



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



OKSETAN ESASLI KATYONİK FOTO-
KÜRLENEBİLEN HİDROFOBİK
KAPLAMALAR

CANGÜL GÜMÜŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI

İSTANBUL, 2024



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



OKSETAN ESASLI KATYONİK FOTO-
KÜRLENEBİLEN HİDROFOBİK
KAPLAMALAR

CANGÜL GÜMÜŞ
(526621003)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI

İSTANBUL, 2024

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programında gerçekleştirilmiştir ve Marmara Üniversitesi BAPKO FYL-2023-10931 proje kapsamında desteklenmiştir.

Öncelikle, tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Emrah Çakmakçı'ya, engin bilgisi ve tecrübesiyle bana her zaman rehberlik ettiği ve sabırla yaklaştığı için en içten teşekkürlerimi sunarım. Onun değerli yönlendirmeleri olmadan bu çalışmanın bu noktaya gelmesi mümkün olmazdı.

Ayrıca tez çalışmam boyunca laboratuvarında her zaman destek olan İlkay Güneş, Esra Yiğit, Pınar Karacan, Esat Demirebilek, Elif İhsanoğlu, Hamza Cin'e,

Yüksek lisans eğitimim boyunca destekleyen DYÖ'nün Ar-Ge Müdürü Fidan Bal ve Fabrika Direktörü Hasan Şerefhan başta olmak üzere çalışma arkadaşlarıma,

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili aileme,

En içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran, 2024

Cangül Gümüş

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER	vii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. Hidrofobik Yüzeyler ve Karakterizasyonu.....	1
1.2.1. Doğadaki Hidrofobik Yüzeyler	1
1.2.3. Statik Temas Açısı Ölçümü.....	4
1.2.4. Temas Açısı Karmaşası	5
1.3. Film Kaplama Metotları	6
1.3.1. Daldırma Yöntemi	6
1.3.2. Sol-Jel Yöntemi	6
1.3.3. Elektrospinning.....	7
1.3.4. Sprey ile Kaplama Yöntemi	7
1.4. Leke Tutmayan (Anti-Smudge) Kaplamalar	9
1.5. İçi boş silika nanopartiküller (Hollow Silica)	12
1.6. Ultraviyole Işık ile Kürleme Teknolojisi.....	14
1.6.1. Fotokimyasal Polimerizasyon Yöntemleri	16
1.6.1.1. Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu	16
1.6.1.2. Katyonik Fotopolimerizasyon	18
1.7. Oksetan	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
2.1. Materyaller.....	23
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	23

2.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	27
2.2.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi	27
2.2.2. Temas Açısı Testi	27
2.2.3. Sarkaç Sertliği Testi	27
2.2.4. Yapışma (Cross-cut) Testi	27
2.2.5. Kalem Sertlik Testi	27
2.2.6. Parlaklık Testi.....	28
2.2.7. UV/VIS Spektrofotometresi	28
2.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	28
2.2.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	28
2.2.10. Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM).....	28
2.2.11. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR).....	28
2.2.11. Ekipmanlar	28
3. DENEYSEL YÖNTEM	30
3.1. Leke önleyici kaplamaların hazırlanması.....	30
3.1.1. Florlu alkoller/süfaktanların kullanımı.....	31
3.1.2. PDMS kullanımı	31
3.1.3. Hidrofobik silika nanopartiküllerin kullanımı.....	31
3.1.4. Modifiye edilmiş içi boş silika nanopartiküllerin kullanımı	32
3.1.5. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) kullanımı	32
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. FTIR Analizleri	33
4.2. NMR Analizleri	35
4.3. Termogravimetrik Analizleri (TGA).....	36
4.4. STEM Analizleri	37
4.5. SEM Analizleri	39
4.6. AFM Analizleri	39
4.7. Temas Açısı Analizleri	40
4.7.1. Florlu alkoller/süfaktanlar ile hazırlanan kaplamalar.....	40
4.7.2. PDMS ile hazırlanan kaplamalar.....	41
4.7.3. Hidrofobik silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamalar.....	42
4.7.4. Modifiye edilmiş içi boş silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamalar	43

4.7.5. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) kullanımının etkisi.....	44
4.8. Kaplamaların Fiziksel Performans Özellikleri	44
4.9. UV–Görünür Işık Spektroskopisi	46
4.10. Leke Tutmaz Kaplama Testleri	47
5. SONUÇLAR.....	49
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	54



ÖZET

OKSETAN ESASLI KATYONİK FOTO-KÜRLENEBİLEN HİDROFOBİK KAPLAMALAR

Son yıllarda oldukça fazla sayıda hidrofobik, su ve/veya yağ tutmayan kaplamalar konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Her ne kadar literatürde çok yüksek su/yağ iticiliğe ulaşılmış kaplama malzemeleri geliştirilmiş olsa da kullanılan yöntemler ya her yüzeye uygulamak için uygun olmamakta, ya yüksek maliyetli kaplama/hazırlama tekniklerine ihtiyaç duymakta, ya çok aşamalı ve uzun süren kaplama işçiliği gerektirmekte ya da çok maliyetli malzemelere gereksinim duymaktadır. Diğer taraftan iyi yapışma ve transparanlık ise bir diğer sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada literatürdeki çalışmalara alternatif olarak basit, kolay hazırlanabilen bir kaplama malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada hidrofobik, kolay temizlenebilen ve leke tutmama özelliklerine sahip kaplamaların hazırlanması ve spreyleme yöntemi kullanarak cam yüzeylerin kaplanması hedeflenmektedir. Bu çalışmada solvent içermeyen ve spreyleme ile uygulanabilen foto-kürlenebilen kaplama malzemesi geliştirmek için yüksek kürlenme hızı ve düşük viskozite özelliklerine sahip olduğu bilinen mono ve difoksiyonele oksetan monomerleri kullanılmıştır. Leke önleyici kaplamaların hazırlanması için: florlu alkoller/süfaktanların kullanımı, polidimetilsiloksan, hidrofobik silika nanopartiküllerin kullanımı, modifiye edilmiş içi boş silika nanopartiküllerin ve modifiye edilmiş polihedral oligomerik silseskioksan kullanılarak beş farklı yöntem uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrofobik, kaplama, oksetan, leke önleyici

Haziran, 2024

CANGÜL GÜMÜŞ

ABSTRACT

OXETANE-BASED CATIONIC PHOTO-CURABLE HYDROPHOBIC COATINGS

In recent years, there has been extensive research on hydrophobic coatings that repel water and/or oil. Although the literature reports coating materials with very high water/oil repellency, the methods used are either not suitable for application on all surfaces, require expensive coating/preparation techniques, involve multi-step and time-consuming coating processes, or necessitate the use of costly materials. Additionally, good adhesion and transparency pose further challenges. In this study, we aim to develop a simple, easily prepared coating material as an alternative to the existing literature. The goal is to prepare hydrophobic, easy-to-clean, and stain-resistant coatings and apply them to glass surfaces using a spray method. In this project, we have utilized mono and difunctional oxetane monomers, known for their high curing speed and low viscosity, to develop a solvent-free, sprayable, photo-curable coating material. In addition, different strategies were employed to prepare anti-smudge coatings: the use of fluorinated alcohols/surfactants, polydimethylsiloxane, hydrophobic silica nanoparticles, modified hollow silica nanoparticles, modified polyhedral oligomeric silsesquioxanes.

Keywords: Hydrophobic, coating, oxetane, anti-smudge

June, 2024

CANGÜL GÜMÜŞ

SEMBOLLER

°C : Celsius

g : Gram

% : Yüzde

s : Saniye

nm : Nanometre

cm : Santimetre



KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CAH	: Temas açısı histerezisi
DOX	: 3,3'-(Oksibis(metilen)) bis(3-etiloksetan)
FHSNP	: Modifiye edilmiş içi boş silika nanopartikül
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HSNP	: İçi boş silika nanopartikül
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OX	: 3-etil-3-oksetanmetanol
PAA	: Poliakrilik asit
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PI	: Fotobaşlatıcı
POSS	: Polihedral oligomerik silseskioksan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
STEM	: Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TGA	: Termogravimetrik Analizleri
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Nano yapılı, mikro yapılı ve hiyerarşik yapılı yüzeylerde su damlasının davranışı a) düz b) nano c) mikro d) hiyerarşik yapılı.	2
Şekil 1.2. Doğadaki hidrofobik yüzey örnekleri a) Lotus b) Lotus SEM görüntüsü c) Geko kertenkelesi d) Geko kertenkelesinin SEM görüntüsü.	3
Şekil 1.3. Daldırma yöntemi ile kaplama.	6
Şekil 1.4. Şematik olarak elektrospinning prosesinin gösterimi.	7
Şekil 1.5. Sprey ile uygulamaya ait şematik gösterim.	9
Şekil 1.6. Aşırı dallanmış polyester bazlı leke önleyici kaplamaların sentezi.	11
Şekil 1.7. UV ile kürlenebilen bir leke tutmayan hidrofobik kaplama hazırlanışı.....	12
Şekil 1.8. HSN'lerin oluşum mekanizması.	13
Şekil 1.9. HSN'lerin yüzey modifikasyonları.	14
Şekil 1.10. HSN üretimine PAA'nın etkisi.	14
Şekil 1.11. Elektromanyetik spektrum.	15
Şekil 1.12. Jablonsky Diagramı.....	16
Şekil 1.13. Benzoil kromoforun yapısı.....	16
Şekil 1.14. Benzoinin fotolitik α -bölünmesi.	17
Şekil 1.15. Tip II fotobaşlatıcıların genel mekanizması.....	17
Şekil 1.16. Serbest radikal fotopolimerizasyonun reaksiyon aşamaları.....	18
Şekil 1.17. Katyonik fotokürlenebilen monomerler.....	19
Şekil 1.18. Katyonik Polimerizasyon için Onium Tuz Fotobaşlatıcılar.....	20
Şekil 1.19. Katyonik fotopolimerizasyonun genel mekanizması.....	20
Şekil 1.20. Oksetan monomerlerinin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 1.21. Halkalı eterlere ait baziklik ve halka gerilimleri.....	22
Şekil 1.22. Oksetan Monomerinin Katyonik Fotopolimerizasyonu.....	22

Şekil 3.1. Kaplamaların hazırlanması.....	30
Şekil 4.1. Gerçek zamanlı FTIR spektroskopisi.....	33
Şekil 4.2. HSNP'lerin ve FHSNP'lerin FTIR spektrumları.	34
Şekil 4.3. POSS, floro akrilat ve F-POSS parçacıklarının FTIR spektrumları.	34
Şekil 4.4. POSS-8SH'a ait ¹ H NMR sonucu.....	35
Şekil 4.5. POSS-4F-4SH'a ait ¹ H NMR sonucu.	36
Şekil 4.6. HSNP ve FHSNP'lerin TGA eğrileri.....	37
Şekil 4.7. STEM görüntüleri a) HSNP 250000x BF modu, b) HSNP 250000x HAADF modu, c) HSNP 106x BF modu, d) HSNP 106x HAADF modu, e) FHSNP 250000x BF modu f) FHSNP 250000x HAADF modu, g) FHSNP 106x BF modu, h) FHSNP 106x HAADF modu.	38
Şekil 4.8. SEM Analizleri a) F0 b) F0-POSS c) F0-Silika d) F0-HSN.....	39
Şekil 4.9. AFM Analizleri a) F0 b) F0-POSS.	40
Şekil 4.10. Florlu alkoller/sürfaktan kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.	41
Şekil 4.11. PDMS kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.....	41
Şekil 4.12. Hidrofobik silika nanopartiküller kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.	43
Şekil 4.13. İçi boş silika nanopartiküller kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.	44
Şekil 4.14. POSS kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.	44
Şekil 4.15. F0 ve POSS kaplamaların UV geçirgenlikleri.	46
Şekil 4.16. Süzgeç kağıdı üzerine F0 ve F0 + %1 POSS silinme performansı.	47
Şekil 4.17. Ahşap üzerine F0 ve F0 + %1 POSS silinme performansı 48	48
Şekil 4.18. Cam üzerine F0 ve F0 + %1 POSS leke performansı.....	48

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. Baz formülasyonun belirlenmesi	31
Tablo 4.1. Hidrofobik silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamaların fiziksel performans sonuçları	45
Tablo 4.2. POSS kullanılarak hazırlan kaplamaların fiziksel performans sonuçları	46
Tablo 4.3. Kum Aşınma Testi Sonrası Temas Açısı Sonuçları	47



1.GİRİŞ

Son yıllarda artan çalışmalar sayesinde yüzey modifikasyonları yaparak hidrofobik, su ve/veya yağ tutmayan kaplamalara olan ilgi artmıştır. Sprey ile uygulama dışında genel olarak yöntemler, gelişmiş tekniklerin kullanılması, özel ekipman ihtiyacı, yüksek uygulama sıcaklıkları, her yüzeye uygulamak için uygun olmamakta, çok aşamalı ve uzun süren kaplama işçiliğini gerektirmesi ve çok maliyetli malzemelere gereksinim duymaktadır. Hızlı, basit ve kolay uygulanabilir kaplamaların geliştirilmesi hidrofobik bir kaplamanın ticarileşmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda, bu zorlukların üstesinden gelmek için ultraviyole (UV) ışık altında kürlenebilen, solvent içermeyen kaplamaların geliştirilmesi, çevre dostu ve enerji tasarruflu bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Oksetanlar, yüksek kürlenme hızı ve düşük viskozite özellikleri ile spreyle uygulanabilir, UV ile kürlenebilir kaplamalar için uygundur.

1.1. Çalışmanın Amacı

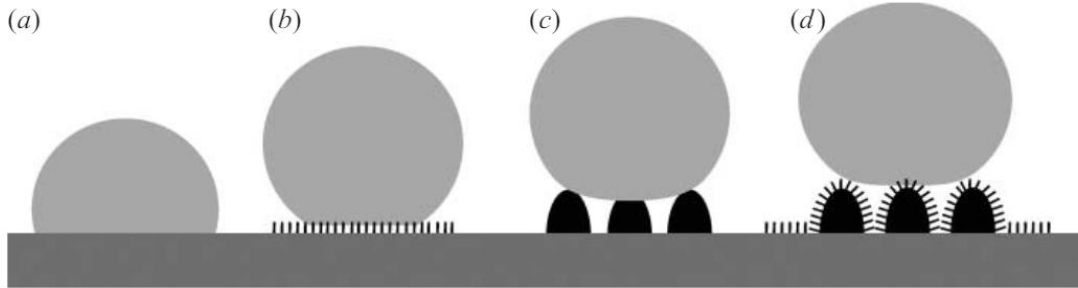
Bu çalışmada, oksetan monomerleri kullanılarak solvent içermeyen, spreylenebilen ve ışık ile sertleştirilebilen kaplamaların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu tez çalışmasında leke önleyici kaplamaların sentezlenmesi için florlu alkoller/sümfaktanların, polidimetilsiloksan, hidrofobik silika nanopartiküllerin, modifiye edilmiş içi boş silika nanopartiküllerin ve modifiye edilmiş polihedral oligomerik silseskioksan kullanılarak beş farklı yöntem uygulanmıştır.

1.2. Hidrofobik Yüzeyler ve Karakterizasyonu

1.2.1. Doğadaki Hidrofobik Yüzeyler

Doğada katı-sıvı arayüzey etkileşimlerini en aza indirmek için tasarlanmış, hayranlık uyandıran birçok arayüz örneği mevcuttur. Hidrofobik özelliğe sahip yüzeylerden en çok bilineni Lotus bitkisinin yapraklarıdır. Bathlott ve Neinheus adlı iki Alman botanikçi 1997 yılında Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsünü çekerek, ilk kez Lotus bitkisinin benzersiz ikili ölçekli mikro-nano yapısını ve ayrıca yüzeyindeki kimyasal malzemeyi incelediler. Lotus yaprak yüzeyinin mikro-nano pürüzlü yapısı ve

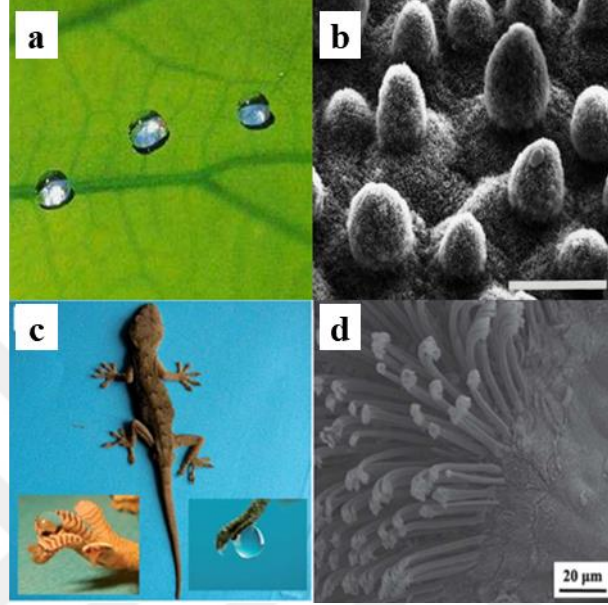
düşük yüzey enerjisine sahip epikutikular mum ile kaplı olması süperhidrofobik ve kendi kendini temizleme özelliklerine sahip olmasını sağlamaktadır [1]. Bitkilerin kök sistemleri haricinde bulunan çözünabilir lipidlerin polyester matris içine yerleştirildiği kütiküller hidroforbik bir kaplama oluşturur. Bitki yüzeylerinde bulunan çeşitli trikollar, kütiküller kıvrımlar ve balmumu kristaloitleri gibi mikro yapılar su itici yüzeylerin oluşmasını sağlamaktadır [2]. Lotus bitkisi yağmur damlalarının yapraklardan kayıp giderken toz ve kiri de beraberinde götürdüğü, kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzeylerin doğadaki en güzel örneklerinden biridir. Mikro ve nano ölçekli pürüzlerin bir arada bulunduğu, özellikle mikro pürüzler üzerinde nano pürüzlerin konumlandığı yapılara hiyerarşik pürüzlü yapılar denir. Şekil 1.1’de nano yapı, mikro yapı ve hiyerarşik yapı yüzeylerde su damlasının davranışı görülmektedir. Yüzeyde bulunan hiyerarşik yapılar sayesinde oluşan hava paketçikleri su damlasının temas alanını düşürmesine, böylelikle süperhidrofobik ve kendi kendini temizleme özelliğine sahip yüzeylerin oluşumunu sağlamaktadır. Mikro ve nano ölçekli pürüzlerin bir arada bulunduğu, özellikle mikro pürüzler üzerinde nano pürüzlerin konumlandığı yapılara hiyerarşik pürüzlü yapılar denir [5].



Şekil 1.1. Nano yapı, mikro yapı ve hiyerarşik yapı yüzeylerde su damlasının davranışı a) düz b) nano c) mikro d) hiyerarşik yapı [5].

Doğada, yaprak yüzeyleri dışında bazı canlıların kanatlarında veya bacaklarında süperhidrofobik özellik gösteren yapılar mevcuttur. Örnek olarak Geko kertenkelelerinin ayakları verilebilir. Geko ayakları, seta (20-70 mm uzunluğunda ve 3-7 mm çapında) adı verilen milyonlarca iyi hizalanmış mikroskobik keratinöz kıllarla kaplıdır ve bunlar ayrıca spatula (100-200 nm çapında) adı verilen yüzlerce daha küçük nano ölçekli uca bölünmüştür. Gekolar, yüzlerce nano ölçekli spatülaya bölünmüş mikrosetalara sahip çok ölçekli yapılarından kaynaklanan neredeyse her türlü pürüzlü, pürüzsüz, dikey veya ters

yüzeye tırmanabilen canlılardır. Hiyerarşik yapıya sahip olan geko ayağının hem süperhidrofobikliğe hem de suya karşı yüksek yapışma özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir [4].



Şekil 1.2. Doğadaki hidrofobik yüzey örnekleri a) Lotus b) Lotus SEM görüntüsü c) Geko kertenkelesi d) Geko kertenkelesinin SEM görüntüsü [2].

