



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL YÜZEYLERİNİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MODİFİKASYONUN
ARAŞTIRILMASI**

Uğur Onur ÇİNKÖ

Prof. Dr. Behçet BECERİR

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2016

TEZ ONAYI

Uğur Onur ÇINKO tarafından hazırlanan "TEKSTİL YÜZEYLERİNİN SOL-GEL YÖNTEMİ İLE MODİFİKASYONUN ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.Behçet BECERİR

Başkan : Prof.Dr.Behçet BECERİR
Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza


Üye : Prof.Dr. M. Abdülhalik İSKENDER
Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza


Üye : Doç.Dr.İdris ÇERKEZ
Bursa Teknik Üniversitesi Doğa Bilimleri,
Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi,
Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza


Yukarıdaki sonucu onaylarım
Prof. Dr. Ali Osman DEMİR
Enstitü Müdürü
.../.../... (Tarih)

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/01/2016


Uğur Onur ÇİNKÖ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL YÜZEYLERİNİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MODİFİKASYONUN ARAŞTIRILMASI

Uğur Onur ÇINKO

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Behçet BECERİR

Bu tez çalışmasının amacı, pamuk kumaşlara sol-jel yöntemi ile su ve yağ iticilik özelliklerinin kazandırılmasıdır.

Çalışma, optimum % kimyasal alımı, yeterli işlem sonrası bekletme süresi ve yeterli bir yağ ve su iticilik etkisinin elde edilebilmesi için gerekli nanosol bileşiminin belirlenmesi konularına odaklanmıştır. Çalışma için beş farklı reçete hazırlanmıştır. Bu reçeteler ile TEOS, Fluorolink® F10, Fluorolink® S10 bileşiklerinin ayrı ayrı ve beraber kullanımları sonrasında oluşan temas açıları ve damlatma işlemi sonrası damlanın pamuklu kumaşlar tarafından emilim süreleri ölçülmüş ve uygulanan prosesin bir yıkama sonrasındaki dayanımı test edilmiştir. İşlemler sonrası uygulanan prosesin kumaşlarda oluşturduğu renk değişimi incelenmiştir.

Sonuç olarak; iyi bir su ve yağ iticilik etkisi istenildiğinde iki farklı kimyasal ajanın Fluorolink® F10 ve Fluorolink® S10'nin beraber kullanımının uygun olduğu, emdirme işlemi sonrası kimyasalların liflere tutunması için gerekli süresinin 30 dakika olduğu, en az % kimyasal alımının %6 olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel Yöntemi, su iticilik, yağ iticilik, Fluorolink®

2016, x + 62 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE MODIFICATION OF TEXTILE SURFACES BY SOL-GEL METHOD

Uğur Onur ÇİNKO

Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Behçet BECERİR

The aim of this work is to study the surface modification of cotton fabrics in order to confer hydro and oil repellency properties by sol-gel processes.

The study focused on to define optimum % add-on level, sufficient impregnation time and to see suitable compositions for the nanosols in order to obtain sufficient hydro and oil repellency. Five different recipes were prepared for the experimental study. TEOS, Fluorolink® F10, Fluorolink® S10 compounds were applied as single and multiple applications and contact angles and drop permanence times were measured. Also the resistance of the effect after one wash cycle was tested. The colour changes obtained in fabric samples were measured.

As a result, it was obtained that the usage of Fluorolink® F10 and Fluorolink® S10 in one recipe was suitable for the desired properties. The duration of the reception of the chemicals after contact with fabric samples should be 30 minutes and the proper % add-on was 6%.

Key words: Sol-gel, water repellency, oil-repellency, Fluorolink®

2016, x + 62 pages.

TEŞEKKÜRLER

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, bilimsel etik, toplumsal duyarlılık, ideal insan olabilme koşullarını yerine getirebilme kavramları adına saygıdeğer bir bilim insanı olan hocam Prof. Dr. Behçet BECERİR'e sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmamın deneysel kısmını tamamlamak üzere İtalya'ya gidiş için değişim sürecindeki katkılarından dolayı Sayın hocam Doç.Dr.Mehmet ORHAN'a teşekkür ediyorum.

Torino Politeknik Üniversitesi'nde tez çalışmamın deneysel kısmının yürütülmesine rehberlik eden Sayın Prof.Roberta BONGİOVANNİ'ye ve çalışmalar süresince beraber çalıştığım asistanı Sayın Dr.Monica PERİOLATTO ile tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ediyorum.

Tez çalışması sırasında bazı teknik ölçümleri yapma fırsatı bulduğum SAYDAM TEKSTİL değerli yöneticileri Sayın Göknil BÖLÜKBAŞI ve Sayın Döndü TEKİN'e ve tüm çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

Tüm eğitim hayatım ve hazırladığım tez sürecinde tüm maddi ve manevi imkanlarını önüme sunan, desteklerini yanımda hep hissettiğim, tüm aile bireylerime teşekkür ediyorum.

Uğur Onur ÇİNKO

Ocak 2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ(Kuramsal Temeller/Genel Bilgiler).....	3
2.1. Yoğunluk.....	3
2.2. Viskozite.....	3
2.3. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi.....	4
2.3.1. Yüzey Gerilimi.....	4
2.3.2. Temas Açısı.....	4
2.4. Sol-Jel Yöntemine Genel Bakış.....	6
2.5. Sol- Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler.....	8
2.5.1. Ön Başlatıcılar.....	8
2.5.2. Metal Tuzları.....	8
2.5.3. Metal Alkoksitler.....	8
2.5.4. Çözücüler.....	9
2.5.5 Katalizörler.....	10
2.6. Sol- Jel Yönteminde Oluşan Yapılar.....	11
2.7. Sol- Jel Yönteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	12
2.7.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları.....	13
2.8.Jelleşme.....	20
2.9 Yaşlanma.....	22
2.10. Kurutma.....	25
2.11. Sinterleme.....	28
2.12. Uygulamalar.....	29
2.12.1.Sol-Jel Yöntemi ile İnce Filmler oluşturulması.....	29
2.12.2 Sol-Jel Elyafı.....	30
2.12.3. Organik-İnorganik Melezler.....	30
2.12.4. Sol-Jel Bioaktif Camları.....	33
2.13. Literatür Çalışmaları.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. MATERYAL.....	36
3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kumaşlar.....	36
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Nanosoller.....	36
3.1.3. TEOS Bileşiği.....	38
3.1.4. Temas Açısı ve Damlatma Testi için Kullanılan Kimyasallar.....	38
3.1.4. Temas Açısı ve Damlatma Testi için Kullanılan Kimyasallar.....	38
3.1.4.1. Hekzadekan Bileşiği.....	38
3.1.4.2. Sıvı Parafin Bileşiği.....	38
3.1.4.3. Nanosollerin Hazırlanmasında Kullanılan Bileşiklerin Kimyasal Yapıları.....	39

3.2. YÖNTEM.....	39
3.2.1. Sol-Jel Daldırma Yöntemi.....	39
3.2.2. Yöntem Adımları	40
3.2.3. Yöntem Karakterizasyonu.....	40
3.2.3.1. Temas Açısı Ölçümü.....	40
3.2.3.2. Renk Ölçümü	41
3.2.3.3. Kumaşların Boyanması	41
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	43
4.1. BULGULAR.....	43
4.2.1. S2P ve S2W kumaşlarının Yüzey Modifikasyonu.....	43
4.2.1.1. Nanosol Bileşiminin Etkisi	43
4.2.1.2. %Kimyasal Alımının Etkisi	44
4.2.1.3. Emdirme Sonrası Bekletme Süresinin Etkisi	45
4.2.1.4. Boyanmış Kumaş ile Boyanmamış Kumaşın Karşılaştırılması	46
4.2.1.5. Boyanmış Ve Boyanmamış Kumaşların % Kimyasal Alımı Seviyelerine Göre Karşılaştırılması	47
4.2.1.6. Yıkama İşleminin Sonuçlar Üzerindeki Etkisi.....	48
4.2.1.7. İşlem Sonrası Kumaşların Renk Değişimleri.....	50
5. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simge

Açıklama

γ	Yüzey gerilimi
μ	Mikron

Kisaltmalar

Açıklama

TA	Temas Açısı
TA Par	Temas Açısı Sıvı Parafin
TA HD	Temas Açısı Hekzadekan
DES Par	Damla emilim süresi-Sıvı Parafin
DES HD	Damla emilim süresi- Hekzadekan
N	Nanosol
S2P	Pembe pamuklu kumaş numunesi
S2W	Beyaz pamuklu kumaş numunesi
TEOS	Tetraetil ortosilikat
PTMO	Politetrametil oksit
MTEOS	Metiltriethoksisilan
OTEOS	Octiltriethoksisilan
HTEOS	Hekzade-ltrimetoksisilan
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Temas açısı ve Young Eşitliği	4
Şekil 2.2. Sıvıların farklı yüzey enerjisine sahip katı yüzeylerde ıslatma davranışları	5
Şekil 2.3. Sol-gel tekniği ile ince film kaplamasının şematik gösterimi	7
Şekil 2.4. Sol- jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler	10
Şekil 2.5. pH' a karşı göreceli reaksiyon kinetiği şeması	17
Şekil 2.6. Asit katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı, (b) Baz katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı	18
Şekil 2.7. Mikrosineriz oluşumu: (A) Çözücü içerisindeki homojen polimer ağı ve (B) polimerlerin beraber çizilmiş faz ayırım ağı	23
Şekil 3.1. Kumaş Örgü Raporu	36
Şekil 3.2. Teos Bileşiği Kimyasal Yapısı	38
Şekil 3.3. Hekzadekan Açık Formülü	38
Şekil 3.4. Moleküler yapılar (a) TEOS, (b) Fluorolink® F10, (c) Fluorolink® S10.....	39
Şekil 4.1. Nanosol Bileşiminin Etkisi	43
Şekil 4.2. Yüzde Kimyasal Alımının Etkisi	44
Şekil 4.3. İşlem sonrası bekletme süresinin etkisi	45
Şekil 4.4. Boyamanın Sonuçlar Üzerindeki Etkisi	46
Şekil 4.5. Her % Kimyasal alım seviyesinin Boyama İşlemi birlikte Sonuçlar üzerindeki etkisi	48
Şekil 4.6. Yıkamanın Sonuçlar Üzerindeki Etkisi	49
Şekil 4.7. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği.....	50
Şekil 4.8. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü	51
Şekil 4.9. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği.....	52
Şekil 4.10. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü.	52
Şekil 4.11. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği	53
Şekil 4.12. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü.....	54
Şekil 4.13. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği	55
Şekil 4.14. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı sıvıların yüzey gerilimleri	4
Çizelge 2.2. Alkoksitlerin adlandırılması	9
Çizelge 2.3. Çeşitli alkoksitlerdeki metallerin pozitif kısmi yükleri	16
Çizelge 2.4. Farklı Katalizörlerin Jelleşme Zamanları	19
Çizelge 2.5. Titanyum alkoksit türleri için yük dağılımları.....	19
Çizelge 3.1. Kumaş yapısının parametreleri	36
Çizelge 3.2. Nanosoller ve Bileşimleri	37
Çizelge 4.1. Nanosol bileşiminin işlem görmüş kumaşlar üzerine etkisi. S2P numunesi %6 'lık çözelti alımı ve 15 dakikalık bekleme süresi. Temas açısı ve damlanın emilim süresi (su, parafin ve hekzadekan için) sonuçları.....	43
Çizelge 4.2. Yüzde kimyasal alımın işlem görmüş kumaşlar üzerine etkisi. S2P kumaşının N2 ile 30 dakika bekletme süresi işleminin temas açısı ve damlanın absorpsiyon süresi (su, hekzadekan ve parafin-yağı için) üzerindeki sonuçları.	44
Çizelge 4.3. Emdirme sonrası bekletme süresinin işlem görmüş kumaşlar üzerine etkisi. S2P kumaşının N2 ile 30 dakika bekletme süresi işleminin temas açısı ve damla emilme süresi (su, hekzadekan ve parafin-yağı için) üzerindeki sonuçları. (Sarı bölgeleri kaynak araştırmasında açıkla.)	45
Çizelge 4.4. Çizelge 4.4 Boyanmış kumaş ile boyanmamış kumaş sonuçlarının karşılaştırılması. S2P ve S2W kumaşlarının %6'lık N2 ile işlem görüp 15 dakika bekletme süresi sonrası temas açısı ve damla emilme süresi (su, hekzadekan ve parafin-yağı için) sonuçları.	46
Çizelge 4.5. Boyanmış Ve Boyanmamış Kumaşların % Kimyasal Alımı Seviyelerine Göre (%0,6, %0,3, %6) N2 kullanılarak işlem görmüş SP2 ve SPW numunelerinin 15 dk işlem sonrası bekletme süresinden sonra elde edilen temas açısı ve damlanın emilim süreleri sonuçları.	47
Çizelge 4.6. Yıkamanın N2 ile %6'lık kimyasal alımı ile 15 dakika işlem sonrası bekletilerek işlem görmüş S2P ve S2W kumaşları üzerindeki sonuçları.....	49
Çizelge 4.7. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği.....	50
Çizelge 4.8. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile renk farkı sonuçları	51
Çizelge 4.9. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile renk farkı sonuçları.....	53
Çizelge 4.10. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile renk farkı sonuçları.....	54

1. GİRİŞ

Son yıllarda yeni tekstil materyallerinin uygulamaları güçlü bir şekilde artmaktadır. Özellikle teknik tekstiller pazarı yüksek ekonomik büyüme göstermekte ve yeni veya ek özellikleri olan materyallere olan talep kritik önem kazanmaktadır. Su, yağ ve süper su iticilik müşteriler tarafından en çok arzu edilen özelliklerden biri olmaktadır (Mahltig ve ark. 2005).

Tekstil materyallerinin yüzey modifikasyonları yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal uygulama metodları kullanılarak gerçekleştirilir. Son birkaç on yıl içerisinde Sol-jel teknolojisi belirgin ölçüde yüzey özelliklerine uyarlama imkanına ve farklı fonksiyonel özellikleri tek bir materyal içinde kombine etmeye olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda, solün uygulamaları tekstilde yaygın olarak kullanılan teknikler ile gerçekleştirilebilmektedir (Mahltig ve ark. 2003).

Yumuşak kimya “chimie douce” olarak da adlandırılan sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metodlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözüldüden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır.

1970’lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir. Neredeyse bir yüzyıl sonra, bu teknoloji bir Alman şirketi olan Schott firması tarafından cam endüstrisinde kullanılmıştır.

Varlığı 1800’lerin ortalarına kadar uzanan sol-jel teknolojisi, inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit materyallerin sentezinde çok yönlü bir yaklaşım sağlamaktadır.

Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedirler. Sol-jel prosesinin olağanüstü ılımlı koşullarda (sıklıkla oda sıcaklığında) gerçekleşebilmesi ve çeşitli şekil, boyut ve formatlarda ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında giderek artan uygulamalarda yer almasını sağlamıştır (Toygun ve ark. 2013).

Sol-jel teknolojisinin tekstilde kullanım alanları; su, yağ ve kir iticilik, kokuların kontrollü salınımı, biyokatalitik özellikler, biyoyumluluk özellikleri, elektrik iletkenliği, boyama dayanımı vb'dir. Ayrıca, sol-jel teknolojisinin tekstil endüstrisinde; fotokromik, elektrokromik ve termokromik tekstiller üretiminde, haslıkların geliştirilmesinde, bariyer özelliklerinin modifikasyonunda, tekstilin; filtrasyon, adsorpsiyon, seçici-geçirgenlik, buruşmazlık, UV-koruyucu ve güç tutuşurluk özelliklerinin iyileştirilmesinde, süper hidrofob (kendi kendini temizleyen) kumaşların üretiminde, antimikrobiyel kumaşların üretiminde kullanım potansiyeli bulunmaktadır (Cireli ve ark. 2006).

Nanosol kaplamaların tekstillere uygulanmasında bir önemli konu kaplamanın yıkama ve kullanım sırasında uzaklaşmasından korumak amacıyla lif yüzeyine adhezyondur (Daoud ve ark. 2004).

Pamuk gibi selüloz materyallerinin kullanımı durumunda sol-jel kaplamanın adhezyonu, tekstil yüzeyinde hidroksi gruplarının ve silanol gruplarının kimyasal kondenzasyonu yolu ile kolayca geliştirilir. Ön-hidrolize alkoksisilanların selülozdaki kimyasal kondenzasyonu 100 °C üzerindeki termal işlemler sonrasında meydana geldiği bilinmektedir (Brown ve ark. 2007).

Pamuk cazip karakteristikleri nedeniyle giyimde başlıca liflerinden biri olmaktadır. Buna rağmen, yüksek miktardaki hidroksil gruplarının bir sonucu olarak yüksek emiciliği, su iticilik ve leke direncinden ödün vermektedir. Dahası, ard işlemler temel olarak kendi kendini temizleme ve süper su-iticilik özellikleri vermeyi istemektedirler. (Periolatto ve ark. 2013)

Bu çalışmanın amacı; pamuk kumaşlara yüzeylerinin sol-jel yöntemi ile modifiye edilerek su ve yağ iticilik özelliklerinin kazandırılmasıdır. Çalışma optimum konsantrasyon (% çözelti alımı), emdirme süresi ve beraber kullanmaya uygun bileşenlerin belirlenmesi konularına odaklanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ (Kuramsal Temeller/Genel Bilgiler)

2.1. Yoğunluk

Yoğunluk bir sıvının belirli bir hacminin ağırlığının, aynı hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Püskürmede, sudan farklı bir sıvının yoğunluk, püskürtme memesinin kapasitesini doğrudan etkiler. Tarımsal mücadele ilaçlarında yoğunluk çok önemlidir. Damlanın oluşumu ve yer çekimine karşı olan dirençle etkilidir. (Temeldaş 2007)

Yoğunluk hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

Burada;

d=Yoğunluk(g/ml)

$$d = \frac{m}{V}$$

m=kütle(g)

v=hacim(ml)

2.2. Viskozite

Mutlak (dinamik) viskozite, sıvının akışı sırasında, kendi elementlerinin şekil ya da düzen olarak değişimine karşı koyması özelliğidir. Sıvı viskozitesi, öncelikle püskürme şeklini etkileyen ve aynı zamanda daha düşük derecede olsa da kapasiteyi etkileyen bir faktördür. Yüksek viskoziteli sıvılar, püskürme şeklinin oluşmaya başlaması için diğer sıvılardan daha yüksek minimum basınca ihtiyaç duyarlar ve daha dar püskürme açısı sağlarlar. (Temeldaş 2007)

Viskozite hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanılır (Herbert 1964).

$$\mu X = \mu 1 \cdot \frac{tx \cdot gx}{t1 \cdot g1}$$

Burada;

μX = örnek çözeltinin viskozitesi (mPas)

$\mu 1$ = suyun viskozitesi (1 mPas)

tx = örnek çözeltinin akış süresi (s)

gx = örnek çözeltinin yoğunluğu (g/cm^3)

t_1 = suyun akış süresi (s)

g_1 = suyun yoğunluğu (g/cm^3)

2.3. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi

2.3.1. Yüzey Gerilimi

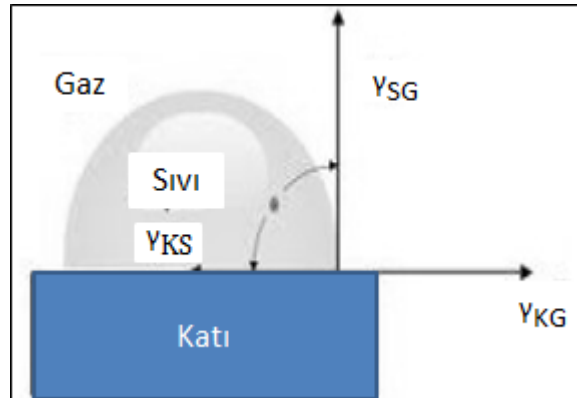
Yüzey gerilimi yüzeyin 1 cm^2 artırılması için birim uzunluğa uygulanan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Yüzey geriliminin birimi SI sisteminde mN/m , CGS sisteminde ise dyn/cm 'dir. Suyun yüzey gerilimi oda sıcaklığında 72.8 dyn/cm 'dir yani suyu oda sıcaklığında 1 cm^2 genişletebilmek için 72.8 dyn/cm 'lik bir enerjiye ihtiyaç vardır. Yüzey gerilimi " γ " simgesiyle gösterilir (Aydar 2012).

