlustur ve miktar optimizasyonu sonrasında belirlenen miktarlarda kaplamalar yapilmistir.



Şekil 3.4. a) Ustten beslemeli spray tabancasi b) Alttan beslemeli spray tabancasi

3.1.2.3. Diğer Cihazlar

Manyetik Karıştırıcı ve Su Sirkülatörü: Polimer kompozit çözeltiler "TOPS HSD 180" ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Şekil 3.5. (a)) ile hazırlanmıştır. Karıştırma hızı 800 rpm olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya bağlı termo couple ile kontrol edilmiştir. "JSR -JSWB-22" su sirkülatörü (Şekil 3.5.(a)) geri soğutucuya bağlanmıştır. Geri soğutucu deney sistemine bağlanarak sıcaklığa bağlı deneysel kayıpların önüne geçilmiştir.

Ultrasonik Banyo: Kaplanmadan önce cam lamellerin alkol ile dezenfeksiyonu "Bandelin Sonorex" ultrasonik banyo (Şekil 3.5.(d)) içerisinde yapılmıştır.

UV-Ozon Temizleyici: Cam lamel temizliğinin alkol temizliğinden sonraki aşaması "Bioforce Nanosciences" UV-ozon (Şekil 3.5.(c)) temizleyici ile yapılmıştır. Cam lameller cihaz içerisine yerleştirilerek UV ışını ile kaplamadan önce temizlenmesi sağlanmıştır.

Etüv: "JSR JSOF-150" markalı etüv hem kaplamadan önce temizlenen cam lamellerin kurutulmasında hem de kaplama sonrası cam lamellerin kurutulmasında kullanılmıştır (Şekil 3.5.(b)).



Şekil 3.5. a) Manyetik karıştırıcı ve su sirkülatörü b) Etüv c) Uv-ozon temizleyici d) Ultrasonik banyo

3.2. Yöntem

Bu tez, Tübitak 114M475 no'lu "Kendi Kendini Temizleyen yağ itici cam ve seramik yüzeylerin sentezi" başlıklı projenin seramik yüzeylerle ilgili kısmını ve kısmen bazı cam yüzeylerle ilgili kısmını içermektedir. Mutlu Ö. (2017) tarafından bu proje kapsamında yapılan optimizasyonlar tekrarlanarak en uygun deney şartları oluşturulmuştur. Daha sonra seramik ve cam yüzeylere uygun kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Katalizör Miktarının Belirlenmesi:

Amacımız jelleşme öncesi kaplama yapmak ve endüstriyel bir uygulama için en azından oda sıcaklığında 1 hafta jelleşmeyen çözelti hazırlamaktır. Optimum NH_4F miktarının bulunması için 0,05 ile 2 mL arasında değişen farklı hacimlerde 0,1 M NH_4F sulu çözeltisi ile TEOS (Tetraetoksi silan) homo çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin jelleşmesi için geçen süreler takip edilmiştir.

3.2.2. Kompozit Çözeltilerin Hazırlanması ve Çözelti Şartlarının Belirlenmesi

Kaplama çözeltileri sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Sol-jel reaksiyonu süre, sıcaklık ve çözeltilerin Si/C oranını ayarlamak için optimizasyonlar yapılmıştır. Sol-jel reaksiyonları iki boyunlu balonlarda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamının sıcaklığını kontrol altında tutmak için, iki boyunlu balonun yerleştirildiği su banyosuna temas eden manyetik karıştırıcıya bağlı termocouple ve direk balon içerisindeki reaksiyon ortamı ile temas halindeki cıvalı bir termometre kullanılmıştır. Sol-jel reaksiyonları asit ya da baz katalizörlüğünde uygun çözücü ortamında polimerlerin hidroliz ve kondenzasyonu ile meydana gelir. Burada katalizör olarak asit katalizör 0,01M hidroklorik asit tercih edilmiş olup, çözücü ortam olarak izopropil alkol-su sistemi kullanılmıştır. Floroalkil silan ve alkil silan bileşiklerinin hidrolizi sonucunda oluşan silanol gruplarının diğer silan bileşiği ya da silanol grubu ile kondenzasyonu sonucu Si-O-Si köprüleri oluşur ve sol-jel reaksiyonu tamamlanmış olur. Mol oranları FAS-alkoksisilan: IPA: HCl: Su = 1: 6,3: $1,8 \cdot 10^{-4}$: 1 şeklinde belirlenmiştir.

Reaksiyon Sıcaklığı Ayarlanması: FAS-TMOS kompozit çözeltileri Si/C oranı 1 ve 2 olacak şekilde ayarlanarak, sabit 4 saat reaksiyon süresinde 25, 50 ve 75°C sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Her bir sıcaklıkta sentezlenen çözeltilerin cam yüzeylere döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanması sonucunda yüzeylerin yağ ve su damlaları ile kayma aç

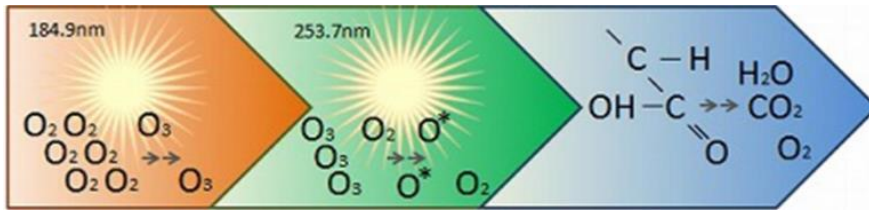
sonuçları karşılaştırılmış ve yağ damlaları için en düşük kayma açısı değerleri elde edildiğinden dolayı 50°C sıcaklık en uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon Süresi Ayarlanması: FAS-TMOS kompozit çözeltilerinin Si/C oranı 1 ve 2 olacak şekilde ayarlanarak 25°C sabit sıcaklıkta 4, 8, 24 ve 48 saat olan farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen çözeltilerin cam yüzeylere kaplanması sonucunda elde edilen yüzeylerin yağ ve su damlaları ile kayma temas açısı sonuçları karşılaştırılmış ve diğer sürelerle göre daha yağ damlaları için daha düşük kayma açısı elde edilen 4 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Si/C Oranının Ayarlanması: Si/C hesabı Park ve grubunun (2013) yapmış olduğu çalışmadan alınmıştır. Si/C oranındaki Si, FAS ve alkilsilan' dan gelen Si atomu sayısının ağırlıkça yüzdesini, C ise Si atomuna bağlı olmayan karbon atom sayısının (Fl veya H atomuna bağlı C sayısı, CF₂, CF₃ ve CH₂ gibi) ağırlıkça yüzdesini temsil eder. Si/C oranı arttıkça yüzeydeki flor atom oranında düşme olmaktadır. FAS ile alkoksisilanlar arasında Si/C oranını 0,5 ile 3 arasında değiştirerek denemeler yapılmıştır ve elde edilen yüzeylerin yağ ve su damlaları ile kayma açısı sonuçları karşılaştırılarak en uygun Si/C oranı 2,5 ve 3 olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Kaplanacak Yüzeylerin Temizliği:

Kaplama yapılmadan önce cam ve seramik yüzeylerin temizlenmesi kaplamanın yüzeye iyi yapışmasını sağlamak için oldukça önemlidir. Cam ve seramik yüzeyler, önce metanol daha sonra izopropil alkol içinde 15'er dakika beher içinde ultrasonik banyoda temizlendikten sonra vakum etüvünde 20 dakika kurutulur ve Uv-ozon temizleyiciye konur. Uv-ozon temizleyici, 184.9 ve 253.7 nm olmak üzere iki farklı dalga boyundaki UV ışını üretir. 184.9 nm dalga boyundaki UV ışını oksijeni parçalayarak ozon üretir. 253.7 nm dalga boyundaki UV ışını ise ozonu parçalayarak yüksek enerjili aktif atomik oksijen üretir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Uv-ozon temizleyici işlem süreci (Scarlett, 2014)

Oluşan atomik oksijen ise yüzeydeki organik maddeleri parçalayarak yüzeyin daha iyi temizlenmesini sağlar ve bu da kaplamanın yüzeye daha iyi tutunmasına yardım eder.

3.2.4. Kaplama Yöntemi Seçimi:

Amaç cam yüzeylerde elde edilen en iyi sonuçları seramik yüzeylere uygulamak olduğundan üç farklı kaplama (döndürme (spin), püskürtme (sprey) ve dip daldırma (dip-coating)) türü içinde uygulamalar yapılmıştır. Cam yüzeylerde yapılan optimizasyonlar döndürerek kaplama yöntemi ile oluşturulan yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir çünkü döndürerek kaplama yöntemi uygulanması kolay, ucuz bir yöntemdir ve cam yüzey üzerinde homojen bir kaplama elde edilmesini sağlar. Fakat döndürerek kaplama yöntemi seramik yüzeylerin kaplanması için elverişli değildir çünkü yüksek hızda döndürme nedeniyle cama oranla daha ağır olan seramik yüzeyin vakum ile tutunması zordur ve en önemlisi bu işlem endüstriyel değildir. Bu nedenle kaplama seçimi cam yüzeylerde yapılan optimizasyonlar sonucunda seramik yüzeyler endüstriyel olduğu için püskürterek kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Üç ayrı kaplama türü içinde gerçekleştirilen deneysel işlemler aşağıda verilmiştir:

Daldırarak kaplama yönteminde temel prensip, kaplama malzemesi olan çözeltiyi bir mezur içerisine koyarak, kaplanacak olan malzemeyi sabit sıcaklık ve uygun bir hızda daldırılıp tekrar aynı hızla yukarı çekme işlemidir. 76*26 mm boyutlarındaki temiz cam lameller 50 cm/dk daldırma hızında oda sıcaklığındaki kompozit çözeltilere 2 dakika boyunca daldırılarak kaplama yapılmıştır. Çözeltinin viskoz durumu kaplama kalınlığını etkileyen bir faktördür. Farklı kompozit çözeltilerinde daldırarak yapılan kaplamaların homojen bir görünüme sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple daldırarak kaplama yöntemi kullanılmamıştır.

Püskürterek (sprey) kaplama yönteminde temel prensip, kaplama yapılacak yüzeylere sprey tabancalarıyla püskürtülerek kaplama yapılması işlemidir. 76x26, 10x10 ve 100x100 mm ebatlarında ki temiz cam ve seramik yüzeyler çeker ocak içerisinde sabitlenerek püskürtme tabancası ile kaplama yapılmıştır. Kaplama yapılmadan yüzey ile püskürtme tabancası arası uzaklık ve püskürtme basıncı optimize edilmiştir. Optimizasyon işlemleri bir mürekkebin A4 kâğıdına püskürtülmesiyle yapılmıştır. Amaç, optimum A4 kâğıdı üzerinde homojen bir yüzey elde etmektir ve bu şartlar $h= 25$ cm ve $P= 3$ bar olarak belirlenmiştir. Seramik yüzeylerin endüstriyel olarak spray ile kaplanması miktar hesabına göre yapılmaktadır. 1,5 mL çözelti kullanılarak yapılan cam kaplamaların tartılması sonucu 76x26 mm cam yüzeydeki miktarı $0,35$ g/m² olarak bulunmuştur ve bu miktardan

yola çıkararak 0,05 g/m², 0,1 g/m², 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m², 1 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde seramik yüzeylerin püskürterek kaplanması gerçekleştirilmiştir.

Döndürme ile kaplama tekniği ise, kaplama çözeltisinin kaplama yapılacak malzemenin ortasına damlatılarak, cam yüzeyin yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanmaktadır. Yüzeyde ince film, merkezci hızlandırma ile çözeltinin tamamen cam yüzey üzerinde yayılmasıyla oluşur. İnce film kalınlığı kaplama yapılacak çözeltinin viskozitesi, döndürme hızı ve süresine bağlıdır. Cam yüzeyler üzerinde yapılacak optimizasyonlar için döndürerek kaplama yöntemi prosedürü 1000 rpm 5 sn ve 2000 rpm 10 sn şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözelti miktarı 1,5 mL'dir.

3.2.5. Seramik Yüzeylerin Kaplanması:

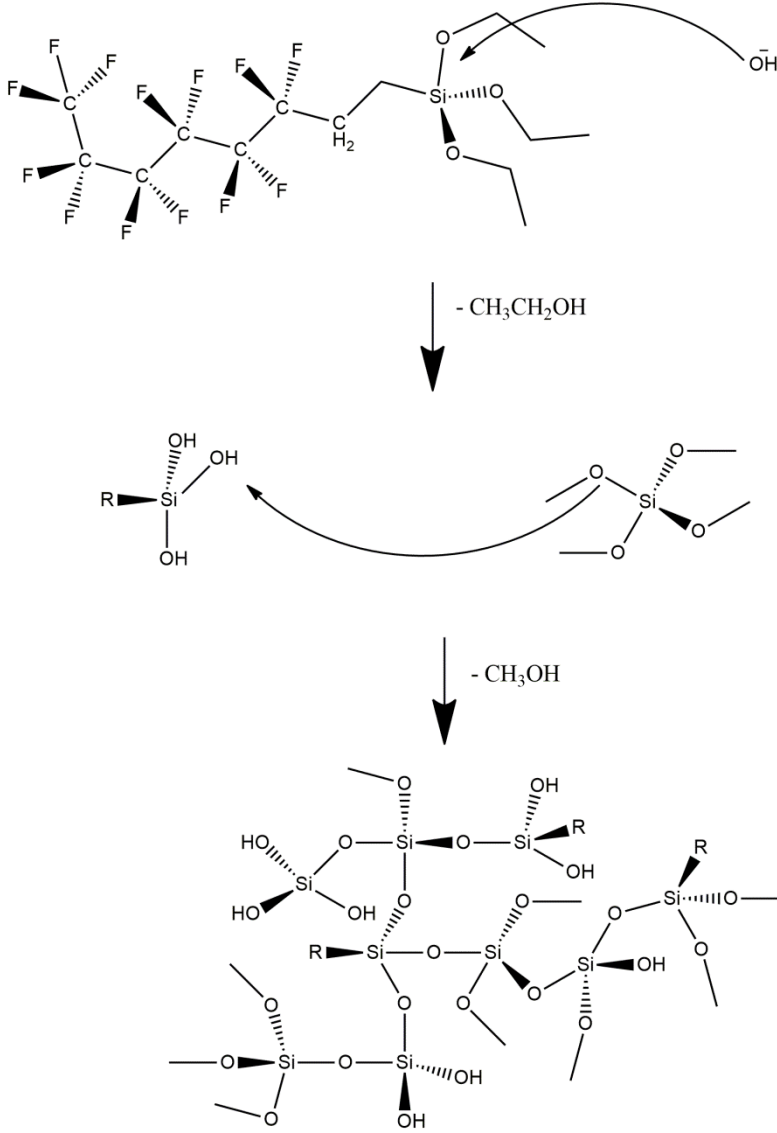
Seramik yüzeyler ve seramik yüzeylerle karşılaştırma yapmak için cam yüzeyler aynı şartlarda püskürtme ile kaplanmıştır. Yapılan optimizasyonlar sonucunda cam yüzeylerdeki kompozit filmler üzerinde yapılan denge ve kayma temas açısı, kimyasal ve mekanik testler sonucunda en iyi sonuç veren 5 farklı kompozit çözelti seçilmiştir ve seramik yüzeylere ve cam yüzeylere bu 5 kompozit çözelti püskürtme ile kaplanmıştır. Seçilen kompozit çözeltiler şöyledir:

- I. FAS-TMOS Si/C=2,5 (50°C, 4 saat)
- II. FAS-TMOS Si/C=3 (50°C, 4 saat)
- III. FAS-TMMS Si/C=2,5 (50°C, 4 saat)
- IV. FAS-TMMS Si/C=3 (50°C, 4 saat)
- V. FAS-TMOS-TMMS Si/C=2,5 (50°C, 4 saat)

Bu kompozit çözeltiler KALE seramikten temin edilen son ürün (piyasaya satılan ürün) seramik ve cam yüzeylere birim m² başına yukarıda belirtilen miktarlarda püskürtülerek kaplanmıştır. Endüstride yapılan kaplamada, kaplanan çözeltinin birim yüzey alanı başına miktarı çok önemlidir. Sonuçlar, ayrıca 4 digit hassas terazide tartılarak kontrol edilmiştir. Seramik yüzeyler kaplandıktan sonra etüvde 2 saat 150°C'de kurutulmuştur.

3.2.6. Sol-jel Reaksiyon Mekanizması

Şekil 3.7’de FAS-TMOS sol-jel reaksiyonu mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.7. FAS-TMOS sol-jel reaksiyon mekanizması

1.2.7. YüzeY Karakterizasyonları

3.2.7.1. Denge ve Kayma Açı Ölçümleri:

Sentezlenen yüzeyler üzerinde yağ ve su damlaları denge ve kayma temas açısı ölçümleri KSV-Attension Theta kullanılarak yapılmıştır. Hem sıvı yüzey gerilimi, hem temas açısı ölçümlerinde görüntü kaydedilmesinde kullanılan sistem KSV-Attension Theta optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm sistemidir (Şekil 3.3). Sistem, LED (Light Emitted Diode) ışık kaynağı, ayarlanabilir numune standı, 0-90° arası dönen sisteme monte kayma açısı ölçme aparatı ve hızlı görüntü kaydedebilen firewire CCD kameradan

oluşmaktadır. Sistemdeki LED ışık kaynağı, monokromatik ışın yaymakta olup bu ışınları doğrudan numuneye göndermektedir. Bu sayede arka beyaz fon üzerinde keskin görüntüler alınabilmiş ve fazla ısı yaymayan bu ışık kaynağı sayesinde hassas yüzey gerilimi ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Denge temas açısı ölçümleri için, yüzeyler üzerinde 5µl hacminde Merck sıvı damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturulmuştur. Denge temas açısı ölçülürken iğne damla ile temas etmez. Yüzey üzerinde damla oluşturulduktan sonra damlanın profil görüntüsü KSVAttention Theta cihazı tarafından kaydedilir ve damlanın analizi yapılarak temas açısı ortalama değer olarak hesaplanır. Kayma temas açısı ölçümünde yüzey üzerinde oluşturulan sıvı, 1,5°/sn yüzey dönme hızında 0-90° arasında dönerken (tam 1 dakikada yüzey 0-90° arası dönme işlemini tamamlıyor) aynı zamanda yüzeyin saniyede 30 poz fotoğrafı çekilerek kayıt edilir. Görüntü analizinde sıvının yüzeyde ilk hareketlendiği andaki yüzeyin eğimi kayma temas açısı olarak rapor edilir. Kayma temas açısı yanında sıvının kayma hızı (mm/dk) olarak belirlenmiştir. Burada literatürde yapılan deneme prosedürü tekrarlanmıştır Sakai (2006). Deneme prosedürü kısaca; kayma açısı ölçme aparatı 35° sabit eğime ayarlanır ve kayma hızı ölçülecek sıvıdan 5 µL yüzeye damlatılır. Sıvının film kadrajını (7mm) kaç saniyede terk ettiği cihazın menüsünden bakılır ve mm/dk olarak sıvı kayma hızları rapor edilir.

3.2.7.2. Kompozit Yüzeylerin Kimyasal Dayanım Testleri:

Yüzeylere iki farklı kimyasal test uygulanmıştır. Birincisi laboratuvarımızda yaptığımız cam üzerine asit/baz testleri (bu testler hangi kompozit çözeltilerin seramik yüzeylere kaplanacağı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar), diğeri ise KALE seramik Arge departmanında uygulanan seramik yüzeyler üzerine ISO standart testleridir.

Cam yüzeylere asit/baz testleri için kütlece %2,5'lük sülfürik asit (H₂SO₄) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri hazırlanmıştır. Kaplama yapılan kompozit filmler, kurutulduktan ve oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 15 dakika oda sıcaklığındaki asit ve baz çözeltileri içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra yüzeyler saf su ile yavaşça yıkanmıştır. Yüzeyler kuruması için vakum etüvünde 50°C' de bekletilmiştir. Denge ve kayma açısı temas açısı değerleri ölçülerek asit ve baza maruz kalmamış yüzeylerin temas açısı değişimi incelenerek yüzeylerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Seramik yüzeyler üzerine ISO-standart testleri KALE seramik Arge Departmanında yapılmıştır. Bunlar;

Kimyasal Maddelere Dayanıklılık (ISO 10545-13):

Seramik yüzeyler su ile yıkanır ve kurutulur. 1 cm çapında silindirik cam seramik yüzeye yapıştırılır. Silindir içerisine, ev kimyasalları ve yüzme havuzu tuzları sınıfına giren NH₄Cl (100 g/L) ve NaClO₄, Asit ve alkaliler sınıfına giren HCl (hacimce %3 ve %18), KOH (hacimce %3 ve 100g/L), sitrik asit (100 g/L) ve Laktik asit (hacimce %5) konur. Silindir üzeri saat camı ile kapatılır. 3 gün bekletilip silindirler çıkartılır. Yüzey su ile yıkanır ve gözle kontrol edilir ve deformasyon olup olmadığı aşağıdaki gibi rapor edilir.

Sınıf GA: Görülebilir bir değişiklik yok

Sınıf GB: Görünürde belirgin değişiklik var

Sınıf GC: Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozunma var.

Sınıflandırmada ev kimyasalları ve yüzme havuz tuzları GA, GB ve GC olarak, düşük konsantrasyondaki kimyasallar GLA, GLB ve GLC olarak ve yüksek konsantrasyondaki kimyasallar ise GHA, GHB ve GHC olarak rapor edilir. A sonuçları olumlu, B kısmen olumlu C ise olumsuzdur.

Lekelenme (ISO 10545-14): Seramik yüzeyler su ile yıkanır ve kurutulur. 1 cm çapında silindirik cam seramik yüzeye yapıştırılır. Silindir içerisine ince yağ içinde yeşil renklendirici madde, ince yağ içinde kırmızı renklendirici madde, İyot çözeltisi (13 g/L, Çözücü: alkol) ve zeytinyağı konur. 1 gün bekletilir. Sonra Çizelge 3.2’de verildiği gibi rapor edilir.