1.2.2. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi

Temas açısı, bir sıvının bir katı yüzeyle temas ettiği noktada oluşan açıdır. Bu açı, sıvının katıya ne kadar yayıldığını veya ne kadar küresel bir damla oluşturduğunu gösterir. Temas açısı, genellikle katı yüzeyin hidrofobiklik veya hidrofiliklik derecesini belirlemek için kullanılır. Temas açısı (θ), sıvı damlasının katı yüzeyle yaptığı açıdır ve genellikle üç durumda incelenir [6]:

Hidrofobik Yüzeyler: Hidrofobik yüzeylerde temas açısı genellikle 90° 'den büyüktür. Bu durumda, sıvı damlasının yüzeyle teması sınırlıdır ve damla kendini küresel bir şekilde çeker [6].

Hidrofilik Yüzeyler: Hidrofilik yüzeylerde temas açısı genellikle 90° 'den küçüktür. Bu durumda, sıvı damlasının yüzeyle teması daha yayılmıştır ve temas açısı düşüktür [7].

Hidrofobik-Hidrofilik Geçiş Bölgesi: Bazı yüzeyler, temas açısının her iki tarafta da değiştiği bir geçiş bölgesine sahiptir. Bu bölgelerde, sıvı damlasının davranışı kompleks

olabilir ve temas açısı değişkenlik gösterebilir [8].

1.2.3. Statik Temas Açısı Ölçümü

Statik temas açısı (θ_s), bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerinde oluşturduğu açıdır ve genellikle sıvının yayılma veya küresel bir damla oluşturma eğilimini belirlemek için kullanılır [6]. Bu açı, sıvı damlasının katı yüzeyle olan etkileşimini karakterize eder. Statik temas açısı, genellikle aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$\cos\theta_s = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Burada, γ_{SV} , γ_{SL} ve γ_{LV} sırasıyla katı-yüzey, sıvı-yüzey ve sıvı-hava arayüzeylerindeki yüzey gerilimlerini temsil eder [7].

Statik temas açısı ölçümü için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan yöntemlerden bazıları şunlardır:

Goniometre: Goniometre, temas açısını doğrudan ölçmek için kullanılan temel bir araçtır. Bu cihaz, sıvı damlasının yüzeyle oluşturduğu açıyı hassas bir şekilde ölçmek için tasarlanmıştır [6].

Düşey Plaka Metodu: Bu yöntemde, sıvı damlası bir düz yüzey üzerine damlatılır ve düz yüzeyin eğrisel profilini analiz etmek için bir görüntüleme sistemi kullanılır. Bu profil, temas açısının hesaplanmasına izin verir [6].

Wilhelmy Plaka Metodu: Bu yöntemde, bir plakanın sıvıya daldırılması ve plaka yüzeyindeki sıvı yükselmesinin izlenmesi yoluyla temas açısı ölçülür. Yükselme miktarı, temas açısının belirlenmesinde kullanılır [6].

Tensiometre: Sıvı-yüzey gerilimini doğrudan ölçmek için kullanılan cihazlardır. Statik temas açısı, yüzey gerilimleri ve temas açısı arasındaki ilişki kullanılarak bu cihazlarla ölçülebilir [6].

Statik temas açısı ölçümü, çeşitli endüstriyel ve akademik uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Yüzeyler arasındaki etkileşimlerin anlaşılması, malzeme biliminde yüzey kaplamalarının geliştirilmesi ve malzemelerin ıslanabilirliğinin belirlenmesi için kritiktir. İlaç endüstrisinde ise ilaçların etkinliği ve emilimi, temas açısının yüzeylerle olan etkileşimini anlamak için incelenir. Tarım sektöründe ise bitkilerin yaprak yüzeylerinin

ıslanabilirliği, pestisitlerin etkinliği ve bitki hastalıklarının yayılması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [7].

1.2.4. Temas Açısı Karmaşası

Temas açısı karmaşası, bir sıvı damlasının bir katı yüzeyde yayılma veya çekilme sırasında oluşturduğu temas açısındaki değişikliği ifade eder. Bu fenomen, sıvı yüzeyinin heterojenliklerinden kaynaklanır ve temas açısının sabit olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bu makalede, temas açısı karmaşasının anlamı ve önemi incelenecek, ölçüm teknikleri ve temel teorik denklemler ele alınacak ve bu fenomenin çeşitli uygulamalardaki etkileri tartışılacaktır. Temas açısı karmaşası, bir sıvı damlasının bir katı yüzey üzerindeki temas açısının dinamik olarak değiştiği fenomendir. Bu değişim, sıvı katı yüzey üzerinde ilerlerken veya geri çekilirken meydana gelir. Temas açısı karmaşası, sıvı damlasının yüzeyin heterojenliklerine veya yüzeydeki kirleticilere tepkisinden kaynaklanabilir. Temas açısı karmaşası, genellikle temas açısı çekilme (retreating) ve temas açısı ilerleme (advancing) olmak üzere iki farklı değer arasındaki fark olarak tanımlanır. Bu iki değer arasındaki fark, temas açısı karmaşasının derecesini belirler. Temas açısı karmaşası, bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki temas açısının dinamik olarak değiştiği fenomeni ifade eder. Bu karmaşa, yüzeydeki kimyasal heterojenliklerden ve yüzey pürüzsüzlüğünden kaynaklanabilir.

Kimyasal heterojenlik, bir yüzeyin kimyasal bileşiminin yerel olarak değişkenlik gösterdiği durumu ifade eder. Örneğin, bir polimer yüzeyi üzerinde hidrofilik ve hidrofobik bölgelerin bulunması bir kimyasal heterojenlik örneğidir. Bu heterojenlikler, temas açısı karmaşasının oluşumunda önemli bir rol oynar. Yüzey pürüzsüzlüğü ise bir yüzeyin mikroskobik düzeydeki düzensizliklerini ifade eder. Pürüzsüz bir yüzey, sıvının yüzeye temas ettiğinde daha az dirençle yayılmasına neden olabilirken, pürüzlü bir yüzey sıvının daha fazla dirençle yayılmasına veya çekilmesine neden olabilir [9].

Kimyasal heterojenlikler, temas açısı karmaşasının oluşumunu etkileyebilir. Örneğin, bir yüzeyde hidrofilik ve hidrofobik bölgelerin bir arada bulunması, temas açısı karmaşasına yol açabilir. Sıvı damlası, hidrofilik bölgelere temas ettiğinde temas açısı ilerleme değeri, hidrofobik bölgelere temas ettiğinde ise temas açısı çekilme değeri gözlemlenebilir [7].

Yüzey pürüzsüzlüğü de temas açısı karmaşasını etkileyebilir. Pürüzlü bir yüzeyde, sıvı

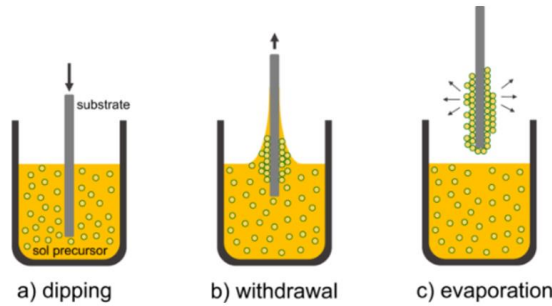
damlası mikroskobik çıkıntılar ve girintiler arasında ilerlerken farklı temas açıları gösterebilir. Bu durumda, temas açısı ilerleme ve çekilme değerleri arasındaki fark daha belirgin olabilir [9].

Temas açısı karmaşasının ölçümü için çeşitli teknikler ve teorik denklemler kullanılır. Ölçüm teknikleri arasında goniometre kullanımı, düşey plaka metodu ve Wilhelmy plaka metodu yer alırken, teorik denklemler arasında histeretik denklemler ve Young denklemi bulunmaktadır [6].

1.3. Film Kaplama Metotları

1.3.1. Daldırma Yöntemi

Daldırma kaplama, ince film tabakları ile yüzeyi kaplamak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve farklı adımları içerir: 1) yüzey hazırlığı, örneğin yıkama, plazma, korona vb.; 2) cihazın sıvı bir kaplama formülasyonuna daldırılması; 3) kaplama sıvısından çekilme; 4) UV veya ısı ile kurutma ve/veya kürleme; 5) son işlem [10]



Şekil 1.3. Daldırma yöntemi ile kaplama.

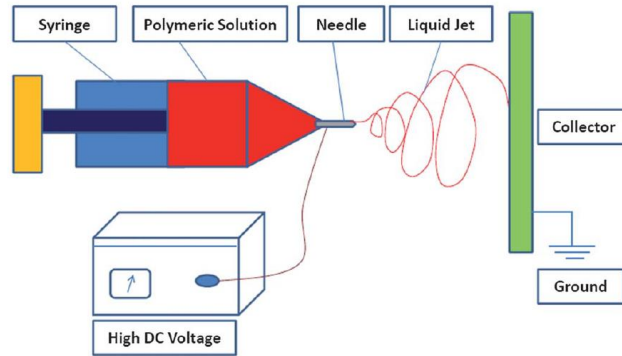
1.3.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, tozlar, fiberler, arojeller, seramik, camlar ve hibrit kaplamalar üretmek için iyi bilinen bir tekniktir. Özellikle, bu yöntemle hazırlanan hibrit kaplamalar, inorganik ve organik yapının birleşiminden kaynaklanan birçok avantaja sahiptir. Sol-jel kaplamalar ahşap, çoğu metal, cam ve polimerler gibi çeşitli malzeme yüzeylerine iyi yapışma sağlamaktadırlar. Sol-jel kaplamaların hazırlanmasının temel süreci koloidal çözelti hazırlama ve bu çözeltinin jelatinleştirilmesi olmak üzere iki temel adımdan oluşur.

Çözelti, metal alkoksit, solvent, katalizör ve suyun belirli bir sırayla karıştırılmasıyla elde edilir. Karıştırma sırasında, hidroliz ve yoğuşma reaksiyonları aynı anda gerçekleşir ve kontrol sağlamak için bir katalizör eşliğinde bağların oluşumu gerçekleşir. Bu bağlanma süreci jelleşme olarak adlandırılır. Sol-jel süreci, katalizör tipi, pH, sıcaklık, viskozite ve jelleşme süresi gibi çevresel koşullara karşı çok hassastır [11].

1.3.3. Elektrosinning

Elektrosinning, çapları nanometreden mikrometreye kadar değişen liflerden ve bazı durumlarda boncuklu mikro veya nano liflerden oluşan polimerik 'ağların' hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Elektrosinning, yüzeyde kolayca çift mikro/nano pürüzlülük oluşturulabildiği için süperhidrofobik yüzeyler oluşturmanın etkili bir yoludur. Mikro/nanoliflerden oluşan ve hava cepleriyle ayrılan polimerik ağlar, süperhidrofobik malzemelerin oluşumuna yol açar [12]. Yüksek doğru akım elektrik alanı veya yüksek elektrik kuvveti kullanan bir tekniktir. Elektrosinning başlatılmak için kritik voltajın aşılması gerekir. Çoğu polimer çözeltisi 7-10 kV yeterliyken, nano ölçek aralıklarında (3-500 nm) lifler üretmek için uygulanan voltaj bu değerlerden daha yüksek olmalıdır [13].

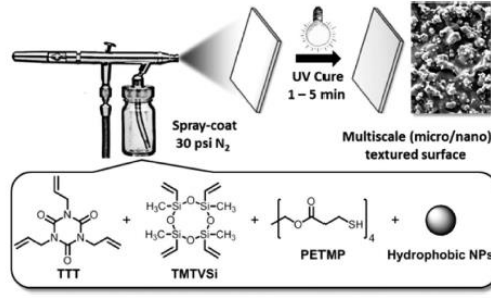


Şekil 1.4. Şematik olarak elektrosinning prosesinin gösterimi [13].

1.3.4. Sprey ile Kaplama Yöntemi

Süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için elektrosinning, plazma veya kimyasal aşındırma gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler genellikle karmaşık, maliyetli ve endüstriyel ölçekte uygulanması zor olabilmektedir. Bu nedenle, basit, düşük maliyetli ve endüstriyel olarak ölçeklenebilir yöntemlere ihtiyaç

duyulmaktadır. Sprey kaplama yöntemi, bu ihtiyaçları karşılayabilen tek adımlı, endüstriyel olarak uygun bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Diğer yöntemlerin aksine, sprey kaplama birden fazla işlem adımı, pahalı malzeme veya ekipman gerektirmez. Bu özellikleriyle, sprey kaplama yöntemi pratik uygulamalar için daha cazip bir seçenek haline gelmektedir [14]. Sprey kaplama, küçük veya büyük alanlarda, düz veya karmaşık yüzeylerde kullanılabilen hızlı, pratik ve çok yönlü bir yöntemdir. Özellikle, büyük alanlar diğer yöntemlere kıyasla püskürtme ile kolayca uygulanabilir. Hava tabancasının nozul çapı, kompresör basıncı ve tank hacmi gibi parametreler uygulamaları en çok etkileyen parametrelerdir [12]. Xiong ve arkadaşları (2014), hibrit inorganik-organik tiyol-en reçinelerinin hidrofobik nanopartiküllerle spreylenecek ve UV fotopolimerizasyonu yoluyla süperamfifobik kaplamaların hazırlanması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Nanopartikül içeren reçinenin atomizasyonu hem mikro hem de nanometre ölçeğinde pürüzlülük sergileyen çok ölçekli, parçacık morfolojisine sahip filmlerin birikmesiyle sonuçlandı. Bu yöntemle üretilen kaplamalar hem yüksek hem de düşük yüzey gerilimli sıvılara karşı güçlü bir şekilde ıslanmama özelliği gösterir ve cam, tekstil gibi çeşitli yüzeylere uygulanabilir. Ayrıca, üretilen kaplamaların kimyasal ve termal dayanımlarının iyi olduğu görülmüştür [15]. Sparks ve arkadaşları (2013), hidrofobik kaplamaların spreyle uygulanması ve ortam koşullarında fotopolimerizasyon yoluyla cam, kağıt, taş ve pamuklu kumaş dahil olmak üzere çeşitli yüzeyler üzerinde uygulanmıştır. Pentraeritrol tetra(3-merkaptopropionat) (PETMP), triallil izosiyyanurat (TTT), 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilsiklotetrasiloksan (TMTVSi) ve hidrofobik füme silika nanopartiküllerinden oluşan UV ile kürlenebilir hibrit inorganik-organik tiyol-en reçinelerinin püskürtülmesiyle elde edilir. Püskürtme biriktirme işlemi ve nanoparçacık yığılması/dağılımı hem mikro hem de nano ölçekli pürüzlülük sergileyen hiyerarşik morfolojilere sahip yüzeyler sağlar. TMTVSi ve hidrofobik silika nanoparçacıklarının konsantrasyonuna bağlı olan ıslatma davranışı, nihayetinde yüksek statik su temas açıları ($>150^\circ$), düşük temas açısı histerezisi ve düşük yuvarlanma açıları ($<5^\circ$) olan kaplamalar sağlamak için geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Çapraz bağlı tiyol-en kaplamalar solventlere karşı dayanıklıdır, düşük ve yüksek pH'ta kararlıdır ve yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kaldıktan sonra aşırı hidrofobik ıslatma davranışını korur [14].



Şekil 1.5. Sprey ile uygulamaya ait şematik gösterim [14].

1.4. Leke Tutmayan (Anti-Smudge) Kaplamalar

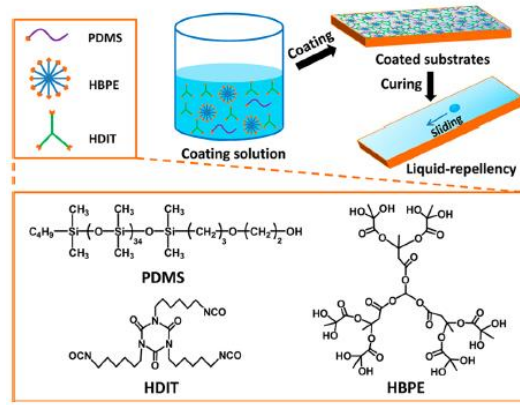
Leke önleyici kaplamalar, önemli miktarda su ve yağ iticiliği sergileyen, kendi kendini temizleyen hidrofobik/süperhidrofobik kaplamalardır. Su ve yağ bazlı sıvıların, kaplanmış yüzey üzerinden kolaylıkla yuvarlanmasını ve bu sayede kirletici madde kalıntısı bırakmadan kolaylıkla temizlenebilmesi sağlarlar. Leke önleyici kaplamaları elde etmek için kullanılan süper amfifobik yüzeylerde temas 150° 'den büyükse malzemenin yüzeyi süperhidrofobik hale gelir. Ancak malzemenin süperhidrofobik olarak adlandırılabilmesi için temas açısı histerezisi (CAH) veya yuvarlanma açısı adı verilen bir özelliği de sergilemesi ve 10° 'den küçük olması gerekir.

Bu tür kaplamaların hazırlanmasında karmaşık yöntemlerin kullanılması, optik geçirgenliklerinin düşük olması ve mekanik olarak zayıf olmalarından dolayı kullanımını sınırlandırmaktadır [16].

Leke tutmayan kaplamalar, geniş uygulama alanlarıyla günlük yaşamımızda yer almaktadır. Gökdelen camlarında leke oluşumunu engellemesi ve yağmurlu bir günde kiri kolayca uzaklaştırması, ham petrol boru hatlarında sürtünme ve çamur birikimini azaltarak, mutfak davlumbazlarında yağ dumanı birikimini önleyerek ve metalleri korozyona karşı koruması, akıllı telefonlarda kullanıldığında parmak izinin oluşumunu azaltması ve ekran temizliğini kolaylaştırması gibi uygulama örnekler verilebilir [17,18]. Leke tutmayan kaplamaların hazırlanmasında iki ana yaklaşım bulunmaktadır. İlk yaklaşım, nanopartiküller kullanma, aşındırma, elektrospinning, litografi gibi metotlar kullanılarak hazırlanan düşük yüzey enerjisine sahip hiyerarşik pürüzlü yüzeyler oluşturmaktır. Bu yöntemle hazırlanan kaplamalarda yağ ve su damlacıklarına karşı yüksek temas açısı gösterir ve yüzeyi ıslatmadan kolayca akmasını sağlar. Bu

kaplamaların hidrofobikliğinin yüksek olmasına rağmen mekanik dayanıklılığı ve optik geçirgenliği zayıftır. Diğer bir yaklaşım ise pürüzsüz leke tutmayan kaplamaların hazırlanmasıdır. Bu kaplamaların temas açılarının yüksek olmamasına rağmen düşük kayma açısı sağlanabilir. Pürüzsüz kaplamalar leke oluşumu engellemekte ve temizliği kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, mekanik dayanıklılığı ve şeffaf olması da diğer avantajlarına birkaç örnek olarak verilebilir [17].

Zhong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hidroksil sonlu hiper dallı polyester (HBPE), mono-hidroksil sonlu poli(dimetilsiloksan) (PDMS) ve heksametilen diizosiyanat trimer (HDIT) kullanılarak yeni bir leke tutmaz kaplama sistemi geliştirilmiştir. HBPE, yeterli çapraz bağlanma bölgeleri sağlayan bir kaplama öncüsü olarak kullanılırken, PDMS kaplamalara düşük yüzey enerjisi sağlamak için kullanılmıştır. HDIT ise yüksek çapraz bağlanma oluşturmak için kürleme ajanı olarak seçilmiştir. Elde edilen kaplamalar, %0,5 PDMS içeriği ile yüksek şeffaflık göstermiş ve çeşitli sıvılara karşı (su, heksadekan, tuzlu su çözeltisi, güçlü alkali çözelti, güçlü asit çözeltisi, pompa yağı ve ham petrol) dikkate değer bir iticilik sergilemiştir. Bu sıvılar kaplanmış yüzeyden iz bırakmadan kaymıştır. Ayrıca kaplamalar, olağanüstü kendi kendini temizleme performansı göstermiş ve kaplanmış yüzeydeki kir, su veya yağ ile kolayca temizlenebilmiştir. Kaplamalar, 300 kez yazma ve silme döngüsünden sonra bile mürekkep büzüşme özelliğini korumuştur. Yapay parmak izi sıvısına, yağ bazlı mürekkebe, boyaya ve su bazlı lekelerle karşı olağanüstü direnç göstererek parmak izi ve grafiti önleyici uygulamalar için potansiyel sunmuştur. Ayrıca, kaplamalar yüzeyleri güçlü kimyasal korozyona karşı koruyarak üstün kimyasal koruma performansı sergilemiştir. Aşınmaya, darbeye ve bükülmeye karşı mekanik olarak sağlam olan kaplamalar, leke tutmaz özelliklerini kaybetmeden 5000 aşınma döngüsüne dayanabilmiştir. Son olarak kaplamalar, çeşitli yüzeylere mükemmel yapışma özelliği göstermiştir. Ticari olarak temin edilebilen ve çevre dostu ajanların kullanılması, son derece düşük PDMS içeriği ve basit üretim prosedürü, bu kaplama sistemini pratik uygulamalar için daha çekici hale getirmektedir [18]. Şekil 1.6'da bu çalışmaya ait aşırı dallanmış polyester bazlı leke önleyici kaplamaların sentezi gösterilmiştir.

