T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROFOBİK/OLEOFOBİK ESASLI FONKSİYONEL YÜZEY KAPLAMA MATERYALLERİNİN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLMESİ

BURÇAK ARICA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ

İSTANBUL, 2011

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROFOBİK/OLEOFOBİK ESASLI FONKSİYONEL YÜZEY KAPLAMA MATERYALLERİNİN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLMESİ

Burçak ARICA tarafından hazırlanan tez çalışması 14.10.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

_____

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Yalova Üniversitesi

_____

Doç. Dr. Nesrin ÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi

_____

Bu çalışma, Arçelik A.Ş. ArGe Direktörlüğü Malzeme Teknolojileri Ailesi tarafınca desteklenmektedir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca benden bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen sevgili tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sennur Deniz'e, Arçelik A.Ş. ARGE Malzeme Teknolojileri Ailesine ve Sayın Sibel Odabaş'a, tez çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için tüm laboratuar olanaklarından faydalanmama izin veren saygıdeğer işverenlerim Innovcoat Nanoteknolojik Boya ve Yüzey Ürünleri San. Tic. Ve Arge A.Ş. Genel Müdürü Sayın Hüseyin Çeliker ile Arge ve Teknoloji Direktörü Sayın Gülsen Çeliker'e, son olarak da maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2011

Burçak ARICA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET…….. xii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Bulgular 4

BÖLÜM 2

YÜZEY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ 5

2.1 Fonksiyonel Kaplamalar 8

BÖLÜM 3

LEKE DİRENCİ YÜKSEK KAPLAMALAR 10

3.1 Süperhidrofobik Yüzey Elde Etme Yöntemleri 15
3.1.1 Tekstil ve Lifler 15
3.1.2 Litografi (Taş Baskı Yöntemi) 16
3.1.3 Parçacıklar 16
3.1.4 Şablonlama 16
3.1.5 Faz Ayrımı 16

3.1.6 Aşındırma 17
3.1.7 Kristal Büyümesi 17
3.1.8 Difüzyonla Sınırlandırılmış Büyüme 17
3.2 Sol-Jel Tekniği ile Leke Direnci Yüksek Kaplama Hazırlama 18
3.2.1 Silisyum Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyonu 21
3.2.1.1 Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler 22
3.2.2 Sol-Jel Prosesiyle Cam Yüzeylerin Kaplanması 23
3.2.2.1 Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip Coating) 25
3.2.2.2 Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating) 27
3.2.2.3 Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating) 28
3.2.2.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition) 29
3.3 Camlara Hidrofobik ve Oleofobik Özellik Kazandırma Çalışmaları 31
3.4 Hidrofobik Kaplamalara Uygulanan Genel Testler 42
3.4.1 Aşınma Testi 42
3.4.2 Kaynar Su Testi 42
3.4.3 Nemli Ortama Dayanım Testi 42
3.4.4 Gün ışığına Dayanım Testi 43
3.4.5 Asidik Ortama Dayanım Testi 43
3.4.6 UV Işığı ve Hava Dayanıklılık Testleri 43
3.4.7 Kimyasal Direnç Testi 43

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 45

4.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Cihazlar 45
4.2 Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması ve Cam Yüzeye Uygulanması 46
4.2.1 Cam Yüzeyin Hazırlanması 46
4.2.2 Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması 48
4.2.3 Kaplama Çözeltilerinin Cam Yüzeye Uygulanması 52
4.3 Kaplama Çözeltilerinin Karakterizasyonu 52

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER 54

KAYNAKLAR 68

ÖZGEÇMİŞ 72

SİMGE LİSTESİ

θ	Temas açısı
θ_0	Deney öncesi temas açısı
θ_{100}	100 döngü aşındırma sonrası temas açısı
θ_{500}	500 döngü aşındırma sonrası temas açısı
θ_A	Artan temas açısı
θ_R	Azalan temas açısı
μ	Kalıcı dipol momenti
ε_T	Dielektrik sabiti
γ_{sb}	Sıvı/buhar ara yüzeyinin serbest enerjisi
γ_{kb}	Katı/buhar ara yüzeyinin serbest enerjisi
γ_{ks}	Katı/sıvı ara yüzeyinin serbest enerjisi
h	Filmin kalınlığı
η	Sıvının viskozitesi
U	Daldırma hızı
γ_{LV}	Sıvı-buhar yüzey gerilimi
ρ	*Sol*'ün yoğunluğu
g	Yerçekimi ivmesi

KISALTMA LİSTESİ

FAS	Floroalkil silan
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
TMOS	Tetrametoksisilan
TEOS	Tetraetoksisilan
TMES	Trimetoksisilan
PMMA	Polimetilmetakrilat
TMSM	3-(trimetoksisilyl)propil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
AMEO	3-Aminopropiltrietoksisilan
VTMO	Viniltrimetoksisilan
VTEO	Viniltrietoksisilan
VMC	2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilsiloksan
EPE	poli(etilen oksit-b-propilen oksit-b-etilen)
E	1,2 bis (trietoksisilyl)etan
M	1,2 Bis (tri methoxysilyl)etan
EB	1,4 Bis (triethoxysilyl)benzene
D	[[dimetil (triflorometil) etil]silyloksi]-heptasiklopentiltrisikloheptasiloksandiol
T	Tris((dimetil(triflorometil)-etil)silyloksi)heptasiklopentitrisikloheptasiloksan
T,H,C	Geçirgenlik, bulanıklık, berraklık

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kaplama özelliklerinin topografik sınıflandırması ……..……...6
Şekil 3.1 Kaplamasız (sol) ve hidrofilik kaplama (sağ) ile kaplanmış ayna ..……. 11
Şekil 3.2 Lotus bitkisinin yapraklarının yüzey morfolojisi ……12
Şekil 3.3 Ultrahidrofobik kendi kendini temizleme mekanizması …… 12
Şekil 3.4 Attension Theta Lite cihazı ile temas açısı ölçümü …… 13
Şekil 3.5 Katı üzerinde bulunan sıvı damlacığının üç faz arasındaki serbest ara yüzey enerjileri …….…… 14
Şekil 3.6 Farklı yöntemlerle hazırlanmış farklı topografik yapılara sahip süperhidrofobik yüzeyler: a) ve b) tekstil süperhidrofobik yüzeyler; c) ve d) Litografik şekiller; e) ve f) şablonlama; g) ve h) faz ayırımı; i) ve j) aşındırma; k) ve l) kristal büyüme; m) ve n) difüzyonla sınırlandırılmış büyüme ……..... 18
Şekil 3.7 Sol-jel teknolojisi ve ürünler …….……... 19
Şekil 3.8 Cam yüzeyinde hidrofobik ve oleofobik kaplama oluşumu …….…....25
Şekil 3.9 Daldırarak kaplama işlemi aşamaları …….…….. 25
Şekil 3.10 Sprey kaplama tabancası ……..... 27
Şekil 3.11 Döndürme kaplama yöntemi adımları ……..... 28
Şekil 3.12 Döndürme kaplama yönteminde film kalınlığı ile dönme hızı ve dönme süresinin ilişkisi …….…….. 29
Şekil 3.13 SiO_2 *sol*'lerinin sentez akış şeması ve kullanılan parametreler ……37
Şekil 3.14 US 6,451,432 B1 patentinde kullanılan öncü madde ……... 38
Şekil 3.15 US 6,451,432 B1 patentinde kullanılan hidrofobik/ oleofobik ajan perfloroalkilalkilsilan .…… 40
Şekil 5.1 BC2(C1) formülasyonu ile kaplanmış ve kaplamasız camda yağ damlasının fotoğraf görüntüleri: I; Yüzeye yağ damlalarının bırakılması, II; Yağ damlalarının yüzeye dışarıdan müdahale ile yayılması, III; Yayılan yağın, kaplamasız yüzeyin aksine, kaplamalı yüzeyde 30 sn. sonunda toplanması, IV; Yayılan yağın, kaplamasız yüzeyin aksine, kaplamalı yüzeyde 1 dk. sonunda toplanması .……... 54
Şekil 5.2 BC2(C1) formülasyonu ile kaplanmış (sol) ve kaplamasız (sağ) camda su damlasının; (a) yandan ve (b) üstten fotoğraf görüntüsü …….…... 55
Şekil 5.3 B serisi kaplama formülasyonları ile kaplanan cam yüzeylerin aşınma testi öncesi temas açıları …….….56
Şekil 5.4 B serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması …….……... 57

Şekil 5.5 C serisi formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……58
Şekil 5.6 BC serisi formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……60
Şekil 5.7 BC2 serisi formülasyonlar ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……62
Şekil 5.8 BC2 serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……63
Şekil 5.9 BC2 serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……64
Şekil 5.10 P serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……66
Şekil 5.11 B3 serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması ……67

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Kaplamaların uygulama ve fonksiyonlarına örnekler …… 7
Çizelge 3.1 Sol-jel tekniğinde kullanılan bazı çözücüler ve dielektrik özellikleri …..20
Çizelge 3.2 Sol-jel tekniğinde kullanılan bazı katalizörler …… 21
Çizelge 3.3 Sol-jel tekniğinde kullanılan bazı monomerler ve inorganik ağ yapıcı başlangıç maddeleri ……..21
Çizelge 3.4 Cam üzerine farklı kaplama yöntemlerinin kıyaslanması …… 24
Çizelge 3.5 TMES/TMOS molar oranının temas açısına etkisi …….. 32
Çizelge 3.6 TMES/TEOS molar oranının temas açısına etkisi ……... 33
Çizelge 3.7 TMES/TEOS molar oranının jelleşme süresine etkisi ……. 33
Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler ……..47
Çizelge 4.2 Hazırlanan kaplama çözeltilerinin içeriklerine göre genel kodlamaları ...49
Çizelge 4.3 B, C ve BC kaplama çözeltilerinin bileşimleri ……50
Çizelge 4.4 BC2 kaplama çözeltisinin modifikasyonu için eklenen kimyasal maddeler ve bileşimleri ……....… 51
Çizelge 4.5 US6451432B1 patent çalışmasında yer alan kaplama çözeltilerin bileşimleri …….52
Çizelge 5.1 TMOS ile hazırlanan B formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……....55
Çizelge 5.2 TEOS ile hazırlanan C formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..58
Çizelge 5.3 BC serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..59
Çizelge 5.4 BC2 serisi formülasyonların temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..61
Çizelge 5.5 BC2 serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..62
Çizelge 5.6 BC2 serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..63
Çizelge 5.7 P serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..65
Çizelge 5.8 B3 serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları ……..……66

ÖZET

HİDROFOBİK/OLEOFOBİK ESASLI FONKSİYONEL YÜZEY KAPLAMA MATERYALLERİNİN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLMESİ

Burçak ARICA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Bu tez çalışmasında su ve yağ itici (hidrofobik/oleofobik), kolay temizlenebilme, yüksek çizilme direnci ve leke tutmayan özelliklere sahip kaplama materyallerinin hazırlanması ve cam yüzeylere kaplanması hedeflenmiştir. Kaplanmış cam yüzeylerin bu özelliklerine, yüzeyin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi ile elde edilecek nano ve mikro yüzey pürüzlülüğünün etkileri incelenecektir. Tasarlanan kaplama malzemelerinin gerçekleştirilmesi amacıyla farklı nano ve mikro yüzey pürüzlülüğe sahip hidrofobik/oleofobik kaplama malzemesi formülasyonları hazırlanacaktır. Televizyon ekranı, otomobil camı, dokunmatik ekranlar, buzdolabı ve fırın kapağı yüzeyleri için yeni özelliklere sahip ürünler elde etmek amacıyla su ve yağ itici camların yüzey kaplama işlemi floroalkilsilan esaslı olacaktır. Floroalkilsilanlar, UV direnci, aşınma direnci ve kimyasal direnç gibi yüksek dayanıklılığa ve leke tutma direnci ile kolay temizlenebilme özelliğine sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Lotus (Nilüfer) yaprağına benzeyen yüzey morfolojisini elde etmek amacıyla kaplama malzemesinin yüzey pürüzlülüğü ve dayanıklılığı, floroalkilsilanlar (floro-polihedral oligomerik silseskioksan, FPOSS), floroalkoksisilanlar (FAS) ve farklı özelliklerde hidrofilik/hidrofobik silika nano partikülleri kullanılarak kazandırılacaktır. Önerilen çeşitli hidrofobik/oleofobik kaplama malzemeleri sprey-kaplama (spray-coating) yöntemi ile uygulanacak ve test edilecektir. Kaplanan cam yüzeylerin hidrofobik/oleofobik özelliği temas açısı ölçümü ile incelenecektir. Bu özellikler ile hazırlanan kaplama malzemesi bileşimi ve proses parametreleri arasındaki ilişki

araştırılacaktır. Hazırlanan kaplamaların farklı parametrelere bağlı dayanıklılığını belirlemek amacıyla çeşitli fiziksel testler (temas açısı, görünüş, çizilme direnci, aşınma dayanımı), yapılacaktır. Sonuç olarak, çalışmanın endüstriyel boyuta genişlemesi ile araştırma, geliştirme ve ekonomiye katkıları incelenecektir. Bu çalışmanın ayrıntılarının günümüz teknolojisinde endüstriyel gereksinimleri karşılamak için cam yüzeylere istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla yapılan kaplama işleminin endüstriyel cam yüzey kaplama prosesleri açısından önemli avantajlar sunacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrofobik kaplama, oleofobik kaplama, cam yüzeyler, su geçirmezlik, yağ geçirmezlik, leke tutmayan, kolay temizlenebilir, çizilme dirençli kaplama

ABSTRACT

PREPARATION AND DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC/OLEOPHOBIC BASED FUNCTIONAL SURFACE COATING MATERIALS

Burçak ARICA

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

The aim of this thesis is to prepare coating materials having hydrophobic/oleophobic, easy to clean, high scratch resistant and stain repellent properties for glass substrates. The effects of surface nano and micro roughness obtained by varying the chemical composition of surface on these properties of coated glass substrates will be investigated. To perform of the designed coating materials in this thesis, the formulations of hydrophobic/oleophobic coating material having different surface nano and micro roughness will be prepared using glass as a substrates. To obtain of the products having novel properties the surface treatment of water and oil repellent glass surfaces will be based on fluoroalkylsilane for using a television screen, automobile window, a touch screen, an element of a refrigerator, and an oven door. Fluoroalkylsilanes are preferred for glass surfaces because of their high durabilities such as UV resistance, abrasion resistance and chemical resistance, and easy to clean and stain repellent properties. Surface roughness will be introduced by means of various hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticles and fluoroalkylsilanes (fluoro-polyhedral oligomeric silsesquioxanes FPOSS) and fluoroalkoxysilane (FAS)) using a double morphology topography mimicking the Lotus leaf. After preparation of coating material formulation, the proposed various hydrophobic/oleophobic coatings will be applied on glass substrates using spray-coating method and tested. Hydrophobicity/oleophobicity of coated glass substrates will be evaluated by contact

angle measurement. Furthermore, the relationship between coating material composition and process parameters will be investigated. To determine of the durability of coated glass substrates related to different parameters, it will be performed by various physical analysis (contact angle, appearance, scratch resistance, abrasion resistance). Finally, extension of this work to industrial scale, and its contributions to research and development and economy will be discussed. The details of this study will offer several advantages to industrial coating processes for glass surfaces in order to gain the desired properties to glass surfaces to provide the present technology requirements.

Key words: Hydrophobic coating, oleophobic coating, glass surfaces, water repellency, oil repellency, stain repellency, easy to clean, scratch resistant coating

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde kaplanmış yüzeyler tüm çevremizde bulunmaktadır ve yüzey kaplama teknolojileri hayatın tüm alanlarında artan bir önem kazanmaktadır. Yüzey teknolojileri, yarı bitmiş ürünlerin özelliklerini optimize etmektedir. Nanometrik ölçekte ince filmler kullanılmadan bilgi depolama diskleri, güneş pilleri ve ince panel görüntü cihazları var olamayacaklardır.

Yüzey kaplamaları aynı anda pek çok fonksiyonel özelliği bir araya getirmektedir ve bu kaplamalara çok fonksiyonlu (multifonksiyonel) kaplamalar adı verilmektedir. Bu tür kaplamalar geleneksel kaplamaların aksine akıllı kaplamalar sınıfına girmektedir. Yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı özelliklerine sahip olan ve elmas benzeri karbon filmlerin de içinde bulunduğu antifog kaplamalar ve yüksek çizilme dayanımlı antireflektif kaplamalar çok fonksiyonlu kaplamaların başlıca örneklerini oluşturmaktadır [1].

Akıllı yüzeylere verilebilecek en iyi örnek, eşsiz algılama özellikleri ve vücudu yaralanmalardan, ısıdan veya yanmadan koruyan yapısı ile vücut derisidir. Yüzey teknolojisinde gelecekteki hedeflerden biri de düşünebilen akıllı teknik yüzeyler elde edebilmektir [1].

Akıllı yüzeylerde içsel zekâ ve sistem zekâsını ayırt etmek gerekir. Eğer bir yüzey veya ince film, özelliklerini çevreye göre kendi kendine adapte edebiliyorsa bu içsel zekâ adını almaktadır. Sistem zekâsı ise çok fonksiyonlu kaplamaların, makine veya ekipmanların kontrolü için aktör veya sensör olarak davranması olarak ifade edilmektedir. Sistem zekasına örnek olarak, bir fotodedektör veya sıcaklık sensörü

kullanılması sayesinde, kaplamanın geçirgenlik vb. fiziksel özelliklerinin değişmesi verilebilmektedir [1].

Değişken özelliklere sahip akıllı filmler günlük hayattan, sağlık sektörü ve milli savunmaya kadar pek çok alanda kullanılmakta ve faydalı özellikleri sayesinde hayatı kolaylaştırmakla kalmayıp, zaman enerji ve maliyet tasarrufu sağlamaktadırlar.

Değişken film özelliklerine sahip kaplamalara örnek olarak, değişken ışık geçirgenliğine sahip cam yüzey kaplamaları verilebilmektedir. Bahsedilen kaplamalar içsel veya sistem zekasına sahip olmaları sayesinde, dış ortam sıcaklığı belli bir değerin üzerine çıktığında infrared geçirgenliklerini azaltmakta ve klima kullanımını en aza indirerek enerji tasarrufu sağlamaktadırlar. İçerisinde bulunan mikrokapsüller sayesinde aşınma ve çizilmeye karşı dayanım sağlayan, kendi kendine iyileşme veya yağlama özelliği sergileyen filmler de değişken özellikli filmlere örnek olarak gösterilebilmektedir. Örneğin bazı otomobil boyalarında bulunan mikrokapsüller, otomobil yüzeyi çizildiğinde patlayarak içerisinde bulunan boyar maddeyi açığa çıkartmakta, bu sayede yüzeyde meydana gelen çizilme kendi kendine onarılmaktadır. Bahsedilen mikrokapsüllerin içerisine yağlayıcı madde hapsedilmesi ile oluşturulan filmler ise sürekli aşınmaya maruz kalan yüzeylerde yağlayıcı etki yaratarak sürtünmenin azaltılması amacı ile kullanılmaktadır [1].

Değişken film özelliklerine örnek olarak şunlar sayılabilir:

- Şekil (iyileşme veya hasar, geometri),
- Geçirgenlik, yansıma, absorblama,
- Yüzey enerjisi,
- Sürtünme katsayısı
- Elektriksel veya termal iletkenlik

Günümüzde yüksek sertlik, yüksek korozyon dayanımı ve sensör özelliği gibi üstün özellikler sergileyen kaplamalar da akıllı kaplamalar sınıfına dâhil edilmektedir [1].

Cam yüzeyler kaplama uygulamaları ile kendisine fonksiyonel özellikler kazandırılan yüzeylerden bir tanesidir. Cam yüzeyler oldukça geniş kullanım alanına sahip olmalarına rağmen yüzeylerinin hassas olması, el izi ve diğer lekelere karşı dayanıksız olmaları ve çizilme dirençlerinin düşük olması, zorluk ve özen gerektiren kullanımları nedeniyle pratik olmayan yüzeylerdir. Gerçek görünüşlerini etkilemeden ve estetik

özelliğini bozmadan bu sorunları minimize etmek ve yüzeye koruyucu özellikler katmak için fonksiyonel özellikli kaplama teknolojileri geliştirilmiştir. Bu fonksiyonel kaplama türlerinden öne çıkanlar hidrofobik (su itici) ve hidrofilik (su seven) kaplamalardır. Bu tez çalışmasında hidrofobik özellikli kaplamalar ele alınmış ve deneysel çalışmalar bu yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir.

Hidrofobik yaklaşımda yüzeylere doğada bulunan Lotus bitkisinin yapraklarında olduğu gibi nano boyutta pürüzlülük kazandırılmakta ve bu sayede yüzeyler su itici hale gelmektedir. Bu tür yüzeylerde su damlaları yüzeyde yayılmak yerine kürecikler halinde durmakta ve düşük bir eğimde dahi yuvarlanarak akmaktadırlar. Su damlaları yuvarlanırken beraberlerinde yüzeyde bulunan kirlilikleri de götürdüklerinden yüzeyler temiz kalmakta ve kullanımları kolaylaşmaktadır [2].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında su ve yağ itici (hidrofobik/oleofobik), kolay temizlenebilme, yüksek çizilme direnci ve leke tutmayan özelliklere sahip kaplama materyallerinin hazırlanması ve cam yüzeylere kaplanması hedeflenmiştir. Kaplanmış cam yüzeylerin bu özelliklerine, yüzeyin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi ile elde edilecek nano ve mikro yüzey pürüzlülüğünün etkileri incelenecektir. Tasarlanan kaplama malzemelerinin gerçekleştirilmesi amacıyla farklı nano ve mikro yüzey pürüzlülüğe sahip hidrofobik/oleofobik kaplama malzemesi formülasyonları hazırlanacaktır. Lotus (Nilüfer) yaprağına benzeyen yüzey morfolojisini elde etmek amacıyla kaplama malzemesinin yüzey pürüzlülüğü ve dayanıklılığı, floroalkilsilanlar (floro-polihedral oligomerik silseskioksan, FPOSS), floroalkoksisilanlar (FAS) ve farklı özelliklerde hidrofilik/hidrofobik silika nano partikülleri kullanılarak kazandırılacaktır. Önerilen çeşitli hidrofobik/oleofobik kaplama malzemeleri sprey-kaplama (spray-coating) yöntemi ile uygulanacak ve test edilecektir. Kaplanan cam yüzeylerin hidrofobik/oleofobik özelliği temas açısı ölçümü ile incelenecektir. Bu özellikler ile hazırlanan kaplama malzemesi bileşimi ve proses parametreleri arasındaki ilişki araştırılacaktır. Hazırlanan kaplamaların farklı parametrelere bağlı dayanıklılığını belirlemek amacıyla çeşitli fiziksel testler (temas açısı, görünüş, çizilme direnci, aşınma dayanımı), yapılacaktır. Sonuç olarak, çalışmanın endüstriyel boyuta genişlemesi ile araştırma, geliştirme ve ekonomiye katkıları incelenecektir.

1.3 Bulgular

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ve FAS kullanılarak farklı bileşimlerde hazırlanan kaplama çözeltileri cam yüzeylere uygulanmıştır ve su ile olan temas açıları, çizilme ve aşınma dayanımları, bulanıklık, berraklık ve geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve görsel açıdan değerlendirme yapılmıştır. Hazırlanan kaplama malzemeleri ile kaplanmış cam yüzeylerin fiziksel dayanımları test edilmiş ve camın estetik görünümüne etkileri değerlendirilmiştir.

Geliştirilen kaplama malzemelerinin cam yüzeylere uygulanması sayesinde yüzeye Lotus etkisi kazandırılarak hidrofobik özellik oluşturmaya çalışılmıştır. Camın estetik görünümüne herhangi olumsuz bir etkisi olmadan kaplanan yüzeylerin lekelenmeye karşı direnci arttırılarak temizlenmeleri kolaylaştırılmıştır ve çeşitli katkı maddeleri ile kaplama malzemesinin çizilme ve aşınma gibi fiziksel etkilere dirençleri arttırılmıştır.