Çizelge 3.2. Lekelenme Testi (ISO 10545-14) Temizlik Uygulaması ve Seramik Sınıflandırılması

Kod	Açıklama	Sınıf
İşlem A	Sıcak su ile lekeler çıktı	5
İşlem B	Zayıf temizleme maddesi (pH=6,5-7,5) ile leke çıktı	4
İşlem C	Güçlü temizleme maddesi (pH=9-10) ile leke çıktı	3
İşlem D	24 saat uygun çözücüde bekletildikten sonra leke çıktı	2
	Leke Çıkmadı	1

5 numara ile sınıflanan sonuçlar en iyi sonuçlardır. 1 numarada yüzey tamamen lekeleniciyi kuvvetli tuttuğu anlamına gelir.

Küçük renk farklılıklarının tayini (ISO 10545-16): Gözle görülür renk değişikliği var mı? Lekelenme testi sonrası işlemlerden sonra kontrol edilir. 5 çıkan numuneler bu testi geçmiştir. Ancak 5 altı numuneler incelenir ve eğer leke çıksa bile bir iz bırakıyorsa bu test

sonucu rapor edilir.

3.2.7.3. Kompozit Yüzeylerin Mekanik Dayanım Testleri:

Yüzeylere iki farklı mekanik test uygulanmıştır. Birincisi laboratuvarımızda yaptığımız cam ve seramik yüzeyler üzerine farklı sertlikteki kalemler ile uygulanan ve kaplanan filmin sertliği hakkında bize bilgi veren çizme testidir. Diğeri ise, KALE seramik Arge departmanında uygulanana Seramik yüzeyler üzerine ISO standart testleridir.

Çizme testi, sertleşmiş organik kaplama filminin yüzey sertliğini, standard sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak belirlemeye yarayan bir test yöntemidir (ISO 15184). Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan serte doğru standart sertlikteki kalemler kullanılır: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H. Zımpara kâğıdı kullanılarak ucu kare kesiti verecek biçimde şekillendirilen kalemlerle kaplı yüzey çizilir. Kurşun kalem yüzey üzerinde çizik oluşturmak için 45° açı yapacak şekilde sabit basınçla hareket ettirilir (Erichsen, Model 291; Şekil 3.8). Bir dizi testin akabinde görsel analiz ile hangi kalemin yüzeye zarar verdiği tespit edilir. Kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemde bir kademe yumuşak olan sertlik derecesi, filmin kalem sertliği olarak belirlenir.



Şekil 3.8. Yüzey Sertliği Tayin Cihazı (Çizme Testi)

Seramik yüzeyler üzerine ISO-standart testleri KALE seramik Arge Departmanında yapılmıştır. Bunlar;

Yüzey kalitesi testi (ISO 10545-2): Kaplama yapıldıktan sonra hiçbir mekanik test uygulamadan gözle kaplamanın yüzeydeki durumunun incelenmesidir. Yapılan filmde kürlenme sonrası herhangi bir çatlama, film yüzeyinde kırılma olup olmadığı gözle kontrol edilir. Sonuçlar olumsuz ise rapor edilir ve diğer fiziksel testler yapılmaz.

Aşınma Deneyi (ISO 10545-6): Yüzey üzerinde kayarak yuvarlanan disk şeklinde bilyalar kullanılarak yapılan teste aşınma testi denir. Bu testte, 200 rpm hızında ve 50 N ağırlığında disk kaplanmış seramik yüzeylere bastırılır ve ardından yüzeydeki aşınma olup olmadığı gözle kontrol edilir ve aşınma olmadıysa “+”, aşınma olduysa (bir çizilme, kaplamanın kalkması ... vb) “-” işareti ile rapor edilir.

Isı şokuna dayanım (ISO 10545-9): Bu test 150°C’ye ısıtılmış ve 30 dakika bekletilmiş seramik yüzeyin 20°C sıcaklığındaki su içine aniden atılması ve 5 dakika bekletilmesi şeklindedir. Bu şok ile seramiğe kompozit filmlerin ne kadar kuvvetli tutunduğu anlaşılır. Test her bir kaplama için film yüzeyinde eğer bir bozunma yoksa arka arkaya 10 kez tekrarlanır. Film yüzeyinde bir kırılma, çatlama veya atmanın olduğu zaman tekrar denemsi durdurulur ve tekrar sayısına göre raporlama yapılır.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Optimizasyonlar

4.1.1. Katalizör Miktarının Belirlenmesi

Katalizör olarak kullanılan 0.1 M NH_4F sulu çözeltisinin optimum miktarının bulunması için farklı katalizör miktarları ile TEOS sol gel reaksiyonu denemeleri yapılmıştır. Farklı miktarlarda eklenen katalizör derişimi değişimiyle, TEOS polimerinin sol-jel reaksiyonu sonucunda jelleşme sürelerindeki değişim Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. TEOS polimeri sentezinde kullanılan NH_4F miktarı ve jelleşme süreleri (Mutlu Ö., 2017)

Eklenen NH_4F Hacmi (mL)	Jelleşme Süresi
2,00	Anında Jelleşme
0,25	24 saat sonra jelleşme
0,20	38 saat sonra jelleşme
0,15	7 gün sonra jelleşme
0,10	12 gün sonra jelleşme
0,05	18 gün sonra jelleşme

7 gün sonra jelleşme kaplamayı uygulamak için yeterli olduğundan katalizör miktarı 0,15 mL olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Reaksiyon Sıcaklığı Ayarlanması

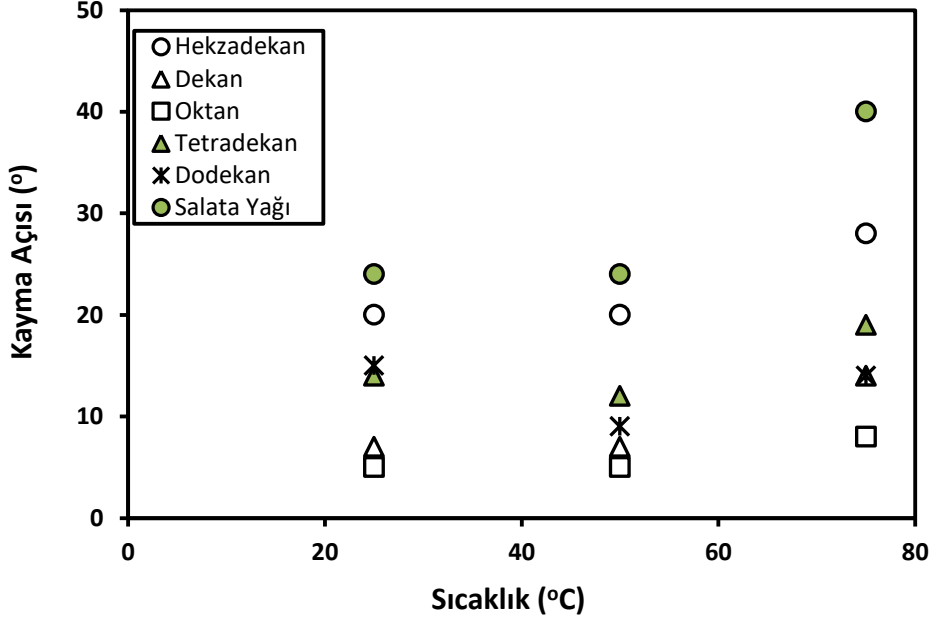
Öncelikle hangi sıcaklıkta çalışma yapmamız gerektiğinin bulunması gerekirdi. Bu sebeple, $\text{Si}/\text{C}=1$ ve $\text{Si}/\text{C}=2$ değerlerinde, sabit 4 saat reaksiyon süresinde 25, 50 ve 75°C sıcaklıklarda FAS-TMOS çözeltileri hazırlanmış ve döndürerek kaplama ile cam yüzeylere kaplanmıştır. Elde edilen cam yüzeylerin su ve yağ temas açı değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Şekil 4.1’de $\text{Si}/\text{C}=1$ oranında reaksiyon sıcaklığının denge ve kayma temas açılarına etkileri görülmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda (Si/C=1 @ 4 saat) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST(mN/m)	Sıcaklık (°C)		
		25	50	75
Oktan	21,62	28	29	29
Dekan	23,83	37	36	36
Dodekan	25,35	43	42	42
Tetradekan	26,56	47	46	47
Hekzadekan	27,47	52	51	50
Salata Yağı	35,08	56	53	64
Su	71,97	102	102	104

Çizelge 4.3. Si/C=1 (4 saat) için farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST(mN/m)	Sıcaklık (°C)		
		25	50	75
Oktan	21,62	6	5	8
Dekan	23,83	7	7	14
Dodekan	25,35	16	9	14
Tetradekan	26,56	17	12	19
Hekzadekan	27,47	22	20	28
Salata Yağı	35,08	24	25	40



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların (Si/C=1 @ 4 saat) zamanla kayma açısı değişimi

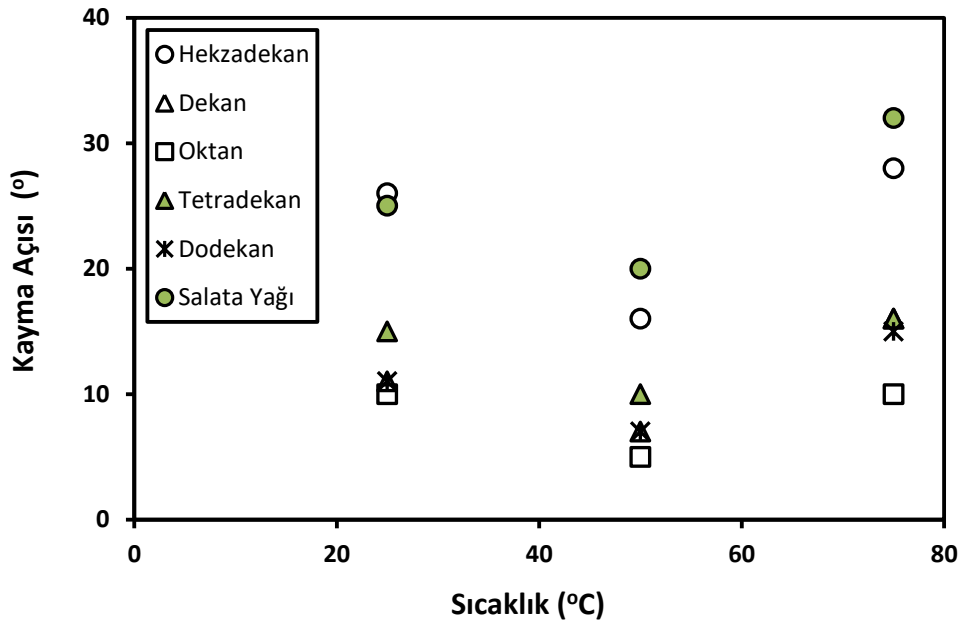
Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Şekil 4.2' de Si/C=2 oranında reaksiyon sıcaklığının FAS-TMOS kaplama yüzeyleri denge ve kayma temas açlarına etkileri görülmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda (Si/C=2 @ 4 saat) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

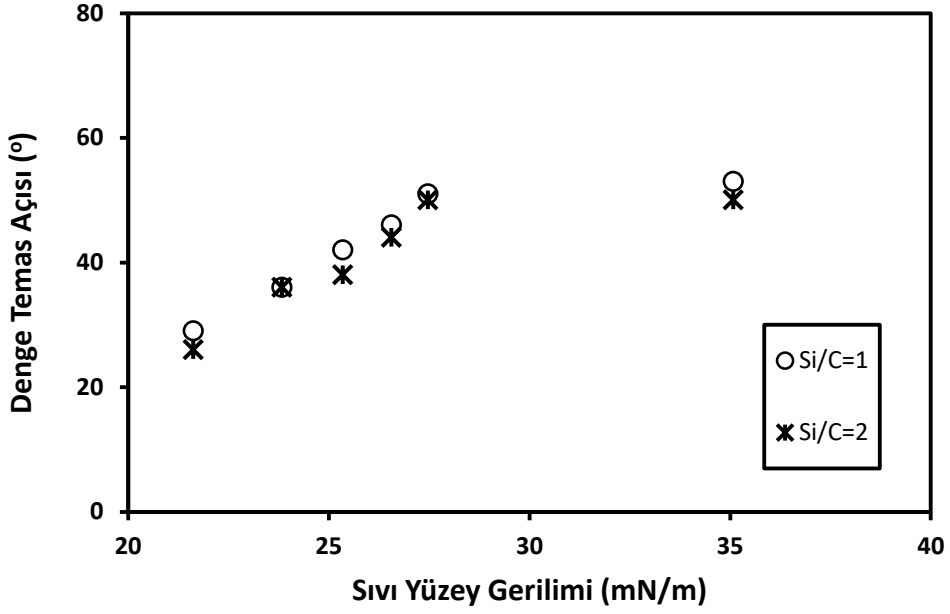
Sıvı	ST(mN/m)	Sıcaklık (°C)		
		25	50	75
Oktan	21,62	23	26	25
Dekan	23,83	33	36	35
Dodekan	25,35	36	38	38
Tetradekan	26,56	42	44	42
Hekzadekan	27,47	48	50	47
Salata Yağı	35,08	58	50	55
Su	71,97	100	101	102

Çizelge 4.5. Si/C=2 (4 saat) için farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST(mN/m)	Sıcaklık (°C)		
		25	50	75
Oktan	21,62	10	4	10
Dekan	23,83	11	7	16
Dodekan	25,35	11	7	15
Tetradekan	26,56	15	10	16
Hekzadekan	27,47	26	15	28
Salata Yağı	35,08	25	21	32



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların (Si/C=2 @ 4 saat) zamanla kayma açısı değişimi



Şekil 4.3. Si/C=1 ve 2 değerlerinde hazırlanan kaplamaların (50°C @ 4 saat) yüzey gerilimine bağlı denge temas açısı değerleri değişimi

4.1.3. Reaksiyon Süresi Ayarı

Sıcaklık denemelerinden sonra solgel reaksiyonlarının ne kadar süre yapılması gerektiğinin optimizasyonu FAS-TMOS yüzeylerin farklı sürelerde hazırlanması ile yapılmıştır. Reaksiyonlarda Si/C oranı 1 ve 2 olacak şekilde ayarlanarak 25°C sıcaklıkta 4, 8, 24 ve 48 saat süren reaksiyonlar sonrası çözeltiler cam yüzeylere kaplanıp yüzeyleri su ve yağ denge temas açısı değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 Si/C=1 oranında FAS-TMOS kaplamaları üzerine reaksiyon süresinin denge ve kayma temas açlarına etkileri görülmektedir.

Çizelge 4.6. Farklı sürelerde (Si/C=1 @ 25°C) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	Reaksiyon Süresi (saat)			
		4	8	24	48
Oktan	21,62	28	30	31	27
Dekan	23,83	37	38	38	41
Dodekan	25,35	43	43	44	44
Tetradekan	26,56	47	47	47	47
Hekzadekan	27,47	52	53	54	52
Salata Yağı	35,08	56	65	65	66
Su	71,97	102	104	106	104

Çizelge 4.7. Si/C=1 (25°C) için farklı sürelerde hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri (Mutlu Ö.,2017)

Sıvı	ST (mN/m)	Reaksiyon Süresi (saat)			
		4	8	24	48
Oktan	21,62	5	5	6	10
Dekan	23,83	7	9	9	14
Dodekan	25,35	14	15	14	16
Tetradekan	26,56	15	15	15	18
Hekzadekan	27,47	20	21	22	22
Salata Yağı	35,08	24	37	35	42

Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 Si/C=2 oranında FAS-TMOS kaplamaları üzerine reaksiyon süresinin denge ve kayma temas açılarına etkileri görülmektedir.

Çizelge 4.8. Farklı sürelerde (Si/C=2 @ 25°C) hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	Reaksiyon Süresi (saat)			
		4	8	24	48
Oktan	21,62	23	29	24	24
Dekan	23,83	33	37	33	33
Dodekan	25,35	36	41	38	39
Tetradekan	26,56	42	45	44	43
Hekzadekan	27,47	48	49	49	49
Salata Yağı	35,08	58	60	58	60
Su	71,97	100	102	100	100

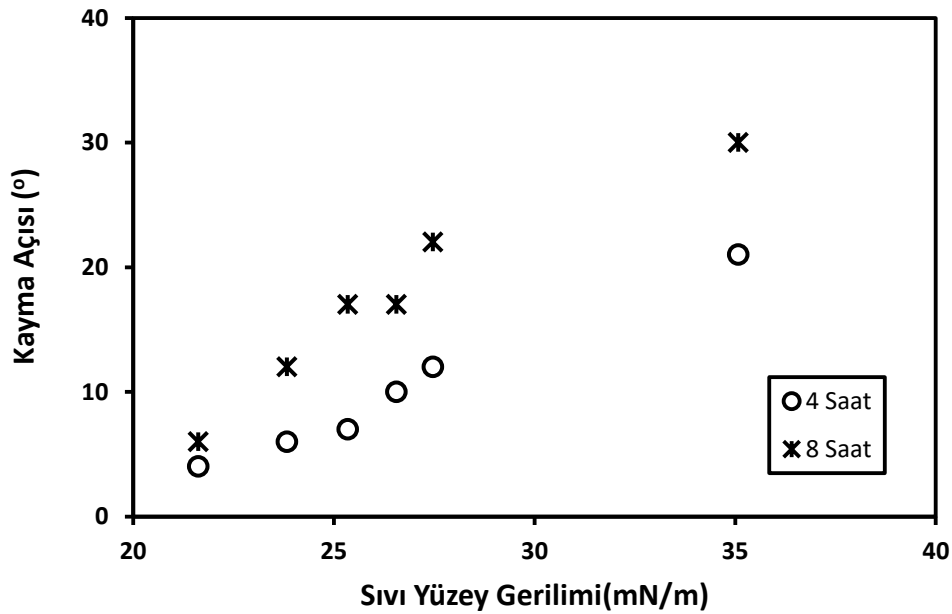
Çizelge 4.9. Si/C=2 (25°C) için farklı sürelerde hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	Reaksiyon Süresi (saat)			
		4	8	24	48
Oktan	21,62	10	5	5	5
Dekan	23,83	11	5	7	12
Dodekan	25,35	11	10	8	10
Tetradekan	26,56	15	11	12	12
Hekzadekan	27,47	26	25	20	25
Salata Yağı	35,08	25	23	25	25

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.4' de 50 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen 4 ve 8 saatlik reaksiyonlar sonucu hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılarla kayma açısı değerleri ve karşılaştırmalı grafiği görülmektedir.

Çizelge 4.10. Si/C=2 @ 50°C için 4 ve 8 saat süre ile hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların organik sıvılar ile kayma açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	(50°C-4saat)	(50°C-8saat)
Oktan	21,62	4	6
Dekan	23,83	6	12
Dodekan	25,35	7	17
Tetradekan	26,56	10	17
Hekzadekan	27,47	15	22
Salata Yağı	35,08	21	30



Şekil 4.4. Farklı sürelerde hazırlanan FAS-TMOS kaplamaların (Si/C=2 @ 25°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değerleri değişimi

4.1.4. Si/C Oranı Ayarlanması

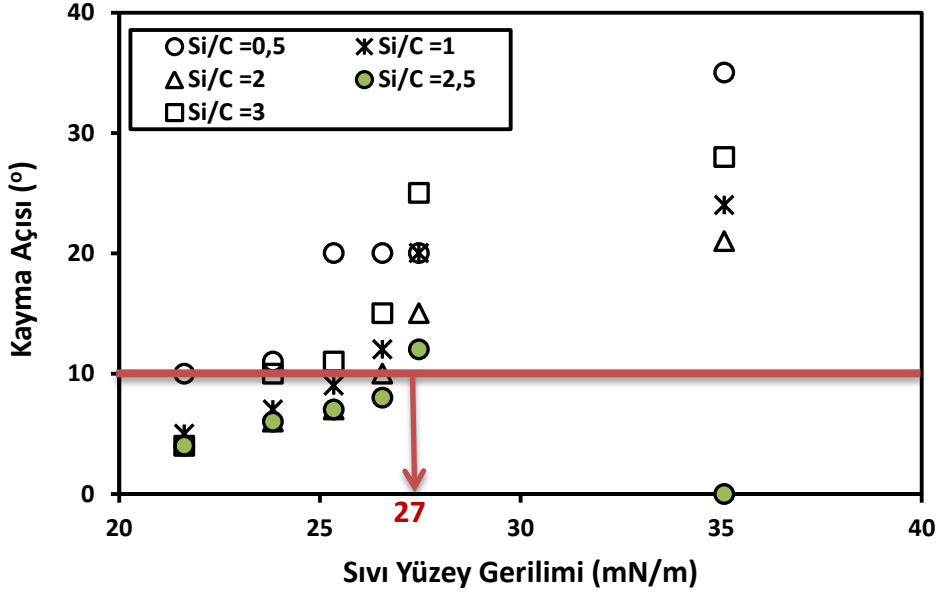
Si/C=1 ve 2 ile yapılan denemeler sonrasında 4 saat süre ve 50°C sıcaklık reaksiyon şartları seçilmiştir. Bu aşamada, Si/C=0,5 ile 3 arasında denemeler yapılarak Si/C oranının denge ve kayma temas açısına etkisi incelenmiştir. Çizelge 4. 11 ve Çizelge 4. 12' de sırasıyla farklı Si/C oranlarında denge temas ve kayma temas açıları görülmektedir. Şekil 4.5' de ise Si/C oranının kayma temas açısını nasıl değiştirdiği görülmektedir.