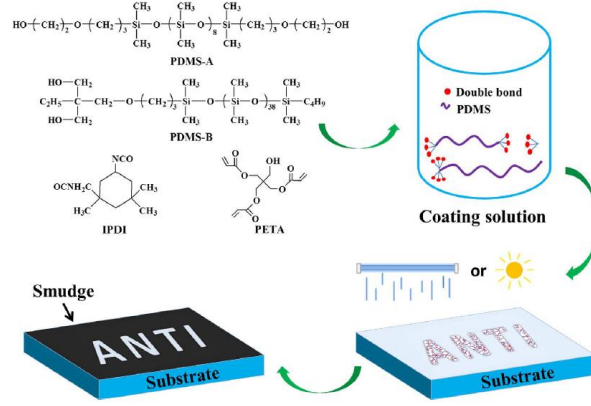


Şekil 1.6. Aşırı dallanmış polyester bazlı leke önleyici kaplamaların sentezi [18].

Leke tutmayan kaplamalar ilgili başka çalışma örneği ise flor içermeyen, su bazlı, leke tutmaz bir yüzey kaplama sisteminin geliştirilmesidir. Zhong ve arkadaşları yaptığı çalışmada PDMS modifiye poliakrilat (WPMPA) ve trimetilolpropan tris (2-metil-1-aziridinpropionat) (TTMAP) kullanılmıştır. WPMPA'daki karboksil grupları ile TTMAP'taki aziridin halkaları arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu ile hidrofilik kısımlar ortadan kaldırılmış ve ortaya çıkan kaplama yüzeyinin çapraz bağlanma yoğunluğu artırılmıştır. Bu da yüzeyin leke tutmazlık performansını ve sağlamlığını önemli ölçüde geliştirmiştir. Elde edilen yüzeyler, su, heksadekan, iyodometan, dekan, etanol, ham petrol gibi çeşitli sıvılara karşı olağanüstü leke tutmazlık performansı göstermiştir. Ayrıca, bu yüzeyler asit ve alkali çözeltilere karşı kimyasal koruma özelliği sergilemiş ve kimyasal ve fiziksel hasarlara karşı kendini iyileştirme yeteneği göstermiştir. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen kaplamalarda optik geçirgenliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Su ve yağ bazlı boyalara, mürekkebe ve yapay parmak izine karşı olağanüstü leke tutmazlık performansları sayesinde grafiti ve parmak izi önleyici amaçlar için de uygulanabilirler. Ayrıca, bu yüzeyler uzun süreli UV ışınlarına ve darbe ve çizilme gibi fiziksel hasarlara maruz kaldıktan sonra bile leke tutmazlık performansını koruyabilmiştir [19].

Zhong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada düşük yüzey enerjisi sağlamak için iki farklı hidroksil sonlu poli(dimetilsiloksan) (PDMS), çapraz bağlanmayı gerçekleştirmek için pentaeritritol triakrilat (PETA) ve çok fonksiyonlu monomerler oluşturmak için 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil izosiyanattan (IPDI) kullanılmıştır. Kaplanmış yüzeyler, 35 saniye boyunca UV lambasına maruz bırakılarak veya 2-3 saat doğal güneş

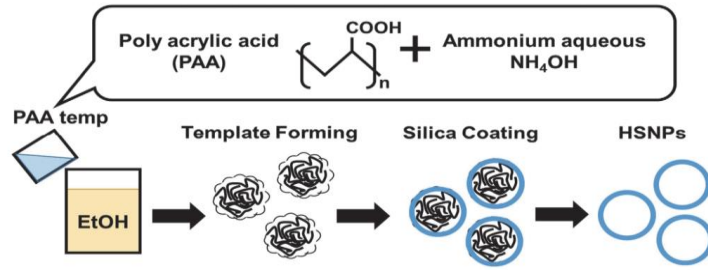
ışığı altında kürlenerek farklı yüzeylerde üstün leke tutmaz özelliklere sahip şeffaf bir kaplama elde edilmiştir. Şekil 1.7’de UV ile kürlenebilen bir leke tutmayan hidrofobik kaplama hazırlanışı gösterilmiştir [17].



Şekil 1.7. UV ile kürlenebilen bir leke tutmayan hidrofobik kaplama hazırlanışı [17].

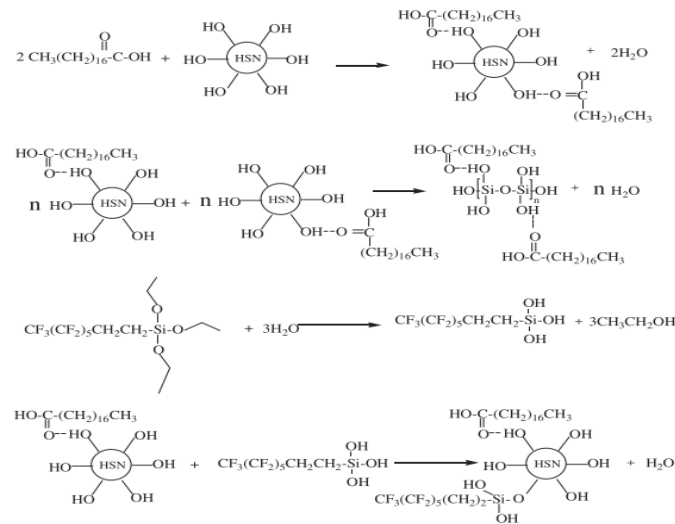
1.5. İçi boş silika nanopartiküller (Hollow Silica)

İçi boş silika nanopartikülleri, katı bir kabukla çevrelenmiş nano boyutlu içi boş bir iç kısma sahiptir. Bu yapı termal yalıtım, şeffaflık, ışık yayılımı, ayrıca ilaç yükleme/salınımı, katalizör desteği gibi özellikler göstermesini sağlar. Hava ve silika kabuk arasındaki yansıtma indeksindeki fark, içi boş silika nanopartiküllerinin ışık yayılımını artırır. Bu özellikleri içi boş silika nanopartiküllerinin boyutu, şekli ve kabuk mikro yapısı etkilemektedir [20]. Şeffaf kaplamalar elde edebilmek için ticari silika nanopartiküllerinin yanı sıra içi boş nanopartiküller (HSN) kullanılmaktadır. HSN’lerin üretimi için farklı yöntemler olsa da en yaygın üretim yöntemi poliakrilik asit, tetraetilortosilikat (TEOS) ve amonyak kullanılarak yapılan yöntemdir [21-24]. Tipik olarak PAA, amonyağın sulu çözeltisinde çözülür ve TEOS damla damla ilave edilir. Ardından oda sıcaklığında 10-20 saat arası karıştırılan karışımda HSN’ler oluşur. HSN’lerin oluşum mekanizması Şekil 1.8’de gösterilmiştir [20].



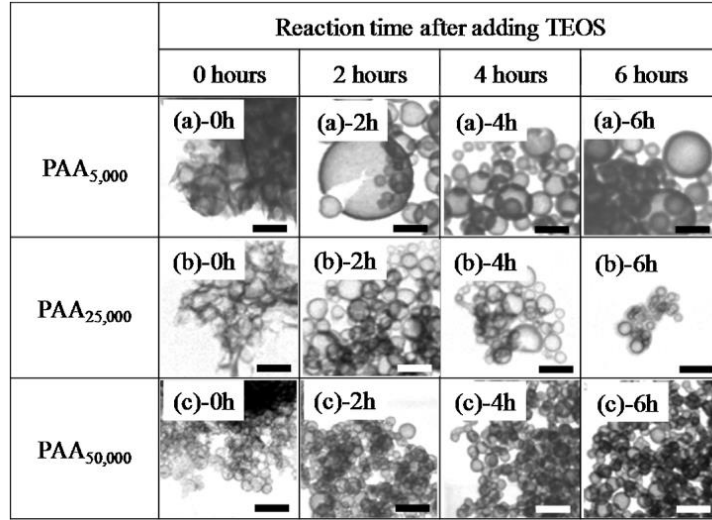
Şekil 1.8. HSN'lerin oluşum mekanizması [20].

Gao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada içi boş silika nanopartiküllerinin (HSN) stearik asit (STA) ve 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksilan (POTS) ile hidrofobik yüzey modifikasyonu ile şeffaf süperhidrofobik kaplamalar sentezlenmiştir. STA ile modifiye edilmiş HSN'ler (SHSN'ler), POTS ile daha da modifiye edilerek STA ve POTS ile birlikte modifiye edilmiş HSN'ler (SPHSN'ler) elde edilmiştir. HSN'lerin yüzey modifikasyonları Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Bu SPHSN'lerin püskürtme ile kaplanması ve ardından 150 °C'de 5 saat kurutulmasıyla cam yüzeyler üzerinde süperhidrofobik kaplamalar oluşturulmuştur. Elde edilen kaplamaların statik su temas açısı 160° ve kayma açısı 1°den düşük olarak ölçülmüştür. Bu kaplama, oda koşullarında 3 ay sonra bile süperhidrofobik özelliklerini korumuş, ayrıca su damlalarının çarpmasına, asidik ve bazik damlacıklara karşı dayanıklılık göstermiştir. Kaplama, görünür ve yakın kızılötesi bölgelerde iyi bir şeffaflık sergilemiş ve maksimum %89 oranında geçirgenlik sağlamıştır. Bu çalışma, büyük ölçekli şeffaf süperhidrofobik kaplamaların üretimi için basit, uygun maliyetli ve etkili bir yöntemdir.



Şekil 1.9. HSN'lerin yüzey modifikasyonları [24].

HSN üretiminde poliakrilik asidin (PAA) ve diğer kimyasalların etkisi incelenmiştir [23]. Şekil 1.10'da PAA'nın molekül ağırlığının etkisi ve karıştırma süresinin HSN çapına olan etkisi incelenmiştir. 5000, 25.000, 50.000 ve 250.000 gibi farklı moleküler ağırlıklara sahip dört çeşit PAA kullanılarak incelenmiştir. PAA'nın molekül ağırlığı artışı ile HSN'lerin çapları azalmıştır. 50.000 g/mol (Mw) molekül ağırlığına sahip PAA ile 35 nm çaplı HSN'ler elde edilebilmiştir.



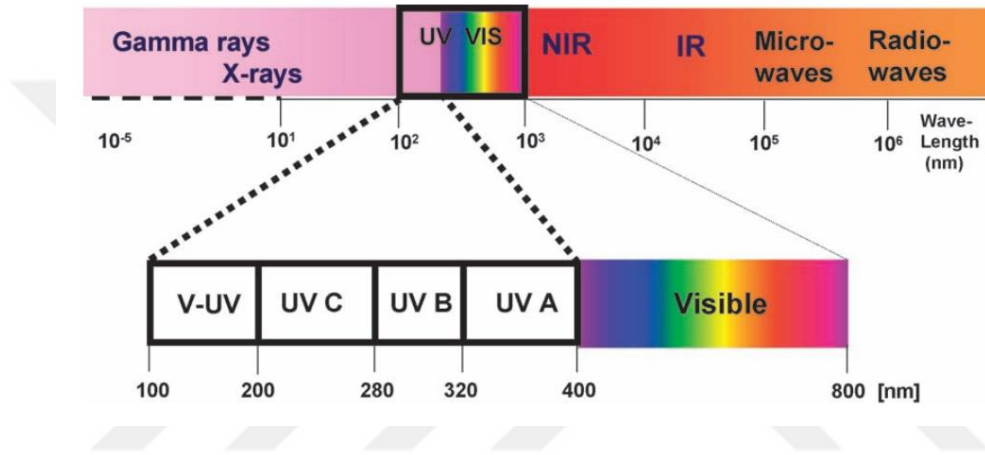
Şekil 1.10. HSN üretimine PAA'nın etkisi [23].

1.6. Ultraviyole Işık ile Kütleme Teknolojisi

Solvent bazlı kaplamalarda yaygın olarak bulunan uçucu organik bileşikler (VOC'ler), hava kirliliğine ve küresel ısınmaya katkıları nedeniyle 1970'lerden beri uluslararası regülasyonlarla düzenlemelere tabi tutulmuştur. Çevresel ve enerji endişeleri nedeniyle, kaplama endüstrisi geleneksel solvent bazlı kaplamalara sürdürülebilir bir alternatif olarak çözücü içermeyen ve enerji tüketimi düşük olan yüksek teknoloji UV ile kürlenmiş sistemlere yönelmiştir. Metaller, plastikler, cam, kâğıt ve ahşap dahil olmak üzere çok çeşitli malzemeler için yüzey koruması sağlayarak çeşitli endüstrilerde geniş uygulama alanı bulmuştur [25]. UV ile kürlenmiş sistemler hızlı, ortam sıcaklığında, solvent içermemesi avantajları yanı sıra fonksiyonel monomerler ve oligomerler sayesinde farklı uygulamalara uyacak şekilde kolaylıkla formüle edilebilir ve farklı kaplama uygulamalarının çeşitli viskozite gereksinimlerini karşılamayı sağlar [25,26]. Sağladığı avantajların yanı sıra UV lambasının mesafeyle azalan gücü, özellikle pigmentli

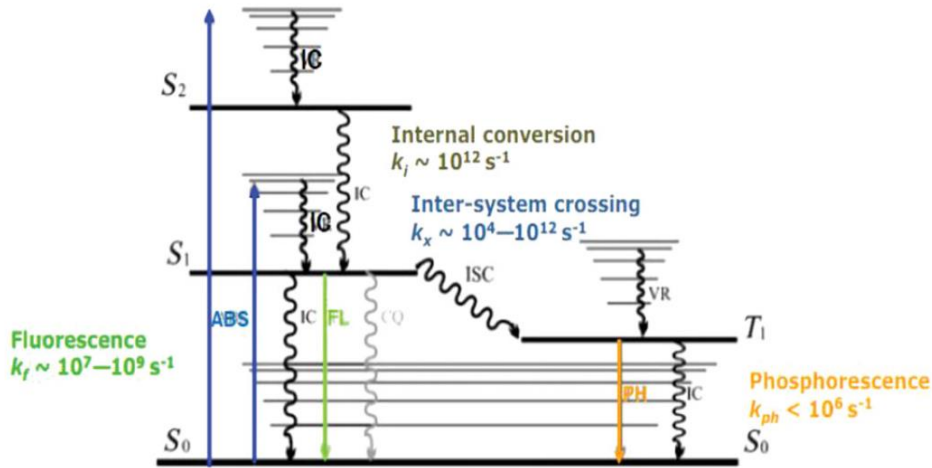
yüzeylerde sınırlı nüfuz derinliği, küreleme sırasında yaşanan hızlı büzülme ve yapışma sorunları gibi dezavantajlara da sahiptir.

Elektromanyetik spektrumun bir parçası olan ultraviyole bölgesi, 40 ila 400 nm aralığında dalga boyları Vakum UV, UV-A, UV-B ve UV-C radyasyonu olarak sınıflandırılır. Vakum UV, havadaki oksijen ve kuvars gibi yaygın bulunan malzemeler tarafından absorplandığından bu teknoloji için kullanımı uygun değildir. UV-A, UV-B ve UV-C esas olarak UV ile kürelenen sistemlerde için kullanılır [25,26] Şekil 1.11.'de elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Elektromanyetik spektrum [26].

Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil 1.12.'de Jablonsky Diagramı ile şematik olarak verilmiştir. Diyagramda, bir molekülün farklı elektronik durumları (temel durum (S_0), birinci uyarılmış durum (S_1), ikinci uyarılmış durum (S_2) vb.) dikey olarak sıralanır. Diyagram, absorpsiyon (ABS), floresans (FL), fosforesans (PK), iç dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçiş (ISC) gibi farklı geçişleri oklarla gösterir. Jablonski diyagramı, fotokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını anlamak için kullanılmaktadır.



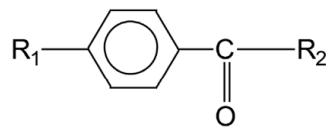
Şekil 1.12. Jablonsky Diagramı [27].

1.6.1. Fotokimyasal Polimerizasyon Yöntemleri

Fotopolimerizasyon, ışığın etkisiyle başlatıcı türler ve büyüyen zincir uçlarının yapısı radikaller/katyonlar ve bazı durumlarda anyonlar/zayıf bazlar olan monomerlerin polimerlere dönüştüğü bir süreçtir. Fotopolimerizasyon serbest radikal ve katyonik polimerizasyon olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Serbest radikal fotopolimerizasyon endüstriyel uygulamalara hakim olmasına rağmen, son yıllarda katyonik polimerizasyon da önem kazanmıştır [28].

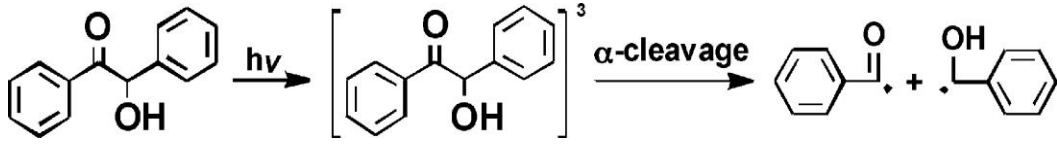
1.6.1.1. Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu

Akrilat ve metakrilat monomerleri, tiyol-en sistemleri, doymamış polyester reçinesi olmak üzere üç ana yaygın olarak kullanılan UV ile kürlenebilir sistemler vardır [27]. Serbest radikal polimerizasyon için fotobaşlatıcılar, parçalanma (tip I) ve H-abstraksiyon tipi (tip II) başlatıcılar olarak sınıflandırılır. Tip I fotobaşlatıcıların çoğunluğu, uygun süstitüsyona sahip aromatik karbonil bileşikleridir. Tip I fotobaşlatıcılarının çoğunluğu benzoil kromofor esaslıdır. Şekil 1.13'te benzoil kromoforun yapısı gösterilmiştir.



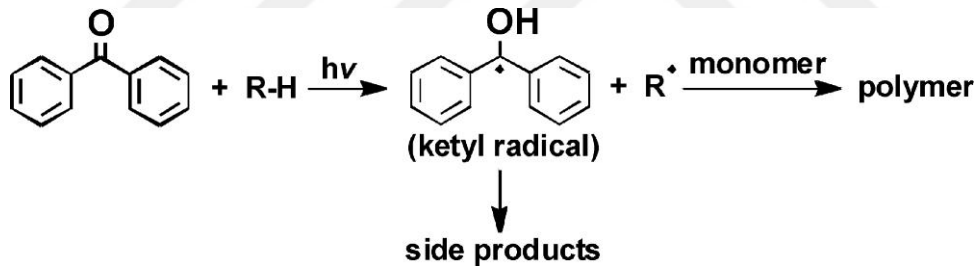
Şekil 1.13. Benzoil kromoforun yapısı [27].

Işık absorpsiyonu ile benzoin ve türevleri, benzil ketaller, asetofenonlar, aminoalkil fenonlar, O-asil-R-oksimino ketonlar, R-hidroksialkil ketonlar ve asifosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden α -bölünmesine uğrar ve Şekil 1.14'te benzoin örneğiyle gösterildiği gibi serbest radikaller üretir. [28].



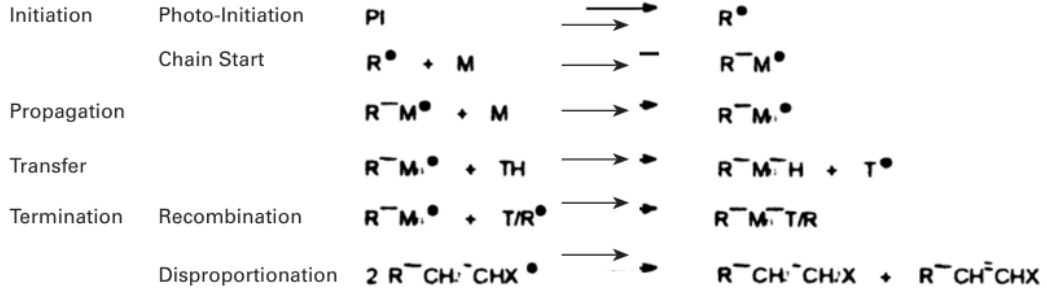
Şekil 1.14. Benzoinin fotolitik α -bölünmesi [28].