BÖLÜM 2

YÜZEY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

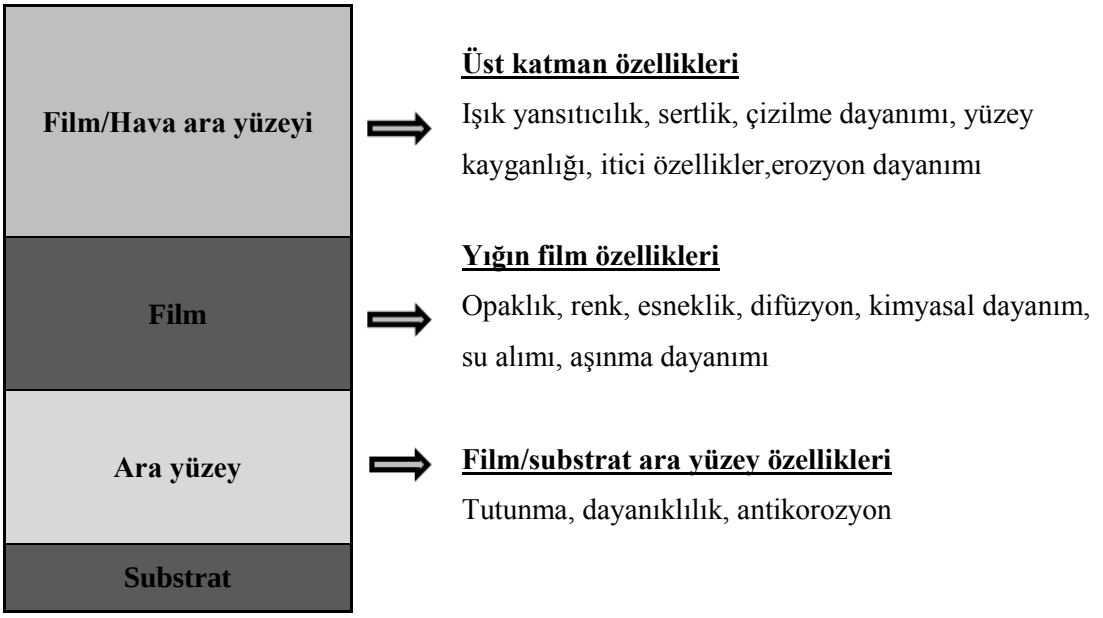
Günlük yaşamda kullanılan birçok eşya ve araç (elektronik cihazlar, diş fırçaları, mutfak gereçleri, buzdolapları, bilgisayarlar, mobilyalar, arabalar v.b.) kaplanmış materyaller sınıfına girmektedir. Yüzey kaplama teknolojileri görünmez radarlar, araçlar, toplar gibi askeri uygulamalarda, uçaklar ve uydular gibi hava-uzay uygulamalarında kullanılmaktadır ve önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Kaplama, genellikle sıvı olan bir materyalin yüzeye uygulanması ve kuruma sonrasında sürekli veya süreksiz bir film oluşumu olarak tanımlanmaktadır. Fakat hem uygulama işlemi, hem de yüzeyde oluşan kuru filmin kendisi "kaplama" olarak adlandırılmaktadır. Sıvı kaplamanın kuruması genellikle evoparatif yöntem ile veya termal, oksidatif ya da UV ışığı ve diğer metotlar ile kürlenmesi (çapraz bağlanması) sayesinde gerçekleşmektedir.

Kaplama filmlerinin özellikleri, kaplama bileşiminde kullanılan bağlayıcı, pigment ve çeşitli katkı maddelerinin türüne göre belirlenmektedir. Bununla birlikte, kaplama filminin son özelliklerinde, substrat türleri, substrat ön işlemleri, uygulama yöntemleri ve film oluşum şartlarının da rolü bulunmaktadır [3].

Kaplamalar, organik veya inorganik formda olabilmektedirler. İnorganik kaplamalar genellikle koruyucu amaçlarla uygulanmaktadırlar. Organik kaplamalar ise genellikle dekoratif veya fonksiyonel uygulamalarda kullanılmaktadırlar ve mimari veya endüstriyel kaplamalar olarak sınıflandırılabilirler. Organik ve inorganik kaplamalar endüstriyel uygulamalarda spesifik ihtiyaçları karşılayabilmek için kombine olarak da kullanılabilmektedirler.

Kaplamalar genellikle çok katmalı sistemlerdir ve bir astar tabaka ile son kat tabakasından ibarettirler. Fakat otomotiv kaplama sistemleri gibi bazı durumlarda 4-6 katmana kadar çıkabilmektedirler. Her bir katman belli spesifik fonksiyonları yerine getirmesi için kaplanmaktadır ve aktiviteleri sistemde bulunan diğer katmanlardan etkilenmektedir. Katmanların birbirleri ile aralarında olan ilişkileri de çok katmanlı kaplama sistemlerinin genel performansına etki etmektedir. Kaplamaların birbirinden farklı özellikleri, tipik olarak kaplama sistemlerinin spesifik katmanları ile alakalıdır. Kaplamayı meydana getiren katmanlar ile kaplama özelliklerinin ilişkisi Şekil 2.1'de gösterilmiştir [3]



Şekil 2.1 Kaplama özelliklerinin topografik sınıflandırması [1]

Dünyada her katı madde bir yüzeye sahiptir ve bu yüzeyler artistik dekorasyon veya fonksiyonel gelişmeler için hedef tahtası durumundadırlar. Tek fonksiyonlu konvansiyonel ürünlerin aksine, modern ürünler aynı anda pek çok yeni fonksiyonu tek başlarına bizlere sunabilmektedirler. Günümüzde modern ürünlerin, birden fazla farklı materyalin özelliklerinin kombinasyonlarına sahip olmaları istenmektedir. Bu özelliklerin bir araya getirildiği kaplama kombinasyonlarının elde edilmesi için makroskobik veya mikroskobik ölçekte farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi de yüzey kaplama teknolojisidir. Özellikleri geliştirilmiş olan materyallerden yapılmış olan teknik ürünlerin çok fonksiyonlu özellikleri bu ürünlerin değerleri ve fiyatlarına da etki etmektedir. Bu yeni eğilim cam endüstrisini de içeren birçok endüstriyel alanda görülebilmektedir [4].

Yüzey kaplamalarında cam yüzeyler substrat olarak kullanıldığında yüzey kaplama işleminin çeşitli özellikleri iyileştirmesinin yanında, görünür bölgede yüksek geçirgenlik değerinin korunması da önemli hale gelmektedir. Cam yüzeylerin çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi için yüzeyin farklı film türleri ile kaplanması, materyal ve ürün geliştirmede anahtar rolü oynayan bir teknolojidir. Çizelge 2.1'de bazı optik özellikli kaplamalar için amaçlanan özelliklere örnekler listelenmiştir [4].

Çizelge 2. 1 Kaplamaların uygulama ve fonksiyonlarına örnekler [4]

Ürün grubu	**Özel ürün-spesifik kaplama fonksiyonları**
Ekranlar	Anti reflektif kaplamalar, transparan elektrodlar, leke direnci yüksek kaplamalar
Fotoğraf/video	Kamera lensleri için antireflektif kaplamalar, kamera aynaları, filtreleri, renkli fil işlemcileri, profesyonel ve amatör televizyon kameraları
Gözlükler	Güvenlik için antireflektif kaplamalar, çizilme dirençli, güneş ışınlarına karşı dirençli kaplamalar, fotokromik camlar, leke direnci yüksek kaplamalar
Işıklandırma	Enerji tasarruf kaplamaları, soğuk ışık reflektörleri, sahne ışıklandırma, trafik ve demiryolu işaretleri için renkli ışıklandırmalar
Enstrümanlar/ lazerler	Antireflektif kaplamalar, aynalar, filtreler, lazer pencereleri, yüksek güç polarizörleri
Fotokopi/bilgi depolama	Fotokopi cihazları için yüksek reflektörlere farklı tipte kaplamalar, kompakt diskler, optik bilgi diskleri, optik okuyucu ve yazıcı başlıkları
Güvenlik	Hırsız alarmı için iletken kaplamalar, belgeler, lisanslar ve banka notları için kalpazanlık önleyici mürekkepler
Binalar	Enerji kontrol filmleri, antireflektif kaplamalar, akıllı pencere uygulamaları, leke direnci yüksek kaplamalar
Otomobiller	Isı yansıtıcı camlar, çizilme dayanımlı kaplamalar, yağmurlu havalarda görüşü kolaylaştıran hidrofilik kaplamalar
Evsel uygulamalar	Fırın camları için ısı yansıtıcı camlar, optik ısıtıcılar, leke direnci yüksek kaplamalar
Mücevherler ve sanat	Renk değiştiren kaplamalar
İlaç paketleme	Transparan difüzyon bariyerleri, UV absorblayıcı kaplamalar

Transparan elektrotlar, kalay oksit veya indiyum-kalay oksit kaplamaların cam yüzey üzerine biriktirilmesi ile elde edilmektedirler. Bu işlem sayesinde normal olarak elektrik akımını iletmeyen cam yüzeylere, mükemmel optik geçirgenlik özelliklerine zarar vermeden elektrik iletkenlik özelliği kazandırılmış olmaktadır. Çevresel şartlara karşı

düşük direnç sergileyen cam çeşitlerinin, agresif çevresel şartlarda korozyona uğramalarını engellemek amacı ile yüzeyleri silika kaplamalar ile kaplanmaktadır. Silika kaplama malzemeleri aynı zamanda cam bileşenlerinin difüzyonunu engelleyici bariyerler olarak da uygulanmaktadırlar. Bu ince film halindeki kaplamalar camların yüksek sıcaklık uygulamalarındaki dayanımlarına da olumlu katkıda bulunmaktadırlar. Metal kaplamalar ise düşük yansıtıcı camları mükemmel yansıtıcı aynalara dönüştürebilme kabiliyetine sahiptirler.

Kaplama materyallerinin özellikleri, yüzeyine uygulandığı ürünün ulaşılabilir performansını belirlemektedir. Günümüzde geleneksel kaplamaların yüzeye kattığı aşınma, erozyon, korozyon, yorulma dayanımı ve estetik özelliklerin yanında, kaplanan malzemeye ihtiyaca göre değişiklik gösteren ısıl, optik, elektriksel, kimyasal ve hijyenik özellikler gibi ekstra özellikler kazandırabilmek için yapılan kaplama türleri öne çıkmış durumdadır. Bu kaplama türleri genel olarak fonksiyonel kaplamalar olarak adlandırılmaktadır [3].

2.1 Fonksiyonel Kaplamalar

Kaplamalar yüzeylere dekoratif, koruyucu veya fonksiyonel amaçlarla kaplanmaktadırlar. Fakat çoğu durumda amaç bunların bir kombinasyonudur. Fonksiyonel kaplama terimi, dekorasyon ve koruma gibi sıradan özelliklerin yanında ek bir fonksiyonellik sağlayan sistemleri tanımlamaktadır. Fonksiyonel kaplamalara örnek olarak kendi kendini temizleyebilen, kolay temizlenebilen, leke dirençli ve antibakteriyel kaplamalar verilebilmektedir. Fonksiyonel kaplamalar farklı özelliklerinin yanında genellikle ek ihtiyaçlara da cevap verebiliyor olmalıdır. Örneğin, yapışmaz pişirici kaplamalar çizilmeye, aşınmaya ve ısıl etkilere karşı dayanıklı olmalıdır. Fonksiyonel kaplamalardan tipik beklentiler şunlardır:

- Dayanıklılık ve tekrar üretilebilirlik,
- Kolay uygulanabilirlik ve maliyet,
- Amaçlanan yüzey morfolojisi,
- Çevreye karşı dost olma [3].

Sahip oldukları özelliğe göre fonksiyonel kaplamalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

- Optik özellikli kaplamalar
  - ✓ Işık yayan kaplamalar
  - ✓ Antireflektif kaplamalar
  - ✓ Fotokromik/ renkli kaplamalar
- Termal özellikli kaplamalar
  - ✓ Isı dirençli kaplamalar
  - ✓ Şişen/ kabaran kaplamalar
  - ✓ Işık dirençli kaplamalar
- Fiziko-kimyasal özellikli kaplamalar
  - ✓ Fotokatalitik kaplamalar
  - ✓ Hidrofobik veya hidrofilik kaplamalar
  - ✓ Korozyon dirençli kaplamalar
  - ✓ Bariyer kaplamalar
- Yapısal/ mekanik özellikli kaplamalar
  - ✓ Sert kaplamalar
  - ✓ Aşınma dirençli kaplamalar
- Elektriksel/ manyetik özellikli kaplamalar
  - ✓ Antistatik kaplamalar
  - ✓ İletken kaplamalar
  - ✓ Ferroelektrik/ piezoelektrik kaplamalar
  - ✓ Dielektrik kaplamalar
  - ✓ Elektromanyetik parazit kalkan kaplamaları
  - ✓ Elektrik dalgalarını absorblayan kaplamalar
- Hijyenik özellikli kaplamalar
  - ✓ Anti bakteriyel kaplamalar [3].

BÖLÜM 3

LEKE DİRENCİ YÜKSEK KAPLAMALAR

Cam yüzey kaplamaları 20. Yüzyılın ikinci yarısından itibaren bilim adamları tarafından araştırılmaktadır. Bu kaplamaların görsel geçirgenlik (antireflektif kaplamalar), ısıl geçirgenlik (low-E kaplamalar), solar faktör (solar kontrol filtreleri) ve cam bakımı (kendi kendini temizleyen kaplamalar) gibi çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip olmaları beklenmektedir. Günümüzde inşaat sektöründe cam yüzey kaplamalarının oldukça büyük etkisi vardır. Yapılmakta olan binalar günümüz teknolojisinde çok farklı mimari şekillerde tasarlanmakta ve bu tasarımların çoğunda camlar geniş bir yer kaplamaktadır. Bu tür yapılarda bulunan camların bakım masrafları da oldukça yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bunun önüne geçilebilmesi için cam yüzeylere kendi kendini temizleyen ve kolay temizlenebilir kaplamalar uygulanmaktadır. 2000 yılında dünya çapında üretilmiş olan camların neredeyse % 70'i, üzerlerinde çeşitli özellikleri bulunan (antireflektif, low-E, kendi kendini temizleyen, solar kontrol veya dekoratif) kaplamalara sahiptirler. Fakat bahsedilen bu kaplamaların kalınlık, hafiflik, incelik ve geri dönüşebilirlik gibi camın kendine has özelliklerini etkilememesi istenmektedir [5].

Yüzeylerin kendi kendini temizlemesine iki farklı yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi yüzeyin suyu itmesi yani hidrofobik olması iken, diğeri suyu sevmesi yani hidrofilik olmasıdır. Hidrofilik yaklaşım ile geliştirilen kaplama malzemelerinde titanyum dioksit kullanılmaktadır. Titanyum dioksit, zehirli (toksik) olmayan oldukça kararlı bir malzemedir. Titanyum dioksitin en önemli özelliği UV radyasyonu altında hava ve yüzeyde bulunan organik kirleri parçalayabilmesidir. Yüzeyin kendi kendini temizlemesi de bu sayede gerçekleşmektedir. Titanyum dioksitin *anatas, rutil* ve *brookite* olmak üzere üç farklı kristal yapısı mevcuttur. Bunlar arasında en yüksek

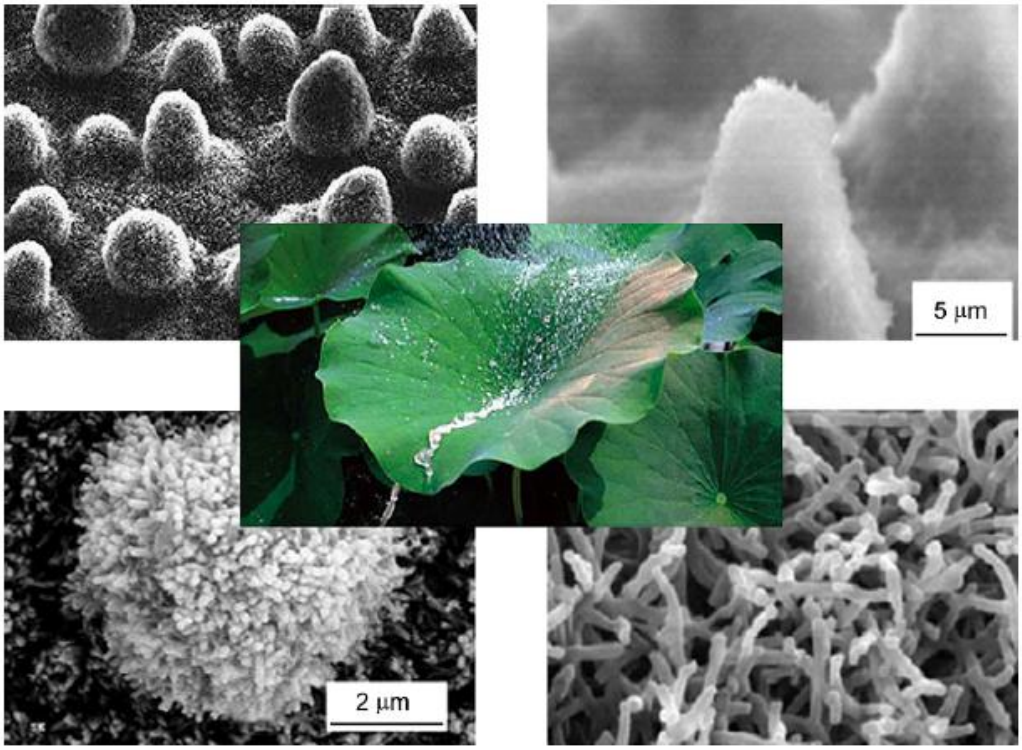
fotokatalitik performansa sahip olanı *anatas* yapısıdır. Bu kristal yapısı, UV ışığı altında yüzeyinde hidroksil radikalleri ve süperoksit iyonları oluşturur ve yüzey üzerindeki organik kirleri yüksek oksitleme ve indirgeme gücü ile su ve karbondioksite ayrıştırır. UV ışınları sayesinde titanyum dioksitin yüzey yapısı değişerek -OH grupları meydana gelir ve kaplama yüzeyi süperhidrofilik hale gelir (Şekil 3.1) [5], [6], [7].

Şekil 3.2 Kaplamasız (sol) ve hidrofilik kaplama (sağ) ile kaplanmış ayna [1]

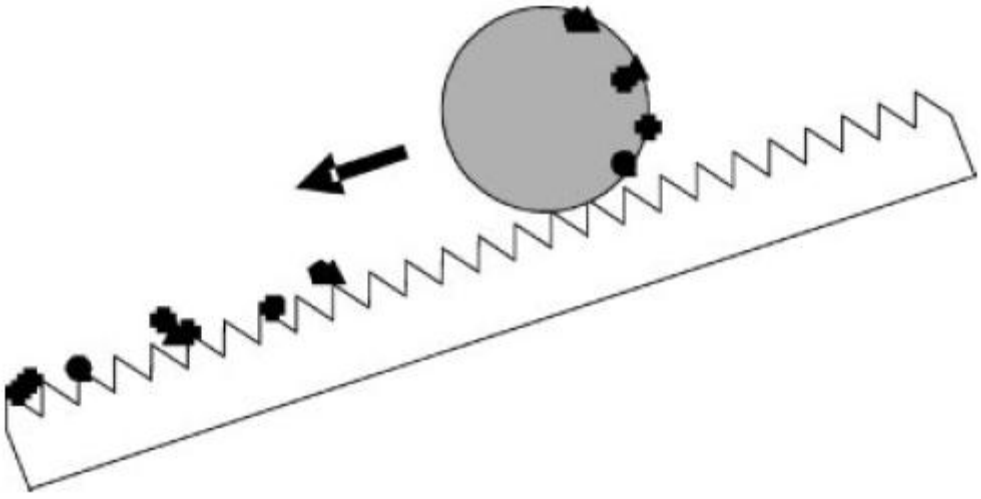
Kendi kendini temizleyen yüzey elde etmek için hidrofobik yüzey yaklaşımında ilham kaynağı doğa olmuştur. Doğada bulunan pek çok bitki ve hayvanın sahip olduğu bazı yüzeyler gösterdikleri yüksek hidrofobik özellik sayesinde kendilerini temizleme özelliği sergileyerek sürekli şekilde temiz tutmaktadırlar. Bu tür yüzeylere örnek olarak kelebeklerin kanatları ve pek çok bitkinin yaprakları verilebilir. Hidrofobik özelliğe sahip yüzeylerden en çok bilineni Lotus bitkisinin yapraklarıdır. Şekil 3.2'de gösterildiği gibi bu yaprakların yüzeyi elektron mikroskobu ile incelendiğinde 20 μm aralıklarla çıkıntı yumruların var olduğu ve bu yumruların her birinin nano ölçekte bal mumu kristaloidlerinden daha küçük boyuttaki pürüzlü yüzeyi ile kaplı oldukları görülmektedir [2], [5].

Pirinç ve kulkas gibi daha pek çok bitki de sahip oldukları mikro ve nano yapılar sayesinde yüzeylerinin su ile olan temas açısı >150º ve kayma açısı <10º'dir. Bir yüzeyin temas açısının yüksek olması yüzeyin kimyası ile alakalı olduğu kadar morfolojisi ile de alakalıdır. Temas açısı yüksek ve kayma açısı düşük olan yüzeylerde

su damlacığı yüzey düşük açıda eğime sahip olsa bile yüzeyden kürecik şeklinde yuvarlanarak kaymaktadır ve yüzeyde bulunan toz ve kirleri de beraberinde götürmektedir (Şekil 3.3). Bu sayede yüzey kendini temiz tutmaktadır. Bu özelliği gösteren yüzeylere kendi kendini temizleyebilen (self-cleaning) yüzeyler adı verilmektedir [5], [8].



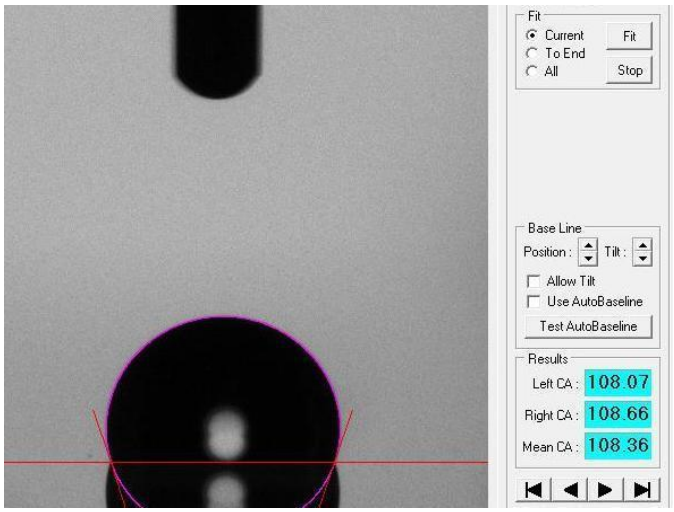
Şekil 3.3 Lotus bitkisinin yapraklarının yüzey morfolojisi [5]



Şekil 3.4 Ultrahidrofobik kendi kendini temizleme mekanizması [9]

Yüzeylerin kendilerini temiz tutmaları için tek şart temas açısının yüksek olması değil, aynı zamanda kayma açısının düşük olması ve temas açısı histeresizinin mümkün olduğunca sıfıra yakın olmasıdır. Konuyu daha iyi kavrayabilmek amacıyla gerekli bazı tanımlar aşağıda verilmiştir:

- ***Temas açısı, θ (Contact angle):*** Dinamik ve statik temas açısı olmak üzere iki çeşittir. Statik temas açısında yüzeye damlatılan su damlacığının hacmi sabit iken, dinamik temas açısında damla hacmi artırılarak veya azaltılarak temas açısı ölçümü gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.4).

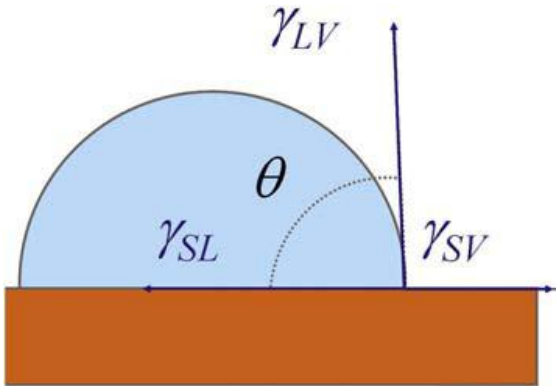


Şekil 3.5 Attension Theta Lite cihazı ile temas açısı ölçümü

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

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

γ_{sb}, γ_{kb}, γ_{ks} sırasıyla sıvı/buhar, katı/buhar ve katı/sıvı ara yüzeylerinin serbest enerjileridir (Şekil 3.5). Bu eşitlik, 1805 yılında Young tarafından oluşturulmuş ve kabul edilmiştir. Üç sınır faz arasındaki etkileşim, damlanın şeklini ve katı yüzeyi iyi veya kötü ıslattığını belirler. Temas açısı ölçümü, Young-Laplace yöntemini esas alır. Yüzeydeki damlanın şekli optik açı ölçme aleti (gonyometre) ile ölçülür. Bir optik gonyometrenin temel elemanları, ışık kaynağı, örnek platformu, lens ve imaj alıcısıdır.