Çizelge 4.11. Farklı Si/C oranlarında hazırlanan FAS-TMOS yüzeylerin (50°C@4 saat) su ve organik sıvılar ile denge temas açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	Si/C Oranı				
		0,5	1	2	2,5	3
Oktan	21,62	36	29	26	25	24
Dekan	23,83	43	36	36	32	30
Dodekan	25,35	46	42	38	37	39
Tetradekan	26,56	50	46	44	41	42
Hekzadekan	27,47	55	51	50	47	48
Ayçiçek yağı	35,08	68	53	60	58	55

Çizelge 4.12. Farklı Si/C oranlarında hazırlanan FAS-TMOS yüzeylerin (50°C@ 4 saat) organik sıvılar ile kayma açısı değerleri (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	Si/C Oranı				
		0,5	1	2	2,5	3,0
Oktan	21,62	10	5	4	4	4
Dekan	23,83	11	7	6	6	10
Dodekan	25,35	20	9	7	7	11
Tetradekan	26,56	20	12	10	8	15
Hekzadekan	27,47	20	20	15	12	25
Ayçiçek yağı	35,08	35	24	21	20	28



Şekil 4.5: Farklı Si/C oranlarında hazırlanan FAS-TMOS yüzeylerin yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değerleri değişimi

4.2. Farklı Kaplama Miktarları ile Hazırlanan Cam Yüzey Sonuçları

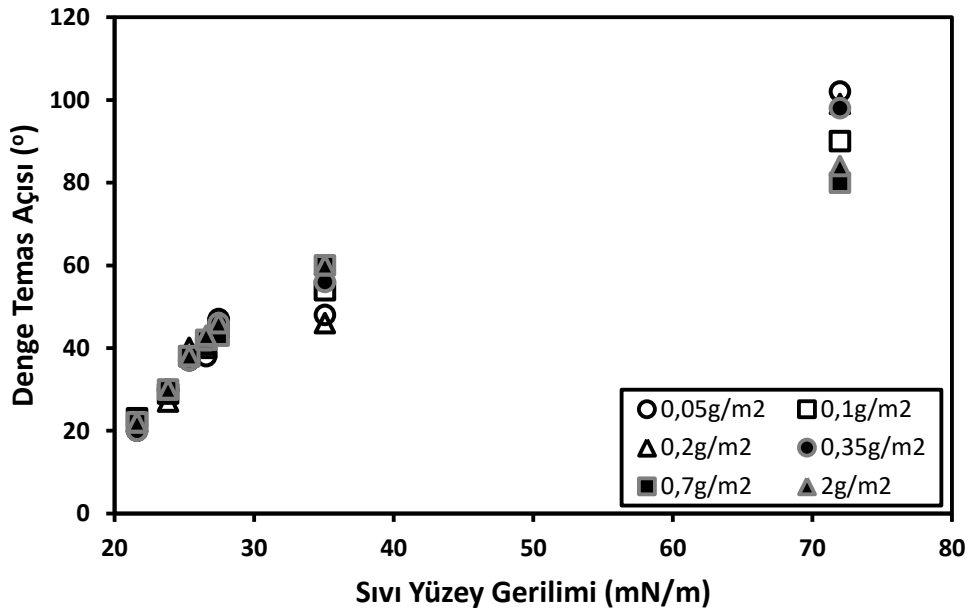
Seramik yüzeyler ile karşılaştırma amaçlı olarak seramik kaplamalar ile aynı şartlarda cam kaplamalar hazırlanmıştır. Cam yüzeyler üzerine yapılan farklı FAS-alkoksisilan çözeltilerin, farklı sıcaklık, süre ve Si/C optimizasyonu sonucunda seçilen en iyi yüzeyler FAS-TMOS (Si/C =2,5 ve 3), FAS-TMMS (Si/C =2,5 ve 3) ve FAS-TMOS-TMMS (Si/C =2,5) şeklindedir. Bu çözeltilerin birim m² yüzeye farklı miktarlarda (0,05 ve 2 g aralığında) polimer kaplanması ile yüzey özelliklerinin değişimi incelenmiştir.

4.2.1. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=2,5) Yüzey Sonuçları

FAS-TMOS için Si/C 2,5 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile 0,05 g/m², 0,1 g/m², 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde yapılan cam kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.13 ve 4.14'de, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.13. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit yüzeylerin denge temas açıları

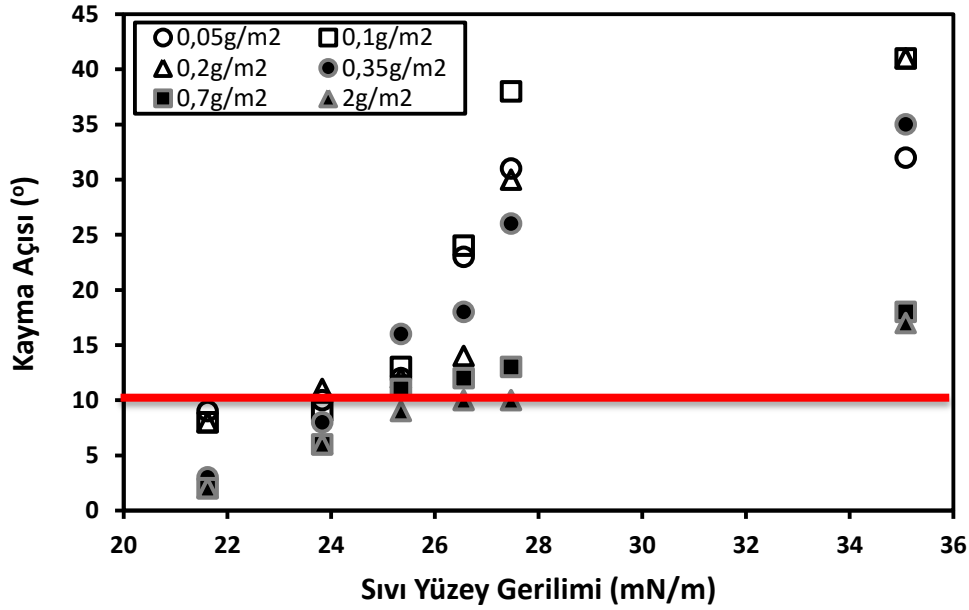
Sıvı	ST (mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	20	23	22	20	22	22
Dekan	23,83	30	29	27	30	30	30
Dodekan	25,35	37	38	40	37	38	38
Tetradekan	26,56	38	40	41	42	42	43
Hekzadekan	27,47	47	45	45	46	43	46
Salata Yağı	35,08	48	54	46	56	60	60
Su	71,97	102	90	99	98	80	84



Şekil 4.6. 1 m² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı denge temas açısı değişimi

Çizelge 4.14. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit yüzeylerin kayma açıları

Sıvı	ST (mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	9	8	8	3	2	2
Dekan	23,83	10	9	11	8	6	6
Dodekan	25,35	12	13	12	16	11	9
Tetradekan	26,56	23	24	14	18	12	10
Hekzadekan	27,47	31	38	30	26	13	10
Salata Yağı	35,08	32	41	41	35	18	18
Su	71,97	70	51	78	-	-	-



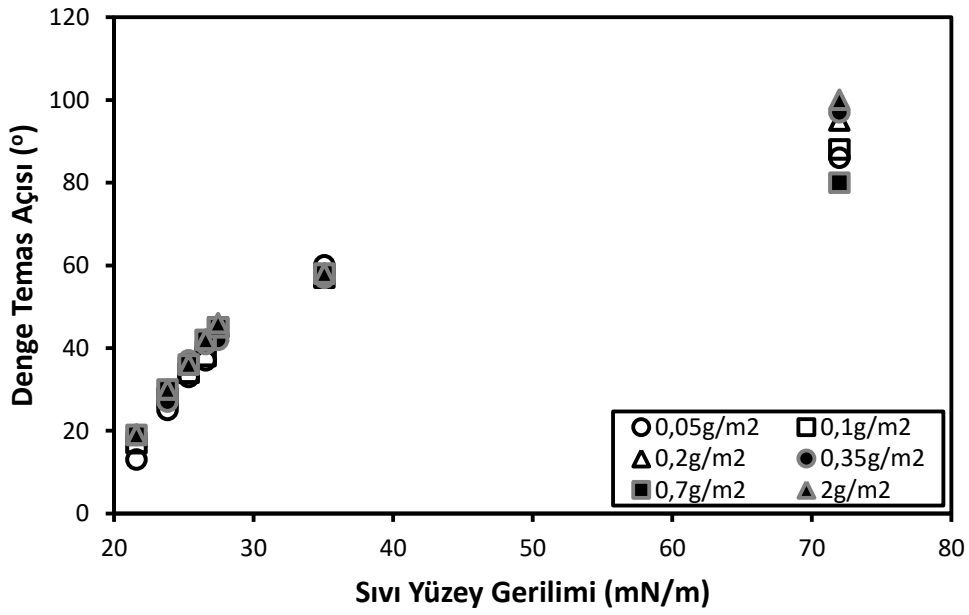
Şekil 4.7. 1 m² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi

4.2.2. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=3) Yüzey Sonuçları

FAS-TMOS için Si/C=3 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile 0,05 g/m², 0,1 g/m², 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde yapılan cam kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı sonuçları Çizelge 4.15 ve Şekil 4.8'de, kayma açısı sonuçları ise Çizelge 4.16'da verilmektedir.

Çizelge 4.15. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=3) kompozit yüzeylerin denge temas açıları

Sıvı	ST(mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35 g	0,7 g	2 g
Oktan	21,62	13	17	19	19	19	19
Dekan	23,83	14	28	29	27	30	30
Dodekan	25,35	33	34	36	37	36	36
Tetradekan	26,56	37	38	42	41	42	42
Hekzadekan	27,47	43	45	44	42	45	46
Salata Yağı	35,08	60	57	58	57	58	58
Su	71,97	86	88	95	97	80	100



Şekil 4.8. 1 m² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=3) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı denge temas açısı değişim

Çizelge 4.16. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS (Si/C=3) kompozit yüzeylerin kayma açıları

Sıvı	ST(mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	3	3	4	3	2	2
Dekan	23,83	4	10	7	17	9	10
Dodekan	25,35	17	11	9	18	11	15
Tetradekan	26,56	24	13	11	19	12	16
Hekzadekan	27,47	27	23	12	29	14	25
Salata Yağı	35,08	67	26	24	32	30	35
Su	71,97	86	40	37	-	50	13

4.2.3. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m²) Bağlı FAS-TMMS (Si/C=2,5) Yüzey Sonuçları

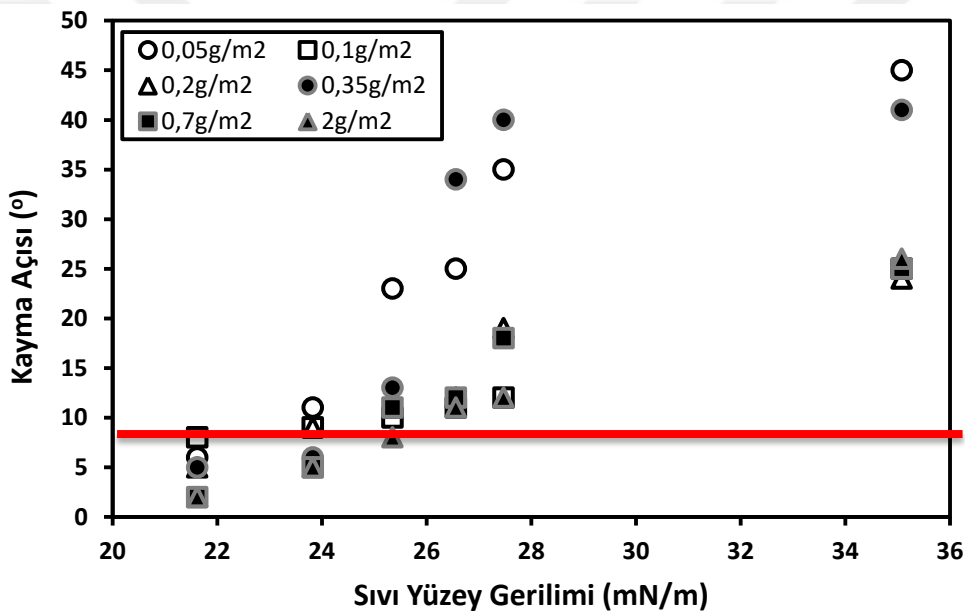
FAS-TMMS için Si/C 2,5 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile 0,05 g/m², 0,1 g/m², 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde yapılan cam kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı sonuçları Çizelge 4.17 ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.18 ile Şekil 4.9 'de verilmektedir.

Çizelge 4.17. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit yüzeylerin denge temas açıları

Sıvı	ST(mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	20	23	21	20	18	20
Dekan	23,83	32	33	32	30	30	30
Dodekan	25,35	39	39	39	38	39	38
Tetradekan	26,56	41	44	44	38	43	42
Hekzadekan	27,47	47	49	49	40	49	48
Salata Yağı	35,08	59	54	56	63	66	62
Su	71,97	100	98	100	100	100	102

Çizelge 4.18. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit yüzeylerin kayma temas açıları

Sıvı	ST(mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	6	8	5	5	2	2
Dekan	23,83	11	9	9	6	5	5
Dodekan	25,35	23	10	11	13	11	8
Tetradekan	26,56	25	11	12	34	12	11
Hekzadekan	27,47	35	12	19	40	18	12
Salata Yağı	35,08	45	25	24	41	25	22
Su	71,97	13	40	12	-	-	14



Şekil 4.9. 1 m² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi

4.2.4. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m²) Bağlı FAS-TMMS (Si/C=3) Yüzey Sonuçları

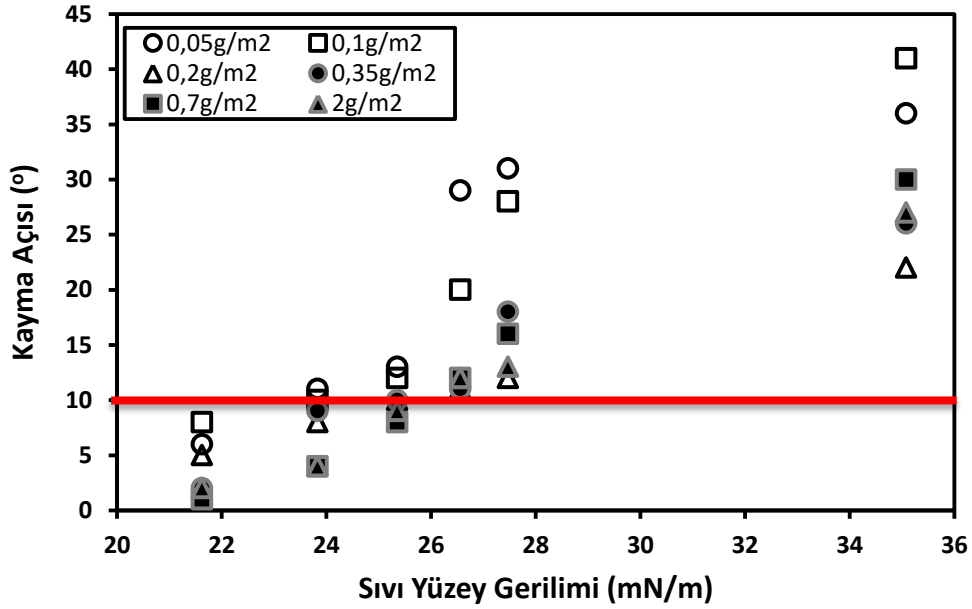
FAS-TMMS için Si/C 3 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile 0,05 g/m², 0,1 g/m², 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde yapılan cam kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı sonuçları Çizelge 4.19 ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.20 ile Şekil 4.10'de verilmektedir.

Çizelge 4.19. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=3) kompozit yüzeylerin denge temas açıları

Sıvı	ST (mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	14	20	22	20	15	15
Dekan	23,83	29	32	32	30	29	29
Dodekan	25,35	37	42	40	38	36	37
Tetradekan	26,56	41	45	45	43	43	41
Hekzadekan	27,47	47	48	49	49	48	48
Salata Yağı	35,08	55	58	61	57	70	60
Su	71,97	98	98	104	80	100	99

Çizelge 4.20. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=3) kompozit yüzeylerin kayma açıları

Sıvı	ST (mN/m)	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	6	8	5	2	1	2
Dekan	23,83	11	10	8	9	4	4
Dodekan	25,35	13	12	10	10	8	9
Tetradekan	26,56	29	20	11	11	12	12
Hekzadekan	27,47	31	28	12	18	16	13
Salata Yağı	35,08	36	41	22	26	30	27
Su	71,97	31	45	30	-	11	13



Şekil 4.10. 1 m² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=3) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi

4.2.5. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m²) Bağlı FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) Yüzey Sonuçları

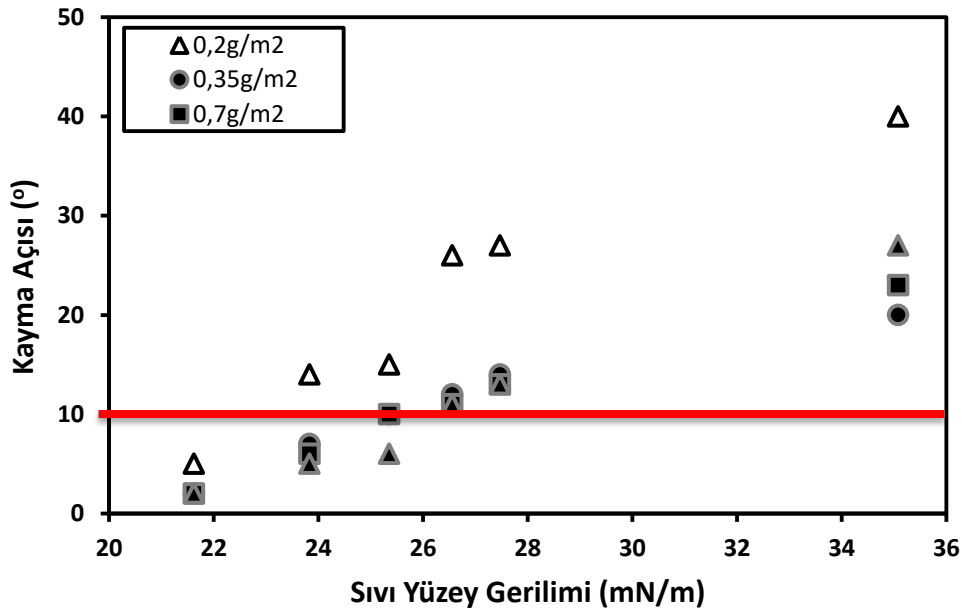
FAS-TMOS-TMMS için Si/C 2,5 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde yapılan cam kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı sonuçları Çizelge 4.21 ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.22 ile Şekil 4.11'da verilmektedir.

Çizelge 4.21. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit yüzeylerin denge temas açıları

Sıvı	ST (mN/m)	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	18	20	21	20
Dekan	23,83	31	31	30	30
Dodekan	25,35	35	39	38	38
Tetradekan	26,56	37	41	43	43
Hekzadekan	27,47	45	48	47	47
Salata Yağı	35,08	60	59	59	61
Su	71,97	73	98	81	85

Çizelge 4.22. Farklı çözelti miktarı ile hazırlanan FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit yüzeylerin kayma açıları

Sıvı	ST (mN/m)	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	5	2	2	2
Dekan	23,83	14	7	6	5
Dodekan	25,35	15	10	10	6
Tetradekan	26,56	26	12	11	11
Hekzadekan	27,47	27	14	13	13
Salata Yağı	35,08	80	20	23	27
Su	71,97	-	39	-	40



Şekil 4.11. 1 m² başına farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit kaplamaların (4 saat @ 50°C) yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişim

4.2.6. Cam Yüzeyler Üzerine Kimyasal ve Fiziksel Testler

4.2.6.1. Çizme Testi

Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan sertte doğru aşağıdaki standard sertlikteki kalemler kullanılır: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H. Kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemde bir kademe yumuşak olan sertlik derecesi, filmin kalem sertliği olarak belirlenir. Kimyasal dayanımı yüksek FAS-Alkoksisilan yüzeylerin yüzey sertlik değerleri ise Çizelge 4.23'de verilmektedir. Bazı

yüzeylerin optik mikroskop çizme görüntüleri Şekil Ek-1' de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Kimyasal Dayanımı Yüksek FAS-Alkoksisilan Yüzeylerin Çizme Testi Sonuçları

Kaplama Adı	Kalem Sertliği
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 0,7 g/m ²)	F
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	HB
FAS-TMOS (Si/C=3 – 0,7 g/m ²)	F
FAS-TMOS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	HB
FAS-TMMS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	HB
FAS-TMMS (Si/C=3 - 0,1 g/m ²)	4H
FAS-TMMS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	2B
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,35 g/m ²)	F
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 - 0,7 g/m ²)	F

4.2.6.2. Asit/Baz Testleri

Optimizasyonlar sonucunda döndürerek kaplama ile hazırlanmış FAS-TMOS Si/C=2,5 oranındaki yüzeylerin H₂SO₄ ve NaOH muamelesi sonrası yüzeylerde meydana gelen denge temas açısı ve kayma açısı sonuçları incelenerek en dayanıklı yüzeylerin seramik yüzeylere kaplanması amaçlanmıştır. Çizelge 4.24 ve Çizelge 4.25’de sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.24. FAS-TMOS yüzeyinin Si/C=2,5 sabit oranında H₂SO₄ ile muamelesi sonrası denge temas açısı ve kayma açısı değerlerindeki değişim (Mutlu Ö., 2017)

Sıvı	ST (mN/m)	CA(°)	TA(°)
Oktan	21,62	-7	6
Dekan	23,83	-11	14
Dodekan	25,35	-17	9
Tetradekan	26,56	-16	10
Hekzadekan	27,47	-10	10
Salata Yağı	35,08	-21	19
Su	71,97	-4	6

Çizelge 4.25. FAS-TMOS yüzeyinin Si/C=2,5 sabit oranında NaOH ile muamelesi sonrası denge temas açısı ve kayma açısı değerlerindeki değişim (Mutlu Ö.,2017)

Sıvı	ST (mN/m)	CA(°)	TA(°)
Oktan	21,62	32	-
Dekan	23,83	29	-
Dodekan	25,35	29	-
Tetradekan	26,56	27	-
Hekzadekan	27,47	19	-
Salata Yağı	35,08	23	-
Su	71,97	32	-

*- işareti kayma açısı vermeyen sıvılar için kullanılmıştır.