Çizelge 2.1. Bazı sıvıların yüzey gerilimleri (Aydar ve Bağdatlıoğlu 2013)

Sıvı	Sıcaklık °C	Yüzey Gerilimi (mN/m)
Etanol	25	22,2
Su	25	72
Civa	23	485,5

2.3.2 Temas Açısı

Bir katı yüzeyle temastaki bir sıvının oluşturduğu açıya temas açısı denmektedir. Temas açısı θ ile gösterilmektedir (Şekil 2.1). Katı bir yüzeye bir sıvı damlatıldığında damlanın şekli temasta olduğu katı malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekil alır. Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki ilişki ilk olarak Young tarafından 1804 yılında (Eşitlik 3) belirlenmiştir.



Şekil 2.1. Temas açısı ve Young Eşitliği

Young eşitliği, (Blumenthal 1991).

$$\gamma_{KG} = \gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cos\theta \quad (\text{Eşitlik 3})$$

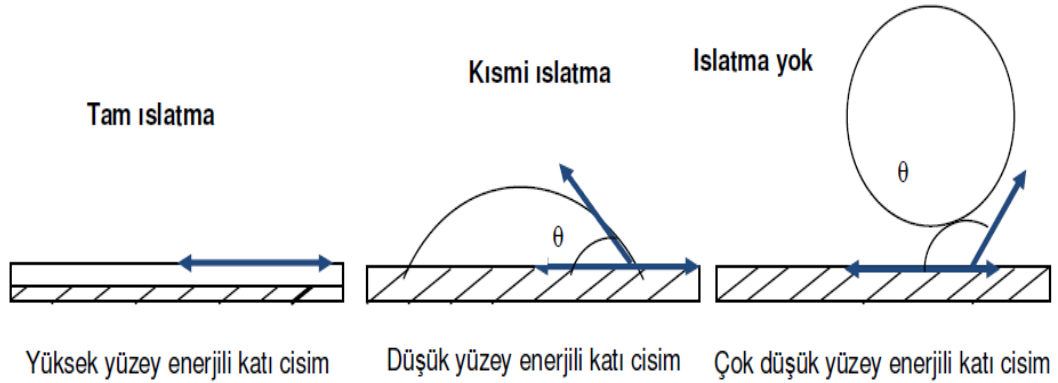
γ_{KG} : Katı-gaz arası yüzeyler arası gerilim

γ_{KS} : Katı-sıvı arası yüzeyler arası gerilim

γ_{SG} : Sıvı-gaz arası yüzeyler arası gerilim

θ : Temas açısı

Young eşitliği yalnızca sıvı yüzeyi düzgün, pürüzsüz, homojen, çözülmez (erimez) ve ölçüm yapılacak sıvıyla etkilesime girmeyen katı yüzeylerde uygulanabilir. Young eşitliğine göre damla hareket edene kadar 3 fazın yüzey gerilimleri toplamı sıfırdır. Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilirler. Yüksek enerjili katı yüzeylerde sıvı yüzeyde düzgün olarak dağılır ve ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ve yüzey tamamen ıslanır ve hidrofilik denir. Benzer olarak düşük enerjili yüzeylerde su damlaları ayrı ayrı yerleşirler. Bunlarda temas açısı ($> 90^\circ$) ve yüzey hidrofobiktir (Sekil 2.2). Su damlacıkları düşük enerjili yüzeylerden ayrılmaya çalışır (Aydar 2012).



Sekil 2.2. Sıvıların farklı yüzey enerjisine sahip katı yüzeylerde ıslatma davranışları (Mirsasaani ve ark. 2011)

Temas açısı bir materyalin ıslanabilirlik özelliği ve katı bir yüzeyin yüzey enerjisi hakkında bilgi verir. Islanma teorisine göre, bir damlacık katı bir yüzey üzerine bırakıldığında, katı ve sıvı fazın her ikisinin akışkan dinamikleri, yüzey gerilimi, yoğunluk ve katı-sıvı sıcaklıkları, sıvının viskozitesi, yüzey pürüzlülüğü ve katının şekli

gibi farklı fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenir. Temas açıları üç yüzey arasındaki gerilimlere bağlı olarak değişir (Hidaka ve ark. 2006, Zhang ve ark. 2007, Aydar 2012) Katı-buhar arasındaki gerilim katı-sıvı arasındaki gerilimden büyükse temas açısı 0-90° arasında, tersi durumda ise açı 90-180° arasında olur. Büyük temas açısı sıvının yüzeyden akıp uzaklaşacağını gösterirken küçük temas açısında sıvı katı materyali ıslatacaktır. Katı yüzeyin pürüzlülüğü de sıvı absorpsiyon oranını etkileyen bir faktördür (Adamson 1990, Aydar 2012).

Temas açısı bir sıvının katı bir materyali ıslatabilirliği hakkında bilgi verir (Dana ve Saguy 2006). Eğer temas açısı 90°'den küçükse yüzey hidrofilik olup sıvı kapiler gözeneklerden girebilir ve katı materyali ıslatır (Sekil 2.1).

Temas açısı 90°'den büyükse yüzey hidrofobik olup sıvı material katı materyaldeki gözeneklerden içeri giremez ve katı materyali tam ıslatamaz. Tam ıslanabilirlik temas açısı 0° iken gözlemlenir (Adamson 1990, Zhang ve ark. 2007).

Temas açısı azaldıkça yüzey enerjisi, yapışkanlık ve ıslanabilirlik artar ve temas açısı büyüdükçe yüzey enerjisi, ıslanabilirlik ve yapışkanlık azalır (Adamson 1990).

Islanma olayı iki genel sınıfa ayrılabilir: Temastaki bir sıvı ve katının dışarıdan müdahale görmediği yerde gerçekleşen denge ıslanma ve sıvı veya katının (veya her ikisinin) ıslanma süresi boyunca diğer fazlara geçiş halinde olduğu dinamik ıslanmadır. Sistem dengedeysen, statik, değişken formdaysa dinamik bir temas açısı elde edilir (Aydar 2012).

2.4. Sol-Jel Yöntemine Genel Bakış

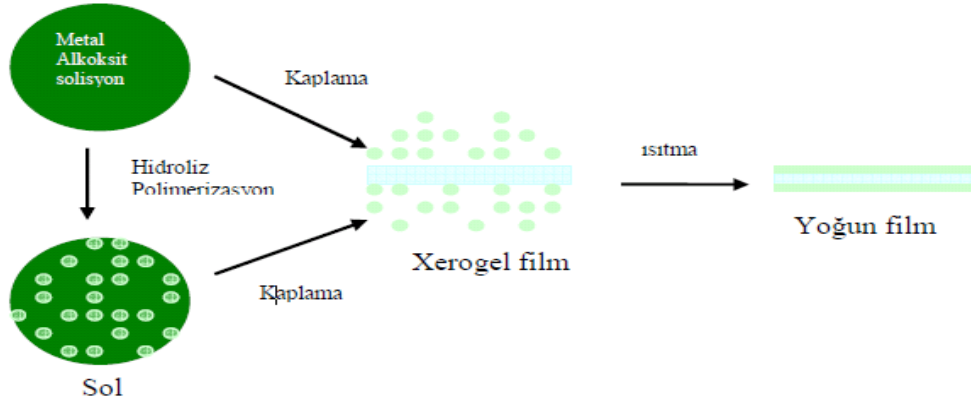
Sol-jel yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar,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

“Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-jel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile kolloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür.

Kolloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücünden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine “sol”ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. “Sol” bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerogel) haline dönüşecektir. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelecektir. (Şekil 2.3)

Sol-jel yönteminin birçok avantajı vardır. Bu yöntemde kullanılan alet ve malzemeler çok basittir. Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve saf bir kaplama elde edilir. Enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir.

Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir. (Toygun ve ark. 2013)



Şekil 2.3. Sol-jel tekniği ile ince film kaplamasının şematik gösterimi

2.5. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol-jel prosesi sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza sol bileşiminin geçişini içerir (Gupta ve Chaudhury 2007).

İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal reaktanlardan sentez ile doğrudan üretilirler (Pierre A 1998, Locher ve ark. 2007).

İnorganik sol veya jelde bir metal (M) kasyonu içeren reaktan, kimyasal ön başlatıcı olarak adlandırılır. Bu yapının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşıktır.

Solün jele dönüşümü de benzer şekilde moleküler seviyede çok karmaşık reaksiyonlar içerir. Bu reaksiyonlar sol içindeki yoğun koloidal parçacıkların kontrollü dağılımını veya onların jel içerisinde aglomerasyonunun kontrolünü de sağlarlar (Pierre 1998).

Sol-jel prosesinde kullanılan bileşenler şu şekilde gruplandırılabilir:

2.5.1.Ön Başlatıcılar

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol-jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana grup altında tanımlanırlar: Metal tuzları ve alkoksitler (Pierre 1998) (Kloskowski ve ark. 2010).

2.5.2.Metal Tuzları

Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n destokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak $AlCl_3$ alınabilir (Pierre 1998).

2.5.3. Metal Alkoksitler

Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) örnek verilebilir (Livage 1997, Livage ve Ganguli 2001, Niederberger ve Pinna 2009).

Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle reaksiyonlara aktif olarak katılırlar. Bu bileşikler nem, ısı ya da ışık varlığında oldukça reaktiftirler. Metal tuzlarının aksine, yarattıkları safsızlıklar temel olarak organik gruplardan kaynaklanmaktadır (Pierre 1998).

Çizelge 2.2. Alkoksitlerin adlandırılması (Pierre 1998)

Alkol R(OH)	Alkoksit	“OR” kısaltması
Metanol CH ₃ OH	Metoksit	OMe
Etanol C ₂ H ₅ OH	Etoksit	OEt
1, propanol (n- propanol) C ₃ H ₇ OH	1-propoksit (n- propoksit)	OPr ¹
2, propanol (izo- propanol) C ₃ H ₇ OH	2- propoksit (izo-propoksit)	OPr ⁵
1, butanol (n-butanol) C ₄ H ₉ OH	1 bütoksit (n- bütoksit)	OBu ⁿ
2, butanol C ₄ H ₉ OH	2 bütoksit (sec- bütoksit)	OBu ^s
2, metil propanol (izo- bütanol) C ₄ H ₉ OH	2, metil propoksit (izo- bütoksit)	OBu ⁱ
2, metil- prop,2,ol (tertio- bütanol) C ₄ H ₉ (OH)	Tertio bütoksit	OBu ^t

2.5.4.Çözücüler

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğundan ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir.

Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol-jel prosesinde reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılmaktadır.

CH₃OH (metanol), C₂H₅OH (etanol), C₃H₇OH (propanol), C₄H₉OH (butanol) gibi alkoller sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler.

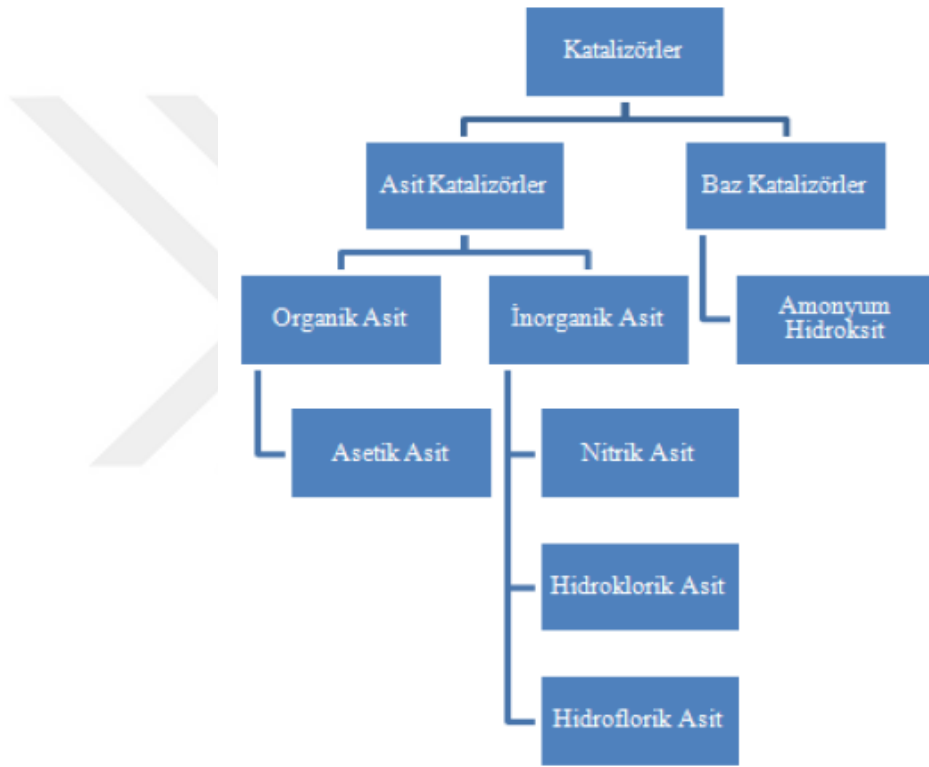
Su, sol-jel prosesinde önemli bir etkiye sahip olduğundan alkollerden ayrı bir şekilde değerlendirilir. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dâhil olan bir bileşendir (Brinker ve Scherer 1989).

Stokiyometrik olarak gerekli orandan daha az su verilerek reaksiyonun yavaşlatılabilmesi suyun sol-jel prosesindeki önemini göstermektedir (Pierre 1998, Thitinun ve ark 2003).

2.5.5.Katalizörler

Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 4' de sunulmaktadır (Brinker ve Scherer 1989, Kloskowski ve ark. 2010)



Şekil 2.4. Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler (Toygun ve ark. 2013)

2.6. Sol-Jel Yönteminde Oluşan Yapılar

Sol, bir alkoksit ön başlatıcının (örn. tetra n-butil titanat (TNBT)) su, bir eş-çözücü ve asit ya da baz katalizör ile oda sıcaklığında karışımından oluşan ilk yapıdır (Locher ve ark. 2007, Toygun ve ark. 2012).

Sol, sıvı içindeki koloidal katı partiküllerin stabil süspansiyonu olarak da tanımlanır. Sol oluşumu için katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğun, fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalı ve makroskopik olarak belirgin atomları içermelidirler.

Eğer tanecikler küçükse, moleküllerin çözelti içerisinde asılı kalması daha muhtemel olmaktadır.

Aslında, sadece diyaliz membran içinden geçemeyen makroskopik partiküller için “koloidal” tanımı kullanılır. Fakat sol-jel prosesinde koloidal tanımı bu şekilde sınırlandırılmamış, partiküllerin boyut aralığının tam değeriyle tanımlanmıştır. Pratik olarak, koloidal soldeki partiküller 2 nm ve 0.2 µm arasındaki boyutlarda olmalıdır. Bu, her partikül için 10³- 10⁹ atoma karşılık gelir. Soller parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Eğer parçacıkçözücü etkileşimi zayıf ise (liyofobik) sol, kuvvetli ise (liyofilik) sol olarak adlandırılmaktadır (Pierre 1998).

Jel, sıvı bileşen içeren içyapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip, gözenekli ve 3- boyutlu durumdur. Bütün soller jel olmayabilirler. Jel oluşumu için önemli kriter, en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır. Eğer sıvı bağları koloidal sol partiküllerinden yapılmışsa jele koloidal denilmektedir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Böylece sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortam yani jel oluşmaktadır (Pierre 1998).

Sol-jel prosesinde ilk aşama solün oluşumudur. Sol, sıvı içerisinde katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonudur (Siouffin 2003).

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon, çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağılması olarak tanımlanabilen bir dekoagülasyon olayıdır.

Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökelmeleridir. Sol yapı peptizasyon sonucu oluşmaktadır.

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur (Brinker ve Scherer 1989) (Pierre 1998) ve jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar, sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Sonuçta son ağ yapısını oluşturmak üzere birbirlerine bağlanmaktadır (Kloskowski ve ark. 2010, Siouffin 2003).

Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaştır ve çapraz yapı oluşmaktadır (Brinker ve Scherer 1989, Pierre 1998).

Jel sıvı tabakası, katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözeltilerdir. Jel, sıvı içindeki gözenekli bir ağ yapısı olarak hayal edilebilir. Islak jelde alkol, su gibi maddeler de mevcuttur. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden uzaklaştırılabilir (Brinker ve Scherer 1989, Pierre 1998).

Bu prosesin en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Kurutma işleminde çözücü fazlalığının (alkol, su) giderilmesiyle jel büzülür, ve yüksek gözeneklilik içeren kserojel olarak adlandırılan katı oluşmaktadır (Brinker ve Scherer 1989, Wright ve Sommerdijk 2001, Maruszewski 2003).

Bu ısı işlemleri sayesinde tasarlanan malzemeye ulaşılır. Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma meydana gelmektedir (Brinker ve Scherer 1989, Pierre 1998).

Şekil 2' de görüldüğü gibi solün farklı prosesleri ile malzemelerin değişik formları oluşturulabilmektedir.

2.7. Sol-Jel Yönteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar

İstenilen yüzey tabakanın üretimi ve uygun tasarımı için, başlangıç materyalinden son ürüne tüm prosesin kontrolüne imkân verdiği için sol-jel prosesindeki genel kimyasal reaksiyonların anlaşılması önemlidir (Li ve ark 2004, Kumar ve ark 2008).

Sol-jel prosesinde gerçekleşen reaksiyonlarla homojen çözeltilerdeki moleküller ön başlatıcı birbirini izleyen dönüşümler geçirir;

- A. Moleküler ön başlatıcının hidrolizi
- B. İyonların birbirini izleyen bimoleküler eklenmelerle polimerleşmesi, oluşan okso-, hidroksil ya da aqua- köprüleri
- C. Dehidrasyon yoluyla kondenzasyon
- D. Çekirdeklenme
- E. Büyüme (Li ve ark 2004, Aurobind ve ark. 2006, Znaidi 2010).

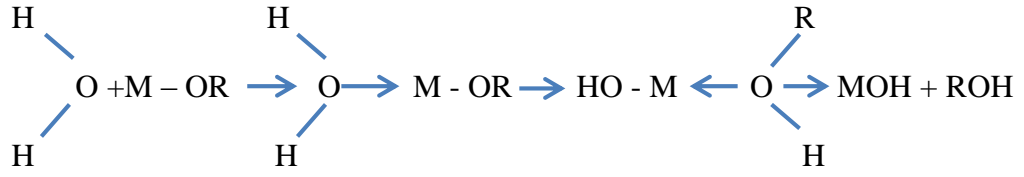
2.7.1.Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Sol-jel prosesinde ilk olarak, çok saf olan başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır. Sonrasında alkoksit su eklenmesi ve karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşmektedir.