Şekil 3.6 Katı üzerinde bulunan sıvı damlacığının üç faz arasındaki serbest ara yüzey enerjileri [10]

- ***Artan temas açısı, θ_A (Advancing contact angle):*** Bir yandan yüzeye bırakılan su damlasının hacmi gittikçe arttırılırken, diğer yandan belirli aralıklarla yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülür. Ölçülen açılar bir süre boyunca artar ve bir miktar dalgalanmanın ardından sabitlenir. Sabit olan bu açıya artan temas açısı denmektedir.
- ***Azalan temas açısı, θ_R (Receding contact angle):*** Bir yandan yüzeye bırakılan su damlasının hacmi gittikçe azaltılırken, diğer yandan belirli aralıklarla yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülür. Ölçülen açılar bir süre boyunca azalır ve bir noktada ani artışa geçer. Açının artışa geçmeye başladığı bu en küçük değere azalan temas açısı denmektedir.
- ***Histeresiz:*** Artan ve azalan temas açıları arasındaki farktır ve yüzeyin kendi kendini temizleme özelliği gösterebilmesi için mümkün olduğunca sıfıra yakın olması istenir ($\theta_A - \theta_R = 0$).
- ***Hidrofobisite:*** Suyu sevmeme, itme anlamına gelmektedir. Su ile olan temas açısı; >90º olan yüzeylere hidrofobik, 90-150º arasında olan yüzeylere süperhidrofobik ve >150º olan yüzeylere ise ultrahidrofobik denmektedir.
- ***Hidrofilisite:*** Suyu sevme anlamına gelmektedir. Su ile olan temas açısı oldukça düşük olan yüzeylerdir. Bu özelliği sergileyen yüzeylere hidrofilik denmektedir ve su ile olan temas açıları 0^o-30^o arasındadır. .
- ***Oleofobisite:*** Yağı sevmeme, itme anlamına gelmektedir. Bu özelliği sergileyen yüzeylere oleofobik denmektedir [11].

3.1 Süperhidrofobik Yüzey Elde Etme Yöntemleri

Genel olarak bir yüzeyin süperhidrofobik hale gelmesi için yüzeyin sadece hidrofobik olması ve kapiler uzunluktan (su için <273 μm) çok daha az ölçekte pürüzlülüğe sahip olması gerekmektedir. Lotus bitkisi gibi doğada bulunan bazı yüzeyler kimya, topografi ve topoloji için büyük bir fırsattır. Fakat materyalin özelliklerinin geliştirilebilmesi için aşağıdaki ek özellikler de sıralanabilmektedir [10]

- Düşük sürtünme fraksiyonu su damlalarının yüzeyden kayma veya yuvarlanma özelliğine olumlu katkıda bulunur.
- Yüzeyde bulunan nano boyuttaki uzun ve keskin yapılar köprülenmeye olumlu katkıda bulunurken aşınma dayanımını olumsuz yönde etkiler.
- Sütunlar deliklere nazaran daha kaygan bir yüzey elde edilmesini sağlarken aşınma dayanımına olumsuz etki etmektedirler.
- Yüzey pürüzlülüğündeki farklı uzunluk ölçüleri, tek ölçekteki pürüzlülüğe göre hidrofobik etkiyi arttırırarak yüksek temas açılarına olanak sağlar ve daha kararlı süperhidrofobik özellik sağlar.
- Optik şeffaflık açısından, genel yüzey pürüzlülüğünü oluşturan her bir pürüzlülüğün küçük ve her birinin aynı uzunlukta olması daha avantajlıdır.
- Kaplanacak olan yüzey, uygulama ve sonrasında avantaj sağlayabilecek olan özelliklerine göre seçilebilmekte ve ardından hidrofobik özelliklere sahip olması için kaplanabilmektedir.

3.1.1 Tekstil ve Lifler

İlk süperhidrofobik yapay yüzeylerden bazıları tekstillerdir. Dokuma olan ve olmayan lifli materyaller süperhidrofobisite ve bazen de oleofobisite için ideal yüksek pürüzlülüğe sahiptirler (Shirtcliffe vd., 2009). Pamuk liflerinde bulunan yağ, mum, pektin ve yarı selülozik maddeler ile liflere toplanmaları veya çırçırlama sırasında karışan yaprak, koza, çiğit (pamuk çekirdeği) kabuğu gibi yabancı maddeler liflerin birincil çeperinde bulunan hidrofobik maddelerdir. Bu maddelerin uzaklaştırılması, ham pamuklu mamulleri kuvvetli bazik çözeltilerle muamele ederek sağlanmaktadır. Liflerin birincil çeperinde bulunan yağ, mum gibi hidrofobik maddeler uzaklaştırılınca, selülozun hidrofilik karakteri ortaya çıktığı için bu işleme hidrofilleşme denmektedir [12].

3.1.2 Litografi (Taş Baskı Yöntemi)

Litografi yöntemi iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Bunlardan ilki yüzeyin istenilen desende maskelenerek ardından yüzeye seçilen yöntem ile kaplama yapılması şeklindedir. Bu yöntemde maskelenen yerler kaplanmayarak arzulanan desende yüzey pürüzlülüğü elde edilmektedir. Diğer uygulama şekli ise öncelikle yüzeyin tamamının seçilen uygun kaplama yöntemi ile kaplanması, ardından istenilen desende maskeleme yapıldıktan sonra kaplama dağlama (kazıma) uygulamasının gerçekleştirilmesi şeklindedir. Teoricilere göre avantajı, standart mikro mühendislik proseslerinde fabrikasyon aletlerine kolaylıkla entegre edilebilir olmasıdır [10].

3.1.3 Parçacıklar

Kolloidal parçacıklar genellikle yüzeyin pürüzlendirilmesi amacı ile kullanılmaktadırlar. Bu parçacıklar büyük miktarlarda üretilebilmektedir ve istenilen veya gelişigüzel yüzeyler oluşturabilmektedirler. Boya gibi süperhidrofobik ürünler genellikle yüzeye uygulanabilen ve ayarlama yapmaya izin veren bir bağlayıcı içerisinde partikül formunda dağıtılmaktadırlar. Daha iyi organize edilmiş yapılar partiküllerin kontrol altında kümelendirilmesi ile ve çeşitli partikül boyutlarının hidrofobik etkiyi artırmak amacıyla kullanılması ile sağlanabilmektedir. Ticari pek çok ürün süperhidrofobik boya elde etmek amacı ile seyreltilmiş matris içerisine dağıtılmış partiküllerden oluşmaktadır [10].

3.1.4 Şablonlama

Herhangi bir pürüzlü yüzeyin kopyası, bu yüzeyi yumuşak veya sıvı maddeyle doldurarak ya da yüzeyi katılaştırıp orijinal haline geri getirme yoluyla yapılabilir. Bu yöntem yapraklar, böcek kanatları v.b. doğal yüzeyleri kopyalayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için ve geniş alana sahip yapıları kopyalamak için kullanılır. Şablonlamanın avantajı orijinal kısmın tekrardan kullanılabilmesi ve kopyalanacak olan maddenin kesin büyüklüğünün seçilebilmesidir [10].

3.1.5 Faz Ayrımı

Bir karışım bileşenlerine ayrışmaya başladığında genelde iki fazın birbirine nüfus ettiği bölgede bir ara yüzey meydana gelir. Ayrılan fazlardan biri ayrışma tamamlanmadan

katılaştırılır ve daha sonra da fazlardan biri ortamdan alınır ise bahsedilen yapı gözenekli bir katıya dönüştürülebilir. Bu yöntem genellikle filtre üretimi ve kromotografi için sabit fazların oluşturulması için kullanılabilir. Aynı zamanda süperhidrofobik yüzeyleri de bu yöntem ile elde etmek mümkündür. Yüzey pürüzlülüğünün boyutu, sistem parametrelerinin değiştirilmesi ile sağlanabilmektedir ve bu sayede geniş yüzeyler hazırlanabilmektedir [10].

3.1.6 Aşındırma

Aşındırma veya dağlama genellikle yüzeyin pürüzlülüğünü arttırır ve süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için kullanılır. Yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için metallerde asitle aşındırma, polimerlerde plazmalı aşındırma ve inorganik maddelerde lazer ile aşındırma kullanır. Aşındırma için birçok kombinasyon vardır. Teknik olarak daha fazla türde pürüzlülük skalaları oluşturmak için yöntemler kombine edilir [10].

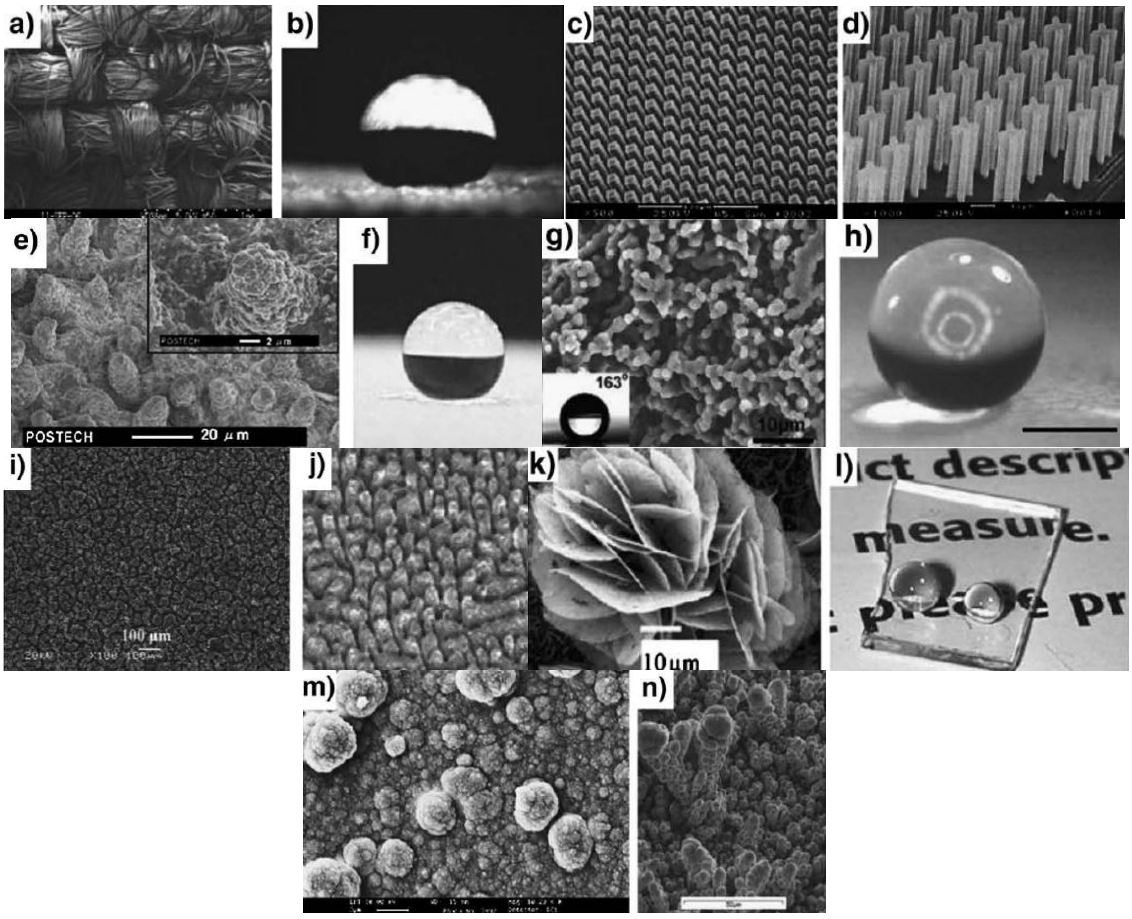
3.1.7 Kristal Büyümesi

Kristallerin büyümesi, özellikle iğnemsi kristaller meydana getirildiğinde genel olarak pürüzlü yüzeyler meydana getirmektedir. Nano lifler, katalizör parçacıklar kullanılarak yüzeylerde büyütülebilir ve yüzeylerde küçük boyut çok yüksek pürüzlülük oluşturarak hidrofobik özellik kazandırılmasına olanak sağlamaktadır [10].

3.1.8 Difüzyonla Sınırlandırılmış Büyüme

Difüzyonla sınırlandırılmış büyüme, yüzey taşınımı olmadan meydana gelen doğal büyüme modelidir. Elektrokimyasal büyümelerde ve buhar fazı biriktirmede (depozisyon) görülür. Çökelti daha çok karnabahar bitkisi yüzeyine benzer ve çok yüksek yüzey alanlı karmaşık şekilli (fraktal) morfolojiye sahiptir [10].

Belirtilen üretim yöntemleri kullanılarak hazırlanmış yüzeylere örnekler Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



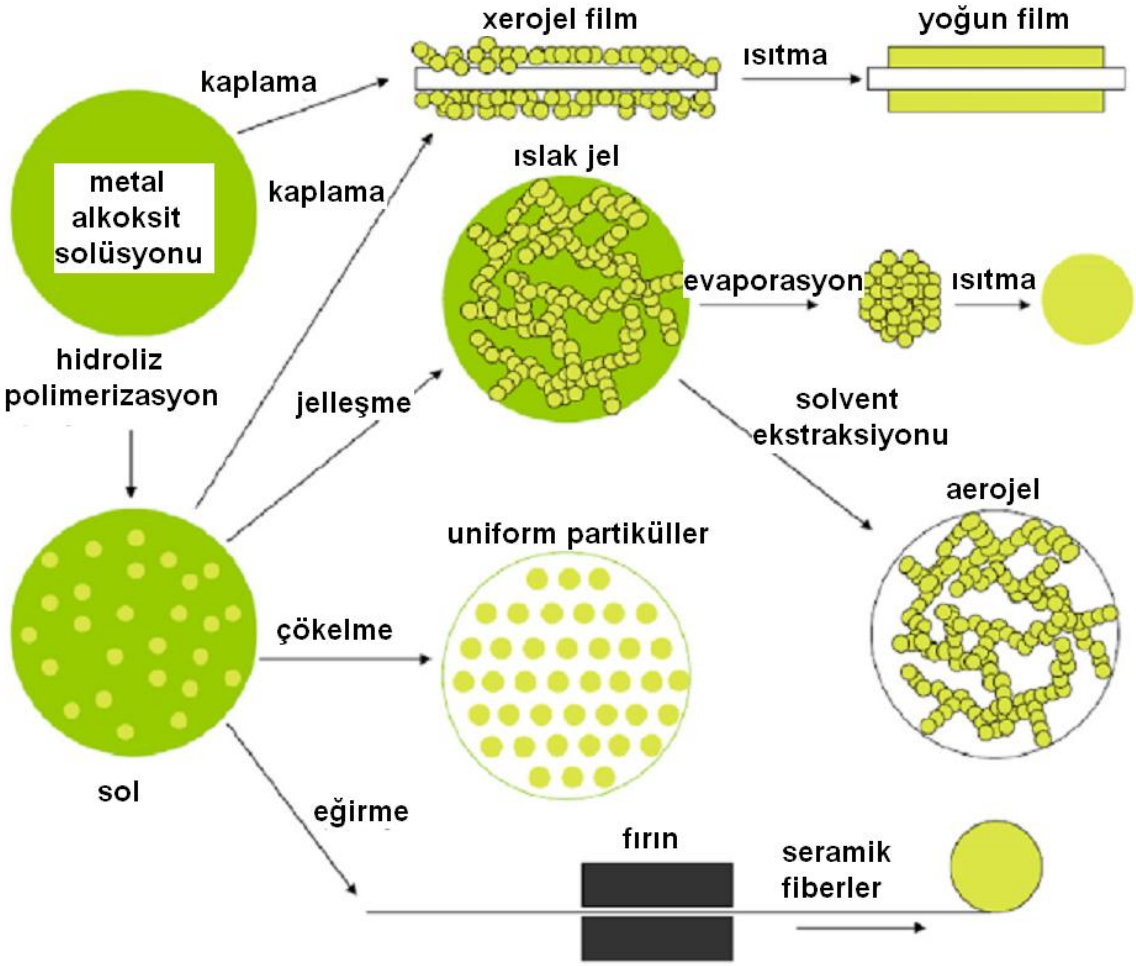
Şekil 3.7 Farklı yöntemlerle hazırlanmış farklı topografik yapılara sahip süperhidrofobik yüzeyler: a) ve b) tekstil süperhidrofobik yüzeyler; c) ve d) Litografik şekiller; e) ve f) şablonlama; g) ve h) faz ayırımı; i) ve j) aşındırma; k) ve l) kristal büyüme; m) ve n) difüzyonla sınırlandırılmış büyüme [10]

3.2 Sol-Jel Tekniği ile Leke Direnci Yüksek Kaplama Hazırlama

Sol-jel tekniği, 30 yılı aşkın süredir yoğun ve kapsamlı temel araştırmalar ile kanıtlanmış çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntem ile işlenecek olan materyaller, metalik, inorganik, organik veya hibrit materyaller olabilmektedir. Sol-jel yöntemi, geleneksel materyallerin işlenerek yenilikçi materyallerin meydana getirilmesine olanak tanımaktadır ve nano yapılı yüzeyler meydana getirilebilmektedir [5].

Şekil 3.7'de materyallerin sol-jel tekniği ile işlenmesine ait basamaklar ve son ürünlerin mikroyapıları görülmektedir. Genel olarak sol-jel yöntemi ile materyal sentezlenmesinde ilk adım, oksit kaynağı olarak metal alkoksitler ve asetilasetonatlar gibi metal bileşiklerinin hidroliz ajanı olarak su ve çözücü olarak alkoller ile asidik veya bazik katalizörler içeren çözeltinin hazırlanmasıdır. Metal bileşenler, oda sıcaklığında hidroliz ve polikondenzasyona uğrayarak, polimer veya çok ince partiküllerin dağıldığı

sol'un meydana gelmesine olanak sağlarlar. Daha sonraki reaksiyonlar partikülleri bağlamakta ve *sol*'un hala su ve çözücüleri içeren ıslak *jel*'e katılaşmasını sağlamaktadır. Genellikle *sol*'den *jel*'e geçiş esnasında çeşitli yapılar meydana getirilir. Su ve çözücülerin buharlaşması, son ürünlerden biri olan kuru *jel*'i meydan getirir. Jellerin yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile son ürün olarak yoğun oksit materyaller elde edilir [5], [13].



Şekil 3.8 Sol-jel teknolojisi ve ürünler [5]

Şekil 3.7'den anlaşılacağı gibi, sol-jel yöntemi düşük işlem sıcaklığı ile karakterize edilmekte ve bu yöntem sayesinde çeşitli tür ve mikro yapıda materyaller üretilebilmektedir. Jelleşen *sol*'ün kalıplara konması ile yığın kitleler, uygun bileşimin kullanıldığı viskoz *sol*'lerden lifler, daldırma veya spin kaplama yöntemleri kullanılması ile de kaplama filmleri elde edilebilmektedir [5], [14].

Sol-jel teknolojisi giderek yayılmakta ve günümüzde ticari olarak satılmakta olan pek çok ürünün üretim tekniği olarak kullanılmaktadır. Sol-jel tekniğinde kullanılan

çözücüler Çizelge 3.1'de, katalizörler Çizelge 3.2'de ve başlangıç maddeleri Çizelge 3.3'te listelenmiştir.

Çizelge 3. 1 Sol-jel tekniğinde kullanılan bazı çözücüler ve dielektrik özellikleri [15]

Çözücü	**Formül**	**ε_T**	**μ(D)**	**Tür**
Aseton	C_3H_6O	20.7	3.00	Aprotik
Asetik asit	$C_2H_4O_2$	6.2	0.99-1.51	Protik
Amonyak	NH_3	16.9	0.90	Protik
Benzen	C_6H_6	2.3	0.00	Aprotik
Koloroform	$CHCl_3$	4.8	1.11	Aprotik
Dimetilsülfoksit	$(CH_3)_2SO$	45	3.90	Aprotik
Dioksan	$C_4H_8O_2$	2.2	0.39	Aprotik
Su	H_2O	78.5	1.85	Protik
Metanol	CH_3OH	32.6	1.70	Protik
Etanol	C_2H_5OH	24.3	1.71	Protik
Formamid	CH_3ON	110.0	3.39	Protik
Dimetilformamid	C_3H_7NO	36.7	3.86	Aprotik
Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	34.8	3.99	Aprotik
Tatrahidrofuran	$C_4H_8O_2$	7.3	1.63	Aprotik
Karbon tetraklorid	CCl_4	2.2	0.00	Aprotik
Dietil eter	$C_4H_{10}O$	4.3	1.15	Aprotik
Piridin	C_5H_5N	14.2	2.19	Aprotik

Çözücüler, proton değişimi yapabiliyorlar ise protik, yapamıyorlar ise aprotik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Polar, sulu olmayan çözücülerin moleküler yapıları, kalıcı dipol momenti (μ) ve bağıl dielektrik sabiti (ε_T) ile karakterize edilmektedir. Yüksek bağıl dielektrik sabitine ($\varepsilon_T > 40$) sahip olan moleküller, iyi iyonlaşma özellikleri sayesinde diğer polar malzemeleri çözebilirler. Diğer yandan çözücünün düşük bağıl dielektrik sabitine ($\varepsilon_T < 20$) sahip olması demek, zayıf iyonlaşma özellikleri anlamına gelmektedir

ve bu çözücülerin sadece kendilerinden daha az polar olan malzemeleri çözebilecekleri anlamına gelmektedir [15].

Çizelge 3. 2 Sol-jel tekniğinde kullanılan bazı katalizörler [16], [17], [18], [19]

Katalizör	**Formül**	**Tür**
Hidroklorik asit	HCl	Asidik
Nitrik asit	HNO_3	Asidik
Amonyum hidroksit	NH_4OH	Bazik
Fosforik asit	H_3PO_4	Asidik
Amonyum florid	NH_4F	Asidik

Çizelge 3. 3 Sol-jel tekniğinde kullanılan bazı monomerler ve inorganik ağ yapıcı başlangıç maddeleri [16], [20], [21], [22]

Kimyasal Adı	**Kısa Adı**	**Kimyasal Formülü**
3-Glisidoksi propilmetoksisilan	GPTS	$((OCH_2CH)CH_2OCH_2CH_2CH_2)Si(OCH_3)_3$
Tetraetoksisilan	TEOS	$Si(OCH_2CH3)_4$
Aluminyum-tri-sek-butoksit	$Al(O^sBu)_3$	$Al(O(CH_3)CHC_2H5)_3$
Tetrametoksisilan	TMOS	$Si(OCH_3)_4$
Metil-tri-etoksisilan	MTES	$Si(OCH_2CH_3)_3CH_3$
Metil-tri-metoksisilan	MTMS	$CH_3Si(OCH_3)_3$

3.2.1 Silisyum Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyonu

Sol-jel tekniğinde ilk adımda gerçekleşen reaksiyon silisyum alkoksitin hidrolizidir. Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir (Eşitlik 3.2). Bu reaksiyonun tersi ise esterifikasyon reaksiyonudur. Alkoksisilanlar ile su birbiriyle karışmadığından dolayı reaksiyon için homojenleştirici olarak genelde alkol kullanılır [23].

$$\equiv Si - OR + H_2O \leftrightarrow \equiv Si - OH + ROH \quad (3.2)$$

Bir sonraki reaksiyon, hidroliz adımında oluşan silanol gruplarının kondenzasyonu ile (Si-O-Si) bağlarının oluşmasını içeren kondenzasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon iki yol ile oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri reaksiyon ile bu reaksiyonun tersi olan alkolizdir (Eşitlik 3.3) ve su veren ileri reaksiyon ile hidroliz olarak adlandırılan ters

reaksiyondur (Eşitlik 3.4). Çoğu durumda, kondenzasyon reaksiyonu hidroliz reaksiyonu tamamlanmadan başlamaktadır [23].

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + ROH \quad (3.3)$$

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \quad (3.4)$$

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının göreceli hızları son yapıyı belirler. Toplam reaksiyonda 4 mol su harcanır ve reaksiyonun tamamlanmasıyla 2 mol su tekrar kazanılır. 1 mol metal alkoksitin tamamlanan kondenzasyonuyla ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur [23].