Tip II fotobaşlatıcılar, bu sınıf, ışık absorpsiyonu sonucu önce uyarılmış bir duruma geçen ve ardından başka bir molekülle (genellikle hidrojen vericisi olan amin veya tiyol) etkileşime girerek serbest radikaller oluştururlar. Benzofenon, tiyoksanton, benzil ve kinonlar gibi aromatik ketonların hidrojen vericileri eşliğinde fotolizi, karbonil bileşiğinden oluşan bir ketil radikalinin ve hidrojen vericisinden türetilen başka bir radikalın oluşumuna yol açar. Şekil 1.15'te, benzofenon örneği üzerinden Tip II fotobaşlatıcıların genel mekanizması gösterilmektedir [28].



Şekil 1.15. Tip II fotobaşlatıcıların genel mekanizması [28].

Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonunu başlatma, yayılma, zincir transferi ve sonlanma olmak üzere dört temel adımdan oluşmaktadır. Fotobaşlatıcı, uygun dalga boyunda ışık ile uyarılarak serbest radikaller (R^*) oluşturur. Serbest radikaller, monomer moleküllerine (M) saldırarak monomer radikalini (M^*) oluşturur ve polimerleşme sürecini başlatır. Oluşan monomer radikali (M^*), başka bir monomer molekülü ile reaksiyona girerek başlar ve reaksiyonun ilerlemesi monomerlerin ardışık olarak eklenmesiyle sağlanır. Büyüyen polimer zincirin sonlanması iki polimer zincirinin birleşmesi veya orantısızlaşması şeklinde olabilir [29]. Şekil 1.16'da serbest radikal fotopolimerizasyon aşamaları gösterilmiştir [29].



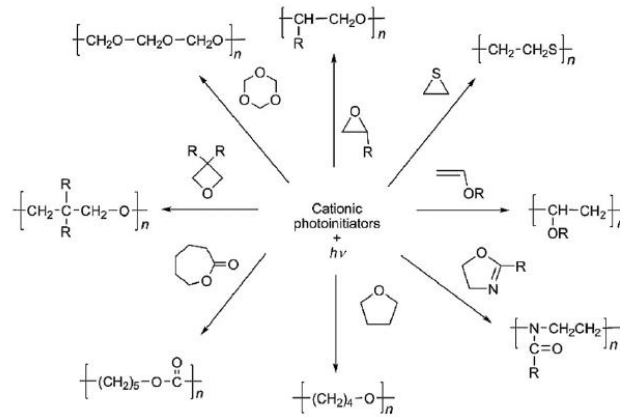
Şekil 1.16. Serbest radikal fotopolimerizasyonun reaksiyon aşamaları [29].

Serbest radikal fotopolimerizasyonunun dezavantajlarından biri oksijen inhibisyonudur. Bu sorun, yüzey alanı geniş olan kaplamalarda daha belirgindir. Polimerizasyonda rol oynayan uyarılmış haller, başlatıcı ve yayılma radikalleri gibi çeşitli reaktif türler, O_2 tarafından son verilir. Uyarılmış hallerin oksijen tarafından söndürülmesi, birincil fotokimyasal reaksiyonun verimini düşürür. Ayrıca, oksijenin başlatıcı ve yayılma radikalleri ile tepkimesi sonucu oluşan kararlı peroksil radikalleri, polimerizasyonun başlamasını ve devam etmesini engeller [27,28].

1.6.1.2. Katyonik Fotopolimerizasyon

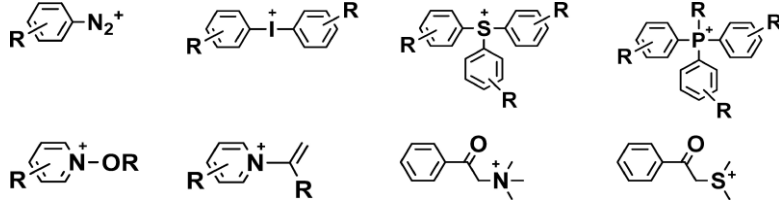
Katyonik polimerizasyonun başlatılması, fotokimyasal yöntemler aracılığıyla gerçekleştirilir ve bu süreçte Lewis veya Brønsted asitleri oluşturacak şekilde fotolize olabilen bir fotobaşlatıcı kullanımı zorunludur. Günümüzde, Brønsted veya protonik asitler üreten bileşikler, ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Katyonik fotobaşlatıcıların fotolizi sonucu asit oluşumunun yanı sıra serbest radikallerin de açığa çıktığı bilinmektedir [31]. Katyonik fotopolimerizasyon hızlı kürlenmesi, oksijenden etkilenmemesi ve çok çeşitli özelliklerde polimer malzemeler üretilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu çok yönlülük sayesinde UV ile başlatılan katyonik polimerler; kaplamalar, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri, mikroelektronik fotorezistler, baskı plakaları ve kompozitler gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır [24]. Katyonik sistemlerin en önemli avantajlarından biri, fotopolimerizasyon reaksiyonu esnasında %2 ile %5 arasındaki düşük büzülme oranı sayesinde gelişmiş yapışma özelliğidir. Buna ek olarak, kullanılan tüm ürünlerin düşük viskoziteli sıvılar olması ve bileşiklerin kolayca karışabilmesi, bu sistemlerin kullanımını kolaylaştırmaktadır. Bu sayede, formülasyon

bileşenlerini birleştirmek için genellikle basit bir karıştırma işlemi yeterlidir [31]. Katyonik polimerizasyon, bir kez başlatıldıktan sonra sonlanmaz ve ışık kaynağı çıkarıldıktan sonra bile önemli bir süre devam edebilir. Bu süreç genellikle "karanlık reaksiyon" olarak adlandırılır. Serbest radikaller ise çeşitli bimoleküler sonlandırma adımlarıyla söndürülür ve polimerizasyon ışık yokluğunda hızla durur. Bu durum, katyonik polimerizasyonun serbest radikal polimerizasyonundan farklılaştığı önemli bir özelliktir [24,30]. Katyonik polimerizasyona yatkın olan epoksi ve vinil eter bazlı monomerler kullanılmaktadır. Vinil eterler, stiren ve N-vinilkarbazol gibi doymamış monomerlerin karbokatifonik ekleme polimerizasyonu ile epoksi monomerler, siklik eterler, laktonlar ve siklik asetallerin halka açılma polimerizasyonlarında kullanılmaktadır. Şekil 1.17'de katyonik fotokürlenebilen monomerler gösterilmiştir [28,30].



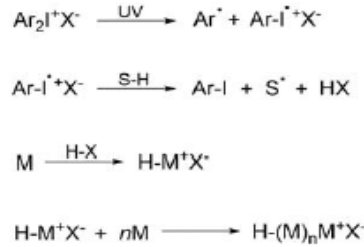
Şekil 1.17. Katyonik fotokürlenebilen monomerler.

Katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında fotobaşlatıcı olarak sıklıkla, güçlü Lewis asitleri olan heksafloroantimonik asit (HSbF₆) ve heksaflorofosforik asit (HPF₆) gibi süper asitlerin diaryliodonium ve triarylsülfonyum tuzları kullanılır. Bu onyum tuzları, yüksek fotosensitiviteye sahip olmalarının yanı sıra, ışık yokluğunda dikkate değer bir termal stabilite sergilerler. Bu özellikleri sayesinde, yüksek reaktivliğe sahip oligomerik ve monomerik sistemlere kolaylıkla entegre edilebilirler ve hızlı kürlenme süreçlerine olanak tanırırlar [24,30]. İyodonyum ve sülfonyum tuzlarının katyonik polimerizasyon için fotobaşlatıcı olarak kullanımıyla birlikte, çeşitli yeni onyum tuzları geliştirilmiştir. Şekil 1.18.'te katyonik polimerizasyon için kullanılan onyum tuz fotobaşlatıcılar gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Katyonik Polimerizasyon için Onyum Tuz Fotobaşlatıcılar [28].

UV ışını ile başlatılan katyonik polimerizasyonun genel mekanizması Şekil 1.19'da gösterilmiştir. Fotobaşlatıcı olarak diaryliodonium tuzu kullanılmaktadır ve UV ışığının soğurulması, diaryliodonium tuzunun karbon-iyot bağının hem homolitik hem de heterolitik bölünmesine neden olur. Fotoliz reaksiyonundan çıkan radikal ve radikal katyon türleri, bir araya gelerek süperasitler oluştururlar. Oluşan asidin gücü, başlangıçtaki onyum tuzundaki anyona bağlıdır. BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- ve SbF_6^- gibi anyonları taşıyan fotobaşlatıcılar süperasitler oluşturur. Katyonik fotopolimerizasyonda, aynı katyona sahip onyum tuzlarının reaktivitesi, anyonların nükleofilikliği ve boyutuyla ilişkilidir: $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$. Bu güçlü asitler, monomerin protonlanması yoluyla katyonik polimerizasyonu başlatır. Reaksiyon, ışık olmadan da devam ederek polimer zincirinin uzamasını sağlar [25,30].



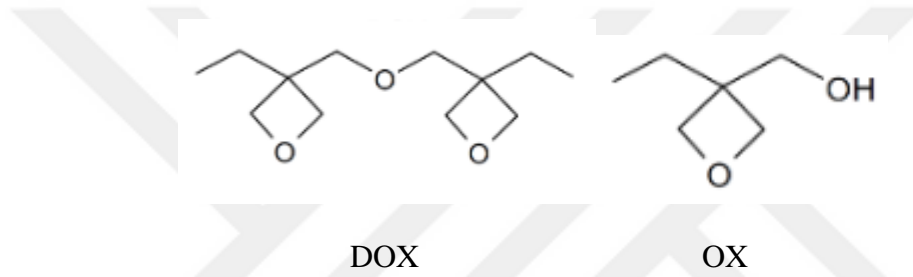
Şekil 1.19. Katyonik fotopolimerizasyonun genel mekanizması [28].

1.7. Oksetan

Oksetanlar veya trimetilen oksit türevleri, katyonik sistemler için reaktif substratlar olarak kullanılan bileşiklerden biridir. Oksetanın kendisi düşük viskoziteli, düşük kaynama noktalı (50 °C) berrak bir sıvıdır. Bununla birlikte, oksetan türevleri, düşük viskozitelerini koruyan ve genel olarak katyonik polimerizasyona uğradığı ve katyonik fotobaşlatıcıların varlığında ışınlandığında polimerize olduğu gösterilen daha yüksek kaynama noktalı (daha düşük buhar basınçlı) bileşiklerdir. Oksetanlar, yüksek derecede gerilmiş halka yapısına sahip fonksiyonel gruplar içeren ve kolay katyonik halka açılma







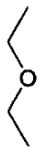

polimerizasyonuna uğrayabilen bileşiklerdir. Çoğu ticari epoksitten daha az toksik ve uçucudurlar, bu da onları üç boyutlu görüntüleme uygulamalarında ve dış kompozitlerinde vb. kullanımlar için cazip kılar [33]. Oksetanın, sikloalifatik epoksitlere kıyasla polimerizasyonun başlaması için nispeten uzun bir indüksiyon süresine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak, elektron verici gruplar oksetan halkasının ikinci konumuna yerleştirilirse, katyonik reaktivitesi büyük ölçüde artar. [31].

OX, 3-etil-3-oksetanmetanol bir hidroksil ve bir oksetan olmak üzere iki fonksiyonel grup içermektedir. DOX, 3,3'-(Oksibis(metilen)) bis(3-etiloksetan) iki adet reaktif oksetan grubu bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak olan oksetan monomerleri Şekil 1.20' de gösterilmiştir [32].



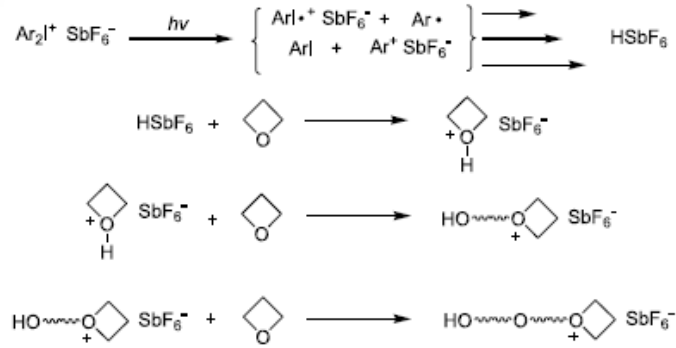
Şekil 1.20. Oksetan monomerlerinin kimyasal yapısı [32].

Sasaki (2000), bu çalışmada, katyonik fotopolimerizasyonda oksetan monomerinin kürlenme özellikleri incelenmiştir. Oksetan monomerlerin epoksi monomerleri ile karşılaştırıldığında nasıl performans gösterdiğini ve UV ile kürlenmiş katyonik kaplama malzemeleri olarak potansiyellerini değerlendirmesi amaçlanmıştır. Çalışma, oksetanların epoksi monomerlerine kıyasla daha yüksek reaktiviteye sahip olduğunu, özellikle polimerizasyonun erken aşamalarında oksetan halkasının yüksek bazlığından dolayı daha hızlı reaksiyona girdiğini göstermiştir. Yapılan çalışmalarda oksetan monomerlerinin artışı, viskoziteyi düşürürken yüzey kürlenme hızını artırdı. Monofonksiyonel oksetanlar kürlenmiş filmin esnekliğini artırırken, difonksiyonel oksetanlar solvent direncini geliştirdi. Bazı formülasyonlarda, özellikle yüksek oksetan içeriği olanlarda yapışma sorunları gözlemlenmesine rağmen, oksetanlar, hızlı kürlenme, düşük viskozite ve geliştirilmiş solvent direnci gibi özellikleri nedeniyle fotokatyonik UV kürlenme sistemleri için uygun bir bileşendir [32]. Şekil 1.21.'de Halkalı eterlere ait baziklik ve halka gerilimleri gösterilmiştir [32].

				
Ring strain (kJ/mol)	114	107	23	5
				
pKa	2.0	2.1	3.6	3.7

Şekil 1.21. Halkalı eterlere ait baziklik ve halka gerilimleri [32].

Fotobaşlatıcı ve monomer karışımı içeren ışıkla uyarılması sonucunda fotobaşlatıcı fotolizle Brønsted süperasit türleri üretir. Süperasit, hızlı bir asit-baz reaksiyonu ile bir monomeri protonlayarak sekonder bir oksonyum iyonu oluşturur. Bu protonlanmış monomer, başka bir monomerle reaksiyona girerek tersiyer oksonyum iyonu içeren bir dimer oluşturur. Reaksiyon bu şekilde ilerleyerek monomerin halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşmesini sağlar. Oksetan monomerinin katyonik fotopolimerizasyonu Şekil 1.22’te gösterilmiştir [34].



Şekil 1.22. Oksetan Monomerinin Katyonik Fotopolimerizasyonu

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

a) Curalite™ Ox



Tedarikçi: Perstorp

Moleküler Formülü: C₆H₁₂O₂

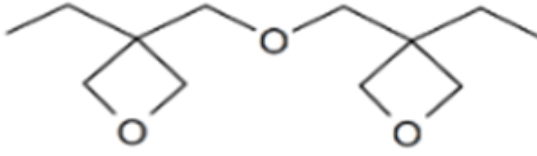
Madde Adı: 3-etil-3-oksetanemetanol (Oksetan monoalkol)

CAS No: 3047-32-3

EC No (EU Index No): 221-254-0

Moleküler Ağırlık: 116 g/mol

b) Curalite™ OxPlus



Tedarikçi: Perstorp

Moleküler Formülü: C₁₂H₂₂O₃

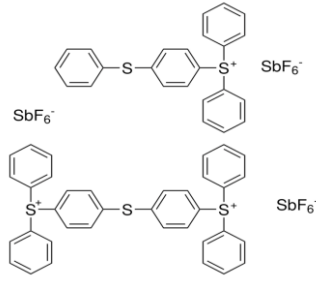
Madde Adı: 3,3'-[oxybis(methylene)] bis[3-ethyl]-oxetane

CAS No: 18934-00-4

EC No (EU Index No): 444-140-4

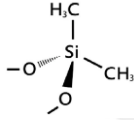
Moleküler Ağırlık: 214,3 g/mol

c) Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzları, karışık, % 50 w/w propilen karbonat



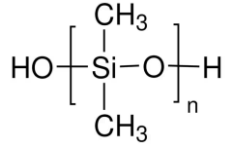
Tedarikçi: Sigma-Aldrich
CAS No: 109037-75-4
Yoğunluk: 1,410 g/mL (25 °C)
Kürlenme Zamanı: ≤ 50 s
Kaynama Noktası: >220 °C

d) Hidrofobik Füme Silika



Tedarikçi: EVONIK
Madde Adı: AEROSIL R 972
CAS No: 68611-44-9
Ortalama Partikül Boyutu: 16 nm
Spesifik Yüzey Alanı: 110 ±20 m²/g

e) Poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated



Tedarikçi: Sigma-Aldrich
Madde Adı: PDMS
CAS No: 70131-67-8
Moleküler Ağırlık: ortalama M_n ~550
Yoğunluk: 0,95 g/mL (25 °C)
Viskozite: ~25 cSt
Kaynama Noktası: 182 °C

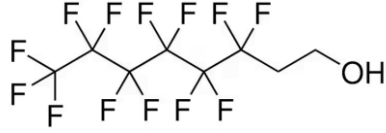
f) Capstone FS-83

Tedarikçi: DuPont
Moleküler Formülü: Kısmen florlanmış akrilik kopolimer, %35'lik (bütil asetat içinde)

Parlama Noktası: 28 °C

Madde Adı: Poly(Hexadecyl Acrylate/2-Hydroxyethyl Methacrylate/Octadecyl Acrylate/ 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyl Methacrylate)

g) 1H,1H,2H,2H-Perfloro-1-oktanol



Tedarikçi: Sigma-Aldrich

Moleküler Formülü: C₈H₅F₁₃O

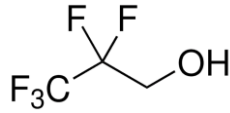
CAS No: 647-42-7

Moleküler Ağırlık: 364,1 g/mol

Yoğunluk: 1,651 g/mL (25 °C)

Kaynama Noktası: 88-95 °C

h) 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol



Tedarikçi: Sigma-Aldrich

Moleküler Formülü: C₃H₃F₅O

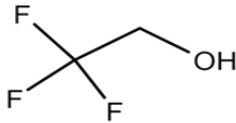
CAS No: 422-05-9

Moleküler Ağırlık: 150,05 g/mol

Yoğunluk: 1,505 g/mL (25 °C)

Kaynama Noktası: 80 °C

i) 2,2,2-Trifloroetanol



Tedarikçi: Alfa Aesar

Moleküler Formülü: C₂H₃F₃O

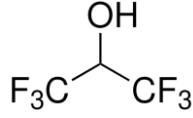
CAS No: 75-89-8

Moleküler Ağırlık: 100,04 g/mol

Yoğunluk: 1,391 g/mL (25 °C)

Kaynama Noktası: 74-75 °C

j) 1,1,1,3,3,3-Hekzafloro-2-propanol



Tedarikçi: Alfa Aesar

Moleküler Formülü: C₃H₂F₆O

CAS No: 920-66-1

Moleküler Ağırlık: 168,04 g/mol

Yoğunluk: 1,619 g/mL (25 °C)

Kaynama Noktası: 59-60°C

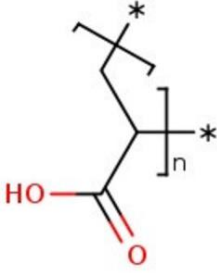
k) Amonyak 25%

Tedarikçi: İzmir Teknik Kimya

Moleküler Formülü: NH₃

CAS No: 1336-21-6

l) Poliakrilik Asit, ağırlıkça %50'lik sulu çözelti



Tedarikçi: Thermo Scientific Chemicals

Moleküler Formülü: (C₃H₄O₂)_n

CAS No: 9003-01-4

Moleküler Ağırlık: 3000- 5000 g/mol

m) Etanol

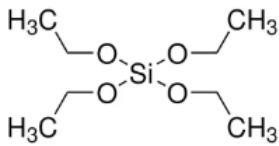
Tedarikçi: Merck

Moleküler Formülü: C₂H₅OH

CAS No: 64-17-5

Moleküler Ağırlık: 46.07 g/mol

n) Tetraetil ortosilikat (TEOS)



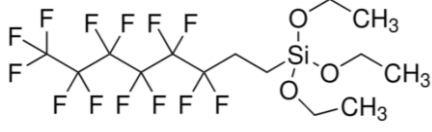
Tedarikçi: Merck

Moleküler Formülü: Si(OC₂H₅)₄

CAS No: 78-10-4

Moleküler Ağırlık: 208.33 g/mol

o) 1H,1H,2H,2H-Perflorooktiltrietoksisilan (PFOTES)



Tedarikçi: Sigma Aldrich

Moleküler Formülü: C₁₄H₁₉F₁₃O₃Si

CAS No: 51851-37-7

Moleküler Ağırlık: 510.36 g/mol

2.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

2.2.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

Perkin Elmer Spektrum100 ATR-FTIR Spektrofotometre cihazı kullanılarak sentezlenen yapıların karakterizasyonu incelenmiştir.