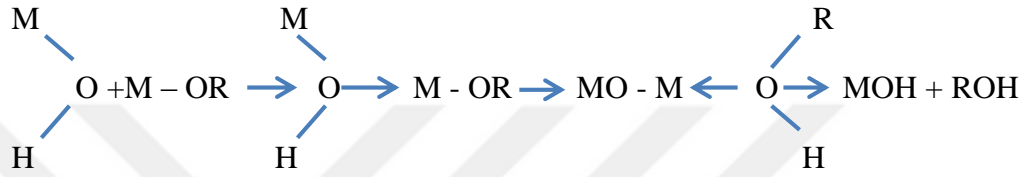
Eğer çözelti pH' ı 7' den farklı ise hidroliz reaksiyonu önemli ölçüde hızlandırılmış olarak ilerler. Bu yüzden ortama asit ya da baz eklenmesi bu prosesi hızlandırmaktadır (Maruszewski ve ark. 2003).

Reaksiyon, asidik ya da bazik koşullar altında alkoksit ön başlatıcılarının hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksillenmiş monomerlerin poli- kondenzasyonu ile ilerler. Hidrolizden sonra solün asiditesi yaklaşık pH 7' ye doğru çekilir, ve bu durum jelleşmeyi teşvik eder. Bu aşamada mekanik olarak kararlı olmayan ıslak jel oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla da kserojeller (kuru jeller) meydana gelir. Kserojel stabil, şeffaf ve birçok organik çözücüde ve suda çözünmez özelliktedir (Maruszewski ve ark. 2003).

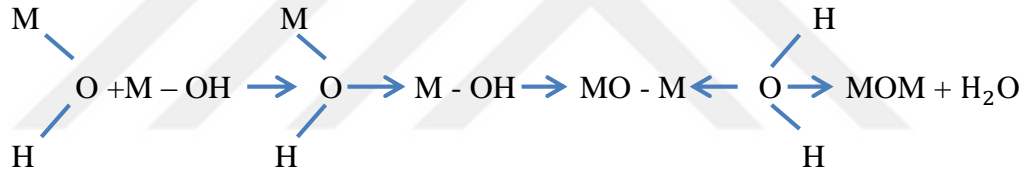
Asit ya da baz katalizör bulunmadığında, metal alkoksitler ilk olarak su moleküllerinin nükleofilik eklenmesiyle gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu verirler. Sonrasında bunu, alkoksi grubuna sudan proton transferi şeklinde gerçekleşen alkolün ayrıldığı reaksiyon izler:



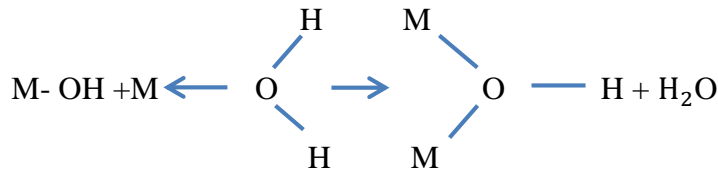
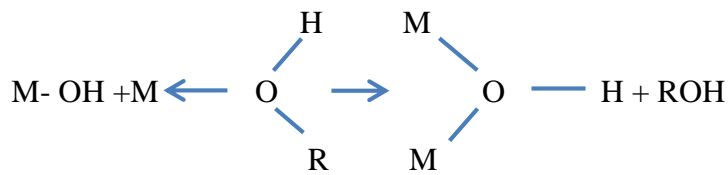
Bu reaksiyonu ise, bundan başka bir alkoksit ile sonuçta çıkan MOH türlerinin reaksiyonu (alkoksilasyon):



Ya da MOH türleri arasındaki reaksiyon (oksolasyon):



Ya da çözünen metal türlerinin sonuçta oluşan MOH türleriyle reaksiyonu (olasyon) izler.



(Toygun ve ark. 2013)

Bu farklı proseslerin termodinamiği ayrılan grubun kararlılığı ve kısmi yükü ve elektrofilik metalin kısmi pozitif yükü, hidrolizde gelen nükleofilin kısmi negatif yüküyle belirlenir (Daha pozitif yüklü gruplarla ayrılma daha hızlıdır) (Wright ve Sommerdijk 2001).

Sol-jel prosesinin performans özellikleri:

- a) Ön başlatıcının doğası ve konsantrasyonu
- b) Çözücünün türü ve ortamın asiditesi
- c) Çözücüdeki her türün konsantrasyonu
- d) Katkıların türü ve konsantrasyonu
- e) Karışımın yaşlanma zamanı
- f) Sıcaklık
- g) Uygulanan ısı işlemler gibi koşullardan önemli ölçüde etkilenir (Pierre 1998, Znaidi 2010, Li ve ark 2004)

Sol-jel matriksinin kendine özgü özellikleri, gözeneklilik, yüzey alanı, polarite ve rijitlik, büyük ölçüde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesine bağlı olduğu gibi ön başlatıcı seçimi, su- ön başlatıcı mol oranı (R), çözücü ve eş çözücü, basınç, sıcaklık, yaşlanma, kurutma ve kalsinasyon koşullarından da etkilenmektedir (Gupta ve Chaudhury 2007).

Hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörlerden biri ise alkoksit gruplarının sterik etkisidir. Metal alkoksitlere bağlı alkil zincir uzunluğu arttıkça O-R bağını kırmak zorlaşır ve buna bağlı olarak da hidroliz hızı azalır. Daha küçük boyuttaki OR gruplarının, su moleküllerinin yönelmesi daha kısa zamanda oluşur (Brinker ve Scherer 1989, Pierre 1998).

Başka bir deyişle, merkezdeki metal iyonunun koordinasyon sayısı arttıkça alkoksitler, oligomer oluşturmaya yönelirler. Buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilen n-Bütoksit ve n-Propoksittir. Bunla geniş alkoksil grupları içerdiğinden, oligomer oluşumunu engellemezler (Niederberger ve Pinna 2009).

Metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonuna karşı kimyasal reaktifliği temel olarak metal atomunun elektronegatifliğine bağlıdır ve bu eğilim koordinasyon sayısı ile "N" artar.

Elektronegatiflik, metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgili bir özellik olup, bu sayı arttıkça elektronegatiflik artmaktadır. Genel kural periyodik tabloda aşağıya doğru gidildikçe koordinasyon sayısının arttığıdır. Koordinasyon genişlemesi geçiş metal alkoksitlerinin $M(OR)_z$ genel bir eğilimidir. Bu oligomerizasyon yoluyla oluşabilir ve metal alkoksitlerin moleküler kompleksliği konsantrasyon, sıcaklık, çözücünün doğası, metal atomunun oksidasyon durumu ya da alkoksi gruplarının sterik engeli gibi parametrelere bağlıdır. Verilen bir metal alkoksitin $M(OR)_z$ kimyasal reaktifliği moleküler kompleksliği arttıkça düşer (Livage ve Ganguli 2001).

Çizelge 2.3 Çeşitli alkoksitlerdeki metallerin pozitif kısmi yükleri δ (M)

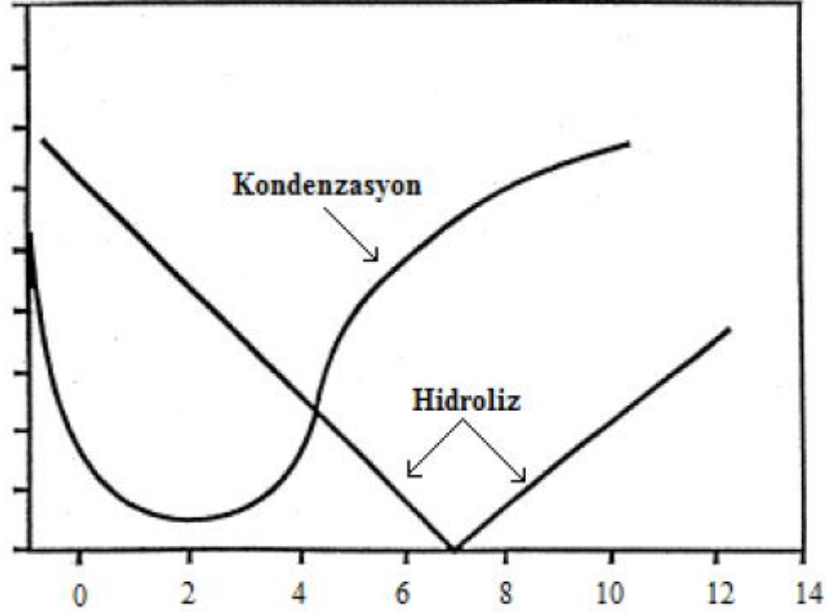
Alkoksit	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₄	Ta(OEt) ₄	VO(OEt) ₄	W(OEt) ₄	Si(OEt) ₄
δ (M)	+ 0,65	+ 0,63	+ 0,53	+ 0,49	+ 0,46	+ 0,43	+ 0,32

Harici katalizör katılmayarak da hidroliz meydana gelmektedir. Fakat katalizör kullanıldığında reaksiyon çok daha hızlı ve eksiksiz tamamlanabilir. Dolayısıyla, hidroliz ve yoğunlaşma olayları çözeltilerin pH' ından ve kullanılan katalistin yapısı ve konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenmektedir.

Hidroliz sırasında gerçekleşen peptizasyon sonucu sol yapının oluşmaktadır. Peptizasyonda kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitle taneciklere belli bir yük vererek koloidlerin kararlı olmalarını sağlarlar. Bir çökelti, negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa OH⁻ iyonlarıyla (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa H⁺ iyonlarıyla (asitlerle) peptitleştirilebilir. Eklenecek asit miktarı karışımın pH değeri ile ayarlanır. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa peptitleşme meydana gelmez.

Gereğinden fazla verilen elektrolit, tanecikleri yüksüz bırakarak peptitleşmeyi önler. Az miktarda elektrolit çözeltiye verildiğindeyse, bu miktarın verdiği yük yeterli olmayacağından çökelti durumu devam etmektedir (Brinker ve Scherer 1989, Dilsiz ve Akovalı 2002).

Baz katalizörüyle solde uniform partiküllerin bir ağıını oluşturmak kolaydır ve sonuçtaki gözenek hacmi de oldukça büyüktür. Baz katalizörü kullanıldığında kondenzasyon kinetiği hidroliz kinetiğinden daha hızlıdır (Şekil 2.5) (Siouffi 2003, Li ve ark. 2004)



Şekil 2.5. pH' a karşı göreceli reaksiyon kinetiği şeması. (Siouffi 2003)

Peptizasyonda kullanılan asit türünün de etkisi vardır. Genel olarak kompleks olmayan veya zayıf asitler sol oluşumunda etkilidir (Brinker ve Scherer 1989).

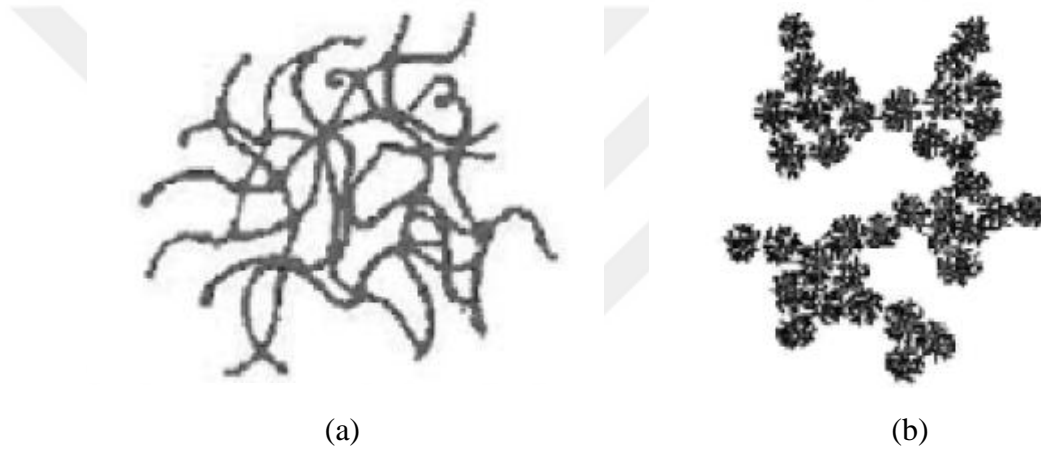
Mineral asitler (HCl) ve amonyak (NH₃) genellikle kullanılan katalizörlerdir. Ayrıca asetik asit (CH₃COOH), potasyum hidroksit (KOH), aminler, KF ve HF de kullanılmaktadır. Hidroliz reaksiyonunun oranını etkileyen en büyük etkenin asit veya baz katalizörü olduğu bilinmektedir. Ayrıca literatürde solün pH' ının düşük olmasının jelleşme süresini arttırdığına arttırmaktadır (Siouffi 2003).

Genellikle, asit katalizörü lineer dallanmış (hafif bağlarla bağlı) polimer üretirken, baz katalizörlü sol-jel prosesinin yüksek yoğunlukta (kuvvetli bağlarla bağlı) partikül yapısı ürettiği kabul edilmektedir (Siouffi 2003, Li ve ark. 2004, Kumar ve ark. 2008).

Asit katalizli mekanizmada lineer veya rastgele dallanmış polimer yapılar oluşur. Eşit katalizör konsantrasyonunda, baz katalizli reaksiyonlar asit katalizli reaksiyonlara göre

daha yavaş olmakta ve gruplanmış yapıda ürün oluşmaktadır (Kloskowski ve ark. 2010).

Bunun nedeni, bazik katalizör kullanıldığında kondenzasyon reaksiyonunun daha hızlı olması ve tüm sol-jel prosesinin hızının, kısmen yavaş olan hidroliz adımıyla belirlenmesidir. Diğer yandan, asidik koşullar altında, alkoksit ön başlatıcısının hidrolizi kondenzasyon prosesinden daha hızlı meydana gelir. Tüm bu özellikler, istenen niteliklerdeki son ürünün konfigürasyonuna ulaşmak için araştırma parametrelerinin kontrolünde araştırmacıların işini kolaylaştırmaktadır. (Kumar ve ark. 2008)



Şekil 2.6. (a)Asit katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı, (b) Baz katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı (Brinker ve Scherer 1989)

Çizelge 2.4. Farklı Katalizörlerin Jelleşme Zamanları (Brinker ve Scherer 1989)

Katalizör	İlk pH	Jelleşme Zamanı (sa)
HF	1,90	12
HCl	0,05	92
HBr	0,20	285
HI	0,30	400
HNO ₃	0,05	100
H ₂ NO ₃	0,05	106
CH ₃ COOH	3,70	72
NH ₄ OH	9,95	107
Hiçbiri	5,00	1000

Kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesinde asit ve baz katalizörlerin etkisi benzer olarak reaksiyondaki çeşitli basamaklardaki türlerin yüklerinin hesaplanmasıyla tahmin edilebilmektedir.

Bu nedenle titanyum alkoksit türleri için aşağıdaki yük dağılımları (δ) hesaplanmıştır:

Çizelge 2.5. Titanyum alkoksit türleri için yük dağılımları (Wright ve Sommerdijk 2001)

Türler	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
$\text{Ti}(\text{OR})_3\text{O}^-$	-0.08	+0.68
$\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{OH})\text{O}^-$	-0.01	+0.70
$\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{O}^-)_2$	+0.04	+0.71
$\text{Ti}(\text{OR})(\text{O}^-)_3$	+0.22	+0.76

Asit katalizöründe en az pozitif yüklü tür en hızlı reaksiyonu verecektir. Örneğin Çizelge 2.5'te azalan bir biçimde reaktivlik sırası verilmiştir. Buna göre zincir sonu bölgesi zincir merkezi bölgesine göre daha reaktif olacaktır ve küçük dallanmalarla uzun zincirler üretilenektir. Diğer taraftan baz katalizörlü reaksiyonlar için daha pozitif yüklü türler daha hızlı reaksiyon verecektir. Örneğin bu çizelgede artan bir sırayla verilmiştir. Buna göre zincir merkez bölgesi en reaktiftir ve bu yüksek dallanmalı zincirlere yol açar. Bu da gelişen oksit yapıların kontrolünü sağlamaktadır (Wright ve Sommerdijk 2001).

Proseste yük dağılımının hesaplanmasıyla teorik olarak bir yaklaşım belirlenebilmesine rağmen, bazı hesaplamalar şu üç nedenden dolayı reaktivliğin geçerli bir tahminini kesin olarak sağlayamaz:

1. Sterik etkiler rol oynayabilir.
2. Metalin oksidasyon durumu genellikle normal koordinasyon sayısından daha azdır.
3. Alkoksitler koordine olarak doymamıştır. Genellikle sterik ve elektronik özellikleri ana monomerlerinkinden farklı oligomerik alkoksit türleri oluşur.

Başlangıçtaki alkoksit türleri ve ayrılan gruplarla çözücü etkileşimi reaksiyonun akışında önemli etkilere sahip olabilir. Örneğin $Zr(OP_{rn})_4$, n-propanolde çözüldüğünde, propanol propoksit türleriyle işbirliği yapar ve çökeltiye yol açan hidroliz hızlanır. Oysa aynı ön başlangıç maddesi kloroheksanda çözüldüğünde, alkoksi-köprülü oligomerik metal alkoksit türleri oluşur, çökeltiden daha ziyade jel oluşumuna yol açan daha yavaş bir hidroliz gerçekleşir (Wright ve Sommerdijk 2001).

Alkoksit-su oranı (R) da hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörlerden biridir. Alkoksit-su oranının (R) artan değerinin hidroliz reaksiyonunu teşvik etmesi beklenmektedir. Genellikle, suyun stokiyometrik oranda eklenmesinde ($R < 2$), alkol üreten kondenzasyon prosesi etkindir, oysaki $R \geq 2$ ' de su oluşturan kondenzasyon reaksiyonu tercih edilir. (Brinker ve Scherer 1989) R' nin yüksek değeri, belirgin kondenzasyon meydana gelmesinden önce, monomerlerin daha kapsamlı hidrolizine neden olur. İnorganik kondenzasyon- polimerizasyon prosesini düzenlemek için yapılan polimer ilavesi de (poli dimetil sikloheksan, poliamidler, poliakrilatlar ve poli etilen glikol (PEG)) sol-jel materyalleri geliştirmek için araştırılmaktadır (Gupta ve Chaudhury 2007).

2.8. Jelleşme

Jelleşme, bir çözeltinin akışkanlığının aniden kaybolup elastik bir katı görünümüne geçtiği donma prosesini andıran bir olay olarak tanımlanabilir. Jelleşme reaksiyonlarının hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir.

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyerek bağlanıp jeli meydana getirirler. Katı faz bağlarının bağlanışının kalıcı (irreversible) ya da geri dönüşümlü (reversible) olup olmamasına göre jeller “güçlü ya da zayıf” olarak adlandırılırlar. Jelleşme basit olarak, kümeler çarpışmaya kadar partiküllerin topaklaşması ya da polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyümesi, sonrasında ise tek bir büyük kümeyi meydana getirmek için kümeler arasında bağların oluşumu olarak açıklanabilir. Bunların sonucunda oluşan yapıya ise “jel” ismi verilir. (Toygun ve ark. 2013)

Bu büyük yayılmış kümeler buldukları kabın genişliğinde uzanır, böylece kap devrildiğinde sol dökülmez. Bu anda jel oluşur; yayılmış fakat birbirine bağlanmamış birçok küme sol fazında olacaktır; zamanla, bunlar kademe kademe bağlantılı hale gelecek ve jelin kıvamı artacaktır. Buna göre, dallanmış kümeyi oluşturmak için son bağ iki büyük küme arasında olduğu zaman jel meydana gelir. Bu bağ, sürekli bir katı ağ oluşturarak elastikiyetin ilk adımından sorumlu olması hariç, jel noktasının öncesinde ya da sonrasında oluşan diğer sayısız bağdan farklı değildir. Oluşan ağ örgüsü gözenekli sıvının akışını sınırlandırmaktadır, fakat hiçbir ekzotermik ya da endotermik bileşen oluşmamaktadır. Sistemin kimyasal gelişimi de bu olaydan etkilenmemektedir (Brinker ve Scherer 1989).