Hidroliz reaksiyonu yanında reesterifikasyon, transesterifikasyon, hidroliz gibi yan reaksiyonlar da oluşur. Transesterifikasyon, başlangıç maddelerindeki alkoksi gruplarından farklı bir alkoksi içeren alkol içinde hidrolizde oluşan önemli bir diğer yan reaksiyondur (Eşitlik 3.5). Transesterifikasyon hızı, sekonder ve tersiyer alkoller gibi dallanmış alkollerin olduğu çözücü sistemler kullanılarak azaltılabilir [23].

$$Si(OR)_4 + R^1OH \leftrightarrow Si(OR)_3OR^1 + ROH \quad (3.5)$$

Normal şartlarda, tipik bir sol-jel reaksiyonunda kinetik nedenlerden dolayı uç bağı olmayan sonsuz bir polimer oluşur ve tüm metal alkoksitlerin dönüşümü % 90'dan daha öteye geçemez. Sonuç olarak, sol-jel prosesi tamamlandıktan sonra jeldeki silisyum atomlarının üzerindeki reaksiyona girmemiş bölgeler izlenebilir [23].

3.2.1.1 Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler

Hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonları kuartzın ağ yapısına benzeyen bir oksit ağ yapısı oluştururlar. Bu reaksiyonlar, kimyasal bileşimindeki çeşitlilik, moleküler boyut ve uç grupların doğası ile derişim göz önüne alınarak Eşitlik 3.6'daki gibi yazılabilir;

$$n.M(OR)_4 + (4n + x - y).H_2O \leftrightarrow MnO_{(2n-(x+y)/2)}.(OH)x(OR)y + (4n-y)R(OH) \quad (3.6)$$

Burada;

- n=oksit ağında polimerize olmuş metal iyonların sayısını,
- x ve y = ağı çevreleyen OH ve OR gruplarının sayısını ifade etmektedir

Hidroliz şartlarına göre OH ve OR gruplarının göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasında ayrışma, reaksiyon ortamı,

katalizör türü, reaksiyon uzunluğu ve sıcaklığı gibi parametreler metal alkoksitlerin hidrolitik polikondenzasyonunu etkiler. Bu parametrelerin her biri ağ yapısını etkiler ve doğrusal veya farklı uç bağ ve uzunluğuna sahip çok dallanmış yapılar oluşur [23].

- **Su/ alkoksit oranı**

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

- **Çözelti derişimi veya moleküler ayrışma**

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

- **Katalizör türü ve derişimi**

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

- **Isı ve tepkime süresi**

  Bu tür kaplama tekniklerinde yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve reaksiyon süresi moleküler boyut dağılımını arttırmaktadır.

3.2.2 Sol-Jel Prosesiyle Cam Yüzeylerin Kaplanması

Sol-jel prosesiyle cam yüzeyinde hazırlanan kaplama jelinin içerisindeki silanol (Si-OH) grupları cam yüzeyinde bulunan silanol gruplarıyla kondenzasyon tepkimesine girer. Kondenzasyon tepkimesi sonucunda cam ile kaplama arasında güçlü siloksan (Si-O-Si) bağları oluşur (Eşitlik 3.7, Şekil 3.8). Kaplama ile cam arasındaki bağlanma gücü kaplamanın dayanımını etkiler [23].

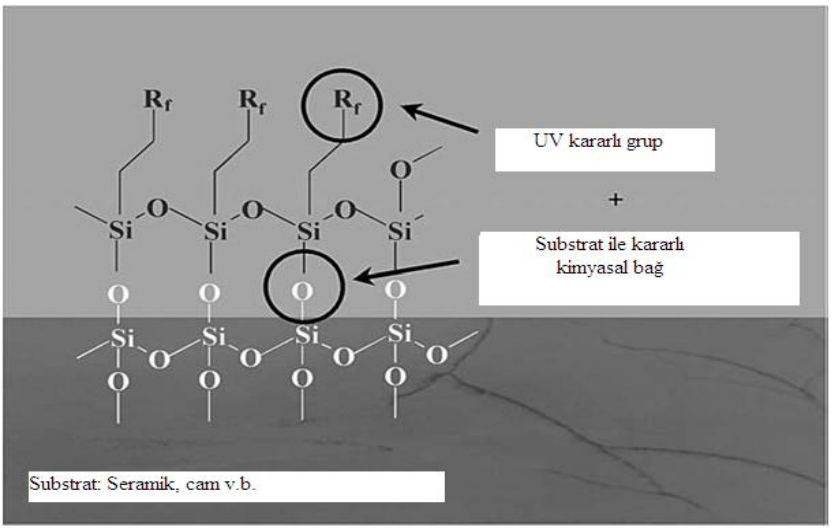
$$\text{Cam}\,|-\text{Si}-\text{OH}\ +\text{HO}-\text{Si}\equiv\ \rightarrow \text{Cam}\,|-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\ +\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Cam}\,|-\text{Si}-\text{OH}\ +\text{RO}-\text{Si}\equiv\ \rightarrow \text{Cam}\,|-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\ +\text{ROH} \quad (3.7)$$

Leke direnci yüksek kaplamalar üretilirken ağırlıklı olarak sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Üretilen kaplama malzemelerinin cam yüzeyler üzerine uygulaması için kullanılan kaplama yöntemleri ve kıyaslaması Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Cam üzerine farklı kaplama yöntemlerinin kıyaslanması [5]

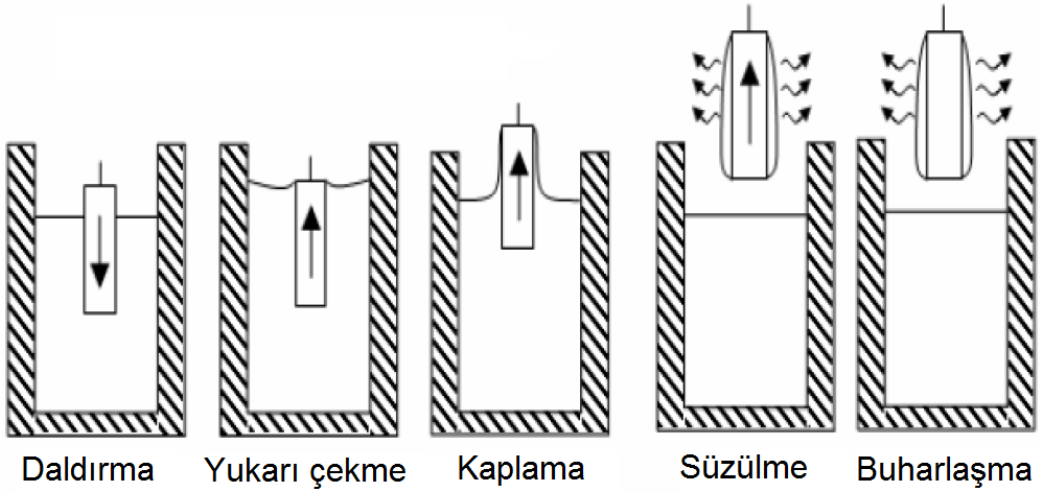
Karakteristikler	**Vakum esaslı yöntem**			**Sol-gel yöntemi**		
	E-saçılım evaporasyonu	**Sprey kaplama**	**Kimyasal buhar biriktirme**	**Daldırma kaplama**	**Spin kaplama**	**Sprey kaplama**
Materyal kapasitesi	Basit kompozisyon	Neredeyse limitsiz	Düşük	Başlatıcılar ile limitli	Başlatıcılar ile limitli	Başlatıcılar ile limitli
Proses doğası	Vakum	Vakum/ Plazma	Vakum/ Plazma	Çözelti bazlı	Çözelti bazlı	Çözelti bazlı
Kontrol edilebilirlik	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi	Orta
Substrat sıcaklığı	Düşükten yükseğe	Düşükten yükseğe	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Substrat büyüklüğü	Küçükten ortaya	Küçükten büyüğe	Büyük	Ortadan büyüğe	Küçükten ortaya	Büyük
Kaplama kapsamı	Tek taraf	Tek taraf	Tek taraf	İki taraf	Tek taraf	Tek taraf
Kalınlık kararlılığı	Değişken	Ortadan iyiye	İyi	Ortadan iyiye	Ortadan iyiye	Ortadan iyiye
Biriktirme hızı	Orta	Uzun	Uzun	Uzun	Uzun	Orta
Boyut sınırlandırması	Vakum odası	Vakum odası	Vakum odası	Yok	Orta büyüklüğe kadar	Limitsiz
Şekil karmaşıklığı	Limitli	Orta	Orta	Limitli	Sadece yassı	Limitsiz
Büyütme kapasitesi	İyi	Orta	İyi	Mükemmel	Orta	Yüksek
Ekipman maliyeti	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Düşükten ortaya	Düşükten ortaya	Orta
Materyal heterojenliği	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Çevreye uyumluluk	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek



Şekil 3.8 Cam yüzeyinde hidrofobik ve oleofobik kaplama oluşumu [24]

3.2.2.1 Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip Coating)

Daldırma yöntemi sol-jel yöntemi ile üretilen materyali kaplama yöntemlerinden en önemli ve yaygın kullanılanlarından birisidir. Yöntem, bir cam taşıyıcının hazırlanan *sol* içerisine belli bir hızda daldırılıp geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir (Şekil 3.9). Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı *sol*'e daldırılıp çıkarıldığı sırada, zamanla değişmez [25], [26].



Şekil 3.9 Daldırarak kaplama işlemi aşamaları [25]

Daldırma yöntemi; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma (alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma normal olarak yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir) olmak üzere 5 aşamadan oluşur. Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla *sol*'ün içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında

istenen hızla beklenmeden yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, taşıyıcının *sol* ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada etkili olan kuvvetler şunlardır:

- Yerçekimi kuvveti,
- *Sol* ile taşıyıcı arasında ki sürtünme kuvveti,
- *Sol*'ün taşıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvveti

Süzülme aşamasında yukarıda saydığımız kuvvetlerin etkisi altında bazı *sol* damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaşma aşamasında ise, süzülme aşamasında süzülemeyen *sol* damlacıkları buharlaşır. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan *sol*, ısıl işlem sonucu film haline dönüşür. Kaplanan filmin kalınlığı; geri çekme hızı sistemi Newtonsal rejimde tutacak şekilde seçildiğinde Landau-Levich tarafından türetilen bağıntı (Eşitlik 3.8) ile hesaplanır [25].

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \tag{3.8}$$

Burada; h: filmin kalınlığı, η: sıvının viskozitesi, U: daldırma hızı, γ_{LV}: sıvı-buhar yüzey gerilimi, ρ: *sol*'ün yoğunluğu, g: yerçekimi ivmesidir.

Bağıntı incelendiğinde, taşıyıcının *sol*'e daldırılıp çıkarılma süresinin film kalınlığını etkilemediği görülmektedir. Ancak, daldırma hızı U'nun, film kalınlığı h ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak taşıyıcı *sol*'e ne kadar hızlı (veya yavaş) daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın (veya ince) olacaktır [25].

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

1. Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir (Tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir).
2. Düzgün kalınlık elde edilir.
3. Kalınlık kontrol edilebilir.
4. Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
5. Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
6. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
7. Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir

Bu yöntemin olumsuz yönleri ise şunlardır:

1. Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
2. Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir (fakat kullanılabilir).
3. İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından, sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir

3.2.2.2 Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde bir nozülden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Şekil 3.10'da sprey kaplama tabancası gösterilmiştir. Üretilen damlacıklar kaplanacak yüzeye püskürtülmek suretiyle kaplama yapılır. Kaplanacak yüzey sıcak ya da soğuk olabilir ve yüzeye ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısıl işlem ile kaplama elde edilir. Bu kaplama işleminde kaplanacak yüzeye kaplama materyali sıvı damlacıklar olarak değil nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir.

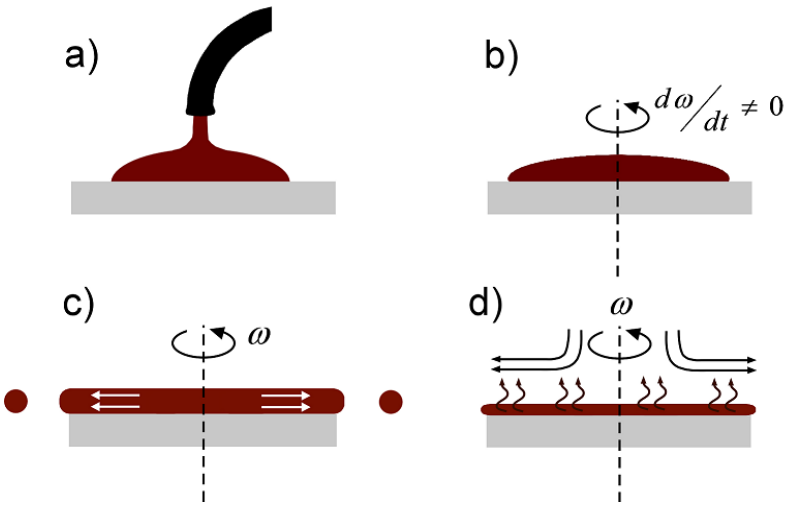
Şekil 3.10 Sprey kaplama tabancası [27]

Sprey (Püskürtme) kaplama tekniği yüksek üretim hızı, kaplama kolaylığı, düşük maliyet, ucuz ekipman maliyeti ve sürekli işlem olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri

nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir. Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanmasında da geçerli bir tekniktir [25].

3.2.2.3 Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating)

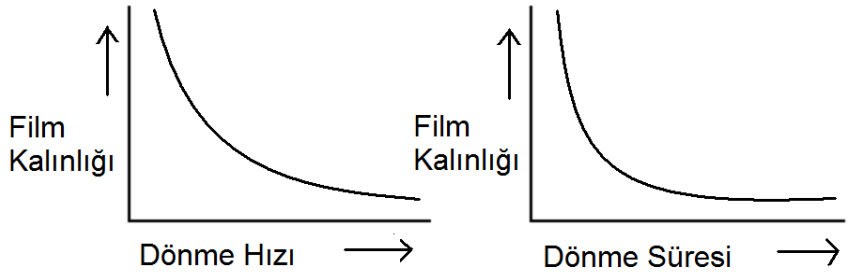
Döndürme (Spin) kaplama yöntemi ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu yöntemde bir kaplama çözeltisinin damlalarının kaplama yüzeyinin merkezine damlatılması ve sonra yüzeyin yüksek dönme hızlarında (genellikle 3000 devir/dk) döndürülmesi esasına dayanır (Şekil 3.11). Merkezi hızlandırma, fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise kaplama yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. İşlem sonunda film kalınlığı ve diğer özellikler, çözelti özelliklerine (viskozite, kuruma hızı, katı oranı ve yüzey gerilimleri) ve işlem şartlarına (devir ve hızlandırma) bağlıdır [25].



Şekil 3.11 Döndürme kaplama yöntemi adımları [28]

Döndürme kaplama işlemi adımları Şekil 3.11'de şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan kaplama yüzeyi üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem, yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması, çözeltinin yayılması, sonra kurutma ve çözeltinin buharlaştırılmasıyla jelleştirme işlemi sayesinde kaplama işlemi tamamlanır. Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasının altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 µl arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük yüzeylerde, yüksek

dönme hızlarında kaplanacak yüzeyin tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise yüzey düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu işlemde yaklaşık 500 devir/dk dönüş hızları kullanılır. Şekil 3.12'de dönme hızı ve süresinin film kalınlığı ile olan ilişkisi gösterilmiştir. Dönme hızı sıvının tüm yüzey boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar [25].



Şekil 3.12 Döndürme kaplama yönteminde film kalınlığı ile dönme hızı ve dönme süresinin ilişkisi [25]

3.2.2.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)

Kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması, 'kimyasal buhar biriktirme' (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi olarak tanımlanır. Yöntem temelde buhar fazından ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeye dayanır. Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, elementer ve seramik kaplamalar üretilir. Bu tür kaplamalar yaygın olarak elektronik sanayisinde, makine imalat sektöründe kesici-delici-aşındırıcı yüzey üretiminde, yüzeylere yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik esaslı kaplamalar üretiminde gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır [25].

Gerek kaplama tekniğinin alışılmış yöntemlerden farkı ve daha gelişmiş donanıma ihtiyaç göstermesi, gerekse üretilen kaplamaların ileri teknoloji nitelikli olması, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme yöntemlerini ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri arasına sokmaktadır. CVD yöntemi yeni malzemeler ve yeni kaplamalar elde etme olanağı sağlamıştır. Bu şekilde üretilen kaplamaların gelişmiş aşınma, erozyon, korozyon, termal şok direnci, nötron absorpsiyonu ve elektriksel özellikleri bu kaplamaların askeri, bilim, mühendislik, havacılık, elektronik sanayileri başta olmak üzere birçok alanda önem kazanmasına neden olmaktadır [25].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajı, kaplama malzemesinin substratı her bölgesinde uniform olarak kaplaması ve işlem sonrasında yüzeyde kaplanmayan bölgenin kalmamasıdır. Ayrıca kaplama stokiyometrisi, morfolojisi, kristal yapısı ve yönü kaplama parametreleri değiştirilerek kontrol altına alınabilir. Kimyasal-termik yöntemlerde yüzey tabakasının oluşumunda metal ya da metal olmayan atomlar substrat malzeme içerisine nüfuz ettirilirken, CVD yönteminde yalnızca tabaka/substrat sınır yüzeyinde bir difüzyon prosesi görülür [25].

Sert madde kaplamaları için substrat malzeme olarak, çelikler, sert metaller, seramik malzemeler ve demir olmayan metaller söz konusudur. Çöktürülen tabakanın kalınlığı, genellikle 10-30 μm arasındadır. Kaplama sıcaklığı, yapılan kaplamanın türüne bağlıdır ve genellikle 900-1100°C arasındadır. İşlem süresi yapılan tabaka kalınlığına bağlı olarak, çoğu zaman 2-4 saat arasında değişir. CVD, gaz fazından katı bir maddenin çökeltilmesini içeren bir grup prosesin genel ismidir ve Fiziksel Buhar Çökeltmeye (PVD) bazı bakımlardan benzerdir. Gaz halinde yapılan kaplama tekniklerinden olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Özellikle PVD yönteminin diğerlerine nispeten daha düşük işlem sıcaklıklarında yapılabilmesi ve geniş kaplama kalınlık aralıklarında kaplamaların elde edilmesi, PVD yöntemine daha geniş kullanım alanları sunmaktadır [25].

CVD yöntemi birkaç basit alet ve cihaz içerir:

- Gaz dağıtım sistemi (Reaktör odasına başlangıç maddelerinin sevk edilmesini sağlayan sistem)
- Reaktör odası (Çökelmenin gerçekleştiği oda)
- Kaplanacak maddenin yükleneceği mekanizma (Maddeyi getirip uzaklaştırmayı sağlayan mekanizma)
- Enerji kaynağı (Başlangıç maddelerinin reaksiyonu/dekompozisyonu için gereken ısı ve enerjiyi sağlayan kaynak)
- Vakum sistemi (Reaksiyon/çökelme için gerekenlerden farklı diğer gazların ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayan sistem)

- Egzoz sistemi (Reaksiyon odasından uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasını sağlayan sistem)
- Egzoz işlem sistemleri (Zararlı olan egzoz gazlarının güvenli bileşiklere dönüştürülmesini sağlayan sistemler)
- Proses kontrol ekipmanları (Basınç, sıcaklık ve zaman gibi proses parametrelerinin kontrol ve izlenmesini sağlayan ekipmanlar)

CVD başlangıç maddeleri aşağıdaki gibi birkaç kategoride sınıflandırılabilir:

- Halidler - $TiCl_4$, $TaCl_5$, WF_6…
- Hidritler - SiH_4, GeH_4, $AlH_3(NMe_3)_2$, NH_3
- Metal Alkiller - $AlMe_3$, $Ti(CH_2tBu)_4$
- Metal Alkoksitler - $Ti(OiPr)_4$
- Metal Dialilamidler - $Ti(NMe_2)_4$
- Metal Diketonatlar - $Cu(acac)_2$
- Metal Karboniller - $Ni(CO)_4$

3.3 Camlara Hidrofobik ve Oleofobik Özellik Kazandırma Çalışmaları

Sol-jel yöntemiyle elde edilen hidrofobik ve oleofobik kaplamalar floroalkil gruplarından oluşan zincirler içermektedir. Floroalkil grupları (R_f) kaplama yüzeyinde bir arada bulunarak cam yüzeyinin serbest yüzey enerjisini düşürmekte ve serbest yüzey enerjisi düşen cam hidrofobik/oleofobik özellikler kazanmaktadır. Florokarbon yerine dallanmış alkil gruplar içeren kaplamalar ise sadece hidrofobik özellik kazanmaktadır [23].

Sanjay ve arkadaşları, 250ºC'ye kadar hidrofobikliğini koruyan kaplama malzemesini, daldırma yolu ile cam yüzey üzerine uygulamışlardır. Kaplamanın hazırlanmasında tetrametoksisilan (TMOS) kullanılmış ve TMOS yüksek derecede hidrofilik olduğundan, hidrofobikliği artırmak için trimetoksisilan (TMES) kullanılmıştır. Silan çözeltisi hazırlanırken TMOS, metanol (MeOH) ve su (H_2O) için molar oran sırasıyla 1:29.27:2.09 olarak sabit alınmıştır. Katalizör olarak 0.5 M amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmış ve TMES/TMOS molar oranı (M) 0-3.8 arasında değiştirilerek

şeffaf ince filmler elde edilmiştir. M değeri arttıkça pürüzlülük ve su iticiliğin arttığı görülmüştür (Çizelge 3.5). Fakat bu esnada optik geçirgenlik görünür bölgede % 93'ten % 57'ye düşmüştür. Bu çalışmada, silan alkosolü, katalizör olarak NH_4OH kullanılarak, TMES varlığında, metanol ile seyreltilmiş TMOS'un hidrolizi ve polikondensasyonu ile oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Silan, alkosol ve TMES karışımı daldırma prosesinden önce en az 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Camlar kaplama öncesinde, kromik asite daldırma yolu ile temizlenmiş, ardından deiyonize su ve aseton ile durulanmışlardır. Kaplama işlemi esnasında koruyucu bir atmosfer kullanılmamıştır. Camlar kaplama malzemesine dik bir şekilde 5 mm/sn hız ile daldırılmış ve kaplama sonrası en az 2 saat oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Ardından sırasıyla 100^{o}C ve 150^{o}C'de 2^{o}C/dk artma hızı ile 1 saat ısıl işlem uygulanmış ve kalan çözücü giderilerek kaplama sertleştirilmiştir. Sonrasında kaplanmış yüzeyler ortam sıcaklığına soğutulmuşlardır [29].

Çizelge 3.5 TMES/TMOS molar oranının temas açısına etkisi [29]

No	Molar oran (TMES/TMOS)	Pürüzlülük (nm)	Temas açısı
1	0	37.9	10°
2	0.95	79.1	40°
3	1.9	91.2	50°
4	2.85	200.1	115°
5	3.8	215.6	130°

Sanjay ve arkadaşları başka bir çalışmalarında oda sıcaklığında cam yüzey üzerine süperhidrofobik silan filmi sentezlemişlerdir. Kaplama hazırlanırken yardımcı başlangıç maddesi (co-precursor) olarak TMES kullanılmıştır. Tetraetoksisilan (TEOS) başlangıç maddesi (precursor), metanol, su oranları molar olarak 1:38.6:8.68 alınmıştır. Katalizör olarak 2 M NH_4OH kullanılmıştır ve TMES/TMOS molar oranı (M) 0-1.1 arasında değiştirilmiştir. M değeri arttıkça hidrofobikliğin ve jelleşme süresinin arttığı (Çizelge 3.6, Çizelge 3.7) fakat optik geçirgenliğin % 88'den % 82'ye azaldığı görülmüştür. Sentezlenen kaplamanın 275ºC'ye kadar hidrofobikliğini korurken bu sıcaklığın üzerinde süperhidrofilik hale geldiği görülmüştür. Silan alkosolü, katalizör olarak NH_4OH ve yardımcı başlangıç maddesi olarak TMES varlığında, metanol ile seyreltilmiş TEOS'un hidroliz ve polikondenzasyonu ile oda sıcaklığında (27ºC) hazırlanmıştır. Daldırma yolu ile kaplama öncesinde TMES ve silan alkosol karışımı 20 dk boyunca karıştırılmıştır. Cam substratlar kaplama malzemesine dik bir şekilde

daldırılmış ve jelleşme sebebiyle 3 mm/s hız ile geri çekilmişlerdir. Kaplama sonrası numuneler en az 1 saat oda sıcaklığında tutulmuş, ardından 150ºC'de 1ºC/dk artma hızı ile 2 saat kurutularak kalan çözücü uzaklaştırılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuşlardır [30].