2.2.2. Temas Açısı Testi

Temas açısı ölçümlerinde Krüss marka FM41 model temas açısı ölçüm cihazı ile analizler oda sıcaklığında ve her bir örnek için en az üç ölçüm yapıp sonuçların ortalamaları kullanılmıştır. Yüzey enerjisi ölçümleri su, etilen glikol ve diiodometan, kullanılarak Owens-Wendt-Rabel & Kaelble yaklaşımına göre yapılmıştır.

2.2.3. Sarkaç Sertliği Testi

Hazırlanan filmlerin sertlik testleri BYK Gardner markası sarkaç sertliği cihazı ile Konig/sec ölçü biriminde yapılmıştır.

2.2.4. Yapışma (Cross-cut) Testi

ASTM D3359 Test Metodu B'e göre kaplamaların yüzeye yapışma mukavemeti değerlendirilmiştir. Kaplama yüzeyine belirli aralıklarla paralel çizgiler yatay ve dikey olarak birbirine dik olacak şekilde çizilir. Ardından standart bir bantla yüzeyin yapışması değerlendirilir.

2.2.5. Kalem Sertlik Testi

ASTM D3363 standartına göre kaplamaların yüzeyinin çizilmeye karşı direncini

belirlemek için 1H-7H aralığında farklı sertlik derecelerine sahip kalemler kullanılarak yapılmıştır.

2.2.6. Parlaklık Testi

TS EN ISO 2813 standartına göre BYK micro-TRI-gloss cihazı kullanılarak 20°, 60° ve 85°'de parlaklık değerleri ölçülmüştür.

2.2.7. UV/VIS Spektrofotometresi

SHIMADZU marka UV-VIS spektrofotometre cihazı ile hazırlanan çalışmaların belirli dalgaboylarına karşılık geçirgenlikleri ölçülmüştür.

2.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında SEM görüntülemeleri yapılmıştır.

2.2.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) görüntülemeleri yapılmıştır.

2.2.10. Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM)

İçi boş silika nanopartikül çalışmasının STEM görüntülemeleri Boğaziçi Üniversitesi'nde yapılmıştır.

2.2.11. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Agilent VNMRS 500 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi kullanılarak ¹H-NMR (500 MHz) analizleri yapılmıştır.

2.2.11. Ekipmanlar

Teflon Kalıp

40 mm x 10 mm x 5 mm ebatlarında serbest film hazırlanmasında teflon kalıplar

kullanılmıştır.

Sprey Tabancası

LOTUS marka 138 AirBrush Sprey Boya Hava Tabancası kullanılarak hazırlanan çalışmalar azot gazı ile püskürterek uygulama yapılmıştır.



Cam Lamler

Boyutları 25 x 76 mm ve kalınlığı 1-1,2 mm olan cam plakalara hazırlanan karışımları spreyleyerek uygulama yapılmıştır.

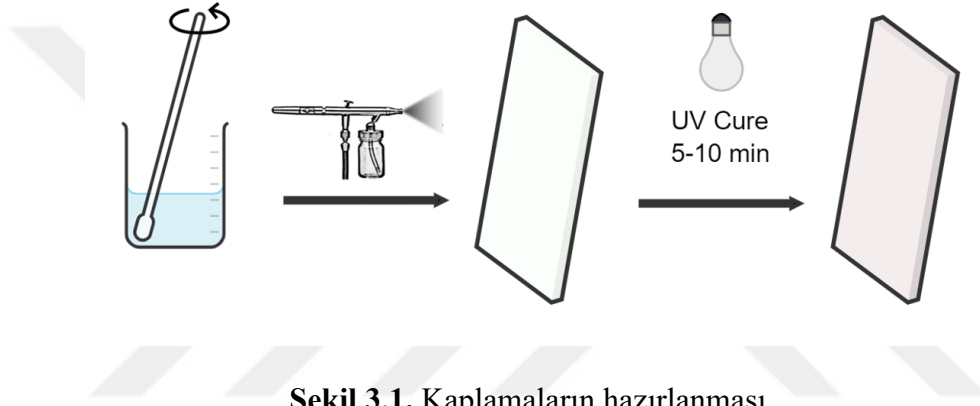


Ultrasonik Homojenleştirici Sonikatör

Bandelin Sonopuls Ultrasonik homojenizatör HD 3100 marka cihazı kullanılarak silika kullanılarak hazırlanan karışımlar homojenize hale getirilmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada şeffaf, püskürtülebilir ve solventsiz fotokürlenabilir leke önleyici kaplamalar sentezlenmesi için: florlu alkoller/sümfaktanların kullanımı, PDMS diolün kullanımı, hidrofobik silika nanopartiküllerin kullanımı, modifiye edilmiş içi boş silika nanopartiküllerin (HSN'ler) kullanımı ve modifiye edilmiş polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) kullanımı olmak üzere beş farklı yöntem uygulanmıştır. Tüm uygulamalarda Şekil 3.1'de gösterildiği gibi hazırlanmıştır. Kullanılan tüm sistemlerin püskürtülebilirliği, şeffaflık ve yüzey ıslatma özellikleri ölçüldü.



Şekil 3.1. Kaplamaların hazırlanması.

3.1. Leke önleyici kaplamaların hazırlanması

Bu çalışmada OX (3-ethyl-3-oxetanemethanol) ve DOX 3,3'-(Oxybis(methylene)) bis(3-ethyloxetane) monomerleri ve foto başlatıcı olarak triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu kullanılmıştır. Uygun formülasyonun belirlenmesi için OX ve DOX monomerleri ile fotobaşlatıcı farklı oranlarda çalışılmıştır. F0 çalışmasında ağırlıkça %30 OX, %70 DOX monomerlerinin toplam ağırlığının %4 foto başlatıcı, F0A çalışmasında ise %50 OX, %50 DOX monomerlerinin toplam ağırlığının %4 foto başlatıcı ve F0B %50 OX, %50 DOX monomerlerinin toplam ağırlığının %3 foto başlatıcı kullanılmıştır. Hazırlanan kaplamalar içerisinde F0 seçilmiştir. Bu formülasyon, düşük viskozite, yüksek yapışma ve iyi yüzey özellikleri sağlaması nedeniyle ön denemeler sonucunda seçilmiştir. Tablo 3.1'de baz formülasyonların belirlenebilmesi için yapılan ön denemeler belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Baz formülasyonun belirlenmesi

Numune	OX	DOX	Fotobaşlatıcı
F0	30,0%	70,0%	4,0%
F0A	50,0%	50,0%	4,0%
F0B	50,0%	50,0%	3,0%

3.1.1. Florlu alkoller/sürfaktanların kullanımı

1H,1H,2H,2H-perfloro-1-oktanol, 2,2,3,3,3-pentafloro-1-propanol, 2,2,2-trifloroetanol ve 1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-propanol olmak üzere dört farklı floro alkol DOX ve OX'un toplam ağırlığının %1'i kadar eklenmiştir. Solvent bazlı kısmen florlanmış bir akrilik kopolimer olan Capstone FS-83'te DOX ve OX'un toplam ağırlığının %1'i kadar eklenmiştir. 0,6 g OX ve 1,4 g DOX alüminyumla sarılmış bir beherde karıştırılıp 0,02 g floroalkol eklenmiştir. Son olarak karışımı PI (fotobaşlatıcı) 0,08 g eklenmiştir. Hazırlanan karışımlar azot gazı yardımıyla yaklaşık 20 – 25 cm mesafeden püskürtülerek cam plakalara uygulanmıştır. Kaplamalar 10 dakika boyunca UV ışığı altında kürlendirilmiştir. Ayrıca sıvı karışımların serbest filmlerini hazırlamak için teflon kalıplara döküp UV ışık altında kürlenmiştir.

3.1.2. PDMS kullanımı

PDMS diol, DOX ve OX'un toplam ağırlığının %0,1 ve %1'i kadar eklenmiştir. Yukarıda belirtilen şekilde uygulanmış ve kürlendirilmiştir.

3.1.3. Hidrofobik silika nanopartiküllerin kullanımı

Hidrofobik silika nanopartikül olarak Aerosil R 972 kullanılmıştır. %20, %30 ve %40 oranlarında silika nanopartikül içeren oksetan bazlı formülasyonlar hazırlandı. Silika nanopartikülleri oksetan monomerleri içinde dağıtmak ve bu karışımı püskürtebilmek için THF (Tetrahidrofur) kullanıldı. Parçacıkların homojen bir şekilde dağılmasını

sağlamak için karışım 10 dakika boyunca ultrasonikasyon işlemine tabi tutuldu. Ardından, yukarıda belirtilen şekilde uygulanmış ve kürlendirilmiştir.

3.1.4. Modifiye edilmiş içi boş silika nanopartiküllerin kullanımı

İçi boş silika nanopartiküllerin hazırlanmasında 4.5 ml sulu amonyak içinde çözünen 0,35 ml PAA (poliakrilik asit) eklenip 90 ml susuz etanol ile cam balon içerisinde karıştırıldı. Ardından kuvvetli manyetik karışım altında yaklaşık 1 saat içinde 5 parti halinde 2,25 ml TEOS ilave edildi. Oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldı. TEOS eklendikçe çözelti bulanıklaşmaya başladı ve hafif opak bir dispersiyon elde edildi. Hazırlanan içi boş silika çözeltisinden amonyağı uzaklaştırmak için çeker ocak içerisinde ağzı açık bir şekilde karıştırıldı. HSNP'ler, amonyak ve PAA'yı uzaklaştırmak için etanol ve su ile yıkanıp santrifüjleme (6000 rpm, 10 dakika) ile izole edildi. Modifiye içi boş silika nanopartiküller hazırlamak için izole edilen HSNP'ler (0,5 gram) 20 ml etanol içinde disperse edildi ve 0,3 gram PFOTES eklendi. Dispersiyon 60°C'de 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı ve FHSNP'ler yukarıda açıklandığı gibi santrifüjleme yoluyla elde edilmiştir [20,24].

3.1.5. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) kullanımı

120 ml metanol içerisinde 5 ml MPTS((3-merkaptopropil)trimetoksisilan), çözüldükten sonra, 10 ml derişik HCl_(aq) çözeltiye ilave edildi. Oluşan beyaz tortu dekantasyon ile ayrıştırıldıktan sonra birkaç kez soğuk metanol ile yıkanarak safsızlıklar ortamdandan uzaklaştırıldı. Kalan kütle diklorometan içerisinde çözüldükten sonra, birkaç kez su ile yıkandı. Organik faz ayrıştırıldı ve susuz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Bu yöntemle POSS-8SH elde edilmiştir [35,36]. POSS-8SH, POSS-4F-4SH elde etmek için literatüre göre 1H,1H,2H,2H-perflorooktil akrilat ile tepkimeye sokuldu. 1 mmol POSS-8SH, 20 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve 4 mmol 1H,1H,2H,2H-perflorooktil akrilat eklendi. Daha sonra, fotobaşlatıcı (Darocure 1173), POSS-8SH ve floroakrilatın toplam ağırlığının %1'i kadar olacak şekilde karışıma eklendi. Elde edilen karışım 10 dakika boyunca nitrojen kullanılarak arındırıldı. Ardından, 4 saat UV ışığına maruz bırakıldı. Son olarak, ortamdandan solvent uzaklaştırıldı ve mum benzeri bir madde olarak POSS-4F-4SH elde edildi [37,38].

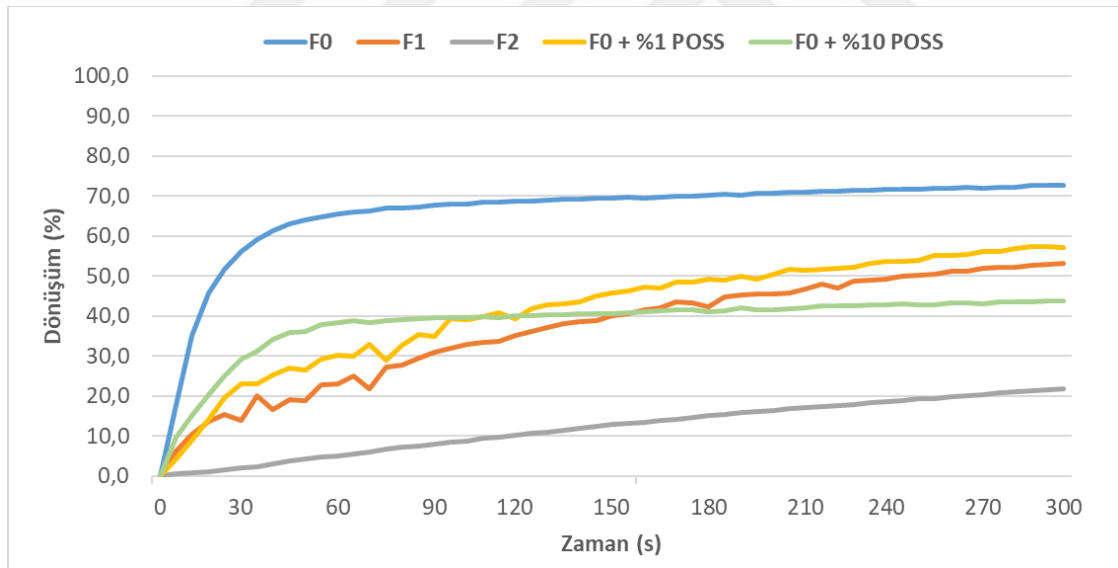
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Analizleri

Polimerizasyon dönüşümü, gerçek zamanlı Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile takip edildi. Şekil 4.1’de F0, F1, F2, F0 + %1 POSS ve F0 + %10 POSS çalışmalarına ait zamana karşı dönüşüm sonuçları gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar, Perkin Elmer ATR-FTIR spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirildi. Dönüşüm oranları, 980 cm⁻¹ civarındaki oksetan grubunun karakteristik IR soğurma bandının azalma miktarı izlenerek belirlendi. Hazırlanan numuneler, potasyum bromür (KBr) diskleri üzerine yayıldı ve ultraviyole (UV) ışık altında soğurma spektrumları kaydedildi. Elde edilen veriler, aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak dönüşüm yüzdelere dönüştürüldü:

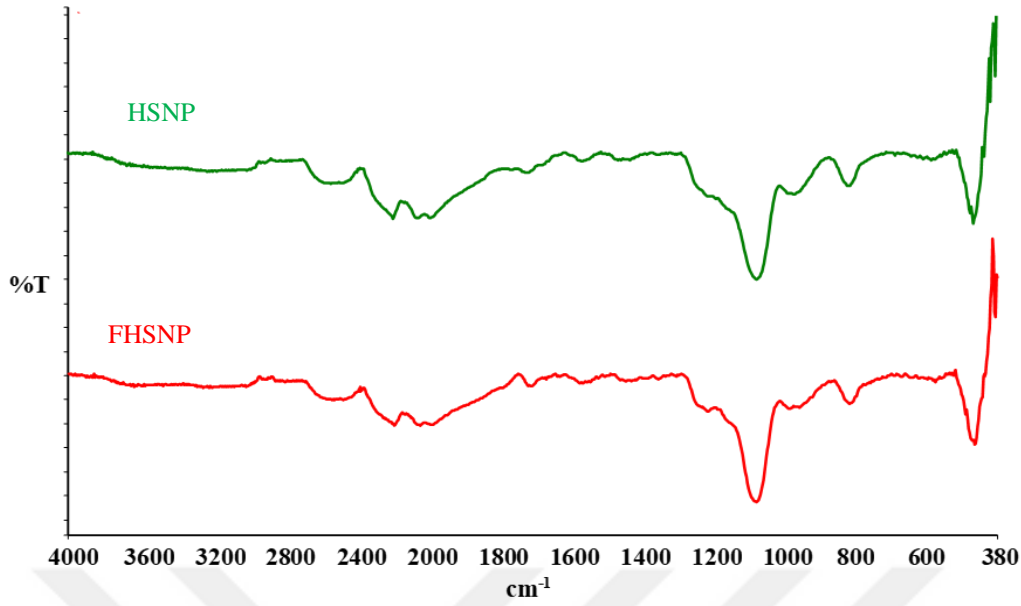
$$\text{Dönüşüm \%} = 100[1 - (A_t/A_0)]$$

A₀, oksetan grubunun başlangıçtaki absorbansını ve A_t ise t zamanındaki absorbansını temsil etmektedir.



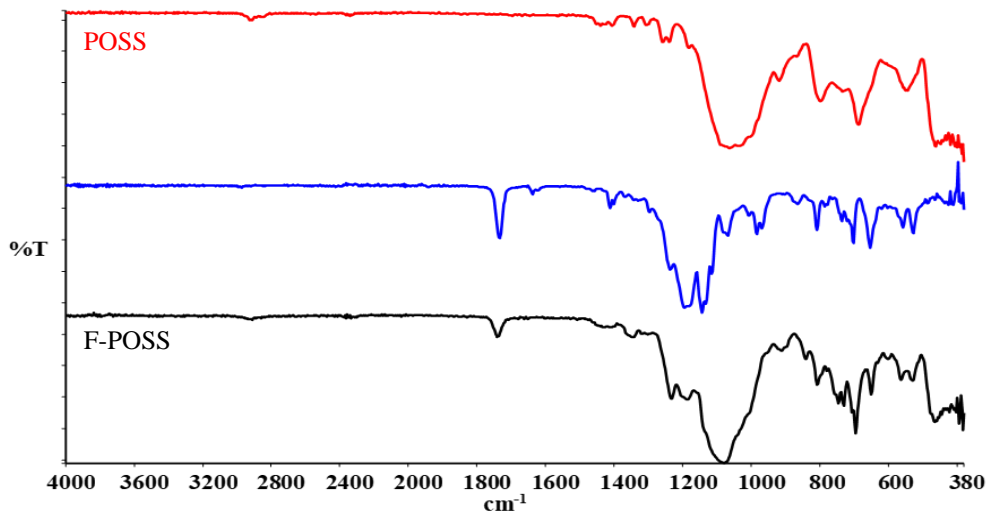
Şekil 4.1. Gerçek zamanlı FTIR spektroskopisi.

Baz formülasyonu olan F0, %70 en yüksek dönüşüm oranına sahiptir. Sterik etkiler, reaktivite değişimleri, ortamın homojen olmaması gibi faktörler oksetanın dönüşüm oranını etkilemiştir.



Şekil 4.2. HSNP'lerin ve FHSNP'lerin FTIR spektrumları.

HSNP'lerin ve FHSNP'lerin FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. 2800 cm^{-1} civarındaki gerilmeler $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ 'nin gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1700 cm^{-1} zayıf karboksil piki, PAA'nın reaksiyon sırasında azalarak HSNP ve FHSNP'lere dönüşmüştür. 1000 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} 'deki civarındaki güçlü pik, Si-O-Si bağları içerdiğini gösterir. Sırasıyla 500 ve 880 cm^{-1} 'de gözlenen pikler florlu fonksiyonel gruplardan kaynaklanan CF ve CF_3 'üne ilgilidir [24].