4.3. Farklı Kaplama Miktarları ile Hazırlanan Seramik Yüzey Sonuçları

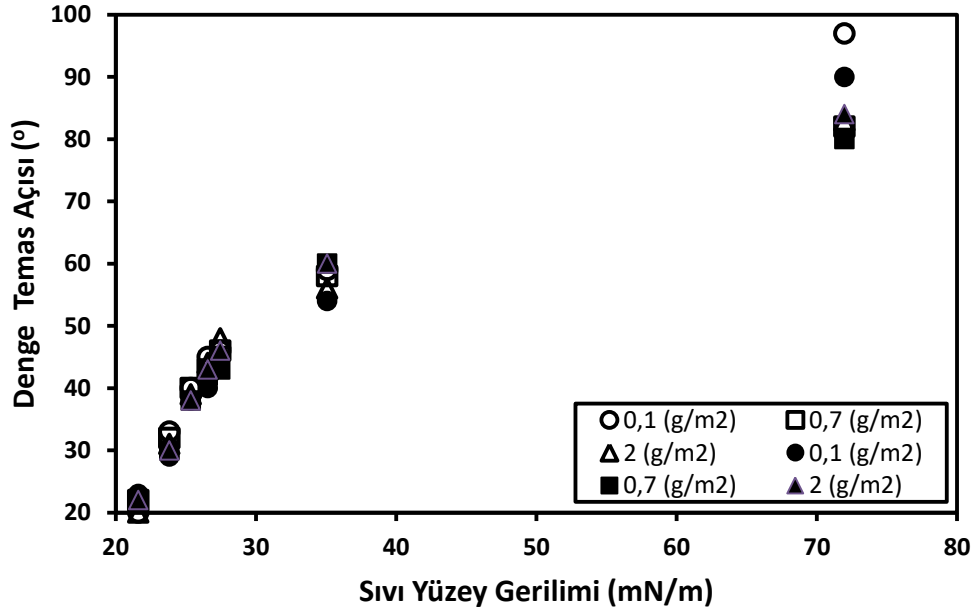
Cam yüzeyler üzerine yapılan farklı FAS-alkoksisilan çözeltilerin, farklı sıcaklık, süre ve Si/C optimizasyonu sonucunda seçilen en iyi yüzeyler FAS-TMOS (Si/C =2,5 ve 3), FAS-TMMS (Si/C =2,5 ve 3) ve FAS-TMOS-TMMS (Si/C =2,5) seramik yüzeylere kaplanmıştır. Bu kaplamaların artan kaplama miktarına göre yüzey özellikleri incelenmiştir.

4.3.1. Kaplama Miktarına (0,05-2 g/m²) Bağlı FAS-TMOS (Si/C=2,5) Seramik Yüzey Sonuçları:

FAS-TMOS için Si/C 2,5 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile 0,05 g/m², 0,1 g/m², 0,2 g/m², 0,35 g/m², 0,7 g/m² ve 2 g/m² olacak şekilde yapılan seramik kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.26 ve 4.27, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmektedir.

Çizelge 4.26. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları

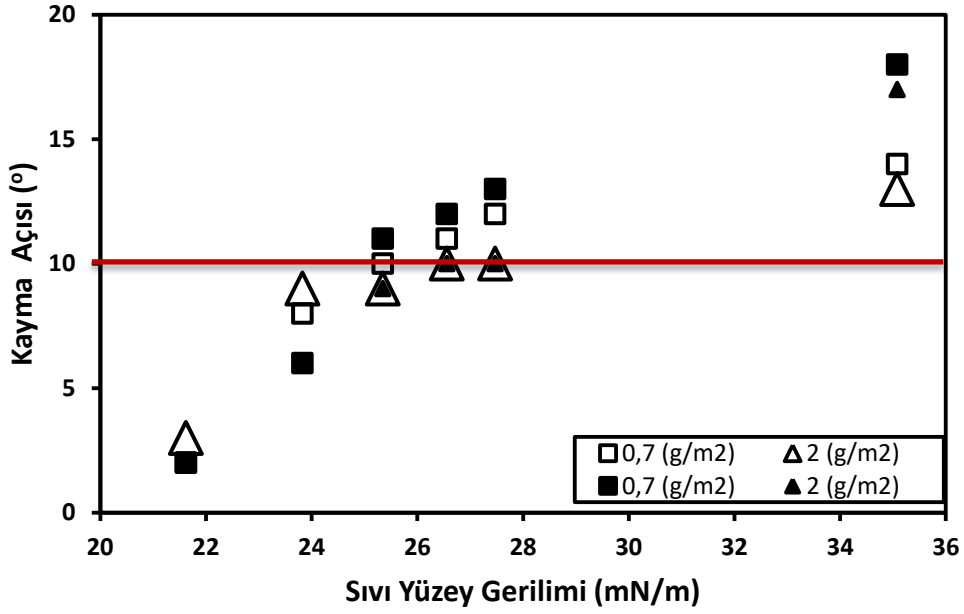
Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	18	20	17	15	22	20
Dekan	23,83	28	33	32	30	32	31
Dodekan	25,35	37	40	38	39	40	39
Tetradekan	26,56	38	45	44	42	43	44
Hekzadekan	27,47	48	46	50	48	46	48
Salata Yağı	35,08	54	59	55	55	58	56
Su	71,97	99	97	94	88	82	83



Şekil 4.12. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri (içi boş semboller seramik yüzeylerde, dolu semboller cam yüzeylerdeki sonuçları temsil eder)

Çizelge 4.27. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları

Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	5	12	5	3	2	3
Dekan	23,83	12	18	13	18	8	9
Dodekan	25,35	17	21	14	20	10	9
Tetradekan	26,56	21	24	18	27	11	10
Hekzadekan	27,47	24	25	24	28	11	10
Salata Yağı	35,08	39	38	32	41	14	13
Su	71,97	-	-	-	-	-	-



Şekil 4.13. 0,7 ve 2 (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri (içi boş semboller seramik yüzeylerde, dolu semboller cam yüzeylerdeki sonuçları temsil eder)

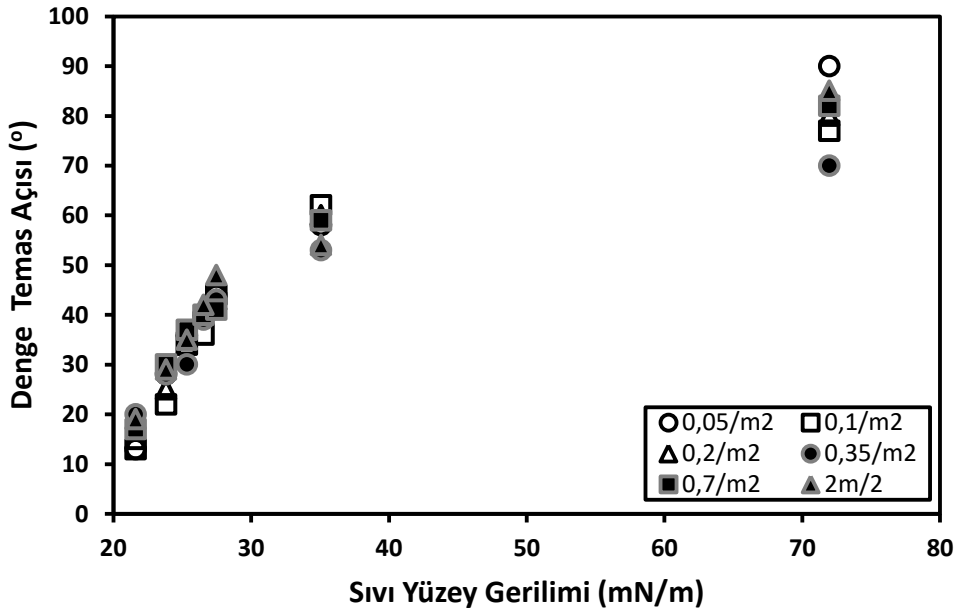
4.3.2. Kaplama Miktarına ($0,05\text{-}2 \text{ g/m}^2$) Bağlı FAS-TMOS ($\text{Si/C}=3$) Seramik Yüzey Sonuçları:

FAS-TMOS için Si/C 3 oranında ve 4 saat- 50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile $0,05 \text{ g/m}^2$, $0,1 \text{ g/m}^2$, $0,2 \text{ g/m}^2$, $0,35 \text{ g/m}^2$, $0,7 \text{ g/m}^2$ ve 2 g/m^2 olacak şekilde yapılan seramik kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge

temas açısı ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.28 ve 4.29, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’da verilmektedir.

Çizelge 4.28. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları

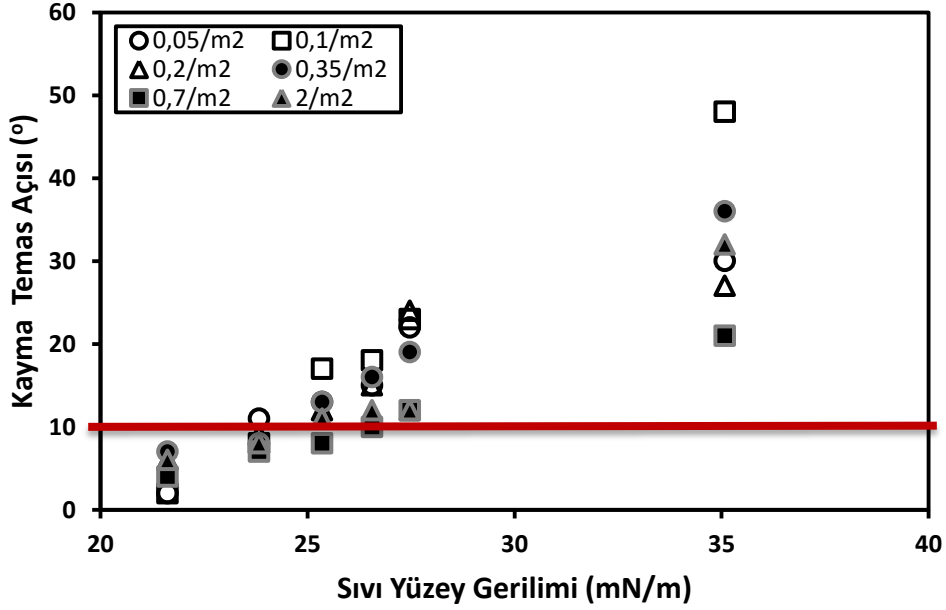
Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	13	13	15	20	17	19
Dekan	23,83	28	22	25	28	30	29
Dodekan	25,35	36	34	34	30	37	35
Tetradekan	26,56	40	36	40	39	40	42
Hekzadekan	27,47	44	44	43	43	41	48
Salata Yağı	35,08	58	62	60	53	59	54
Su	71,97	90	77	80	70	82	85



Şekil 4.14. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri

Çizelge 4.29. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=3$) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları

Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	2	2	6	7	4	6
Dekan	23,83	11	8	9	8	7	8
Dodekan	25,35	13	17	12	13	8	11
Tetradekan	26,56	15	18	15	16	10	12
Hekzadekan	27,47	22	23	24	19	11	12
Salata Yağı	35,08	30	48	27	36	21	32
Su	71,97	-	-	-	50	-	49



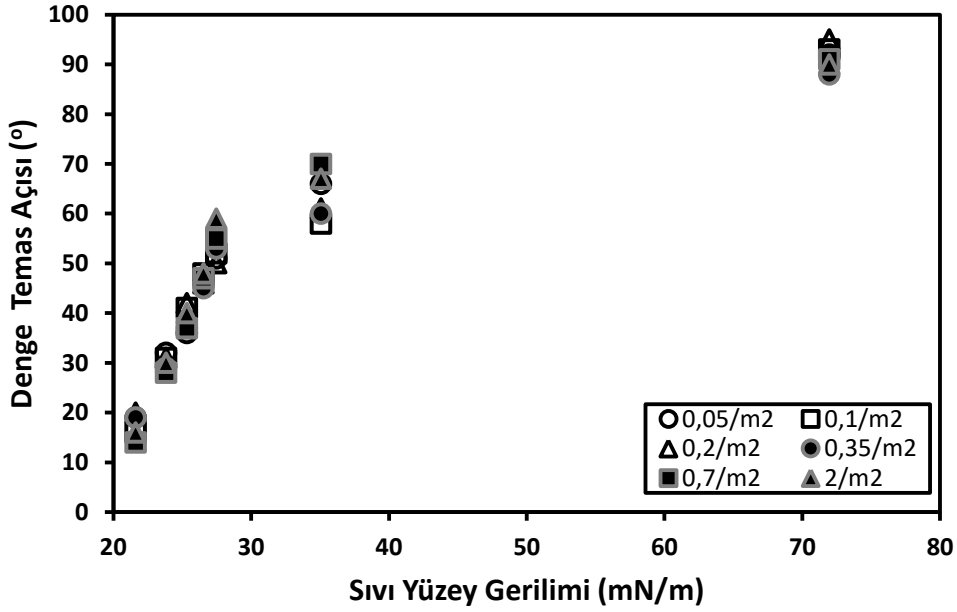
Şekil 4.15. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS ($\text{Si/C}=3$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri

4.3.3. Kaplama Miktarına ($0,05\text{-}2 \text{ g/m}^2$) Bağlı FAS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) Seramik Yüzey Sonuçları:

FAS-TMMS için Si/C 2,5 oranında ve 4 saat- 50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile $0,05 \text{ g/m}^2$, $0,1 \text{ g/m}^2$, $0,2 \text{ g/m}^2$, $0,35 \text{ g/m}^2$, $0,7 \text{ g/m}^2$ ve 2 g/m^2 olacak şekilde yapılan seramik kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.30 ve 4.31, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmektedir.

Çizelge 4.30. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları

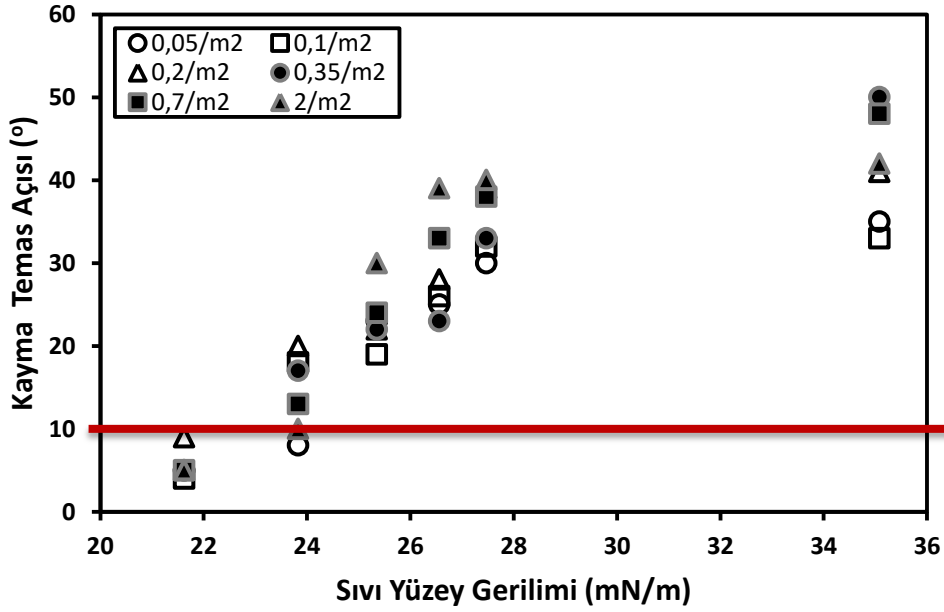
Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05	0,1	0,2	0,35	0,7	2
Oktan	21,62	19	16	20	19	14	16
Dekan	23,83	32	31	31	29	28	30
Dodekan	25,35	36	41	42	37	37	40
Tetradekan	26,56	46	48	46	45	47	48
Hekzadekan	27,47	51	52	50	53	55	59
Salata Yağı	35,08	66	58	61	60	70	67
Su	71,97	92	93	95	88	91	90



Şekil 4.16. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri

Çizelge 4.31. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS ($\text{Si}/\text{C}=2,5$) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları

Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,35g	0,7g	2g
Oktan	21,62	5	4	9	5	5	5
Dekan	23,83	8	18	20	17	13	10
Dodekan	25,35	23	19	22	22	24	30
Tetradekan	26,56	25	26	28	23	33	39
Hekzadekan	27,47	30	32	39	33	38	40
Salata Yağı	35,08	35	33	41	50	48	42
Su	71,97	-	70	45	-	-	70



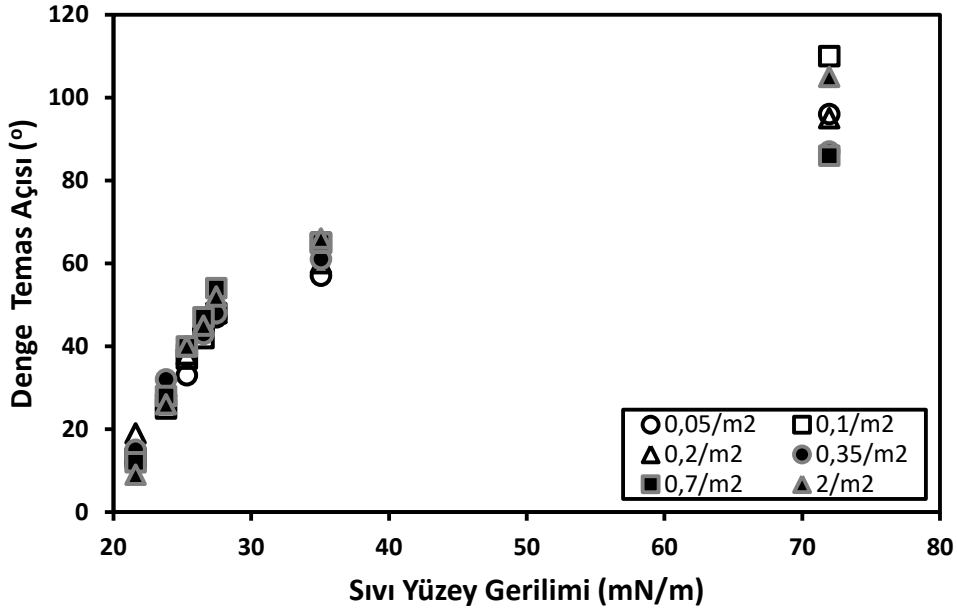
Şekil 4.17. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS ($\text{Si}/\text{C}=2,5$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri

4.3.4. Kaplama Miktarına ($0,05-2 \text{ g}/\text{m}^2$) Bağlı FAS-TMMS ($\text{Si}/\text{C}=3$) Seramik Yüzey Sonuçları:

FAS-TMMS için Si/C 3 oranında ve 4 saat- 50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile $0,05 \text{ g}/\text{m}^2$, $0,1 \text{ g}/\text{m}^2$, $0,2 \text{ g}/\text{m}^2$, $0,35 \text{ g}/\text{m}^2$, $0,7 \text{ g}/\text{m}^2$ ve $2 \text{ g}/\text{m}^2$ olacak şekilde yapılan seramik kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.32 ve 4.33, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'de verilmektedir.

Çizelge 4.32. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları

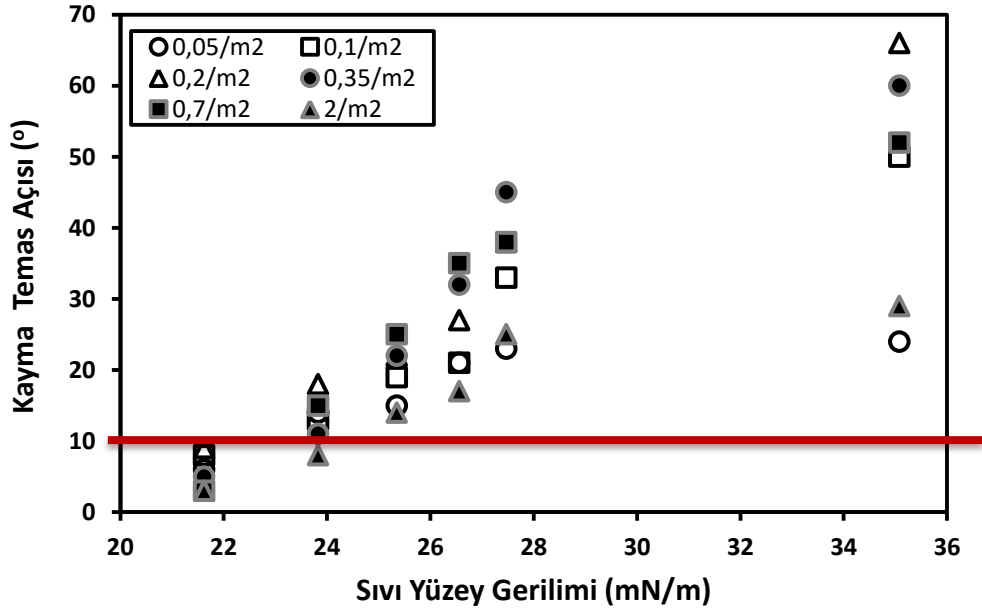
Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05	0,1	0,2	0,35	0,7	2
Oktan	21,62	12	13	19	15	12	9
Dekan	23,83	28	25	27	32	28	26
Dodekan	25,35	33	37	38	40	40	40
Tetradekan	26,56	44	42	46	43	47	45
Hekzadekan	27,47	47	48	48	48	54	52
Salata Yağı	35,08	57	65	60	61	65	66
Su	71,97	96	110	95	87	86	105



Şekil 4.18. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı denge temas açısı değişimleri

Çizelge 4.33. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeylerinin kayma açısı sonuçları

Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)					
		0,05	0,1	0,2	0,35	0,7	2
Oktan	21,62	6	8	9	5	3	3
Dekan	23,83	14	13	18	11	15	8
Dodekan	25,35	15	19	22	22	25	14
Tetradekan	26,56	21	21	27	32	35	17
Hekzadekan	27,47	23	33	38	45	38	25
Salata Yağı	35,08	24	50	66	60	52	29
Su	71,97	-	-	80	-	12	-



Şekil 4.19. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma temas açısı değişimleri

4.3.5: Kaplama Miktarına ($0,05\text{-}2 \text{ g/m}^2$) Bağlı FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) Seramik Yüzey Sonuçları:

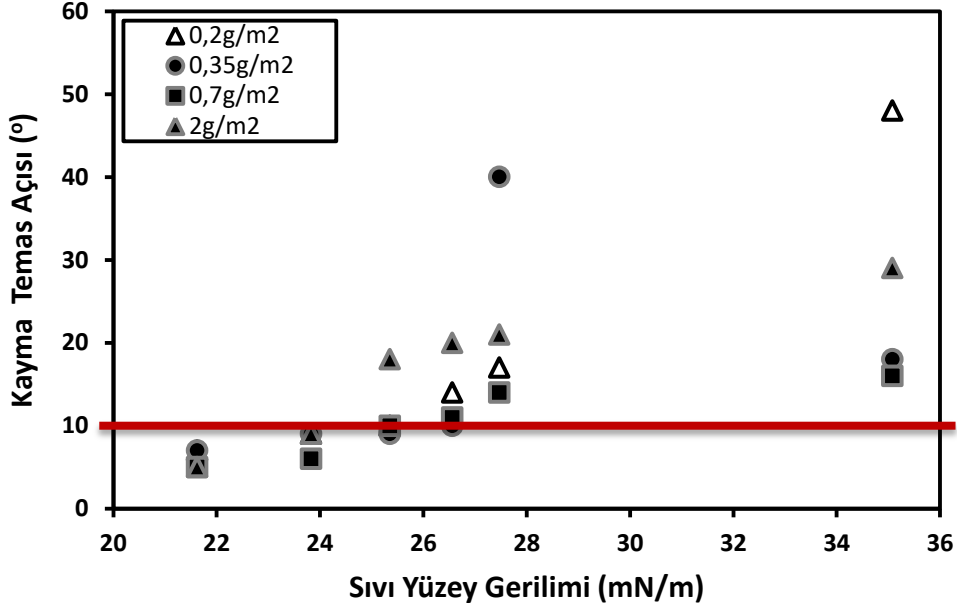
FAS-TMOS-TMMS için Si/C 2,5 oranında ve 4 saat-50°C koşullarında hazırlanan çözelti ile $0,2 \text{ g/m}^2$, $0,35 \text{ g/m}^2$, $0,7 \text{ g/m}^2$ ve 2 g/m^2 olacak şekilde yapılan seramik kaplamaların etüvde kurutulduktan sonra su ve organik sıvılar ile ölçülen denge temas açısı Çizelge 4.34 ve kayma açısı sonuçları Çizelge 4.35 ve Şekil 4.20’de verilmektedir.