Çizelge 3.6 TMES/TEOS molar oranının temas açısına etkisi [30]

No	Molar oran (TMES/TEOS)	Temas açısı	Kayma açısı
1	0	15°	78°
2	0.2	85°	42°
3	0.5	116°	28°
4	0.8	128°	19°
5	1.1	151°	8°

Çizelge 3.7 TMES/TEOS molar oranının jelleşme süresine etkisi [30]

No	Molar oran (TMES/TEOS)	Jelleşme süresi
1	0	40 dk
2	0.2	1 saat 25 dk
3	0.5	2 saat 40 dk
4	0.8	3 saat
5	1.1	4 saat 10 dk

B.S. Hong ve arkadaşları, sol-jel yöntemi ile oto güvenlik camları için su itici yüzey elde etmişlerdir. Sprey kaplama yöntemi ile kaplanmış olan yüzeyler, yüzey pürüzlülüğünü, kimyasal ve mekanik dayanımı sağlayan silika alt katmanı ile florokarbon katmandan meydana gelmektedir. Bahsedilen metot iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, silika solleri ve su itici kaplama solüsyonlarının üretimi, ikinci basamak ise spreyleme ve kürlendirme amacı ile yapılan ısıl işlemdir. Silika *sol*'ü de iki basamaklı bir şekilde hazırlanmaktadır. İlk basamakta NH_4OH gibi bazik bir katalizör TEOS ve etanol karışımına eklenmekte, bu sayede koloidal silika meydana gelmekte, ardından ikinci basamak olarak asidik bir katalizör eklenerek lineer polisiloksan grupları şekillenmektedir. Su itici kaplama solüsyonu floroalkilsilan, HCl ve H_2O eklenmesi ile hidroliz reaksiyonu tarafından gerçekleştirilmektedir. Camlar temizlendikten sonra silika *sol*'ü ile kaplanmakta ve ardından 100^oC-300^oC arasında kürlendirilmektedir. Sonrasında ise su itici kaplama solüsyonu ile kaplanmakta ve 100^oC-150^oC arasında kürlendirme işlemi uygulanmaktadır. Çalışma kapsamında geliştirilen kaplama sayesinde yüzeyin temas açısı 112°'ye kadar çıkartılmış fakat

yapılan testler sonucunda yüzey pürüzlülüğü arttıkça aşınma dayanımının düştüğü görülmüştür [20].

Guotuan Gu ve arkadaşları, kontrol edilebilen kalınlık ve hidrofobisitede, organik-inorganik, polimetilmetakrilat (PMMA)/SiO_2 hibritlerine dayanan ince filmler elde etmişlerdir. Hazırlanan kaplama malzemesi mikroskop lamlarına daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama malzemesi hazırlanırken öncelikle etanolün, ön polimerizasyonlu 3-(trimetoksisilyl)propil metakrilat(TMSM)/metilmetakrilat(MMA) çözeltisine TEOS eklenmiş ve karıştırma altında, pH değeri seyreltme yolu ile 2.5 değerine ayarlanmış olan HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Hidroliz ve kondensasyonun tamamlanması amacıyla oda sıcaklığında 3 saat süre ile karıştırma işlemine devam edilmiştir. Kaplama çözeltisi hazırlanırken, TMSM:MMA:TEOS:etanol molar oranları 1:1:0.5:35 olarak sabit alınmıştır. Süperhidrofobisitenin sağlanması amacıyla karışıma perfloroalkilsülfonilalkiltrialkoksisilan ($C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$) eklenmiş ve karıştırma işlemine 1 saat daha devam edilmiştir. Solüsyon oda sıcaklığında 10 saat dinlendirildikten sonra daldırma işlemi ile lamlara kaplanmış ve ardından 70^{o}C-80^{o}C'de 30 dk, sonrasında da 150^{o}C'de 10 dk süre ile kürlendirilmiştir. Çalışma kapsamında geliştirilen kaplama materyalinin uygulanmış olduğu cam yüzeylerin temas açısı 30°'den 100°-105° aralığına yükseltilmiştir [21].

Linda ve arkadaşları, sol-jel tekniğini kullanarak endüstriyel uygulamalar için metal ve plastik yüzeylere uygulamak amacıyla su iticiliği ve çizilme dayanımı yüksek kaplamalar üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Kaplama çözeltisi hazırlanırken ana *sol,* MTMS (metiltrimetoksisilan) ve TEOS'un su ve asetik asit içerisinde hidrolize uğraması ile hazırlanmıştır. MTMS:TEOS:su:asetik asit oranı 1:0.0392:0.376:1.587 olarak sabit tutulmuştur. 20 nm boyutunda koloidal silika pH değeri 4 olacak şekilde asitlendirilmiş ve ardından *sol*'e eklenmiştir. Çözeltiye eklenen silika, toplam katı matrisin (MTMS ve TEOS) % 22.5'i kadardır. Ardından % 14 oranında etanol ilave edilerek 4 saat süre ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli yüzdelerde oktiltrietoksisilan ve silika eklenerek farklı denemeler gerçekleştirilmiştir. Kolloidal silika ilavesi ile kaplama materyalinin uygulandığı yüzeylerin pürüzlülük değeri 5µm'ye kadar çıkarken temas açısı 120° değerine ulaşmıştır [16].

Marek ve arkadaşları, TEOS üzerine yapılandırılmış, siklosiloksan ilavesi ile modifiye edilmiş hibrit camları sol-jel metodu ile hazırlama üzerine bir çalışma

gerçekleştirmişlerdir. Çözelti hazırlanırken TEOS:C_2H_5OH:H_2O:HCl oranları 1:2:2.5:0.05 olarak alınmış, TEOS:Oktametilsiklotetrasiloksan oranı 0.1-0.5 ve TEOS:VMC (2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilsiloksan) oranı 0.1-1 arası değişkenlik göstermiştir. Hazırlama aşamasında öncelikle TEOS, oktametilsiklotetrasiloksan /VMC, C_2H_5OH 30 dk süre ile 20^oC'de karıştırılmış, ardından su ve asit ilavesi ile 60 dk daha aynı sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edilmiştir [31].

Takashige ve arkadaşları, TMOS:EtOH:H_2O:HNO_3 oranını ağırlıksal olarak 3.0:93.9:3.0:0.1 alarak kaplama solüsyonunu hazırlamış ve kaplanan yüzeyleri 650^oC'de 10 dk süre ile kürlendirmişlerdir. Aynı çalışma kapsamında TMOS:Si-P_3:EtOH:H_2O:HNO_3 oranını 1.5:1.5:93.9:3.0:0.1 olarak sabit tutmuş ve farklı partikül boyutlarında silika kullanarak ürettikleri farklı kaplama malzemelerini yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı bakımından karşılaştırmışlardır. Geliştirilen kaplama formülasyonları ile 16.1 nm yüzey pürüzlülüğü ve 116° temas açısına ulaşılmıştır [32].

Hui Chen ve arkadaşları, cam substratlar üzerine iki basamaklı sol jel prosesi ile hidrofobik film kaplaması gerçekleştirmişlerdir. İlk basamak TEOS solüsyonuna hidrojen klorid eklenmesi, ikinci basamak ise bu solüsyonun reaksiyona girmiş haline amonyak eklenmesidir. Sol-jel reaksiyonun ve viskozitenin kontrolü amacı ile çalışma kapsamında farklı miktarlarda hidrojen klorid ve amonyak kullanmışlardır. Kaplama karışımı hazırlanırken öncelikle TEOS etanol içerisinde çözülmüş, ardından saf su ve 1 N HCl ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu karışım 60^oC'de 1.5 saat süre ile karıştırılmış ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulmuştur. İkinci basamakta ise saf su ve % 28'lik NH_4OH ilavesi gerçekleştirilmiş ve karıştırma işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan solüsyon cam yüzeyler üzerine döndürme kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Geliştirilen kaplama malzemelerinde 150° temas açısı elde edilirken, reaksiyon süresinin 30 dk'nın üzerine çıkmasıyla temas açısının düştüğü not edilmiştir [17].

Byeong-Gyu ve arkadaşları, çözücüler, katalizör tipleri, jelleşme süresi gibi farklı reaksiyon parametreleri altında üç fonksiyonlu silanların jelleşme davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada trimetoksivinilsilan veya trietoksivinilsilan başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Yapı yönlendirici ajan olarak ise poli(etilen oksit-b-propilen oksit-b-etilen) (EPE) kullanılmıştır. Çalışma kapsamında öncelikle EPE, metanol veya etanol içeren bir çözücü ve bazik bir katalizör (sodyum hidroksit) ile 40 dk süre ile 40^oC'de karıştırılmıştır. Ardından solüsyona polietilen glikol (PEG)

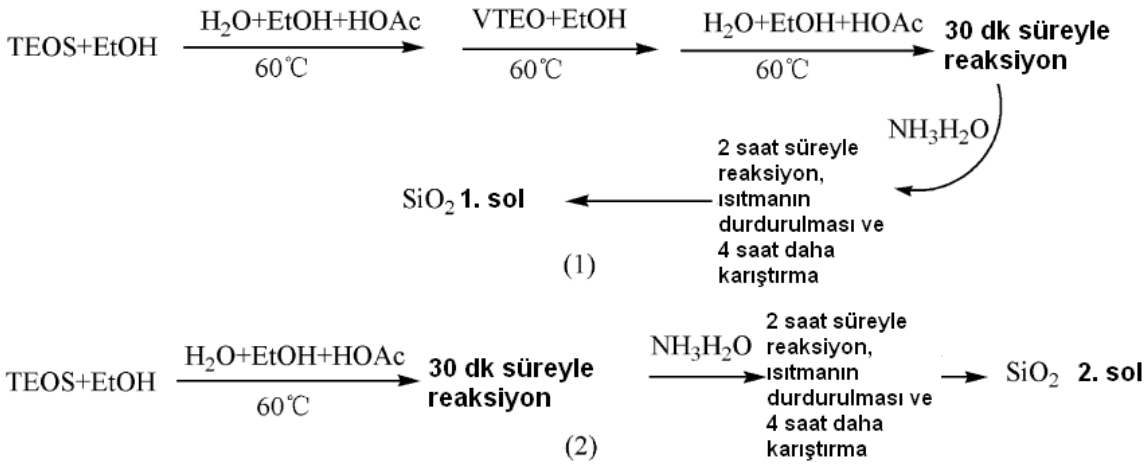
eklenerek 60 dk daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Sonrasında VTMO (viniltrimetoksisilan) veya VTEO (viniltrietoksisilan) eklemesi gerçekleştirilerek 120 dk süre ile karıştırma gerçekleştirilmiştir. Sonuç ürün filtrelenmiş, nötral sulu bir solüsyon ile yıkanmış ve ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Sentezlenen örnekler 500^{o}C'de 6 saat süre ile kalsine edilmiştir [18].

Qi Wei ve arkadaşları, TEOS ve VTEO kullanarak membran üretimi gerçekleştirmişlerdir. Üretim esnasında etanol ve TEOS karışımına su ve HNO_3 karışımı ilave edilmiştir. TEOS/EtOH/H_2O/HNO_3 molar oranı 1/3.8/6.4/0.085 olarak alınmıştır. Karışım buz banyosunda homojen bir şekilde karıştırılmış, ardından 60 ^{o}C'ye ısıtılmış ve A solüsyonunu elde etmek üzere 2.5 saat süre ile riflaks edilmiştir. B solüsyonu ise VTEO'nun etanol ile VTEO/EtOH molar oranı 0.4-0.8'den 3.8'e değişkenlik gösterecek şekilde, karıştırılması yoluyla elde edilmiştir. Ardından B solüsyonu A solüsyonuna ilave edilmiş ve 60^{o}C'de 30 dk süre ile karıştırılarak son karışım hazırlanmıştır. Bahsedilen son karışımda TEOS/VTEO/EtOH/H_2O/HNO_3 molar oranı 1/0.4/0.8/7.6/6.4/0.085 olacak şekilde ayarlanmıştır [33].

Junying Hu ve arkadaşları, metal yüzey üzerine kaplanarak korozyon dayanımını artıracak iki basamaklı kaplama çalışması gerçekleştirmişlerdir. Kaplama malzemesi hazırlanırken TEOS ve VTEO başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında iki grup SiO_2 *sol*'ü aşağıdaki şartlarda hazırlanmıştır [33].

1. TEOS:VTEO:etanol:su:asetik asit oranı 0.25:0.75:10:4:0.01 olarak alınmıştır
2. TEOS:etanol:su:asetik asit oranı 1:10:4:0.01 olarak alınmıştır.

SiO_2 sollerinin sentez akış şeması ve kullanılan parametreler Şekil 3.13'te gösterilmiştir (Hu vd., 2008).



Şekil 3.13 SiO_2 *sol*'lerinin sentez akış şeması ve kullanılan parametreler [33]

Liang Liu ve arkadaşları, korozyon dayanımını sağlamak amacı ile üç farklı silan filmini (metiltrimetoksisilan, viniltrimetoksisilan ve dodesiltrimetoksisilan) alüminyum alaşımlar üzerine elektrobiriktirme yöntemi ile kaplamışlardır. Adı geçen silan monomerleri 75:25 hacimsel oranda etanol:deiyonize su karışımına % 3 oranında katılmış ve elde edilen solüsyonlar 35^{o}C'de 48 saat süre ile ön hidrolize olmuşlardır [34].

Saint-Gobain Glass France firmasının almış olduğu bir patent olan US 6,451,432 B1 patentinde ise cam, seramik veya plastik yüzeyler üzerine hidrofobik/oleofobik özellik veren ve ıslanmazlığı sağlayacak kaplama formülasyonu tanımlanmaktadır. Patent EP 0,492,417, EP 0,492,495 ve EP 0,672,779'da da açıklandığı üzere hidrofobik/ oleofobik özelliği açıklamak için bilinen ajanlar floroalkilsilanlardır. Bu dökümanlara göre katman, susuz organik çözücünün içindeki floroorganosilan içeren çözeltiyi kaplanacak yüzeye uygulanmasıyla elde edilir. Doküman EP 0,492,545'te bahsedildiği üzere susuz organik çözücüler n-hekzadekan, toluen, ksilen v.b.'dir. Bu çözücüler özellikle floroklorosilan için uygundur. Yine bu dökümana göre florosilan yerine floroalkoksisilan kullanıldığı zaman çözücü olarak metil alkol veya etil alkol kullanılması uygundur [35].

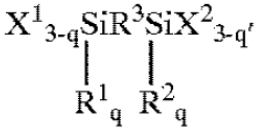
Genel hidrofobik/oleofobik ajanlar; (n'in 0 veya pozitif tam sayı olduğu) F_3C-(CF_2)-$_n$ grubunun birleşiminin olabilmesi için en az 1 tane perfluorinated son içeren alkil gruplarından alkiltrihalosilanlar ya da trialkoksisilanlardır. Bu hidrofobik/ oleofobik

ajanlar için Patent EP 0,719,743'te uygun çözücüler olarak perfluorinated karbürler söylenmiştir [35].

Daha önce Patent EP 0,492,545 A2'den bilindiği üzere, hidrofobik/ oleofobik kaplamadaki tutunmayı (adhezyonu) arttırmak için kaplamayı yapmadan önce, kaplanacak yüzeye ön işlem uygulanmalıdır. Bu davranış, başlangıç ajanları ya da en az iki hidrolizlenebilen fonksiyonel grup içeren silikon bileşikli başlangıçlar kullanılarak ince bir ara tabaka oluşumu meydana getirir. Patent EP 0,492,545 A2'de başlangıç ajanları olarak $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 ve $Cl\text{-}(SiCl_2O)_nSiCl_3$ (n; 1 ile 4 arasında bir tamsayı) bileşiklerinden bahsedilir [35].

Bir diğer tekniğe göre; doküman EP 0,548,755 A1'de gösterildiği üzere başlangıç ajanı olarak bahsedilen bileşikler çözeltideki hidrofobik/ oleofobik ajanlarla karıştırılır. Bu durumda daha fazla başlatıcı olmamasına rağmen bu bileşikler için sık sık 'tamamlayıcı başlatıcı' ya da 'tamamlayıcı başlangıç ajanı' terimi kullanılır. Patent EP 0,548,775 A1 $Si(OCH_2)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $H_3CSi(OCH_3)_3$ veya $Si(OC_3H_7)_4$ içeren hidrofobik/ oleofobik ajanların sulu çözeltilerini tarif eder. Bu yaklaşımda hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları kaplanacak yüzeye çözeltinin muamelesinden önce tamamlayıcı başlangıç ajanı ile hidrofobik/ oleofobik ajanı arasında gerçekleşir. Bu uygulama sırasında bir ya da diğer iki bileşiğe ait olan, hala uygun durumda olan hidrolizlenebilen fonksiyonel gruplar tutunma için kaplanacak yüzeye katılırlar ve diğerleri de aynı ya da farklı yapıda olsalar da bileşiklere beraberce bağlanırlar [35].

Buluş, modifiye edilebilen ve hidrofobik/ oleofobik ajanlarla bağdaşabilen, özgün tamamlayıcı başlangıç ajanları yapmayı uygun kılmaktadır. Buluşun konusu başlangıç ajanı içeren hirofobik/oleofobik ajanın sulu çözeltisinden meydana gelen hidrofobik/olefobik kaplama için bir kompozisyondur. Şekil 3.14'te buluş kapsamında kullanılan öncü madde gösterilmiştir [35].



Şekil 3.14 US 6,451,432 B1 patentinde kullanılan öncü madde [35]

Burada;

R^3: Karbon zincirini,

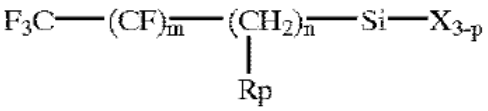
R^1 ve R^2: Her biri bir alkil grubunu ya da hidrojen atomunu,

X^1 ve X^2: Halojen ya da alkoksi gibi aynı ya da farklı hidrolizlenebilen fonksiyonel grupları temsil etmektedir, q ve q^1 ise 0.1 veya 2'dir.

Hidroliz koşulları altında, karbon zinciri olan R^3 ayrılmaya uygun değildir ve tüm omurga korunur. Şekil 3.14'teki formülün molekülleri 2 değişik silikon atomunun birbirine ardı ardına sabit, özellikle hidrolitik olarak sabit bağlanmasıyla, en az 2 hidrolizlenebilen fonksiyonel gruplar tarafından taşınır [35].

Silisyum atomları arasındaki bağlantıya katılan atomların numarasını ve bu Si atomları tarafından taşınan hidrolizlenebilen fonksiyonel gruplarda reaktiviteye etki edebilen silikon atomlarının bölgesinde yaratılabilecek olası sterik engeli söyleyebilmek için karbon zinciri R^3'ün mantıklı seçimi esas olarak omurgasının uzunluğuna bağlıdır. Ayrıca karbon zinciri R^3 başlangıç ajanının hidrofobik etkisini arttırır ve hidrofobik/ oleofobik ajanla olan uyumunu geliştirir. Tercihen başlangıç ajanlarının hidrolizlenebilen fonksiyonel grupları X^1 ve X^2 sulu çözeltilerde kullanılan, operasyon koşulları altında diğer hidrolizlerden fonksiyonel gruplarla beraber herhangi bir sis oluşumunu önleyen, şeffaf kaplanacak yüzeylerde en iyi görüş kalitesini garanti eden alkoksi fonksiyonel gruplarıdır [35].

q ve q^1 terimlerinin ikisi de 0'a veya 1'e eşittir. Diğer bir ifade ile başlangıç ajanlarının iki silikon atomlarından her biri, kaplamadaki bağlılık (kohezyon) ve kaplanacak yüzeyin tutunmasındaki (adhezyon) gelişme dolayısıyla, oksijen atomunun kaplanacak yüzeyle ve hidrofobik/ oleofobik ajanla ayrı ayrı kimyasal bağ yapmasını tercih eden 2 ya da 3 tane hidrolizlenebilen fonksiyonel grup taşır. Buluşun başlangıç ajanı olarak uygun olan hidrofobik/oleofobik ajan perfloroalkilalkilsilan'ın formülü Şekil 3.15'te verilmiştir [35].



Şekil 3.15 US 6,451,432 B1 patentinde kullanılan hidrofobik/ oleofobik ajan perfloroalkilalkilsilan [35]

Burada;

m: 0'dan 15'e,

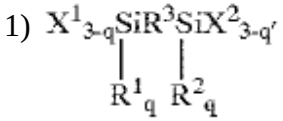
n: 1'den 5'e,

p: 0, 1 veya 2 olarak,

R: Alkil grubu veya hidrojen atomu olarak,

X: Halojen ya da alkoksi gibi hidrolizlenebilen fonksiyonel grup olarak söylenmiştir [35].

Prosesin ilk adımı, başlangıç ajanını içeren çözelti ile kaplanacak yüzeyin temas haline getirilmesidir. Hidrofobik/oleofobik ajanın ortamda bulunmadığı durumda substrat ile temas haline getirilen bu başlangıç ajanı aşağıdaki formüller arasından seçilir:

1) 

2) SiX_4

3) $X\text{-}(SiY_2O)_n\ SiX_3$

4) $SiRX_3$

5) SiR_2X_2

Burada;

- R^3 karbon zincirini temsil eder.
- R^1, R^2 ve R^3 hepsi ayrı ayrı bir alkil grubunu ya da bir hidrojen atomunu temsil eder.
- q ve q' 0,1 veya 2'ye eşittir.
- X^1, X^2 ve X halojen ya da açıklanan sebeplerden ötürü tercihen bir alkoksi gibi aynı ya da farklı hidrolizlenebilen fonksiyonel gruplardır
- n, en az 1'e eşit bir tamsayıdır

Buluş kapsamında iki farklı örnek hazırlanmış ve muameleden hemen sonra kaplanmış yüzeyin su ile ilk temas açısının ölçümü hidrofobikliğinin miktarını göstermesi açısından ölçülmüştür. Ayrıca 500g kuvvetle birlikte yapılan aşınma testi sonrasında yine yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülerek, kaplama malzemesinin aşınmaya karşı dayanımı test edilmiştir [35].

Örnek 1'in uygulanması için temperli camın iki numunesi dikkatlice temizlenmiştir. Sonra ağırlıkça % 90 etanol ve % 10 sudan oluşan çözeltinin içine, ağırlıkça % 0.4'lük $Si(OCH_3)_4$ ilave edilmiştir. Daha sonra ilk numune oda sıcaklığında, 0.3M HCl ile asitlendirilmiş, ağırlıkça % 90'lık etanol ve % 10'luk su karışımına ayrı ayrı ağırlıkça 3 ve 1 oranında $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ ve $(H_3CO)_3Si(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ ilave edilmiş çözeltiler ile temas ettirilmiştir. İkinci numune de aynı şartlar altında temas ettirilmiştir. İlk numuneden tek farkı tamamlayıcı başlangıç ajanı olan $(H_3CO)_3Si(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$'ün ilave edilmemiş olmasıdır. Gerçekleştirilen testler sonucunda şu sonuçlar sağlanmıştır:

İlk numune: $\theta_0 = 108^o$, $\theta_{100} = 85^o$

İkinci numune: $\theta_0 = 108^o$, $\theta_{100} = 78^o$

Örnek 2 hazırlanırken, ilk numune 0.3M HCl ile asitlendirilmiş, ağırlıkça % 90'lık etanol ve % 10'luk su karışımı ve ağırlıkça % 3'lük $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ çözeltisi ile oda sıcaklığında temas haline getirmiştir. İkinci numune ise, ilkinden farklı olarak ağırlıkça % 0.2 $(H_3CO)_3Si(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ ilavesiyle, aynı şartlar altında çözelti ile temas ettirilmiştir. Örnek 1'de gerçekleştirilmiş olan ölçümler tekrarlanmış ve şu sonuçlar sağlanmıştır:

İlk numune: $\theta_0 = 109^o$, $\theta_{100} = 65^o$

İkinci numune: $\theta_0 = 108^o$, $\theta_{100} = 71^o$ (Codazzi vd., 2002).

Örneklerde de görüldüğü üzere, buluşa göre belirli başlangıç ajanları hidrofobik/oleofobik davranış gösteren kompozisyonlarla birleştirilirse, muamele edilen yüzeydeki ilk hidrofobiklik artış gösterir ve erozyon ile aşınma direnci fark edilir bir biçimde geliştirilir [35].

3.4 Hidrofobik Kaplamalara Uygulanan Genel Testler

Kaplamalara uygulanan testler kısa sürede gerçekleştirilen aşınma, kaynar su testleri ile uzun süreli iklimlendirme testlerinden gün ışığı, nemli ve asidik ortama dayanım testlerini içermektedir. Herhangi bir testten sonra kaplamaların temas açısının 80°'nin üstünde olması söz konusu testi geçtiklerini, 80°'nin altına düşmesi ise testi geçmediklerini göstermektedir [24].