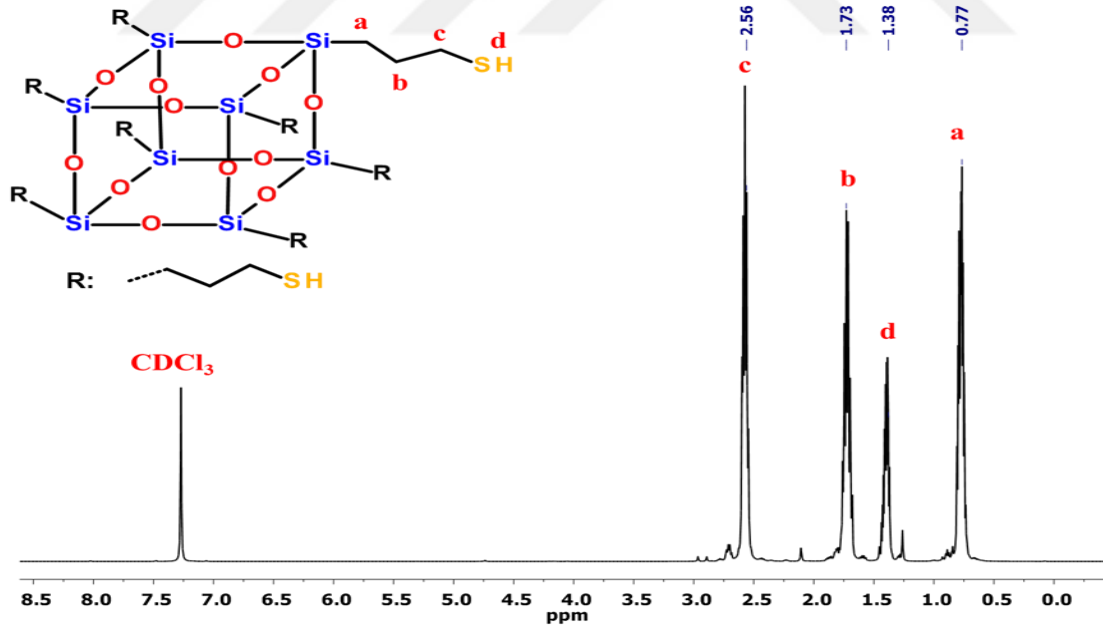
Şekil 4.3. POSS, fluoro akrilat ve F-POSS parçacıklarının FTIR spektrumları.

POSS karakterizasyonunda FTIR ile ^1H NMR spektroskopileri kullanılmıştır. Şekil 4.3'te

POSS, floro akrilat ve F-POSS parçacıklarına ait FTIR spektrumları verilmiştir. FT-IR spektrumunda C=O (1700 cm^{-1} civarında) ve C-F (1250 cm^{-1}) bulunan piklerin tutarlı bir şekilde ortaya çıkması, florlu alkil grubunun POSS-8SH'ye başarıyla bağlandığını göstermektedir. POSS ve F-POSS karşılaştırıldığında -SH'nin karakteristik pikinin 2550 cm^{-1} civarındaki yoğunluğu hafifçe azalmış, tiol-en reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir [37].

4.2. NMR Analizleri

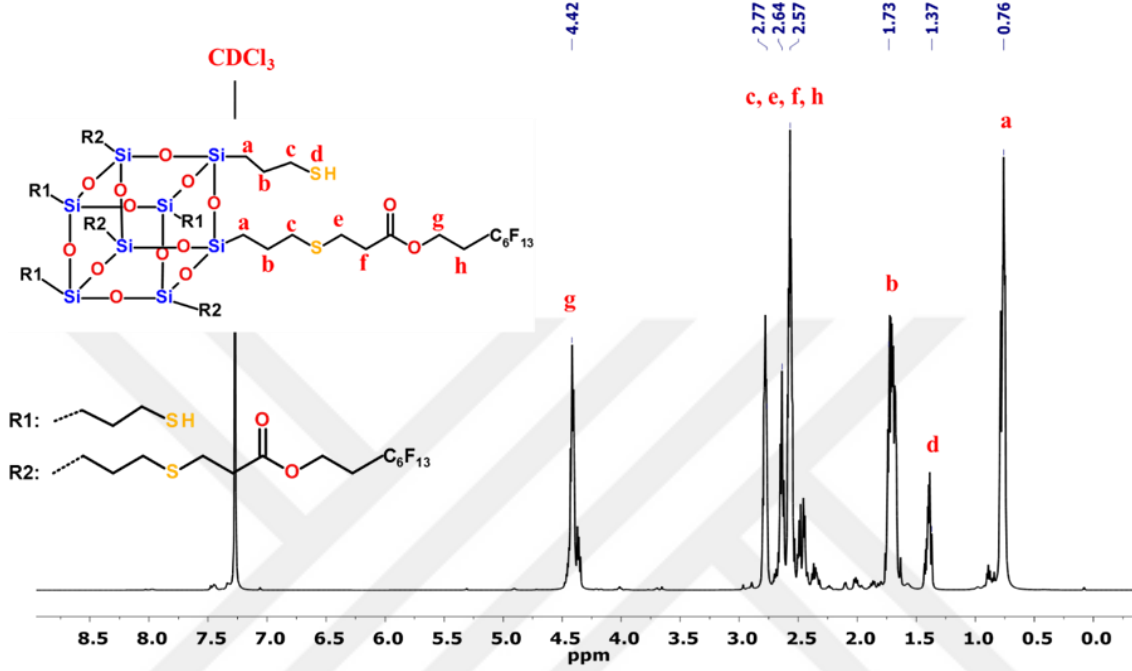
^1H NMR analizlerinde her bir pik spektrumundaki ilgili proton karşılıkları belirtilmiştir. Şekil 4.4.'te POSS-8SH bileşiğinin yapısını doğrulamak için kullanılmıştır. 0,77 ppm POSS kafesindeki R gruplarının (izobütil) metil protonlarına (CH_3), 1,38 ppm POSS kafesindeki R gruplarının (izobütil) metilen protonlarına (CH_2), 1,73 ppm R grubunun (izobütil) CH protonuna ve 2,56 ppm sülfhidril (SH) grubunun protonuna karşılık gelir. FTIR ve HNMR sonuçlarına dayanarak POSS-SH'nin başarıyla elde edildiği sonucuna varılabilir [37].



Şekil 4.4. POSS-8SH'a ait ^1H NMR sonucu.

Şekil 4.5'te POSS-4F-4SH yapısı doğrulamak için ait ^1H NMR sonucu verilmiştir. 2,64 ve 2,77 ppm bulunan pikler florlu alkil zincirindeki (C_6F_{13}) protonlara karşılık

gelmektedir. 4,42 ppm yer alan pik, POSS kafesindeki R1 gruplarına bağlı oksijen atomlarına komşu olan CH₂ grubunun protonlarına karşılık gelir [37]. POSS-4F-4SH bileşiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini, R1 ve R2 gruplarının, sülfhidril (SH) grubunun ve florlu alkil zincirinin (C₆F₁₃) varlığı da teyit edilmiştir.

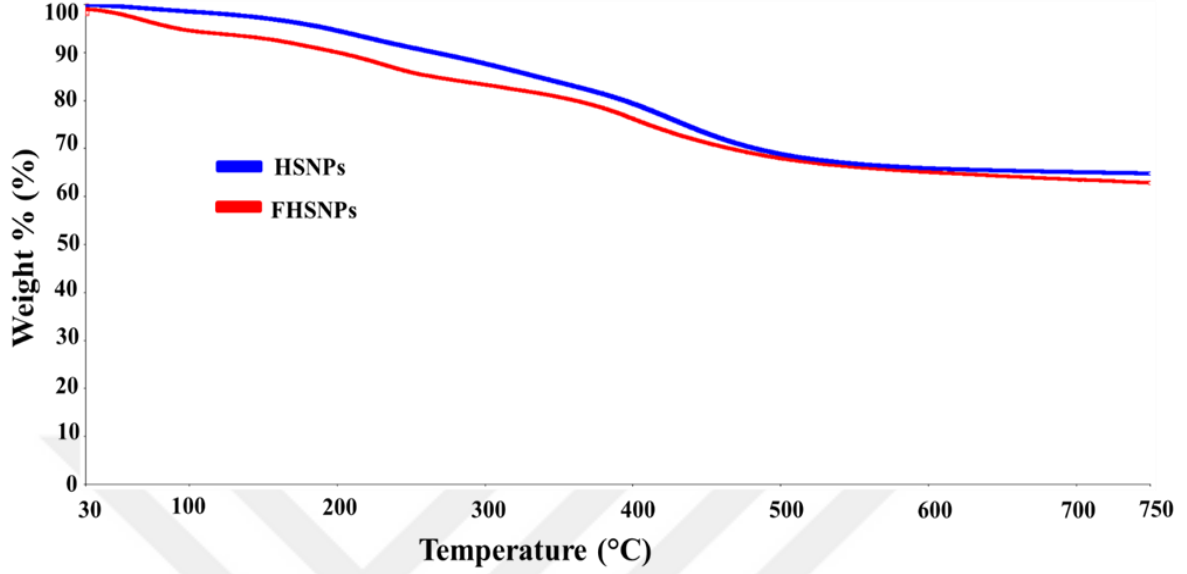


Şekil 4.5. POSS-4F-4SH'a ait ¹H NMR sonucu.

4.3. Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Şekil 4.6'da HSNP'ler ve FHSNP'lerin TGA eğrileri gösterilmiştir. HSNP için dört farklı bölgede ağırlık kaybı gözlenmiştir. İlk ağırlık kaybı 100°C'nin altında gerçekleşmiş olup, nem olduğu düşünülmektedir. İkinci ve üçüncü ağırlık kayıpları ise 210°C ve 325°C'de meydana gelmiştir. Son ağırlık kaybı yaklaşık 430°C'de meydana gelmiş olup, ileri yoğunlaşma reaksiyonları sonucu su kaybı ilgili olduğu düşünülmektedir. Kalan madde ise yaklaşık %65 olduğu tespit edilmiştir. PFOTES ile modifikasyonu yapılan FHSNP'ler benzer bir TGA termogramı göstermiştir. FHSNP'ler ise üç farklı bölgede ağırlık kaybı gözlenmiştir. İlk olarak 100°C'nin altında gerçekleşen ağırlık kaybı nemin uzaklaştığını göstermektedir. HSNP ve FHSNP'ler 210-230°C görülen ağırlık kayıpları serbest bulunan NH₃ uzaklaşmasından; sırasıyla 325°C ve 395°C görülen ağırlık kayıpları serbest PAA ve NH₄⁺ iyonları ile etkileşime girmiş PAA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir [20]. FHSNP'de kalan madde miktarı %63 olup, %2'lik kalan madde miktarında farkın

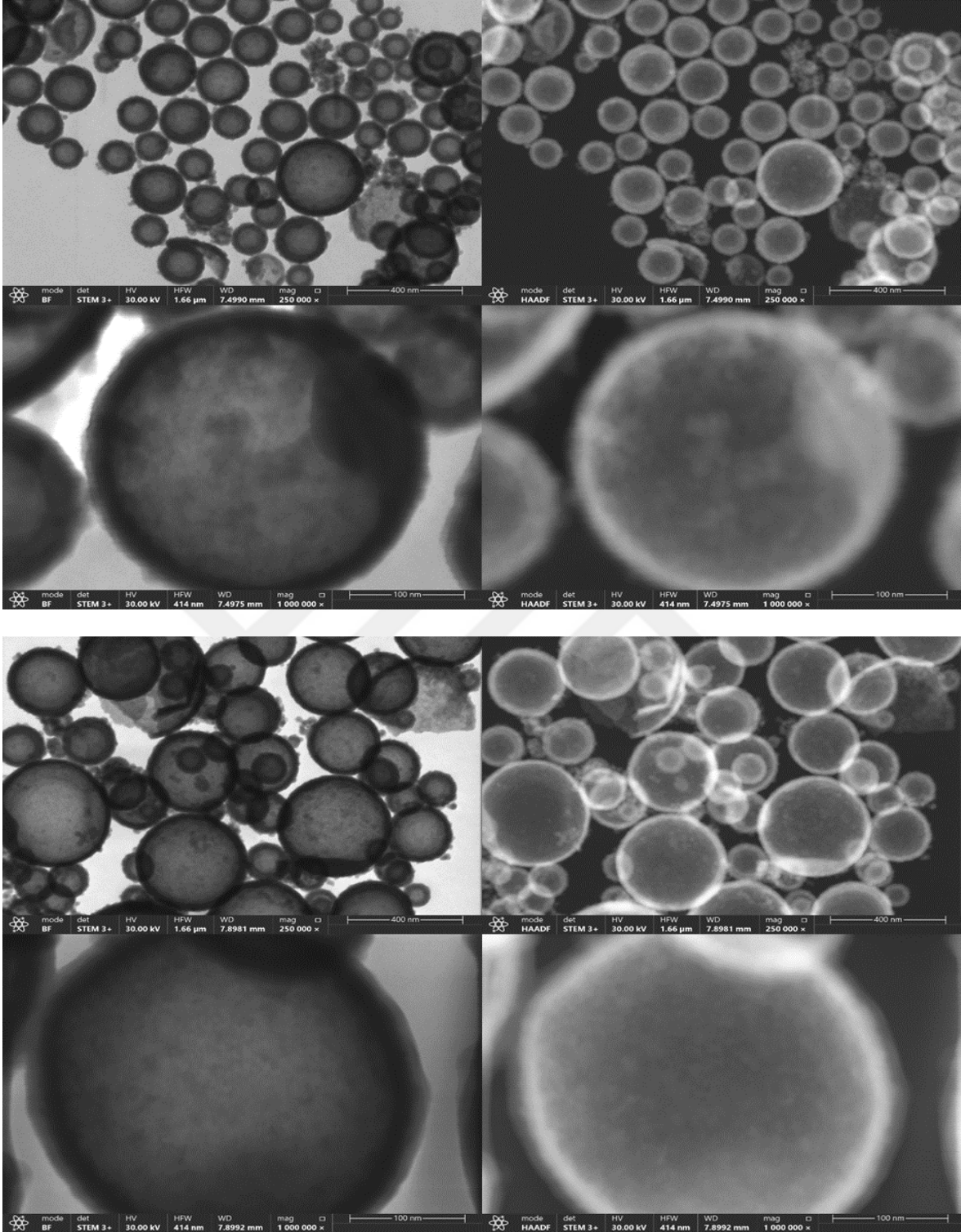
PFOTES kaybına ile ilgili olduğu düşünülmektedir. HSNP'lerin flor grupları ile kaplandığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.6. HSNP ve FHSNP'lerin TGA eğrileri.

4.4. STEM Analizleri

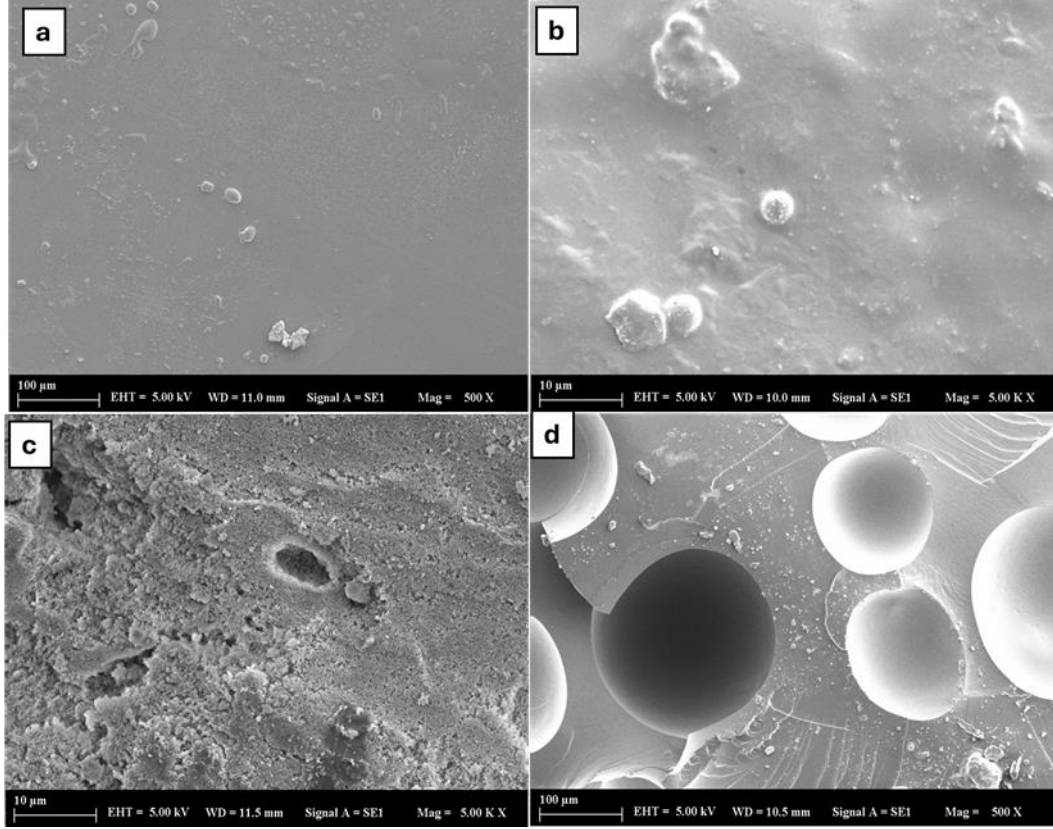
Şekil 4.7'de HSNP ve FHSNP ait STEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.7'ten görülebileceği üzere, HSNP'ler başarıyla sentezlenmiştir ancak 80 nm ile 320 nm arasında değişen geniş bir boyut dağılımındadırlar. HSNP'lerin ortalama çapı 180 nm, ortalama kalınlığı ise yaklaşık 28 nm olarak belirlendi. PFOTES ile gerçekleştirilen modifikasyondan sonra, parçacıkların ortalama boyutunda önemli bir değişiklik gözlenmezken, parçacıkların kalınlığında sadece hafif bir artış (~30 nm) meydana gelmiştir.



Şekil 4.7. STEM görüntüleri a) HSNP 250000x BF modu, b) HSNP 250000x HAADF modu, c) HSNP 106x BF modu, d) HSNP 106x HAADF modu, e) FHSNP 250000x BF modu f) FHSNP 250000x HAADF modu, g) FHSNP 106x BF modu, h) FHSNP 106x HAADF modu.