Çizelge 4.34. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin denge temas açısı sonuçları

Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)			
		0,2	0,35	0,7	2
Oktan	21,62	20	20	20	19
Dekan	23,83	26	30	30	28
Dodekan	25,35	35	35	38	38
Tetradekan	26,56	42	43	42	47
Hekzadekan	27,47	48	47	45	48
Salata Yağı	35,08	63	61	59	63
Su	71,97	84	87	80	80

Çizelge 4.35. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin kayma temas açısı sonuçları

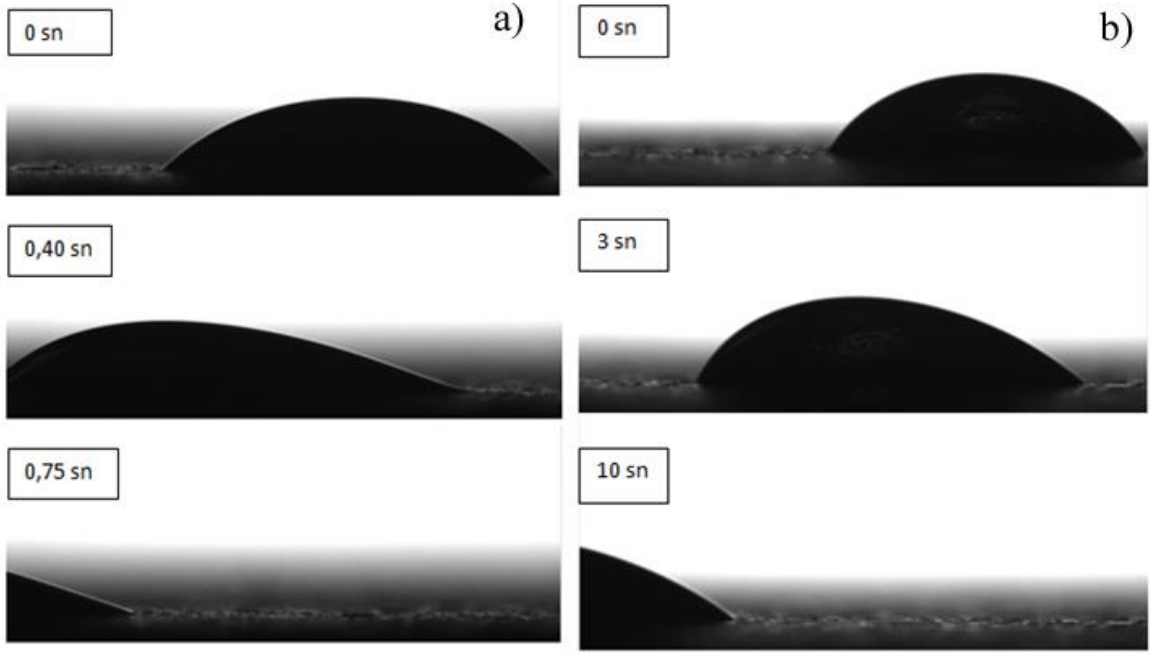
Sıvı	ST (mN/m)	Kaplanan Çözelti Miktarı Değişimi (g/m^2)			
		0,2	0,35	0,7	2
Oktan	21,62	7	7	5	5
Dekan	23,83	9	9	6	9
Dodekan	25,35	10	9	10	18
Tetradekan	26,56	14	10	11	20
Hekzadekan	27,47	17	10	14	21
Salata Yağı	35,08	48	18	16	29
Su	71,97	58	62	-	-



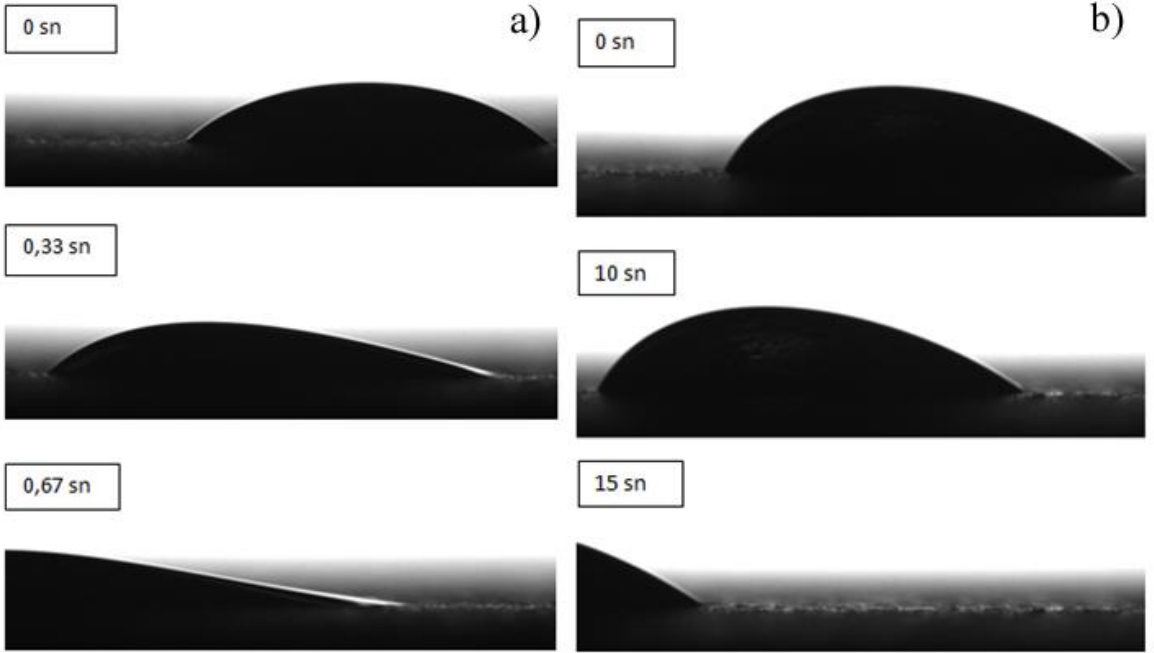
Şekil 4.20. Farklı kaplama miktarlarında (g/m^2) kaplanan FAS-TMOS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$) yüzeylerinin sıvı yüzey gerilimi değişimine bağlı kayma açısı değişimleri

4.3.6. Seramik Yüzeylerin Kayma Hızları Testi

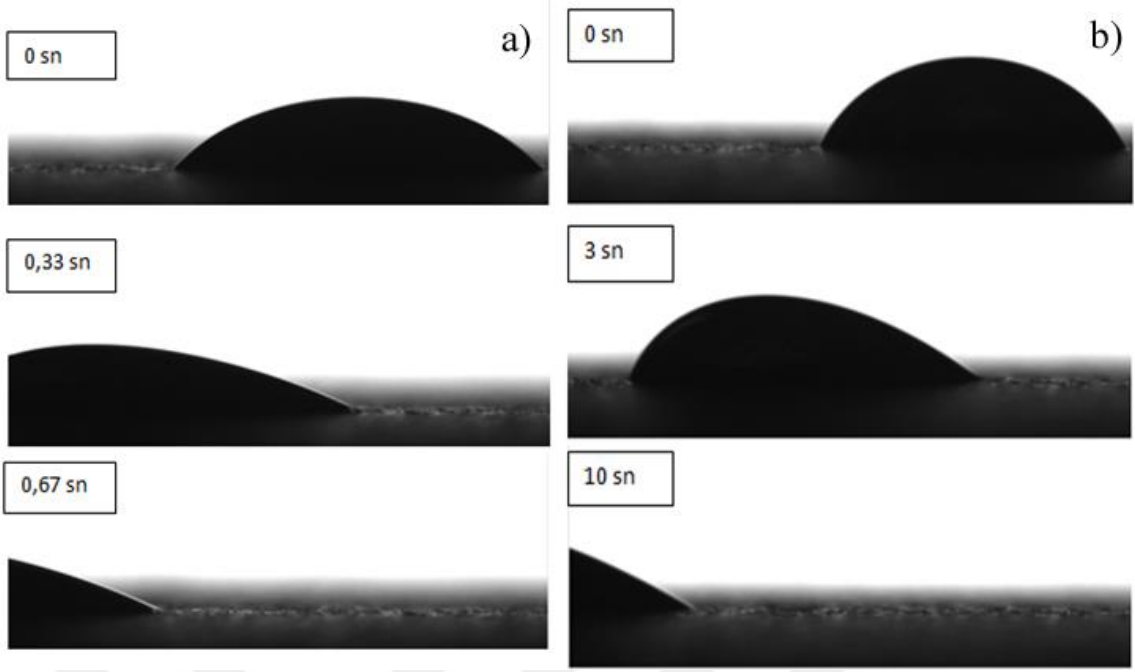
Kayma açısı denemeleri sonrasında en iyi sonuçları veren FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$ Kaplama miktarı= $0,7\text{g/m}^2$), FAS-TMOS ($\text{Si/C}=2,5$ Kaplama miktarı= 2 g/m^2) ve FAS-TMOS-TMMS ($\text{Si/C}=2,5$ Kaplama miktarı= $0,35\text{ g/m}^2$) yüzeylerin 35° sabit eğimdeki kayma hızları bulunmuştur. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de zamanla hegzadekan ve salata yağının seramik yüzeylerdeki görüntüleri gösterilmiştir. Hekzadekan ve salata yağının seramik yüzeydeki kayma hızı ise mm/s olarak Çizelge 4.36'de verilmiştir. Çizelge 4.37'de aynı filmlerin cam yüzeylerdeki hızları karşılaştırma açısından verilmektedir. Cam yüzeyler üzerinde filmlerin kayma görüntüleri Ek-2' de verilmektedir.



Şekil 4.21. Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS ($Si/C=2,5$ Kaplama miktarı= $0,7g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı



Şekil 4.22. Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS ($Si/C=2,5$ Kaplama miktarı= $2 g/m^2$) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı



Şekil 4.23. Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,35 g/m²) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı

Çizelge 4.36. Seramik yüzeyler üzerindeki farklı kompozit kaplamaların 35°'lik eğimde kayma hızı sonuçları (mm/s)

Sıvı	FAS-TMOS (Si/C=2,5-0,7 g/m ²)	FAS-TMOS (Si/C=2,5-2 g/m ²)	FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5-0,35 g/m ²)
Hekzadekan	6,8	7,0	7,0
Salata Yağı	4,2	0,4	0,5

Çizelge 4.37. Cam yüzeyler üzerindeki farklı kompozit kaplamaların 35°'lik eğimde kayma hızı sonuçları (mm/s)

Sıvı	FAS-TMOS (Si/C=2,5-0,7 g/m ²)	FAS-TMOS (Si/C=2,5-2 g/m ²)	FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5-0,35 g/m ²)
Hekzadekan	5,4	7,0	5,4
Salata Yağı	0,4	0,8	0,7

4.3.7. Seramik Yüzeylerin Mekanik ve Kimyasal Testleri

Bu testler Çanakkale Seramik Arge Departmanı tarafından, üretim aşamasındaki seramik yüzeylere uygulandığı şekilde uygulanmıştır. Seramik yüzeylerin mekanik ve kimyasal testleri aşağıda verilmiştir.

4.3.7.1. Seramik Yüzeylerin Mekanik Testleri:

Kaplama miktarına göre hazırlanan seramik yüzeylerden seçilen en iyi 5 numune ve kısmen iyi 3 numune mekanik testlerin yapılması için Kale Seramik ARGE departmanına gönderilmiştir. Bu yüzeyler;

- i. FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,7g/m²)
- ii. FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=2 g/m²)
- iii. FAS-TMOS (Si/C=3 Kaplama miktarı=0,7g/m²)
- iv. FAS-TMOS (Si/C=3 Kaplama miktarı=2 g/m²)
- v. FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,35 g/m²)
- vi. FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,7 g/m²)
- vii. FAS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=2 g/m²)
- viii. FAS-TMMS (Si/C=3 Kaplama miktarı=2 g/m²)

Seçilen seramik yüzeyler üzerinde yapılan mekanik testlerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

Yüzey kalitesi testi (ISO 10545-2) Sonuçları: Tüm seramik yüzeylerde kaplama sonrası ve kürlenme sonrası atılan filmlerde herhangi bir kalkma, çatlama veya kırılma gözlenmemiştir. Tüm yüzeylerin yüzey kalite testisini geçmiştir.

Aşınma Deneyi (ISO 10545-6) Sonuçları: Çizelge 4.38'de seçilen seramik yüzeylerin aşınma deneyleri sonuçları görülmektedir. Aşınma denemesini geçen sonuçlar "+", denemeden kalan sonuçlar "-" olarak rapor edilmiştir.

Isı şokuna dayanım (ISO 10545-9): Seramik yüzeylerin ısı şokuna dayanım testleri Çizelge 4.38'de "Isı şokuna Dayanım Sayısı" başlığında verilmektedir. Buradaki rakam kaçınıcı kez ısı şoku testinin arka arakaya tekrarlanması sonucu seramik yüzeylerde herhangi bir değişimin olmadığını gösterir. Her bir çevrimde seramik yüzey 150°C' ye ısıtıldıktan sonra 20°C suda şoklanır.

Çizelge 4.38. Seramik yüzeyler üzeri aşınma testi ve Isı Şoku Dayanım Sayısı

Numune Adı	Aşınma Testi	Isı Şoku Dayanım Sayısı
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 0,7g/m ²)	+	3
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	+	3
FAS-TMOS (Si/C=3 – 0,7 g/m ²)	+	3
FAS-TMOS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	+	3
FAS-TMMS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	+	2
FAS-TMMS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	+	2
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,35 g/m ²)	+	3
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,7 g/m ²)	+	3

4.3.7.2. Seramik Yüzeylerin Kimyasal Testleri:

Kimyasal Maddelere Dayanıklılık (ISO 10545-13), Lekelenme (ISO 10545-14) testleri sonuçları sırasıyla Çizelge 4.39 ve 4.40' da verilmiştir.

Çizelge 4.39. Seramik Yüzeyler Kimyasal Maddelere Dayanıklılık Testleri Sonuçları

Numune Adı	NH ₄ Cl (100 gr/lit)	NaClO (20 mg/lit)	HCl (%3 V/V)	KOH (30 gr/lit)	Sitrik Asit (100 gr/lit)	HCl (%18 V/V)	KOH (100 gr/lit)	Laktik Asit (%5 V/V)
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 0,7g/m²)	GA	GA	GLA	GLA	GLB	GHA	GHA	GHA
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	GA	GA	GLA	GLB	GLB	GHA	GHB	GHA
FAS-TMOS (Si/C=3 – 0,7 g/m²)	GA	GA	GLA	GLA	GLA	GHA	GHB	GHA
FAS-TMOS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	GA	GA	GLA	GLB	GLA	GHA	GHB	GHA
FAS-TMMS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	GA	GA	GLA	GLB	GLA	GHA	GHB	GHA
FAS-TMMS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	GA	GB	GLA	GLB	GLB	GHA	GHB	GHA
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,35 g/m ²)	GA	GA	GLA	GLB	GLA	GHA	GHB	GHA
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,7 g/m ²)	GA	GA	GLA	GLB	GLA	GHA	GHB	GHA

Çizelge 4.40. Seramik Yüzeyler Lekelenme Testleri Sonuçları

Numune Adı	İnce Yağ İçinde	İnce Yağ İçinde	İyot (alkoldeki	Zeytinyağı
	Yeşil Renklendirici Madde	Kırmızı Renklendirici Madde	13 gr/lit 'lik çözeltisi)	
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 0,7g/m ²)	5	5	5	5
FAS-TMOS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	5	5	1	5
FAS-TMOS (Si/C=3 – 0,7 g/m ²)	5	5	5	5
FAS-TMOS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	5	5	1	5
FAS-TMMS (Si/C=2,5 – 2 g/m ²)	5	5	1	5
FAS-TMMS (Si/C=3 – 2 g/m ²)	5	5	3	5
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,35 g/m ²)	5	5	1	5
FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 – 0,7 g/m ²)	5	5	5	5

4.4. Tartışma

Bu tez üç temel aşamadan oluşmaktadır. Tezin nihai hedefteki başarısı ilk 3 aşama sonucunda başarılı bir seramik yüzeyin olup olmaması ile ölçülür ve bu hedefe ulaşılmıştır. Birinci aşaması, cam yüzeyler üzerinde yapılan kaplama temas açısı sonuçlarına göre en uygun solgel reaksiyon şartlarının (Si/C oranı, kaplama yöntemi seçimi, sıcaklık, süre, katalizör miktarı) ayarlanmasıdır. İkinci aşamada ise yine cam yüzeyler üzerine en iyi sonuçları veren solgel kompozit filmlerinin mekanik ve kimyasal dayanımlarını incelemektir. Üçüncü aşama ise mekanik ve kimyasal olarak iyi sonuçlar veren yüzeylerin seramik yüzeylere uygulanması ve seramik yüzeylerin kimyasal ve mekanik testlerinin yapılmasını içerir.

Uygun katalizör miktarının tayini sol-jel reaksiyonlarında çok önemlidir. Sol-jel reaksiyonu hidroliz ve kondenzasyon şeklinde yürümektedir. Reaksiyon ortamına eklenen sulu NH_4F katalizörü ise kondenzasyonu hızlandırma görevindedir. Eklenen katalizör miktarının fazlalığı reaksiyonu aniden hızlandırarak, reaksiyonu jelleşme noktasına getirmektedir. Jelleşme olayının tanımı, kondenzasyon basamağının aşırı ilerlemesi ve farklı Si-OH bağlarının rastgele şekilde kondenzasyon reaksiyonu verip çapraz bağlı bir ağ yapının oluşmasıdır. NH_4F bu bağlanmayı kataliz etmektedir. Bir sol-jel koloidal çözeltisi ortam sıcaklığı ve nem gibi faktörlerden etkilenir ve ilerleyen kondensasyonla çözelti jelleşerek kaplama zorlanır. Bizim bu projedeki amacımız, çözeltilerin jelleşmeden 1 hafta boyunca kullanılabilir olmasıdır. Jelleşme yüzeyde kontrolsüz pürüzlülüğe neden olur. Buda istenmeyen bir durumdur. Dinamik oleofobik bir yüzeyde sıvının yüzeye takılmaması gerekmektedir. Bu da ancak kontrollü pürüzlülük ile olur. Bizim amacımız pürüzsüz yüzeyler ile dinamik oleofobik yüzey hazırlanması ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinedir. Bu amaçla TEOS çözeltileri farklı NH_4F miktarlarında hazırlanmıştır. Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi, katalizörden 2 mL eklendiği zaman çözelti anında jelleşmiş ve reaksiyon ilerlememiştir. Eklenen NH_4F miktarı azaldıkça jelleşme süresinin azaldığı görülmektedir. Çözelti elde edildikten sonra kaplama yapılmadan 7 gün sürede jelleşmeden kaldığı için 0.15 mL NH_4F (0,1 M) miktarı optimum miktar seçilmiştir ve tüm denemelerde bu miktarda HCl (0,01 M) katalizör olarak kullanılmıştır.

Katalizör miktarı ayarı sonrası reaksiyon sıcaklığı ve süresi optimize edilmiştir. Bu amaçla öncelikle sol-jel reaksiyonları için sıcaklık ayarlanması yapılmıştır. Denemeler sabit Si/C oranında (Si/C=1 ve 2) 25, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda 4 saat süre ile FAS-TMOS kompozit çözeltileri için tekrarlanmıştır. Kompozit çözeltilerin cam yüzeylere kaplanması sonucunda elde edilen film üzerindeki denge ve kayma temas açısı sonuçları Çizelge 4.2

ve 4.3' de toplanmıştır. Buna göre, her üç sıcaklıkta da denge temas açısı değerlerinde artan yüzey gerilimine bağlı doğrusal bir artış dışında ciddi bir değişim gözlenmemiştir. İdeal bir yüzey için, bir katı yüzeyle bir sıvının oluşturduğu temas açısı değeri, sıvının yüzey gerilimi artması ve katının yüzey enerjisi azalması ile artar (Erbil, 2006; Cengiz, 2012). Kayma temas açısı sonuçları gözlemlendiğinde, her sıvı için 50°C sıcaklıkta 25 ve 75 °C'e sıcaklığa göre daha düşük kayma açısı değerleri verdiği bulunmuştur. Hem yüksek sıcaklığın ilave maliyeti hem de yüksek kayma açısı değeri bu sıcaklığın denemelerde kullanılmayacağını göstermiştir. Ancak, 25 ve 50°C' de yapılan kompozit çözeltilerin kaplanması sonucu elde edilen filmlerin yağ damlaları kayma açısı değerlerinin çok farklı olmadığı (Şekil 4.1), özellikle dekan ve oktan sıvılarında eşit olduğu görülmektedir. Bu sebeple farklı sıcaklıklarda FAS-TMOS (4 saat) sol-jel reaksiyonu, Si/C=2 oranı için tekrarlanmıştır. Kompozit çözeltilerden hazırlanan cam üzerinde filmlerin temas açısı değerleri Çizelge 4.4 ve 4.5' te toplanmıştır. Artan yüzey gerilimine göre sıvı kayma açısı değerinin değişimi ise Şekil 4.2' de gösterilmiştir. FAS-TMOS kompozit çözeltisinin (Si/C=2) cam yüzeylere kaplanması elde edilen filmlerin kayma temas açısı sonuçları da Si/C=1' e benzer şekilde 75°C'de yüksek çıkmıştır. Ancak 25 ve 50°C reaksiyon sıcaklığı denemelerinde, yağ damlaları kayma açısı değerleri 50°C lehine değişmiştir (Şekil 4.2) ve en düşük kayma açısı değerleri hem Si/C=1 hem de Si/C=2 oranında 50°C reaksiyon şartında yakalandığı görülmektedir (Çizelge 4.3 ve 4.5). Bu sebeple sol-jel reaksiyonlarında sıcaklık değeri olarak 50°C seçilmiştir. Diğer yandan sıcaklığın ve Si/C oranının denge temas açısı üzerinde çok bir etkisi olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.2, Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3).