3.4.1 Aşınma Testi

Kaplamaların aşınmaya karşı dirençlerinin değerlendirilmesi amacıyla uygulanan bu test, (10x10) cm^2 boyutunda kaplamalı camların çift başlıklı alüminyum oksit seramik tanecikler içeren kauçuk yapıda CS-10F diskler taşıyan aşınma test cihazında 500 gram yük uygulanarak 1 tur/s hızla aşındırılmasıyla gerçekleştirilir [6].

Aşınma testinde, aşındırıcı cihaz olarak hizmet eden süngere (Scotch-brite'ın yeşil tarafı) 1 kg ağırlık sabitlendirilir. Cihaz cam yüzeyde ileri geri olarak (=1 döngü) hareket eder. Döngünün oluşma esnasında cam yüzeye kaydırıcı madde olarak su eklenir. Aşındırma testi ağırlıkça % 3 sulu alüminyum silikat bulamacı kullanılarak (80 μm parçacık boyutunda) benzer çamur ve kiri de taşır. Döngünün sayısı filmin dayanıklılığı ile ilişkilidir. Test sonrasında yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülerek hidrofobisitenin azalmasına bağlı bir biçimde aşınma dayanımı belirlenir [6].

3.4.2 Kaynar Su Testi

Kaynar su testi, kaplama ile cam arasında oluşan kimyasal bağlanma kuvvetinin bir göstergesidir. Bu testte kaplamalar bir saat süresince kaynar su içerisinde tutulmaktadırlar. Ardından yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülerek kaplamanın yüzeyi terk edip terk etmediği ve hidrofobisitenin ne kadar düştüğü not edilmektedir. Bu sayede kaplama ile cam arasındaki kimyasal bağ kuvveti değerlendirilmektedir [6].

3.4.3 Nemli Ortama Dayanım Testi

Kaplama yüzeyinde nemli ortam oluşturarak yağmur ve çiğ oluşumu ile nem yoğuşmasını temsil eden bu testte kaplamalar nem kabininde 40°C ve % 95 bağıl nem ortamında toplam 21 gün tutulurlar. Test sonrasında kaplamalı cam görsel açıdan

değerlendirilir ve yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülerek kaplamanın neme dayanıklılığı tespit edilir [6].

3.4.4 Gün ışığına Dayanım Testi

Kaplamaların gün ışığına karşı dirençleri hızlandırılmış gün ışığına dayanım test cihazı ile tespit edilmiştir. Kaplamalar, cihazda çeşitli sürelerde 300-800 nm dalga boyu aralığında toplam 1008 saat süresince 765 W/m^2 ışınlandırmaya maruz bırakılırlar. Sonrasında kaplanmış yüzeye görsel değerlendirme yapılarak sararma veya estetik görünümünde herhangi bir değişim olup olmadığı ile su ile olan temas açısının ölçümü sayesinde kaplama malzemesinin hidrofobisitesinin gün ışığından ne derece etkilendiği tespit edilmektedir [24].

3.4.5 Asidik Ortama Dayanım Testi

Kaplamaların sanayi ortamlarına veya asit yağmurlarına maruz kalma durumlarını modelleyen bu testte, kaplamalar 3 gün üst üste 8'er saat Kesternich kabin içerisinde sabit bir sıcaklıkta kükürt dioksite doygun bir atmosfere maruz bırakılırlar. Ardından yüzeyin su ile olan temas açısı ölçülerek kaplama malzemesinin hidrofobisitesinin testten ne kadar etkilendiği not edilir [24].

3.4.6 UV Işığı ve Hava Dayanıklılık Testleri

UV testi için örnekler, UV ışıma cihazında 2000 saat bekletilir. Hava ölçme testlerinde UVA 340 lambaları kullanılır; lambanın salım gücü 340 nm'dedir (örnekteki yoğunluk 0.92 W/m^2). Hava ölçüm testi cam test örneklerini tanımlanan periyotlarla ultraviyole ışığında tutar. Ultraviyole lambası ve su spreyinin her ikisine birden belli periyotlarla maruz bırakılır. Sonrasında kaplanmış yüzeye görsel değerlendirme yapılarak sararma veya estetik görünümünde herhangi bir değişim olup olmadığı ile su ile olan temas açısının ölçümü sayesinde kaplama malzemesinin hidrofobisitesinin testten ne derece etkilendiği tespit edilmektedir [24].

3.4.7 Kimyasal Direnç Testi

FAS uygulanmış cam örneklerinin kimyasal direncini test etmek için, örnekler çeşitli çözeltilerde 24 saat 25°C'de tutulur. Kullanılan çözeltiler şunlardır:

a) pH 11.6’da bir alkalin deterjanı,

b) pH 3.2’de asit deterjanı,

c) pH 7’de nötr deterjan,

d) ticari cam temizleyiciye dayanan alkol,

e) pH 5’te ön camlar için antifriz konsantresi,

f) pH 6.5’te ticari araba yıkama yüzey aktif maddesi.

Test sonrasında kaplanmış yüzeyde görsel değerlendirme ile temas açısı ölçümü gerçekleştirilerek kaplama malzemesinin kimyasal dayanımı tespit edilir [24].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, cam yüzeye uygulamak amacıyla leke direnci yüksek, hidrofobik ve oleofobik özellik taşıyan kaplama malzemesi üretilmesi ve cam yüzey üzerine uygulanarak yüzeye fonksiyonel özellikler kazandırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışmalarda başlangıç maddesi olarak tetrametoksisilan (Dynasylan® M) ve tetraetoksisilan (Dynasylan® A), yüzeye hidrofobik özellik kazandırmak amacı ile floroalkilsilan (Dynasylan® F8263, Dynasylan® F8815), çizilme ve aşınma dayanımlarının arttırılması amacı ile de viniltrimetoksisilan (Dynasylan® VTMO), viniltrietoksisilan (Dynasylan® VTEO) ile bazı entegre başlangıç maddeleri kullanılmıştır.

Kaplama işlemi öncesinde yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmuş olan cam yüzeyler üzerine farklı bileşimlerde hazırlanan kaplama formülasyonları sprey kaplama yöntemi ile uygulanmış ve ardından 100^{o}C'de 1 saat süre ile ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrasında kaplanmış cam yüzeylerin hidrofobik özelliğini belirlemek için yüzeylerin su ile temas açısı ölçümleri, fiziksel dayanımlarının tayini için aşınma ve çizilme dirençlerinin ölçümü, estetik görünüşlerinin değerlendirilmesi amacı ile de bulanıklık, berraklık ve geçirgenlik değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

4.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Cihazlar

Tez çalışmasında, çözücü olarak etil alkol, katalizör olarak % 37'lik HCl ve hidroliz yardımcısı olarak deiyonize su kullanılmıştır. Kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılan "Dynasylan®" ticari isimli kimyasalların tamamı Evonik-

Degussa firmasından temin edilmiştir. Kaplama işlemi yapılan 15x15 cm ölçülerindeki temperli camlar ise Arçelik A.Ş. tarafından tedarik edilmiştir. Tez kapsamında kullanılmış olan kimyasal maddeler Çizelge. 4.1'de listelenmiştir. Formülasyonların hazırlanması ve uygulanması aşamasında kullanılan ekipman ve cihazlar şunlardır:

- Reaksiyon balonu, mekanik karıştırıcı, balon ısıtıcı ceket, sıcaklık sensörü, etüv, sprey kaplama sistemi.

Kaplama formülasyonları uygulanan ve ısıl işlem yapılan cam yüzeylerin genel performanslarının test edilmesi amacı ile kullanılan cihazlar ise şunlardır:

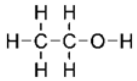
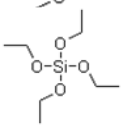
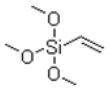
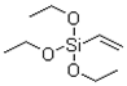
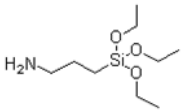
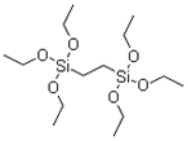
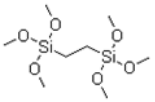
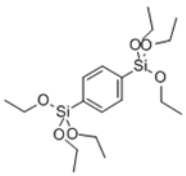
- Çizilme test cihazı, aşınma test cihazı, temas açısı ölçüm cihazı ve bulanıklık, berraklık, geçirgenlik ölçüm cihazı.

4.2 Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması ve Cam Yüzeye Uygulanması

4.2.1 Cam Yüzeyin Hazırlanması

Tez kapsamında kaplanacak olan cam yüzeyler, % 1'lik sodyum silikat çözeltisi ile silindikten sonra su ile durulanmış ve ardından yüzeylerin kurutulması amacı ile basınçlı hava kullanılmıştır. Sodyum silikat ile silinen yüzeyler hidrofilik özellik kazanmakta ve bu sayede yüzeyler kaplama işlemi için elverişli hale gelmektedir.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	**Marka**	**Kodlama**	**Kimyasal Formül**	**Moleküler Yapı**
Etil alkol	JT Baker	EtOH	C_2H_6O	
Hidroklorik asit	Merck	HCl	HCl	H-Cl
Deiyonize su	-	DI		H-O-H
Dynasylan® M	Evonik-Degussa	TMOS	$C_4H_{12}O_4Si$	
Dynasylan® A	Evonik-Degussa	TEOS	$C_8H_{20}O_4Si$	
Dynasylan® F8263	Evonik-Degussa	FAS 8263	i-propanol içerisinde floroalkilsilan	-
Dynasylan® F8815	Evonik-Degussa	FAS 8815	Su bazlı, modifiye floroalkil siloksan	-
Dynasylan® VTMO	Evonik-Degussa	VTMO	$C_5H_{12}O_3Si$	
Dynasylan® VTEO	Evonik-Degussa	VTEO	$C_8H_{18}O_3Si$	
Dynasylan® AMEO	Evonik-Degussa	AMEO	$C_9H_{23}NO_3Si$	
1,2 bis (trietoksisiliyil)etan	Aldrich	E	$C_{14}H_{34}O_6Si_2$	
1,2 bis (trimetoksisiliyil)etan	Aldrich	M	$C_8H_{22}O_6Si_2$	
1,4 Bis (trietoksisiliyil)benzen	Aldrich	EB	$C_{18}H_{34}O_6Si_2$	
[[Dimetil (triflorometil) etil]siliyiloksi]-heptasiklo pentiltrisikloheptasiloksandiol	Fluka	D	$C_{40}H_{75}F_3O_{12}Si_8$	-
Tris((dimetil(triflorometil)-etil)siliyiloksi)heptasiklo pentitrisikloheptasiloksan	Fluka	T	$C_{50}H_{93}F_9O_{12}Si_{10}$	-

4.2.2 Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

Kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak ağırlıkça % 90'lık etanol-su karışımı ve katalizör olarak 0.3 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon balonuna etanol-su karışımı konularak, 0.3 M HCl çözeltisinin yeterli miktarda ilave edilmesi ile pH değeri 2'ye ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanacak olan formülasyon içeriğine göre sırasıyla; TMOS, TEOS, FAS, AMEO, E, M, EB, D ve T ilaveleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan literatür araştırmasında TEOS için jelleşme süresi 40 dk., TMOS için ise 25 dk. olarak belirlenmiştir [30]. Bu nedenle hazırlanan kaplama çözeltileri oda sıcaklığında 30 dk. karıştırıldıktan sonra karıştırma durdurularak kaplama malzemesinin hazırlanma işlemi sonlandırılmıştır [22].

Kaplama formülasyonlarında VTMO ve VTEO kullanıldığında çözelti sıcaklığının artırıldığı belirlenmiştir [18], [19]. VTMO ve VTEO içeren kaplama formülasyonları diğer formülasyonlardan farklı olarak alkoksisilanların 30 dk. karıştırma işlemi sonunda VTMO eklenecek çözelti 40ºC ve VTEO eklenecek çözelti 60ºC sıcaklığa ısıtılmıştır. Bu sıcaklıklarda çözeltilere VTMO ve VTEO'nun alkoldeki çözeltileri ilave edilerek 30 dk. süre ile karıştırmaya devam edilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanacak olan formülasyonlarda FAS 8815 ve FAS 8263 olmak üzere iki farklı floroalkilsilan kullanılmıştır. FAS 8815 ile hazırlanan kaplama çözeltilerinde ilk dakikalarda jelleşme meydana gelmiştir ve kaplama formülasyonları FAS 8263 ile hazırlanmıştır.

Kaplama formülasyonları için hazırlanan çözelti bileşimlerinde öncelikle sadece TMOS, TEOS ve FAS 8263 kullanılmıştır. İlk denemelerde, TMOS, TEOS ve FAS 8263 malzemelerinin çözelti içerisindeki toplam miktarları ağırlıkça % 3 ve % 4 olarak sabit tutulmuştur. Alkoksisilanların (TEOS+TMOS) floroalkilsilana (FAS 8263) oranı ((TEOS+TMOS):FAS 8263); 1:2, 1:3, 1:1, 2:1, 3:1 olarak, TEOS:TMOS oranı ise 1:1, 1:2, 1:4, 4:1 olarak değiştirilerek farklı bileşimde formülasyonlar hazırlanmıştır. Temas açısı ve aşınma testleri sonucunda performans açısından diğerlerinden üstün görülen kaplama formülasyonuna çeşitli katkı maddeleri ekleyerek kaplama performansı iyileştirilmeye çalışılmıştır [35].

Tez kapsamında hazırlanan kaplama çözeltilerinin içerdiği kimyasal maddelere göre genel kodlamaları Çizelge 4.2'de listelenmiştir.

Çizelge 4.2 Hazırlanan kaplama çözeltilerinin içeriklerine göre genel kodlamaları

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Kaplama Çözeltisi Kodlaması**
TMOS	PA1
FAS	PA2
TMOS+FAS 8263+E/M	PB(1,2,3,4)
TMOS+FAS 8263	B(1,2,3,4,5,6,7), PB
TMOS+FAS 8263+E/M	B(a,b,c,d)
TEOS+FAS 8263	C(1,2,3,4,5,6,7)
TMOS+TEOS+FAS 8263	BC(1,2,3,4,5,6)
TMOS+TEOS+FAS 8263+AMEO	BC2(A1,A2,A3,A4)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTEO	BC2(B1,B2)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTMO	BC2(C1,C2)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTMO+E	BC2(C1a,C1b)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTMO+M	BC2(C1c,C1d)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTMO+EB	BC2(C1e,C1f)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTMO+D	BC2(C1g)
TMOS+TEOS+FAS 8263+VTMO+T	BC2(C1h)
TMOS+TEOS+FAS 8263+M	BC2(a,b)
TMOS+TEOS+FAS 8263+E	BC2(c,d)

Hazırlanan kaplama çözeltilerinin içerdiği kimyasal maddeler ve bileşimleri Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te listelenmiştir. Çizelge 4.3'te listelenmiş olan kaplama çözeltileri bileşimlerindeki kimyasal maddeler başlangıçta reaksiyon balonuna konulup 30 dk. süre ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Çizelge 4.3'te listelenmiş olan formülasyonlardan temas açısı ölçümleri sonucunda hidrofobisitesi en yüksek olan BC2 formülasyonu seçilerek çizilme ve aşınma direncini artırmak amacıyla Çizelge 4.4'te listelenen kimyasallar eklenmiştir. BC2 kaplama formülasyonuna yapılan modifikasyonların kaplama performansına etkisinin incelenmesi için temas açısı, çizilme ve aşınma direnci, berraklık, bulanıklık ve geçirgenlik değerleri ölçülmüştür.

Çizelge 4.3 B, C ve BC kaplama çözeltilerinin bileşimleri

Kaplama Çözeltisi Kodu	TEOS (% ağ.)	TMOS (% ağ.)	FAS (% ağ.)	E (% ağ.)	M (% ağ.)
B1	-	1.00	2.00	-	-
B2	-	0.75	2.25	-	-
B3	-	1.34	2.66	-	-
B4	-	1.00	3.00	-	-
B5	-	2.00	2.00	-	-
B6	-	2.66	1.34	-	-
B7	-	3.00	1.00	-	-
B3a	-	1.34	2.66	-	1.00
B3b	-	1.34	2.66	-	3.00
B3c	-	1.34	2.66	1.00	-
B3d	-	1.34	2.66	3.00	-
C1	1.00	-	2.00	-	-
C2	0.75	-	2.25	-	-
C3	1.34	-	2.66	-	-
C4	1.00	-	3.00	-	-
C5	2.00	-	2.00	-	-
C6	2.66	-	1.34	-	-
C7	3.00	-	1.00	-	-
BC1	1.07	0.27	2.66	-	-
BC2	0.67	0.67	2.66	-	-
BC3	0.27	1.07	2.66	-	-
BC4	0.80	0.20	3.00	-	-
BC5	0.50	0.50	3.00	-	-
BC6	0.20	0.80	3.00	-	-

Çizelge 4.4 BC2 kaplama çözeltisinin modifikasyonu için eklenen kimyasal maddeler ve bileşimleri

Kaplama Çözeltisi Kodu	VTMO (% ağ.)	VTEO (% ağ.)	AMEO (% ağ.)	E (% ağ.)	M (% ağ.)	EB (% ağ.)	D (% ağ.)	T (% ağ.)
BC2(A1)	-	-	1.32	-	-	-	-	-
BC2(A2)	-	-	0.66	-	-	-	-	-
BC2(A3)	-	-	0.13	-	-	-	-	-
BC2(A4)	-	-	0.33	-	-	-	-	-
BC2(B1)	-	0.13	-	-	-	-	-	-
BC2(B2)	-	0.66	-	-	-	-	-	-
BC2(C1)	0.13	-	-	-	-	-	-	-
BC2(C2)	0.66	-	-	-	-	-	-	-
BC2(C1a)	0.13	-	-	-	1.00	-	-	-
BC2(C1b)	0.13	-	-	-	3.00	-	-	-
BC2(C1c)	0.13	-	-	1.00	-	-	-	-
BC2(C1d)	0.13	-	-	3.00	-	-	-	-
BC2(C1e)	0.13	-	-	-	-	1.00	-	-
BC2(C1f)	0.13	-	-	-	-	3.00	-	-
BC2(C1g)	0.13	-	-	-	-	-	1.00	-
BC2(C1h)	0.13	-	-	-	-	-	-	1.00
BC2a	-	-	-	-	1.00	-	-	-
BC2b	-	-	-	-	3.00	-	-	-
BC2c	-	-	-	1.00	-	-	-	-
BC2d	-	-	-	3.00	-	-	-	-

AMEO kullanılarak hazırlanan formülasyonlarda AMEO başlangıçta alkoksisilanlar ile birlikte alkol ve su içerisine eklenmiştir ve elde edilen kaplama çözeltisi oda sıcaklığında 30 dk. karıştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında, literatürde yer alan bir patent çalışmasında (US6451432B1) açıklanan kaplama formülasyonunu iyileştirmek amacıyla bu patentte açıklanan iki aşamalı kaplama yöntemi ile kaplama çözeltileri hazırlanmıştır [35]. Tez kapsamında da patentte kullanılan kaplama çözeltisi hazırlama yöntemi değiştirilerek tek aşamalı olarak

hazırlanmıştır ve patent uygulaması ile karşılaştırması yapılmıştır. Bu patent çalışmasında yer alan kaplama çözeltilerinin bileşimleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 US6451432B1 patent çalışmasında yer alan kaplama çözeltilerin bileşimleri

Kaplama Kodu	**TMOS (% ağ.)**	**FAS (% ağ.)**	**E (% ağ.)**	**M (% ağ.)**
PA1	0.4	-	-	-
PA2	-	3.00	-	-
PB	0.4	3.00	-	-
PB1	0.4	3.00	1.00	-
PB2	0.4	3.00	3.00	-
PB3	0.4	3.00	-	1.00
PB4	0.4	3.00	-	3.00

US6451432B1 no'lu patent çalışmasında kaplama işlemi iki aşamalı olarak yapılmaktadır ve yüzey hazırlama işlemi görmüş olan cam öncelikle PA1 çözeltisi ile ardından PA2 çözeltisi ile kaplanmaktadır. Bu tez çalışmasında, patentteki oranlarda hazırlanan PB çözeltisi ile cam yüzey tek aşamada kaplanmıştır. PB çözeltisine aşınma ve çizilme dayanımını arttırmak için farklı miktarlarda E ve M maddeleri eklenerek PB1, PB2, PB3 ve PB4 çözeltileri hazırlanmıştır [35].

4.2.3 Kaplama Çözeltilerinin Cam Yüzeye Uygulanması

Yüzey hazırlama işlemi sonrasında kaplamaya hazır olan camlar sprey kaplama yöntemi ile 1.0 mm meme çapında Devilbiss marka manuel sprey tabancası kullanılarak kaplanmıştır. Sprey kaplama işlemi 55-60 ml/dk çözelti debisi ile 4 bar uygulama basıncında yapılmıştır. Kaplama işlemi sonrasında camlar oda sıcaklığında 10 dk. bekletildikten sonra etüvde 100^{o}C'de 1 saat süre ile ısıl işlem uygulanmıştır.

4.3 Kaplama Çözeltilerinin Karakterizasyonu

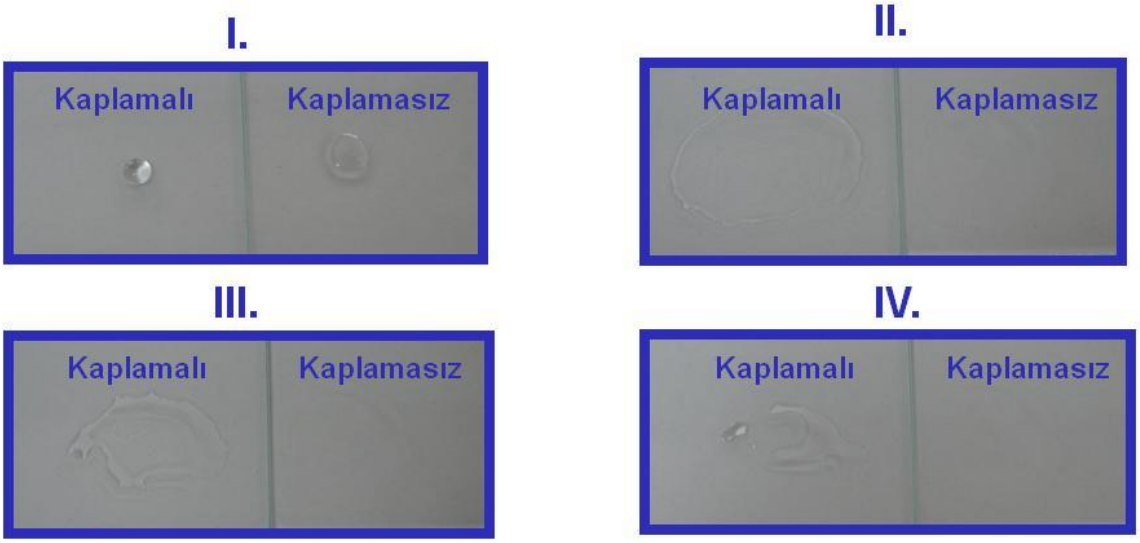
Tez kapsamında hazırlanan formülasyonlar ile kaplanmış cam yüzeylerin temas açısı, yağ iticilik, bulanıklık-berraklık-geçirgenlik, aşınma ve çizilme testleri yapılarak kaplama performansları belirlenmiştir. Yüzeylerin su ile olan temas açılarının ölçümü için "Attension Theta Lite" cihazı, bulanıklık-berraklık-geçirgenlik ölçümleri için

“Sheen Haze Gard Plus” cihazı, çizilme dirençlerinin ölçümü için “Erichsen Scratch Hardness Tester 413” cihazı ve aşınma dayanımlarının test edilmesi için de Kar Kimya’dan temin edilen ovalama cihazı kullanılmıştır. Yağ iticilik tayini için ise kaplamalı ve kaplamasız cam yüzeylere ayçiçeği yağı damlatılarak dışarıdan müdahale ile yüzeye yayılmış ve ardından yağın yüzeyde toparlanma sergileyip sergilemediği görsel olarak değerlendirilmiştir.