Jel noktası, polimerizasyonun başlangıç aşamasında tüm katı kütlenin bağlantılı hale geldiği nokta olarak da tanımlanmaktadır (Aurobind ve ark. 2006).

Yoğunlaşma ile gerçekleşen bu durum çözeltinin viskozitesinin artışından belli olur (Brinker ve Scherer 1989).

Örneğin SiO_2 sentezinde jelleşme aşamasında büyüyen partiküllerin yüzeyindeki silanol fonksiyonel grupları kısmen bir ya da birkaç proton kaybetmiş haldeki moleküllerdir ve solü dengede tutmada bunların negatif yükleri iten bir bariyer sağlar. Sonrasında, çözücünün buharlaştırılması ve alkoksilan hidroliziyle su tüketilir, konsantre çözelti ve istikrarsız-kararsız süspansiyon oluşur. Bu yüzden ürünün sertliği artar (Aurobind ve ark. 2006).

Son ürünün boyutu ve şekli jelleşme aşamasında belirlendiği için bu aşamanın iyi kontrol edilmesi çok önemlidir. Düşük yoğunlukta ve gözenekli ürünün elde edilmesi için jelleşme zamanı prosesin kritik parametrelerindedir. Partiküllerin yoğunluğunun jelleşme süresinin artmasıyla arttığı bilinmektedir (Dilsiz ve Akovalı 2004).

Solün pH değerinin düşük olduğu zamanlarda da jelleşme süresinin uzun olduğu literatürde belirtilmektedir (Thitinun ve ark. 2003, Siouffi 2003).

Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle meydana geldiğinden bu reaksiyonları etkileyen her parametreden doğrudan etkilenir. İlgili parametreler ve etkileri önceki bölümde incelenmiştir.

2.9. Yaşlanma

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla sol yapıdan jelin oluşmasından sonra gelen aşama yaşlandırma aşamasıdır. Islak bir jelin uzun süre saklanıp içinde bulunan kimyasalların gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süre yaşlandırma prosesi olarak adlandırılmaktadır (Mackenzie ve Bescher 2007)

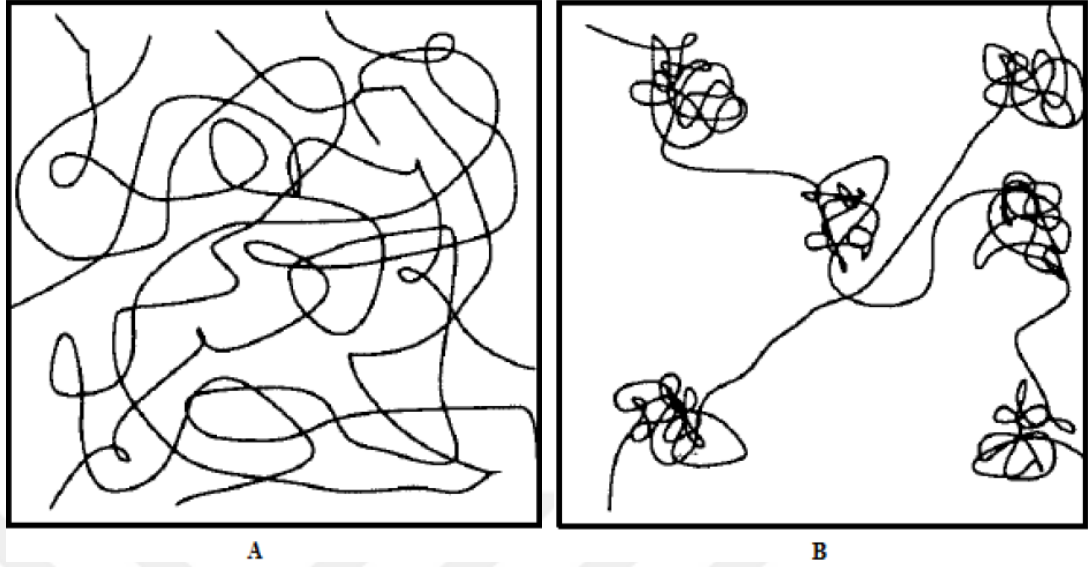
Yaşlandırma sırasındaki değişim prosesi polimerleşme, sineriz, kabalaşma (coarsening) ve faz değişimi olarak sınıflandırılabilir (Brinker ve Scherer 1989, Wright ve Sommerdijk 2001).

Polimerleşme kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ağ yapının bağlanabilirliğinin artması olarak tanımlanabilir (Brinker ve Scherer 1989, Wright ve Sommerdijk 2001).

Sineriz ise jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması durumudur (Maruszewski ve ark. 2003). Bu olayın jelleşmeyi de gerçekleştiren kondenzasyon tepkimelerinden kaynaklandığına inanılmaktadır.

Tanecikli jellerde sinerizin van der waals kuvvetleriyle yürüdüğüne inanılır. İtici kuvvetlerin durmasıyla büzülme (shrinkage) sonlanır ve ne kadar elektrolit ilavesi olursa o kadar büyük büzülme (shrinkage) meydana gelir.

Mikrosineriz, polimerlerin bir araya gelerek faz ayrımını oluşturduğu, serbest sıvı bölgeleri yaratan bir prosestir. Sol-jel yöntemi ile TiO_2 üretiminde genelde mikrosineriz oluşmaktadır. Organik polimer yapılarında fazların ışığı kırmasından dolayı mikrosineriz bulanıklık olarak görülmektedir. Yapıda makrosineriz arttıkça bulanıklılık azalır (Brinker ve Scherer 1989, Wright ve Sommerdijk 2001).



Şekil 2.7. Mikrosineriz oluşumu: (A) Çözücü içerisindeki homojen polimer ağı ve (B) polimerlerin beraber çizilmiş faz ayırım ağı (Brinker ve Scherer 1989, Wright ve Sommerdijk 2001).

Kurumuş organik jellerin gözenekliliği mikrosinerizlere dayandırılmaktadır. Fakat inorganik jellerde gözeneklilik sol içindeki kümelerin yapısından etkilendiğinden aynı durumun inorganik jeller için geçerli olup olmadığı bilinmemektedir (Quinson ve ark. 1998).

Olgunlaşma (coarsening), eğriliğin farklı yarıçapları ile yüzeyleri arasında kalan, çözelti içerisindeki farklılıklardan, oluşan ayrışma ve tekrar çöktürme proseslerine denmektedir. Olgunlaşma (coarsening) çözünürlükle aynı faktörlerden (pH, konsantrasyon, sıcaklık ve çözücü tipi) etkilenmektedir (Iler 1979).

Yaşlandırma sırasında faz dönüşümü olarak mikrosinerizin (katı fazdan sıvının ayrışması) yanında sıvının iki ya da daha fazla faza ayrıldığı durumlar da görülebilmektedir. Yaşlandırma kristalizasyonun oluşumunu da sağlayan bir aşamadır. Yaşlandırmada yapının ayrışıp tekrar çökmesiyle yapı tekrar organize olur. Ve kristal formda ürünler oluşur. Örnek olarak $TiCl_4$ ön başlatıcı maddesinin hidrolizi ile TiO_2 kristallerinin oluşumu verilebilir. Jel yaşlandırılmadığı sürece amorf formda kalmaktadır. Yaşlandırmada dönüşümlerin hızlandırılması için hidrotermal koşullar kullanılmaktadır (Brinker ve Scherer 1989).

Yaşlandırma kristalizasyonu sağladığı gibi sol-jel prosesinin kurutma aşamasına da etki etmektedir. Kurutma aşamasında meydana gelen kapiler basınç jelin ara yüz alanı ile orantılıdır. Bu ara yüz alanı olgunlaşma ile azalır, kurutma aşamasında oluşacak basınç azalır. Bu sayede daha güçlü jel ağları oluşur ve kurutmada oluşabilecek çatlamanın önüne geçilir. Yaşlandırma aşamasındaki faz dönüşümü maddenin kalsinasyon aşamasına da etki etmektedir (Winkler 2003).

Yaşlandırma zamanı, faz kristalizasyonu, faz transformasyonu, kristal boyutu buna bağlı olarak da yüzey alanı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Aynı zamanda yaşlandırma süresince yapıdan uzaklaşan bir takım maddeler de son ürünün özelliklerini oldukça değiştirmektedir.

Örneğin, fotokatalitik özelliğe sahip TiO_2 sentezinde artan yaşlandırma zamanı ile anataz kafesindeki hidroksil iyonlarının varlığının azaldığı ve buna bağlı olarak da kalsinasyon sonrasında oluşan oksijen boşluk konsantrasyonunun azaldığı raporlanmıştır. Yeterince yaşlandırılmayan numunelerde kalsinasyon sonrasında hidroksil iyonlarının desorpsiyonundan dolayı kafes içerisinde oksijen boşluklarının oluşumu buna bağlı olarak da fotokatalitik etkinliği olumsuz yönde etkileyen Ti_3^+ yapılarının oluştuğu gözlenmiştir (Toygun ve ark. 2008)

Son kurutmadan önce uzun süreli ıslak jel yaşlandırması, depolamada stabil olan kserojel'lerin elde edilmesi için önemlidir. Şimdiye kadar, ıslak yaşlandırma zamanı, kserojel'lerin çıkış özelliklerini etkileyebilir bir değişken olarak kabul edilmemiş ve bu parametre literatür verilerinde sıklıkla ihmal edilmiştir. Morpurgo ve ark.'ları gerçekte bu parametrenin önemli olduğunu ve yaşlanmanın bir noktaya kadar gerçekleşmezse muhtemelen daha ileri kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleşmeyeceğini ve son ürünün özelliklerinin öngörülebilir olmayan bir şekilde önemli ölçüde değişeceğini belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında yaşlandırma oldukça yavaş bir süreçtir ve hızı formülasyona bağlıdır. Yaşlandırma prosesinin hızlandırılması için katalizör ilavesi yapılabilir. Jelleşme karışımına bir katalizör ilavesi uygulama zamanı içerisinde stabil özelliklerde matrisin elde edilmesine imkan verebilir, ki bu pratik kullanımlarla da uyumludur (Morpurgo ve ark. 2008).

Jelleşmenin son aşamasında, cam boşluklarından su ve organik çözücü buharlaşır ve katı matriksin hacmi gitgide büzülür. Kurutma aşamasında, daha küçük gözenekler çözücü ile ıslanmış kalırken, bazı büyük gözenekler boştur. Son ürün olarak gözenekli cam benzeri “kserojel” denilen bir katı elde edilir (Aurobind ve ark. 2006).

2.10. Kurutma

Gözenekli bir materyalin kurutma prosesi bir kaç aşamaya bölünebilir. İlk olarak; gövde, buharlaşan sıvı hacmiyle eşit bir miktarda büzülür ve sıvı-buhar ara yüzeyi gövdenin dış yüzeyinde kalır. Gövde büzülmek için çok fazla katılaştığında ikinci aşama başlar ve sıvı, yüzeye yakın hava dolu gözenekleri terk ederek içe doğru geri çekilir. Havanın gözenekleri ele geçirmesi sırasında sürekli bir sıvı filmi dıştaki akışı destekler, böylece buharlaşma gövdenin yüzeyinden oluşmaya devam eder. Sonuç olarak, sıvı ceplere izole olur ve kuruma sadece dışarıdaki buharın difüzyonuyla ve gövde içerisindeki sıvının buharlaşmasıyla devam edebilir (Brinker ve Scherer 1989).

Jelin kurutulması sol-jelin kritik aşamalarından biridir. Kurutma kapiler basınçla kontrol edilir. Kurutma sırasında, kapiler basınçtan dolayı jelde büzülme (shrinkage) meydana gelir ve gözeneklerin içindeki kapiler basınçtaki değişim, mekaniksel zarara yol açabilir. Kurutma sırasında gelişen kapiler gerilim 100-200 MPa' a ulaşabilir. Bu durum da büzülme (shrinkage) ve çatlama ile sonuçlanabilir (Dilsiz ve Akovalı 2002, Maruszewski ve ark. 2003, Siouffi 2003, Keshmiri ve ark 2006)

Oluşan jel malzeme, hidroksil ve organik kalıntılar içermektedir. Gerçek bir inorganik sistem hazırlamak için bu kalıntıların yok edilmesi gerekir. Oluşan gözenekleri yok edebilmek için gözenek içindeki uçucu maddelerin dışarı atıldığı sırada jel şişmeye başlar ve bu da jelin yapısının bozulmasına neden olur (Jones 1989).

Ortam basıncında kurutmada, sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilmesinden kaçınılamaz. Jel içindeki gerilim, kurutma hızı ve gözenek sıvısının viskozitesiyle orantılı, ıslak jelin geçirgenliğiyle de ters orantılıdır. Önemli parametreler, ilk haldeki jel mukavemeti, ıslak jelin gözenek boyutu ve kurutmada kullanılan çözücüdür. Küçük gözenek boyutu, çok büyük miktardaki kapiler kuvvetten dolayı kurutma sırasında çatlama sebebi olabilir. Gözenek boyutu 200 Å'tan küçük olduğunda gözenek sıvısı çok büyük bir gerilim altındadır. Buna karşılık, gözenek boyutu 200 Å'tan daha büyük

olduğunda büzülme (shrinkage) daha az meydana gelecek ve çatlamanın meydana gelme olasılığı daha az olacaktır. Buna karşın kavitasyon teorisiyle açıklanan bazı durumlarda küçük gözenek boyutlu jeller (40 Å) büyük gözenek boyutlu olanlardan daha kolay kurutulurlar. Bu gözenek boyut dağılımında müdahale kurutma çözücüsüyle yapılabilir (Siouffi 2008).

Jelde oluşan gözenekleri nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünüldüğünde içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Kılcal bir tüpün çapı ne kadar küçükse sıvı, sıvı basıncından dolayı tüpte o kadar yükselir (Jones 1989).

Jeldeki gözenek çapları nanometre boyutunda ise, içerdikleri sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacaktır. Dolayısıyla küçük gözeneklere sahip jeller daha çabuk kırılacaktır (Brinker ve Scherer 1989). Ayrıca, bitişik olan iki farklı boyuttaki gözenek, basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olabilir (Jones 1989).

Bu kırılmaları önlemek için çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Bunun yanı sıra çatlama ve kırılmaları önlemek için jelleşme, kurutma ve ısıtma hızı, solün katı madde içeriği ve bileşim geometrisi (örneğin, film kalınlığı) gibi birçok faktör hesaba katılmalıdır (Keshmiri ve ark 2006).

Katalizör olarak kullanılan asit, jelde küçük gözeneklerin, baz ise büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur (Jones 1989).

Dolayısıyla katalizör kullanımıyla da jellerdeki çatlaklar önenebilir. Kurutma sırasında, büyük gözeneklerin bazıları boşalırken, küçük gözenekler çözücü ile ıslak kalır ve bu büyük bir iç basınç farkı yaratır. Bu gerilim büyük monolitlerde çatlamalara neden olur. Literatürde, çatlakların önlenmesi için sol-jel ön başlatıcısına Triton- X ve formamid gibi yüzey aktif kurutma kontrol kimyasallarının eklenmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

Setilpiridinyum bromit gibi katyonik yüzey aktif maddelerinin eklenmesi jelleşme sırasında ve tekrarlanan ıslak kuru döngülerde çatlamayı önlemek için önerilmektedir. Bu bileşikler bir takım gruplarla elektrostatik bağ oluşturarak gözeneklerin içinde kalırlar ve hatta sulu çözeltilerle muameleden sonraki kuruma çatlaklarını da önlerler. (Toygun ve ark. 2013)

PEG (poli etilen glikol)' in filmlere ilavesi çatlamaya karşı filmlerin mukavemetini geliştirir. PEG, muhtemelen yaşlandırma sırasında filmlerin daha iyi hidrasyonu ve bunun sonucu olarak da rehidrasyon sırasında hidrasyon stresinin daha düşük bir ölçüde gerçekleşmesinden dolayı mukavemet gelişimini sağlar. PEG ilavesiyle yüzey alanında büyük azalma gözlenmiş, ama gözenek boyutunda saptanabilir bir değişim raporlanmamıştır (Gupta ve Chaudhury 2007).

Jelin kurutma hızını ayarlamak için alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkıları eklenmektedir. Eklenen bu kimyasallar gözenekler içindeki buhar basıncını, gözenek boyutlarının dağılımını ve kurutma sırasındaki zorlanmayı ayarlarlar. Bunlar formamid (NH_2CHO), gliserol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak sayılabilir ve çözeltilere eklendiklerinde gözeneklerin daralmasını, jel oluşumu esnasında jel yoğunluğunun ve jel dayanıklılığının artmasını sağlarlar (Jones 1989).

Sol-jel prosesinde kritik öneme sahip olan kurutma aşamasının, gerçekleştirilme yöntemine bağlı olarak jel; arojel, kserojel ve criojel şeklinde temelde üç farklı ürün olarak ortaya çıkar. Süperkritik kurutma ile elde edilen aerogeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıdaki materyallerdir (Clapsaddle ve ark. 2008).

Kserojeller ise yaklaşık olarak ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçlarda kurutma ile elde edilirler. Bu iki materyalin üretimini ve etkinliklerini kıyaslayan makaleler literatürde mevcuttur (Hirashima ve ark. 1998)

Geleneksel kurutmada farklı olarak süper kritik kurutma dışında dondurarak kurutma ve mikrodalga kurutma da jellerden çözücünün uzaklaştırılmasında kullanılan alternatif yöntemlerdendir. Genellikle dondurarak kurutma ile çözücüsü uzaklaştırılan kurutulmuş jellerin konvansiyonel evaporasyonla kurutulanlara göre daha büyük gözenek hacmine sahip oldukları bilinmektedir (Dilsiz ve Akovalı 2002).

Mikrodalga fırında yapılan kurutma yöntemini inceleyen çalışmalar da literatürde yer almaktadır (Zabova ve ark. 2009).

2.11.Sinterleme

Sinterleme ara yüzey enerjisi ile yürüyen bir yoğunlaşma prosesidir. Materyal, katı-buhar ara yüzey alanı azalarak ve gözeneklilik ortadan kalkacak şekilde viskoz akış ya da difüzyonla hareket eder. Jellerde, bu alan çok büyüktür, bu yüzden itici güç, son derece düşük sıcaklıklarda (taşıma prosesi nispeten yavaş olan) sinterleme üretmek için yeterince büyüktür.

Jellerin yoğunlaşma kinetikleri yapısal gevşeme ve dehidroksilasyon proseslerinin eş zamanlığıyla komplikedir. Bu, hızlı ısıtmanın düşük bir sıcaklıkta tamamlanan yoğunlaşmaya izin vermesi olarak dikkate değer sonuçlara neden olur. Kristalin jeller için faz transformasyonu ve tanecik büyümesi karışıklıklarından daha başkaları da söz konusudur. Bilgilerden ortaya çıkan genel bir sonuç, jelin kristalizasyonundan önce sinterlemenin tamamlanmasının bir avantaj olmasıdır. Bu, özellikle eğer jel bir kompozitin matrisi ise doğrudur. (Toygun ve ark. 2013)

Alkoksit türevli kserojel’lerde sinterleme prosesi hidroksil-hidroksil içeriği ve yapıdaki değişikliklerle eş zamanlıdır, bu yüzden kinetikleri çok daha karmaşıktır.