Tüm denemeler için reaksiyon sıcaklığı 50°C ve katalizör miktarı 0,15 ml NH₄F (0,1 M) seçildikten sonra reaksiyon süresinin optimize edilmiştir. Bu amaçla sabit sıcaklık (25°C) ve sabit Si/C (Si/C= 1 ve 2 oranlarında) farklı reaksiyon sürelerinde (4, 8, 24 ve 48 saat) FAS-TMOS kompozit çözeltileri hazırlanmış ve cam üzerine ince film kaplamaları yapılmıştır. Elde edilen denge ve kayma temas açısı değerleri, Si/C=1 oranı için Çizelge 4.6 ve 4.7' de ve Si/C=2 oranı için Çizelge 4.8 ve 4.9' da toplanmıştır. Farklı sürelerde, Si/C=1 oranında FAS-TMOS kaplamaların kayma açısı değerleri incelendiği zaman, 4 saatlik reaksiyon süresinde yüzeylerin daha düşük kayma açısı değerleri verdiği görülmektedir (Çizelge 4.7). Süre arttıkça kayma açısı değerlerinde artma gözlenmiştir ve özellikle yüksek yüzey gerilimi değerine sahip sıvılarda bu artış çok daha belirgindir. Si/C=2 oranında yapılan kaplamaların kayma açısı değerleri incelendiği zaman (Çizelge 4.9), en düşük kayma açısı değerlerini 8 saatlik reaksiyon süresinde ulaşıldığı görülmüştür.

Ancak 4 saatlik sürede elde edilen değerler ile 8 saatlik sürede elde edilen değerler arasında çok fazla bir fark olmadığı görülmektedir. Buradan çıkan sonuca göre sol-jel reaksiyonları için en uygun süreler 4 veya 8 saat olarak çıkmaktadır. Hangi sürenin daha uygun olduğunun kararını vermek için, Si/C=2 oranında FAS-TMOS sol-jel reaksiyonunu 50°C sıcaklıkta 4 ve 8 saat olarak hazırladık ve cam üzerine atılan ince filmin temas açısı değerlerini karşılaştırması Çizelge 4.10 ve Şekil 4.4' te açıkça görülmektedir. Bu tabloda da görüldüğü gibi 50°C sıcaklıkta 8 saatte yapılan çözeltiden elde edilen ince film kayma temas açısı değerleri, 50°C sıcaklıkta 4 saat de yapılan çözeltiden elde edilene göre daha yüksek çıkmıştır. Bu kayma açısı sonuçları 8 saatlik reaksiyon süresinin uygun olmadığını gösterir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, reaksiyon süresi 4 saat olan kompozit çözeltilerden elde edilen ince filmlerin yüzey gerilimine bağlı kayma açısı değişimi daha doğrusal çıkmaktadır. Si/C=1 ve Si/C=2 için FAS-TMOS kompozit filmlerinin kayma ve denge temas açısı sonuçları bize en optimum deney şartlarının 4 saat reaksiyon süresi ve 50°C reaksiyon sıcaklığı olduğu göstermiştir. Bu sonuçlar çalışmanın endüstriyel boyutu içinde önemlidir, çünkü artan süre ve sıcaklık maliyeti önemli arttıran şartlardır. Süre ve sıcaklığın artması ile yüzey pürüzlülüğünün artması ve dolayısıyla kayma temas açısı değerinin yükselmesi sistemin doğasından kaynaklıdır. Sıcaklık ve alkoksisilanların o sıcaklıkta geçirdiği süre kondensasyon hızını artırır ve dolayısıyla daha uzun zincir yapıları oluşur. Bu sebeple, zincirler arası bağların artma olasılığı ve aglomerasyon artar ve bu da yüzeyde pürüzlülüğe neden olur. Pürüzlülük ise sıvının takılması ile kaymayı engeller.

Katalizör miktarı (0,15 mL, 0,01 M HCl), reaksiyon sıcaklığı (50 °C) ve süresi (4 saat) optimizasyonları yapıldıktan sonra kompozisyon miktarının etkisinin incelenmesi gerekmektedir. Yani FAS-Alkoksisilan oranında FAS ve Alkoksisilan miktarının ayarlanması. Bu da ancak Si/C oranı hesabı ile yapılır. Bu amaçla, farklı Si/C oranlarında (0,5 ile 3) FAS-TMOS yüzeylerin denge (Çizelge 4.11) ve kayma (Çizelge 4.12) temas açıları incelenmiştir. Şekil 4.5' de ise farklı Si/C oranına sahip FAS-TMOS ince filmlerin, kayma temas açısı değerlerinin sıvı yüzey gerilimine bağlı değişimi görülmektedir. Si/C oranı değişiminin denge temas açısı üzerine etkisi incelendiği zaman, Si/C oranı arttıkça, yapıdaki FAS miktarı dolayısıyla Flor miktarı oranı azaldığı için denge temas açısı değerlerinde de kısmen düşmeler görülmektedir (Çizelge 4.11). Diğer yandan, Si/C oranı 3 olduğu zaman sıvıların kayma temas açısı değerlerinde artma gözlenmektedir. Bu istenilen bir şey değildir. Si/C=1 ile 2 kıyaslandığında Si/C=2 oranında kayma açısı değerleri, Si/C=1 oranına göre daha düşüktür. Yani Si/C=1' den 2 ye doğru kayma temas açısı değerinde azalma vardır. Ancak, Si/C=3 oranında kayma temas açısı değerleri artmaktadır.

Bu sonuç $Si/C=2$ ile 3 arası 2,5 denenerek araştırılmıştır ve $Si/C=2,5$ ' da kayma temas açısı değerlerinin, $Si/C=2$ ' ye göre düştüğü görülmüştür. Si/C oranı 0,5 ile 3 arası temas açısı değerlerine göre incelendiğinde FAS-TMOS için $Si/C=2,5$ değerinin en uygun olduğu görülmektedir. Kayma açısı değerlerinin yüzey gerilimine göre değişimi Şekil 4.5'de görülmektedir. Şekil 4.5 "projenin çizgisi" kayma açısı değeri 10° yi göstermektedir. Bu değer ulaşmayı hedeflediğimiz noktadır. Şekilde de görüldüğü gibi, $Si/C=2,5$ değerinde 4 yağ damlası istenilen düzeyde iken, hegzadekan sıvısı (27 mN/m) bu çizginin 2° üzerindedir. Sonuç olarak tüm zaman, sıcaklık ve Si/C oranı denemeleri sonrası, 50°C sıcaklıkta, 4 saat reaksiyon süresinde ve $Si/C=2,5$ oranında en iyi kayma temas açısı sonuçların alındığı görülmektedir.

Tezin ikinci aşamasında, cam üzerine en iyi sonuçları veren sol-jel kompozit filmlerinin (farklı alkoksisilan kullanılarak) mekanik ve kimyasal dayanımlarını incelemektir. Tezin ikinci aşaması 3 ana bölümden oluşur. Bunlar;

- i- Cam yüzey üzerinde proje nihai hedeflerine uygun en düşük kayma açısı veren FAS-Alkoksisilanların tespiti,
- ii- Tespit edilen FAS-Alkoksisilanların birim yüzey başına kaplama miktarlarının tayini,
- iii- Tespit edilen FAS-Alkoksisilan yüzeylerin kimyasal ve mekanik testlerinin yapılması şeklindedir.

Çalışmanın bu aşamasının genel amacı, seramik yüzeylere uygulanacak kompozit çözeltilerin net olarak seçilmesidir.

Projenin birinci aşaması sonucunda tüm FAS-Alkoksisilanlar için uygun sol-jel reaksiyon şartlarını ayarladık. Projenin ikinci aşamasının birinci bölümü sonucunda ise toplam 5 farklı kompozisyon (üç farklı FAS-Alkoksisilan ile) belirledik. Bunlar; cam yüzey üzerinde en düşük kayma açısı veren yüzeyler **FAS-TMOS ($Si/C =2,5$ ve 3)**, **FAS-TMMS ($Si/C =2,5$ ve 3)** ve **FAS-TMOS-TMMS ($Si/C =2,5$)** şeklindedir. Projenin 2. Aşamasının ikinci bölümünde bu seçilen FAS-Alkoksisilanların kompozit çözeltilerini hazırlayarak cam yüzeyler üzerine püskürtme ile kaplama yapmak ve en uygun kaplama miktarının seçilmesidir. Kaplama miktarı birim yüzey alanı (m^2) başına kaplanan polimer çözeltisi miktarı olarak ölçülür. Bu çok önemlidir çünkü seramik yüzeyler üzerine bu sonuçlar tekrarlanacaktır ve endüstride elde edilecek ürünün son özellikleri yanında ürünün ne kadar kullanıldığı çok önemlidir. Bu amaçla bu beş farklı yüzeye $0,5$ ile 2 g/m^2 kaplama yapılmıştır. $0,35 \text{ g/m}^2$ kaplama miktarı yaklaşık olarak döndürerek kaplamada kullanılan miktara tekabül eder. Cam yüzey üzerine farklı miktarlarda FAS-TMOS ($Si/C=2,5$) kompozit çözeltilerinden püskürtme ile elde edilen ince filmlerin denge ve kayma temas

açısı sonuçları sırasıyla, Çizelge 4.13 ve 4.14' de verilmektedir. Sonuçlar irdelendiği zaman, sıvı denge temas açısı değerlerinin sıvı yüzey gerilimine göre logaritmik arttığı görülmektedir (Şekil 4.6). Bu da kaplama miktarı değişiminin yüzey pürüzlülüğünü ciddi değiştirmedeğinin göstergesidir. Ciddi bir pürüzlülük değişiminde yüzey denge temas açısı değerlerinde ciddi farklılıklar meydana geleceği aşikârdır. Diğer yandan kayma temas açısı sonuçları incelendiği zaman, ancak 1 m² yüzeye 2 gram çözelti kaplanması durumunda cam yüzeyin kayma açılarının istenilen düzeylere geldiği görülmektedir. FAS-TMOS (Si/C=2,5) kaplama miktarı 2 g/m² olduğu zaman hegzadekan kayma açısı değeri 10° olmaktadır. Bu açı değeri FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit çözeltilsinin döndürerek kaplama sonucunda oluşan filminin kayma temas açısı değerinden 2° daha düşüktür (Çizelge 4.12). Çizelge 4.12' de görüldüğü gibi, salata yağı ile FAS-TMOS (Si/C=2,5) ince filmi 20° kayma temas açısı değeri vermiştir. Ancak kaplama miktarı 2g/m² olan FAS-TMOS (Si/C=2,5) ince filmi salata yağı kayma temas açısı değeri 18°' ye düşmüştür. Diğer yandan 0,7 g/m² olan FAS-TMOS (Si/C=2,5) olan kompozit filmlerinde kayma temas açısı sonuçları umut vericidir (Tablo 4.14). **Bu sonuçlar bir ilerlemedir ve FAS-TMOS (Si/C=2,5) yüzeyleri için püskürtme ile 2 ile 0,7 g/m² kaplama miktarları seçilmiştir.** Şekil 4.7' de sıvı yüzey gerilimi değişimine karşılık farklı kaplama miktarlarında ince filmlerin kayma temas açısı grafiği görülmektedir. Çizgi, proje nihai hedefidir ve seçilen örnekler bu çizginin altındadır.

Farklı miktarda FAS-TMOS (Si/C=3) kompozit filmlerinin cam yüzeye püskürtülmesi sonucu elde edilen ince filmlerin denge ve kayma temas açısı değerleri Çizelge 4.15 ve 4.16'da verilmektedir. Denge temas açısı değişimleri FAS-TMOS (Si/C=2,5) ile benzerdir (Şekil 4.6). Kayma temas açısı değerleri incelendiği zaman, Si/C=3 oranlarında hazırlanan döndürerek kaplama sonuçlarına göre daha düşük kayma temas açısı değerleri bulunmuştur. Çizelge 4.12'de döndürerek kaplama sonucu, hegzadekan ile 25° kayma açısı veren FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeyi, püskürtme ile 0,2 g/m² kaplama miktarında 12° ve 0,7 g/m² kaplama miktarında 14° kayma açısı değeri vermiştir. Bu kaplama miktarlarında su sıvısı ile de kayma açısı sonuçları vermiştir (Çizelge 4.16). **Bu sonuçlar bir ilerlemedir ve FAS-TMOS (Si/C=3) yüzeyleri için püskürtme ile 2 ve 0,7 g/m² kaplama miktarı seçilmiştir.**

Farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) ince filmlerinin denge temas ve kayma temas açı değerleri sırasıyla Çizelge 4.17 ve 4.18' da verilmektedir. Denge temas açısı değişimleri artan yüzey gerilimine bağlı artmıştır (Çizelge 4.17). **Bu sonuçlar bir ilerlemedir ve FAS-TMMS (Si/C=2,5) yüzeyleri için püskürtme ile 2**

g/m² kaplama miktarı seçilmiştir. Şekil 4.9'da çizgi altı ve yakınındaki tek kaplamam miktarı 2 g/m² dir.

Farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=3) ince filmlerinin denge temas ve kayma temas açı değerleri sırasıyla Çizelge 4.19 ve 4.20' de verilmektedir. **Bu sonuçlara göre FAS-TMMS (Si/C=3) yüzeyleri için püskürtme ile 2 g/m² kaplama miktarı seçilmiştir.** Şekil 4.10' da çizgi altı ve yakınındaki tek kaplamam miktarı 2 g/m² dir.

Son olarak, FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit çözeltisinin farklı miktarlarda cam yüzeylere püskürtülmesi sonucu elde edilen kaplamaların denge ve kayma temas açısı değerleri sırasıyla, Çizelge 4.21 ve 4.22' da verilmektedir. Şekil 4.11 ve Çizelge 4.22 incelendiği zaman, **FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) için en iyi sonuçlar kaplama miktarı 0,35 ve 0,7 g/m² olarak görülmektedir ve bu miktarlar FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) için seçilmiştir.**

Projenin ikinci aşamasının son bölümünde cam yüzeyler üzerindeki kompozit filmlerin asit/baz ile muamelesi sonrası yüzeyde meydana gelen denge ve kayma temas açısı değişikliklerinin incelenmesini içermektedir. Kaplamaların kimyasal dayanımları için H₂SO₄ ve NaOH kullanılmıştır. Çizelge 4.24'de Si/C=2,5 oranında FAS-TMOS yüzeyinin H₂SO₄ ile muamelesi sonrası denge ve kayma temas açısı değerlerindeki değişim görülmektedir. Asit muamelesi sonrası yüzeyin denge temas açısı değerlerinde negatif bir değişim görülmektedir (Çizelge 4.24). Tabloda değişimin negatif olmasının sebebi asit muamelesi sonrası denge temas açısındaki düşmeden kaynaklıdır. Kaplamaların asit muamelesi sonrası kayma temas açısı değerleri artmıştır ve dolayısıyla kayma temas açısı değişimi pozitif çıkmıştır (Çizelge 4.24). Kaplamaların asit muamelesi sonrası temas açısı değerlerindeki değişim pürüzlülük ile açıklanabilir. Pürüzlülüğün artması ile denge temas açıları düşme ve kayma temas açıları artma sistemin doğasından kaynaklıdır. Bir yüzeyin pürüzsüz denge temas açısı değeri 65° ve altı ise pürüzlülük arttıkça denge temas açısı değeri düşer (Vogler, 1998). Diğer yandan pürüzlülük sıvının takılmasına neden olacağı için sıvının yüzeyden kaymasını engeller, dolayısıyla sıvının kayma temas açısı artar. Sıvının pürüzsüz denge temas açıları düşük olduğu zaman, pürüzlülüğün artması sıvıyı oluşacak pürüzlülükler arasına yayılmasına neden olacak. Bu da takılmaya ve sıvının yüzeyden akmamasını sağlayacaktır. Diğer yandan aynı yüzeyin NaOH ile muamelesi sonrası denge ve kayma temas açısı değerlerindeki değişimi Çizelge 4.25'de görülmektedir. NaOH ile muamele sonrası yüzeyler daha fazla değişime uğramıştır. Denge temas açısı değerleri incelendiği zaman FAS-TMOS yüzeyi denge temas açısı değerleri baz ile

muamele sonrası 19-32° arası bir temas açısı artışına neden olmuştur. FAS-TMOS da NaOH ile muamele sonrası yüzeyler kayma açısı vermemiştir. Bu sonuçlar yüzeylerin baz muamelesi sonrası asit muamelesine göre çok daha fazla deforma olduğunu ve dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünün daha arttığına işaretir.

Projenin ikinci aşaması sonucunda tüm temas açısı sonuçları, kimyasal ve mekanik testler değerlendirilerek cam yüzeyler üzerinde en iyi sonuçları veren FAS-Alkoksiasilan kompozit çözeltiler ve Si/C oranları aşağıda listelenmiştir. Projenin üçüncü aşamasında seramik yüzeyler üzerine denemeler bunlar üzerinden gidilecektir.

i-FAS-TMOS (Si/C=2,5);

ii-FAS-TMOS (Si/C=3);

iii-FAS-TMMS (Si/C=2,5);

iv-FAS-TMMS (Si/C=3);

v-FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5)

Projenin üçüncü aşaması üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm, cam yüzeyler üzerine en iyi sonuçları veren yüzeyler farklı kaplama miktarlarına göre seramik yüzeylere püskürtme ile kaplanacak ve yüzeylerin denge ve kayma temas açıları ölçülecektir. İkinci bölümde, kaplanan seramik yüzeylerin KALE seramikteki kimyasal ve mekanik testleri yapılacaktır. Üçüncü bölümde ise en iyi sonuçları veren yüzeyler üzerinde damla hızı testleri yapılacaktır. Projenin üçüncü aşamasının ilk bölümü, yukarıdaki beş adet kompozisyonun farklı miktarlarda seramik yüzeylere püskürtülmesini içerir. Aslında cam yüzeyler üzerine en iyi kaplama miktarları seçilmişti ancak seramik yüzeyler üzerine etkisinin de incelenmesi yüzey farklılığı açısından önemlidir. Seramik yüzey üzerine farklı miktarlarda FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit çözeltilerinden püskürtme ile elde edilen ince filmlerin denge ve kayma temas açısı sonuçları sırasıyla, Çizelge 4.26 ve 4.27' de verilmektedir. Şekil 4.26 incelendiği zaman sıvı denge temas açısı değerlerinin sıvı yüzey gerilimine göre cam yüzeyler üzerindeki davranışına benzer logaritmik arttığı görülmektedir. Kayma temas açısı sonuçları incelendiği zaman seramik yüzeylerinde, cam yüzeylerle aynı doğrultuda iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. FAS-TMOS (Si/C=2,5) kaplama miktarı 2 g/m² olduğu zaman hegzadekan kayma açısı değeri 10° olmaktadır (bu değer cam üzeri değerle aynıdır). Ancak seramik yüzeylerde cam yüzeylere göre ilerleme salata yağında görülmektedir. Salata yağı ile cam yüzeylerde 2 g/m² FAS-TMOS (Si/C=2,5) kaplamasında 18° olan salata yağı kayma açısı, seramik yüzeyde 13°'ye düşmektedir. **Tablo 4.27** incelediği zaman, **FAS-TMOS (Si/C=2,5) kompozit çözeltilerinden en iyi kayma açısı sonuçları (cam yüzey sonuçlarına benzer şekilde) bir**

m² yüzeye 0,7 ve 2 gram çözelti atıldığında elde edilmektedir. Bu proje nihai hedefleri için daha uygundur. Şekil 4.13'de cam ve seramik yüzeylerde en iyi kayma açısı sonuçlarını veren 0,7 ve 2 g/m² olan kaplamaların karşılaştırmalı grafiği görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, seramik yüzeyler cam yüzeylere göre daha düşük kayma temas açısı vermektedir.

Farklı miktarda FAS-TMOS (Si/C=3) kompozit filmlerinin seramik yüzeye püskürtülmesi sonucu elde edilen ince filmlerin denge ve kayma temas açısı değerleri Çizelge 4.28 ve 4.29'da verilmektedir. Denge temas açısı değişimleri FAS-TMOS (Si/C=2,5) ile benzerdir (Şekil 4.14). Kayma temas açısı değerleri incelendiği zaman, 0,7 ve 2 g/m² kaplama miktarı ile kaplanmış seramik yüzeylerin hegzadekan ile 12° kayma temas açısı verdiği görülmektedir. Ancak seramik yüzeylerde cam yüzeylerden farklı olarak kaplama miktarı daha yüksek miktarlarda hegzadekan kayma açısı daha düşük çıkmıştır. **Cam yüzeylerden farklı olarak (0,2 ve 0,7 g/m²) FAS-TMOS (Si/C=3) seramik yüzeyler için uygun kaplama miktarı 0,7 ve 2 g/m² olarak bulunmuştur (Şekil 4.15).**

Farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=2,5) ince filmlerinin seramik yüzeyler üzerindeki denge temas ve kayma temas açısı değerleri sırasıyla Çizelge 4.30 ve 4.31'de verilmektedir. Denge temas açısı değişimleri artan yüzey gerilimine bağlı logaritmik artmıştır (Şekil 4.16). Farklı miktarlarda püskürterek kaplama sonucu oluşan filmlerin seramik yüzeylerdeki kayma temas açısı değerleri oldukça yüksek değerler vermiştir. Bu projedeki en yüksek ve en kötü değerlerdir. Bu yüzden seramik yüzeylerde FAS-TMMS (Si/C=2,5) uygun değildir (Şekil 4.17).

Farklı kaplama miktarlarında hazırlanan FAS-TMMS (Si/C=3) ince filmlerinin seramik yüzeyler üzerindeki denge temas ve kayma temas açısı değerleri sırasıyla Çizelge 4.32 ve 4.33'te verilmektedir. Denge temas açısı değişimleri artan yüzey gerilimine bağlı logaritmik artmıştır (Şekil 4.18). Farklı miktarlarda püskürterek kaplama sonucu oluşan filmlerin seramik yüzeylerdeki kayma temas açısı değerleri FAS-TMMS (Si/C=2,5) benzer şekilde yüksektir (Şekil 4.19). **Bu denemelerden FAS-TMMS sonuçlarının seramik yüzeylerde uygun olmadığı görülmüştür.**

Son olarak, FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) kompozit çözeltisinin farklı miktarlarda seramik yüzeylere püskürtülmesi sonucu elde edilen kaplamaların denge ve kayma temas açısı değerleri sırasıyla, Çizelge 4.34 ve 4.35'de verilmektedir. Şekil 4.20 ve Çizelge 4.35 incelendiği zaman, **FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) için en iyi sonuçlar kaplama miktarı (cam yüzeye benzer şekilde) 0,35 g/m² olarak görülmektedir ve bu miktarlar**

FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5) için seçilmiştir.

Seramik yüzeyler üzeri farklı miktarlarda atılan kaplama sonrası en iyi sonuçlar şu şekildedir,

- i- FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,7g/m²)
- ii- FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=2 g/m²)
- iii- FAS-TMOS (Si/C=3 Kaplama miktarı=0,7g/m²)
- iv- FAS-TMOS (Si/C=3 Kaplama miktarı=2 g/m²)
- v- FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,35 g/m²)

Bu sonuçlardan aynı kompozisyona sahip olan farklı kaplama miktarlarından daha düşük kayma açısına sahip olanlar seçilmiş ve FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,7g/m²), FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=2 g/m²) ve FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,35 g/m²) yüzeyleri belirlenmiştir. Bu yüzeylere kayma hızı testi yapılmıştır. Bu testte, yüzeye test sıvısı damlatılıp ve damlanın kadrajı tamamen (7mm mesafe) geçme hızı kayıt edilmesine dayanır. Şekil 4.21 ile 4.23 arasında hegzadekan ve salata yağının seramik yüzeylerdeki görüntüleri gösterilmiştir. Çizelge 4.36 ve 4.37'de ise sırasıyla seramik ve cam yüzeylerdeki yağ damlaları hızları görülmektedir. Hekzadekan sıvısı ile her üç yüzeyde 1 saniyede 7 mm hareket etmişlerdir. Halen literatürde dinamik yüzeyler için böyle bir test yapılmadığı için bu hızların literatürdeki yeri hakkında bir yorum yapılamamaktadır. Cam yüzey hızlarına baktığımız zaman (Çizelge 4.36), seramik yüzeylere göre cam yüzeylerin daha özellikle salata yağında kısmen daha yavaş olduğu görülmektedir.

Projenin üçüncü aşamasının son bölümü seçili seramik yüzeylerin mekanik ve kimyasal testleridir. Bu testlerin tamamı, KALE seramik ARGE departmanında, günlük piyasaya sürülen seramiklerle birlikte aynı prosedürde yapılmıştır. Seçilen beş seramik yüzeye üç adet daha yüzey eklenerek testler yapılmıştır. Yapılan mekanik testler yüzey kalite testi, aşınma testi ve ısı şokuna dayanım testini içermektedir. Yüzey kalite testinde tüm seramik yüzeyler başarılı olmuştur. Kaplamalar sonrası veya kürlenme sonrası yüzeyde herhangi bir çatlaklık veya kırılma gözlenmemiştir. Aşınma testleri sonuçlar, Çizelge 4.38'de verilmektedir. Çizelgede de görüldüğü gibi tüm örnekler aşınma testini geçmiştir. Diğer yandan ısı şoku testinde FAS-TMMS numunleri 2. çevrimde polimerik kaplamayı yüzeyden atarken, FAS-TMOS ve FAS-TMOS-TMMS kompozit filmleri 3 kez ısı şokuna karşı dayanıklı olmuştur. Endüstride kullanılan (mutfak, evye .. vb) ticari bir seramikte beklenen en iyi kaplama sonucu bu teste 10 kez başarılı olmasıdır. Bu açıdan kaplamaların geliştirilmesi gerekmektedir. Seramik yüzeylerin kimyasal test sonuçları ise Çizelge

4.39'da toplanmıştır. Çizelge 4.39'da görüldüğü gibi tüm kaplamalar ya en yüksek not "A" yada onun bir altı "B" notunu almıştır ve sonuçlar gayet iyidir. Ancak, FAS-TMOS (Si/C= 2,5 ve 3, Kaplama miktarı =0,7 g/m²) olan kaplamalar, yüksek yoğunluklu KOH hariç tüm kimyasallarda en yüksek notu almıştır. Bu kaplamaların aşınma testleri de pozitif olup ayrıca ısı şokuna 3 kez dayanan kaplamalardır. Diğer kaplamalar incelendiğinde en fazla iki B notu vardır. Genelde tüm kaplamalar bazik çözeltilerde kötü sonuçlar vermiştir. Bu cam üzerine yapılan kimyasal test sonuçlarında NaOH testi ile de paralellik göstermektedir. Bu sonuca göre hem seramik hem de cam yüzeyler üzerinde kaplamaların bazik yüzeylere göre dayanımının artırılması gerekmektedir. Yüzeyler üzeri lekelenme testleri Çizelge 4.40'da görülmektedir. Bu test sonuçları da kimyasal dayanım testlerinde olduğu gibi iç açıcıdır. En önemlisi projenin nihai hedefi olan zeytinyağı ile kirlenmeyen yüzey hedefi tüm yüzeylerde başarılı olmuştur. Diğer yandan, kaplamalar diğer iki yağ içeren çözeltide de leke bırakmamıştır. Bu sonuçlar projenin nihai hedefleri için önemlidir. Ancak kaplamaların çoğu FAS-TMOS (Si/C= 2,5 ve 3, Kaplama miktarı =0,7 g/m²) ve FAS-TMOS-TMMS (Si/C= 2,5, Kaplama miktarı =0,7 g/m²) kaplamaları iyot rengine karşı başarısız olmuştur. Başarısız olan yüzeylerden "1" sonucu çıkan numuneler ayrıca küçük renk farklılıkları tayininden başarısız olarak raporlanmıştır.

Sonuç olarak KALE Seramik Arge departmanında yapılan tüm fiziksel ve kimyasal testler sonucunda, iki adet yüzey diğerlerine göre üstün çıkmaktadır. Bunlar;

i- FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,7g/m²)

ii- FAS-TMOS (Si/C=3 Kaplama miktarı=0,7g/m²), şeklindedir.

Bu iki yüzey hegzadekan ile 11° kayma açısı veren (nihai hedef 10° ve altı olup çok yakındır), ancak salata yağı ile 13 ve 14° kayma açısı veren çok önemli yüzeylerdir. Salata yağı yüzey gerilimi 35 mN/m olup yüksektir. Salata yağı ile bu kadar düşük kayma açısı ciddi bir başarıdır. Ayrıca bu yüzeylerin kimyasal ve mekanik testlerde başarılı çıkması bu yüzeylerin önemini artırır. Projenin üç ana aşaması sonrası endüstriyel önemi olabilecek seramik yüzeyler elde edilmiştir ve proje nihai hedefine bu yüzeyler ile ulaşılmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması cam ve seramik yüzeylerin kirlenmemeleri üzerine kurgulanmıştır. Bu temel sorun günümüzde birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalar genelde pürüzlü yüzeyler üzerine kendi kendini temizleyen ve yüzey üzerinde sanki bir civa damlasının hareketini andıran yüzeylerin sentezi üzerindedir. Ancak bu ciddi bir pürüzlülük ve yüksek Flor içeriği ile mümkündür. Flor bileşikleri hem yüzeyin fiziksel olarak daha kolay bozunmasına hem de maliyeti nedeniyle son ürünün pahalı olmasına ve dolayısıyla endüstriyel olmamasına neden olur. Biz bu projede diğer çalışmalardan farklı olarak, pürüzsüz yüzeyler üzerine durduk. Proje sonucunda kirlenmeyen ve kendi kendini temizleyen seramik ve cam yüzeyleri başarı ile sentezledik.

Projenin ana hedefi “dinamik oleofobik yüzey” dir. Projede hem seramik hem de cam yüzeylerde hegzadekan sıvısı ile kendi kendini temizleme sınırı olan 10° kayma temas açısını ulaşılmıştır (Seramik yüzeyler 11°). Bu bir başarıdır. Elde edilen seramik bir yüzeyler hegzadekan ile 11° de ve salata (zeytin) yağı ile 13° de kendiliğinden yüzeyden ayrılmakta, arkasında herhangi bir kirlilik bırakmamaktadır. Normal bir mutfak tezgâhında salata yağı damlası yüzeye hemen yayılmakta ve 90° eğim olsa bile yüzeyi kirletmektedir. Diğer yandan, Kale Seramikte yapılan lekelenme testlerinde zeytinyağı ve içerisinde yağ bulunan renkli boyalar yüzeyden sadece sıcak su ile temizlenmiş ve leke bırakmamıştır. Lekelenme testinden en yüksek ISO standardı değerini alan bu seramik yüzeylere deneme esnasında herhangi bir eğim uygulanmamıştır. Bu normal bir mutfak tezgahında yağın yüzeye bulaşması ile sonuçlanır. Bunların hepsi birer yeniliktir. Tüm alkoksilanların birbirleri ile ikili üçlü kompozisyon denemeleri, Si/C oranı denemeleri (ortama eklenecek alkoksilan miktarı tayini), optimum reaksiyon sıcaklığı, süresi, katalizör miktarı denemeleri sonunda cam ve seramik yüzeylerde elimize iki kompozit çözelti karışımına ulaştırmıştır. Bunlar, FAS-TMOS (Si/C=2.5, 4 saat@ 50°C) ve FAS-TMOS (Si/C=3, 4 saat@ 50°C)’ dir. Bu iki kompozit çözülden elde edilen seramik yüzeylerin endüstriyel olma olasılığı mümkündür. Bu çalışma sonrasında elde edilen tecrübe ile **önerilen çalışmalar** aşağıda özetlenmiştir.

1-En büyük problem kaplama çözeltisi ile seramik arasında istenen düzeyde sağlamlığın olmaması. En iyi seramik yüzeyler üç çevrim ısı şokuna dayanmaktadır. Bunun yegane sebebi, pişme işlemi tamamlanmış son ürün halindeki seramik yüzeye ilave bir işlem yapılmasıdır. Bunun tek çözümü ise kaplama seramik son pişim öncesi

yapılmasıdır. Ancak bunun için ciddi Arge desteği gereklidir. Çünkü tüm sanayi kuruluşlarında olduğu gibi KALE seramiğinde günde yetiştirmesi gereken ürünler vardır. Bu deneme için bir hattın tamamen modifiye edilmesi gerekir. Laboratuvar ortamında bunun yapılması ise imkânsızdır. Ancak bir şekilde yeni bir küçük hat yapımı ile bu organize edilebilir. Bu çalışmanın başarılı sonuçlar vereceği konusunda gelecekte umutluyum.

2-Seramik pişmeden önce 1. öneriye ilave olarak FAS-TMOS kompozit karışımı içine seramik hamur ilavesi ile elde edilecek çamurun son pişmeye gelen seramik yüzeye püskürtülmesi. Bu kaplamanın yüzeye daha da iyi yapışmasını sağlayacaktır. Ancak 1. Önerideki dezavantajlar bunda da vardır (Arge desteği).

3- Sol-jel ortamının değiştirilerek organik çözücüler içinde polimerik karışımlarla beraber seramik dışı yüzeylere uygulanmasının geliştirilmesi de önemli bir çalışmadır.

KAYNAKLAR

- Arunan E., Desiraju G. R., Klein R. A., Sadlej J., Scheiner S., Akorta I., Clary D. C., Crabtree R. H., Dannenberg J. J., Hobza P., Kjaergraard H. G., Legon A. C., Mennucci B., Nesbitt D. J., 2011. Defining the Hydrogen Bond: An Account (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, Vol.83, No.8, pp.1619-1636, 2011.
- Baumann M. et al., Learning from the lotus flower: selfcleaning coatings on glass. In *Glass Processing days: Conference Proceedings*, ed. J. Vitkala, 2003, pp. 330–333.
- Berry M. V., 1971. The molecular mechanism of surface tension. *Phys. Educ.* 6 79.
- Bhushan B., Jung Y. C., 2007. Wetting Study of Patterned Surfaces for Superhydrophobicity. *Ultramicroscopy*, 107 (2007) 1033-1041.
- Bhushan B., Jung Y. C., 2011. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1- 108.
- Brassard J. D., Sarkar D. K., Perron J., 2012. Fluorine Based Superhydrophobic Coatings. *Appl. Sci.* 2012, 2, 453-464.
- Brown P. S., Bhushan B., 2015. Mechanically durable, superoleophobic coatings prepared by layer-by-layer technique for anti-smudge and oil-water separation. *SCIENTIFIC REPORTS* 5 :8701.
- Burunkaya E., Kiraz N., Kesmez Ö., Asilturk M., Çamurlu H. E., Arpaç E., 2010. Sol-gel synthesis of IPTES and D10H consisting fluorinated silane system for hydrophobic applications. *J Sol-Gel Sci Technol* (2010) 56:99-106.
- Cassie A. B. D., Baxter S., 1944. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, 40, 546.
- Cengiz U., 2012. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Sentezlenen Floroakrilat Kopolimerden, Süper-Hidrofobik, Süper-Oleofobik Yüzey ve Sıvı Bilya Eldesi ve Uygulamaları. Doktora Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Türkiye.
- Cansoy C. E., Cengiz U., 2014. The effect of perfluoroalkyl and hydrocarbon liquid chain lengths on oleophobic behaviors of copolymers surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 441 (2014) 695–700.

- Coan T., Barroso G. S., Motz G., Bolzan A., Machado R. A. F., 2013. Preparation of PMMA/hBN Composite Coatings for Metal Surface Protection. *Materials Research*. 2013; 16(6) 1366-1372.
- Coulson S. R., Woodward I., Badyal J. P. S., 2000. Super-Repellent Composite Fluoropolymer Surfaces. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8836-8840.
- Çelebi N., Değim T., Değim Z., 2009. Modern Farmasötik Teknoloji. http://e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern_farmasotk/15.pdf.
- Darmanin, T., Guittard, F. 2009. Molecular Design of Conductive Polymers To Modulate Superoleophobic Properties. *JACS*. 131: 7928–7933.
- Deng X., Mammen L., Butt H. J., Vollmer D. 2012. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. *Science*. 335: 67–70.
- Dong F., Ha C. S., 2011. Superhydrophobic and Oleophobic Surfaces Fabricated from Incompletely Condensed Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Macromolecular Research*, Vol. 19, No. 2, pp 101-104 (2011).
- Erbil H. Y., 2006. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford. 39-60.
- Emslie A. G., Bonner F. T., Peck L. G., 1958. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *J. Appl. Phys.* 29, 858-862 (1958).
- Extrand C. W., Kumagai Y., 1997. An Experiment Study of Contact Angle Hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science* 191, 378-383 (1997).
- Feng X., Jiang L., 2006. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Adv. Mater.* 2006, 18, 3063- 3078.
- Ganbavle V. V., Bangi U. K. H., Latthe S. S., Mahadik S. A., Rao A. V., 2011. Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol-gel route. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 5338-5344.
- Genzer J., Efimenko K., 2006. Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and their Relevance to Marine Fouling: A review. *Biofouling*, 2006; 22(5): 339-360.
- Gurav A. B., Latthe S. S., Kappenstein C., Mukherjee S. K., Rao A. V., Vhatkar R. S.,

2011. Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method. *J Porous Matter* (2011) 18:361-367.
- Hall D. B., Underhill P., Torkelson J. M., 1998. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and Science*, December 1998, Vol. 38, No.12.
- Helmenstine A. M., 2016. London Dispersion Force Definition. <https://www.thoughtco.com/definition-of-london-dispersion-force-605313>.
- Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., Takahara A., 2005. Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Group. *Langmuir* 2005, 21, 7299-7302.
- Hsieh C. T., Chen J. M., Kuo R. R., Lin T. S., Wu C. F. 2005. Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles. *Applied Surface Science*. 240: 318–326.
- Hwang H. S., Kim N. H., Lee S. G., Lee D. Y., Cho K., Park I., 2011. Facile Fabrication of Transparent Superhydrophobic Surfaces by Spray Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 2179-2183.
- Kim D., Lee J. B., 2015. Micro/Nano Hierarchical Super-Lyophobic Surfaces Against Gallium- Based Liquid Metal Alloy. *Intech*.
- Latthe S. S., Rao A. V., 2012. Superhydrophobic SiO₂ micro-particle coatings by spray method. *Surface & Coatings Technology*, 207 (2012) 489- 492.
- Latthe S. S., Nagardi D. Y., Rao A. V., 2009. TMOS based water repellent silica thin films by co-precursor method using TMES as a hydrophobic agent. *Applied Surface Science* 255 (2009) 3600-3604.
- Latthe S. S., Imai H., Ganesan V., Rao A. V., 2009. Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. *Applied Surface Science* 256 (2009) 217-222.
- Latthe S. S., Dhere S. L., Kappenstein C., Imai H., Ganesan V., Rao A. V., Pratap B. W., Gupta S. C., 2010. Sliding Behavior of water droplets on sol-gel derived Hydrophobic Silica Films. *Applied Surface Science* 256 (2010) 3259- 3264.
- Li X., Yan P., Li H., Gao X., 2016. Fabrication of Tunable, Stable, and Predictable Superhydrophobic Coatings on Foam Ceramic Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016,

55, 10095-10103.

- Liu M., Xue Z., Liu H., Jiang L. 2012. Surface Wetting in Liquid–Liquid–Solid Triphase Systems: Solid-Phase-Independent Transition at the Liquid–Liquid Interface by Lewis Acid–Base Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51:: 8348 –8351.
- Liu M., Wang S., Wei Z., Song Y., Jiang, L. 2009. Bioinspired Design of a Superoleophobic and Low Adhesive Water/Solid Interface. *Advanced Materials.* 21, 665–669.
- Liu X., Wu W., Wang X., Luo Z. Z., Liang Y., Zhou F. 2009. A replication strategy for complex micro/nanostructures with superhydrophobicity and superoleophobicity and high contrast adhesion. *Soft Matter.* 5: 3097-3105.
- Luo Z-K., Chen P-Q., Wang F., Pang Y., Xu Y-H., Hong Y-R., Zhao X., 2015. Preparation of amphiphobic coating by combining fluoroalkyl silane with nano-SiO₂. *Phys. Status Solidi A*, 1-6 (2015).
- Mahadik S. A., Pedraza F., Mahadik S.S., 2017. Comparative studies on water repellent coatings prepared by spin coating and spray coating method. *Progress in Organic Coatings* 104(2017) 217-222.
- Martin S., Bhushan B., 2017. Transparent, wear-resistance superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 488(2017) 118-126.
- Miwa M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., 2000. Effects of the Surfaces Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* 2000, 16, 5754-5760.
- Murase H., Nanishi K., Kogure H., Fujibayashi T., Tamura K., Haruta N., 1994. Interactions Between Heterogeneous Surfaces of Polimers and Water. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.54, pp. 2051-2062 (1994).
- Nakajima A., Abe K., Hashimoto K., Watanabe T., 2000. Preparation of har-hydrophobic films with visible light transmission. *Thin Solid Films* 376 (2000) 140-143.
- Nakajima A., 2004. Design of Transparent Hydrophobic Coating. *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 112 (10) 533-540 (2004).

- Nakajima A., 2011. Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control. *NPG Asia Mater.* 3, 49–56 (2011).
- Nakajima A., 2011. Control of static and dynamic hydrophobicity of solid surface and its application. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 119 [10] 711-719 2011.
- Nakajima A., Suzuki S., Kameshima Y., Yoshida N., Watanabe T., Okada K., 2003. Sliding Mode Transition of Water Droplet on the Silicon Surface Coated with Octadecyltrichlorosilane. *Chem. Lett.*, Vol. 32, pp. 1148-1149 (2003).
- Navascues G., 1979. Liquid surfaces: theory of surface tension. *Rep. Prog. Phys.*, Vol.42, 1979.
- Park J., Urata C., Masheder B., Cheng D.F., Hozumi A., 2013. Long perfluoroalkly chains are nor required for dynamically oleophobic surface. *Green Chem.*, 2013, 15, 100-104.
- Rao A. V., Latthe S. S., Nagardi D. Y., Hirashima H., Ganesan V., 2009. Preparation of MTMS based Transparent Superhydrophobic silica films by sol-gel method. *Journal of Colloidal and Surface Science* 332 (2009) 484-490.
- Reinosa J. J., Romero J. J., Rubia M. A., Campo A., Fernandez J. F., 2013. Inorganic hydrophobic coatings: Surfaces mimicking the nature. *Ceramics International*, 39 (2013) 2489- 2495.
- Richard D., Quere D., 1999. Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid. *Europhys. Lett.*, 48 (3), pp. 286-291 (1999).
- Sahu N., Parija B., Panigrahi S., 2009. Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process : A Rview. *Indian J. Phys.* 83(4) 493-502 (2009).
- Sakai M., Song J-H., Yoshida N., Suzuki S., Kameshima Y., Nakajima A., 2006. Direct Observation of Internal Fluidity in a Water Droplet During Sliding on Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* 2006, 22, 4906-4909.
- Subedi D. P., 2011. Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids. *The Himalayan Physics Vol.2.*
- Suzuki S., Nakajima A., Yoshida N., Sakai M., Hashimoto A., Kameshima Y., Okada K., 2007. *Langmuir* 2007, 23, 8674-8677.

- Tekin M., 2009. Investigation on Structural, Optical and Electrical Properties and Behaviour Against Gamma Irradiation of Al:ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Spin Coating Method. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Tsuji K., Yamamoto T., Onda T., Shibuichi S., 1997. Super Oil-Repellent Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, No.9
- Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabry J. M., Mazzella S. A., Rutledge G. C., McKinley G. H., Cohen R. E., 2007. Designing Superoleophobic Surfaces. *SCIENCE VOL 318 7 DECEMBER 2007*.
- Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E., 2008. Robust omniphobic surfaces. *PNAS*, November 25, 2008, vol. 105, no. 47.
- Urata C., Cheng D. F., Masheder B., Hozumi A., 2012. Smooth, transparent and nonperfluorinated surfaces exhibiting unusual contact angle behavior toward organic liquids. *RSC Advances*, 2012, 2, 9805-9808.
- Qing Y., Yang C., Zhao Q., Hu C., Liu C., 2017. Simple fabrication of superhydrophobic/superoleophobic surfaces on copper substrate by two step-method. *Journal of Alloys and Compounds* 695(2017)1878-1883.
- Xie Q., Xu J., Fen L., Jiang L., Tang W., Luo X., Han C. C. 2004. Facile Creation of a Super-Amphiphobic Coating Surface with Bionic Microstructure. *Advanced Materials*. 2004, 16, 302-305.
- Wang C., Tang F., Li Q., Zhang Y., Wang X., 2017. Spray-coated superhydrophobic surface with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 514(2017)236-242.
- Wang S., 2014. How to UV ozone cleaning.
https://chem.uiowa.edu/sites/chem.uiowa.edu/files/people/shaw/Scarlett-How%20to%20UV-OZONE%20Sep_15th.pdf.
- Washo B. D., 1977. Rheology and Modeling of the Spin Coating Process. *IBM J. RES. DEVELOP.*
- Watanabe T., 2009. Wettability of ceramic surfaces - A wide range control of surface wettability from super hydrophilicity to super hydrophobicity, from static wettability

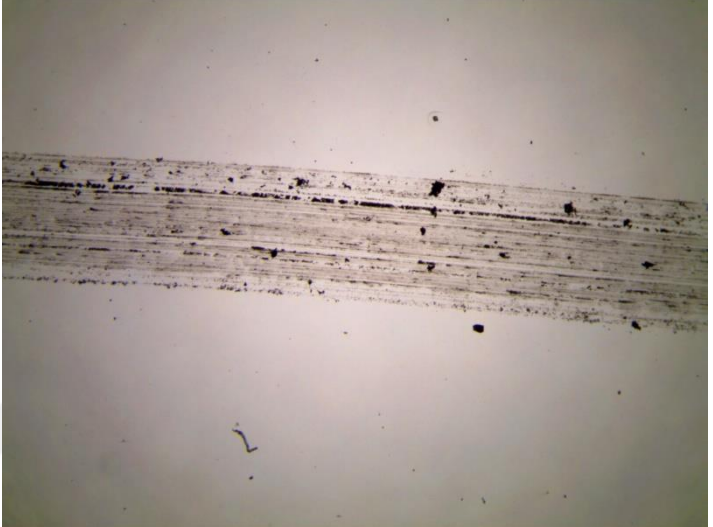
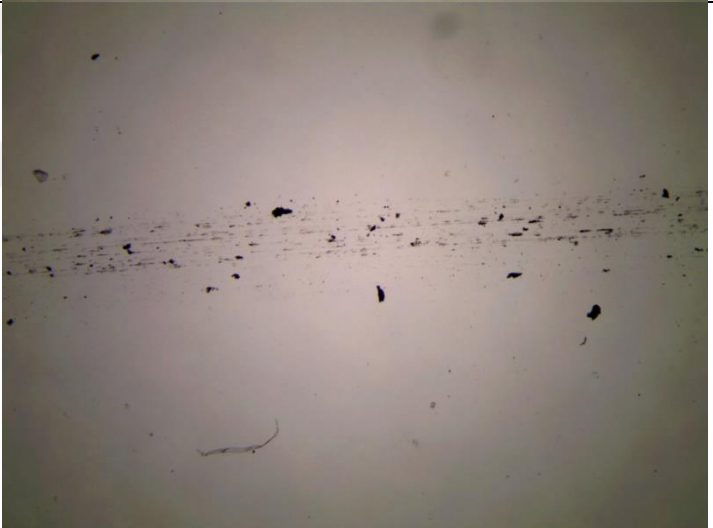

- to dynamic wettability. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117 (12) 1285-1292 2009.
- Wenzel R. N., 1936. Resistance of Solid Surfaces To Wetting By Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.28, No.8.
- Wu X., Wyman I., Zhang G., Lin J., Liu Z., Wang Y., Hu H., 2016. Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray- and dip-coating strategies. *Progress in Organic Coatings*, 90 (2016) 463-471.
- Yang J., Zhang Z., Men X., Xu X., Zhu X., 2011. A simple approach to fabricate superoleophobic coatings. *NewJ.Chem.*, 2011,35,576–580.
- Yang J., Song H., Yan X., Tang H., Li C., 2014. Superhydrophilic and superoleophobic chitosan-based nanocomposite coatings for oil/water separation. *Cellulose* (2014) 21:1851–1857.
- Yıldır E., Yıldır İ., K. Söz Ç., 2015. Kendini Temizleyen, Süperhidrofobik Poliüretan Kaplamalar. *Puetch & Composites*.
- Young S.K., 2002. Overview of sol-gel Science and Technology. U.S. Army Research Laboratory.
- Yoshida N., Abe Y., Shigeta H., Nakajima A., Ohsaki H., Hashimoto K., Watanabe T., 2006. *J. AM. CHEM. SOC.* 2006, 128, 743-747.
- Yuan Y. Y., Lee T. R., 2013. *Surface Science Techniques*, Springer Series in Surface Sciences 51.
- Zhao K., Liu K. S., Liu J. F., Wang W. H., Jiang L. 2009. Superamphiphobic CaLi-based bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*. 60: 225–227.
- Zhang J., Seeger S., 2011. Superoleophobic Coatings with Ultralow Sliding Angles Based on Silicone Nanofilaments. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6652-6656.
- Zimmermann J., Rabe M., Artus G. R. J., Seeger S., 2008. Patterned superfunctional surfaces based on a silicone nanofilament coating. *Soft Matter*, 2008, 4, 450–452.

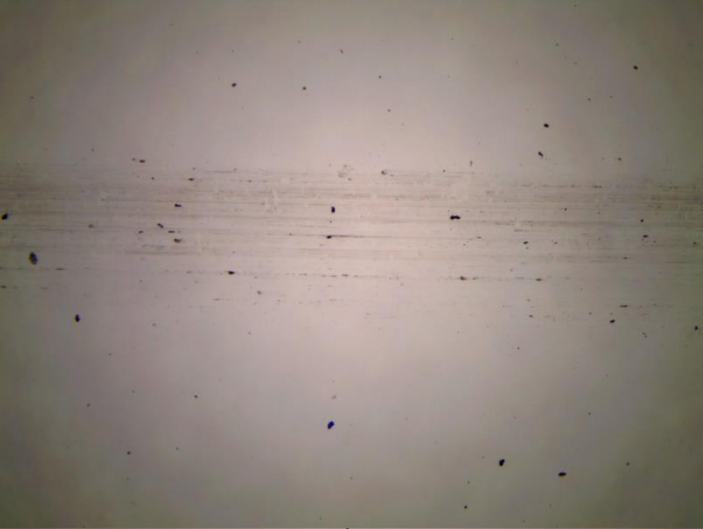

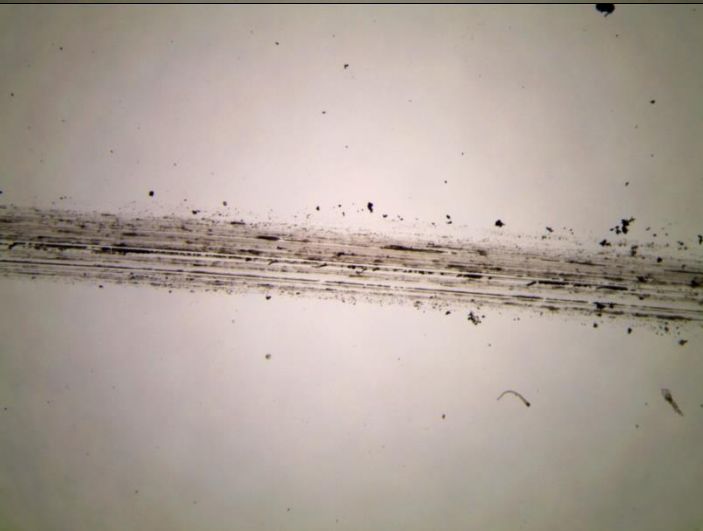


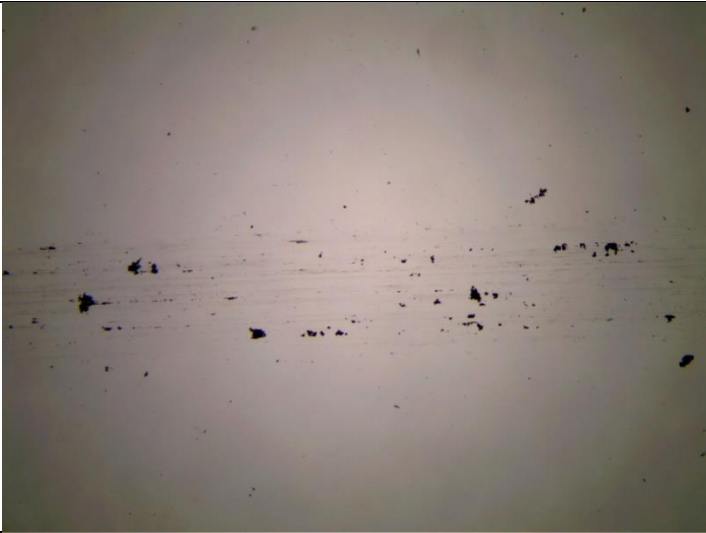
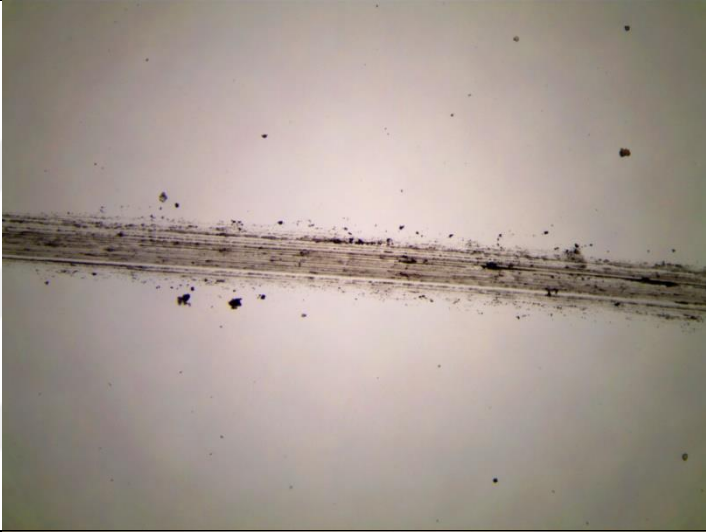
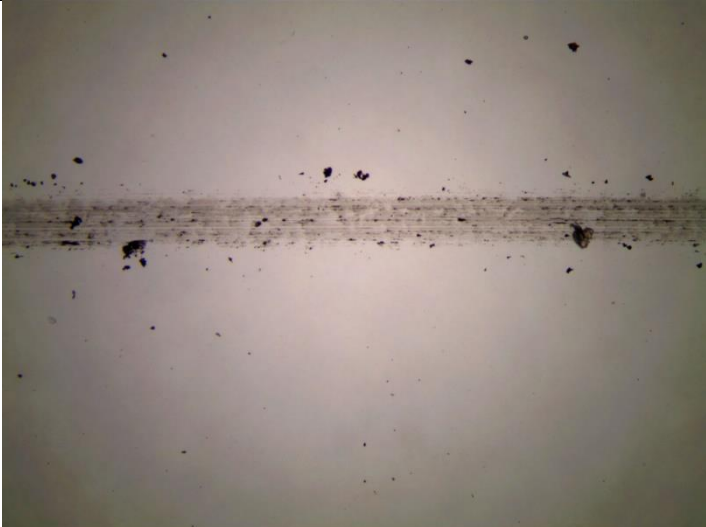
EKLERİ


EK 1: Çizme Testi Optik Görüntüleri

EK 1- Çizelge 1. Farklı kaplama miktarında (g/m^2) kaplanan FAS-alkoksisilan cam yüzeylerin çizme testi optik görüntüleri

Numune Adı	Kalem Sertliği	
FAS-TMOS $\text{Si/C}=2,5 - 0,7$ g/m^2	F	
FAS-TMOS $\text{Si/C}=2,5 - 2$ g/m^2	HB	
FAS-TMOS $\text{Si/C}=3 - 0,1$ g/m^2	4H	

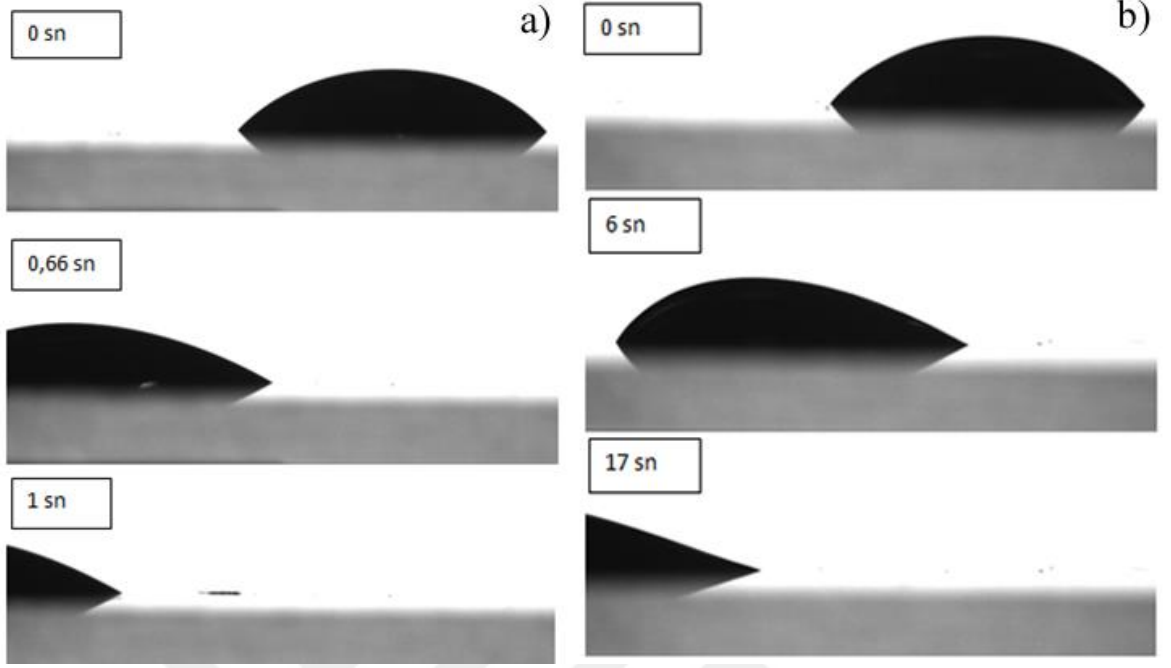
<p>FAS-TMOS $\text{Si/C}=3 - 0,2$ g/m^2</p>	<p>4H</p>	
<p>FAS-TMOS $\text{Si/C}=3 - 0,7$ g/m^2</p>	<p>F</p>	
<p>FAS-TMMS $\text{Si/C}=2,5 - 2$ g/m^2</p>	<p>HB</p>	

<p>FAS-TMMS Si/C=3 - 0,1 g/m²</p>	<p>4H</p>	
<p>FAS-TMMS Si/C=3 - 2 g/m²</p>	<p>2B</p>	
<p>FAS-TMOS- TMMS Si/C=2,5 - 0,35 g/m²</p>	<p>F</p>	

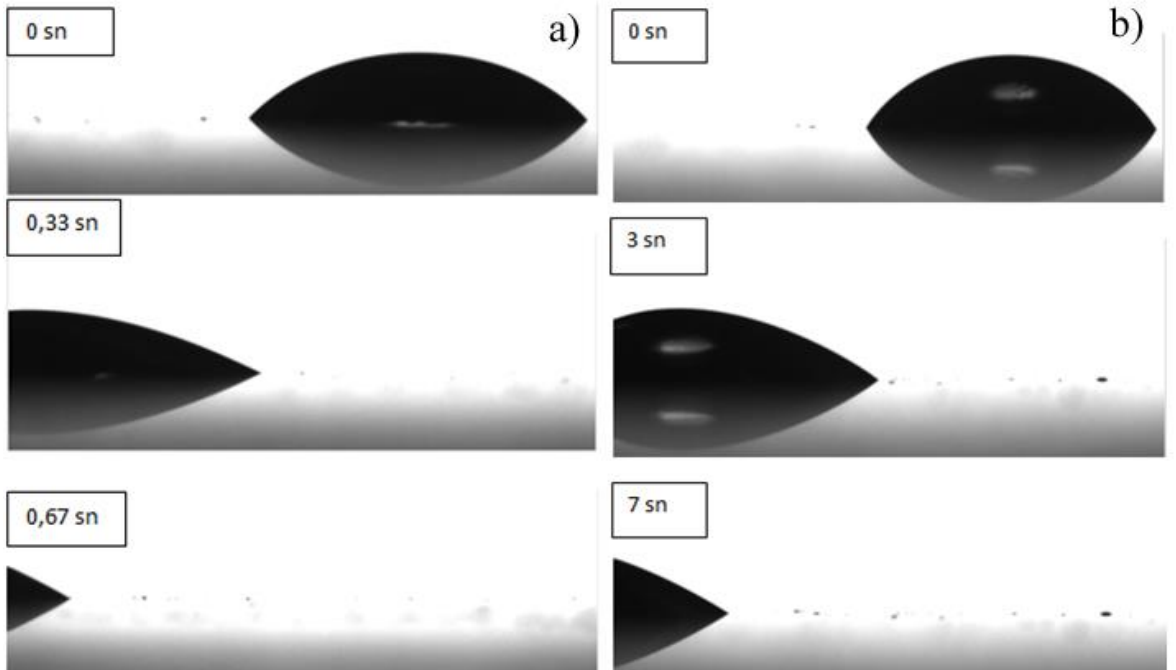
<p>FAS-TMOS- TMMS Si/C=2,5 0,7 g/m²</p>	<p>F</p>	
--	----------	--



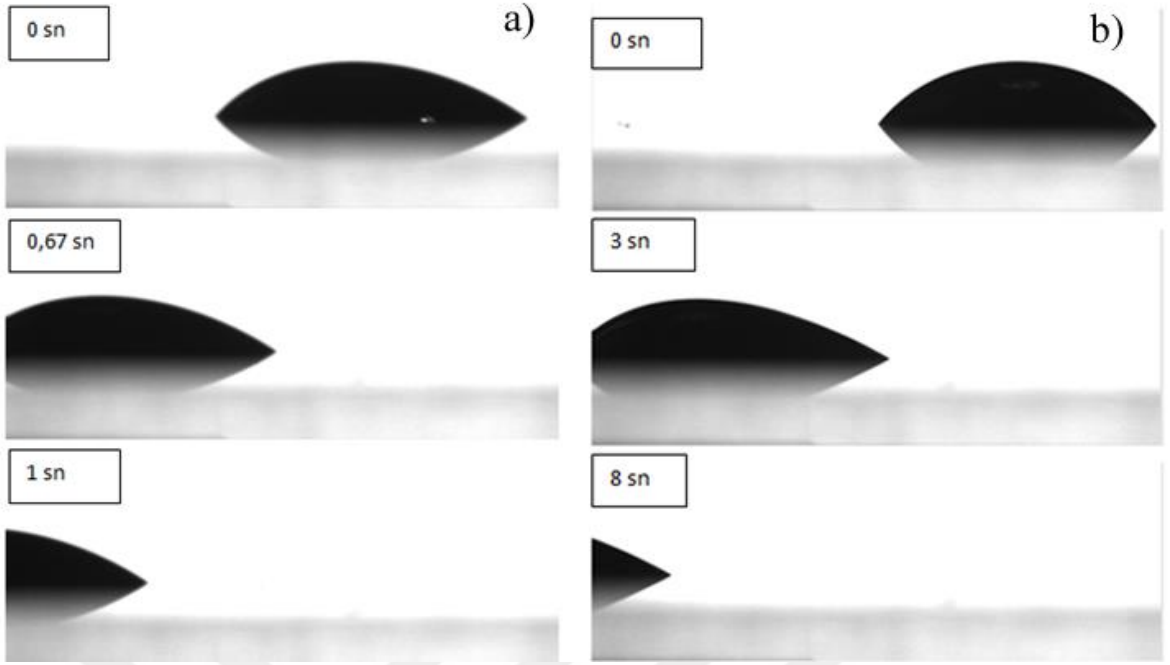
EK 2: Cam Yüzeyler Üzerinde Kayma Hızı Testi Görüntüleri



Ek 2-Şekil 1. Cam yüzey üzerinde FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,7g/m²) kompozit kaplamanının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı



Ek 2-Şekil 2. Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=2 g/m²) kompozit kaplamanının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı



Ek 2-Şekil 3. Seramik yüzey üzerinde FAS-TMOS-TMMS (Si/C=2,5 Kaplama miktarı=0,35 g/m²) kompozit kaplamasının 35° eğimde zamanla kayma hızı a) hegzadekan b) salata yağı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Edanur ERDOĞAN

Doğum Yeri: Sakarya

Doğum Tarihi: 17/01/1994

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

Uluslar arası Bildiriler:

- 1- Erdoğan E., Cengiz U., “Fabrication of Dynamically Oleophobic Ceramic Surfaces”, 4th International Conference on Pure and Applied Sciences: Renewable Energy, İSTANBUL, TÜRKİYE, 23-25 Kasım 2017.
- 2- Erdoğan E., Cengiz U., “Transparent Inorganic/Organic Anti-fogging Copolymer Films by Sol-Gel Method”, 4th International Conference on Pure and Applied Sciences: Renewable Energy, İSTANBUL, TÜRKİYE, 23-25 Kasım 2017.
- 3- Erdoğan E., Cengiz U., “Preparation of Stable, Transparent Superhydrophobic Film via One Step One Pot Sol-Gel Method”, 4th International Conference on Pure and Applied Sciences: Renewable Energy, İSTANBUL, TÜRKİYE, 23-25 Kasım 2017.

Katıldığı Projeler

Proje No: TUBİTAK-MAG, 114M475

Proje İsmi: Kendi Kendini Temizleyen Yağ İtici Cam ve Seramik Yüzeylerin Sentezi

İŞ DENEYİMİ

TUBİTAK Proje Bursiyeri (2016-2017)

İLETİŞİM

E-posta Adresi: erdoganedanur@outlook.com