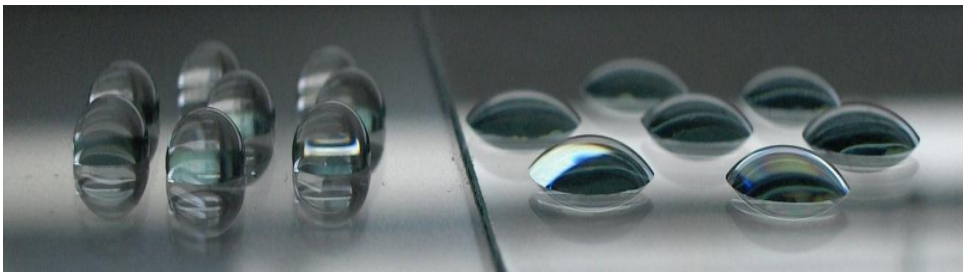
BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

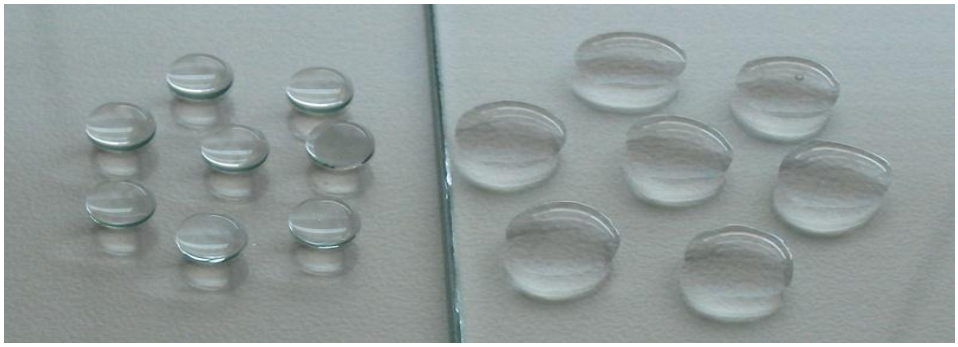
Tez kapsamında hazırlanan kaplamalı cam yüzeylerin yağ iticilikleri Bölüm 4.3'te açıklanan yöntem ile test edilmiştir. Yağ iticilik testleri sonucunda tüm yüzeylerin yağ iticilik sergiledikleri tespit edilmiştir. BC2(C1) formülasyonu ile kaplanmış ve kaplamasız cam yüzeylere bırakılan yağ damlalarının yüzeyde duruşları ve yüzeye dışarıdan müdahale ile yayılan yağın kaplamasız cam yüzeyin aksine 30 sn. ve 1 dk. bekletildikten sonra kaplamalı yüzeyde toplanması Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 5.2'de BC2(C1) formülasyonu ile kaplanmış cam yüzeyler ve kaplamasız cam yüzeyler üzerinde su damlalarının duruşu gösterilmiştir.



Şekil 5.1 BC2(C1) formülasyonu ile kaplanmış ve kaplamasız camda yağ damlasının fotoğraf görüntüleri: I; Yüzeye yağ damlalarının bırakılması, II; Yağ damlalarının yüzeye dışarıdan müdahale ile yayılması, III; Yayılan yağın, kaplamasız yüzeyin aksine, kaplamalı yüzeyde 30 sn. sonunda toplanması, IV; Yayılan yağın, kaplamasız yüzeyin aksine, kaplamalı yüzeyde 1 dk. sonunda toplanması



(a)



(b)

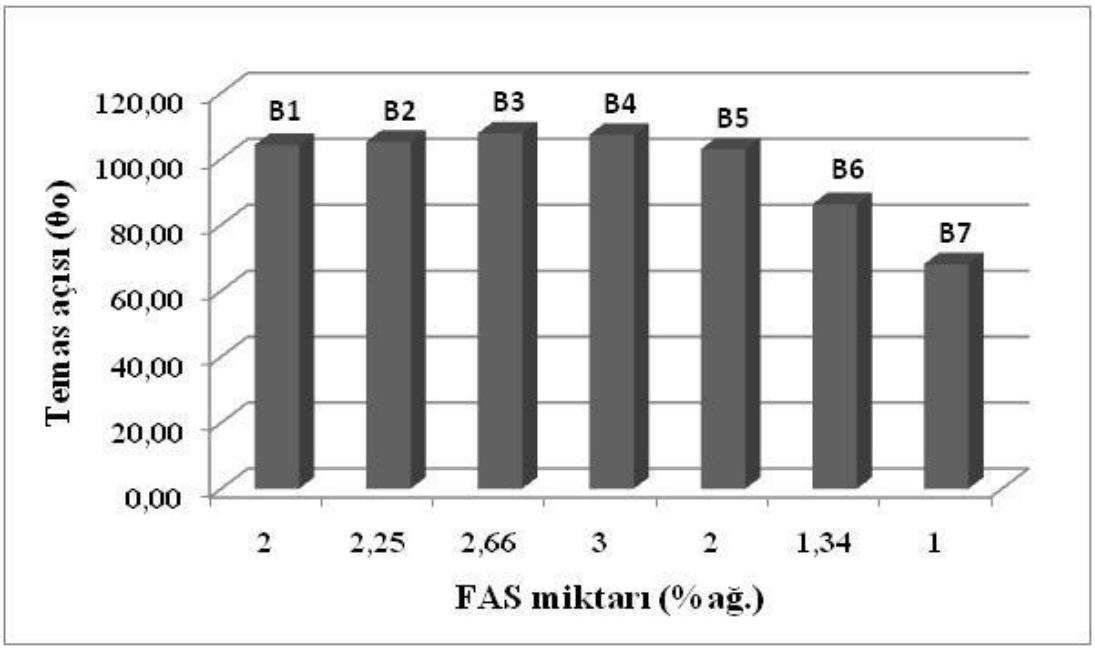
Şekil 5.2 BC2(C1) formülasyonu ile kaplanmış (sol) ve kaplamasız (sağ) camda su damlasının; (a) yandan ve (b) üstten fotoğraf görüntüsü

Hazırlanan kaplama formülasyonları ile kaplanan yüzeylerin temas açısı; θ_o ile 500 aşınma döngüsünden sonra kaplanmış yüzeyin temas açısı; θ_{500} ile geçirgenlik, bulanıklık ve berraklık (transmittance, haze, clarity); T, H ve C ile belirtilmektedir. Kaplamalı cam yüzeylerin çizilme testi sonuçları ise Newton cinsinden verilmektedir. Çizelge 5.1'de B serisi kaplama çözeltilerinin test sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 5.1 TMOS ile hazırlanan B formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

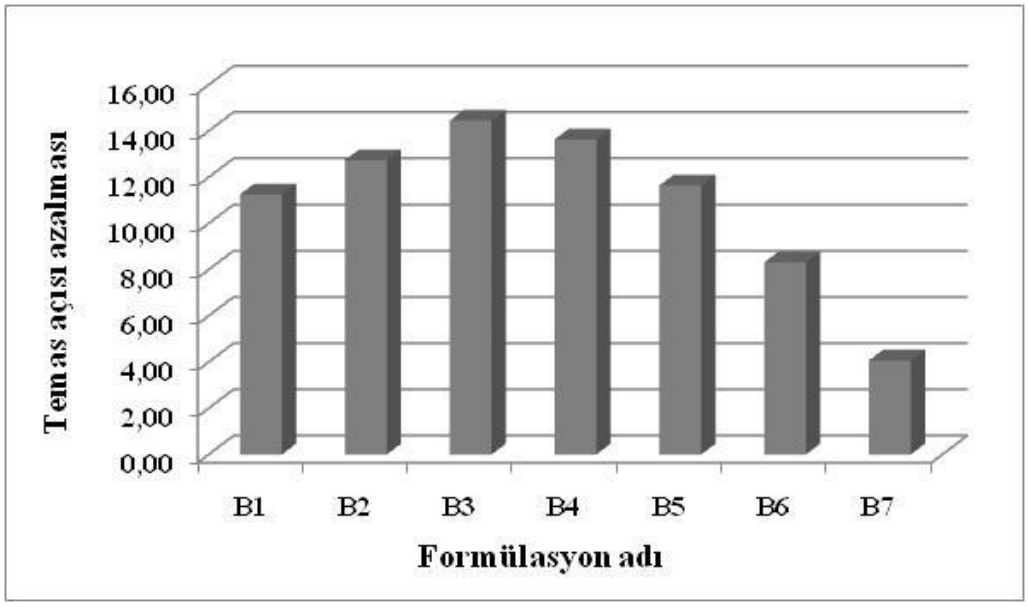
	B1	**B2**	**B3**	**B4**	**B5**	**B6**	**B7**
θ_o	104.26	105.24	107.78	107.38	102.97	86.31	68.07
θ_{500}	93	92.5	93.33	93.75	91.33	78	64
T, H, C	T: 83.7 H: 0.55 C: 99.7	T: 83.6 H: 0.44 C: 99.6	T: 83.6 H: 0.55 C: 98.7	T: 0.86 H: 0.56 C: 99.6	T: 83.9 H: 0.45 C: 99.7	T: 83.9 H: 0.47 C: 99.6	T: 83.7 H: 0.44 C: 99.1
Çizilme Direnci	10 N	10 N	10 N	7 N	10 N	10 N	10 N

Başlangıç maddesi olarak sadece TMOS kullanılarak 7 farklı kaplama formülasyonu (Çizelge 5.1) ile cam yüzeyler kaplanmış ve en yüksek temas açısı değerleri, FAS 8263 yüzdesinin en yüksek olduğu B3 ve B4 formülasyonlarında görülmüştür. Formülasyon içeriğinde bulunan FAS 8263 miktarının aşınma testi öncesinde kaplamalı cam yüzeyin temas açısına etkisi Şekil 5.3'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3 B serisi kaplama formülasyonları ile kaplanan cam yüzeylerin aşınma testi öncesi temas açıları

B4 formülasyonunda FAS 8263 yüzdesi B3 formülasyonuna göre daha yüksek olmasına rağmen temas açısı değerlerinde bir artış görülmemiştir ve denemelere B3 formülasyonu üzerinden devam edilmesine karar verilmiştir. B serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış cam yüzeylerdeki 500 aşınma döngüsü sonunda ölçülen temas açılarındaki azalma Şekil 5.4'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.4 B serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

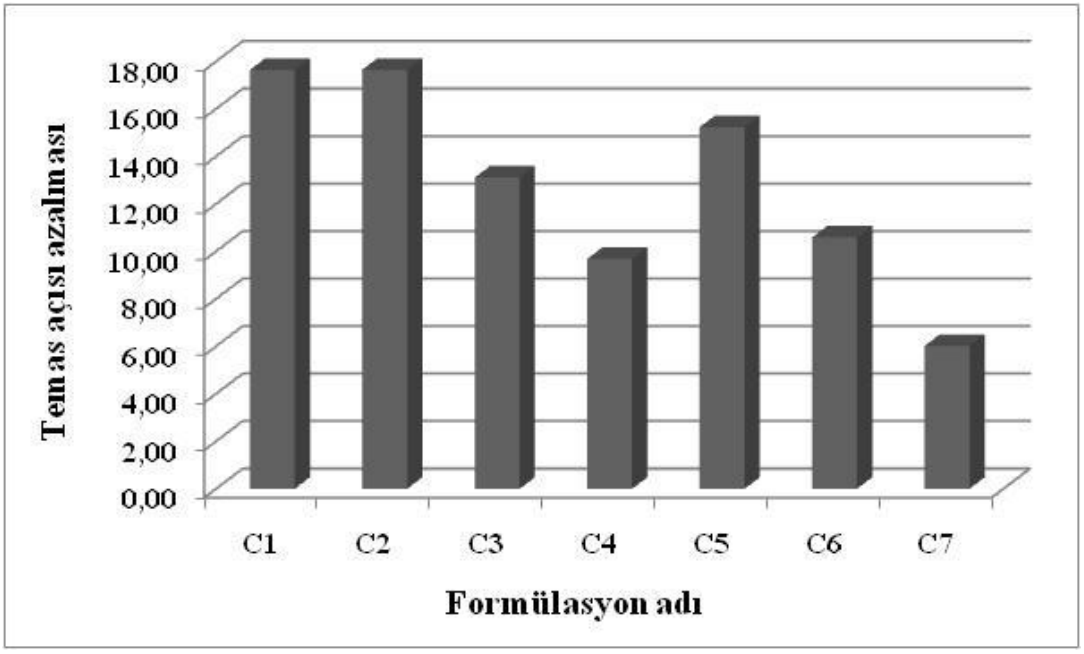
Çizilme ve aşınma sonuçları incelendiğinde; B4 formülasyonu dışında hazırlanan diğer B formülasyonlarında kaplamasız camın çizilme direnci olan 10 N değerinin altına düşülmediği fakat B4 formülasyonunda FAS 8263 miktarının artmasının çizilme direncini negatif etkilediği ve çizilme direncinin 7 N değerine düştüğü görülmektedir. Aşınma testi sonrası temas açısı değişimi incelendiğinde; TMOS içeriği en yüksek ve FAS 8263 içeriği en düşük olan B6 ve B7 formülasyonlarının 500 döngü aşınma testi sonrasında temas açıları diğer B formülasyonlarına göre daha az düşmüştür. Fakat aşınma testi öncesi temas açısı değerleri de oldukça düşük olduğu için B6 ve B7 formülasyonları üzerinden devam edilemeyeceği anlaşılmıştır. Diğer B formülasyonları da aşınma testi sonrasında benzer sonuçlar vermişlerdir. Tüm B formülasyonlarında bulanıklık değerleri 1'in altında ölçülerek olumlu sonuç vermiştir.

Aynı oranlarda başlangıç maddesi olarak sadece TEOS kullanılarak kaplama formülasyonları hazırlanmıştır (C formülasyonları) ve test sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Sadece TEOS kullanılarak hazırlanan C serisi formülasyonlar ile kaplanan cam yüzeylerin temas açıları, TMOS ile hazırlanan B serisi formülasyon ile kaplanan yüzeylerin temas açıları ile kıyaslandığında daha düşük değerler ölçülmüştür (Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2).

Çizelge 5.1 TEOS ile hazırlanan C formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	C1	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**	**C7**
θ_o	102.31	101.32	100.78	102.01	103.56	94.26	92.02
θ_{500}	84.67	83.67	87.67	92.33	88.33	83.67	86.00
T, H, C	T: 83.5 H: 0.63 C: 98.0	T: 83.4 H: 1.19 C: 97.5	T: 83.5 H: 0.86 C: 98.1	T: 83.5 H: 1.12 C: 97.1	T: 83.5 H: 0.73 C: 94.9	T: 83.5 H: 3.03 C: 92.8	T: 83.5 H: 3.04 C: 94.5
Çizilme Direnci	1 N	1 N	1 N	5 N	1 N	1 N	10 N

C formülasyonlarının temas açısı ölçümleri sonucunda kaplanan yüzeylerin temas açısı değerleri birbirine yakın sonuçlar verirken, TEOS yüzdesinin artmasının ve FAS 8263 yüzdesinin % 2'nin altına düşmesinin temas açısını olumsuz etkilediği C6 ve C7 formülasyonlarının temas açısı değerlerinin düşük ölçülmesinden anlaşılmaktadır. C serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış cam yüzeylerdeki 500 aşınma döngüsü sonunda ölçülen temas açısı değerlerinde azalma Şekil 5.5'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.5 C serisi formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

Çizilme testi sonuçları incelendiğinde kaplama çözeltilerinde TMOS yerine TEOS kullanılması ile kaplamanın çizilme direncinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2). C formülasyonlarından sadece TEOS yüzdesi en yüksek olan C7 çözeltisi kaplamalı camın çizilme değerini düşürmezken diğer tüm çözeltiler camın çizilmeye karşı olan direncini azaltmıştır. FAS 8263 yüzdesi en yüksek olan C4 çözeltisi ise 5 N çizilme direnci ile C7 çözeltisinin değerini takip etmektedir.

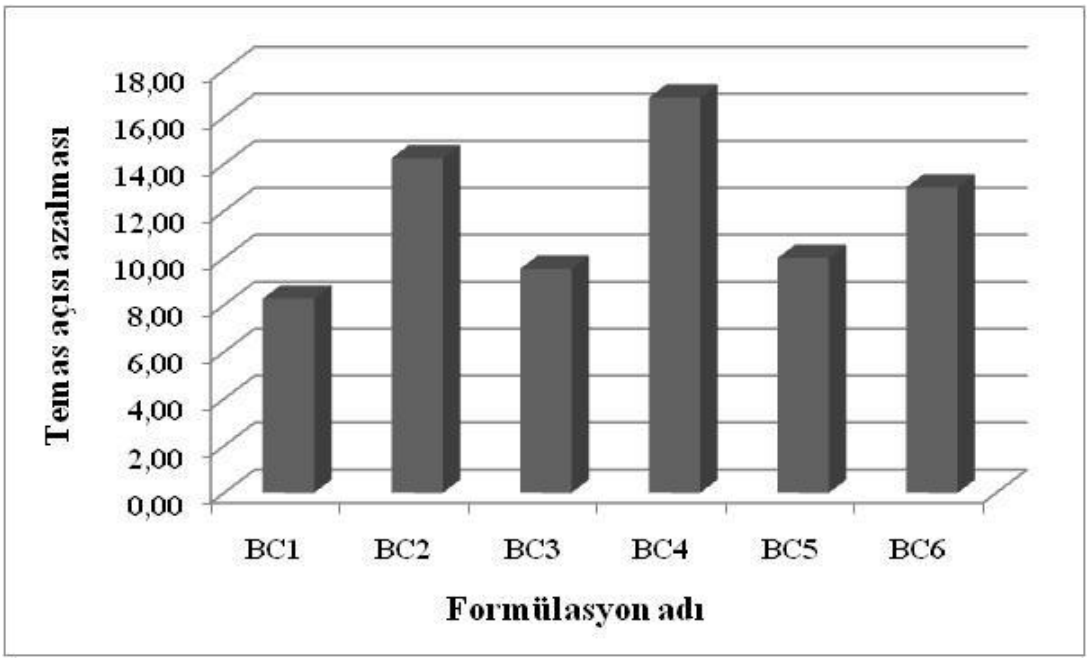
Aşınma testi sonrasında en yüksek temas açısı 92.33^{o} ile C4 formülasyonu için ölçülmüştür. C3, C4, C5 ve C7 formülasyonları benzer sonuçlar elde edilirken C1, C2 ve C6 formülasyonları ile yapılan kaplamaların aşınma testleri sonrasında temas açısı değerleri diğerlerine nazaran daha düşük ölçülmüştür (Çizelge 5.2). Bulanıklık değerlerine bakıldığında TEOS miktarının % 2'nin üzerinde olmasının kaplamanın bulanıklığını negatif etkileyerek artırdığı görülmektedir.

B3 formülasyonunun modifiye edilerek devam edilmesi amacıyla BC formülasyonları hazırlanmıştır. BC formülasyonlarında başlangıç maddesi yüzdesi sabit tutularak (% 1,34) sadece TMOS kullanmak yerine farklı TEOS:TMOS oranlarında (4:1, 1:1, 1:4) TMOS ve TEOS olmak üzere iki farklı başlangıç maddesi kullanılmıştır ve 3 farklı bileşimde formülasyon (BC1, BC2 ve BC3) hazırlanmıştır (Çizelge 5.3). B4 formülasyonu B3 formülasyonu ile benzer sonuçlar verdiği için başlangıç maddesi yüzdesi B4 formülasyonundaki gibi % 1 olarak sabit tutulmuş ve farklı TEOS:TMOS oranlarında (4:1, 1:1, 1:4) TMOS ve TEOS olmak üzere iki farklı başlangıç maddesi kullanılarak 3 farklı formülasyon (BC4, BC5 ve BC6) daha hazırlanmıştır.

Çizelge 5.2 BC serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	BC1	**BC2**	**BC3**	**BC4**	**BC5**	**BC6**
θ_o	106.02	108	106.79	107.03	105.6	107.41
θ_{500}	97.75	93.75	97.25	90.2	95.6	94.4
T, H, C	T: 83.2 H: 0.50 C: 99.7	T: 83.4 H: 0.35 C: 99.6	T: 83.0 H: 0.48 C: 98.7	T: 83.1 H: 0.48 C: 98.5	T: 83.0 H: 1.46 C: 96.8	T: 83.0 H: 0.75 C: 97.2
Çizilme Direnci	5 N	1 N	7 N	1 N	9 N	2 N

BC serisi formülasyonların test sonuçlarına bakıldığında temas açısı ve bulanıklık bakımından en iyi sonuçları başlangıç maddesi yüzdesinin % 1,34 olduğu ve TEOS:TMOS oranının 1:1 olduğu BC2 formülasyonu vermiştir. BC serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış cam yüzeylerdeki 500 aşınma döngüsü sonunda ölçülen temas açılarındaki azalma Şekil 5.6'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Ayrıca TEOS miktarının artmasının bulanıklığı artırdığı bulunmuştur ve formülasyon çalışmalarına BC2 formülasyonu ile devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 5.6 BC serisi formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

Aşınma testi sonuçları incelendiğinde, formülasyon hazırlanırken yüzeye tutunma amacı ile sadece TEOS veya sadece TMOS kullanılan çözeltilere göre, TMOS ve TEOS'un birlikte kullanılmasının genel olarak kaplamanın aşınma dayanımına olumlu katkıda bulunduğu görülmektedir.

BC serisi formülasyonların çizilme test sonuçları incelendiğinde, denenen 6 formülasyonun tamamında kaplamasız camın çizilme direnci olan 10 N değerinin altına inilmiş, fakat bunlar arasında en iyi sonuç TMOS ve TEOS yüzdelerinin birbirine eşit ve % 0.5 olduğu BC5 formülasyonunda 9 N olarak ölçülmüştür.

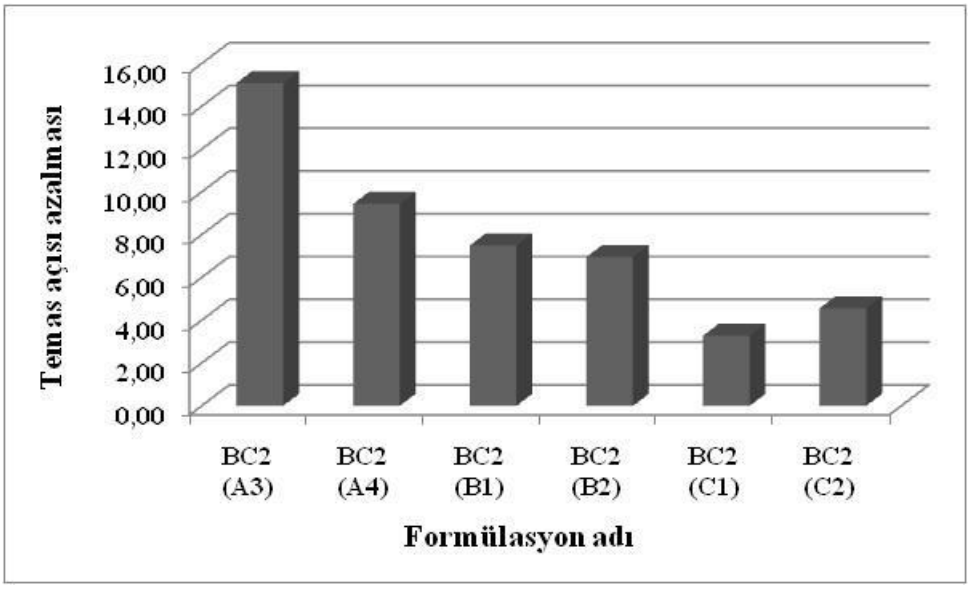
Literatürde yapılan çalışmalarda VTMO, VTEO ve AMEO kullanımının ince ve şeffaf sol jel kaplamalarda aşınma ve çizilmeye karşı dayanıklılık sağladığı açıklanmıştır [33]. Bu nedenle BC2 formülasyonuna aşınma ve çizilme direncini artırmak amacıyla bu malzemelerden farklı oranlarda eklenerek 8 farklı formülasyon denemesi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.3 BC2 serisi formülasyonların temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	BC2 (A1)	**BC2 (A2)**	**BC2 (A3)**	**BC2 (A4)**	**BC2 (B1)**	**BC2 (B2)**	**BC2 (C1)**	**BC2 (C2)**
θ_o	jel	jel	104.9	104.04	102.86	100.92	103.28	103.43
θ_{500}			89.8	94.59	95.36	93.96	100	98.87
T, H, C	X	X	T:82.7 H:0.60 C:97.8	T:82.7 H:0.49 C:97.4	T:76.3 H:0.97 C:99.7	T:75.8 H:0.78 C:99.7	T:76.7 H:0.73 C:99.1	T:76.6 H:0.73 C:99.8
Çizilme Direnci	X	X	10 N	10 N	10 N	10 N	10 N	10 N

AMEO kullanılan formülasyonlarda, % 0.33'ün üzerinde AMEO kullanıldığı zaman (BC2(A1), BC2(A2)) çözeltilerde ilk dakikalarda jelleşme görülmüştür.