Kserojel’lerin yapıları hidroliz sırasında hâkim olan koşullara son derece bağlıdır. Baz katalizörlü yapılar daha az organik materyal tutan ve tanecikli tekstürde jeller üretirler. Asit katalizörü, tanecikli olmayan yoğun yapıda, fakat nispeten çizgisel, hafif çapraz bağlanmış polimerik kümeler içeren ince jellere neden olur. Asit katalizörlü jellerin çözeltide tamamen hidrolize olmasına rağmen, kuru jeller kurutma işlemi sırasındaki re-esterleşmeden dolayı kimyasal olarak bağlı alkoksi gruplarını büyük bir sayıda içerebilirler. Jeller ısıtıldığı zaman, alkoksi ve hidroksil grupları kondenzasyon reaksiyonlarıyla uzaklaşırlar, bu büyük bir ağırlık kaybına neden olur. Bu reaksiyonlar yeni çapraz bağlanmış ve sertleşmiş yapı meydana getirirler.

Bir kserojel’i ısıtma sırasında meydana gelen kondenzasyon ve piroliz reaksiyonları büyük bir hacimdeki gazı serbest bırakır, bu durum, ağdaki küçük gözeneklerin düşük geçirgenliğinden dolayı yüksek bir basınç oluşturabilir. Sonuç olarak; kserojel’ler oda sıcaklığı ve ~400 °C arasında ısıtıldığı zaman çatlayabilir, genellikle bu zarar yavaş ısıtma hızı ya da birkaç basamakta ısıtmayla önlenir. Aerojel ve dumanlı silikadan (fumed silica) meydana gelmiş partiküllü jellerin ısıtılmasında daha az sorunla

karşılaşılır, çünkü daha küçük hacimde gaz üretilir ve daha büyük gözeneklerde akış göreceli olarak daha kolay olmaktadır (Brinker ve Scherer 1989).

Klasik kalsinasyon yöntemlerinden farklı olarak, son dönemlerde mikrodalga kalsinasyonu yapılan çalışmalarda öne çıkmaktadır. Bunun nedeni geleneksel ısıtma yöntemlerinde materyallerin sadece dış yüzeyden ısıtılırken, mikrodalga ile hem içten hem de dıştan ısıtılıp fotokatalitik aktivite özelliklerinin geliştirilebilmesidir.

Mikrodalga ile ısıtmanın ısıtılacak materyalin absorpsiyon kapasitesine bağlı olduğu belirtilen verilerdendir (Bayrakçeken 2008, Addamo ve ark. 2008, Zabova ve ark. 2009).

2.12.Uygulamalar

2.12.1. Sol-Jel Yöntemi ile İnce Filmlerin Oluşturulması

Sol-jel yöntemi, 10-1000 nm kalınlıkta seramik filmlerin üretilmesini sağlar. Eriyiğin reolojik özellikleri çeşitli yöntemler ile bir film kaplamasına olanak sağlar: daldırma kaplama, spin kaplama. Daldırma ve sıkma kaplama en sık kullanılan yöntemlerdir.

Dip kaplama beş aşamaya ayrılabilir: daldırma, başlangıç, birikim, drenaj ve buharlaşma. Alt-tabaka ile çekilen sıvı mekanik sınır tabakasını ikiye böler. İç tabaka, dış tabaka ile banyoya geri gönderilir iken alt-tabaka ile birlikte yukarı doğru hareket eder.

Bölünmenin meydana geldiği yerdeki kalınlık, film kalınlığından sorumludur. Bölünme fenomenini ve filmin kalınlığını meydana getiren 5 olay sırasıyla: solüsyonun viskozitesi, yerçekimi, içbükey kavisli menisküste yüzey geriliminden elde edilen kuvvet, çekme hızı ve ve sol parçacıklar ve alt-tabaka arasındaki reaktivite.

2.12.2. Sol-Jel Elyafı

Sol-jel evrimi süresince sol reoloji değişimleri, lif çekime izin vermek için kullanılabilir. Bir çözelti içinde uzun polimerlerin oluşumu, eğirilebilirlik için, lifleri oluşturmak için bir gerekliliktir. Zincir-benzeri çözümleri için azaltılmış viskozite ya da küresel konsantrasyonundan bağımsız polimerler, doğrusal polimerler azaltılmış viskozite ve konsantrasyonu arasında doğrudan bir ilişki verir. Asidik pH değerleri ve su ile alkoksit arasındaki mol oranı düşük değerler, işlenebilirliğini sergileyen doğrusal polimerlerin üretimine neden olur. Su/alkoksit yüksek molar oranları ve bazik ortam küresel ve dallanmış polimerlerin üretimi, üç boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde oluşmasına yol açar. Düşük su/alkoksit mol oranları inorganik polimerler içinde iki bir işlevsellik üretimine olanak sağlar, oysa asidik ortam alkol alkoksit-su sisteminde birbirine karışmaması için boşluğu azaltır ve doğrusal polimerlerin gelişiminde önemli bir katalitik etki sağlamaktadır (Brinker ve Scherer 1990, Sakka ve ark.1992, Sacks ve Sheu 1992).

2.12.3. Organik-İnorganik Melezler

Seramikler ve polimerler yüksek performanslı kompozit içine kombine edilmiştir. Yüksek modüllü ve yüksek dayanımlı seramik elyaflar gibi bazı polimerler doğal süneklik ve sertliğe sahip cam, karbon ve boron lifleri gibi, özel özelliklere sahip malzemelerin imalatını sağlar. Malzemelerin farklı entegrasyonu, genellikle seramik üretiminde kullanılan yüksek sıcaklık işlem koşulları ile sınırlıdır. Sol-jel yöntemi, organik polimer stabilite ile uyumlu bir sıcaklık aralığı içinde, seramik malzemelerin hazırlanmasını sağlar ve bu hidroliz ile polikondensasyon reaksiyonları gibi ağ oluşumunun mekanizmaları içerir, bu polimerlerin polimerizasyon reaksiyonları ile benzerdir. Bu durumda, sol-jel; seramik ve polimer içeren kompozitlerin yeni türlerini üretmek için kullanılabilir. Bu “organik-inorganik melez” ya da “ceramers” olarak adlandırılır. Bu malzemeler, kaplamaların geliştirilmesi için bu teknolojinin potansiyel kullanım vurgulayan, sızdırmazlık malzemeleri, nadir optik özelliklere sahip olan malzemeler gibi doğrusal olmayan davranışları gözden geçirilmiştir. Nanometrik fazın

ara yüzeyi, bir organik ya da inorganik hibrid kompozitin özellikleri oluşturmak için uygun olması gerekmektedir.

Silikon alkoksitten türetilmiş bir silis kombinasyonu, polimerlerin farklı tipleri şeffaf kompozitler (10-100 nm aralığında) mikrofaz ayrılması için daha yüksek bir elastik modül ve polimerin daha büyük bir kuvvet ihtiyacına yol açar. Sol-jel, silika-PDMS (polidimetil siloksan) melezleri şişmiş bir PDMS ağda sol-jel-türevli silis çökmesi ile hazırlanır. Bu süreç, bir çapraz-bağlanmış PDMS hazırlanmasını, tetraetil ortosilikat ağın şişmesini ve sulu bir solüsyon içeren etilamin içinde TEOS ile dolu PDMS getirerek silis çökmesini içerir. Bu kompozitlerin mekanik performans geleneksel PDMSs gibi fiime silika ile doldurulmuş PDMS'den daha iyidir. Sol-jel, silika-PDMS melez hazırlanması için diğer bir yaklaşım silanol ile sonlandırılmış PDMS arasındaki etkileşimi ve TEOS hidrolizi esnasında oluşan silanol grupları kullanır. Bu silika ağ ve PDMS zincirleri arasında kovalent bağlar ile oluşturulan yapıya, daha homojen bir yapı verir. Malzeme optik olarak transparandır, makro aşaması ayırma yokluğunu gösteren ve yüksek bir esneklik derecesi arz etmektedir (Huang ve Wilkes 1987).

Poli (vinil asetat) (PVAc) kullanılarak organik-inorganik hibrid ve ticari PVAc tetra hidrofuranın (THF) (ağırlıkça %20) içinde çözülmesini kapsayan alkoksidin silikondan elde edilen silis, TEOS ilaveli ve TEOS hidrolizi için gerekli su stokiyometrik miktarda olan bir asidik çözeltisinin daha sonraki girişidir. Diğer prosedürler, bir vinil asetat, vinil trietoksisilan kopolimeri kullanımını içerir. Kompozitler, silika ve polimer bakımından zengin fazları nanometrik tarafından oluşturulan transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ile gösterildiği gibi optik olarak açıktır. Dielektrik ve dinamik mekanik spektroskopisi (DMS) çalışmaları kompozitler üzerinde yapılan çalışmalar, cam geçiş başlangıcından silika getirilmesi ile bu geçiş için gerekli olan aktivasyon enerjisi hiçbir önemli artışın olmadığını göstermiştir. PVAc de silanol ve karbonil grupları arasında geniş hidrojen bağlama gözlemlenmiştir. Polistiren ve silika-türevi TEOS'dan hazırlanan organik-inorganik hibride, stiren serbest-radikal polimerizasyonu ile hazırlanan bir kopolimer ve 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat kullanılmaktadır. Bu yardımcı polimer, daha sonra bir asidik su çözeltisi mevcudiyetinde TEOS ile ve etkileşim yoluyla kovalent olarak bağlı bileşik üretmek üzere bir THF ortamında polimer zincirleri üzerindeki silika ağ ve silanol grupları arasında reaksiyona sokulur.

Kompozitler (trimetoksisilil) propil metakrilat fazla ağırlıkça% 22 olan fabrikasyon için optik olarak transparan bileşikler elde edilmiştir. Bu kompozitler için görünür bir faz ayrılması, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile dikkat edilebilir ve herhangi bir cam geçişi diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile saptanabilir, bu polimer zincirlerinin varlığının düzgün bir şekilde dağılmış olduğunun ve silika ağın kovalent bağ ile bağlandığını gösterir. TEOS içeriğinin bir fonksiyonu olarak refraktif indeks, yoğunluk ve sertlik gibi sistemin bazı özellikleri, bileşik bileşimi ile uygun olabilen saf bileşenlerin ara değerlerini göstermiştir (Yei 1993, Yano 1994).

Organik ve inorganik melez çeşitli tipleri TEOS ile birlikte, farklı polimerler kullanılarak hazırlanmıştır. Temel prosedür THF içinde polimerin çözülmesini ve asidik bir su çözeltisine TEOS eklenmesini içerir (ağırlıkça % 20). Polimerlerin bazıları, örneğin poli (metil metakrilat), poli (vinil asetat), poli (vinil piroldon), poli (N, N-dimetilamit), saydam filmler vermiştir, bu makro aşamasının ayırma yokluğunu ortaya koymuştur. Polikarbonat, poli (akrilik asit) ve naylon trogamid, opak film üretimine yol açar. Bu nedenle, makro aşaması ayırmasını sınırlamak amacıyla inorganik ve organik zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu gereklidir, çünkü hidrojen bağlarını üretme yetisine sahip polimerlerde herhangi bir makro aşaması ayrılması gözlenmemiştir. Jelleşme ve çözücünün uzaklaştırılma kıyaslaması ayrıca bir faz ayrılması azaltılmasında yararlı olmaktadır (Landry 1992).

TEOS ile organik polimerler birleştirme sorunlarından biri, sulu çözeltiler içindeki çok sayıda polimerin birbirine karışmamasıdır. Daha iyi su karışılabilirliğine sahip polimerler poli (tetrametilen oksit) (PTMO) gibi, bu sorunu hafifletir. Silika ağ ve PTMO arasında uyumluluğu arttırmak için, polimer zincirleri uç başlıklı bir izopropanol/TEIF çözeltisi içinde trietoksisilan kullanarak ve TEOS ile karıştırılabilir. Bundan sonra, bir asidik sulu çözelti karışım içine dahil edilebilir. Optik olarak temiz malzemeler bu teknikle hazırlanmıştır. Ancak bunlar, PTMO hibritlerin üretilmesi için, aynı zamanda, silika başka seramik malzemeler ile kombine edilmiştir. Alüminyum butoksitten türetilen bir PTMO-alumina ve PTMO-ZrO₂-TiO₂ silika melezler için kullanılabenzer bir prosedürle hazırlandı. Alüminyum butoksitin erken hidrolizini önlemek için, ki silikon alkoksitlerden daha yüksek bir hidroliz oranına sahiptir, bir kenetleme maddesi (etil asetoasetat) önce hidrolize Al alkoksit çözeltisine katılır.

Geniş çalışma naylon veya polimid kullanarak nanometrik kil parçacıklarının bir araya getirilmesi açısından yapılmıştır. Montmorillonit aminolaurik asit kullanılarak katyon değişimi ile modifiye edilmiştir ve yeni gruplar polimerizasyon başlaması ile, polimere bağlanmış kilin bir yüzeyi üzerine bağlanabilir. Kompozit yapının analizi polimer zincirleri arasında dağıtılmış kilin silikat tabakaları göstermiştir. Kompozit, enjeksiyonla kalıplanmış sentezden sonra olabilir ve elde edilen malzeme enjeksiyon sırasında akış yönüne göre, kil parçacıklarının oryantasyonunda büyük bir derecede bağlanma göstermiştir. Elastik modülü ve güçte % 50'lik bir artış, hem 25°C hem de daha yüksek sıcaklıklarda, polimere ağırlıkça % 4-10 kil eklenerek elde edilmiştir.

Diğer poli (etiloksazolin)-silis içeren organik-inorganik hibridler, poli (vinil alkol), silika, poli (arilen eter) keton-silika, poliimid-silika, silika-polyozoline, poli (etilen oksit)-silika ve polimerler ile modifiye edilmiş alkoksasilandır.

2.12.4. Sol-Jel Bioaktif Camları

Biyoaktif camlar ve seramikler bağı hem yumuşak hem sert dokudur. Implant ve doku arasında oluşan kimyasal bağ, birçok medikal ve dental uygulamalarda gerekli olan ve arzu edilen yapışmayı sağlayabilir. Yüksek biyo-etkinliği endeksine sahip olan SiO_2 - CaO - P_2O_5 sisteminde, sol-jel işleme verim, biyolojik olarak aktif iki tür malzemedir (Diş malzemeleri; Protez ve biyomedikal cihazlar gibi). İlk yöntem asidik ortam içinde TEOS hidrolizini, trietil fosfatın hidrolize TEOS girişi, önceki karışıma sulu kalsiyum nitrat ilavesi, jelleşme ve 60°C'de yaşlanma, 70°C'de yaşlı jellerin kurutulması 180°C de ve kısmi bir yoğunlaşmayı içerir.

İkinci prosedürde, kalsiyum nitrat, kalsiyum alkoksit ile değiştirilmiştir. Kalsiyum ve silikon alkoksitlerin çok farklı hidroliz oranları vardır. Homojen ensizliklerin üretimini önlemek için, silikon, kalsiyum ve fosfor alkoksit karışımına yavaş ve kontrollü bir hidroliz uygulanmıştır. Elde edilen malzemeler, yüksek oranda homojen ve yekpare parçalar üretilmesi mümkündür. Jel-türevli malzemelerin biyo-eşdeğer ya da eriyik türevi camları daha büyüktür (Pereira ve ark. 1994).

2.13.Literatür Çalışmaları

(**Ferrero ve Periolatto 2013**), “Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol–gel” isimli çalışmalarında florlanmış bileşikleri pamuklu kumaşlara sol-jel yöntemi ile applike etmişlerdir. Çalışma daha çevre dostu ve ekonomik bir proses uygulanmasına odaklanmıştır. Uygulama işleminin sol-jel yöntemi ile yapılması pamuk lifleri için efektif ve dayanıklı bir su ve yağ iticilik kazandırdığı sonucuna ulaşmışlardır.

(**Purcar ve ark. 2012**), “Surface Modification Of Sol-Gel Hybrid Films Using Fluorinated Silica Nanoparticles” isimle çalışmalarında, sol-jel yöntemi ile florlanmış silika nanopartikülleri hazırlamışlardır. Bu yöntemi ile hazırladıkları hidrofobik filmleri cam slaytlar üzerinde kullanmışlardır. FAS13 molekülleri silika nanopartiküllerin florlanmasında kullanılmaktadır. Florlanmış silika nanopartiküller ile hazırlanmış su itici camlar çok hidrofobiktir ve çok iyi su iticilik özelliğine sahip olmuşlardır.

(**Rezazadeh ve ark. 2011**) “Water Repellent Finishing on Textile Goods with Sol-Gel Method” isimli çalışmalarında, Farklı titania sollar ile kaplanmış su itici tekstiller incelenmiştir. Bu çalışmada Titanianın hidroliz süresi değerlendirilmiş ve en hızlı hidroliz süresi sağlayan katalitik sistem değerlendirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre asid kataliz sistemler daha hızlı hidroliz reaksiyonu vermektedir. Düşük miktarda kullanılan aditif olan uzun silan zinciri keskin biçimde hidrofobik özellikleri arttırmaktadır.

(**Wang ve ark. 2007**) “Surface Modification with Silicon Sol on Cotton Fabrics for Water-Repellent Finishing” isimli çalışmalarında pamuklu kumaşların yüzeyleri bağlayıcı olarak teos, çözücü olarak etanol, katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve modifiye edilmiş MTEOS, OTEOS ve HTEOS gibi aditif bileşiklerin kullanıldığı silikon sol bileşikli su itici bitim işlemi ile modifiye edilmiştir. Çalışma sonucuna göre uzun zincir alkiltrialkoksisilan silika solları ile pamuklu kumaşlara yapılan yüzey modifikasyonu herhangi bir ek flor bileşiği eklenmeden yapılan efektif bir su iticilik prosesi meydana getirmiştir.

(Yin ve Wang 2012) “Water-repellent functional coatings through hybrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol on the surfaces of cellulose fibers” isimli çalışmalarında sol-jel türevi hibrid kaplamalar ve selülozik kumaşlar su iticilik ve diğer özellikleri yönünden analiz edilmişlerdir. Hibrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol kaplama sonrası, temas açısı 139.8⁰’ye yükselebilebilmiş ve su iticilik etkisi genel kullanıma uygun olmuştur. Hibrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol kaplama ile Kaplanmış kumaşın hidrostatik basıncı, hibrid kaplamasız 1.7 kPa olan numuneden, 4.1 kPa basınca önemli ölçüde artarak ulaşmıştır. Bahsedilen özelliklere düşük enerjili kimyasal bileşikler ve yüzey geometrik yapıların kombinasyonu yoluyla ulaşılmıştır. Kaplamalara ilişkin gözlemlerin daha ayrıntılı açıklanması SEM ve AFM cihazları kullanılarak yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

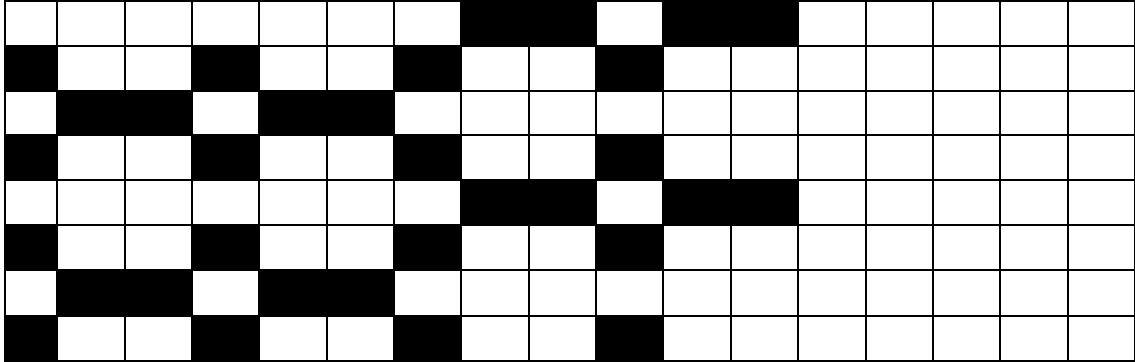
3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kumaşlar

S2P ve S2W numuneleri aynı numuneler olup, sadece S2P boyanmış kumaştır. Kumaşların her ikisi de hidrofilik ve yağ çeken kumaşlardır.