4.5. SEM Analizleri

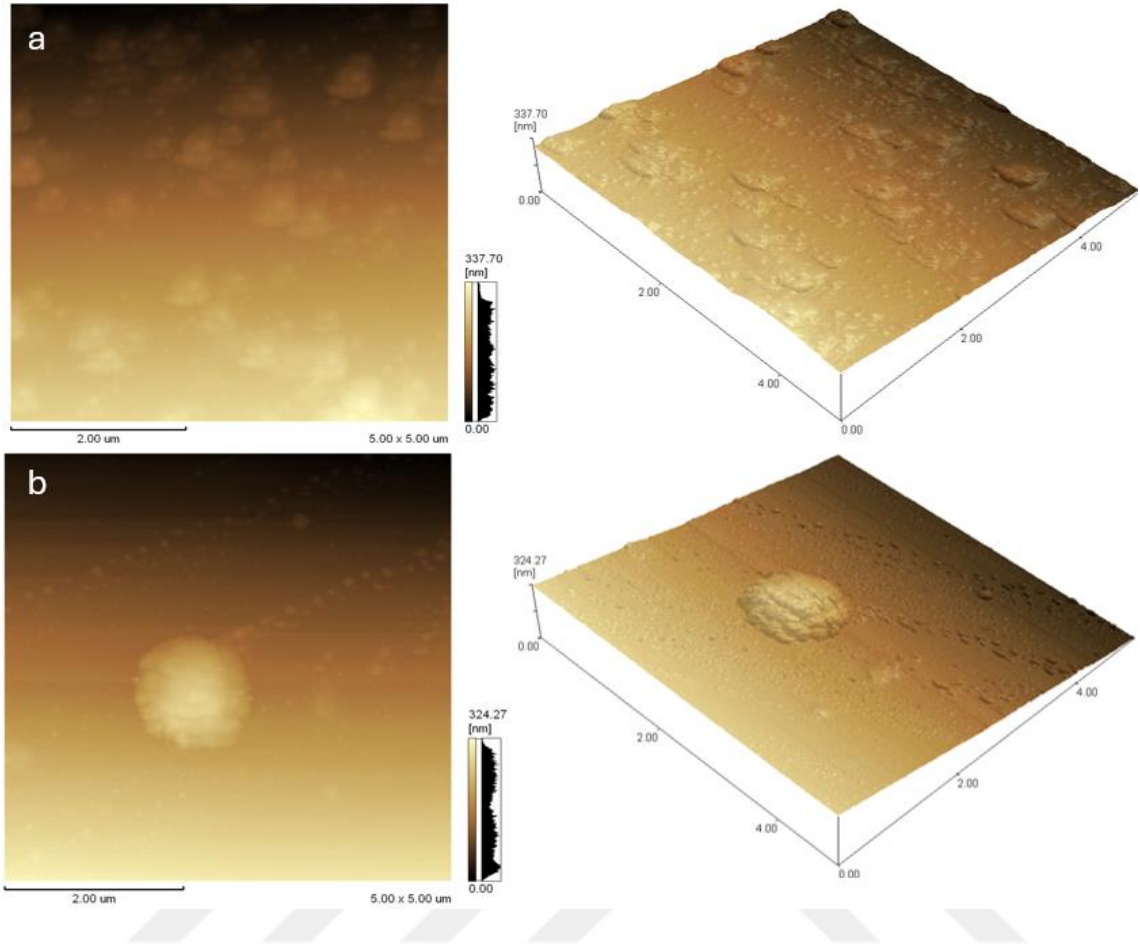
Tüm kaplamalar serbest film şekilde uygulanmıştır. Diğer uygulamalar da yüzey pürüzlülüğünü artırarak hidrofobikliği katkı sağlamıştır. Şekil 4.8’de F0, F0-POSS, F0-Silika ve F0-HSN kaplamalarına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.8. SEM Analizleri a) F0 b) F0-POSS c) F0-Silika d) F0-HSN.

4.6. AFM Analizleri

F0 baz formülasyonu oldukça pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir. Yükseklik farklılıkları (337,70 nm) görece yüksektir, bu da yüzeyin engebeli olduğunu gösterir. Dağınık ve farklı boyutlarda yapılar gözlemlenmektedir. Yüzey pürüzlülüğü değeri ise 146,212 nm olarak bulunmuştur. F0-POSS, yükseklik farklılıkları (324,27 nm) F0'a göre biraz daha düşüktür. Böylelikle daha düzenli ve daha küçük boyutlu yapılar gözlemlenmektedir. POSS ilavesinin F0 malzemesinin yüzey morfolojisini değiştirdiğini ve daha homojen bir dağılıma neden olduğunu göstermektedir [37]. F0-POSS yüzey pürüzlülüğü ise 150,880 nm tespit edilmiştir. İkinci görselde POSS parçacıklarının yüzeyde POSS kümesi eğiliminde olabileceğini düşündürmektedir.

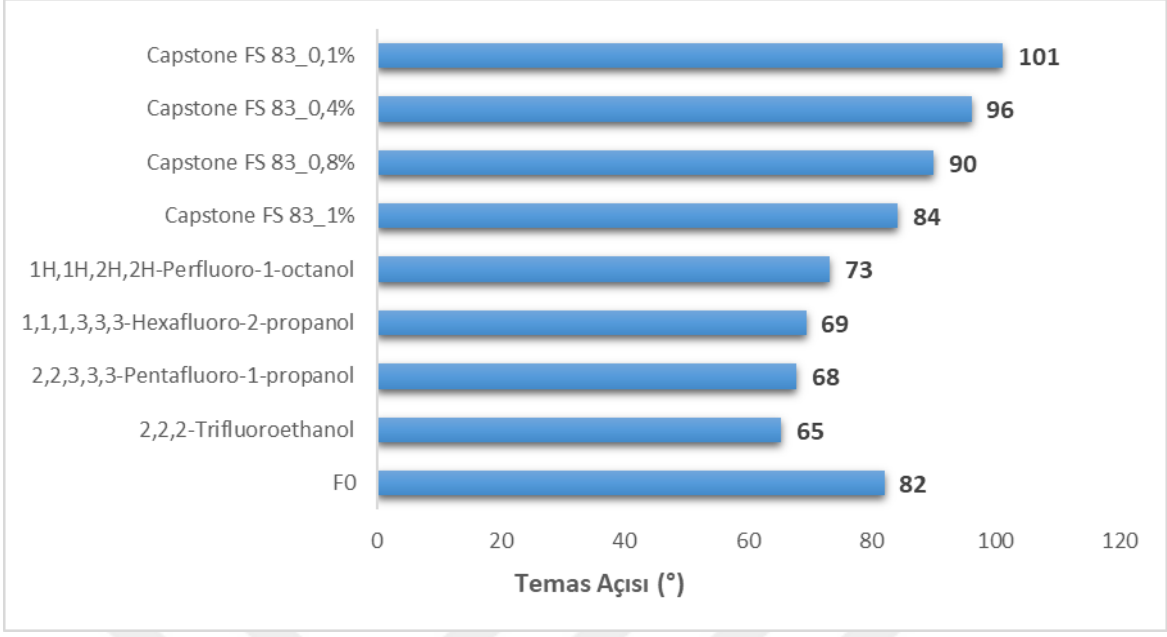


Şekil 4.9. AFM Analizleri a) F0 b) F0-POSS.

4.7. Temas Açısı Analizleri

4.7.1. Florlu alkoller/süpfaktanlar ile hazırlanan kaplamalar

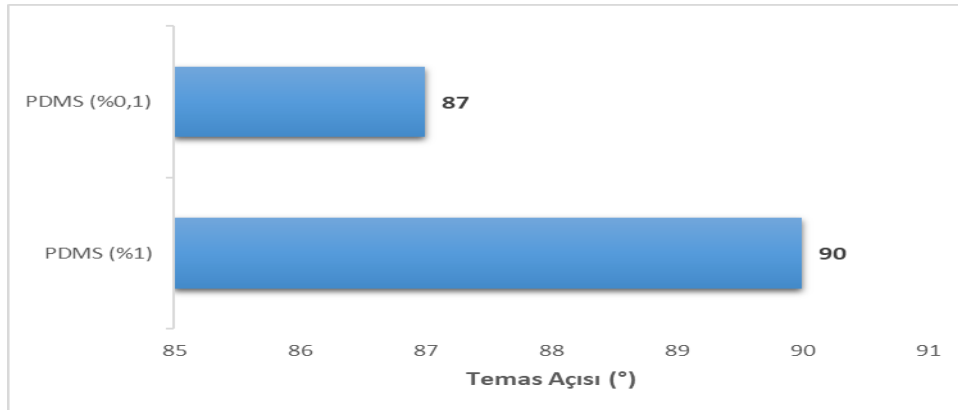
Kısa ve uzun zincirli florlu alkollerin süpfaktanların temas açısı üzerindeki etkisini incelemek için baz formülasyonun toplam ağırlığının %1'i kadar eklenmiştir. Yapılan çalışmalarda en iyi temas açısı toplam ağırlığın %0,1'i kadar Capstone FS 83 ilavesi ile hazırlanan formülasyonda tespit edilmiştir. Diğer çalışmalarda Capstone FS 83 kullanımı ile devam edilmiştir. Baz formülasyonuna %0,1 Capstone FS 83 ilave edilen çalışma F2 olarak adlandırılmıştır. Florlu alkol miktarının artırılması yüzey hidrofobikliğinde önemli bir iyileşme sağlamamıştır. Florlu alkollerin hızlı fotokürlenme sürecinde yüzeye doğru ayrılamadığı ve bunun yerine yığın malzeme içinde rastgele yönlendiği söylenebilir [39,40].



Şekil 4.10. Florlu alkoller/süpfaktan kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.

4.7.2. PDMS ile hazırlanan kaplamalar

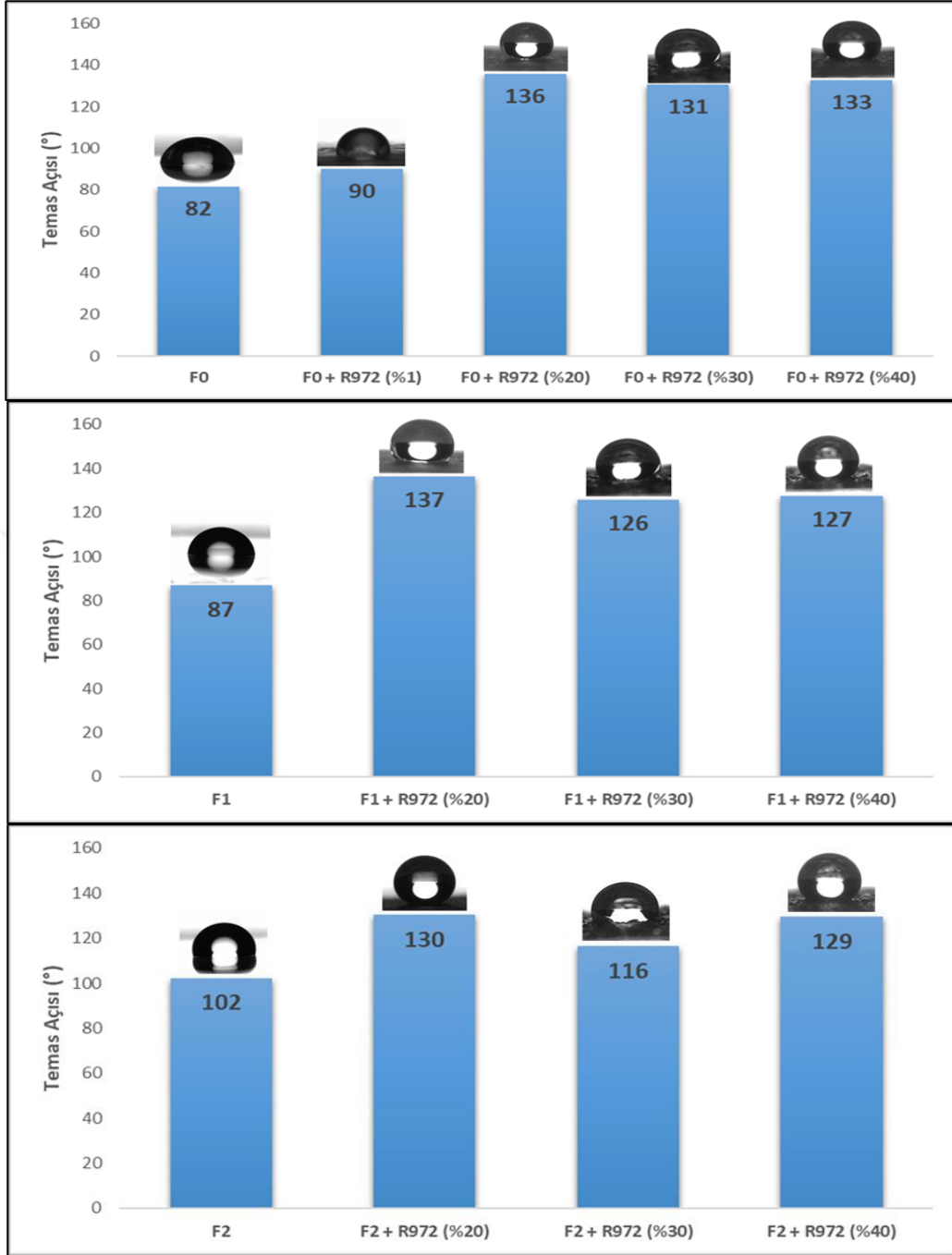
Capstone FS83 ile karşılaştırmak için %0,1 ve %1,0 olmak üzere iki farklı konsantrasyonda PDMS diol kullanılmıştır. Her iki kaplama solvent ilavesi olmadan hazırlanmıştır ve yakın temas açısı değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.11’de temas açısı sonuçları gösterilmiştir. %1 PDMS içeren çalışmada film yüzeyinde yapışkanlık ve opaklık problemleri ile karşılaştığımızdan diğer çalışmalarda %0,1 PDMS içeren kaplamalarla devam edildi. F1, baz formülasyona %0,1 PDMS ilave edilmiş formülasyon olarak adlandırılacaktır.



Şekil 4.11. PDMS kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları

4.7.3. Hidrofobik silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamalar

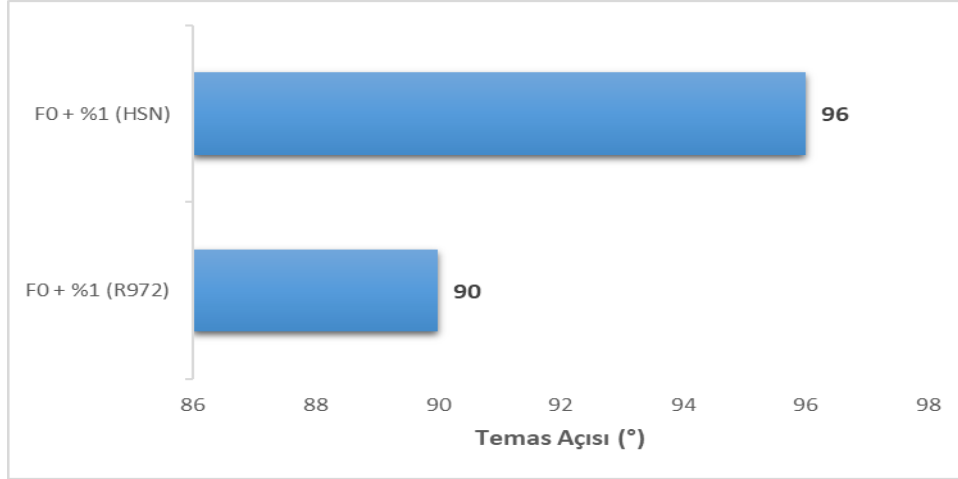
Bu çalışmada F0 baz formülasyon, F1 ise baz formülasyona %0,1 PDMS ilave edilmiş formülasyon, F2 ise baz formülasyona %0,1 Capstone FS 83 ilave edilen çalışmalara %20, %30 ve %40 ticari olarak kullanılan Aerosil R971 ilave edilerek hazırlanmıştır. Bu çalışmalara ait temas açısı sonuçları Şekil 4.12’de gösterilmiştir. %1 silika nanopartikül içeren dispersiyon, herhangi bir solvent eklenmeden püskürtülerek uygulanabilmesine rağmen temas açısında önemli bir artış görülmemiştir. Diğer silika çalışmalarını homojen bir şekilde dağıtmak için THF kullanıldı [40]. Ultrasonikasyon işlemi uygulansa dahi, tüm durumlarda bazı büyük agregalar gözle görülebilir şekilde mevcuttur. Bu nedenle, silika nanopartiküllerinin oksetanlar içinde zayıf dağılma özelliklerine sahip olduğu söylenebilir. Çözücü kullanımı biraz iyileştirmesine rağmen, silika nanopartiküllerin aglomerasyonların önüne geçilememiştir.



Şekil 4.12. Hidrofobik silika nanopartiküller kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.

4.7.4. Modifiye edilmiş içi boş silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamalar

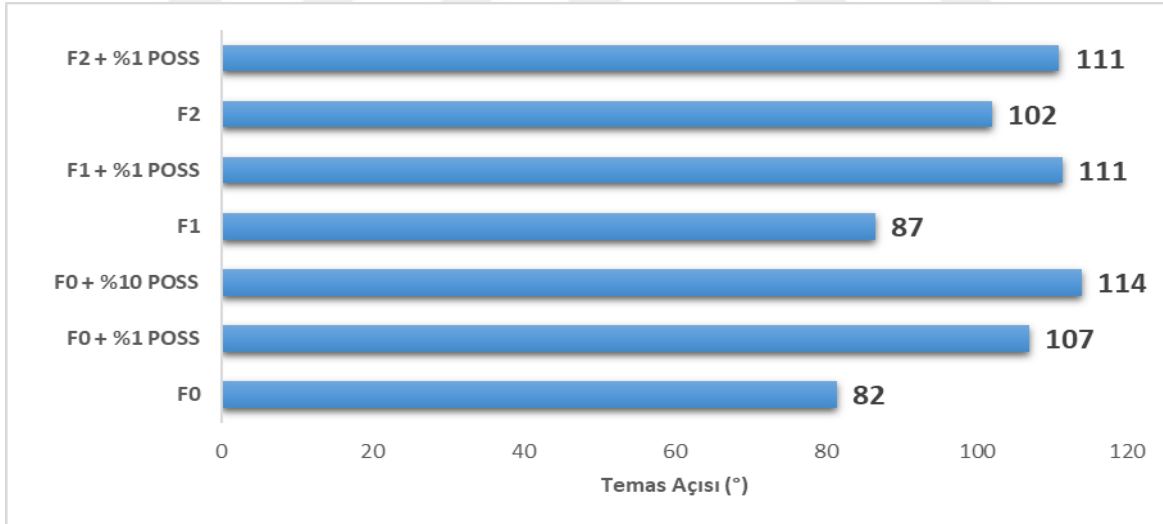
Hidrofobik silika nanopartikül ile paralel olarak aynı miktar HSN ilave edilip temas açısı sonuçları incelenmiştir. F0 +%1 HSN içeren kaplamanın temas açısı performansı biraz daha iyi bulunmuştur.



Şekil 4.13. İçi boş silika nanopartiküller kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları

4.7.5. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) kullanımının etkisi

Herhangi bir solvent gereksinimi olmadan çözünerek spreyle uygulamalar yapılmıştır. POSS içeren kaplamalarda temas açısı daha yüksek olduğu görülmüştür. F0, F1 ve F2 formülasyonlarına %1 POSS ilave edilerek hazırlanan çalışmalarda karşılaştırıldığında temas açısı değerlerinde önemli bir fark görülmemiştir.



Şekil 4.14. POSS kullanılarak hazırlanan kaplamaların temas açısı sonuçları.

4.8. Kaplamaların Fiziksel Performans Özellikleri

Hazırlanan kaplamaların fiziksel performanslarını belirlemek için parlaklık, sarkaç sertliği, kalem sertliği ve yapışma (cross-cut) testleri yapılmıştır. Hidrofobik silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamaların fiziksel performans sonuçları Tablo 4.1'de

verilmiştir. Hidrofobik silika nanopartiküllerinin miktarı arttıkça parlaklık, yüzey sertliği ve yapışma performansları azalmıştır.

Tablo 4.1. Hidrofobik silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamaların fiziksel performans sonuçları

Numuneler		F0	F0+R972 (%20)	F0+R972 (%30)	F0+R972 (%40)
Parlaklık	20°	51,5	20,3	21,0	10,4
	60°	70,3	21,2	9,3	6,8
	85°	58,9	1,4	0,4	0,6
Sarkaç Sertliği (köning)		124,6	23,8	30,3	27,1
Kalem Sertliği		3H	H	H	H
Yapışma (Cross-Cut)		0	2	3	3
Numuneler		F1	F1+R972 (%20)	F1+R972 (%30)	F1+R972 (%40)
Parlaklık	20°	140	7,0	33,5	49,4
	60°	145	4,0	23,5	35,5
	85°	101	0,5	0,7	0,9
Sarkaç Sertliği (köning)		124,6	28,0	27,5	26,6
Kalem Sertliği		3H	H	H	H
Yapışma (Cross-Cut)		0	2	3	3
Numuneler		F2	F1+R972 (%20)	F1+R972 (%30)	F1+R972 (%40)
Parlaklık	20°	138	2,7	46,1	26,5
	60°	146	2,2	27,3	17,2
	85°	103	0,4	2,0	0,9
Sarkaç Sertliği (köning)		159,6	26,1	30,3	28,0
Kalem Sertliği		2H	H	H	H
Yapışma (Cross-Cut)		0	2	3	3

Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) kullanılarak hazırlanan kaplamaların fiziksel performans sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. POSS miktarı arttıkça parlaklık değerlerinde düşüşler görülmüştür. POSS içeren kaplamaların sertliğinde F0’a göre biraz

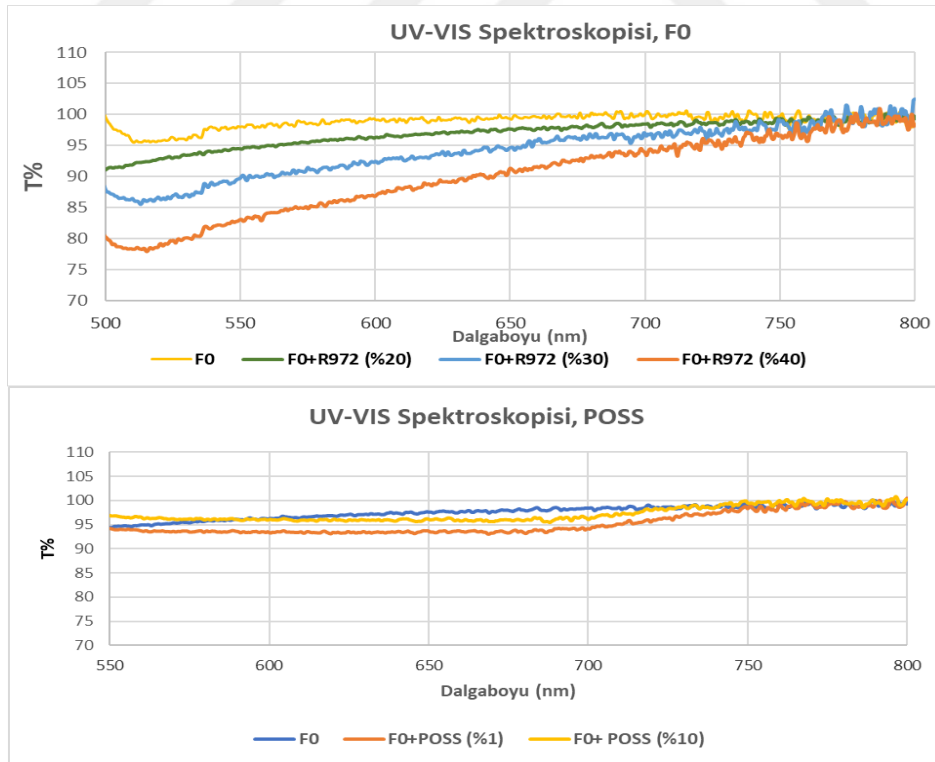
düşük bulunmuştur. Tüm filmlerde yapışma performansı benzer bulunmuştur.

Tablo 4.2. POSS kullanılarak hazırlan kaplamaların fiziksel performans sonuçları.

Numuneler	F0	F0+POSS (%1)	F0+POSS (%10)
Parlaklık	20°	51,5	102
	60°	70,3	127
	85°	58,9	92
Sarkaç Sertliği (köning)	124,6	122,2	119,6
Kalem Sertliği	3H	2H	2H
Yapışma (Cross-Cut)	0	0	0

4.9. UV–Görünür Işık Spektroskopisi

Hazırlanan kaplamaların optik özellikleri belirli dalgaboylarına karşılık (500-800 nm) % geçirgenlik ölçümleri UV/VIS Spektrofotometresi ile belirlendi. Hidrofobik silika nanopartikülleri ile hazırlanan kaplamalarda silika miktarı arttıkça geçirgenliği azalmaktadır. POSS kullanılarak hazırlanan çalışmalarda ise geçirgenlik değerlerinde herhangi bir fark görülmemiştir.



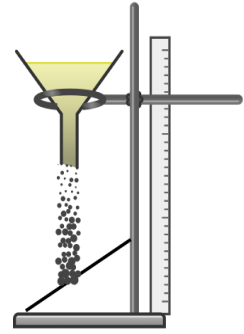
Şekil 4.15. F0 ve POSS kaplamaların UV geçirgenlikleri.

4.10. Leke Tutmaz Kaplama Testleri

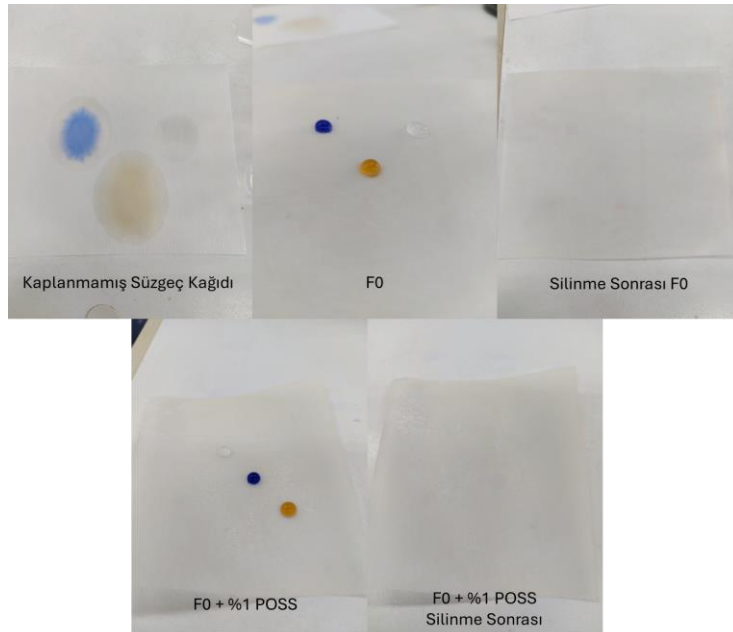
Kaplamaların aşındırıcı ortamlara karşı ne kadar dayanıklı olduğunu belirlemek için kum aşınma testi, F0 ve F0+%1POSS ile hazırlanan metal panellere uygulanmıştır. Yaklaşık 50 gr 90-110 AFS kum huni içerisine yerleştirilip 20 cm mesafeden 45° konumlandırılan paneller üzerine bir kez bırakılmıştır. Kum aşınma testi öncesi ve sonrasında panelelerin temas açıları ölçülmüştür. Her iki kaplamada benzer oranda temas açısında düşüş görünmüştür.

Tablo 4.3. Kum Aşınma Testi Sonrası Temas Açısı Sonuçları

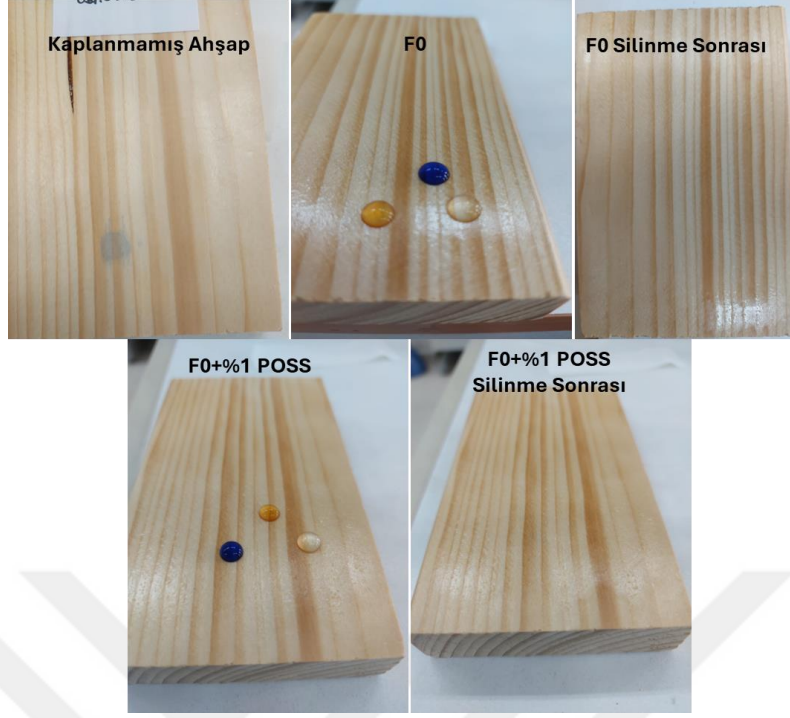
Temas Açısı	Önce	Sonra
F0	85,3	79,4
F0 + %1 POSS	113,7	106,1



Leke tutmaz kaplamanın pratik uygulamasını göstermek için testler, ahşap, metal, cam, süzgeç kağıdı gibi belirli yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Leke olarak kahve, mürekkep ve su kullanılmıştır. Silinme sonrası performansı benzer olup, F0 sadece mürekkep lekesinde biraz düşük bulunmuştur.

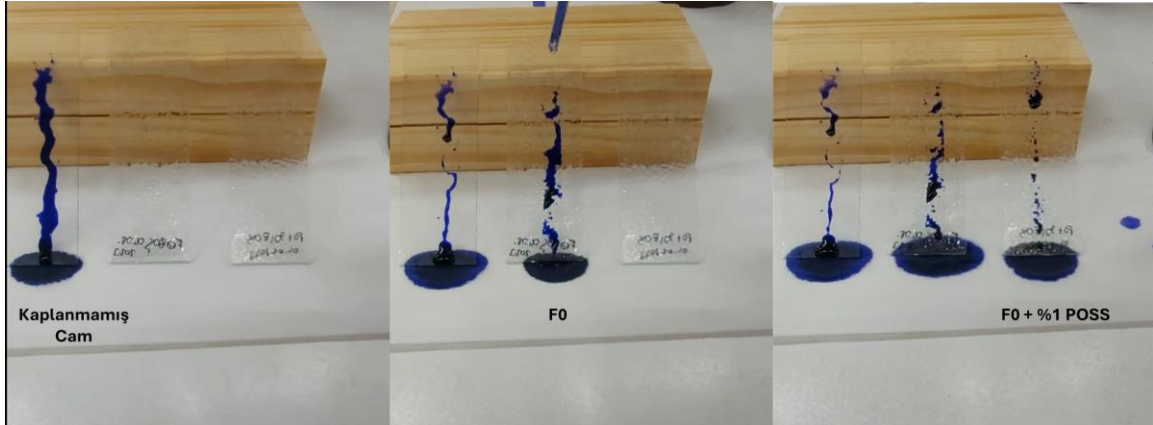


Şekil 4.16. Süzgeç kağıdı üzerine F0 ve F0 + %1 POSS silinme performansı.



Şekil 4.17. Ahşap üzerine F0 ve F0 + %1 POSS silinme performansı.

Kaplanmamış cam, F0 ve F0 + %1 POSS kaplı camlara aynı miktarda mürekkep damlatıldıktan sonra mürekkep izi değerlendirilmiştir. F0 + %1 POSS hem daha hızlı hem de en az iz bıraktığından en iyi leke performansı tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Cam üzerine F0 ve F0 + %1 POSS leke performansı

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, hidrofobik fotokürlenebilen solvent kullanımı olmadan spreyle uygulanabilen kaplama çalışması geliştirilmiştir. Beş farklı strateji ile bu çalışmalar tamamlanmıştır. İlk olarak florlu alkoller/sürfaktanlar kullanıldı ama temas açısı sonuçları başarılı olamamıştır. Daha sonrasında PDMS kullanılarak hazırlanan çalışmalarda PDMS miktarının temas açısı üzerinde pek etkili olmadığı görülmüştür. Hidrofobik silika nanopartikül olarak Aerosil R 972 %20, %30 ve %40 kullanılarak hazırlanan kaplamalarda temas artışı tespit edilmiştir. Ancak, %1 ve üzeri R972 kullanımında spreyle uygulama yapabilmek için THF kullanılmıştır. R972 miktarı arttıkça cam yüzeyler homojen bir şekilde dağılmadığı ve yüzey şeffaflığını bozduğu görülmüştür. F2 ile yapılan formülasyonlarda ise yüzey yapışmasında zafiyete sebep olduğu görülmüştür.

İçi boş silika nanopartiküllerin (HSNP) karakterizasyonunda STEM, TGA, ve FTIR kullanılmıştır. HSNP'ler ve FHSNP başarıyla sentezlenmiştir ancak 80 nm ile 320 nm arasında değişen geniş bir boyut dağılımına sahiptirler. Ortalama çapları ise 180 nm olarak bulunmuştur. FHSNP'lerin parçacıkların ortalama boyutunda önemli bir değişiklik görülmemiştir. Aynı miktarda hidrofobik silika nanopartikül ile temas açıları kıyaslandığından yaklaşık %6'lık performans iyileşmesi görülmüştür.

Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) karakterizasyonunda FTIR ve H-NMR kullanılarak POSS-8SH ve POSS-4F-4SH sentezlendiği tespit edilmiştir. POSS kullanımı bu çalışmanın amacını gerçekleştirmiştir. Şeffaf, spreyle uygulanabilen, solvent içermeyen ve fotokürlenebilir leke tutmayan bir kaplama sentezlenmiştir. Hem çevre dostu hem de kullanıcı dostu özellikleriyle öne çıkmaktadır. Bu kaplamalar, uygulandıkları yüzeyin görünümünü etkilemezken, parmak izi, yağ ve kir tutmama özellikleri sayesinde yüzeylerin daha temiz kalmasını sağlarlar. Spreyle uygulama kolaylığı, hızlı kürlenme süreleri ve uzun ömürlü olmaları, bu kaplamaları endüstriyel uygulamalar için ideal bir seçenek haline getirmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Latthe, S. S., Terashima, C., Nakata, K., & Fujishima, A. (2014). Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. *Molecules*, 19(4), 4256-4283
- [2] Barthlott, W., Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8 (1997). <https://doi.org/10.1007/s004250050096>
- [4] Liu, K., Du, J., Wu, J., & Jiang, L. (2012). Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials. *Nanoscale*, 4(3), 768-772.
- [5] Bhushan, B., Jung, Y. C., & Koch, K. (2009). Micro-, nano-and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1894), 1631-1672.
- [6] Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical chemistry of surfaces*. John Wiley & Sons.
- [7] Birdi, K. S. (1993). *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. CRC Press.
- [8] Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.
- [9] De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., & Quéré, D. (2004). *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media.
- [10] *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022, 125-141.
- [11] Ak, A., Çiçek, B. Synthesis and characterization of hydrophobic glass-ceramic thin film derived from colloidal silica, zirconium(IV) propoxide and methyltrimethoxysilane via sol–gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* 98, 252–263 (2021).
- [12] Yilgor, İ., Yilgor, E., Koşak, S.Ç. (2016). *Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications* Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications, 1st ed., Smithers Rapra, Shawbury.
- [13] Nuraje, N., Khan, W. S., Lei, Y., Ceylan, M., & Asmatulu, R. (2013). Superhydrophobic electrospun nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 1929-1946.

- [14] Sparks, B. J., Hoff, E. F., Xiong, L., Goetz, J. T., & Patton, D. L. (2013). Superhydrophobic hybrid inorganic–organic thiol-ene surfaces fabricated via spray-deposition and photopolymerization. *ACS applied materials & interfaces*, 5(5), 1811-1817.
- [15] Xiong, L., Kendrick, L. L., Heusser, H., Webb, J. C., Sparks, B. J., Goetz, J. T., ... & Patton, D. L. (2014). Spray-deposition and photopolymerization of organic–inorganic thiol–ene resins for fabrication of superamphiphobic surfaces. *ACS applied materials & interfaces*, 6(13), 10763-10774.
- [16] Zhang, H., Zhou, C., Peng, J., Chen, B., Pan, X., Xiong, W., ... & Liu, Y. (2022). A substrate-independent transparent UV-curable coating with excellent anti-smudge performance. *Progress in Organic Coatings*, 173, 107185.
- [17] Zhong, X., Sheng, J., & Fu, H. (2018). A novel UV/sunlight-curable anti-smudge coating system for various substrates. *Chemical Engineering Journal*, 345, 659-668.
- [18] Zhong, X., Hu, H., Yang, L., Sheng, J., & Fu, H. (2019). Robust hyperbranched polyester-based anti-smudge coatings for self-cleaning, anti-graffiti, and chemical shielding. *ACS applied materials & interfaces*, 11(15), 14305-14312.
- [19] Zhong, X., Zhou, M., Wang, S., & Fu, H. (2020). Preparation of water-borne non-fluorinated anti-smudge surfaces and their applications. *Progress in Organic Coatings*, 142, 105581.
- [20] Takai-Yamashita, C., Ando, M., Noritake, M., Khosroshahi, H. R., & Fuji, M. (2017). Emulsion templating of poly (acrylic acid) by ammonium hydroxide/sodium hydroxide aqueous mixture for high-dispersed hollow silica nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 28(2), 398-405.
- [21] Xu, L., Gao, L., & He, J. (2012). Fabrication of visible/near-IR antireflective and superhydrophobic coatings from hydrophobically modified hollow silica nanoparticles and poly (methyl methacrylate). *RSC advances*, 2(33), 12764-12769.
- [22] Wang, J. Y., Zhou, G. G., Xu, W. H., Liu, W. L., Cai, X. X., Liu, Q. Z., ... & Wu, Y. Z. (2014). Facile synthesis of a superhydrophobic surface with modified hollow silica nanoparticles. *RSC Advances*, 4(93), 51603-51608.

- [23] Nakashima, Y., Takai, C., Wanghui, C., Razavi-Khosroshahi, H., Shirai, T., & Fuji, M. (2016). Control size distribution of hollow silica nanoparticles by viscosity of emulsion template. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 507, 164-169.
- [24] Gao, L., & He, J. (2013). Surface hydrophobic co-modification of hollow silica nanoparticles toward large-area transparent superhydrophobic coatings. *Journal of colloid and interface science*, 396, 152-159.
- [25] M. D. Soucek and X. Ren, in *Photocured Materials*, ed. A. Tiwari and A. Polykarpov, The Royal Society of Chemistry, 2014, ch. 2, pp. 15-48.
- [26] Schwalm, R. (2006). *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*. Holland: Elsevier Science.
- [27] Bongiovanni, R., & Sangermano, M. (2002). UV-curing science and technology. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-20.
- [28] Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, 43(15), 6245-6260.
- [29] Schwalm, R. (2001). Photoinitiators and photopolymerization. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 6946-6951.
- [30] Sangermano, M., Razza, N., & Crivello, J. V. (2014). Cationic UV-curing: Technology and applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(7), 775-793.
- [31] Koleske, J. V. (2002). *Radiation curing of coatings*. ASTM international.
- [32] Sasaki, H. (2000). Oxetanes: curing properties in photo-cationic polymerization. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 13(1), 119-124.
- [33] Yang, Z. T., Sivakami, J. N., Bae, C., & Ryu, C. Y. (2016). Photoinitiated cationic polymerization of sustainable epoxy and oxetane thermosets. In *Proceedings of RadTech International UV & EB Technology Expo & Conference* (held on May 15-18, 2016 in Chicago, IL).
- [34] Park, S., Kilgallon, L. J., Yang, Z., Ryu, D. Y., & Ryu, C. Y. (2019). Molecular origin of the induction period in photoinitiated cationic polymerization of epoxies and

oxetanes. *Macromolecules*, 52(3), 1158-1165.

[35] Çakmakçı, E. (2017). Allylamino diphenylphosphine oxide and POSS containing flame retardant photocured hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, 105, 37-47.

[36] Lin, H., Wan, X., Jiang, X., Wang, Q., & Yin, J. (2011). A nanoimprint lithography hybrid photoresist based on the thiol-ene system. *Advanced Functional Materials*, 21(15), 2960-2967.

[37] Lin, H., Wan, X., Jiang, X., Wang, Q., & Yin, J. (2012). A “thiol-ene” photo-curable hybrid fluorinated resist for the high-performance replica mold of nanoimprint lithography (NIL). *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), 2616-2623.

[38] Gan, Y., Jiang, X., & Yin, J. (2012). Self-wrinkling patterned surface of photocuring coating induced by the fluorinated POSS containing thiol groups (F-POSS-SH) as the reactive nanoadditive. *Macromolecules*, 45(18), 7520-7526.

[39] Cakmakci, E., Sen, F., & Kahraman, M. V. (2019). Isosorbide diallyl based antibacterial thiol-ene photocured coatings containing polymerizable fluorinated quaternary phosphonium salt. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 7(12), 10605-10615.

[40] Zhao, J.; Millians, W.; Tang, S.; Wu, T.; Zhu, L.; Ming, W. Self Stratified Antimicrobial Acrylic Coatings via One-Step UV Curing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 18467–18472

ÖZGEÇMİŞ

İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2018 yılında mezun oldu. 2021 yılından beri Dyo Boya Fabrikaları'nda Ar-Ge Mühendisi olarak görevini sürdürmektedir.

Katılan Kongreler

1. 9. Uluslararası paintistanbul&Turkcoat Kongresi ve Sergisi, Oxatane-Based Cationic Photo-Curable Hydrophobic Coatings, Poster sunumu, Aralık 2023.