Genel olarak test sonuçlarına bakıldığı zaman AMEO, VTMO ve VTEO'dan her birinin eklenmesi ile kaplanmış yüzeyin temas açısında azalma görülürken çizilme dirençlerinde artış görülmüştür. Aşınma dayanımı bakımından ise en iyi sonuçları VTMO kullanılmış olan formülasyonlar (BC2(C1) ve BC2(C2)) vermiştir (Şekil 5.7). VTMO yüzdesini arttırmak aşınma ve çizilme dayanımında bir fark yaratmadığından % 0.13 VTMO yüzdesi (BC2(C1)) ile devam edilmesine karar verilmiştir. Bulanıklık açısından tüm formülasyonlar 1'in altında yani olumlu sonuç vermiştir.



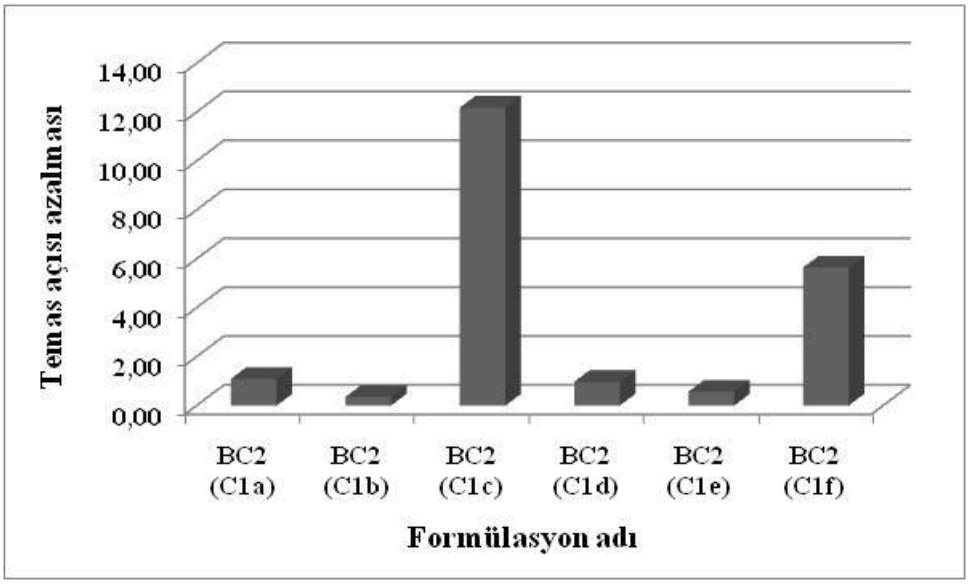
Şekil 5.7 BC2 serisi formülasyonlar ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

BC2(C1) çözeltisine M malzemesi % 1 ve % 3 oranlarında (BC2(C1a) ve BC2(C1b)) eklendiğinde aşınma direncinin arttığı ve her iki formülasyonda benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Fakat çizilme dayanımı incelendiğinde % 3 oranında M içeren BC2(C1b) formülasyonu 10 N çizilme direnci değeri ile daha iyi sonuç vermiştir (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.4 BC2 formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	BC2 (C1a)	**BC2 (C1b)**	**BC2 (C1c)**	**BC2 (C1d)**	**BC2 (C1e)**	**BC2 (C1f)**	**BC2 (C1g)**	**BC2 (C1h)**
θ_o	102.28	100.72	99.67	100.79	102.63	101.9	çökme	çökme
θ_{500}	101.18	100.37	87.49	99.82	102.06	96.26		
T, H, C	T: 81.6 H: 0.39 C: 99.6	T: 81.3 H: 0.38 C: 99.7	T: 81.6 H: 0.40 C: 99.7	T: 81.4 H: 0.53 C: 99.7	T: 81.2 H: 0.38 C: 99.8	T: 80.9 H: 1.18 C: 98.9	X	X
Çizilme Direnci	2 N	10 N	1 N	6 N	0.1 N	0.1 N	X	X

E malzemesinin konsantrasyonu % 1'den % 3'e artırıldığında (BC2(C1c) ve BC2(C1d)), yüksek E malzemesi konsantrasyonu çizilme ve aşınma değerleri açısından daha iyi sonuç vermiştir. Fakat, BC2 formülasyonuna E malzemesinin eklenmesi kaplamanın aşınma direncini artırırken çizilme direncini düşürmüştür (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 BC2 serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

BC2 formülasyonuna % 1 ve % 3'lük konsantrasyonlarda EB malzemesinin eklenmesi ile hazırlanan BC2(C1e) ve BC2(C1f) formülasyonları ile kaplanan yüzeylerde aşınma direnci büyük ölçüde artmış ve çizilme direnci 0.1 N değerine düşmüştür. Ayrıca EB malzemesinin konsantrasyonunun %1'den %3'e arttırılmasının bulanıklığı da belirgin şekilde artırdığı ve yüzeyde kristallenmelerin meydana gelerek estetik görünümü olumsuz yönde etkilediği anlaşılmaktadır. D ve T malzemeleri sadece ağırlıkça % 1 oranında eklenmiştir ve tamamıyla çözünmedikleri için bu malzemeler ile kaplama çözeltileri hazırlanamamıştır. Çizelge 5.5'te listelenen sonuçlar genel olarak incelendiğinde aşınma, çizilme ve bulanıklık açısından en iyi sonuçlar BC2(C1b) formülasyonunda elde edilmiştir.

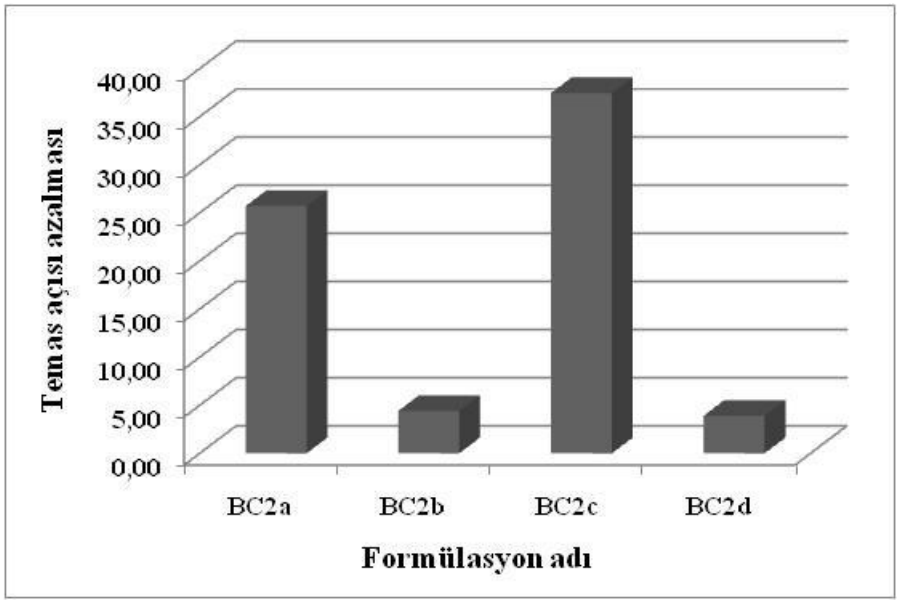
Yüksek temas açısı değerleri ölçülen VTMO içeren BC2(C1a,b,c,d) formülasyonları VTMO eklenmeden BC2a,b,c,d formülasyonları hazırlanmıştır. BC2a,b,c,d formülasyonlarında M ve E malzemeleri yine ağırlıkça % 1 ve 3 konsantrasyonlarında eklenmiştir. Genel olarak bakıldığında % 3'lük M ve E konsantrasyonları ile hazırlanan

formülasyonlar (BC2b ve BC2d) aşınma testi öncesi ve sonrası temas açısı değerleri bakımından % 1'lik formülasyonlara göre daha iyi sonuç vermişlerdir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.5 BC2 serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	BC2a	**BC2b**	**BC2c**	**BC2d**
θ_o	105.2	108.2	101.25	104.5
θ_{500}	79.5	103.8	63.8	100.6
T, H, C	T: 83.5 H: 0.46 C: 99.3	T: 83.9 H: 0.48 C: 99.5	T: 83.5 H: 0.45 C: 99.5	T: 83.4 H: 0.49 C: 99.7
Çizilme Direnci	10 N	10 N	10 N	10 N

Sadece VTMO içeren BC2(C1) formülasyonu ile kıyaslandığında, VTMO içermeyen BC2 formülasyonuna % 3 oranında M ve E (BC2b ve BC2d) ilave edilmesi kaplamanın aşınma testi öncesi temas açısını yükseltirken aşınma dayanımında bir fark meydana getirmemiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 BC2 serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

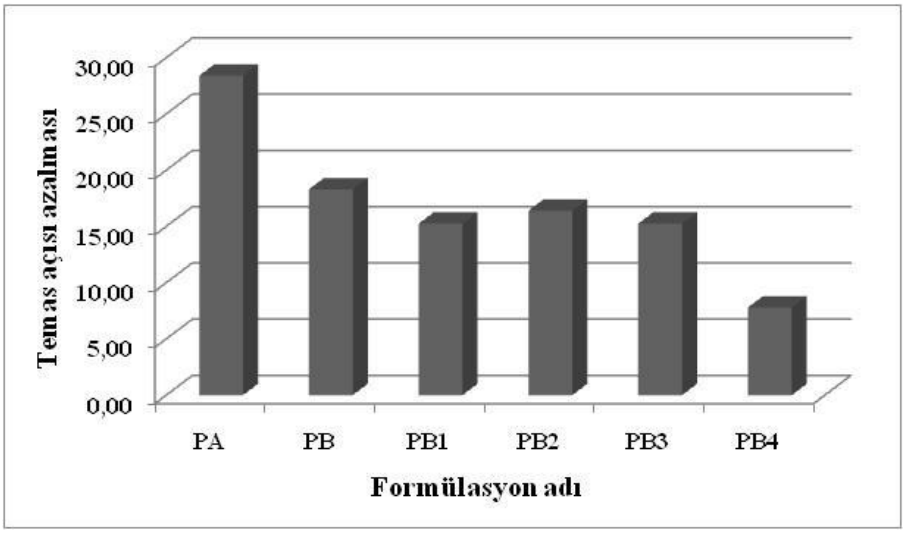
Çizelge 5.6'da verilen çizilme direnci değerlerinden anlaşılacağı gibi, BC2 formülasyonuna % 1 ve % 3 oranında E ve M malzemelerinin katılması BC2a, BC2b, BC2c ve BC2d formülasyonlarının çizilme direncini 1N değerinden, kaplamasız camın çizilme değeri olan 10 N değerine yükseltmiştir.

US6451432B1 patentinde belirtilmiş olan yöntemle Çizelge 4.5'te listelenen PA1 ve PA2 formülasyonları sırayla uygulanarak iki katman halinde ve PA1 ile PA2 formülasyon içerikleri birleştirilerek hazırlanan PB formülasyonu tek katman halinde cam yüzeyler üzerine kaplanmıştır. Aşınma testi öncesi ölçülen temas açıları değerlerine göre incelendiğinde her iki yöntemden de benzer sonuçlar alınırken, aşınma testi sonrası temas açısı ölçümlerinden aşınma dayanımının tek basamaklı olan yöntemde daha yüksek olduğu anlaşılarak kaplama formülasyonu hazırlanmasına bu yöntem ile devam edilmiştir.

Patent kapsamında, kaplama formülasyonuna E ve M gibi malzemelerin katılmasının aşınma dayanımını artırdığı not edilmiştir. Tez kapsamındaki denemelerde ise PB çözeltisine E malzemesinin % 1 ve % 3 (PB1 ve PB2) oranında katılması aşınma dayanımında bir iyileştirme meydana getirmezken aynı zamanda aşınma testi öncesi temas açısı değerini de düşürmüştür. PB kaplama formülasyonuna % 1 ve % 3 oranında M malzemesi katıldığında ise aşınma testi öncesi temas açısı her iki oranda da düşerken, aşınma bakımından % 3 M içeren formülasyonun (PB4), 500 aşınma döngüsü sonunda temas açısı ölçümü θ_{500} = 93^{o} ile en iyi sonucu verdiği ve aşınma dayanımını iyileştirdiği görülmektedir (Çizelge 5.7, Şekil 5.10).

Çizelge 5.6 P serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	PA	**PB**	**PB1**	**PB2**	**PB3**	**PB4**
θ_o	108	107.8	98	103.4	101.75	100.8
θ_{500}	79.6	89.5	82.75	87	86.5	93
T,H,C	T: 83.4 H: 0.44 C: 99.0	T: 83.1 H: 0.50 C: 99.2	T: 83.9 H: 0.44 C: 99.8	T: 83.2 H: 0.55 C: 99.6	T: 83.4 H: 0.60 C: 99.2	T: 83.6 H: 0.54 C: 99.4
Çizilme Direnci	0.1 N	0.1 N	10 N	10 N	10 N	6 N



Şekil 5.10 P serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

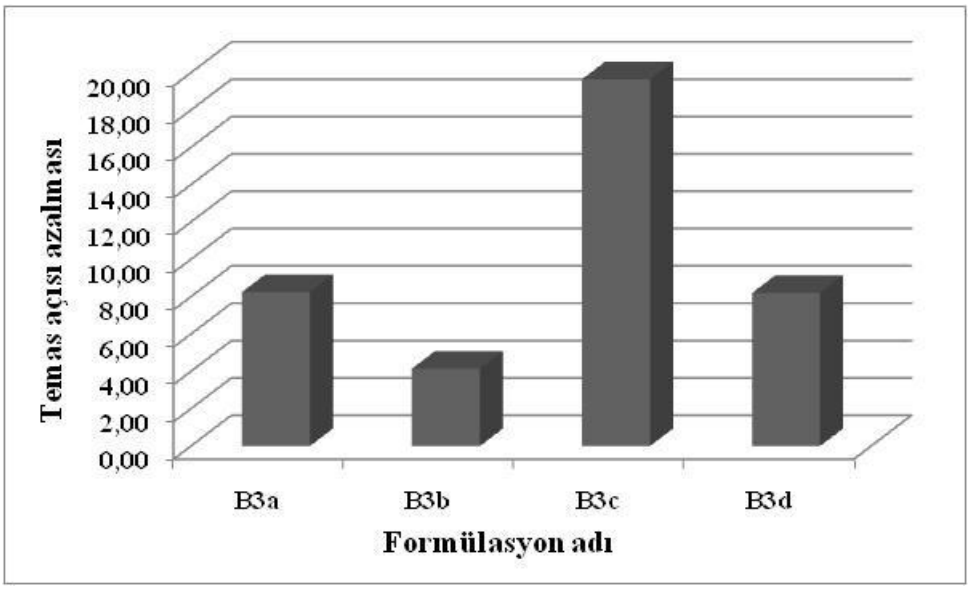
P serisi kaplama formülasyonları çizilme direnci açısından incelendiğinde P serisi formülasyona E ve M malzemelerinin % 1 ve 3 konsantrasyonlarında eklenmesinin kaplamanın çizilme direncini artırdığı sonucu elde edilmiştir. Fakat, % 1 oranında M malzemesi içeren kaplamanın çizilme direnci 10 N ölçülerek % 3 oranında M içeren kaplamaya kıyasla daha iyi çizilme direnci gösterdiği anlaşılmıştır.

B3 formülasyonunda % 1 ve % 3 oranlarında E ve M malzemeleri eklendiğinde deney öncesi temas açılarının genel anlamda düştüğü, fakat kıyaslama yapılacak olursa M malzemesinin kullanılmasının E malzemesine göre açıyı daha çok düşürdüğü görülmüştür (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.7 B3 serisi formülasyonlarının temas açısı, aşınma, bulanıklık ve çizilme testlerinin sonuçları

	B3a	**B3b**	**B3c**	**B3d**
θ_o	106	103.4	96.4	100.4
θ_{500}	97.75	99.25	76.75	92.2
T,H,C	T: 83.7 H: 0.50 C: 99.8	T: 83.5 H: 0.50 C: 99.6	T: 83.8 H: 0.46 C: 99.5	T: 83.4 H: 0.42 C: 99.3
Çizilme Direnci	10 N	10 N	10 N	2 N

B3 kaplama formülasyonuna E malzemesinin % 1 ve % 3' lük konsantrasyonlarda eklenmesi ile geliştirilen B3a ve B3b kaplama formülasyonlarının test sonuçları incelendiğinde, E malzemesinin formülasyon içerisindeki konsantrasyonunun % 1'den % 3'e artmasının deney öncesi temas açısını düşürürken aşınma dayanımına olumlu katkıda bulunduğu anlaşılmıştır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 B3 serisi kaplama formülasyonları ile kaplanmış camlarda aşınma testi sonrası temas açısı azalması

B3 kaplama formülasyonuna M malzemesinin % 1 ve % 3' lük konsantrasyonlarda eklenmesi ile geliştirilen B3c ve B3d kaplama formülasyonlarının test sonuçlarına incelendiğinde ise, M malzemesinin formülasyon içerisindeki konsantrasyonun % 1'den % 3'e artışının deney öncesi temas açısı ile aşınma dayanımına olumlu katkıda bulunduğu anlaşılmıştır.

B3 formülasyonuna E malzemesinin eklenmesi kaplanmış yüzeyin çizilme direncine herhangi bir etkide bulunmazken, M malzemesinin B3 formülasyonu içerisindeki konsantrasyonunun % 1'den % 3'e çıkartılması kaplanmış yüzeyin çizilme direnci değerini 10 N' dan 2 N değerine düşürmektedir.

Bulanıklık değerleri incelendiğinde ise B3 serisi kaplama formülasyonlarının tamamının bulanıklık açısından olumlu sonuç verdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] Brauer, G., Bandorf, R., Biehl, S., Dietz, A., Lüthje, H. ve Vergöhl, M.(2008), "Smart Coatings for Intelligent Surfaces", Vacuum's Best.

[2] Nun, E., Oles, M. ve Scleich, B.(2002), " Lotus Effect Surfaces", Macromol. Symp.

[3] Ghosh, S.-K.(2006), "Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation", Wıley-VCH, Weinheim.

[4] Bach, H. ve Krause, D.(2003), "Thin Films on Glass", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany

[5] Cannavale, A., Francesco, F., Manca, M., Tortorici, G., Cingolani, R. ve Gigli, G.(2009), "Multifunctional Bioinspired Sol-Gel Coatings for Architectural Glasses", Building and Environment.

[6] Howarter, J., A. ve Youngblood, J., P.(2008), "Self-Cleaning and Next Generation Anti-Fog Surfaces and Coatings", Macromolecular Rapid Commun.

[7] Bennania, J., Dillert, R., Gesingb, T., M. ve Bahnemanna, D.(2009), "Physical Properties, Stability, and Photocatalytic Activity of Transparent TiO_2/SiO_2 Films", Separation and Purification Technology

[8] Hsieh, C., T., Wu, F., L. ve Chen, W., Y.(2009), "Super Water and Oil-Repellencies from Silica-Based Nanocoatings", Surface & Coatings Technology

[9] Rios, P. F., Dodiuk, H., Kenig1, S., McCarthy, S., ve Dotan, A.(2008), "Durable Ultra-Hydrophobic Surfaces for Self-Cleaning Applications", Polymers for Advanced Technologies, 19:1684–1691.

[10] Shirtcliffe, N. J., Glen McHale, G., Atherton, S. ve Newton, M. I.(2009), "An Introduction to Superhydrophobicity", Advances in Colloid and Interface Science.

[11] Nosonovsky, M. ve Bhushan, B.(2009), "Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Non-adhesion, Energy, Green Engineering", Current Opinion in Colloid & Interface Science

[12] Tekstil Teknolojileri Alanı Bilgi Sitesi, http://www.tekstilbilgi.com/default-sayfa-109.html, 15.04.2011

[13] Wang, D. ve Bierwagen, G., P.(2009), "Sol–gel Coatings on Metals for Corrosion Protection", Progress in Organic Coatings

[14] Aegerter, M. A., Almeida, R., Soutar, A., Tadanaga, K., Yang, H. ve Watanabe, T.(2008), "Coatings Made by Sol–gel and Chemical Nanotechnology", Sol-Gel Sci Technol.

[15] Pierre, A.-C.(1998), "Introduction to Sol-Gel Processing", Kluwe Academic Publishers, United States of America.

[16] Wu, L. Y. L, Souta, A.M. ve Zeng, X.T.(2005), "Increasing Hydrophobicity of Sol–Gel Hard Ccoatings by Chemical and Morphological Modifications", Surface & Coatings Technology, 198:420– 424

[17] Huang, S.-H., Shen, J.-Y. ve Chen, H.(2009), "Study on the Hydrophobic Surfaces Prepared by Two-Step Sol–Gel Process", Applied Surface Science, 255:7040–7046

[18] 17 Park, B., G.,Kang, T.-K., Cho, V.-J. ve Ha, C.-S.(2002), "Gelation Behavior of Three-Functional Silanes for Preparation of Mesoporous Silicas", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 374:45-248.

[19] Wei, Q., Wang, Y.-L., Nie , Z.-R., Yu, C.-X., Li, Q.-Y., Zou, J.-X. ve Li, C.-J.(2008), "Facile Synthesis of Hydrophobic Microporous Silica Membranes

and Their Resistance to Humid Atmosphere", Microporous and Mesoporous Materials, 111:97–103

[20] Honga, S., Hana, J.H., Kima, S.T., Choa, Y.J., Parka, M.S., Dolukhanyan, T. ve Sungb, C.(1999), "Endurable Water-Repellent Glass for Automobiles", Thin Solid

[21] Gua, G., Zhang, Z. ve Dang, H.(2004), "Hydrophobic Inorganic–Organic Thin Films with a Low Coefficient of Friction", Materials Research Bulletin 39:1037–1044.

[22] Latthe, S. S., Imai, H., Ganesan, V. ve Rao, V.(2009), "Porous Superhydrophobic Silica Films by Sol-Gel Process", Microporous and Mesoporous Materials

[23] Budaklıoğlu, R. (2006), "Cam Yüzeylerine Sol-jel Prosesiyle Hidrofob ve Oleofob Özelliklerin Kazandırılması", Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.

[24] Giessler, S., Just, E. ve Störger, S.(2006), "Easy-to-Clean Properties–Just a Temporary Appearance?", Thin Solid Films, 502:252-256.

[25] Evcin, A., (2006) "Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları".

[26] Bhagat, S., D., Kim, Y., H. ve Ahn, Y., S. (2006), "Room Temperature Synthesis of Water Repellent Silica Coatings by the Dip Coat Technique", Applied Surface Science

[27] Brisbane Otomotiv Yüzey Kaplama Ekipmanları Distribütörü Web Sitesi, http://www.brisbanerefinish.com.au, 12.04.2011

[28] Stanford Üniversitesi Web Sitesi, http://large.stanford.edu/courses/2008, 04.05.2011

[29] Latthe, S. S., Nadargi, D. Y. ve Rao, A. V.(2009), "TMOS Based Water Repellent Silica Thin Films by Co-Precursor Method Using TMES as a Hhydrophobic Agent", Applied Surface Science, 255:3600–3604.

[30] Latthe, S. S., Imai, H., Ganesan, V., ve Rao, A. V.(2009), "Superhydrophobic Silica Films by Sol–Gel Co-Precursor Method", Applied Surface Science.

[31] Nocun, M., Kowalska, K., C. ve Łaczka, M.(2009), "Structure of Hybrids Based on TEOS-Cyclic Forms of System", Journal of Molecular Structure, 938:24–28

[32] Yoneda, T. ve Morimoto, T.(1999), "Mechanical Durability of Water Repellent Glass", Thin Solid Films 351:279-283.

[33] Hu, J., Li, Q., Zhong, X. ve Kang, W.(2008), "Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol–gel method for AZ91D magnesium alloy", Progress in Organic Coatings, 63:13–17.

[34] Hu, J.-M., Liu, L., Zhang, J.-Q. ve Cao, C.-N.(2007), "Electrodeposition of Silane Films on Aluminum Alloys for Corrosion Protection", Progress in Organic Coatings, 58:265–271.

[35] Azzopardi, M.-J., DeLattre, L. ve Codazzi, N. (2002), "Hydrophobic Coating Composition, Method for Forming a Coating ans Products Provided with Said Coating", US 6,451,432 Bl

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burçak ARICA

Doğum Tarihi ve Yeri : 1985 ANKARA

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : burcak.arica@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üni.	2011
Lisans	Kimya Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2008
Lise	-	Pendik Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2010 2011	InnovCoat A.Ş.	ArGe Mühendisi