Su, hekzadekan ve parafin-oil ile yapılan işlem sonra temas açıları ölçülmüştür ve sonuçları 0'a eşittir.

Çizelge 3.1. Kumaş yapısının parametreleri

	Çözü	Atkı
Hammadde	%100 Pamuk	%100 Pamuk
İplik Numarası	Ne 32/1	Ne 21/1
Sıklık	63 tel/cm	28 tel/cm
İplik Büküm Yönleri	Z	Z
Gramaj	224 g/m ²	



Şekil 3.1. Kumaş Örgü Raporu

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Nanosoller

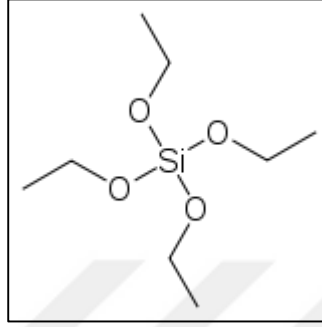
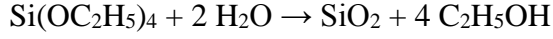
Çalışma için hazırlanan beş farklı nanosol Tablo 2'de sunulmuştur. N1 isimli nanosol TEOS ve Fluorolink® F10 içerirken, sinerjik efekt elde etmek amacıyla N2 TEOS, Fluorolink® F10 ve Fluorolink® S10 içermektedir. Ek olarak, N3, N4 ve N5 herbir bileşenin etkisini görmek amacıyla ayrı ayrı hazırlanmış olan nanosollerdir.

Çizelge 3.2. Nanosoller ve Bileşimleri

Nanosol İsmi	Nanosol Bileşimi
Nanosol 1 (N1) :	3.6 g TEOS 4g Fluorolink F10 12.2 g İzopropilik alkol 47 g su 1cc HCl 0.01 N
Nanosol 2 (N2) :	3.6g TEOS 4g Fluorolink® F10 3.6 g Fluorolink® S10 12.2 g İzopropilik alkol 47 g su 1cc HCl 0.01 N
Nanosol 3 (N3) :	0,5 g TEOS 6 g su 2,5 g İzopropilik alkol 1cc HCl 0.01 N
Nanosol 4 (N4) :	0,5 g Fluorolink® F10 6 g Su 2,5 g İzopropilik alkol 1cc HCl 0.01 N
Nanosol 5 (N5) :	0,5 g Fluorolink® S10 6 g water 2,5 g İzopropilik alkol 1cc HCl 0.01 N

3.1.3. TEOS Bileşigi

TEOS'un açılımı tetraetil ortosilikattır. Kimyasal formülü $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ olan kimyasal bileşiktir. TEOS temel olarak silikon polimerlerinde bağlayıcı ajan olarak kullanılır. TEOS bileşiminin kolayca silikon dioksit'e dönüşebilme özelliği dikkate değerdir.

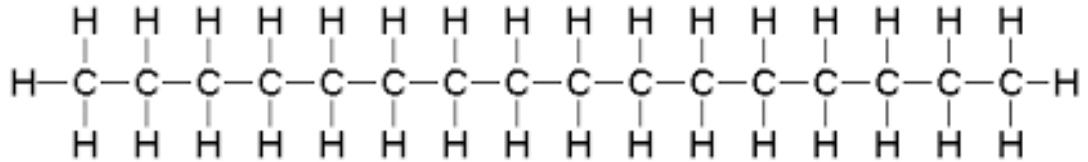


Şekil 3.2. Teos Bileşigi Kimyasal Yapısı

3.1.4. Temas Açısı ve Damlatma Testi için Kullanılan Kimyasallar

3.1.4.1. Hekzadekan Bileşigi

Hekzadekan bir alkan grubu hidrokarbon bileşigidir. Genel Formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 'tür. Hekzadekan on altı karbonlu bir bileşik zinciri içerir



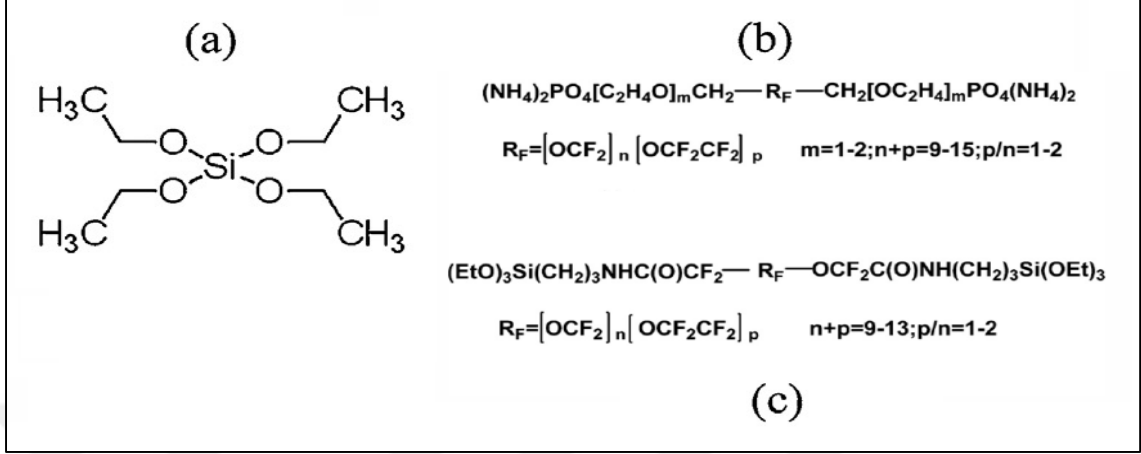
Şekil 3.3. Hekzadekan Açık Formülü

3.1.4.2. Sıvı Parafin

Uzun zincirli doymuş ve doymamış yağ asitlerinin (14-36 karbonlu) yine uzun zincirli alkollerle (16-22 karbonlu) esterleşmesiyle meydana gelen suda çözünmeyen renksiz bir lipiddir.

3.1.4.3. Nanosollerin Hazırlanmasında Kullanılan Bileşiklerin Kimyasal Yapıları

Kullanılan kimyasalların moleküler yapıları.



Şekil 3.4. Moleküler yapılar (a) TEOS, (b) Fluorolink® F10, (c) Fluorolink® S10.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Sol-Jel Daldırma Yöntemi

Bu yöntem atmosferik durumlarda ve kontrol altındaki sıcaklıklarda bir alt tabakanın belirlenmiş bir hızda hazırlanan çözeltinin içine daldırılıp geri çekilmesiyle kaplam yapılan bir yöntemdir. Daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareketi sağlanmalıdır. İnce ve düzgün kaplama akıcı bir yüzeye, alt tabakanın minimum titreşimine ve doğru hız kontrolüne bağlıdır. Kaplama kalınlığı esas olarak çekiş hızı, katının kalınlığı ve sıvının akışkanlığına bağlı olarak tanımlanır.

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner.

Filmin kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumu yönlerinden baslıca kuvvetler şöyle sıralanabilir; yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti, yerçekimi kuvveti, taşıyıcıya

tutunmaya çalışan solün yüzey gerilimi, kaplama alanına ulaşan solün eylemsizlik momenti ve ayırıcı ya da birleştirici basınç (Şener 2006).

3.2.2. Yöntem Adımları

Nanosoller tüm bileşiklerin gece boyunca magnetik karıştırılmayısıyla hazırlanmıştır. Nanosol 1 başlangıçta beyaz renge sahip iken birkaç saat sonra şeffaf bir görünüm almıştır. Nanosol 2 ise şeffaf görünümüne gelmiştir ancak bir miktar kalıntı gözlemlenmiştir. Buna neden olarak Fluorolink® S10'in sadece alkol içinde daha iyi çözülebileceği söylenebilmektedir.

- Kumaş istenilen % çözelti alımını elde edilmesi amacıyla seyreltilmiş nanosola düzgün şekilde batırılmıştır.
- Kumaşlar monomer penetrasyonunun lif içine sağlanabilmesi amacıyla dört farklı zaman periyodu için etkileşim sürecine bırakılmışlardır.
- İşlem görmüş kumaşlar, nanosolün pamuk lifleri üzerinde hazır olan hidroksi gruplarına fikse edilmesi amacıyla 150°C'de 15 dakika ısıtıcıda bekletilmişlerdir.

Araştırılmış parametreler :

- Kumaş % çözelti alımları : 0.6% , 3%, 6%
- Etkileşim süreleri: 15, 30, 60, 120 dakika.

3.2.3. Yöntem Karakterizasyonu

3.2.3.1. Temas Açısı Ölçümü

Yapılan deneysel çalışmada su ve yağ iticilik seyreltilmiş su, parafin ve hekzadekan ile statik temas açısı ölçümü yoluyla test edilmiştir.

İşlem görmüş, yıkanmış ve işlem görmemiş kumaşların ıslanabilirliği, DSA20E "Easdrop standartı" ile damla formu analizi, DSA yazılımı eklenmiş Krüss (Germany) gerilim ölçer cihazında durağan damla metodu kullanılarak yapılmıştır.

Ölçüm yapmak amacıyla açılan programda options menüsünden Drop Type seçilmekte ve burada yüzey gerilimi olan (Sesile Drop SD) seçeneği seçilerek temas açısı hesaplama işlemine geçilmektedir. Değme açısının ölçümünde 5 farklı hesaplama

yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemleri seçmek için Profile menüsünde Contact Angle Using seçeneği seçilir ve karşımıza 5 farklı hesaplama yöntemi çıkar bu yöntemler; Tangent Method 1, Tangent Method 2, H/W Method, Circle Fitting ve Sessile Drop Fitting yöntemleridir. Bu yöntem yöntemlerinde en çok kullanılan Tangent method 1 kullanılmaktadır. Bu çalışmada temas açısı hesaplanırken Tangent method 1 kullanılmıştır.

Değme açısını seçeneklerinden Tangent 1 metodu seçildikten sonra bir enjektöre damlatılacak sıvı alınır ve ekranda enjektörün görünmesi sağlanır. Yeterli yükseklik ve görüntü netliği sağlandıktan sonra Focusing Assistant seçeneğinden %'lik netlik ayarlanır. Enjektör yüzeye yaklaştırılarak, enjektörün altına yerleştirilmiş düz bir kumaş yüzeyine ölçümü yapılacak damla düşürülür. Damla düştükten sonra aktif olan kamera durdurularak hesaplama işlemine geçilir.

3.2.3.2. Renk Ölçümü

İşlem görmüş kumaşların renk ölçümleri Datacolor renk ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Model : 600D

Geometri: d/8⁰

Lamba: Xsenon Flaş tüp

Ölçüm aralığı: 400-700 nm

Ölçülen dalga boyu sayısı: 32 (Her 10 nm için 1)

Ölçüm şartları: SCI Modu,

Ölçüm standartları : AATCC Evaluation Prosedürü 6 ve 7 ve AATCC Test Metod 173-1998.

Kullanılan Renk Farkı Formülasyonu : CMC (2:1)

Ölçüm Çapı: SAV (Small Area View) 9 mm

3.2.3.3. Kumaşların Boyanması

Boyama Reçetesi

60 g/l Tuz

15 g/l Soda

1 g/l Imacol C2G liq

2 g/l Laudiquest 2005 liq c

2 g/l Humectol C liq hc

Boyama işlemi İnfrared (IR Dyer) tipi boyama makinesinde 60 °C'de 60 dakika süre ile boyanmıştır.

Ard İşlemler

50 °C'de 20 dakika durulama

70 °C'de 20 dakika durulama,

95 °C'de anyonik yüzeyaktif madde ile 20 dakika sabunlama,

50 °C'de 20 dakika durulama.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BULGULAR

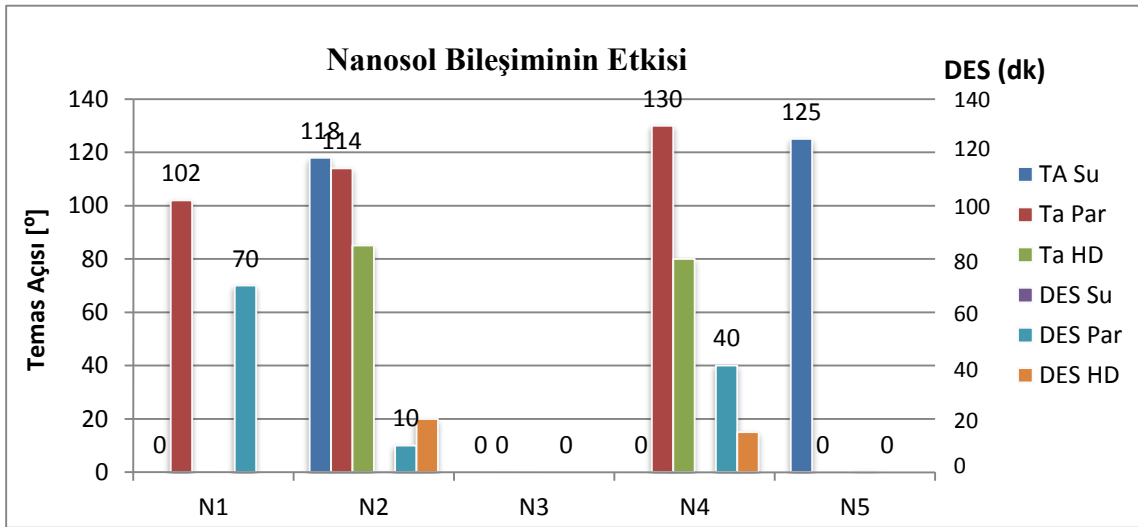
4.2.1. S2P ve S2W kumaşlarının Yüzey Modifikasyonu

4.2.1.1 Nanosol Bileşiminin Etkisi

Yağ ve su iticilik vermek amacıyla farklı şekilde işlem görmüş numuneler üzerinde testler yapılmıştır. Farklı sıvıların için elde edilen temas açısı ve damla bekleme süreleri sonuçları Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ıslanmış testleri yapılmış kumaşlarla karşılaştırılmalıdır. TA = 0° ve DES = 0 saniye olan kumaşları ıslanabilir kabul edilir.

Çizelge 4.1. Nanosol bileşiminin işlem görmüş kumaşlar üzerine etkisi. S2P numunesi %6 ‘lık çözelti alımı ve 15 dakikalık bekleme süresi. Temas açısı ve damlanın emilim süresi (su, parafin ve hekzadekan için) sonuçları.

Nanosol	Numune	Kim. Alımı %	Bekletme Süresi [dk]	TA Su [der]	TA Par [der]	TA HD [der]	DES Su [dk]	DES Par [dk]	DES HD [dk]
N1	S2P	6	15	0	102	0	0	70	0
N2	S2P	6	15	118	114	85	0,16	10	20
N3	S2P	6	15	0	0	0	0	0	0
N4	S2P	6	15	0	130	80	0	40	15
N5	S2P	6	15	125	0	0	0,41	0	0



Şekil 4.1. Nanosol Bileşiminin Etkisi

Bu tabloda kombine edilmiş N1 ve N2 nanosolleri ve herbiri tek kimyasal kullanılarak hazırlanmış olan N2, N3 ve N4 nanosollerinin verdiği sonuçlar karşılaştırılmıştır.

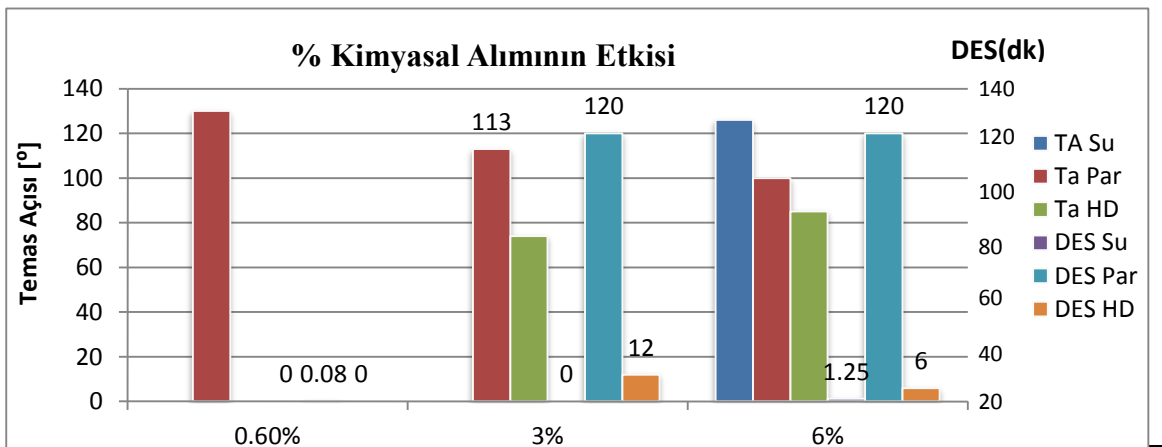
Buna göre, TEOS tek başına kullanıldığında ne yağ ne de su iticilik etkisi göstermektedir. Fluorolink® F10 ile TEOS (N1) kombine edildiğinde yağ iticilik elde edilirken, bu çözeltiye Fluorolink® S10 (N2) kimyasalı da eklendiğinde, hem yağ hem de su iticilik etkisi elde edilebilmektedir. Buna göre, Fluorolink® F10 yağ iticilik sağlarken, Fluorolink® S10 su iticilik sağlamaktadır.

4.2.1.2. %Kimyasal Alımının Etkisi

Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2, yüzde kimyasal alımının temas açısı ve damla emilim süresi üzerindeki etkisini gösteren sonuçları üç farklı alım yüzdesi, %0,6, %3 ve %6'lık alımlar için biraraya getirmektedir.

Çizelge 4.2. Yüzde kimyasal alımın işlem görmüş kumaşlar üzerine etkisi. S2P kumaşının N2 ile 30 dakika bekletme süresi işleminin temas açısı ve damlanın absorpsiyon süresi (su, hegzadekan ve parafin-yağı için) üzerindeki sonuçları.

Nanosol	Numune	Kim. Alımı %	Bekletme Süresi [dk]	TA Su [der]	TA Par [der]	TA HD [der]	DES Su [dk]	DES Par [dk]	DES HD [dk]
N2	S2P	0,6	30	0	130	0	0	0,08	0
N2	S2P	3	30	0	113	74	0	120	12
N2	S2P	6	30	126	100	85	1,25	120	6



Şekil 4.2. Yüzde Kimyasal Alımının Etkisi

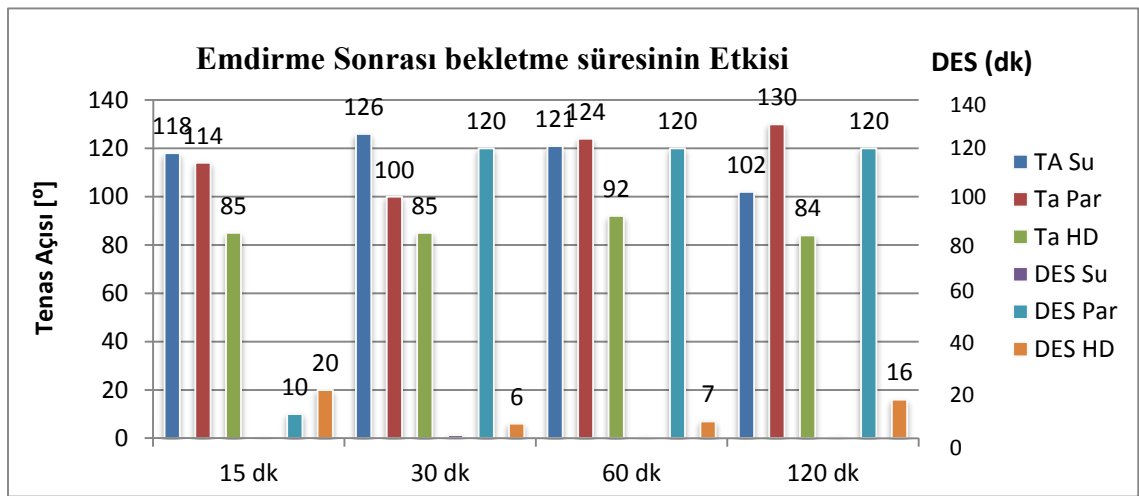
Bu grafik gösteriyor ki, eğer yüzde kimyasal alımı artarsa, işlem sonrası elde edilen temas açısı, ve damla absorbe olma süresi artmaktadır. Grafiğe göre temas açısı ve absorbe süresi için en iyi sonuçlar %6 'lık kimyasal alımı sonrası elde edilmiştir. %3'lük kimyasal alımı yağ iticilik direnci konusunda %6'lık çalışmaya benzer sonuçlar vermesine rağmen, su iticilik konusunda onun kadar yeterli bir performans göstermemiştir.

4.2.1.3. Emdirme Sonrası Bekletme Süresinin Etkisi

Çizelge 4.3. ve Şekil 4.3 emdirme sonrası bekletme süresinin temas açısı ve damla emilim süresi üzerindeki etkisini gösteren sonuçları dört farklı zaman, 15, 30, 60 ve 120 dakikalık süreler için biraraya getirmektedir.

Çizelge 4.3. Emdirme sonrası bekletme süresinin işlem görmüş kumaşlar üzerine etkisi. S2P kumaşının N2 ile 30 dakika bekletme süresi işleminin temas açısı ve damla emilme süresi (su, hegzadekan ve parafin-yağı için) üzerindeki sonuçları.

Nanosol	Numune	Kim. Alımı %	Bekletme Süresi [dk]	TA Su [der]	TA Par [der]	TA HD [der]	DES Su [dk]	DES Par [dk]	DES HD [dk]
N2	S2P	6	15	118	114	85	0,16	10	20
N2	S2P	6	30	126	100	85	1,25	120	6
N2	S2P	6	60	121	124	92	0,5	120	7
N2	S2P	6	120	102	130	84	0,5	120	16



Şekil 4.3. İşlem sonrası bekletme süresinin etkisi

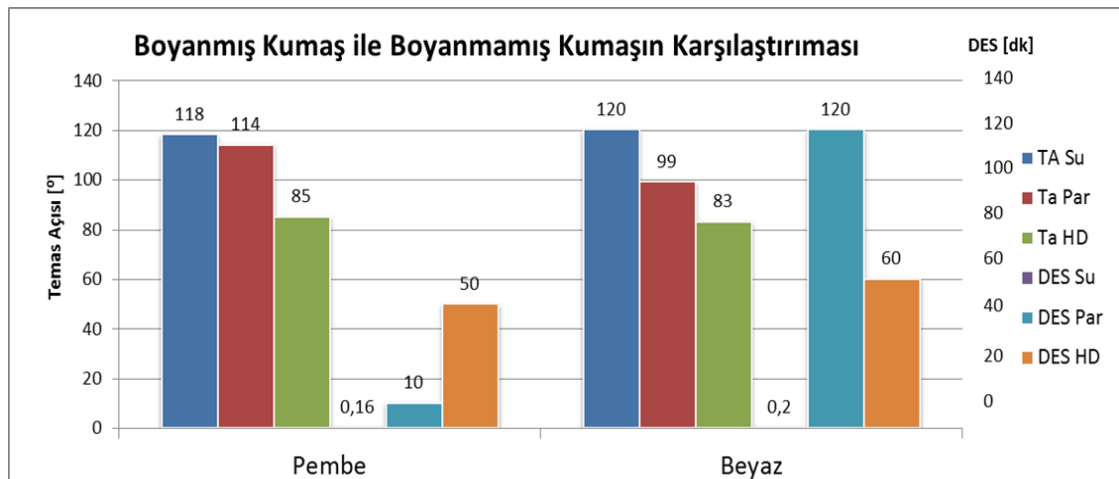
Grafiğe göre, emdirme işleminden bekletme süresinin sonuçlar üzerinde büyük bir etki göstermemiştir, sonuçlara bakıldığında 15 dakika üzerindeki sonuçların yeterli bir yağ ve su iticilik performansı gösterdiği gözlemlenebilmektedir. Yani 30 dakika bekletme sonrası sonuçlar iyi bir su ve yağ iticilik etkisi almak için yeterli olmaktadır.

4.2.1.4. Boyanmış Kumaş ile Boyanmamış Kumaşın Karşılaştırması

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4 Boyanmış Kumaş ile Boyanmamış Kumaşın Karşılaştırmasını temas açısı ve damla emilim süresi için gösteren sonuçları, 15 dakika emdirme sonrası bekletme süresi ve % 6'lık kimyasal alımı için biraraya getirmektedir.

Çizelge 4.4 Boyanmış kumaş ile boyanmamış kumaş sonuçlarının karşılaştırılması. S2P ve S2W kumaşlarının %6'lık N2 ile işlem görüp 15 dakika bekletme süresi sonrası temas açısı ve damla emilme süresi (su, hekzadekan ve parafin-yağı için) sonuçları.

Nanosol	Numune	Kim. Alımı %	Bekletme Süresi [dk]	TA Su [der]	TA Par [der]	TA HD [der]	DES Su [dk]	DES Par [dk]	DES HD [dk]
N2	S2P	6	15	118	114	85	0,16	10	20
N2	S2W	6	15	120	99	83	0	120	60



Şekil 4.4 Boyamanın Sonuçlar Üzerindeki Etkisi

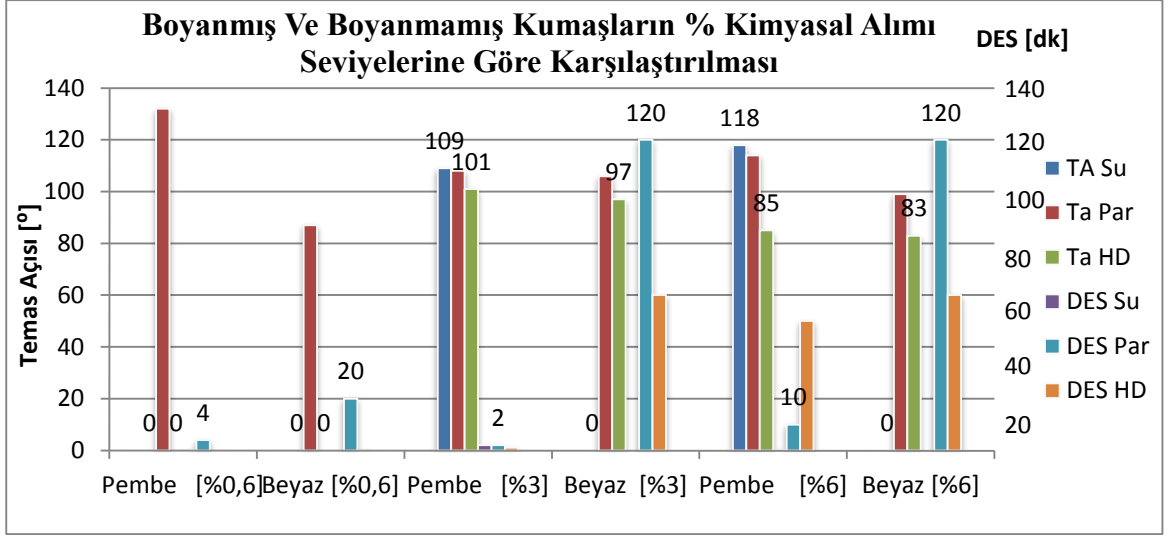
Sonuçları incelendiğinde, boyanmış pembe kumaşın verdiği temas açıları sonuçlarının, boyanmamış kumaşa göre daha yüksek olduğunu görülmektedir ve özellikle su için kullanılan bu % kimyasal alımı ve bekletme süreleri için büyük ölçüde fark göstermektedir. Bunun aksine damlanın kumaş tarafından emilme sürelerine bakıldığında, boyanmamış kumaşların verdiği sonuçların daha iyi olduğunu görülmektedir.

4.2.1.5. Boyanmış Ve Boyanmamış Kumaşların % Kimyasal Alımı Seviyelerine Göre Karşılaştırılması

Çizelge 4.5. ve Şekil 4.5 her bir % Kimyasal alım seviyesinin boyanmış ve boyanmamış kumaşlar için verdiği sonuçları N2 ile işlem sonrası 15 dk bekletme süreleri sonrası alınan temas açısı ve damlanın emilim süresi değerleri için bir araya getiriyor.

Çizelge 4.5. Boyanmış ve boyanmamış kumaşların % kimyasal alımı seviyelerine göre (%0,6, %0,3, %6) N2 kullanılarak işlem görmüş SP2 ve SPW numunelerinin 15 dk işlem sonrası bekletme süresinden sonra elde edilen temas açısı ve damlanın emilim süreleri sonuçları.

Nanosol	Numune	Kim. Alımı %	Bekletme Süresi [dk]	TA Su [der]	TA Par [der]	TA HD [der]	DES Su [dk]	DES Par [dk]	DES HD [dk]
N2	S2P	0,6	15	0	132	0	0,06	4	0
N2	S2W	0,6	15	0	87	0	0	20	0,08
N2	S2P	3	15	109	108	101	2	2	1
N2	S2W	3	15	0	106	97	0	120	60
N2	S2P	6	15	118	114	85	0,16	10	50
N2	S2W	6	15	0	99	83	0	120	60



Şekil 4.5. Her % Kimyasal alım seviyesinin Boyama İşlemi birlikte Sonuçlar üzerindeki etkisi

Sonuçlar incelendiğinde, boyanmış kumaşların boyanmamış kumaşlarla karşılaştırıldığında tüm durumlarda su ve parafin için daha yüksek temas açısı sonuçları verildiği görülmektedir. Hekzadekan için ise belirgin bir etkisini gözlenmemektedir. Yine grafiğe göre, damlanın bekleme süresi sonuçlarının % kimyasal alım seviyelerinden önemli ölçüde etkilenmedikleri söylenebilmektedir.

4.2.1.6. Yıkama İşleminin Sonuçlar Üzerindeki Etkisi

Çizelge 4.6. ve Şekil 4.6. yapılan işlem sonrası su ve yağ iticilik etkisinin hasılığının gözlemlenebilmesi amacıyla bir yıkama sonrası oluşan temas açısı ve damlanın emilim süresi sonuçlarını biraraya getirmektedir.

Yıkma Şartları;

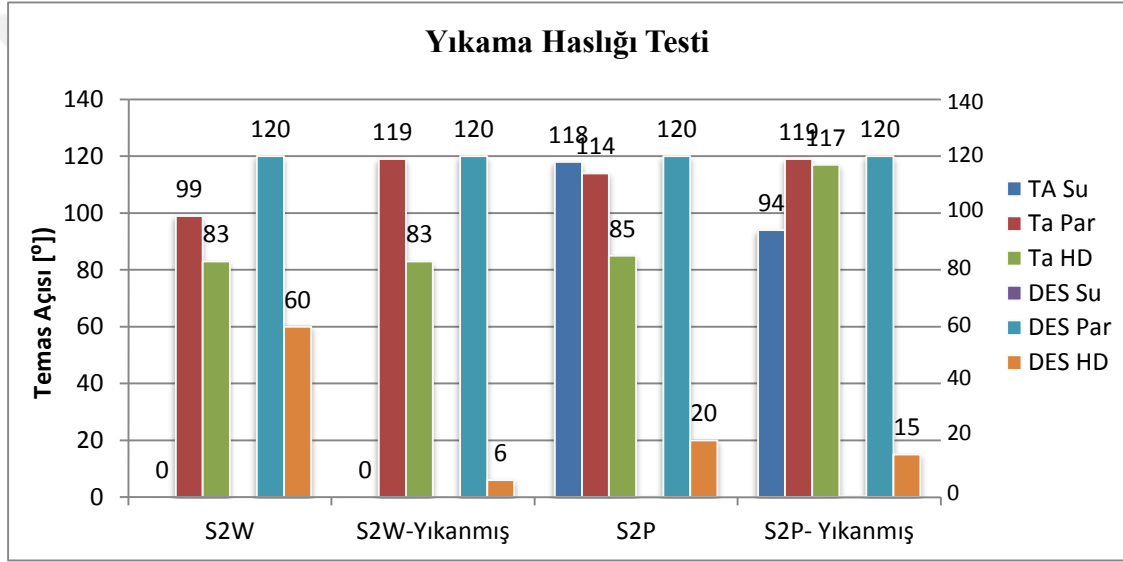
Yıkama : 40 °C altında 30 dakika, 5 g/l ECE deterjan

Standart: ISO 105 C01 standardı.

Kurutma : 100 °C altında 15 dakika.

Çizelge 4.6. Yıkamanın N2 ile %6'lık kimyasal alımı ile 15 dakika işlem sonrası bekletilerek işlem görmüş S2P ve S2W kumaşları üzerindeki sonuçları.

Nanosol	Numune	Kim. Alımı %	Bekl etme Süre si [dk]	TA Su [der]	TA Par [der]	TA HD [der]	DES Su [dk]	DES Par [dk]	DES HD [dk]
N2	S2W	6	15	0	99	83	0	120	60
N2	S2W-Yıkanmış	6	15	0	119	83	0	120	6
N2	S2P	6	15	118	114	85	0,16	10	20
N2	S2P- Yıkanmış	6	15	94	119	117	0,25	120	15



Şekil 4.6. Yıkamanın Sonuçlar Üzerindeki Etkisi

Grafiğe göre, bir yıkama sonra sonrası temas açısı ve damlanın emilim süresi sonuçları incelendiğinde, sol-jel yöntemi ile applike edilmiş olan su ve yağ iticilik etkisi sağlayan bileşiklerin etkinliklerini korudukları, bu nedenle sonuçlarda belirgin bir azalma oluşmadığı gözlenmektedir.

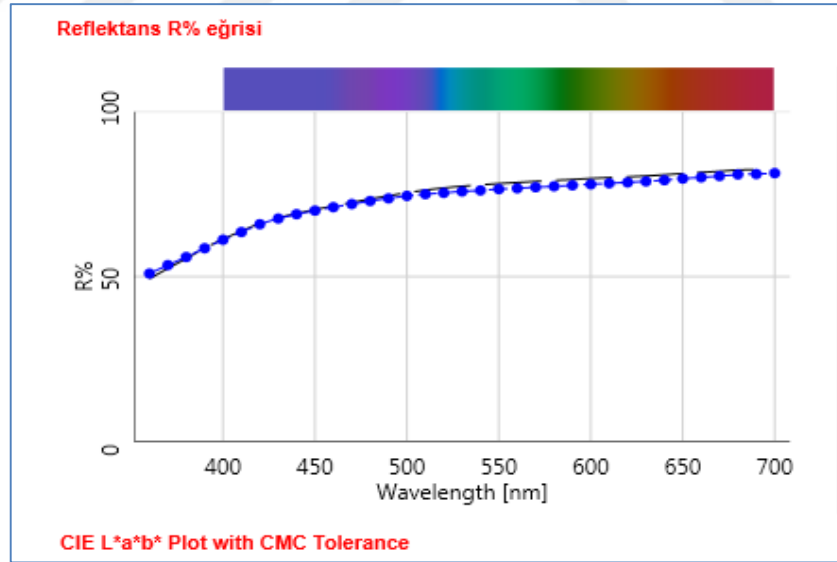
4.2.1.7. İşlem Sonrası Kumaşların Renk Değişimleri

S2W işlem görmemiş kumaş ile S2W %6'lık N2 15 dakika İşlem Görmüş Kumaş Arasındaki Renk Farkı

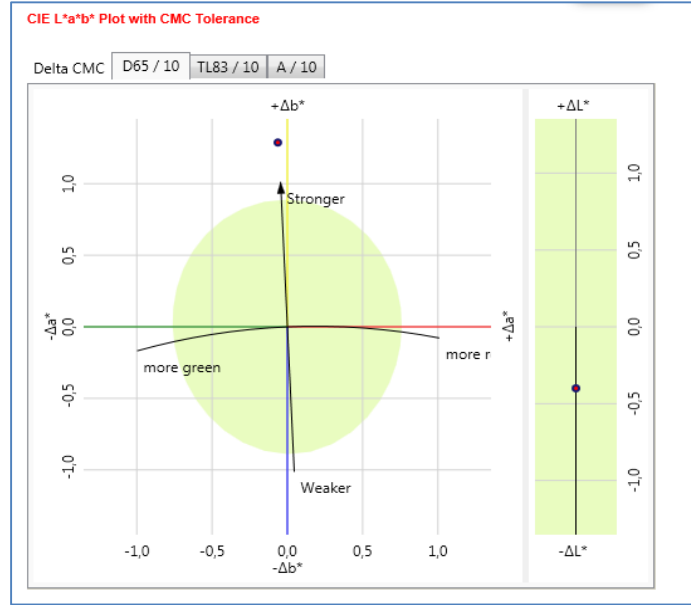
Çizelge 4.7. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile renk farkı sonuçları

		Açıklaması
Standart İsmi	Beyaz 1.1 (S2W)	İşlem görmemiş
Numune İsmi	Beyaz 1.2 (S2W)	N2 %6 15 dakika
CMC I :	2,00	
CMC c :	1,00	
CMC Ticari Faktör :	1,00	

Aydınlatıcı	DL*	Da*	Db*	DC*	Dh*	CMC dE	Karar
D65 10 Deg	-0,42	0,06	-0,9	-0,9	-0,01	0,91	Kabul
TL83 10 Deg	-0,48	-0,07	-1,09	-1,09	-0,01	1,03	Red
A 10 Deg	-0,47	-0,15	-0,92	-0,93	-0,06	0,94	Kabul



Şekil 4.7. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği



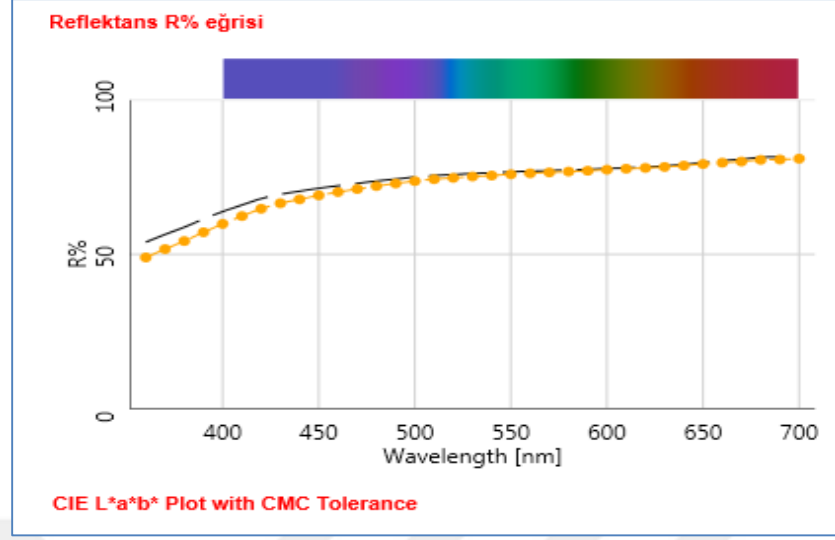
Şekil 4.8. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü

S2W işlem görmemiş kumaş ile S2W %6'lık N1 15 dakika İşlem Görmüş Kumaş Arasındaki Renk Farkı

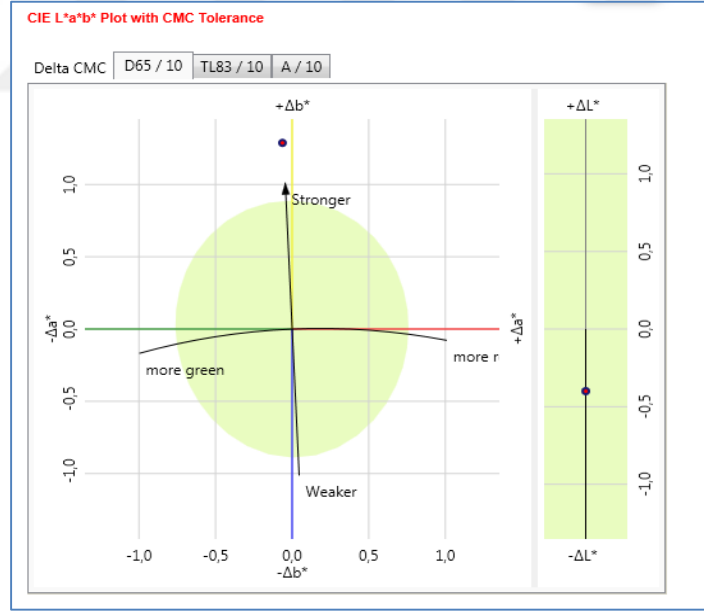
Çizelge 4.8. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile renk farkı sonuçları

		Açıklaması
Standart İsmi	Beyaz 1.1 (S2W)	İşlem görmemiş
Numune İsmi	Beyaz 1.3 (S2W)	N1 %6 15 dakika
CMC I :	2,00	
CMC c :	1,00	
CMC Ticarei Faktör	1,00	

Aydınlatıcı	DL*	Da*	Db*	DC*	Dh*	CMC dE	Karar
D65 10 Deg	-0,76	0,25	-1,46	-1,46	-0,19	1,52	Red
TL83 10 Deg	-0,87	0,08	-1,74	-1,72	-0,23	1,68	Red
A 10 Deg	-0,83	-0,06	-1,46	-1,44	-0,27	1,51	Red



Şekil 4.9. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği



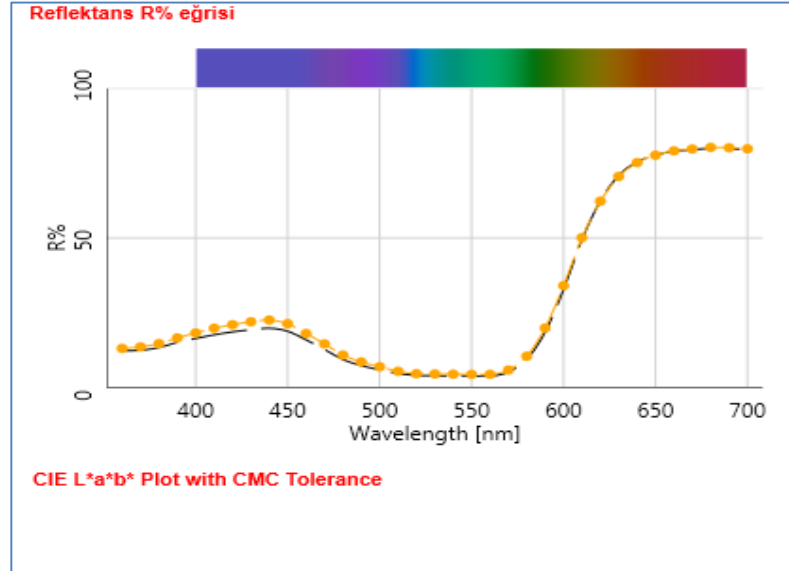
Şekil 4.10. İşlem görmemiş S2W ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2W ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü.

S2P işlem görmemiş kumaş ile S2P %6'lık N2 15 dakika İşlem Görmüş Kumaş Arasındaki Renk Farkı

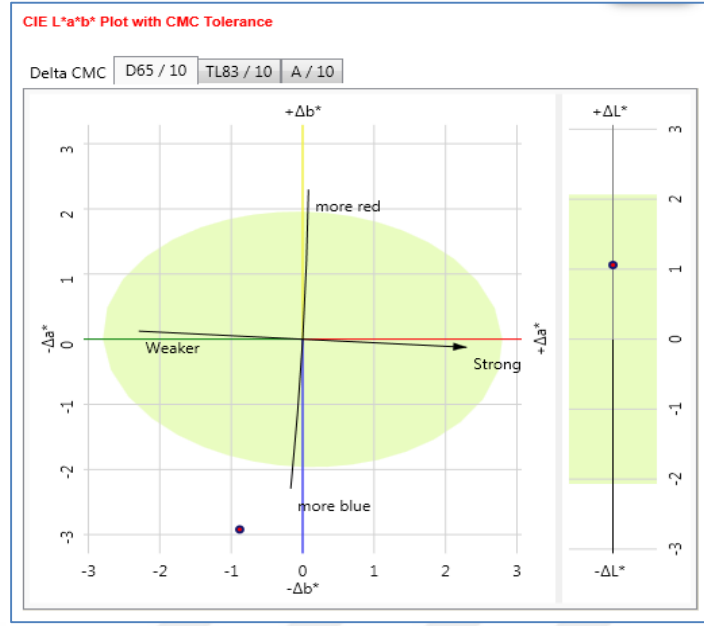
Çizelge 4.9. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile renk farkı sonuçları

		Açıklaması
Standart İsmi	Pembe 2.1 (S2P)	İşlem görmemiş
Numune İsmi	Pembe 2.2 (S2P)	N2 %6 15 dakika
CMC I :	2,00	
CMC c :	1,00	
CMC Ticareti Faktör :	1,00	

Aydınlatıcı	DL*	Da*	Db*	DC*	Dh*	CMC dE	Karar
D65 10 Deg	1,06	-0,89	-2,92	-0,65	-2,98	1,62	Red
TL83 10 Deg	0,72	-0,71	-3,67	-1,11	-3,57	2,13	Red
A 10 Deg	0,74	-1,08	-3,42	-1,67	-3,17	1,94	Red



Şekil 4.11. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği



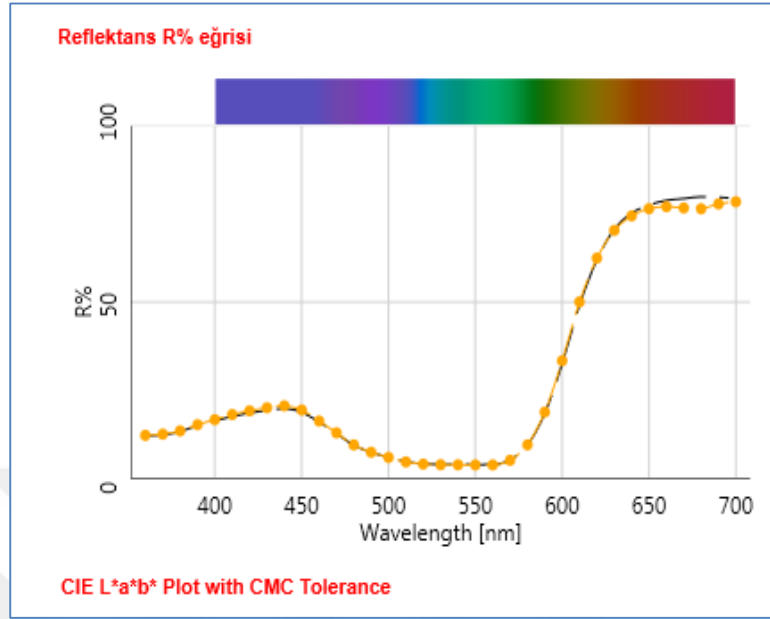
Şekil 4.12. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N2 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü.

S2P işlem görmemiş kumaş ile S2P %6'lık N1 15 dakika İşlem Görmüş Kumaş Arasındaki Renk Farkı

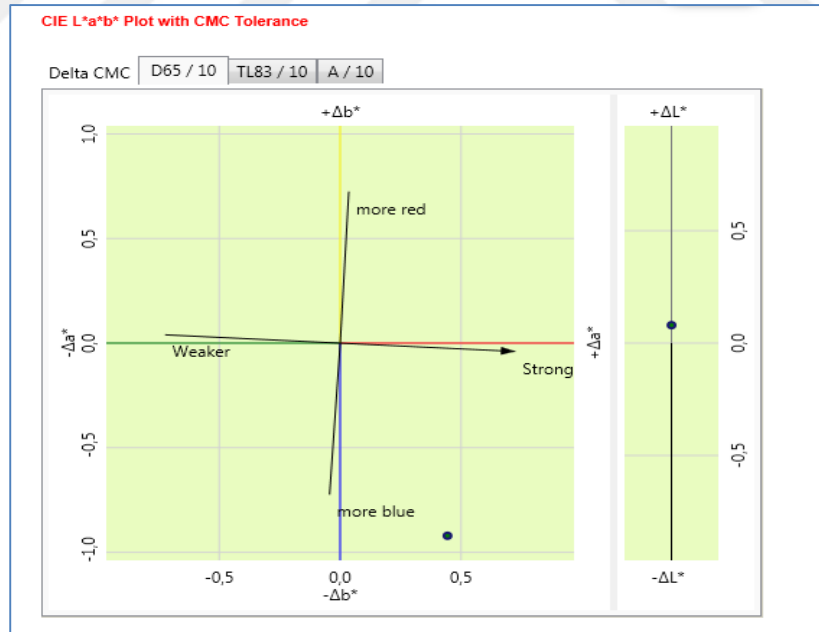
Çizelge 4.10. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile renk farkı sonuçları

		Açıklaması
Standart İsmi	Pembe 2.1 (S2P)	İşlem görmemiş
Numune İsmi	Pembe 2.3 (S2P)	N1 %6 15 dakika
CMC I :	2,00	
CMC c :	1,00	
CMC Ticarei Faktör :	1,00	

Aydınlatıcı	DL*	Da*	Db*	DC*	Dh*	CMC dE	Karar
D65 10 Deg	0,07	0,45	-0,92	0,5	-0,89	0,49	Kabul
TL83 10 Deg	0,22	0,47	-0,88	0,35	-0,93	0,57	Kabul
A 10 Deg	0,06	0,05	-0,85	0,12	-0,84	0,48	Kabul



Şekil 4.13. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan reflektans grafiği



Şekil 4.14. İşlem görmemiş S2P ile %6'lık N1 ile işlem sonrası 15 dakika bekletilen S2P ile yapılan ölçüm sonrası oluşan CIELAB renk uzayı görüntüsü.

5. SONUÇLAR

Bulgular incelendiğinde, iyi bir su ve yağ iticilik etkisi istenildiğinde iki farklı kimyasal ajanın Fluorolink® F10 ve Fluorolink® S10'nin beraber kullanımının gerektiği, emdirme işlemi sonrası kimyasalların liflere tutunması için gerekli süresinin 30 dakika olduğu, en az % kimyasal alımının %6 olduğu gözlemlenmiştir.

Yine bulgulara göre, TEOS kimyasalının su ve yağ iticilik etkisi göstermediği gözlemlenmiştir. Fluorolink® F10 isimli kimyasal kumaşlara yağ iticilik etkisi verirken, Fluorolink® S10 isimli kimyasal kumaşlara su iticilik etkisi sağlanmasından sorumlu olmuştur.

Grafiklerde gösterilen sonuçlarda verilen su ve yağ iticilik etkilerinin tüm durumlar için en az 90° (su ve/veya yağ iticilik) olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışma sonrası uygulanan prosesin yıkama haslığı sonuçlarına göre; bir yıkama sonrası elde edilen temas açısı ve damlanın kumaş tarafından emilim süreleri büyük ölçüde aynı kalmıştır.

KAYNAKLAR

Adamson, A.W., 1990. Physical Chemistry of Surfaces 5th Edition; Wiley Interscience; New York, pp 777

Addamo M., Bellardita M., Carriazo D., Paola A.D., Milioto S., Palmisano L., Rives V., 2008. Inorganic gels as precursors of TiO₂ photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment, Applied Catalysis B: Environmental 84, 742–748.

Aurobind S.V., Amirthalingam K.P., Gomathi H., 2006. Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, Advances in Colloid and Interface Science, 121, 1–7.

Aydar, A.Y., 2012. Determination of Contact Angle of Olive oil and Canola Oil on a PTFE surface at Elevated Temperatures. Master of Science Thesis, NCSU.

Aydar, A.Y., Bağdathoğlu, N., 2013 Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler, Akademik Gıda 12(1) (2014) 108-114.

Bayrakçeken, A., 2008. Platinum and Platinum-Ruthenium Based Catalysts on Various Carbon Supports Prepared by Different Methods for Pem Fuel Cell Applications' In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering.

Blumenthal, M.M., 1991. A new look at the chemistry and physics of deep fat frying. Food Technology 45:68-71.

Brinker C.J., Scherer G.W., 1989 Sol- gel science- the physics and chemistry of sol-gelprocessing, Academic, New York.

Brinker, C. J., Scherer, G. W., 1990. Sol-Gel Science, Academic Press, New York.

Brown, P., Stevens, K., 2007. Nanofibers, Nanotechnology in Textiles, Woodhead Publishing, Cambridge.

Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., 2006. Tekstilde İleri Teknolojiler. Tekstil ve Mühendis, 13(61):7-20.

Clapsaddle B.J., Sprehn D.W., Gash A.E., Satcher Jr.J.H., Simpson R.L., 2004. A versatile sol-gel synthesis route to metal–silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase, Journal of Non-Crystalline Solids 350, 173–181.

Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., David B., 2009. Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science* 45, 98–104.

Dana, D., Saguy, I.S., 2006. Mechanism of oil uptake during deep-fat frying and the surfactant effect-theory and myth. *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 267-272.

Daoud, W. A., Xin, J. H., Tao, X., 2004. Superhydrophobic silica nanocomposite coating by a low-temperature process, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (9) 1782–1784.

Dilsiz, N., Akovalı G., 2002. Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres”, *Materials Science and Engineering A*, 332, 91–96.

Gupta R., Chaudhury N.K., 2007. Entrapment of biomolecules in sol–gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects” *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387–2399.

Hasançebi, Ö. 2006 Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Herbert, Wj., 1964. Mineral-oil adjuvants and the immunization of laboratuar

Hidaka, S., Yamashita, A., Takata, Y., 2006. Effect of contact angle on wetting limit temperature. *Heat Transfer-Asian Research* 35: 513-526.

Hirashima H., Kojima C., Kohama K., Imai H., Balek V., Hamada H., Inaba M., 1998. Oxide aerogel catalysts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225, 153–156.

Huang, B. Orlor., ve G. L., Wilkes, 1987. *Macromolecules*, 20, 1322–1330.

Iler R. K., 1979. *The chemistry of silica*, Wiley, New York.

J. T. Landry., 1992. *Polymer*, 33, 1496–1506.

Jones R.W., 1989. *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, The Institute of Metals, London.

Jones S.M., Gradient composition sol-gel materials, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology Pasadena, CA 91 109-8099.

Keshmiri M., Troczynski T., Mohseni M., 2006. Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol–gel TiO₂ photocatalytic coatings, *Journal of Hazardous Materials B*, 128, 130–137.

Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., 2010. Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation, *Analytical Chemistry*, 40, 172–186.

Kumar A., Gaurav, Malik, A.K., 2008. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol–gel methods and their applications, *Analytica Chimica Acta*, 610, 1–14

Li W., Fries D.P., Malik A., 2004. Sol–gel stationary phases for capillary electro chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52.

Livage J., Ganguli D., 2001. Sol-gel electro chromic coatings and devices: A review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 365-381.

Livage J., 1997. Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138.

Locher M., Romano V., Weber H.P., 2005. Rare-earth doped sol–gel materials for optical waveguides”, *Optics and Lasers in Engineering*, 43, 341–347.

M. Pereira, A. E. Clark, ve L. L. Hench, J. 1994. *Biomed. Mater. Res.* 28, 693.

Mahltig, B., Bottcher, H., 2003. Modified silica sol coatings for water repellent textiles, *Journal of Sol–gel Science and Technology* 27 43–52.

Mahltig, B., Bottcher, H., 2005. Functionalization of textiles by inorganic sol–gel coatings, *Journal of Materials Chemistry* 15 4385–4398.

Maruszewski K., Strek W., Jasiorski M., 2003. Technology and Applications of Sol-Gel Materials, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450.

Mirsasaani S.S., Manjili H.M., Baheiraei N., 2011 Dental Nanocomposites, *Advances in Divers Industrial Applications of Nanocomposites Eds.; Boreddy Reddy: InTech*, Chapter 19.

Morpurgo M., Teoli D., Palazzo B., et al, 2005. Influence of synthesis and processin conditions on the release behavior and stability of sol–gel derived silica xerogel embedded with bioactive compounds, *Il Farmaco*, 60, 675–683.

Niederberger M., Pinna N., 2009. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents, *Springer Dordrecht Heidelberg London, New York*, , 7-16.

Oye G., Glomm W.R., Vrålstad T., et al., 2006. Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol–gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, 17–32.

- Periolatto, M., Ferrero, F., 2013.** Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol–gel. Elsevier B.V.
- Pierre A., C., 1998.** Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
- Quinson J. F., Tchikam N., Dumas J., et al., 1988.** Non-crystalline solids, 99, 151-159.
- S. Yano., 1994.** J. Applied Pol. Sci. 54, 163–176.
- Sacks, M. D., Sheu, R. S., 1992** in Ref. 20, p. 102
- Sakka, S., Yoko, T. , J. Non-Cryst. Sol. 1992** 147-148 394-403.
- Sener, D. 2006.** Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Siouffi A.M., 2003.** Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures, Journal of Chromatography A, 1000, 801–818.
- Stober, W., A. Fink E. Bohn, J. 1969.** Colloid Interface Sci. 26, 62
- Temeldaş, M., 2007.** Tarım İlaçları İçerisine Katılan Yayıcı-Yapıştırıcıların Püskürtme Tekniği Açısından Değerlendirilmesi
- Thitinun S., Thanabodeekij N., Jamieson A.M., 2003.** Sol-gel processing of spiro-silicates, Journal of the European Ceramic Society, 23, 417–427.
- Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., ve diğerleri, 2012.** Yaşlandırma Zamanı Etkisini İncelendiği TiO₂ Nanokristal Tozlarının Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları”, II.Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, 85-91.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013.** General principles of sol – gel, Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma 31 456-476.
- Winkler J., 2003.** Titanium dioxide, European Coating Literature, Hannover, Vincentz,
- Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., 2001.** Sol-gel materials: chemistry and applications, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- Y. Wei., 1993.** J. Mater. Res. 8, 1143–1152.
- Zabova H., Sobek J., Církva V., Šolcova O., Kment S., Ha’jek M., 2009.** Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ and V/TiO₂ thin layers using microwave drying and/or microwave calcinations technique, Journal ofSolidStateChemistry182, 3387–3392.

Zhang, Z., Chen, H., Zhong, J., Saraf, G., Lu, Y. 2007. Fast and reversible wettability transitions on ZnO nanostructures. *Journal of Electronic Material* 36: 895-899.

Znaidi L., 2010. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Uğur Onur ÇİNKO
Doğum Yeri ve Tarihi	Ankara, 14.04.1990
Yabancı Dili	İngilizce ve İtalyanca
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	Büyükçekmece Lisesi (2004-2007)
Lisans	Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü (2008-2012)
Lisans	Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi Kamu Yönetimi Bölümü (2008-2012)
Lisans	Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakültesi İşletme, (2013-halen)
Yüksek Lisans	Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı (2013-2016)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yılı	Saydam Tekstil (2015-halen)
İletişim (e-posta)	onurcinko@gmail.com
Yayınları	“ <i>Dependence Of Colour Difference Formulae On Lightness</i> ” 14. Ulusal & 1. Uluslararası Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu