

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

**SOL-GEL YÖNTEMİ İLE TEK ADIMDA SÜPERHİDROFİLİK POLİ**  
**(HİDROKSİ ETİL METAKRİLAT) +TETRAETOKSİSİLAN**  
**KOMPOZİT MALZEME SENTEZİ**

**Ayşe Senem TOPÇU**

**Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 25/08/2015**

**Tez Danışmanı:**

**Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ**

**ÇANAKKALE**

Ayşe Senem TOPÇU tarafından Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ yönetiminde hazırlanan ve 25/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Sol-gel Yöntemi ile Tek Adımda Süperhidrofilik Poli (Hidroksi Etil Metakrilat) +Tetraetoksilan Kompozit Malzeme Sentezi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ

.....

**Başkan**

Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

.....

**Üye**

Doç. Dr. Mehmet YILDRIM

.....

**Üye**

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu tez çalışması TÜBİTAK-MAG tarafından 213M652 numaralı projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Ayşe Senem TOPÇU

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını planlayan, çalışmalarımın her aşamasında emeği olan ve çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, sağladığı imkanlar ile tezimin gerçekleşmesini sağlayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e,

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 216M652 no'lu projesi ile desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma,

Tez çalışmamda X-Işınları Difraktometresi (XRD) analizi ve mekanik testlerin yapılmasını sağlayan Sayın Yıldız YILDIRIM ve Çanakkale Seramik Arge Laboratuvarı çalışanlarına,

Deneysel çalışmalarımı birlikte gerçekleştirdiğim Osman YALÇIN'a, manevi destekleriyle her zaman yanımda olan arkadaşlarım İlkim KANTARCIOĞLU, Akın KARAPAÇA ve Merve TÜRKER'e,

Çalışmalarımın bütün aşamalarında yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan sonsuz bir anlayış ve çaba gösteren, en zor anlarımda bana cesaret veren sevgili eşim Barış KAYA'ya,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her koşulda sevgi ve ilgilerini yanımda hissettiğim kardeşim, annem, teyzem ve enişteme sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe Senem TOPÇU

Çanakkale, Ağustos 2015

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                       |                                |
|-----------------------|--------------------------------|
| $\gamma$              | Yüzey Gerilimi                 |
| $\theta$              | Temas açısı                    |
| $^{\circ}\text{C}$    | Derece Celcius                 |
| cm                    | Santimetre                     |
| dak                   | Dakika                         |
| rpm                   | Dakikada devir sayısı          |
| M                     | Molarite                       |
| N                     | Newton                         |
| r                     | Pürüzlülük faktörü             |
| s                     | Saniye                         |
| dak                   | Dakika                         |
| nm                    | Nanometre                      |
| ml                    | Mililitre                      |
| mm                    | Milimetre                      |
| IPA                   | Izo propil alkol               |
| THF                   | Tetrahidrofuran                |
| $\text{NH}_4\text{F}$ | Amonyum florür                 |
| PS                    | Polistiren                     |
| P(HEMA)               | Poli 2-Hidroksietil-metakrilat |
| PMMA                  | Poli metil metakrilat          |
| APTES                 | (3 aminopropil) trietoksisilan |
| HEMA                  | 2-Hidroksietil-metakrilat      |
| TEOS                  | Tetraetil ortosilikat          |
| TMMS                  | Trimetoksi (metil) silan       |
| $\text{SiO}_2$        | Silisyum dioksit               |
| $\text{TiO}_2$        | Titanyum dioksit               |
| AFM                   | Atomik Kuvvet mikroskobu       |
| SEM                   | Taramalı elektron mikroskobu   |
| UV                    | Ultraviyole                    |
| XRD                   | X ışını difraksiyonu           |

## ÖZET

### **SOL-GEL YÖNTEMİ İLE TEK ADIMDA SÜPERHİDROFİLİK POLİ (HİDROKSİ ETİL METAKRİLAT) +TETRAETOKSİSİLAN KOMPOZİT MALZEME SENTEZİ**

Ayşe Senem TOPÇU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ

25/08/2015, 105

Süperhidrofilik (süper su-seven) yüzeyler, üzerinde su ile  $5^{\circ}$  ve altı temas açısı veren yüzeyler olarak tanımlanırlar. Bu yüzeylerin buğulanmama, kendi kendini temizleme, ışığı yansıtma gibi pratikte birçok uygulaması vardır. Bir yüzeyin kendi kendini temizlemesi ancak onun süperhidrofop veya süperhidrofil olması ile mümkündür. Süperhidrofop yüzeylerin sentezinde kullanılan flor- bileşikler çok pahalı kimyasallar olduğu için üretim esnasında büyük maliyetler getirir. Diğer yandan süperhidrofil yüzey sentezinde florlu bileşiklere göre çok daha ucuz polimer ve bileşikler kullanılmaktadır. Kendi kendini temizleme özelliği dışında süperhidrofil yüzeyler ışığı yansıtma ve buğulanmama özellikleri ile pratik olarak günlük yaşamda karşılaştığımız birçok problemin çözümünde kullanılır. Buğulanma olayı günlük yaşamımızda araba camları, gözlük camları, banyo aynaları, kamera lensleri gibi birçok alanda karşımıza çıkar. Ayrıca, yüzeyde buğulanma bazı optik ve analitik cihazların kullanımında da zorluk çıkarır, örnek olarak akciğerlerin görüntülenmesinde kullanılan bronkoskoplar veya infrared mikroskopla verilebilir. Yüzeyde buğulanmayı önlemenin en basit yolu süperhidrofil bir yüzey oluşturmaktır. Bu projenin amacı ışığı geçiren, buğulanmayan kendi kendini temizleyen süperhidrofil yüzeylerin sentezlenmesidir. Bu çalışmada ilk olarak iki farklı sentez yolu ile yüksek yüzey enerjili polimerler poli(hidroksietil metakrilat) ve hidrofil monomer (2-HEMA), hidrofilik silikalar ve silan bileşiklerini kullanarak tek adımda, kompozit malzemeler sol-gel tekniği ile üretilmektedir. Tez sonuçları SCI kapsamlı dergilerde yayınlanarak literatüre kazandırılmasının yanı sıra tek basamakta endüstriyel bir kaplama yapılarak buğulanmayan şeffaf bir yüzey sentezi cam/ayna yüzeylere kaplanması ile otomobil camları, gözlük

camları, banyo aynaları gibi teknolojik sahalarda pratik kullanıma dökülmesi beklenmektedir.

**Anahtar sözcükler:** Buğulanmayan Yüzey, Süper Su-Seven, Kendi Kendini Temizleme, Işık Geçiren Yüzey.

## **ABSTRACT**

### **FABRICATION OF SINGLE STEP SUPERHYDROPHILIC POLY (HYDROXYETHYL METHACRYLATE) + TETRAETHOXYSILANE COMPOSITE MATERIALS BY SOL-GEL METHOD**

Ayşe Senem TOPÇU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural And Applied Sciences

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Science Engineering

Advisor : Assist. Prof. Dr. Uğur CENGİZ

25/08/2015, 105

Superhydrophilic surfaces are defined as the surfaces where water forms a contact angle of less than 5°. These surfaces are used as antifogging, self healing and anti reflective in many practical applications. Self healing properties are showed both of the surfaces, superhydrophilic and superhydrophobic. However, superhydrophobic surfaces cause a higher cost during production due to the using expensive fluoro compounds. However, fabrication of superhydrophil surface much cheaper due to the cheaper chemical or compounds usage. Superhydrophil surfaces are commonly used in daily life not also their self cleaning properties but also its antifogging and antireflective properties. This fogging phenomenon occurs frequently on bathroom mirrors, eyeglasses, swimming goggles, windshields, camera lens, and car windows etc., items which are closely related to our everyday life. Surface fog can reduce the precision of optical and analytical instruments, such as infrared microscopes or bronchoscopes. The basic concept to prevent fogging on glass surface is creating a superhydrophilic surface. Hence, the water droplets would spread and nearly continuous water film on the surface, so that light can transmit directly free of interfering. The main objective of this thesis is the synthesis of a transparent, self-cleaning and antifogging superhydrophilic surfaces. In this study, firstly composite materials were synthesized with two different ways by sol-gel method using high surface energy polymer [poli (hydroxyethyl methacrylate) ] or its monomer form 2-hydroxy ethyl methacrylate (2-HEMA), hydrophilic silica and silane compounds. Resultantly, the obtained composite films are hoped to be used in preparation of self-cleaning and antifogging glass materials. The results of this thesis will be published in high impact

international journals, in addition fabrication of transparent, fog free surface will also hoped to perform practical and industrial application such as car windows, eye glasses and bathroom mirrors.

**Keywords:** Anti-Fog Surface, Superhydrophilic, Self-Cleaning, Transparent Surface

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| TEZ SINAV SONUÇ FORMU.....                             | ii   |
| İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....                   | iii  |
| TEŞEKKÜR.....                                          | iv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                           | v    |
| ÖZET .....                                             | vi   |
| ABSTRACT.....                                          | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                   | xiii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                 | xvi  |
| BÖLÜM 1 - GİRİŞ.....                                   | 1    |
| 1.1. Temas Açısı.....                                  | 2    |
| 1.1.1. Pürüzlü (Heterojen) yüzeylerde temas açısı..... | 4    |
| 1.1.1.1. Wenzel teorisi.....                           | 4    |
| 1.1.1.2. Cassie-Baxter teorisi.....                    | 5    |
| 1.2. Sol-Jel Yöntemi.....                              | 6    |
| 1.3. Kaplama Teknikleri.....                           | 8    |
| 1.3.1. Dip daldırma kaplama.....                       | 8    |
| 1.3.2. Döndürerek kaplama.....                         | 9    |
| 1.3.3. Püskürterek kaplama.....                        | 10   |
| BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....                        | 11   |
| BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....                       | 16   |
| 3.1. Materyal.....                                     | 16   |
| 3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler.....           | 16   |
| 3.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar.....             | 17   |
| 3.1.2.1. Temas açı ölçme cihazı.....                   | 17   |
| 3.1.2.2. Döner ve daldırma ile kaplama cihazları.....  | 17   |
| 3.1.2.3. Ultrasonik probe.....                         | 18   |
| 3.1.2.4. UV-vis cihazı.....                            | 18   |
| 3.1.2.5. Manyetik karıştırıcı ve su sirkülatörü.....   | 18   |
| 3.1.2.6. Vakum etüvü .....                             | 18   |
| 3.2. Yöntem.....                                       | 19   |
| 3.2.1. Silika alkoksitlerin polimer sentezi.....       | 20   |

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2. P (HEMA) polimerinin sentezi.....                                                                                       | 21 |
| 3.2.3. Kompozit çözeltilerin hazırlanması.....                                                                                 | 22 |
| 3.2.3.1. İki adım-iki reaktör kompozit çözelti hazırlanması.....                                                               | 22 |
| 3.2.3.2. Tek adım-tek reaktör kompozit çözelti hazırlanması.....                                                               | 23 |
| 3.2.4. Kompozit çözeltilerin cam yüzeylere kaplanması.....                                                                     | 25 |
| 3.2.5. Karakterizasyonlar.....                                                                                                 | 26 |
| 3.2.5.1. Yüzey karakterizasyonları.....                                                                                        | 26 |
| 3.2.5.1.1. Yüzey temas açısı karakterizasyonları.....                                                                          | 26 |
| 3.2.5.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (TEM).....                                                                             | 26 |
| 3.2.5.1.3. Atomik güç mikroskobu (AFM).....                                                                                    | 26 |
| 3.2.5.2. Kimyasal yapı karakterizasyonları.....                                                                                | 27 |
| 3.2.5.2.1. X ışınları difraktometresi (XRD).....                                                                               | 27 |
| 3.2.5.2.2. Fourier transform infrared (kızılötesi) spektroskopisi (FT-IR).....                                                 | 27 |
| 3.2.5.3. Fiziksel yapı karakterizasyonları.....                                                                                | 27 |
| 3.2.5.3.1. Işık geçirgenlik özellikleri.....                                                                                   | 27 |
| 3.2.5.3.2. Buğulanma testi.....                                                                                                | 27 |
| 3.2.5.4. Mekanik yapı karakterizasyonları.....                                                                                 | 28 |
| BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....                                                                                  | 29 |
| 4.1. Optimum Deney Şartları.....                                                                                               | 29 |
| 4.1.1. Jelleşme.....                                                                                                           | 29 |
| 4.1.2. Kompozit çözelti içerisinde bulunan p (HEMA) derişimi.....                                                              | 30 |
| 4.1.3. Hidrofilik silikaların homojenizasyonu için çözücü seçimi.....                                                          | 30 |
| 4.1.4. Kaplama yöntemi.....                                                                                                    | 31 |
| 4.1.5. Kurutma yöntemi.....                                                                                                    | 32 |
| 4.2. Yüzey Temas Açısı Ölçümleri.....                                                                                          | 33 |
| 4.2.1. Alkoksisilan homopolimerle kaplı yüzeylerin temas ölçümleri.....                                                        | 33 |
| 4.2.2. P (HEMA) homopolimerle kaplı yüzeylerin temas ölçümleri.....                                                            | 37 |
| 4.2.3. Kompozit yüzeylerin temas ölçümleri.....                                                                                | 38 |
| 4.2.3.1. İki adımda iki reaktör içerisinde hazırlanan p (HEMA) +koloidal alkoksisilan kompozit yüzeylerin temas ölçümleri..... | 38 |
| 4.2.3.2. Tek adımda tek reaktör içerisinde hazırlanan p (HEMA) +TEOS kompozit yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....            | 42 |
| 4.3. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu.....                                                                                       | 43 |

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| 4.3.1. XRD sonuçları.....                   | 43  |
| 4.3.2. FT-IR sonuçları.....                 | 50  |
| 4.4. Yüzey Karakterizasyonu.....            | 51  |
| 4.4.1. AFM sonuçları.....                   | 51  |
| 4.4.2. SEM görüntüleri.....                 | 53  |
| 4.5. Fiziksel Yapı Karakterizasyonları..... | 54  |
| 4.5.1. Işık geçirgenlik özellikleri.....    | 54  |
| 4.5.2. Buğulanma sonuçları.....             | 56  |
| 4.6. Mekanik Yapı Karakterizasyonları.....  | 87  |
| 4.7. Bulguların Tartışılması.....           | 91  |
| BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....          | 98  |
| KAYNAKLAR.....                              | 100 |
| EK 1.....                                   | I   |
| ÖZGEÇMİŞ.....                               | VII |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|            |                                                                                                                                          |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. | Katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve damla üzerine etki eden kuvvetler.....                                                   | 2  |
| Şekil 1.2. | Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerde temas açısı.....                                                                                     | 3  |
| Şekil 1.3. | Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki davranışı.....                                                                             | 4  |
| Şekil 1.4. | Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası .....                                                                                | 5  |
| Şekil 1.5. | Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası .....                                                                    | 6  |
| Şekil 1.6. | Sol-gel tekniğinin şematik gösterimi.....                                                                                                | 7  |
| Şekil 1.7. | Daldırma ile kaplama tekniği.....                                                                                                        | 9  |
| Şekil 1.8. | Döndürme ile kaplama tekniği .....                                                                                                       | 10 |
| Şekil 3.1. | Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV-Attension Theta cihazı...17                                                                      |    |
| Şekil 3.2. | Daldırma ile kaplama ve dönerek kaplama cihazları.....                                                                                   | 18 |
| Şekil 3.3. | (a) Ultrasonik prop cihazı, (b) UC cihazı (c) Sol-gel reaksiyon sistemi (d) Vakum etüvü.....                                             | 19 |
| Şekil 3.4. | TEOS monomerinin hidroliz ve kondensasyon mekanizması.....                                                                               | 20 |
| Şekil 3.5. | (a) İki adım - iki reaktör kompozit çözelti hazırlama mekanizması (b) Tek adım - tek reaktör kompozit çözelti hazırlama mekanizması...25 |    |
| Şekil 3.6. | Buğulanma testi ölçüm düzeneği .....                                                                                                     | 27 |
| Şekil 3.7. | Cam yüzey üzerine aşınma testleri (a) Aşındırıcı sıvının konduğu silindirler (b) Silindir kaldırıldıktan sonra yüzey.....                | 28 |
| Şekil 4.1. | Artan silika miktarına bağlı TEOS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                                       | 34 |
| Şekil 4.2. | Artan silika miktarına bağlı TMMS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                                       | 35 |
| Şekil 4.3. | Artan silika miktarına bağlı APTES-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                                      | 36 |
| Şekil 4.4. | Artan silika miktarına bağlı p (HEMA) -Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                                  | 38 |
| Şekil 4.5. | Artan silika miktarına bağlı p (HEMA) -TEOS, TEOS ve p(HEMA) polimerlerinin silika ile kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....         | 39 |

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.6. Artan silika miktarına bağlı p (HEMA) -TMMS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                             | 40 |
| Şekil 4.7. Artan silika miktarına bağlı p (HEMA) -APTES-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                            | 41 |
| Şekil 4.8. Tek adımda sentezlenen p (HEMA) -TEOS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi.....                                                   | 43 |
| Şekil 4.9. N20-H <sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                        | 44 |
| Şekil 4.10. N20-H <sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 44 |
| Şekil 4.11. N20-H <sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 45 |
| Şekil 4.12. N20-H <sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 45 |
| Şekil 4.13. N20-T <sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 46 |
| Şekil 4.14. N20-T <sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 46 |
| Şekil 4.15. N20-T <sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 47 |
| Şekil 4.16. N20-T <sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                       | 47 |
| Şekil 4.17. N20-HT <sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                      | 48 |
| Şekil 4.18. N20-HT <sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                      | 48 |
| Şekil 4.19. N20-HT <sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                      | 49 |
| Şekil 4.20. N20-HT <sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü.....                                                                                      | 49 |
| Şekil 4.21. N20-H <sub>0</sub> ve N20-H <sub>2</sub> kompozit partiküllerin FT-IR analizleri.....                                                   | 50 |
| Şekil 4.22. N20-T <sub>2</sub> ve N20-HT <sub>2</sub> kompozit partiküllerin FTI-IR analizleri.....                                                 | 51 |
| Şekil 4.23. İki adımda sentezlenen p (HEMA) -TEOS-Silika kompozit kaplamaların AFM görüntüleri.....                                                 | 52 |
| Şekil 4.24. Tek adımda tek reaktörde sentezlenen p (HEMA) -TEOS-Silika kompozit kaplamaların AFM görüntüleri.....                                   | 53 |
| Şekil 4.25. İki adımda sentezlenen p (HEMA) -TEOS-Silika kompozit kaplamaların ve tek adımda sentezlenen N20-HT <sub>2</sub> k*SEM görüntüleri..... | 54 |
| Şekil 4.26. N20-HT <sub>k</sub> serisi ile hiç kaplama yapılmamış cama karşı karşılaştırmalı yüzde ışık geçirgenlikleri.....                        | 55 |
| Şekil 4.27. N20-HT serisi ile hiç kaplama yapılmamış cama karşı karşılaştırmalı yüzde ışık geçirgenlikleri.....                                     | 56 |
| Şekil 4.28. N20-T <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....                                                                     | 57 |
| Şekil 4.29. N20-T <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....                                                                     | 58 |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.30. N20-T <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 59 |
| Şekil 4.31 N20-T <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....      | 60 |
| Şekil 4.32. N20-TM <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 61 |
| Şekil 4.33. N20-TM <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 62 |
| Şekil 4.34. N20-TM <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 63 |
| Şekil 4.35. N20-TM <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 64 |
| Şekil 4.36. N20-A <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 65 |
| Şekil 4.37. N20-A <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 66 |
| Şekil 4.38. N20-A <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 67 |
| Şekil 4.39. N20-A <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 68 |
| Şekil 4.40. N20-H <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 69 |
| Şekil 4.41. N20-H <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 70 |
| Şekil 4.42. N20-H <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 71 |
| Şekil 4.43. N20-H <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....     | 72 |
| Şekil 4.44. N20-HT <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 73 |
| Şekil 4.45. N20-HT <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 74 |
| Şekil 4.46. N20-HT <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 75 |
| Şekil 4.47. N20-HT <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 76 |
| Şekil 4.48. N20-HT <sub>0k</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 77 |
| Şekil 4.49. N20HT <sub>1k</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 77 |
| Şekil 4.50. N20-HT <sub>2k</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 78 |
| Şekil 4.51. N20-HT <sub>3k</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 78 |
| Şekil 4.52. N20-HT <sub>2k</sub> * filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri..... | 79 |
| Şekil 4.53. N20-HTM <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 80 |
| Şekil 4.54. N20-HTM <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 81 |
| Şekil 4.55. N20-HTM <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 82 |
| Şekil 4.56. N20-HTM <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....   | 83 |
| Şekil 4.57. N20-HA <sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 84 |
| Şekil 4.58. N20-HA <sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 85 |
| Şekil 4.59. N20-HA <sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 86 |
| Şekil 4.60. N20-HA <sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri.....    | 87 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1. Sentezlenen kolloidal alkoksisilanlar ve silika yüzdeleri.....                                                                                   | 21 |
| Çizelge 3.2. Sentezlenen p (HEMA) ve silika yüzdeleri.....                                                                                                    | 22 |
| Çizelge 3.3. İki adımda iki reaktör içerisinde sentezlenen p (HEMA) +kolloidal alkoksisilan kompozit çözeltileri ve silika yüzdeleri.....                     | 23 |
| Çizelge 3.4. Tek adımda tek bir reaktör içerisinde sentezlenen p (HEMA) +kolloidal alkoksisilan kompozit çözeltileri ve silika yüzdesi.....                   | 24 |
| Çizelge 4.1. TEOS homo çözeltisinin sentezinde çözeltiye eklenen katalizör miktarına bağlı olarak çözelti jelleşme süresi değişimi.....                       | 30 |
| Çizelge 4.2. Metanol/su ve THF/IPA çözücülerinde homojenize edilmiş silikalarla kaplanan cam yüzeylerin temas açısı değerleri.....                            | 31 |
| Çizelge 4.3. Daldırma, püskürtme ve döndürme kaplama yöntemleriyle yapılmış N20-T <sub>3</sub> cam yüzeyinin farklı noktalarından alınan ölçüm değerleri..... | 32 |
| Çizelge.4.4. TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                                   | 34 |
| Çizelge 4.5. TMMS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                                   | 35 |
| Çizelge 4.6. APTES-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                                  | 36 |
| Çizelge 4.7. P (HEMA) -Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                              | 37 |
| Çizelge 4.8. P (HEMA) -TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                         | 39 |
| Çizelge 4.9. P (HEMA) -TMMS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                         | 40 |
| Çizelge 4.10.P (HEMA) -APTES-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                                        | 41 |
| Çizelge 4.11.Tek adımda sentezlenen p (HEMA)-TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi.....                                   | 42 |
| Çizelge 4.12.P (HEMA)-TEOS-Silika kompozit filmlerin RMS değerleri.....                                                                                       | 52 |
| Çizelge 4.13.Tek adım ve iki adımda sentezlenen p (HEMA) -TEOS-Silika kompozit filmlerin RMS değerleri.....                                                   | 53 |

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 4.14.Teos-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                             | 88 |
| Çizelge 4.15.TMMS-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                             | 88 |
| Çizelge 4.16.APTES-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                            | 88 |
| Çizelge 4.17.Hema-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                             | 89 |
| Çizelge 4.18.Hema-Teos-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                        | 89 |
| Çizelge 4.19.Hema-TMMS-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                        | 90 |
| Çizelge 4.20.Hema-APTES-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları.....                       | 90 |
| Çizelge 4.21.Tek adımda sentezlenen Hema-TEOS Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları..... | 90 |

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Katı yüzeylerin ıslanabilirlik özellikleri hem pratik uygulamalar hem de temel araştırmalar için önemlidir. Yüzeyin hidrofililik (suyu seven) ya da hidrofobik (suyu sevmeyen) özelliği yüzey ile su damlasının arasındaki temas açısının ölçülmesiyle karakterize edilmektedir. Su temas açısı değeri  $90^\circ$  den küçük yüzeylere hidrofilik,  $90^\circ$  den büyük yüzeylere ise hidrofobik yüzeyler denir. Su temas açısı değeri  $150^\circ$  den büyük ve düşük kontak açısı karmaşası (CAH) değerine sahip yüzeyler ise süperhidrofobik yüzeyler olarak ifade edilir. Süperhidrofilik yüzeyler ise su temas açısı değerinin  $5^\circ$  nin altında olduğu yüzeyler olarak adlandırılır (Erbil, 2006; Drelich, 2011; Jung, 2009; Liu, 2004; Song, 2013; Tettey, 2011). Bir sıvının pürüzsüz, düz bir yüzeydeki temas açısı değeri yüzeyin serbest yüzey enerjisine (SFE) ve sıvının yüzey gerilimine (ST) bağlıdır. Yüzeyin SFE değerinin düşmesi ile sıvı temas açısı değerinde artma meydana gelmektedir (Erbil, 2006; Jung, 2009; Song, 2013; Ueda, 2013; Tettey, 2011; Schutzius, 2012; Zhang, 2014). Bir yüzeye süperhidrofobik veya süperhidrofilik özellik kazandırmak için yüzeyin pürüzlendirilmesi gerekmektedir (Erbil, 2006; Drelich, 2011; Jung, 2009; Song, 2013). Süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzeylerin en belirgin özellikleri kendi kendini temizlemeleridir (Li, 2010; Horiuchi, 2011; Son, 2012; Wang, 1997,1998). Süperhidrofil yüzeylerde yayılan su akarken yüzey üzerindeki kiri de beraberinde sürüklerken, süperhidrofobik yüzeylerde ise yuvarlanan damlacıkları üzerine kirin tutunmasıyla temizlenme gerçekleşir (Anandan, 2012; Caschera, 2013; Horiuchi, 2011; Permpoon, 2008; Song, 2013; Tettey, 2011; Zhang, 2014; Yılğör, 2012).

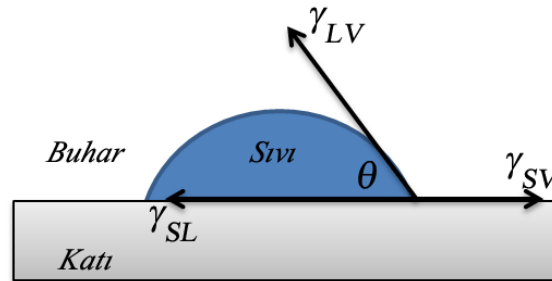
Süperhidrofilik yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğinin dışında, buğulanmama ve ışığı yansıtma gibi özellikleri ile pratik olarak günlük yaşamda kullanılmaktadır. Bu yüzden buğulanmayan ve ışık geçiren yüzeyler son dönemlerde önemli araştırma konularından birisi haline gelmiştir (Asthana, 2007; Du, 2009; Chang, 2012; Zhang, 2012). Özellikle kış mevsimlerinde buğulanma araba camlarında görüşü etkilediğinden dolayı ışık geçiren ve buğulanmayan yüzeyler yolcu güvenliği açısından önemli bir uygulama olmaktadır. Bunun yanında gözlük camlarında, banyo ve sauna aynalarında, elektronik aksamalarda HUD, LED ve dış mekân dijital reklam panosu ekranlarında ışık geçiren ve buğulanmayan yüzeyler sıklıkla kullanılmaktadır (Cebeci, 2006; Ganjoo, 2009; Geng, 2012; Holtzinger, 2012; Law, 2009; Leem, 2012; Song, 2013;

Wu, 2011; Zhou, 2013; You, 2011). Hidrofilik kaplamalarda hızlı buharlaşma gerçekleştiği için dış bina duvarlarında hidrofilik kaplamalar kullanılmaktadır (Zhang, 2014). Bunun yanında ultrafiltrasyon membran uygulamalarında (Liang, 2013; Özgür, 2011; Tiraferri, 2012), biyoaktif uygulamalarda (Lobo, 2010) ve biyomedikal cihazların kaplanması (Karaman, 2012) gibi pratikte birçok uygulaması vardır.

Bu tez çalışmasında buğulanmayan ve ışık geçiren cam yüzeyler elde edilmiştir. Yüksek yüzey enerjili poli (hidroksietil metakrilat), hidrofilik silikalar ve silisyum alkoksit bileşikleri (tetraetil ortosilikat, trimetoksimetilsilan) kullanılarak sol-gel tekniği ile polimer-silika kompozit çözeltileri hazırlanmıştır. Kompozit çözeltiler dip daldırma ve döndürerek kaplama yöntemleri ile cam yüzeylere kaplanmıştır. Kullanılan silika oranı ve farklı fonksiyonel gruplara sahip silisyum alkoksit bileşiklerin etkilerinin yüzey hidrofobikliğine etkisi incelenmiştir. Cam yüzeylerin temas açısı ölçümleri, SEM, AFM, XRD ve FTIR analizleri yapılarak karakterizyonları gerçekleştirilmiştir.

### 1.1. Temas Açısı

Bir katı yüzey üzerine bir sıvı damlası temas ettiği zaman, sıvının yüzey gerilimi ve katının serbest yüzey enerjisine bağlı olarak sıvı damlası, sıvı-sıvı kohezyon ve katı-sıvı adhezyon kuvvetlerinin etkisinde katı-sıvı (SL), katı-buhar (SV) ve sıvı-buhar (LV) ara yüzey gerilimleri olarak tanımlanan üç kuvveti denkleştirecek şekilde dengede kalır (Şekil 1.1). Sıvı damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı,  $\theta$ , sıvı damlası tarafından katı, sıvı ve gazın kesiştiği üçlü faz sınırında oluşturulan açıdır (Erbil, 2007).



**Şekil 1.1.** Katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve damla üzerine etki eden kuvvetler

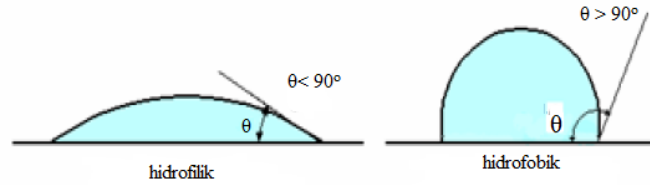
Sıvı damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı eşitliği ilk kez 1805 yılında Thomas Young tarafından tanımlanmıştır (Denklem 1.1). Young eşitliği, ıslanabilirliğin

ifade edilmesinde kullanılan en temel denklemdir ve ideal yüzey olarak tanımlanan sert, homojen ve pürüzsüz yüzeyler için tanımlanmıştır.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (1.1)$$

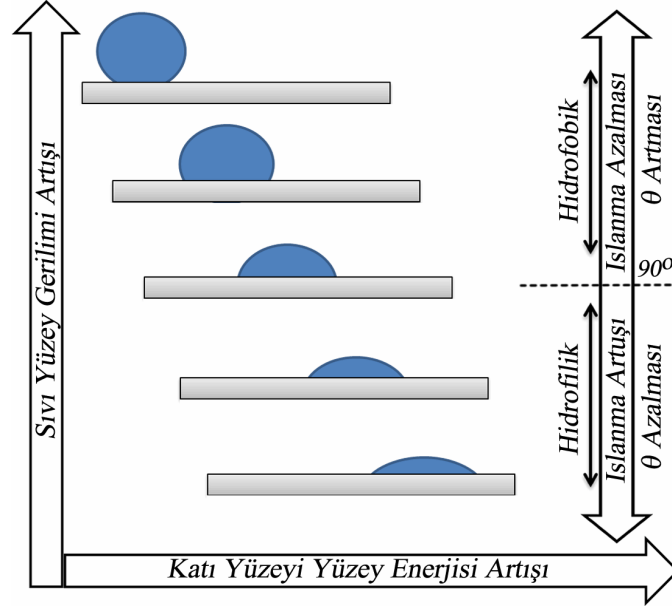
Denklem (1.1)'de  $\gamma_{SL}$  katı ile sıvı arasındaki yüzey gerilimini;  $\gamma_{LV}$  sıvı ile hava arasındaki yüzey gerilimini;  $\gamma_{SV}$  katı ile hava arasındaki yüzey gerilimini ve  $\theta$  ise denge temas açısını göstermektedir (Erbil, 2007).

Temas açısı değeri  $90^\circ$ 'den küçük ise yüzeyler ıslanabilir özellikte yani hidrofilik yüzeylerdir. Temas açısı değeri  $90^\circ$ 'den büyük ise yüzeyler hidrofobik yüzeylerdir (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2.** Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerde temas açısı

İdeal bir yüzey için, bir katı yüzeyle bir sıvının oluşturduğu temas açısı, sıvının yüzey gerilimine ve katının yüzey enerjisine bağlıdır (Sedev, 2011). Zeytinyağının yüzey gerilimi 35.8 (mN/m) iken suyun gerilimi 72.0 (mN/m)'dir. Sıvıların yüzey gerilimi intermoleküler kuvvetlerine bağlıdır. Aynı katı yüzey üzerine damlatıldıklarında zeytinyağı daha fazla yayılma gösterecektir. Şekil 1.3' de görüldüğü üzere yüzey gerilimi arttıkça sıvıların ıslanabilirliği azalmaktadır. Katının serbest yüzey enerjisi arttıkça yüzey temas azalmaktadır.



**Şekil 1.3.** Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki davranışı

Temas açısını etkileyen bir diğer faktör ise sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) büyüklüğüdür. Sıvı-sıvı arasındaki kohezyon kuvvetleri, sıvı katı arasındaki adhezyon kuvvetlerinden ne kadar büyükse katı sıvı arasındaki temas açısı o kadar büyük olur. Eğer adhezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerinden büyükse yüzey ıslanma eğilimi gösterir.

#### 1.1.1. Pürüzlü (Heterojen) yüzeylerde temas açısı

Yüzeyler her zaman ideal (homojen) yüzeyler değildir. Yüzey pürüzlülüğü ile ilişkili ilk çalışmalar Wenzel ve Cassie-Baxter tarafından geliştirilmiştir. Wenzel pürüzlü yüzeydeki temas açısının, homojen yüzeydekinden farklı olduğunu bulmuştur. Cassie-Baxter, homojen katı-sıvı ara yüzeyinden farklı olarak pürüzlü yüzeydeki çukurların içine hapsedilmiş hava paketçiklerinin kompozit katı-sıvı hava ara yüzeyi oluşturduğunu tespit etmiştir (Nosonovsky, 2007).

##### 1.1.1.1. Wenzel teorisi

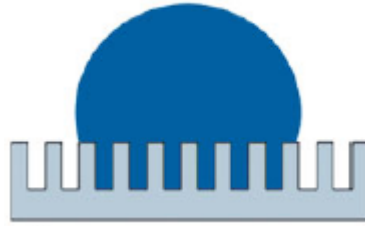
Wenzel, pürüzlü yüzeyler için Young eşitliğini iyileştirerek temas açısını ifade eden teorik bir model geliştirmiştir (Denklem 1.2). Wenzel sıvının pürüzlü yüzeyin boşluklarını tamamen doldurduğunu kabul etmektedir.

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_Y \quad (1.2)$$

Burada  $\theta_w$ ; pürüzlü yüzeydeki temas açısı,  $\theta_Y$ ; düzgün yüzeydeki temas açısı (Young temas açısı),  $r$ ; pürüzlülük faktörüdür. Pürüzlülük faktörü katı yüzeyin gerçek ( $A_{ger}$ ) ve görünür ( $A_{gör}$ ) yüzey alanının birbirine oranı olarak tanımlanmaktadır (1.3).

$$r = \frac{A_{ger}}{A_{gör}} \quad (1.3)$$

Young eşitliğinin geliştirilmesiyle oluşan Wenzel eşitliği, damlacık boyutunun gözenek boyutundan yeterince büyük olduğu ve sıvının, katı yüzeyin gözeneklerine tamamen yayıldığı durumlarda geçerlidir (Şekil 1.4).



**Şekil 1.4.** Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (Fenk, 2006)

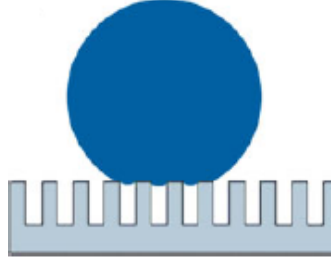
Wenzel Eşitliği dikkate alındığında, eğer sıvı ideal bir katı yüzeyi ıslatıyorsa ( $\cos\theta_Y > 0$ ), pürüzlü yüzeyi de ıslatmaktadır. Pürüzlülük Faktörü ( $r$ )'nin 1'den büyük olması nedeniyle ölçülen temas açılarının sıralaması  $\theta_w < \theta_Y$  şeklinde olmaktadır. Yani hidrofilik yüzeyler için pürüzlülük temas açısını azaltmakta dolayısıyla hidrofilik özelliği arttırmaktadır. Bunun yanında sıvı ideal bir katı yüzeyi ıslatmıyorsa ( $\cos\theta_Y < 0$ ), pürüzlü yüzeyde ıslanmamaktadır ve ölçülen temas açısı sıralanması  $\theta_w > \theta_Y$  şeklindedir. Yani pürüzlülük yüzeyin hidrofobik özelliğini arttırmaktadır.

Pürüzlülük faktörünün 1 olması durumunda ise yüzeyin tamamen düzgün olduğu ve Young denkleminin eşit olduğu kabul edilir (Whayman, 2008).

#### **1.1.1.2. Cassie-Baxter teorisi**

Cassie-Baxter Eşitliği Wenzel teorisinin geliştirilmiş halidir. Bu teoriye göre sıvı pürüzlü yüzey üzerinde kompozit bir alan oluşturmakta ve sıvı pürüzlü yüzey üzerindeki boşlukları doldurmamaktadır. Bu boşluklar tamamen hava ile dolu olup, oluşan hava

paketçiklerinin sıvıyı yukarı ittiği kabul edilmektedir. Ara yüzey sıvı-katı ve sıvı-gaz fazlarından meydana gelmektedir (Şekil 1.5).



**Şekil 1.5.** Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası (Fenk, 2006)

Wenzel eşitliği ıslak yüzey bölüm alanını ve hava paketleri ile bölüm alanının ( $\theta=180^0$ ) katılımıyla iyileştirilmiştir. Bu modele göre yüzey temas açısı Cassie-Baxter eşitliği ile ifade edilir ( Denklem 1.4).

$$\cos \theta^* = \theta_1 \times \cos \theta - \theta_2 \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte  $\theta^*$  pürüzlü yüzeyde gözlenen temas açısı,  $\theta$  pürüzsüz yüzeyde gözlenen temas açısıdır. Katı-sıvı ara yüzey geometrik alanın kesrini  $\theta_1$ , damla altındaki, mikro ölçekli pürüzde, sıvı-hava ara yüzey alanın kesrini  $\theta_2 (=1- \theta_1 )$  içerir.

Çok katmanlı pürüzlü yüzeyler için Cassie-Baxter eşitliği yeniden yazılırsa (Denklem 1.5);

$$\cos \theta^* = \theta_1 \times \cos \theta - \theta_2 - \theta_3 \quad (1.5)$$

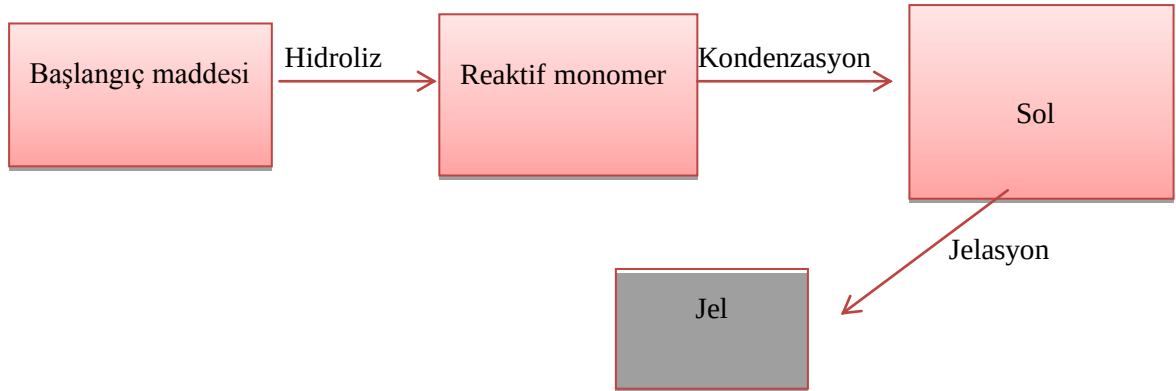
$\theta_3=(1- \theta_1 - \theta_2 )$  alt mikro ve nano ölçekli pürüzlükte sıvı-hava ara yüzey alan kesridir. Whayman, 2008).

## 1.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi cam malzeme ve seramiklerin yapımı için oldukça yaygın bir yöntemdir. Genel olarak sol-jel reaksiyonunda sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. 1950’li yıllardan itibaren sol-gel yöntemiyle çok bileşenli camlar hazırlanmaktadır (Schmidt, 1988; Larry, 1990; Toygun, 2013). Genellikle sol-jel yöntemiyle tek ya da birden fazla bileşenli kaplamalar yapılmaktadır. Yapılan çeşitli kaplamalar arasında hidrofobik, hidrofilik, oleofobik, antireflektif (düşük yansıtımlı), reflektif (yansıtımlı),

fotokromik (ışık ile renk değıştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değıştiren), fotokatalitik gibi kaplamalar vardır (Kesmez, 2011; Drelich, 2011).

Sol-jel prosesi düşük sıcaklıklarda, uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü veya katalizörsüz ortamda, metal-inorganik ön başlatıcının hidrolizi ve kondenzasyonunu içerir. Başlangıç malzemeleri  $M(OR)_n$  formundaki alkoksitlerdir. (M: metal,  $n$ : değerlik, R: alkil,  $C_xH_{2x-1}$ ) Başlangıç maddesi uygun çözücü içinde çözünerek hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile kolloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür. Kollodial yapı içerisinde birçok küçük tanecik bulunduran homojen ve heterojen yapılar arasındadır. Sol üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir tabaka üzerine sol ün döndürme, püskürtme ve daldırma kaplama yöntemleriyle kaplanmasıyla üretilir. Kaplandıktan sonra sol ıslak jel (xerojel) haline dönüşür. Sıcaklık uygulamaları ve kurutma işlemlerinden sonra yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelir (Shimind, 1998).

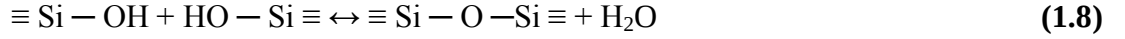
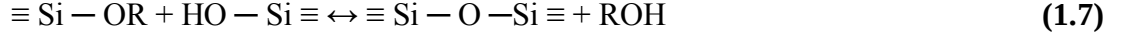


**Şekil 1.6.** Sol-gel tekniğinin şematik gösterimi

Sol-jel reaksiyonlarında ilk adımda oluşan tepkime alkoksitlerin hidrolizidir. Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değıştirir (Denklem 1.6). Alkoksisilanlar ile su birbirine karışmadığı için tepkime için homojenleştirici olarak genelde su kullanılır.



Sonraki tepkime silan gruplarının kondenzasyonu ile silokzan (Si-O-Si) bağlarını içeren kondenzasyon tepkimesidir. Kondenzasyon tepkimeleri 2 şekilde oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkoliz tepkimesi **(1.7)** ve su veren ileri tepkime ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir **(1.8)**. Çoğu durumlarda, kondenzasyon tepkimesi hidroliz tepkimesi tamamlanmadan başlamaktadır.



Hidroliz tepkimesi yanında reesterifikasyon, transesterifikasyon, hidroliz gibi yan tepkimeler de oluşur. Transesterifikasyon, başlangıç maddelerindeki alkoksi gruplarından farklı bir alkoksi içeren alkol içinde hidrolizinde oluşan önemli bir diğer yan tepkimedir **(1.9)**. Transesterifikasyon tepkimesinin hızı sekonder ve tersiyer alkoller gibi dallanmış alkollerin olduğu çözücü sistemler kullanılarak azaltılabilir (Brinker, 1994).



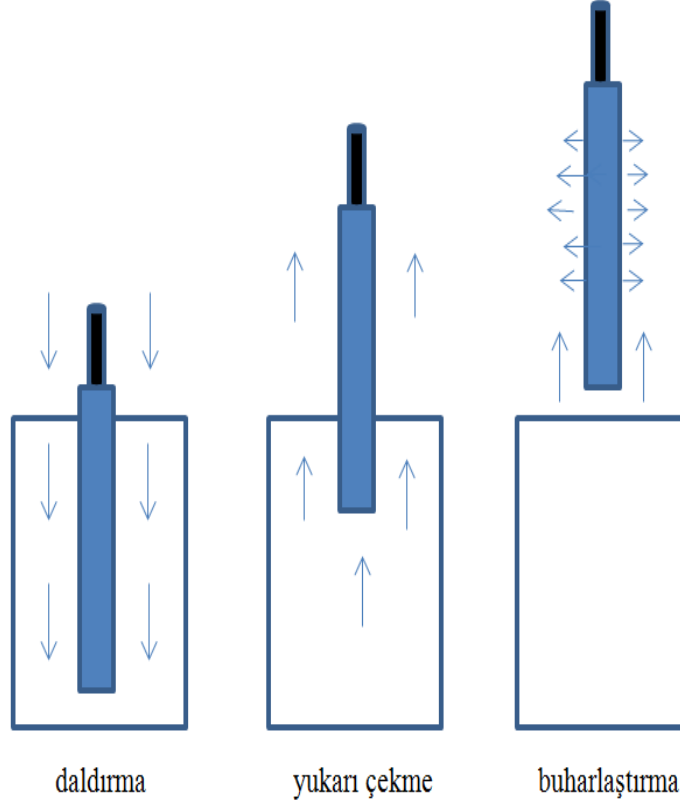
Hidroliz şartlarına göre OH ve OR'nin göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasındaki ayrışma, tepkime ortamı, kataliz türü, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametrelerin her biri ağ yapısını etkileyerek farklı uç bağ ve uzunluğa sahip çok dallanmış yapılar oluşmasına neden olur.

### 1.3. Kaplama Teknikleri

#### 1.3.1. Dip daldırma kaplama

Dip daldırma kaplama tekniği; kaplama yapılacak malzemenin kaplama çözeltisinin içerisine sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızla daldırılıp yine uygun bir hızla yukarı çekilmesi esasına dayanır. Aşağıda daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak Şekil 1.7'de görülmektedir. Kaplama yapılacak yüzeyin kalınlığı daldırma ve çekme hızına, çözeltinin yoğunluğuna ve viskozitesine bağlıdır. Genellikle hızlı daldırma-çekme işlemi sonucunda kalın kaplamalar, yavaş daldırma-çekme işlemi sonucunda ise ince kaplamalar olur. Kaplama çözeltisinin viskozitesi arttıkça kaplamanın kalınlığı da artar. Kaplanmış yüzeyler oda sıcaklığında bekletilerek çözücünün buharlaşması sağlanır. Kaplama yapılacak çözeltinin buharlaşmasının engellenmesi için ağzı kapalı tutulmalıdır. Kaplamaların düzgün ve kaliteli olması için düzeneğin kurulduğu ortamın titreşimsiz ve hareketsiz olması önemlidir. Daldırma yöntemiyle yapılan kaplamaların homojen olması

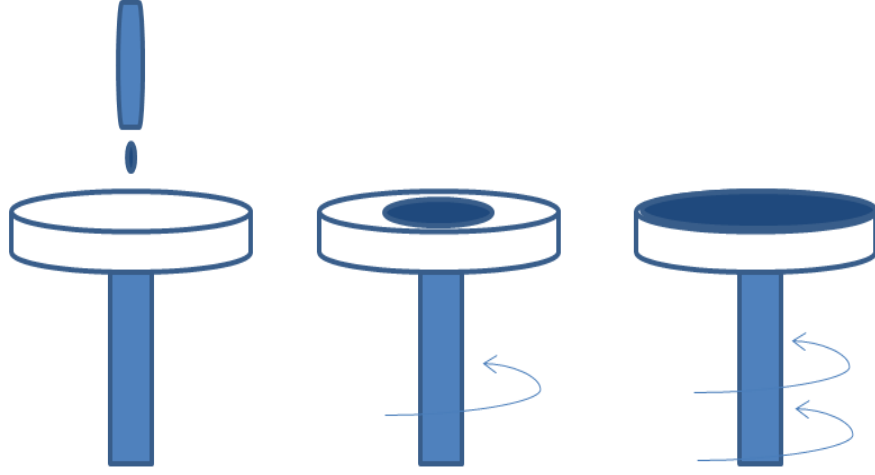
kullanımın yaygın olmasındaki en büyük avantajdır. Ancak büyük kaplama yüzeyleri için fazla miktarda çözelti kullanılmasıda dezavantajdır (Kesmez, 2011; Brinker, 1994; Kontos, 2007).



**Şekil 1.7.** Daldırma ile kaplama tekniği

### 1.3.2. Döndürerek kaplama

Döndürme ile kaplama tekniği, kaplama çözeltisini kaplanacak malzemenin ortasına damlatılarak, substratın yüksek hızla döndürülmesi esasına dayanır. Merkezci hızlandırma, çözeltinin homojen şekilde substrat üzerinde yayılmasını ve yüzeyde ince bir film oluşturmasını sağlar. Aşağıda daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak Şekil 1.8’ de görülmektedir. Döndürme hızı, süresi ve son döndürme hızı gibi kaplama işlemindeki parametreler, film kalınlığını ve özelliklerini değiştirmektedir. Yüksek döndürme hız ve süresinin uzun olması ince bir kaplama oluşmasını sağlar. Aynı zamanda çözeltinin viskozitesi de film kalınlığını etkileyen bir faktördür. Parametrelerdeki küçük bir değişiklik kaplamada birçok değişikliğe neden olabilir. Döndürme ile kaplamada tekrarlanabilirlik özelliğinin olması önemli bir faktördür (Hall, 1998; Fan, 2012; Tatar, 2007).



**Şekil. 1.8.** Döndürme ile kaplama tekniği

### **1.3.3. Püskürterek Kaplama**

Püskürterek kaplama tekniğinde kaplama yapılacak yüzeye sprey tabancalarıyla püskürtülerek kaplama yapılır (Shih, 2013). Kaplama kalınlığı, kullanılan tabancanın ağız büyüklüğü, çözeltinin viskozitesi, atış hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Kaplama yapılacak alana göre kaplama çözeltisinin miktarının hazırlanması bir avantaj olmasına rağmen, homojen bir kaplama elde edilememesi büyük bir dezavantajdır. Çünkü homojen bir kaplama elde edilmesi için optimum püskürtme şartlarının sağlanması gereklidir ve bu her zaman mümkün değildir.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fan ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmada karboksilik gruplarla fonksiyonlanmış PS template üzerine TEOS kaplamayı sol-gel tekniği ile kaplayarak PS/SiO<sub>2</sub> kompozit mikroküreleri sentezlenmiştir. Sentezlenen PS/SiO<sub>2</sub> kompozit süspansiyonu cam üzerine döndürme ile kaplanmış ve sonrasında farklı sıcaklıklarda kalsinasyon yapılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak su temas açısı değerinin 110° ile 3° arası değişerek yüzeyin hidrofobik karakterden süperhidrofil karaktere dönüştüğü rapor edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı, yüzeye hidrofobik karakter veren PS'nin ilk bozunma sıcaklığı olan 275°C'ye ulaştığı zaman su temas açısı değeri 60°'ye ulaşmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı 600°C'ye ulaştığı zaman ise yüzey süperhidrofil özellik göstermektedir.

Song ve arkadaşları (2013) tarafından yaptıkları çalışmada alüminyum folyo plakaların yüzey pürüzlendirmesini yaparak yüzeylerin hidrofilik ve hidrofobik özellikte olmasını sağlamıştır. Üzerinde çalışma yapılmamış alüminyum folyo su temas açısı 79° ölçülmüştür. Yüzeylerin pürüzlendirilmesini sodyum klorit elektrolit çözeltisi içinde anyonik oksidasyon ile yapmışlar ve alüminyum folyolar süperhidrofilik özellikte olmuşlardır. Bunun üzerine yüzeyleri oleik asit ile modifiye ederek yüzeylerin pürüzlendirmesi yapılmış, yüzey temas açısını 150° ölçmüşlerdir.

Yılgor ve grubu (2012) tarafından, cam yüzeylerde polimerik malzemelerle birlikte ayarlanabilir yüzey ıslaklığı elde edilmiştir. Çalışmada polistiren ve çapraz bağlı epoksi reçineler cam yüzeye spin kaplama ile kaplandıktan hemen sonra, henüz polimer cam üzerinde tam kurumadan, hidrofobik (H2K) ve hidrofilik (N20) silikaların THF, IPA ve THF/IPA çözelti karışımlarında hazırlanmış olan silika çözeltileri cam yüzeyler üzerine spin kaplama yapılarak ikinci bir tabak kaplanmıştır. Böylece pratik olarak polimer yüzeyi üzerinde silika pürüzlülüğü oluşturulmuştur. Polimer üzerine ilave edilen hidrofobik silika çözeltisi konsantrasyonuna ve dolayısıyla yüzeydeki hidrofob silika oranına bağlı olarak su temas açısı değerlerinin 0° ile 173° arası değiştiği rapor edilmiştir.

Chang ve arkadaşları (2012), plastik yüzeylere suya dirençli buğulanmayan sert kaplamalar hazırlamışlardır. Buğulanmayan kaplamalar hidrofobik-hidrofilik çift katmanlı bir yapıyla oluşturulmuştur. Alt katman hidrofobik bariyer özelliğinde olup, silika ve

çapraz bağ ajanı içeren çözelti spin kaplama ile PMMA yüzeye kaplanmıştır. Üst katman ise buğulanmama özelliğinde olup, tween-20 ve 2-HEMA çözeltisinin spin kaplama ile kaplanmıştır ve ışık geçiren ve sert yüzeyler elde edilmiştir.

Zhang ve grubunu (2012), mezo-gözenekli  $\text{SiO}_2$  partikül içeren yüzey aktif maddelerinin (MSPCS) farklı molar derişimleri ile sol-gel rekasiyonundan oluşan  $\text{SiO}_2$  çözeltisinin karışımıyla elde edilen buğulanmayan, antireflaktif mekanik filmler elde etmişlerdir. %1, %2, %4 ve %6 oranlarında mezo-gözenekli  $\text{SiO}_2$  partüküller, TEOS'un sol gel reaksiyonuyla oluşan  $\text{SiO}_2$  çözeltisine eklenmiş, her bir çözelti cam yüzeylere spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yüzeylerin pürüzlendirilmesi esas alınarak, mezo-gözenekli  $\text{SiO}_2$  partikülerin farklı oran içeren kaplamaların SEM ve AFM görüntüleri analiz edilmiştir.  $\text{SiO}_2$  partikül oranı arttıkça pürüzlülük artmış ve yüzeydeki su damlasının yayıma hızı da artan pürüzlülük oranı ile artmıştır. Kaplama yapılmamış ve yapılmış cam filmlerin ışık geçirgenlik analizlerinde ise en yüksek geçirgenlik %6 mezo-gözenekli  $\text{SiO}_2$  içeren kaplamalarında olduğu görülmüştür. Mekanik testlerde ise pürüzlülüğün artmasıyla mekanik dayanıklılığın azaldığı görülmektedir.

Thompson ve arkadaşları (2013) güneş panellerini silika nanopartikül içeren çözeltiyle kaplayarak, panel üzerinde kirlenmeyi azaltarak performanslarını arttırmışlardır. Aynı zamanda buğulanmayan yüzeyler oluştuğu için kapalı havalarda güneş ışığı geçirgenliğini arttırmışlardır. %5, %2.5 ve %1.25  $\text{SiO}_2$  içeren çözelti dip daldırma ile yüzeylere kaplamışlar, hidrofilik yüzeyler oluşturarak kirlerin ve pisliklerin kendi kendini temizlemesini sağlamışlardır. Kaplama yapılmamış güneş panellerinde yüzeyin temizlik oranı %48 iken, kaplama ardından yüzey temizlik oranı %90 olarak belirlenmiştir. Açık hava koşullarına uzun süre dayanıklı, aynı zamanda ışık geçirgenliği yüksek ve kendi kendini temizleyen performansları yüksek güneş panelleri geliştirilmiştir.

Geng ve grubu (2012) poli metil metakrilat (PMMA) yüzeylere tabaka-tabaka (layer by layer) yöntemiyle silika nanopartiküllerin kaplamasını yapmışlar, ardından oksijen plazma çalışması uygulamışlardır. Oksijen plazma çalışmasıyla yüzey temas açısı değeri düşerek suyun yayılma hızı artmıştır. Stöber metoduyla oluşturulan 20 nm silika nanopartiküllerine  $\text{S}_{20}$  adı verilmiş, oksijen plazma çalışmasında polielektrotlar ile (PDDA/ $\text{S}_{20}$ ) çoklu döngülerle PMMA yüzeylere kaplanmıştır. Döngü sayısı arttıkça yüzeyde pürüzlendirme sağlanarak yüzeylerin hidrofilik özelliği artmıştır. Işık geçirgenliği PMMA yüzeylerde %92 iken oksijen plazma çalışmasından sonra %99'a ulaşmıştır. Bu

yöntem ile günümüz teknolojisinde kendi kendi temizleme ve antireflaktif özelliklerinden dolayı lens merceklerinde, uçakların ön panellerinde, güneş pilleri, televizyon ekranları birçok alanda kullanılabilmektedir.

Zhau ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada Fresnel lenslere katı silika nanopartikülleri (SSNs) ve mezo-gözenekli silika nanopartikülleri (MSNs) spin kaplama yöntemiyle kaplamışlardır. Buğulanmayan ve ışığı yansıtan Fresnel lensler elde etmişlerdir. Fresnel lensler normalde poli metil metakrilat (PMMA)'dan elde edilmektedirler ve PMMA yüzeyler cam malzemeye göre yüksek ışık geçirgenlik ve esnek olmasına karşın, kalsinasyon gerektiren yüksek sıcaklıklarda işlem görürler. Kalsinasyon işlemi ise Fresnel lenslerine uygun değildir. Bu nedenle yüksek sıcaklık gerektirmeyen 16 nm SSNs ile spin kaplamalar yapılmış, ışık geçirgenliği iyi olmasına rağmen süperhidrofilik özelliği iyi olmadığı belirlenmiştir. 41 nm MSNs ile spin kaplamalar ise süperhidrofilik olmasına rağmen ışık geçirgenliği düşük kalmıştır. Fresnel lenslere önce oksijen plazma çalışması yapılmış, sırasıyla nanopartiküller spin kaplama yöntemiye kaplanmışlardır. Bu nedenle (SSNs)<sub>n</sub> / (MSNs)<sub>n</sub> farklı çözelti kaplama denemeleri yapılmıştır. n sayısı kaplama sayısını göstermektedir. En uygun (SSNs)<sub>1</sub>/ (MSNs)<sub>2</sub> çözelti kaplaması ile en yüksek ışık geçirgenlik %98.4 ve en hidrofilik yüzey elde edilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada çinko yüzeylerde ayarlanabilir su-yağ ıslanabilirliği elde etmişlerdir. Çinko yüzeyin üzerini florlama yaparak pürüzlendirerek su-hegzadekan için temas açısı değeri 150°, kayma açısı değeri 10° olan yüzeyler elde etmişlerdir. Ardından plazma uygulaması ile yüzeydeki fluoroalkil silan uzaklaştırılarak, çinko yüzeyleri süper su-yağ seven yüzeylere dönüştürmüşlerdir.

Gao ve Wu (2014) yaptıkları çalışmada sentezledikleri rutil yapıda TiO<sub>2</sub> ince filmleri spin kaplama yöntemiyle UV ışınlatması yapılmadan mika yüzeylere kaplamışlardır. Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü hiyerarşik nanorod yapısı ile sağlanmıştır. Kalsinasyon ile yüzeyin üzerinde hidroksi grup oluşturularak hidrofilik özellik artırılmıştır ve dolayısıyla oluşan hidrofilik pürüzlü yüzeyler sayesinde kendi kendini temizleyen süperhidrofilik mika yüzeyler elde edilmiştir. Çevresel şartlar altında 6 ay boyunca yüzeylerin özelliklerini koruduğu rapor edilmiştir.

Xiong ve Lai (2015) tarafından pürüzsüz, transparan ve süperhidrofilik TiO<sub>2</sub> ince filmler sentezlenmiştir. Cam yüzeyler üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmışlardır. Cam yüzeylere tavlama yapılmış ve 400°C sıcaklığın ardından, XRD analiziyle anataz yapı

oluştugu gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça su temas açısını  $0^\circ$  ye kadar düştüğü görülmüştür. AFM ve SEM görüntülerinden yüzey pürüzlülüğü ise 2.6 nm ölçülerek, pürüzlülüğün çok düşük olduğu rapor edilmiştir. Işık geçirgenliği ise %87 olan transparan, hidrofilik cam yüzeyler UV ışınına maruz kalmadan 15 gün boyunca özelliğini koruduğu gözlenmiştir.

Xu ve Huang (2015) yaptıkları çalışmada, sol gel metoduyla sentezlenen  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{TiO}_2$  kompozit filmleri cam yüzeylere dip daldırmayla kaplamışlardır. Hidrofobik ve transparan cam yüzeyler farklı parametrelerde hazırlanmıştır. Sol gel reaksiyonu  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  'un farklı mol derişimlerinde ve cam yüzeylerin kalsinasyonu farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. %7 mol oran içeren  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ve  $550^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kalsinasyon yapılan cam yüzeylerin su temas açısı  $0^\circ$  rapor edilmiştir. Yüzeylerin ışık geçirgenliği ise %85 olarak ölçülmüştür.

Li ve arkadaşları (2015) tek adımda TEOS ve organosilikanların kondenzasyonu ile mezogözenekli nanaopartiküller sentezlemişlerdir. Çeşitli organosilikalar kullanarak, DTES miktarının artmasıyla silika grup zincirlerini uzattığını gözlemlemişlerdir. DTES ve TEOS'un kondenzasyonu ile mezo gözenekli nanopartikülleri cam yüzeylere kaplamışlar ve cam yüzeyler buğulanmayan, süperhidrofil özellik göstermişlerdir.

Chen ve arkadaşları (2014) hidrofilik özellik taşıyan  $\text{TiO}_2$ 'dan ince film sentezleyerek, UV ışınlaması yapılmadan, kendi kendini temizleyen, buğulanmayan cam yüzeyler elde etmişlerdir. Farklı derişimlerde ZnO kullanılarak,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  kompozit filmleri oluşturulmuştur, ZnO'nun farklı derişimlerine göre farklı yüzey gözenekliliği elde edilmiştir. Gözenekli filmlerin morfolojisi SEM ve AFM görüntüleri ile incelenmiştir. ZnO derişimi arttıkça yüzey temas açısının arttığı gözlemlenmiş ve ortalama gözenek büyüklüğü olarak %10 ZnO miktarı içeren  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  kompozit filmler ile en iyi sonuca ulaşmışlardır. Cam yüzeylerin transparanlığı 300-800 nm dalga boyları arasında tarama yapılarak, sadece  $\text{TiO}_2$  kaplı cam yüzeyler ile farklı miktar içeren ZnO' lar arasında karşılaştırma yapılmıştır. En iyi sonuç %10 ZnO içeren filmlerde görülmüştür. Kaplama yapılmış cam yüzeyler karanlık oda, laboratuvar ve vakum altında incelenmiş, 21 gün sonunda sırasıyla  $5^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  temas açısı değerinde olduğu gözlemlenmiştir.

Yang ve arkadaşları (2015) TEOS'un hidrolizi ile silikon dioksit ile hidrofilik film hazırlayıp akrilat poliüretan yüzeylere  $60^\circ$ 'de kaplamışlardır. Silikon dioksitin kontrastasyonun temas açısı değerine etkisini incelemişlerdir. Su/silikon oksit oranı 0:1 ile 3:1

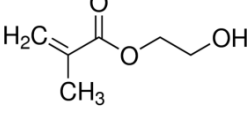
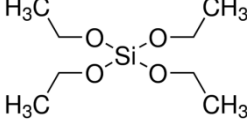
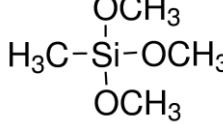
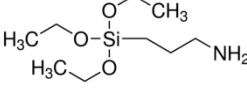
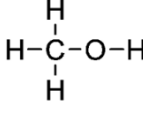
arasında arttırarak temas açısı değerini 35°'den 16°'ya düşüğünü rapor etmişlerdir. Yüzeylerin hidrofilik özelliğinin yanında kayma açısı değerinin düşük olması istenilmektedir. Böylece yüzeyler su ile ıslanırken düşük kayma açısı ile üzerinde bulunan pisliklerin de suyla akıp gitmesi beklenir. Akrilat poliüretan yüzeylere spin ile kaplama yapıldıktan sonra, FTIR analizi ile yüzeylerde SiO<sub>2</sub> solüsyonun olduğu 1100 cm<sup>-1</sup> ve 795 cm<sup>-1</sup> 'de bulunan Si-O-Si gerilimlerinden tespit etmişlerdir. SEM görüntüleri ise Su/silikon oksit oranı azaldıkça yüzeyde su az bulunduğu için yüzey üzerinde çatlaklar oluşmuş ve bu çatlaklar yüzeylerin kalınlığını etkileyerek suyun yayılmasını engellemişlerdir. Yüzeylerin yayılma açısının su oranı fazla olan yüzeylerde çok düşük olmasının nedeni ortaya koyulmuştur. Diğer yandan yüzeylerin kendi kendini temizleme özellikleri düşük kayma açısı nedeniyle, dış çevre şartlarına oldukça uyumlu olduklarını belirlemişlerdir.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

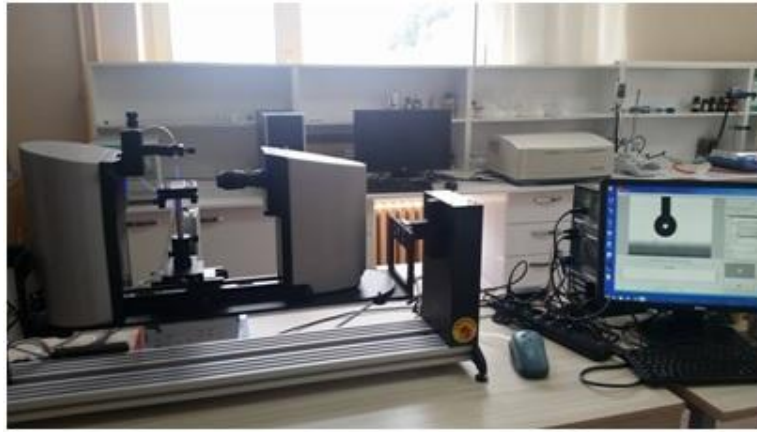
##### 3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

| Malzemenin Adı                               | Malzemenin İçeriği                                                                                 | Yapısal Formülü                                                                       |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 2-Hidroksietil-metakrilat<br>(HEMA)          | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$<br>MW: 130. 14 g/mol<br>%≥99 |    |
| Tetraetil Ortosilika<br>(TEOS)               | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$<br>MW: 208. 39 g/mol<br>%99.99                                |    |
| Trimetoksi(metil)silan<br>(TMMS)             | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$<br>MW:136. 22 g/mol<br>%98                                  |   |
| (3 aminopropil)<br>Trietoksisilan<br>(APTES) | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$<br>MW: 221. 37 g/mol<br>%99  |  |
| Metanol                                      | $\text{CH}_4\text{O}$<br>MW:32.04 g/mol<br>%99.8                                                   |  |

### 3.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

#### 3.1.2.1. Temas açısı ölçme cihazı

Sentezlenen yüzeyler üzerinde su damlasının denge temas açısı ölçümleri KSV-Attension Theta (Şekil 3.1) kullanılarak yapılmıştır. Denge temas açısı ölçümleri için, yüzeyler üzerinde 5µl hacminde Merck su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturulmuştur. Denge temas açısı ölçülürken iğne damla ile temas etmez. Yüzey üzerinde damla oluşturulduktan sonra damlanın profil görüntüsü KSV-Attension Theta cihazı tarafından kaydedilir ve damlanın analizi yapılarak temas açısı ortalama değer olarak hesaplanır.



**Şekil 3.1.** Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV-Attension Theta cihazı

#### 3.1.2.2. Dönerek ve daldırma ile kaplama cihazları

Mekanik daldırma cihazı (Şekil 3.2) ile 76mm x 26mm boyutlarındaki temiz cam lameller (50 cm/dak) daldırma hızında oda sıcaklığındaki polimer çözeltilerine daldırılarak kaplama yapılmaktadır. Dönerek kaplama sisteminde farklı boyutlardaki cam lameller (76x26, 10x10 ve 100x100 mm) Laurell' s WS-400 series'' spin kaplama cihazı (Şekil 3.2) kullanılarak kaplanmıştır. Cam lamel yüzey alanı ile orantılı miktar polimer çözeltisinin, yüzeye damlatılarak oda sıcaklığında, 1000 rpm hızında ve 1 dakika boyunca dönmesi sonucu kaplanmıştır.



**Şekil 3.2.** Daldırma ile kaplama ve dönerek kaplama cihazları

#### **3.1.2.3. Ultrasonik prop**

Hidrofilik silikaların polimer çözeltisi içerisinde homojen dağılımının sağlanması için Hielscher Ultrasonics GmbH (Alman Malı) bir ultrasonik prop (Prop Kod:BS2d18) kullanılmıştır (Şekil 3.3a). Cihaz 400 watt gücünde 10 saniye boyunca çalıştırılarak silikalar çözelti içerisinde homojenize edilmiştir.

#### **3.1.2.4. UV-vis cihazı**

Cam lamellerin transparanlığı “Specord 210 Plus” UV-vis cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.3b). Cihaz 300-900 nm dalga boyu arasında tarama yaparak, cam lamellerin geçirgenliği % olarak belirlenmiştir.

#### **3.1.2.5. Manyetik karıştırıcı ve su sirkülatörü**

Kompozit çözeltiler 1000 rpm hızında “IKA- C-MAG HS 7” manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Sıcaklık kontrolü “JSR -JSWB-22T” su sirkülatörü kullanılarak, manyetik karıştırıcı da bulunan termo couple ile sağlanmıştır (Şekil 3.3c).

#### **3.1.2.6. Vakum etüvü**

Kaplama yapılmış cam lameller ve hidrofilik silikaların kurutulması Selecta markalı “Vaciotem- T” vakum etüvde gerçekleşmiştir (Şekil 3.3d).



**Şekil 3.3.** (a) Ultrasonik prop cihazı, (b) UV cihazı (c) Sol-gel reaksiyon sistemi (d) Vakum etüvü

### 3.2. Yöntem

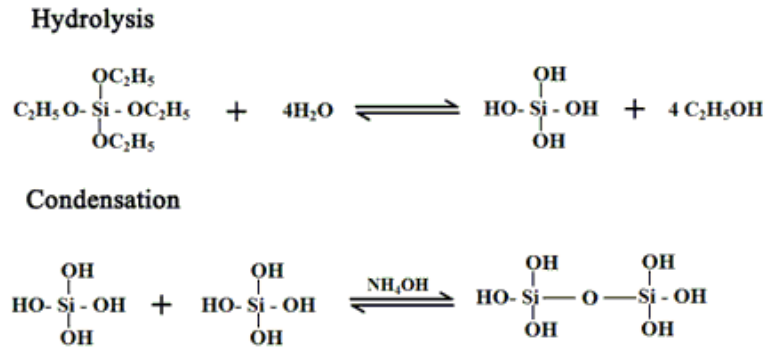
Bu çalışmada yapılan deneylerde cam yüzeylere kaplanan çözeltiler; iki adım iki reaktör ve tek adım tek reaktör olarak 2 farklı yöntemle oluşturuldu. İki adım iki reaktör yönteminde; bir reaktörde silika alkoksitlerinin sol-gel reaksiyonları gerçekleştirildi, diğer reaktörde 2-Hidroksietil-metakrilat (HEMA)'nın polimerizasyonu yapıldı. Elde edilen çözeltiler karıştırılarak içerisine hidrofilik silikalar eklendi. Elde edilen kompozit çözelti cam yüzeylere kaplandı. Diğer yöntem olan tek adım tek reaktörde ise silika alkoksitlerin sol-gel reaksiyonları, HEMA'nın polimerizasyonu ve hidrofilik silikaların eklenmesi aynı anda gerçekleştirildi. Elde edilen kompozit çözelti cam yüzeylere kaplandı.

Hidrofilik silika miktarlarının, kaplamaların temas açısı değeri üzerindeki etkisini incelenmesi amacıyla farklı silika alkoksitleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerde, silika miktarı yüzdesi değiştirildi. Silika miktarlarının yüzdelere göre temas açısı ölçümleri, UV-vis ölçümleri, SEM, AFM, XRD ölçümleri yapıldı. Yapılan ölçüm ve gözlemlere göre silika miktarının süper hidrofilikliğe ve transparanlığa etkisi incelendi.

Yürütülen deneysel çalışmalar; sentez çalışmaları, kompozit çözeltilerin hazırlanması, cam yüzeylerin kaplanması ve karakterizasyonları şeklinde gruplandırılabilir.

### 3.2.1. Silika alkoksitlerin polimer sentezi

Sol-gel reaksiyonları tetraetil ortosilikat (TEOS), trimetoksi (metil) silan (TMMS), 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) kimyasalları ile yapıldı. Sol-gel reaksiyonları alkoksitlerin hidroliz ve arkasından kondenzasyon mekanizmalarını içerir. Şekil 3.4 'de örnek olarak TEOS kimyasalının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları görülmektedir. TEOS 4 adet etoksi grup içermektedir ve bu gruplar hidroliz sonucu 4 adet silanol (Si-OH) gruba dönüşürler. Kondenzasyon reaksiyonu bu 4 adet silanol grubunun herhangi birinin bir başka TEOS molekülü silanol ile birleşmesi sonucu başlar.



**Şekil 3.4.** TEOS monomerinin hidroliz ve kondensasyon mekanizması

Sentez sırasında silika alkoksit olarak TEOS, TMMS, APTES ve çözücü olarak metanol/su karışımı kullanılmıştır. Katalizör olarak 0.1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  sulu çözeltisi kullanılmıştır.  $\text{NH}_4\text{F}$  çözeltisinin derişimi ve eklenecek damla miktarı ile optimum deney süresi yapılan denemeler sonucunda belirlenmiştir.

Tüm reaksiyonlar 100 mL hacimli 3 boyunlu geri soğutucuda gerçekleştirildi. Reaksiyonlar  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 1000 rpm hızda gerçekleşmiştir. Çözücü ortamı olarak  $[\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}]$  karışımı sabit olmak üzere 5.5 mol oranında ayarlanmıştır. Tüm reaksiyonlarda alkoksisilan (TEOS, TMMS, APTES) : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  mol oranları 1: 33,15: 6,06 olacak şekilde hazırlanır. Reaksiyon 1.5 saat boyunca 1000 rpm hızda ve  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilir. 1.5 saat sonra ortama katalizör olarak 0.1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  sulu çözeltisinden 0.1 mL ilave edilir ve reaksiyon 15 dk daha 1000 rpm ve  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta karıştırılır. 1 saat 45 dakika sonra kondenzasyon yavaşlatılması ve jel oluşum hızının düşürülmesi için çözelti  $10^\circ\text{C}$  deki su banyosu içerisinde soğutulur. Kollodial çözelti içerisine hidrofilik silikalar ağırlıkça karışım içerisindeki polimer miktarına göre ilave

edilir. Hidrofilik silikalar eklenmeden önce içerisindeki nemi uzaklaştırmak için 105°C’de 1,5 saat boyunca etüvde kurutulurlar. Kurutma işlemi sonrası hidrofilik silikalar metanol içerisinde ultrasonik prop ile 400 watt gücünde 10 saniye uygulanır ve metanol içerisinde disperse olmuş silika partiküller elde edilir. Elde edilen dispersiyon kolloidal çözelti içerisine karıştırılır ve 5 saniye tekrardan 400 watt gücünde ultrases uygulanır. Sonuç olarak Alkoksisilan+Silika Partikül nano kompozit çözeltisi hazırlanır (Çizelge 3.1).

**Çizelge 3.1.** Sentezlenen kolloidal alkoksisilanlar ve silika yüzdeleri

| Örnek Kodu          | İçerik Tanımı                                          | Silika yüzdesi (%) |
|---------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|
| N20-T <sub>0</sub>  | TEOS kolloidal çözeltisi                               | 0                  |
| N20-T <sub>1</sub>  | TEOS kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 10                 |
| N20-T <sub>2</sub>  | TEOS kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 20                 |
| N20-T <sub>3</sub>  | TEOS kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 30                 |
| N20-TM <sub>0</sub> | TMMS kolloidal çözeltisi                               | 0                  |
| N20-TM <sub>1</sub> | TMMS kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 10                 |
| N20-TM <sub>2</sub> | TMMS kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 20                 |
| N20-TM <sub>3</sub> | TMMS kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 30                 |
| N20-A <sub>0</sub>  | APTES kolloidal çözeltisi                              | 0                  |
| N20-A <sub>1</sub>  | APTES kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 10                 |
| N20-A <sub>2</sub>  | APTES kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 20                 |
| N20-A <sub>3</sub>  | APTES kolloidal çözeltisi+ hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 30                 |

### 3.2.2. P(HEMA) polimerinin sentezi

2 hidroksi etil metakrilat (HEMA) monomerinin polimerizasyonu için çözücü olarak metanol/su karışımı, başlatıcı ise AIBN kullanılmıştır. Polimerizasyon 250 mL hacmindeki 3 boyunlu geri soğutucu altında, 65°C’ de 8 saat boyunca 1000 rpm hızda karıştırılarak gerçekleştirildi. Mol oranları sırasıyla HEMA: MeOH: H<sub>2</sub>O = 1: 20: 3,6 şeklinde tartılıp hazırlanılır ve 3 boyunlu balona konulur. Başlatıcı AIBN miktarı ise HEMA monomerinin ağırlıkça %1’ i kadar ortama eklenir. HEMA polimerizasyonunda sol-gel rekasyonlarında olduğu gibi, [CH<sub>3</sub>OH / H<sub>2</sub>O] mol oranı 5.5 olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan p(HEMA) polimeri, metanol içerisinde homojen çözülmeye devam etmektedir. Reaksiyonun sonlanması için polimer çözeltisi 10°C deki su banyosu içerisinde soğutulur.

Polimer içerisine hidrofilik silikalar ağırlıkça karışım içerisindeki polimer miktarına göre ilave edilir. Hidrofilik silikalar eklenmeden önce içerisindeki nem uzaklaştırmak için 105°C’de 1.5 saat boyunca etüvde kurutulurlar. Kurutma işlemi sonrası hidrofilik silikalar metanol içerisinde ultrasonik prop ile 400 watt gücünde 10 saniye uygulanır ve metanol içerisinde disperse olmuş silika partiküller elde edilir. Elde edilen dispersiyon polimer çözeltiye içerisine karıştırılır ve 5 saniye tekrardan 400 watt gücünde ultrases uygulanır. Sonuç olarak p(HEMA)+Silika Partikül nano kompozit çözeltisi hazırlanır (Çizelge 3.2).

**Çizelge 3.2.** Sentezlenen p(HEMA) ve silika yüzdeleri

| Örnek Kodu         | İçerik Tanımı                         | Silika yüzdesi (%) |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|
| N20-H <sub>0</sub> | p(HEMA)                               | 0                  |
| N20-H <sub>1</sub> | p(HEMA) + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 10                 |
| N20-H <sub>2</sub> | p(HEMA) + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 20                 |
| N20-H <sub>3</sub> | p(HEMA) + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 30                 |

### 3.2.3. Kompozit çözeltilerin hazırlanması

P(HEMA) polimeri ile hazırlanan alkoksisilan-p(HEMA) kompozit çözeltileri "İki Adım-İki Reaktör" (Çizelge 3.3) ve "Tek Adım-Tek Reaktör" (Çizelge 3.4) olmak üzere iki şekilde hazırlanmıştır.

#### 3.2.3.1. İki adım-iki reaktör kompozit çözelti hazırlanması

İki adım iki reaktör kompozit sentezinde birinci adım sol-gel reaksiyonunu, ikinci adım p(HEMA)’nın radikalik polimerizasyonunu içerir. Bu iki reaksiyon sonucu elde edilen ürünler ağırlıkça 1/1 oranında karıştırılır (Çizelge 3.3). Karışım içerisine hidrofilik silikalar ağırlıkça karışım içerisindeki polimer miktarına göre ilave edilir. Hidrofilik silikalar eklenmeden önce içerisindeki nemi uzaklaştırmak için 105°C’de 1.5 saat boyunca etüvde kurutulurlar. Kurutma işlemi sonrası hidrofilik silikalar metanol içerisinde ultrasonik prop ile 400 watt gücünde 10 saniye uygulanır ve metanol içerisinde disperse olmuş silika partiküller elde edilir. Elde edilen dispersiyon Alkoksisilan+p(HEMA) içerisine karıştırılır ve 5 saniye tekrardan 400 watt gücünde ultrases uygulanır. Sonuç olarak p(HEMA)+Alkoksisilan+Silika Partikül nano kompozit çözeltisi hazırlanır (Şekil 3.5a).

**Çizelge 3.3.** İki adımda iki reaktör içerisinde sentezlenen p(HEMA)+kolloidal alkoksisilan kompozit çözeltileri ve silika yüzdeleri

| Örnek Kodu           | İçerik Tanımı                                                               | Silika yüzdesi (%) |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| N20-HT <sub>0</sub>  | p(HEMA) +TEOS Kolloidal Kompozit Çözeltisi                                  | 0                  |
| N20-HT <sub>1</sub>  | p(HEMA) +TEOS Kolloidal Kompozit Çözeltisi<br>+ hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 10                 |
| N20-HT <sub>2</sub>  | p(HEMA) +TEOS Kolloidal Kompozit Çözeltisi<br>+ hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 20                 |
| N20-HT <sub>3</sub>  | p(HEMA) +TEOS Kolloidal Kompozit Çözeltisi<br>+ hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 30                 |
| N20-HTM <sub>0</sub> | p(HEMA) +TMMS Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>    | 0                  |
| N20-HTM <sub>1</sub> | p(HEMA) +TMMS Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>    | 10                 |
| N20-HTM <sub>2</sub> | p(HEMA) +TMMS Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>    | 20                 |
| N20-HTM <sub>3</sub> | p(HEMA) +TMMS Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>    | 30                 |
| N20-HA <sub>0</sub>  | p(HEMA) +APTES Kolloidal Kompozit Çözeltisi                                 | 0                  |
| N20-HA <sub>1</sub>  | p(HEMA) +APTES Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>   | 10                 |
| N20-HA <sub>2</sub>  | p(HEMA) +APTES Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>   | 20                 |
| N20-HA <sub>3</sub>  | p(HEMA) +APTES Kolloidal Kompozit Çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub>   | 30                 |

### 3.2.3.2. Tek adım-tek reaktör kompozit çözelti hazırlanması

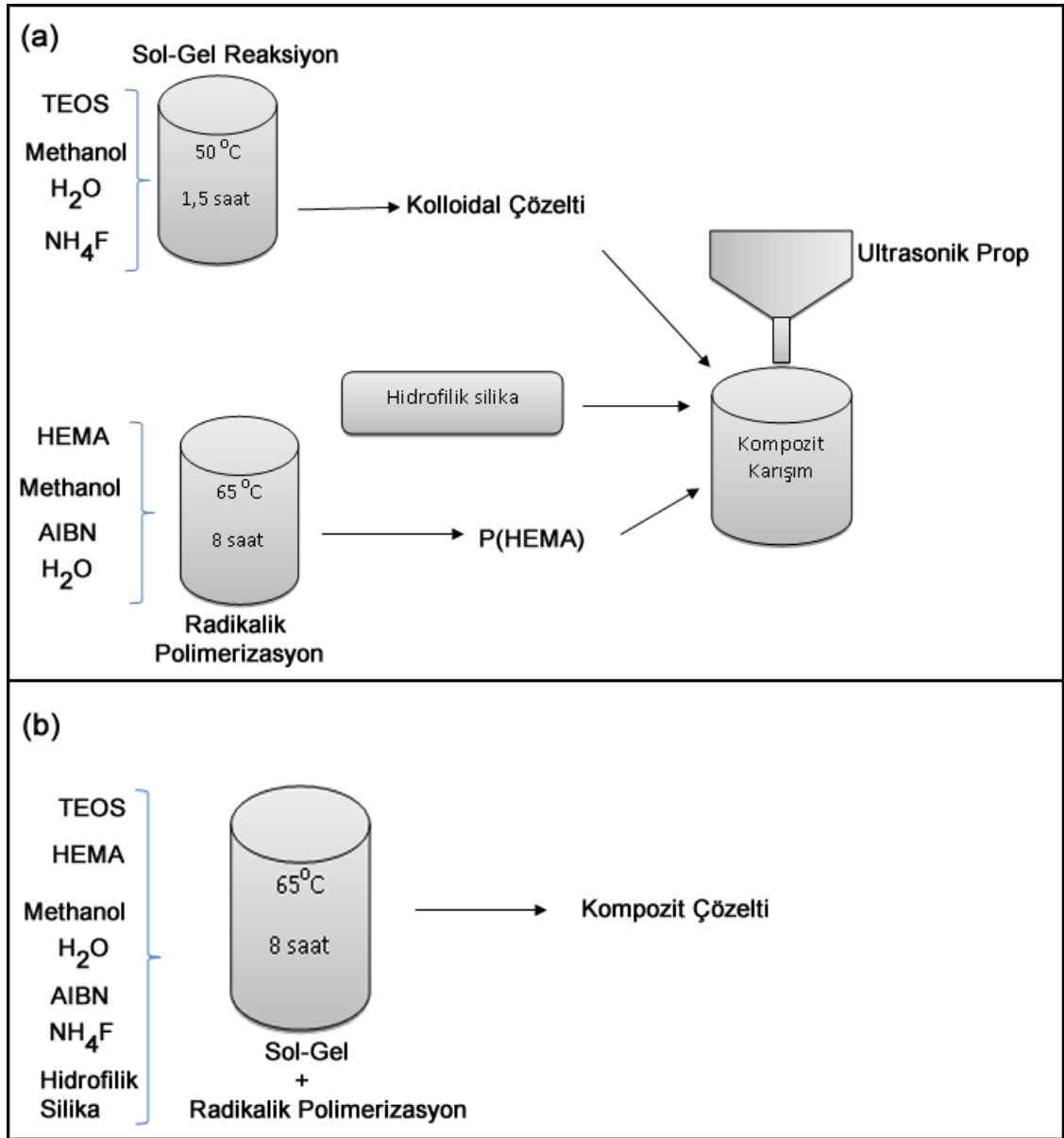
Tek adım tek reaktör kompozit sentezinde sol-gel reaksiyonunu ve HEMA monomerinin radikalik polimerizasyonu aynı reaktörde tek basamakta gerçekleşir (Çizelge 3.4). HEMA konsantrasyonu 1 M olacak şekilde ve Alkoksisilan: MeOH: H<sub>2</sub>O mol oranları sırasıyla 1: 33,15: 6,06 şeklinde hazırlanır. Radikalik polimerizasyonu başlatıcı

olarak AIBN, HEMA monomerinin ağırlıkça %1'i kadar reaksiyon başında eklenir. Karışım içerisine hidrofilik silikalar ağırlıkça karışım içerisindeki polimer miktarına göre ilave edilir. Hidrofilik silikalar eklenmeden önce içerisindeki nem uzaklaştırmak için 105°C'de 1.5 saat boyunca etüvde kurutulurlar. Kurutma işlemi sonrası hidrofilik silikalar metanol içerisinde ultrasonik prop 400 watt gücünde 10 saniye uygulanır ve metanol içerisinde disperse olmuş silika partiküller elde edilir. Elde edilen dispersiyon reaksiyon başında eklenir ve ortam sıcaklığı 65°C'ye ayarlanır. Reaksiyon 1000 rpm hızında 8 saat süre ile devam eder. Ortama reaksiyonun sonlanmasına 15 dakika kala 0.1 mL 0.1 M NH<sub>4</sub>F eklenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör 10°C su banyosuna alınır ve reaksiyon tamamlanır. Sonuç olarak p(HEMA)+Alkoksisilan+Silika Partikül nano kompozit çözeltisi hazırlanır (Şekil 3.5b).

N20-HT<sub>2</sub>k\* denemesinde ise, öncelikle HEMA polimerizasyonu başlatılır ve reaksiyona disperse olmuş silikalar eklenir. Ortama reaksiyonun sonlanmasına 1.5 saat kala TEOS monomeri ve 15 dakika kala 0.1 mL 0.1 M NH<sub>4</sub>F eklenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör 10°C su banyosuna alınır ve reaksiyon tamamlanır.

**Çizelge 3.4.** Tek adımda tek bir reaktör içerisinde sentezlenen p(HEMA)+kolloidal alkoksisilan kompozit çözeltileri ve silika yüzdeleri

| Örnek Kodu             | İçerik Tanımı                                                   | Silika yüzdesi (%) |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------|
| N20-HT <sub>0</sub> k  | p(HEMA) +TEOS kolloidal çözeltisi +hidrofilik SiO <sub>2</sub>  | 0                  |
| N20-HT <sub>1</sub> k  | p(HEMA) +TEOS kolloidal çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 10                 |
| N20-HT <sub>2</sub> k  | p(HEMA) +TEOS kolloidal çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 20                 |
| N20-HT <sub>3</sub> k  | p(HEMA) +TEOS kolloidal çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 30                 |
| N20-HT <sub>2</sub> k* | p(HEMA) +TEOS kolloidal çözeltisi + hidrofilik SiO <sub>2</sub> | 20                 |



**Şekil 3.5.** (a) İki adım - iki reaktör kompozit çözelti hazırlama mekanizması (b) Tek adım - tek reaktör kompozit çözelti hazırlama mekanizması

#### 3.2.4. Kompozit çözeltilerin cam yüzeylere kaplanması

Cam yüzeyler üzerine kaplamalar daldırma tekniği ve dönerek kaplama tekniği ile yapılmıştır.

**Daldırarak Kaplama:** 76x26 mm boyutlarındaki temiz cam lameller (50 cm/dak) daldırma hızında oda sıcaklığındaki polimer çözeltilerine 2 dakika boyunca daldırılarak kaplama yapılmaktadır.

**Dönerek Kaplama:** Farklı boyutlardaki cam lameller (76x26, 10x10 ve 100x100 mm) Laurell' s WS-400 series'' spin kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Cam lamel

yüzey alanı ile orantılı miktar polimer çözeltisinin yüzeye damlatılarak oda sıcaklığında, 1000 rpm hızında ve 1 dakika boyunca dönmesi sonucu kaplanmıştır.

Cam yüzeye yapılan kaplamalar, 2 saat 150°C bekletildikten sonra, 1 gece boyunca vakum etüvünde soğumaya bırakılır. Sıcaklık düşüşü vakum etüvünde ayarlanır ve sabah kaplamalar vakum altında soğumuş olur. Daha sonra oda sıcaklığında saklanır ve yüzey karakterizasyonları yapılır.

Cam Temizliği: Her iki tip kaplama öncesi cam lameller, önce kromik asit çözeltisi içinde (1 kısım  $K_2CrO_4$  and 4 kısım  $H_2SO_4$ ) 1 gece bekletilip sonra su ile yıkanarak ve en son da deiyonize su ile çalkalanarak temizlenmekte ve etüvde 105°C’de tutularak kurutulmaktadır.

### **3.2.5. Karakterizasyonlar**

#### **3.2.5.1. Yüzey karakterizasyonları**

##### **3.2.5.1.1. Yüzey temas açısı karakterizasyonları**

Kaplama yapılmış cam yüzeylerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri KSV-Attension Theta ile ölçüldü. Her bir ölçümde 5 µL deiyonize su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturulmuştur. Yüzey üzerinde oluşturulan damlanın görüntülerinin resimleri çekildi. Temas açısı ölçümü cam yüzeylerin üzerinden beş farklı noktadan alınarak yapıldı ve elde edilen değerlerin ortalaması alınarak temas açısı belirlendi.

##### **3.2.5.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (TEM)**

Kurutulmuş toz partikülerin yapısında bulunan silikaların yüzey içerisindeki dağılımı TEM cihazı ile incelendi.

##### **3.2.5.1.3. Atomik güç mikroskobu (AFM)**

Kurutulmuş toz partikülerin yapısında bulunan silikaların yüzey üzerindeki pürüzlülük ölçümü AFM cihazı ile yapıldı.

### 3.2.5.2. Kimyasal yapı karakterizasyonları

#### 3.2.5.2.1. X ışınları difraktometresi (XRD)

Çözeltilerin oda sıcaklığında kurutulmuş toz partikülerinin kristal yapılarının incelenmesi “Panalytical X’Pert MPD” marka toz XRD cihazı ile yapılmıştır.

#### 3.2.5.2.2. Fourier transform infrared (kızılötesi) spektroskopisi (FT-IR)

Kurutulmuş toz partiküllerin kimyasal yapısı “Perkin Elmer” marka spektroskopy cihazı ile 650–4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında incelenmiştir.

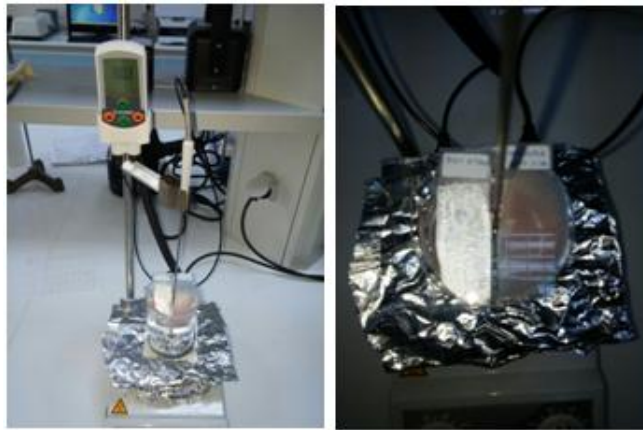
### 3.2.5.3. Fiziksel yapı karakterizasyonları

#### 3.2.5.3.1. Işık geçirgenlik özellikleri

Kaplama yapılmış ve saf cam yüzeylerin geçirgenliğini karşılaştırmak için Specord 210 Plus marka UV-vis Cihazı kullanılarak 300 ile 900 nm dalga boyu aralığında tarama yapılarak karakterize edilmiştir. Cam yüzeylerin % geçirgenlikleri belirlenmiştir.

#### 3.2.5.3.2. Buğulanma testi

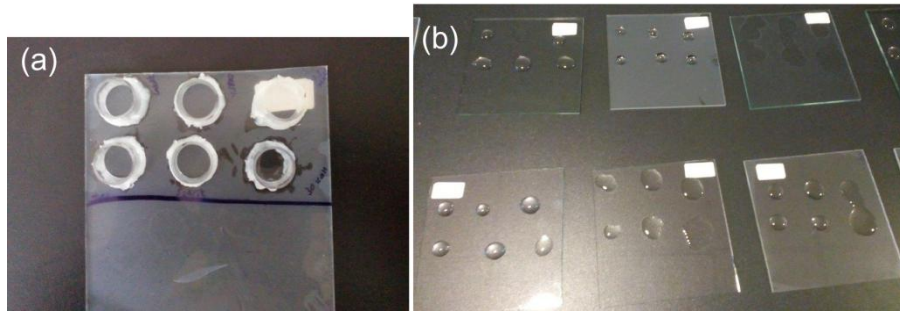
Buğulanma testi laboratuvar ortamında sıcaklığı sabit (80°C) tutulan bir beher üzerinde yapılır (Şekil 3.6). Cam yüzeylerin buğulanması ve ışığı ne kadar geçirip geçirmediği beherin alt yüzeyine yerleştirilen yazı tarafından anlaşılır. Yazı üzerine yerleştirilen beherin ağzına kompozit çözeltisiyle kaplanmış ve kaplama yapılmamış cam yüzeyler yan yana konularak belli aralıklarla, 10 dk boyunca fotoğraflanır. Buğulanma testi silika oranları değişen her bir yüzey ve kaplanmamış cam için tekrarlanır.



Şekil 3.6. Buğulanma testi ölçüm düzeneği

#### 3.2.5.4. Mekanik yapı karakterizasyonları

Kaplama yapılmış cam yüzeylerin mekanik testleri yüzme havuzu tuzları, asitler ve alkaliler olmak üzere farklı reaktiflerle yapılır. Cam yüzeylerin üzerine 20 mm yüksekliğinde silindir şeklinde ağzı açık kaplar koyulur, silindirlerin dipleri sızdırmazlık maddesiyle kapatılır (Şekil 3.7a). Her bir silindire sodyum hipoklorit çözeltisi (20 mg/l), laktik asit çözeltisi (%5) ve sitrik asit çözeltisi (100g/l) koyulur, 24 saat temasta bırakılır (Şekil 9b). Silindir kaldırılır ve sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaşınca kadar, uygun bir çözelti ile cam yüzey temizlenir. Hidroklorik asit (%18 ve %3) ve potasyum hidroksit (30 g/l) silindirlere konulur ve 4 gün temasta bırakılır. Günde bir defa deney düzeneği hafifçe çalkalanıp deney çözeltisinin değişmemesi sağlanır. Silindir kaldırılır ve sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaşınca kadar, uygun bir çözücü ile cam yüzey temizlenir (Şekil 3.7b).



**Şekil 3.7.** Cam yüzey üzerine aşınma testleri (a) Aşındırıcı sıvının koyulduğu silindirler (b) Silindir kaldırıldıktan sonra yüzey

Kaplanmış yüzeylere diğer bir mekanik test ise aşınma testidir. Yüzey üzerinde kayarak yuvarlanan disk şeklinde bilyalar kullanılır. 200 rpm hızında ve 50 N ağırlığında disk kaplanmış cam yüzeylere bastırılır ve ardından cam yüzeylerin aşınma durumuna bakılır.

## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 4.1. Optimum Deney Şartları

##### 4.1.1. Jelleşme

Silika alkoksitlerin polimer sentezleri sol- gel reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Silika alkoksilan olarak TEOS, APTES ve TMMS, çözücü olarak metanol/su karışımı kullanılmıştır. Sol-gel reaksiyonu hidroliz ve kondenzasyon şeklinde yürümektedir. Reaksiyon ortamına eklenen sulu  $\text{NH}_4\text{F}$  katalizörü ise kondenzasyonu hızlandırma görevindedir. Sulu  $\text{NH}_4\text{F}$  katalizör miktarının ayarlanması önemli bir faktördür. Eklenen katalizör miktarının fazlalığı reaksiyonu aniden hızlandırarak, reaksiyonu jelleşme noktasına getirmektedir. Jelleşme olayının tanımı, kondenzasyon basamağının aşırı ilerlemesi ve farklı Si-OH bağlarının rastgele şekilde kondenzasyon reaksiyonu verip çapraz bağlı bir ağ yapısının oluşmasıdır.  $\text{NH}_4\text{F}$  bu bağlanmayı kataliz etmektedir. Fiziksel tanım olarak ise “jelleşme”, balon içerisinde karıştırılan çözeltinin saydamlığının, mekanik karıştırma işini yapan çelik barın gözden kaybolduğu an şeklindedir (Zetterlund, 2009). Ancak çözeltinin en başındaki hafif bulanma ve bu bulanıklığın başlangıç anı jelleşme noktası olarak düşünülmez.

Optimum  $\text{NH}_4\text{F}$  miktarının bulunması için farklı denemeler yapılmıştır. Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi TEOS homo çözeltisinin sentezinde farklı miktarlarda 0.1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  sulu çözeltisi kullanılmıştır. 2 mL eklendiği zaman çözelti anında jelleşmiş ve reaksiyon ilerlememiştir. Eklenen  $\text{NH}_4\text{F}$  miktarı azaldıkça jelleşme süresinin arttığı görülmektedir. Çözelti elde edildikten sonra kaplama yapılmadan 12 gün jelleşmeden kaldığı için 0.1 mL  $\text{NH}_4\text{F}$  miktarı optimum miktar seçilmiştir. Alkoksilanların polimerizasyon reaksiyonlarının hepsinde katalizör miktarı olarak 0.1 mL  $\text{NH}_4\text{F}$  kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1.** TEOS homo çözeltisinin sentezinde çözeltiye eklenen katalizör miktarına bağlı olarak çözelti jelleşme süresi değişimi

| <b>Eklenen NH<sub>4</sub>F Hacmi</b> | <b>Jelleşme Süresi</b> |
|--------------------------------------|------------------------|
| 2 mL                                 | Anında Jelleşme        |
| 0.25 mL                              | 24 saat sonra jelleşme |
| 0.2 mL                               | 38 saat sonra jelleşme |
| 0.15 mL                              | 6 gün sonra jelleşme   |
| 0.1 mL                               | 12 gün sonra jelleşme  |
| 0.05 mL                              | 18 gün sonra jelleşme  |

#### **4.1.2. Kompozit çözelti içerisinde bulunan p(HEMA) derişimi**

Tek adım-tek reaktör ve iki adım iki reaktör de gerçekleştirilen kompozit çözelti içerisindeki başlangıç HEMA derişimleri 0.5 ile 2 M arasında hazırlanmış ve HEMA derişiminin cam yüzeyler üzerindeki ıslanma ve buğulanma özelliklerine etkisi incelenmiştir. 2 M HEMA içeren kompozit çözelti oldukça viskoz olup, cam yüzeylere kaplandıktan sonra yüzeyin tamamen opak olduğu görülmüştür. Kompozit çözeltideki başlangıç HEMA miktarı düşürülerek 0.5 M olarak ayarlandığı zaman, cam yüzeye yapılan kaplamaların homojen olmadığı ve yüzeyde lekelenmelerin meydana geldiği görülmüştür. Başlangıç HEMA derişimi 1 M olan kompozit çözeltiyle hazırlanan cam yüzeylerde transparan ve homojen bir görüntü elde edilmiştir. Bu sebeple tüm denemelerde kompozit çözelti sentezlerinde 1 M HEMA kullanılmıştır.

#### **4.1.3. Hidrofilik silikaların homojenizasyonu için çözücü seçimi**

Pürüzlülüğü sağlamak için hidrofilik silikalar çözeltiye eklenerek silika-TEOS nano kompozitler elde edilmiştir. Hidrofilik silikalar çözeltiye eklenmeden önce ultrasonik proplarda 400 watt gücünde 5 saniye disperse edilerek çözelti içinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Tüm silikalar kullanılmadan önce 105°C’de kurutularak neminden uzaklaştırılmıştır. HEMA ve TEOS içeren kompozit çözeltiye hidrofilik nano silikalar THF/IPA (mol oranı 1/1) ve metanol/su (mol oranı 5.5) içeren 2 farklı çözücü çifti içinde disperse edilerek ilave edilmiştir. Homojenize edilmiş silika partiküller kompozit çözeltiye eklenerek silika-polimer nano kompozit çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 4.2’de farklı çözücü çiftlerinde homojenize edilmiş %30 oranında silika ile kaplanmış cam yüzeylerin temas açısı değerleri verilmiştir. Metanol/su karışımında disperse olmuş silikalarla kaplı cam

yüzeylerin su temas açısı değerleri THF/IPA çözücü çiftine göre 2° daha düşük çıkmaktadır. Bununla birlikte, cam kaplamaların kaplama görüntüleri metanol/su çözücü çiftinde daha homojen olduğu görülmektedir. Ayrıca, THF ve IPA metanol-su çiftine göre daha toksik çözücü oldukları için çözücü olarak metanol-su çifti seçilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Metanol/su ve THF/IPA çözücülerinde homojenize edilmiş silikalarla kaplanan cam yüzeylerin temas açısı değerleri

| Örnek Kodu          | Çözücü     | SilikaYüzdesi<br>(wt%) | $\theta^s$ (ort)* |
|---------------------|------------|------------------------|-------------------|
| N20-HT <sub>3</sub> | Metanol/Su | 30                     | 12                |
| N20-HT <sub>3</sub> | THF/IPA    | 30                     | 14                |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.

#### 4.1.4. Kaplama yöntemi

Cam yüzeylerin kompozit çözeltilerle kaplanması birden fazla kaplama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Uygun kaplama yöntemi, kaplama yapıldıktan sonra yüzeylerin homojenliğine göre seçilmiştir.

Daldırarak kaplama yönteminde temel prensip, kaplama malzemesi olan çözeltiyi bir mezur içerisine koyarak, kaplanacak olan malzemeyi sabit sıcaklık ve uygun bir hızda daldırılıp tekrar aynı hızla yukarı çekme işlemidir. 76\*26 mm boyutlarındaki temiz cam lameller 50 cm/dk daldırma hızında oda sıcaklığındaki kompozit çözeltilere 2 dakika boyunca daldırılarak kaplama yapılmıştır. Çözeltinin viskoz durumu kaplama kalınlığını etkileyen bir faktördür. Farklı kompozit çözeltilerinde daldırarak yapılan kaplamaların homojen bir görünüme sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Temas açısı ölçümü yapıldığında cam yüzeyinde alınan farklı noktalarda farklı temas açısı değeri vermesi, yüzeylerin homojen olmadığının kanıtıdır.

Püskürterek (sprey) kaplama yönteminde temel prensip, kaplama yapılacak yüzeylere spreya tabancalarıyla püskürtülerek kaplama yapılması işlemidir. 76x26, 10x10 ve 100x100 mm ebatlarındaki temiz cam lameller sabit bir duvara asılmış, püskürtme tabancası ile kaplama yapılmıştır. Ancak püskürtme tabancasının ateşlemesi otomatik yerine manuel gerçekleştiği için, cam yüzeylerin kaplama kalınlığı farklı olmuştur. Kaplanan yüzeylerin her yerine farklı miktarda çözelti geldiği için homojen bir kaplama elde edilememiştir. Bu nedenle bu kaplama yöntemi ile devam edilmemiştir.

Döndürme ile kaplama tekniği ise, kaplama çözeltisinin kaplama yapılacak malzemenin ortasına damlatılarak, cam yüzey yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanmaktadır. Yüzeyde ince film, merkezci hızlandırma ile çözeltinin tamamen cam yüzey üzerinde yayılmasıyla oluşur. İnce film kalınlığı kaplama yapılacak çözeltinin viskozitesi, döndürme hızı ve süresine bağlıdır. 76x26, 10x10 ve 100x100 mm ebatlarındaki temiz cam lamellere farklı döndürme hızı ve süresi uygulanarak kaplamalar yapılmıştır. Homojen bir kaplama oda sıcaklığında 1000 rpm hızında, 1 dakika boyunca döndürmeyle elde edilmiştir. 76x26 mm cam lamele 1.5 mL çözelti, 10x10 mm cam lamele 0.5 mL çözelti, 100x100 mm cam lamele ise 6 mL çözelti damlatılmıştır.

Aşağıda bulunan Çizelge 4.3’de %30 oranında silika içeren homo TEOS çözeltisi ile farklı yöntemlerle kaplanmış cam yüzeylerin temas açısı değerleri verilmiştir. Denge temas açısı değeri ölçülürken 5 farklı noktadan ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır. Ancak Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi püskürtme ve daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanan N20-T<sub>3</sub> farklı noktalarından alınan ölçüm değerleri birbirinden farklı çıkmıştır. Bu farklılık kaplamaların homojen bir kaplama olmadığını göstermektedir. Döndürerek kaplama yöntemiyle kaplama yapılmış N20-T<sub>3</sub> ‘ün farklı noktalarından alınan ölçümlerin birbirine yakın değerde olması, homojen bir kaplama olduğunu göstermektedir. Deneylerde kaplama yöntemi olarak döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır.

**Çizelge 4.3.** Daldırma, püskürtme ve döndürme kaplama yöntemleriyle yapılmış N20 T<sub>3</sub> cam yüzeyinin farklı noktalarından alınan ölçüm değerleri

| <b>Kaplama Yöntemi</b> | <b><math>\theta^1</math></b> | <b><math>\theta^2</math></b> | <b><math>\theta^3</math></b> | <b><math>\theta^4</math></b> | <b>Kaplama Görünümü</b> |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Daldırma ile Kaplama   | 7                            | 3                            | 3                            | 8                            | Homojen değil           |
| Püskürterek Kaplama    | 3                            | 4                            | 9                            | 3                            | Homojen değil           |
| Döndürerek Kaplama     | 4                            | 3                            | 2                            | 1                            | Homojen                 |

#### 4.1.5. Kurutma yöntemi

Kaplama yapıldıktan sonra cam yüzeyler vakum etüvü altında 150°C ‘de 2 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi yüzeyde bulunan fazla çözücünün uçurulması amacıyla yapılmaktadır. Kurutma işleminin hemen ardından, 150°C sıcaklıktan sonra yüzeylerin temas açıları ölçülüp kaydedilmekte ve ertesi gün aynı yüzeyin temas açısı ölçüldüğünde 1 gün içerisinde 30° daha düşük temas açısı değeri vermektedir. Bunun

nedeni 150°C sıcaklıktan direkt oda sıcaklığına maruz kalan hidrofil yüzey havadaki su buharını tutarak çabuk soğumasını gerçekleştirmesidir. Cam yüzeylerde istenmeyen nemlenme oluşmaktadır. Bunu önlemek amacıyla kurutma işleminden sonra cam yüzeyler vakum altında 1 gece boyunca bırakılmış, sabaha kadar etüvün soğuması beklenerek, ertesi gün etüvden alınmıştır. Böylece, soğuma ani olarak değil, gece boyunca vakum altında olmuştur. Temas açısı değeri ertesi sabah alınıp ölçüldüğünde ve daha sonraki günlerde ölçüldüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Nemlenme sorunu çözülmüş, deneyler kurutma ardından 1 gece vakum altında yavaşça soğutulmaya bırakılmıştır.

## **4.2. Yüzey Temas Açı Ölçümleri**

### **4.2.1. Alkoksisilan homopolimerle kaplı yüzeylerin temas açı ölçümleri**

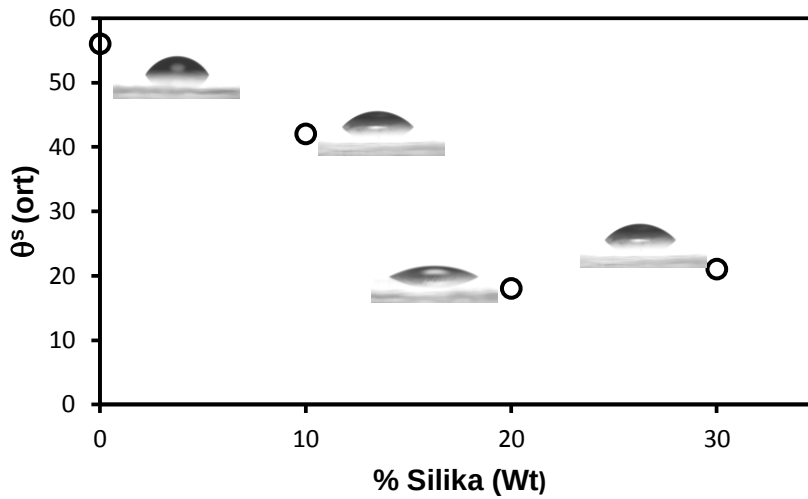
Sol-gel reaksiyonlarında öncelikle TEOS, TMMS ve APTES organik alkoksisilanların sentezi yapılmıştır. Aşağıda deney sonuçları sırasıyla TEOS, TMMS ve APTES alkoksisilanlarından elde edilen kolloidal çözelti+ hidrofilik silika ile kaplamaların su temas ölçümleri verilmiştir. Deneylere başlanmadan önce kaplama yapılmamış cam lamellerin denge temas açısı ortalama 42° olarak ölçüldü.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.1’de TEOS - Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı su temas açı değişimleri görülmektedir. Silika içermeyen, pürüzsüz kaplama N20-T<sub>0</sub> su temas açısının 56° olması, TEOS’un hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Pürüzsüz, düz bir yüzeyde ölçülen temas açısı değerinin 90°’den küçük olması durumunda yüzey pürüzlendirilerek yüzeyin temas açısı değeri düşmesi beklenir. TEOS kolloidal çözeltisine TEOS miktarına göre sırasıyla %10, %20 ve %30 oranlarında hidrofilik silikalar eklenerek yüzeylerin pürüzlenmesi yapılmıştır. Temas açısı değeri 56°’dan 21°’e düşmüştür. Yüzeylerde oluşan bu pürüzlülükler arasında hava paketçikleri sıkışmış ve su damlası bu paketçiklerin üzerinde durmak yerine pürüzlü yüzey içerisine yayılarak denge temas açısı değerini düşürmüştür. Bu yayılmanın sebebi, pürüzsüz TEOS yüzeyin hidrofilik karakterinden kaynaklı, TEOS-su arasındaki kuvvetli adhezyondur. Böylece, sıvı-sıvı arası kohezyon kuvvetlerini yenen TEOS-Su adhezyon kuvvetleri, hava paketçiklerini yüzeyden ittirerek yüzeye sıvının yayılmasını sağlamıştır.

**Çizelge 4.4.** TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu         | Silika Yüzdesi<br>(%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|--------------------|-------------------------|-------------------|
| N20-T <sub>0</sub> | 0                       | 56                |
| N20-T <sub>1</sub> | 10                      | 42                |
| N20-T <sub>2</sub> | 20                      | 18                |
| N20-T <sub>3</sub> | 30                      | 21                |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



**Şekil 4.1.** Artan silika miktarına bağlı TEOS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

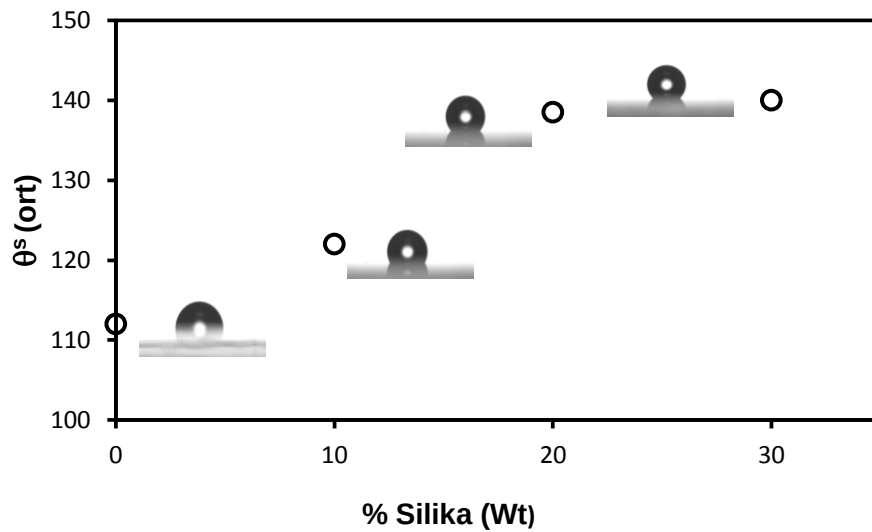
Çizelge 4.5 ve Şekil 4.2’ de TMMS - Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı su temas açısı değişimleri görülmektedir. İçerisinde hiç silika içermeyen pürüzsüz N20-TM<sub>0</sub> kaplama su temas açısının 112° olması TMMS’in hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Pürüzsüz bir yüzeyde yüzey üzerinde ölçülen temas açısı değerinin 90°’den yüksek olduğu yüzeylerde, yüzey pürüzlülüğü arttıkça temas açısı değerinin artması beklenir. TMMS kolloidal çözeltisine TMMS miktarına göre sırasıyla %10, %20 ve %30 oranlarında hidrofilik silikalar eklenerek yüzeylerin pürüzlendirilmesi yapılmıştır. Kaplamaların sırasıyla temas açısı değeri 122°, 138° ve 140° olarak ölçülmüştür. Pürüzlülüğün artması ile pürüzlü yüzeyler arasına hava paketçikleri sıkışacak ve su damlası yüzeyle etkileşim yerine hava paketçiklerin üzerinde duracaktır. Katı- sıvı

arasına hava girmesinden dolayı aralarında ki adhezyon kuvveti de azalacaktır. Adhezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerini aşamayıp, su yüzey üzerinde yayılmayacaktır.

**Çizelge 4.5.** TMMS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu          | Silika Yüzdesi<br>(%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|---------------------|-------------------------|-------------------|
| N20-TM <sub>0</sub> | 0                       | 112               |
| N20-TM <sub>1</sub> | 10                      | 122               |
| N20-TM <sub>2</sub> | 20                      | 138               |
| N20-TM <sub>3</sub> | 30                      | 140               |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



**Şekil 4.2.** Artan silika miktarına bağlı TMMS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.3 'de APTES - Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı su temas açısı değişimleri görülmektedir. Pürüzsüz ve içinde silika olmayan N20-AP<sub>0</sub> kaplama su temas açısının 75° olması, APTES'in hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. APTES kolloidal çözeltisine APTES miktarına göre sırasıyla %10, %20 ve %30 oranlarında hidrofilik silikalar eklenerek yüzeylerin pürüzlenmesi yapılmıştır. Kaplamaların sırasıyla temas açısı değeri 98°, 112° ve 120° olarak ölçülmüştür. Hidrofilik bir yüzey üzerinde pürüzlendirme yapılarak yüzeyin temas açısı değerinin düşmesi beklenir. Ancak APTES-silika kompozit filmlerinde silika oranı miktarı arttıkça temas

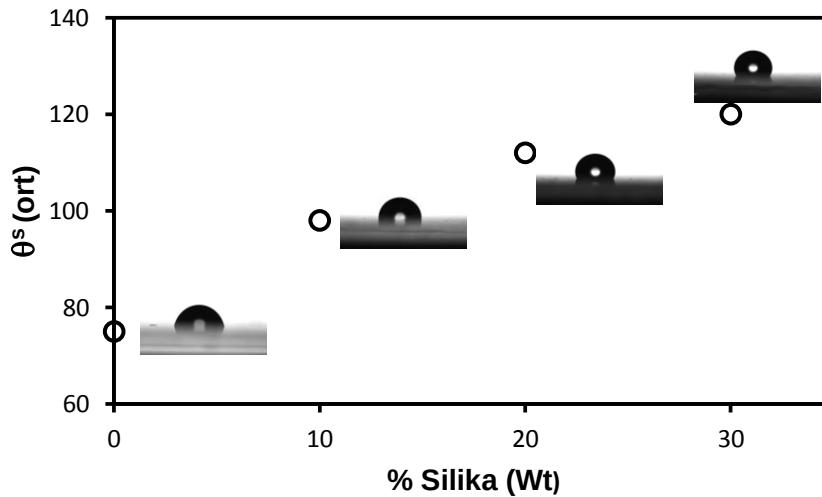
açısı değeri 75°'den 120°'ye yükselmiştir. Söylenilen durumun tersi gerçekleşmiştir. Normal durumlarda hidrofilik bir yüzeyde katı-sıvı arasındaki adhezyon kuvvetleri, sıvı-sıvı arasındaki kohezyon kuvvetlerine göre çok daha kuvvetlidir ve bu adhezyon kuvvetleri hava paketçiklerini yüzeyden itip, sıvının yüzeye girmesini sağlar. Ancak APTES yüzeyindeki adhezyon kuvvetlerini hava paketçiklerini itecek kadar kuvvetli olmadığını gösterir. Bu nedenle su damlası hava paketçiklerinin içine difüze olmayıp, yüzey üzerinde yayılmamıştır.

Alkoksisilanlardan elde edilen kompozit çözeltilerle hidrofilik silikaların oluşturduğu homopolimerle kaplanan cam yüzeylerden sadece TEOS'lu olanlar hidrofilik özellik göstermiştir. APTES içeren ve silikasız olan çözelti aslında hidrofil özellikte olmasına karşılık pürüzlendirme sonucunda hidrofobik karaktere dönüşmüştür. TMMS içeren çözeltiler ise sahip olduğu düşük yüzey enerjisinden dolayı hidrofobik özellik göstermiştir.

**Çizelge 4.6.** APTES-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu         | Silika Yüzdesi<br>(%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|--------------------|-------------------------|-------------------|
| N20-A <sub>0</sub> | 0                       | 75                |
| N20-A <sub>1</sub> | 10                      | 98                |
| N20-A <sub>2</sub> | 20                      | 112               |
| N20-A <sub>3</sub> | 30                      | 120               |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



**Şekil 4.3.** Artan silika miktarına bağlı APTES-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

#### 4.2.2. p (HEMA) homopolimerle kaplı yüzeylerin temas açısı ölçümleri

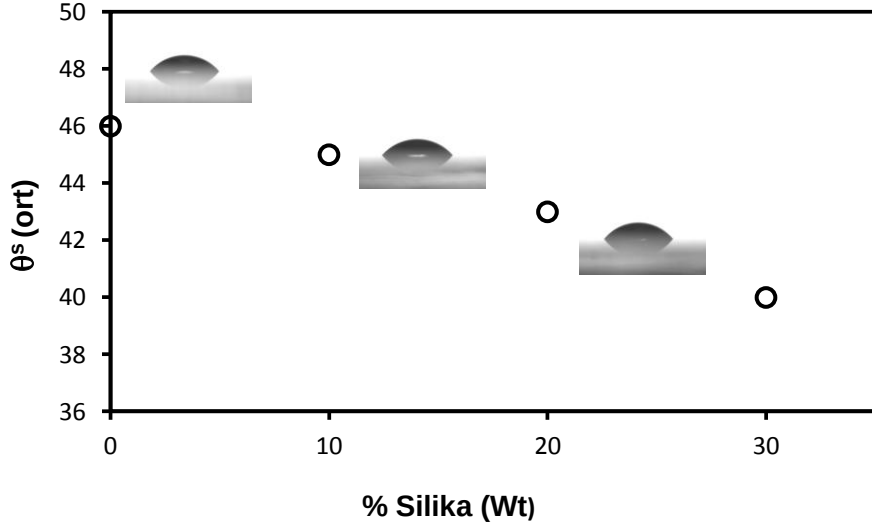
P(HEMA) homopolimeri HEMA monomerinin, AIBN varlığında radikalik polimerizasyonu sonucu elde edilir. P(HEMA) içerisine HEMA monomer miktarına göre sırasıyla %10, %20 ve %30 oranlarında hidrofilik silikalar eklenerek kompozit çözeltiler elde edilmiştir. Bu çözeltiler ile kaplamalar yapılmış ve Çizelge 4.7’de p(HEMA) - Silika kompozit yüzeylerin artan silika oranına göre su temas açısı değerleri verilmiştir.

Pürüzsüz ve içinde silika olmayan N20- H<sub>0</sub> kaplama su temas açısı değeri 46° olarak ölçülmüş ve HEMA polimerinin hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Bu nedenle yüzeyde pürüzlendirme yaparak temas açısı değerinin azalması beklenmektedir. Hidrofilik silika oranı miktarı arttıkça yüzey temas açısı değeri 46°’dan 40°’a düşmüştür. HEMA polimeri hidrofilik özelliğe sahip olduğu için, diğer alkoksilanların homopolimerleriyle karıştırılıp karışım içerisine homojenize edilmiş hidrofilik silika partüküller eklenerek silika-alkoksisilan nano kompozit çözeltiler elde edilmiştir. Nano-kompozit çözeltilerin cam yüzeylere kaplanmasıyla buğulanmaya karşı direnç gösteren süperhidrofilik yüzeylerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

**Çizelge 4.7.** p(HEMA)-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu         | SilikaYüzdesi<br>(%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|--------------------|------------------------|-------------------|
| N20-H <sub>0</sub> | 0                      | 46                |
| N20-H <sub>1</sub> | 10                     | 45                |
| N20-H <sub>2</sub> | 20                     | 43                |
| N20-H <sub>3</sub> | 30                     | 40                |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



**Şekil 4.4.** Artan silika miktarına bağlı p(HEMA)-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

#### 4.2.3. Kompozit yüzeylerin temas açısı ölçümleri

p(HEMA) - Alkoksisilan kompozit çözeltileri iki adım-iki reaktör ve tek adım-tek reaktör şeklinde 2 farklı yöntemle hazırlanmıştır.

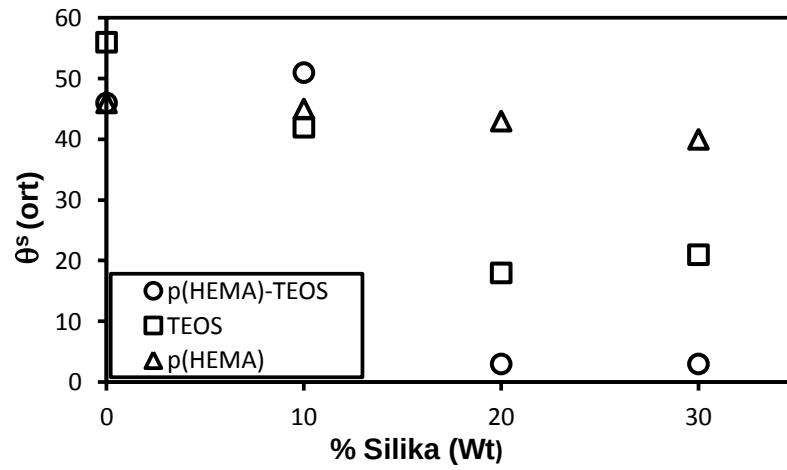
##### 4.2.3.1. İki adımda iki reaktör içerisinde hazırlanan p (HEMA) +kolloidal alkoksisilan kompozit yüzeylerin temas açısı ölçümleri

P(HEMA) polimerizasyonu bir reaktörde, alkoksilanların kolloidal çözeltisi ayrı reaktörde sentezlenmiştir. Elde edilen çözeltiler ultrasonik proplarla karıştırılmış ve silika oranları değiştirilerek cam yüzeylere kaplama yapılmıştır. Çizelge 4.8' de p (HEMA)-TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı su temas açısı değişimleri görülmektedir. Şekil 4.5' de ise p(HEMA)-TEOS, TEOS ve p(HEMA) polimerlerinin farklı oranlarda silika ile oluşturdukları kompozit yüzeylerin su temas açısı değişimlerinin karşılaştırılması görülmektedir. P(HEMA) ve TEOS kompozit filmlerinde artan silika miktarı ile su temas açısı değerinin düştüğü görülmektedir. Özellikle %20 ve %30 silika içeren filmlerde su tamamen yayılmaktadır ve yüzeyler süperhidrofilik olarak görülmektedir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi hem TEOS hem de p(HEMA)'nın hidrofilik özelliği olmasından dolayı kompozit filmin süperhidrofilik özellik göstermesinde etkili olmuştur.

**Çizelge 4.8.** p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu          | Silika Yüzdesi (%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|---------------------|----------------------|-------------------|
| N20-HT <sub>0</sub> | 0                    | 46                |
| N20-HT <sub>1</sub> | 10                   | 51                |
| N20-HT <sub>2</sub> | 20                   | <5                |
| N20-HT <sub>3</sub> | 30                   | <5                |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



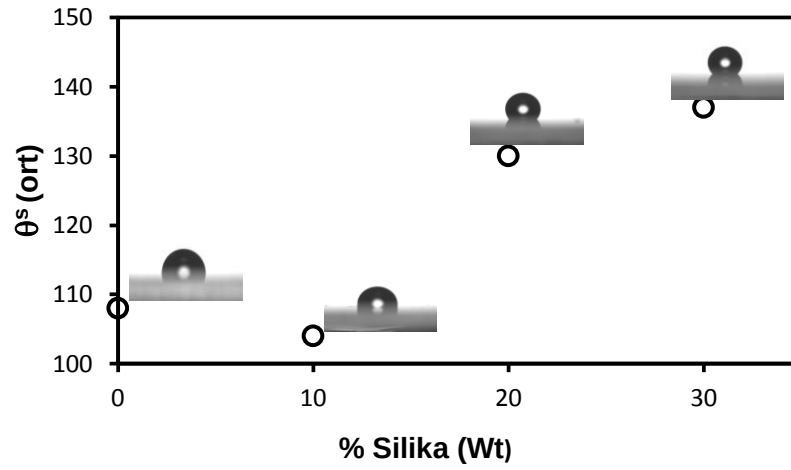
**Şekil 4.5.** Artan silika miktarına bağlı p(HEMA)-TEOS, TEOS ve p(HEMA) polimerlerinin silika ile kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

P(HEMA) ve TMMS'in koloidal çözeltisinden oluşan kompozit çözeltilere hidrofilik silikalar eklenmiş ve oluşan kompozit filmler cam yüzeylere kaplanmıştır. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.6' da p(HEMA)-TMMS-Silika kompozit yüzeylerin artan silika oranına bağlı su temas açısı değişimleri görülmektedir. İçerisinde hiç silika bulunmayan pürüzsüz kaplama N20-HTM<sub>0</sub> için temas açısı değeri 108° ölçülmüştür ve yüzey hidrofobik özellik göstermektedir. Pürüzlülüğün artırılmasıyla yüzeylerin temas açısı değerinin artması beklenmektedir ve silika oranı miktarı arttıkça temas açısı değeri 137°'ye kadar artmıştır. p(HEMA) ve TMMS'dan oluşan kompozit çözelti, hidrofilik silikaların üzerinde film oluşturduğu ve dolayısıyla yüzeyde hidrofilik etkiyi göstermediği düşünülmüştür.

**Çizelge 4.9.** P(HEMA)-TMMS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu           | Silika Yüzdesi (%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|----------------------|----------------------|-------------------|
| N20-HTM <sub>0</sub> | 0                    | 108               |
| N20-HTM <sub>1</sub> | 10                   | 104               |
| N20-HTM <sub>2</sub> | 20                   | 130               |
| N20-HTM <sub>3</sub> | 30                   | 137               |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



**Şekil 4.6.** Artan silika miktarına bağlı p(HEMA)-TMMS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

P(HEMA) ve APTES'in koloidal çözeltisinden oluşan kompozit çözeltilere hidrofilik silikalar eklenmiş ve oluşan kompozit filmler cam yüzeylere kaplanmıştır. Çizelge 4.10 ve Şekil 4.7 da p(HEMA)-APTES-silika kompozit yüzeylerin artan silika oranına bağlı su temas açısı değişimleri görülmektedir. İçerisinde hiç silika bulunmayan pürüzsüz kaplama N20-HA<sub>0</sub> için temas açısı değeri 70° ölçülmüştür ve yüzey hidrofilik özellik göstermektedir. Pürüzlülüğün artırılmasıyla yüzeylerin temas açısı değerinin düşmesi beklenmektedir. Ancak silika oranı miktarı arttıkça temas açısı değerinin arttığı görülmüştür. Çizelge 4.6'da APTES ile kaplı cam yüzeyler incelendiği zaman, içerisinde silika olmayan pürüzsüz yüzeyin su temas açısı 75° iken, artan silika oranı ile su temas açısı değeri artmıştır. APTES ile kaplanan yüzey ile sıvı arasındaki adhezyon kuvvetleri, sıvı-sıvı arasındaki kohezyon kuvvetini yenemediği için su hava paketçiklerinin içine

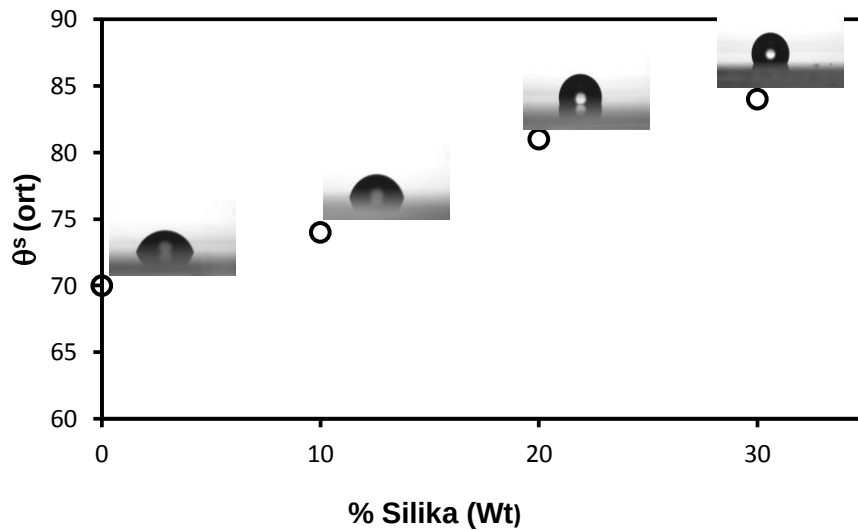
girmeyip üzerinde kalmıştır. Kompozit çözeltide APTES de gözlenen aynı davranış söz konusudur.

P(HEMA) polimeri, TEOS, APTES ve TMMS alkoksilanların kaplamaları ile iki adımda iki ayrı reaktörde hazırlanan kompozit çözeltileri ile yapılan kaplamalar karşılaştırma yapılmıştır. Alkoksilanların kaplamalarda gösterdiği yüzey ıslanma özellikleri, p(HEMA) ile oluşturdukları kompozit çözeltiyle yapılan kaplamaların yüzey ıslanma özelliklerinin aynı olduğu görülmüştür. p(HEMA)'nın kompozit çözeltide kendi etkinliğini göstermediği düşünülmüştür ve yapılan XRD analizlerinde de bu durum saptanmıştır.

**Çizelge 4.10.** P (HEMA)-APTES-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu          | SilikaYüzdesi<br>(%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|---------------------|------------------------|-------------------|
| N20 HA <sub>0</sub> | 0                      | 70                |
| N20 HA <sub>1</sub> | 10                     | 74                |
| N20 HA <sub>2</sub> | 20                     | 81                |
| N20 HA <sub>3</sub> | 30                     | 84                |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.



**Şekil 4.7.** Artan silika miktarına bağlı p (HEMA)-APTES-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi

#### 4.2.3.2. Tek adımda tek reaktör içerisinde hazırlanan p (Hema)+teos kompozit yüzeylerin temas açısı ölçümleri

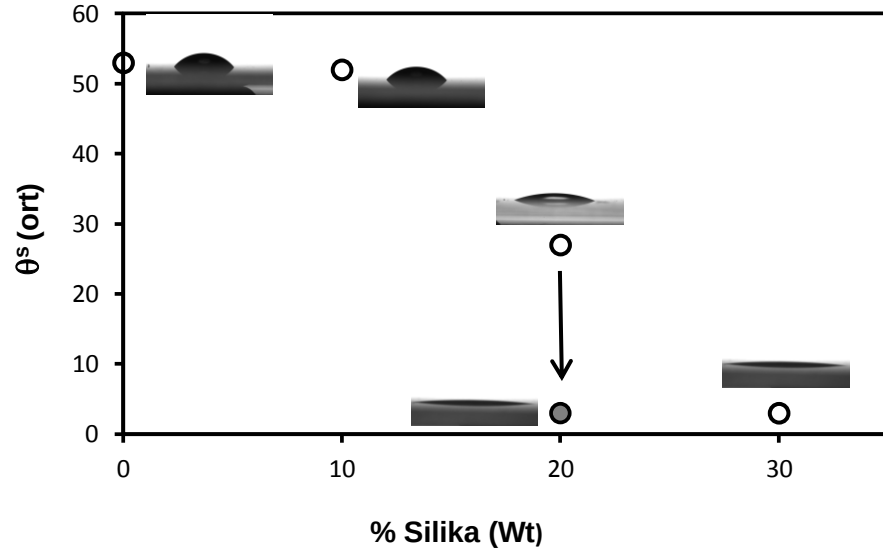
Tek adım- tek reaktör denemeleri için, iki adım iki reaktör denemeleri arasında ıslanma özelliği en iyi sonucu veren p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit koloidal çözeltileri seçilmiştir. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.8' de tek adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı su temas açısı değişimleri görülmektedir. Bu reaksiyonların diğerlerinden en önemli farkı tek reaktör içinde HEMA-TEOS-hidrofilik silikaların aynı anda başlatılmasıdır. HEMA'nın polimerizasyonu gerçekleşirken aynı anda aynı çözücüde TEOS 'un da sol-gel reaksiyonu gerçekleşmektedir. İki adımda %20 silika içeren çözeltiyle kaplanan yüzeyde su tamamen yayılırken (Çizelge 4.5), tek adımda %20 silika içeren çözeltiyle kaplanan yüzey temas açısı  $27^\circ$  ölçülmüştür. TEOS sol gel reaksiyonu 1 saat 45 dakika yerine, HEMA polimerizasyonu 8 saat sürmüş, bu nedenle çözelti içinde bulunan silikalarda TEOS ile kondenzasyon vermesi nedeniyle ağı yapıya dahil olmuştur. Bu yüzden tek adım reaksiyonlarında hidrofilik silikalar iki adım reaksiyonları kadar etkili olmamışlardır. Sonuç olarak tek adım reaksiyonunda sadece %30 silika içeren, N20-HT<sub>3</sub>k süperhidrofil özellik göstermiştir. %20 silika içeren p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit kaplama sonuçlarının iki adım reaktör sonuçları ile aynı sonucu vermesi için, TEOS ve NH<sub>4</sub>F son 2 saat kala eklenmiştir. Böylece, tek adımda %20 silika içeren N20-HT<sub>2</sub>\*\* süperhidrofil özellik göstermiştir.

**Çizelge 4.11.** Tek adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit yüzeylerin silika oranına bağlı temas açısı değişimi

| Örnek Kodu              | SilikaYüzdesi<br>(%Wt) | $\theta^s$ (ort)* |
|-------------------------|------------------------|-------------------|
| N20-HTk <sub>0</sub>    | 0                      | 53                |
| N20-HTk <sub>1</sub>    | 10                     | 52                |
| N20-HTk <sub>2</sub>    | 20                     | 27                |
| N20-HTk <sub>3</sub>    | 30                     | 3                 |
| N20-HTk <sub>2</sub> ** | 20                     | 3                 |

\*Denge temas açısı değerleri her bir yüzeyden 5 kez ölçülüp, ortalaması alınmıştır.

\*\*TEOS ve Silika partiküller reaksiyona diğer kompozitlere göre farklı olarak reaksiyonun en başı yerine, reaksiyonun bitimine son 2 saat kala eklenmiştir.



**Şekil 4.8.** Tek adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit yüzeyi temas açısı değişimi (içi dolu olan numune, N20-HTk<sub>2</sub>\*\* örneğidir)

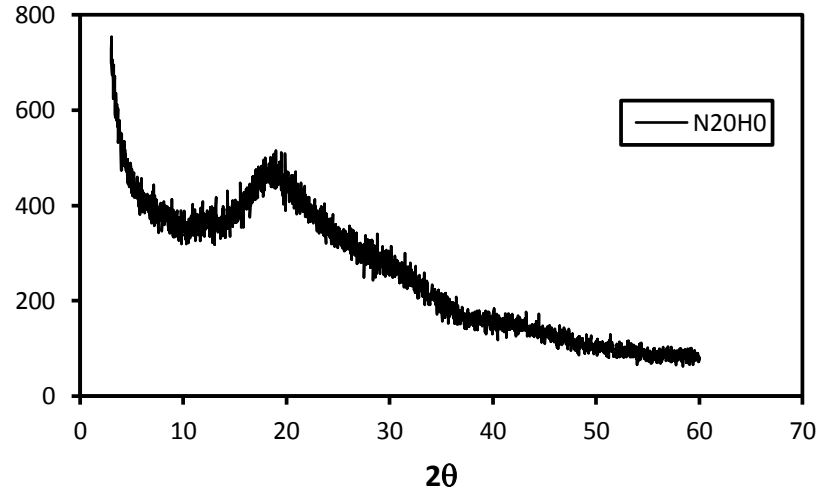
### 4.3. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

#### 4.3.1. XRD sonuçları

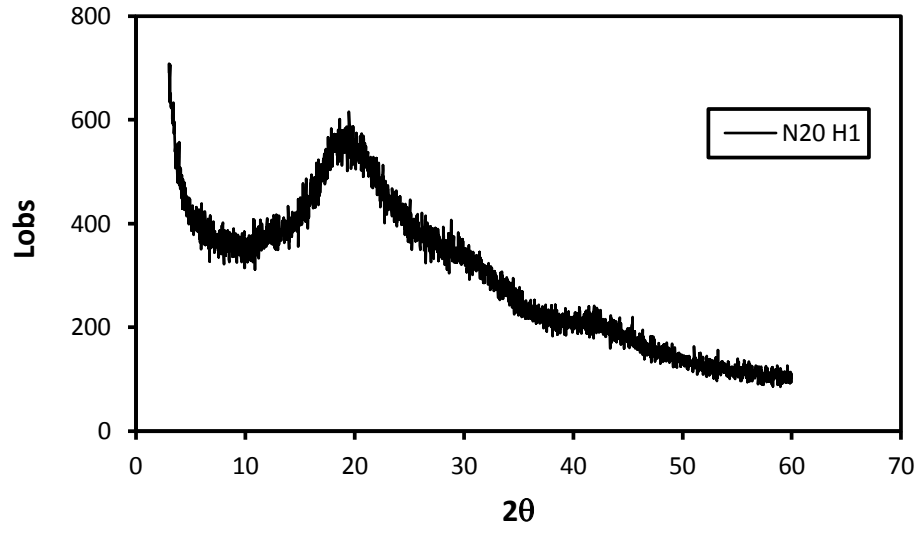
Kompozit çözeltiler ve kolloidal çözeltilerin tümü 80°C’de etüvde kurutulmuş ve toz partiküllerin XRD ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

XRD sonuçları ile SiO<sub>2</sub> partiküllerinin dağılımı hakkında bilgiye ulaşılır. Nano boyutta amorf SiO<sub>2</sub> partikülleri yaklaşık 2θ = 20-27° de keskin bir pik verir (Satvekar, 2012; Nallathambi, 2011; Gorji, 2012). Pikin keskinliği azalması ve yayvanlaşması serbest SiO<sub>2</sub> partiküllerinin azaldığı anlamına gelir. Pik yayvan olduğu zaman SiO<sub>2</sub> partiküllerinin polimer bünyesine tutunduğu ve ortamda fazla bulunmadığı anlamına gelir. Bu durumun tam tersinde yani pik keskin olduğu durumda ise SiO<sub>2</sub> partikülleri polimer içerisinde değil, ortamda serbest halde bulunmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda aşağıda sırasıyla N20-H serisi, N20-T serisi ve iki basamak iki ayrı reaktörde gerçekleşen N20-HT kompozit çözeltilerinin XRD sonuçları incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

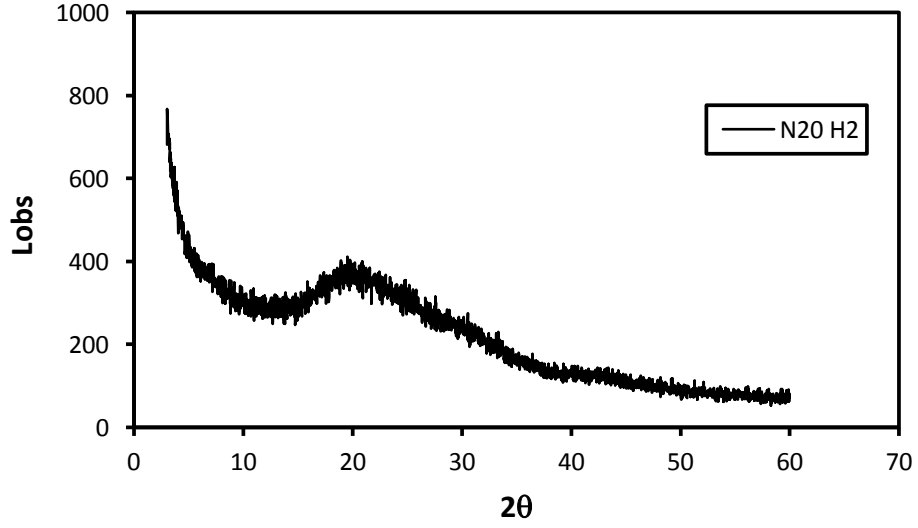
Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 XRD figürlerinde 2θ = 20-27° keskin bir pik görülmektedir. Bu pik SiO<sub>2</sub> partiküllerinin yüzeyde varlığını göstermektedir. Silika oranı arttıkça Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 ‘de görüldüğü üzere pikin keskinliği azalmış ve yayvanlaşmıştır. Bu durum ise silika partiküllerinin kolloidal bir halde dağılmış durumda ve polimerin içine tutunduğu düşünülmektedir. Ortamda SiO<sub>2</sub> partikülleri serbest halde değildir.



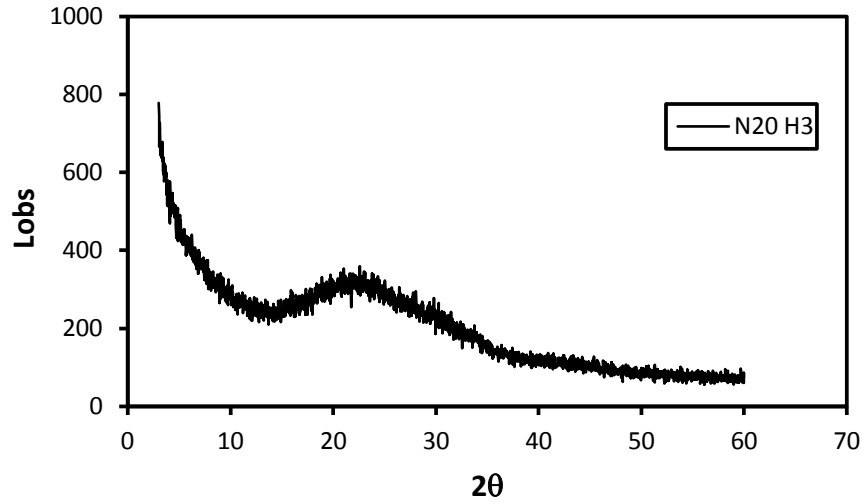
Şekil.4.9. N2O-H<sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü



Şekil.4.10. N2O-H<sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü



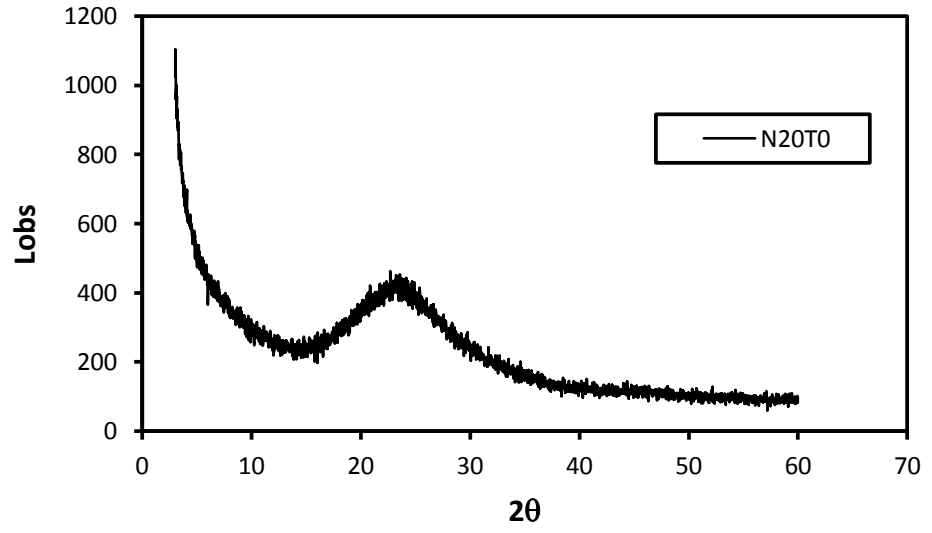
**Şekil.4.11.** N2O-H<sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü



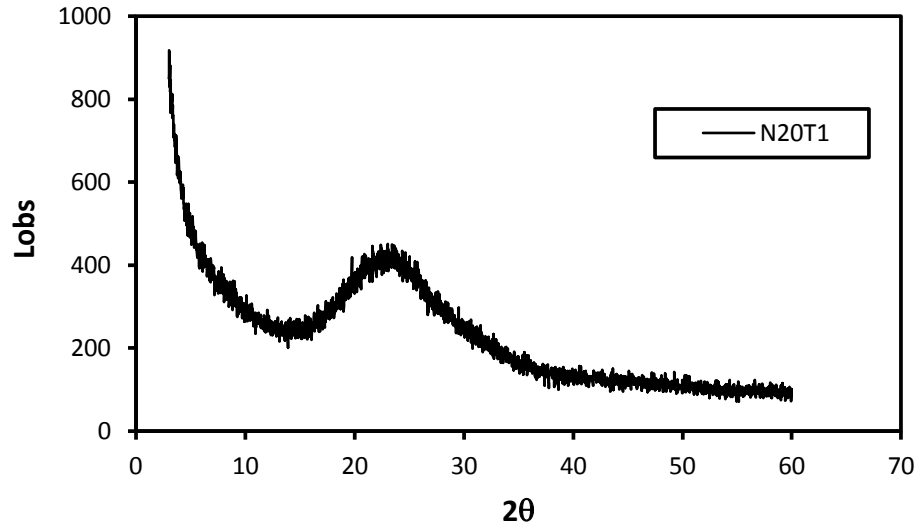
**Şekil.4.12.** N2O-H<sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü

N20 T serisinin çözeltilerinin XRD sonuçları incelendiğinde, TEOS alkoksilanın kondenzasyonu sonucunda tüm figürlerde  $2\theta = 20-27^\circ$  bir pik görülmüştür. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de görüldüğü gibi keskin pik kondenzasyon sonucu oluşan silika varlığının göstergesidir. N20-T<sub>0</sub> su temas açısı değeri  $56^\circ$  ölçülmüştür ve içinde hiç silika bulundurmada hidrofilik özellik taşımaktadır. Silika miktarı artırıldığında Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da görüldüğü üzere pikte keskinlik azalmış yayvanlaşmıştır. Yani eklenen silika partikülleri yüzey üzerinde bulunmayıp, TEOS polimerinin içerisine difüze olmuşlardır. TEOS polimeri silikaların üzerinde ince film oluşturmuştur. Silika

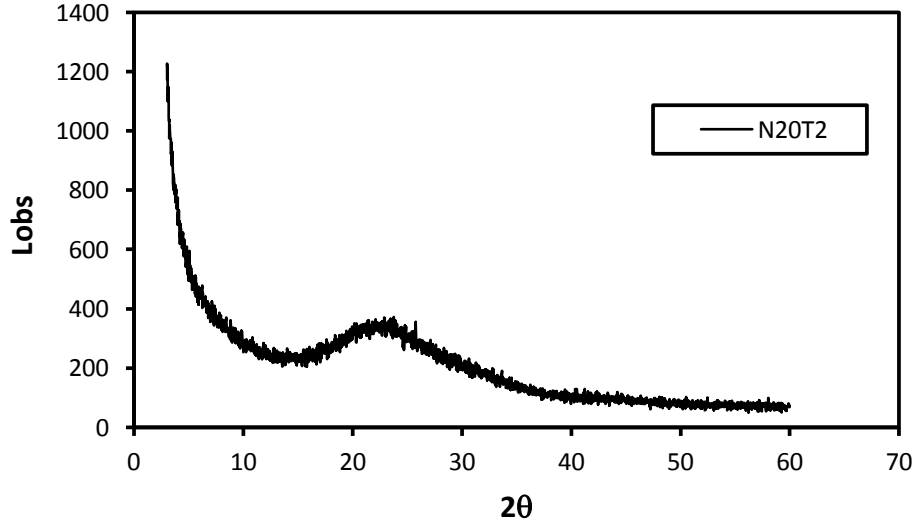
partikülerinin ortamda serbest halde bulunmadığı N20-T<sub>2</sub> ve N20-T<sub>3</sub> XRD figürlerinde keskin pikten dolayı açık şekilde görülmektedir.



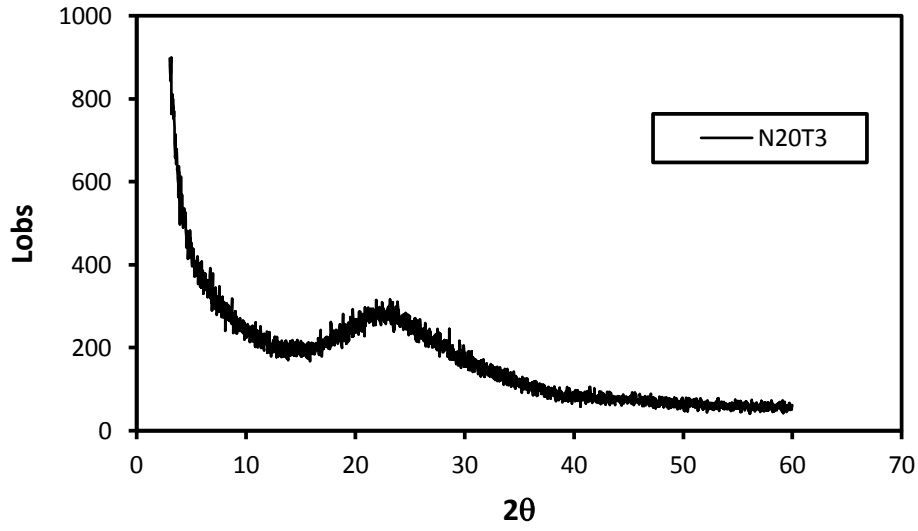
Şekil.4.13. N20-T<sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü



Şekil.4.14. N20-T<sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü



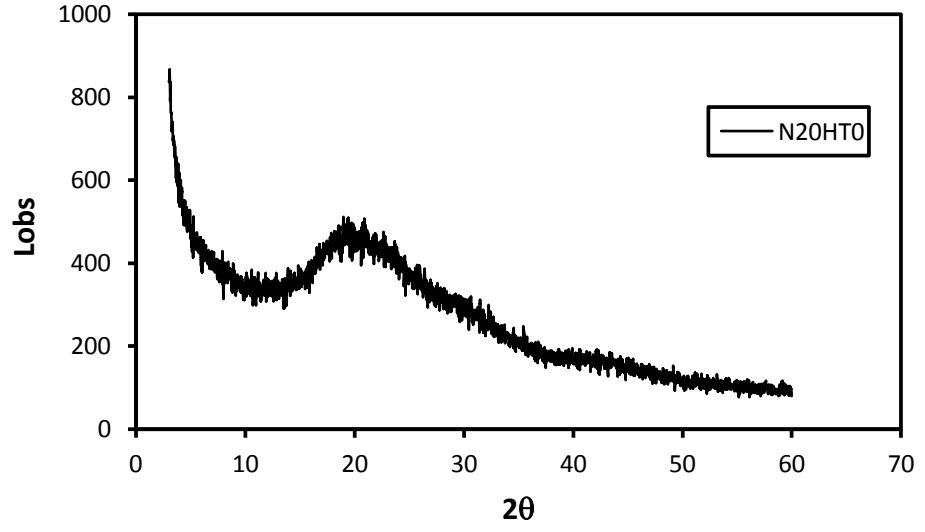
**Şekil.4.15.** N20-T<sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü



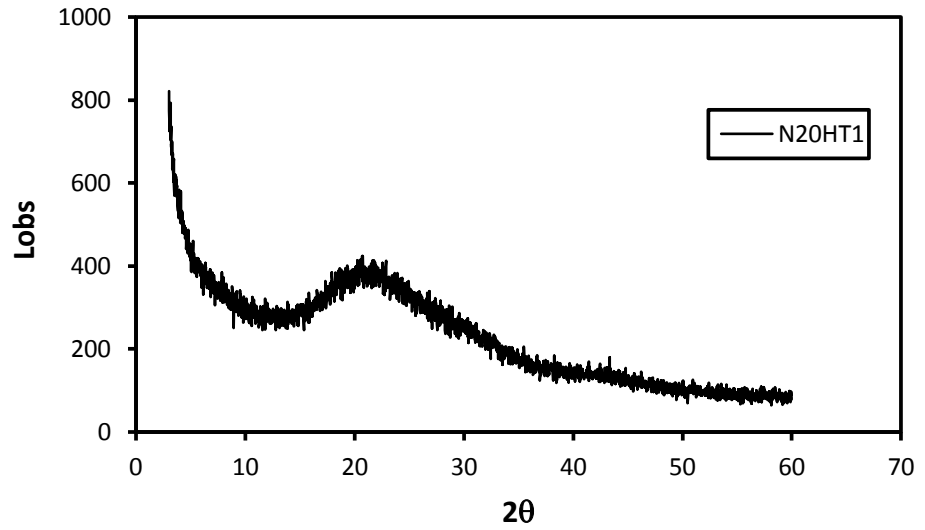
**Şekil.4.16.** N20-T<sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü

N20-HT serisinin kompozit çözeltilerinin XRD sonuçları incelendiğinde, TEOS alkoksilanın çözeltisinin figürlerine benzer  $2\theta = 20-27^\circ$  bir pik görülmüştür. Bu pikler TEOS alkoksilanın kondenzasyon sonucu silika varlığının göstergesidir. N20-HT<sub>0</sub> ve N20-HT<sub>1</sub>'de görüldüğü gibi keskin pik ortamda serbest SiO<sub>2</sub> partikülerinin varlığının göstergesidir. Temas açısı ölçümleri ise sırasıyla  $46^\circ$  ve  $51^\circ$  dir. Yüzeyler hidrofilik özellik göstermektedir. Silika miktarı artırıldığında Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 de görüldüğü üzere pikte keskinlik azalmış yayvanlaşmıştır. Silika miktarı ortamda arttıkça silikalar bir arada toparlanmaya başlamışlardır. Serbest SiO<sub>2</sub> partiküleri yerine kollodial bir yapı haline

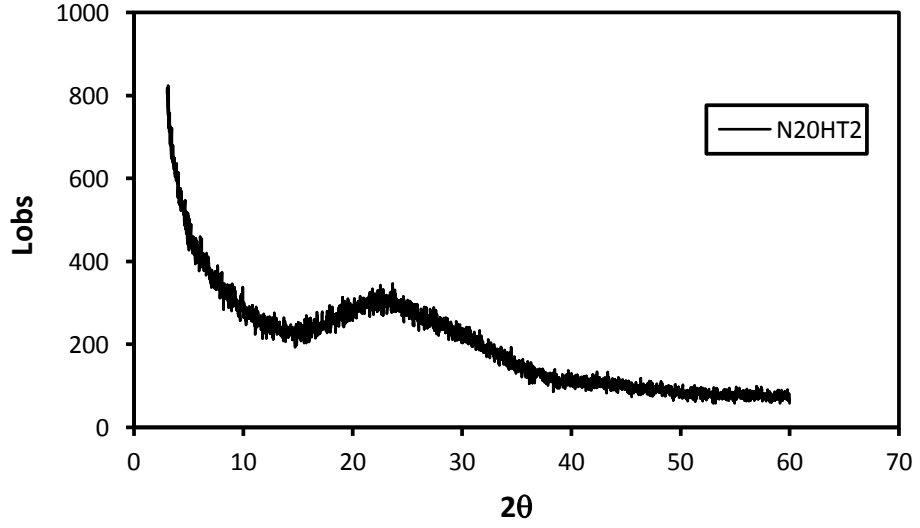
girmişlerdir. Yani N20-HT<sub>2</sub> ve N20-HT<sub>3</sub>'de kompozit film hidrofilik silikaların üzerini kapatmışlardır. Yüzeylerin tamamen ıslanabilirlik özellik göstermeleri kompozit filmden kaynaklanmaktadır.



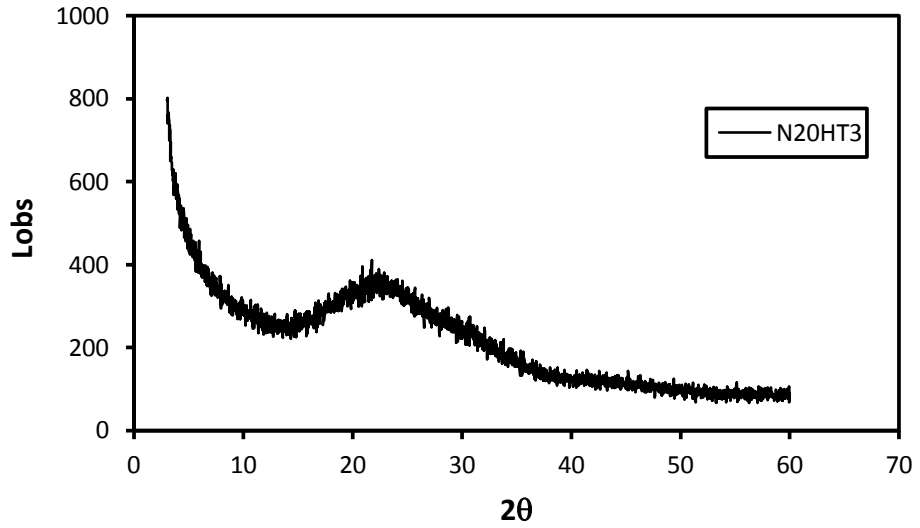
Şekil.4.17. N20-HT<sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü



Şekil.4.18. N20-HT<sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü



Şekil.4.19. N20-HT<sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü

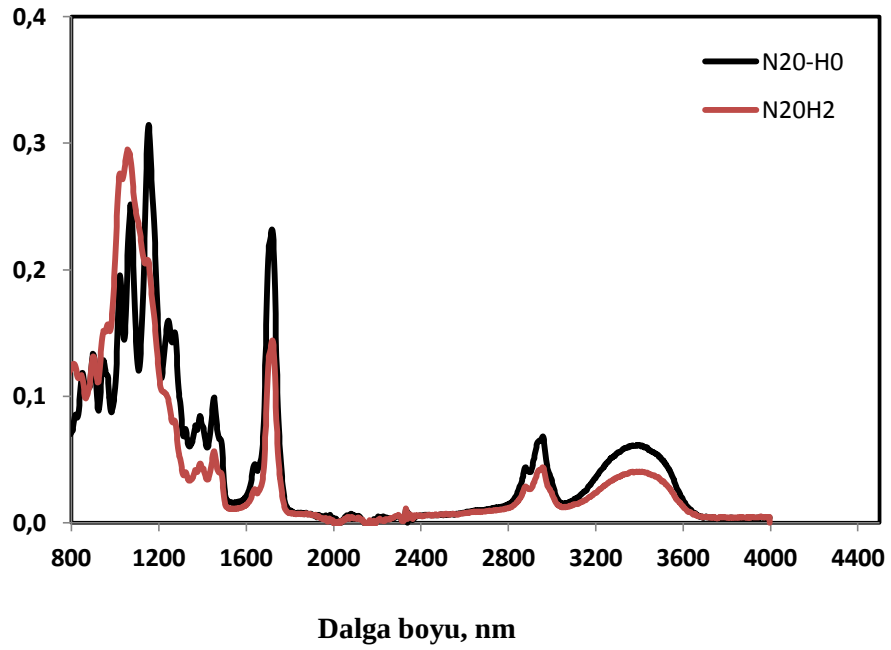


Şekil.4.20. N20-HT<sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü

N20-TM, N20-HTM ve N20-HTk serilerinin kompozit çözeltilerinin XRD sonuçları incelendiğinde, diğer alkoksilan çözeltilerinin figürlerine benzer  $2\theta = 20-27^\circ$  bir pik görülmüştür. Genel olarak amorf silika yapısı gözlenmektedir. Bu XRD figürlerinin tamamı EK'de verilmiştir.

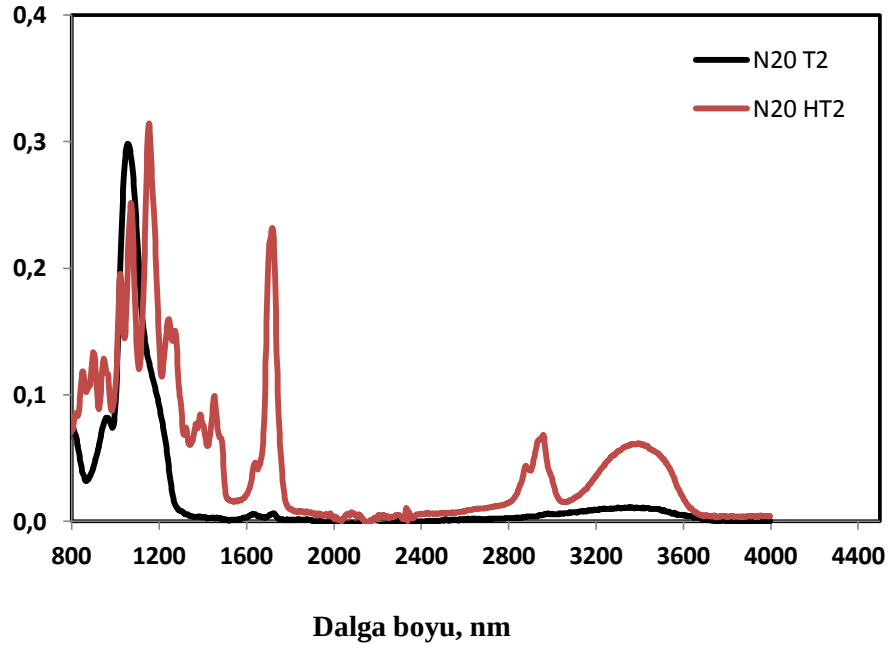
#### 4.3.2. FT -IR Sonuçları

FT-IR sonuçları incelendiğinde silika miktarının artmasıyla FT-IR grafiği değişmemiştir. Bu nedenle karşılaştırmalı grafikler verilmiştir ve aşağıda Şekil 4.21’de N20-H<sub>0</sub> ile N20-H<sub>2</sub> sonuçları görülmektedir. Grafikte görülen pikler sırasıyla; C-O gerilimi (1300-1200 cm<sup>-1</sup>), C-H bend (1500-1350cm<sup>-1</sup>), C=O gerilimi (1650-1750cm<sup>-1</sup>), C-H gerilimi (3050-2850 cm<sup>-1</sup>) ve O-H gerilimi (4370-3050 cm<sup>-1</sup>) dir. Görüldüğü gibi N20-H<sub>0</sub> ve N20-H<sub>2</sub> arasında farklılık görülmemektedir. Silika içeriği piklerde değişiklik göstermemektedir. Literatürdeki p(HEMA) pikleri ile uyumludur (Bose ve Lau, 2009). Diğer kollodial partiküller için de benzer durumlar söz konusudur. Detaylı inceleme N20-H<sub>0</sub> ve N20-H<sub>2</sub> partikülleri için yapılmıştır.



Şekil.4.21. N20-H<sub>0</sub> ve N20-H<sub>2</sub> kompozit partiküllerin FT-IR analizleri

TEOS'un kollodial partikülü ve TEOS-HEMA içeren kompozit çözelti partikülü arasında karşılaştırma yapılmıştır. P(HEMA)'nın TEOS üzerindeki yapısal farklılıkları FTIR analiziyle görülmüştür. Şekil 4.22’de N20-HT<sub>2</sub> ile N20-T<sub>2</sub> FT-IR pikleri görülmektedir. N20-HT<sub>2</sub> ve N20-T<sub>2</sub> pikleri oldukça benzerdir, HEMA’dan dolayı pikler baskındır. N20-T<sub>2</sub>’den farklı olarak 1650cm<sup>-1</sup> de gelen pik C=O piki, 3400 cm<sup>-1</sup> de gelen pik OH pikidir. Ve p(HEMA)'nın yapısal özelliğinden gelir. N20-T<sub>2</sub> karakteristik pikleri 1100 cm<sup>-1</sup> de gelen asimetrik Si-O pikidir.



**Şekil.4.22.** N20-T<sub>2</sub> ve N20-HT<sub>2</sub> kompozit partikülerin FT-IR analizleri

#### 4.4. Yüzey Karakterizasyonu

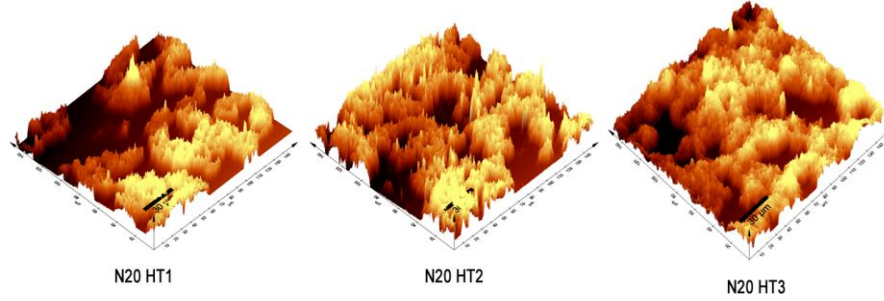
##### 4.4.1. AFM sonuçları

Kaplama yapılmış cam yüzeylerin pürüzlülükleri AFM ile belirlenmiştir. AFM görüntüleri için ıslanma özelliği en iyi sonucu veren İki adım ve tek adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS-kompozit kaplamaları incelenmiştir.

İki adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS-kompozit kaplamaların yani N20-HT serisi için AFM görüntüleri Şekil 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.12’de ise bu yüzeylerin RMS değerleri görülmektedir. Kompozit çözeltide artan silika miktarıyla yüzeyde ki pürüzlülüğün artışı RMS değerleriyle görülmüştür. %10 silika içeren çözelti için rms 376 nm iken, %20 ve %30 silika içeren çözeltilerde 420 ve 465 nm olmuştur. Pürüzlülüğün artmasıyla yüzey temas açısı da düşmüştür. Yüzeyde silika partikülleri bir araya toplanmışlar ve bu partiküllerin arasında pürüzlülük bu nedenle artmıştır.

**Çizelge 4.12.** p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit filmlerin RMS değerleri

| Örnek Kodu          | RMS (nm) |
|---------------------|----------|
| N20-HT <sub>1</sub> | 376      |
| N20-HT <sub>2</sub> | 420      |
| N20-HT <sub>3</sub> | 465      |

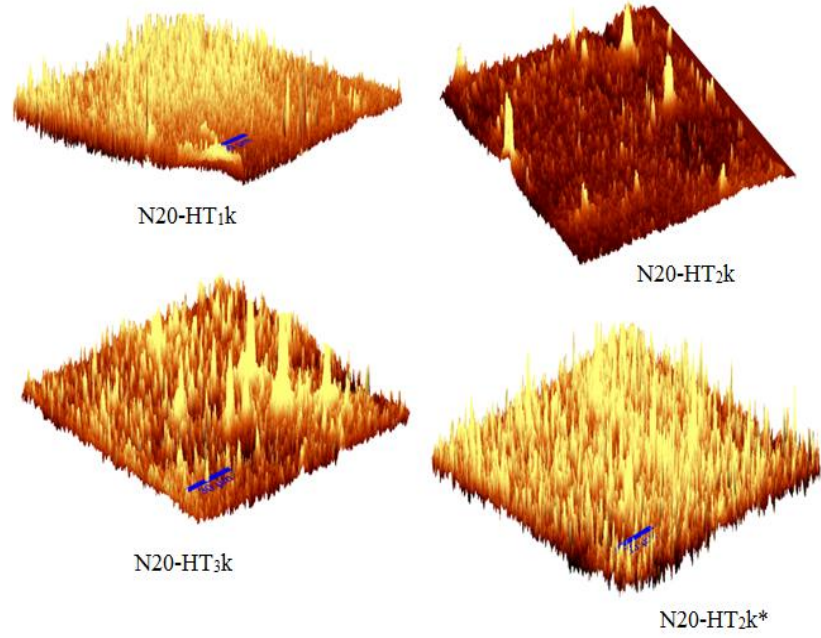


**Şekil 4.23.** İki adımda sentezlenen P(HEMA)-TEOS-Silika kompozit kaplamaların AFM görüntüleri

Tek adımda tek reaktörde sentezlenen p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit kaplamaların AFM görüntüleri ise Şekil 4.24’de verilmiştir. Çizelge 4.13’de ise bu yüzeylerin RMS değerleri görülmektedir. Tek adımda sentezlenen N20-HT<sub>k</sub> serisinde siika miktarı arttıkça pürüzlülük değeri de artmıştır. Ancak iki adımda sentezlenen N20-HT serisi ile karşılaştırıldığında pürüzlülük değeri N20-HT serisi kadar yüksek değildir. Bunun sebebi reaksiyona baştan ilave edilen hidrofilik silikalar 8 saat boyunca TEOS ile kondenzasyon vermişler ve ağsı yapıya katılmışlardır. Bu yüzden hidrofilik silikalar etkinliklerini iki adımda olan reaksiyonlar kadar gösterememişlerdir. Hidrofilik silikanın etkinliğinin düşük olmasından dolayı pürüzlülük değeri düşük çıkmıştır. Ancak N20-HT<sub>2k</sub>\* çözeltisinde TEOS ve silikalar son 1.45 saat önce reaksiyona ilave edildikleri için, silikaların ağsı yapıya girmesi olmamıştır. Ve Yüzeylerin pürüzlülüğü iki adımda olan N20-HT<sub>2</sub> ile yakın değerdedir.

**Çizelge 4.13.** Tek adım ve iki adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit filmlerin RMS değerleri

| Örnek Kodu             | RMS (nm) |
|------------------------|----------|
| N20-HT <sub>1</sub> k  | 243      |
| N20-HT <sub>2</sub> k  | 327      |
| N20-HT <sub>3</sub> k  | 339      |
| N20-HT <sub>2</sub> k* | 419      |

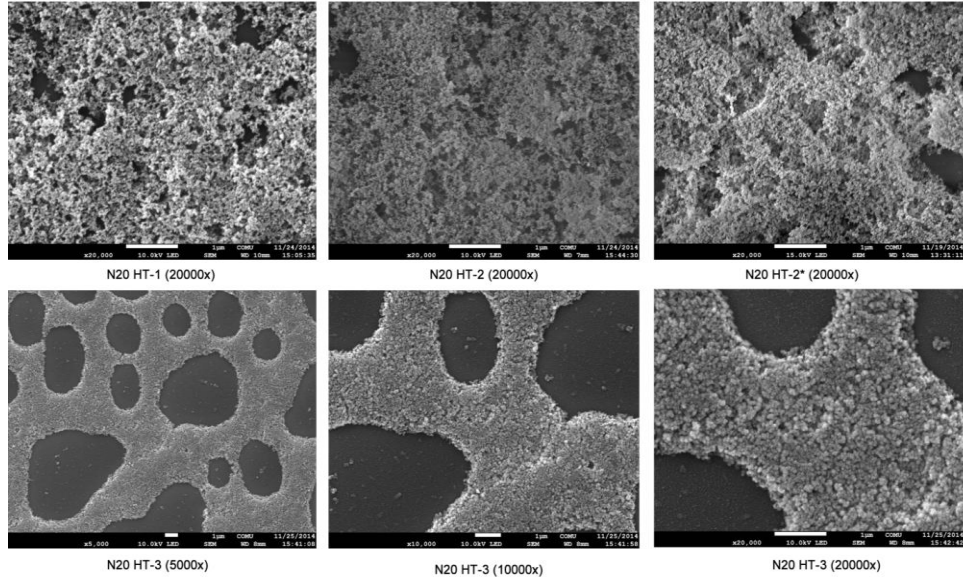


**Şekil 4.24.** Tek adımda tek reaktörde sentezlenen p(HEMA)-TEOS-Silika kompozit kaplamaların AFM görüntüleri

#### 4.4.2. SEM görüntüleri

SEM görüntüleri ise yüzeylerin görünüşü hakkında bilgi vermektedir. AFM ile yüzeylerin pürüzlülük değerleri ölçüldükten sonra, hidrofilik silika oranların değişmesiyle yüzeylerin nasıl bir görünüm kazandığı SEM fotoğraflarıyla ortaya çıkmaktadır. N20-HT kompozit filmin SEM görüntüleri Şekil 4.25’ de görülmektedir. Sırasıyla Şekil 4.25 (a), (b) ve (e) de %10, 20 ve 30 silika içeren N20-HT kaplamalarının 20000 kez büyütülmüş görüntüleri görülmektedir. N20-HT<sub>1</sub> kaplamasının su temas açısı 51° iken, N20 HT<sub>2</sub> kaplamasında bu açı değeri 5°’nin altına düşmüştür. Temas açısının bu denli düşmesi hidrofilik silikanın etkinliğidir. Hidrofilik silika miktarı ile yüzey pürüzlendirilmiş,

pürüzlülük artışı ile su damlası pürüzlülük içerisinde ki boşluklara sızmaktadır. RMM değeri de 376'dan 420 nm'ye artmıştır. N20-HT<sub>3</sub> kaplamasının temas açısı da 5° altına düşmüştür. Ancak çok hızlı bir şekilde su yüzey üzerinde yayılmıştır. SEM görüntüsü Şekil 4.25 (e) incelendiğinde, silikalar belli yerde toplanarak yüzey üzerinde ciddi boşluklar oluşmuştur. Görüntüler 5000 ve 10000 kez büyütülerek, N20-HT<sub>3</sub> yüzey üzerindeki boşluklar daha net olarak görüntülenmiştir. Burada hem toplanan silika partikülleri arasında pürüzlülük artışı mevcutken, hem de oluşan boşluklara sızan sıvı hacmi artacağı için yüzeyde yayılma daha hızlı meydana gelmiştir. Tek adımda sentezlenen N20-HT<sub>2</sub>\* kaplamasının SEM görüntüsü ise Şekil 4.25 (c)'de görülmektedir. İki adımda sentezlenen N20-HT<sub>2</sub> ile benzer yüzey görüntüsüne sahip olduğu görülmüş, pürüzlülük değerlerinin birbiriyle aynı olması da bu görüntüyü oluşturmuştur.



**Şekil 4.25.** İki adımda sentezlenen P(HEMA)-TEOS-Silika kompozit kaplamaların ve tek adımda sentezlenen N20-HT<sub>2</sub>\*SEM görüntüleri a) N20-HT<sub>1</sub> 20000 kez büyütülmüş b) N20-HT<sub>2</sub> 20000 ke büyütülmüş c) N20-HT<sub>2</sub>\* 20000 kez büyütülmüş d) 20-HT<sub>3</sub> 5000 kez büyütülmüş d) N20-HT<sub>3</sub> 10000 kez büyütülmüş e) N20-HT<sub>3</sub> 20000 kez büyütülmüş

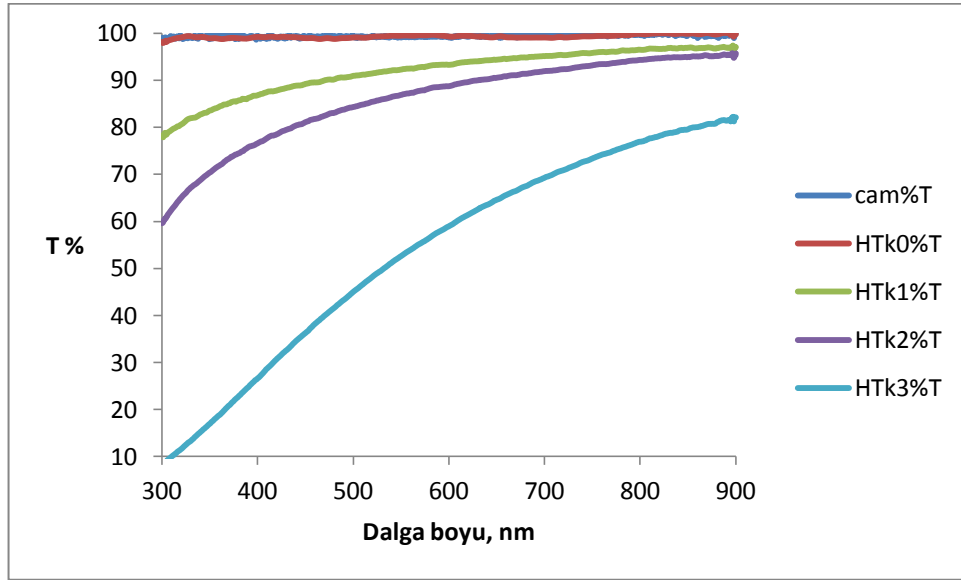
#### 4.5. Fiziksel Yapı Karakterizasyonları

##### 4.5.1. Işık geçirgenlik özellikleri

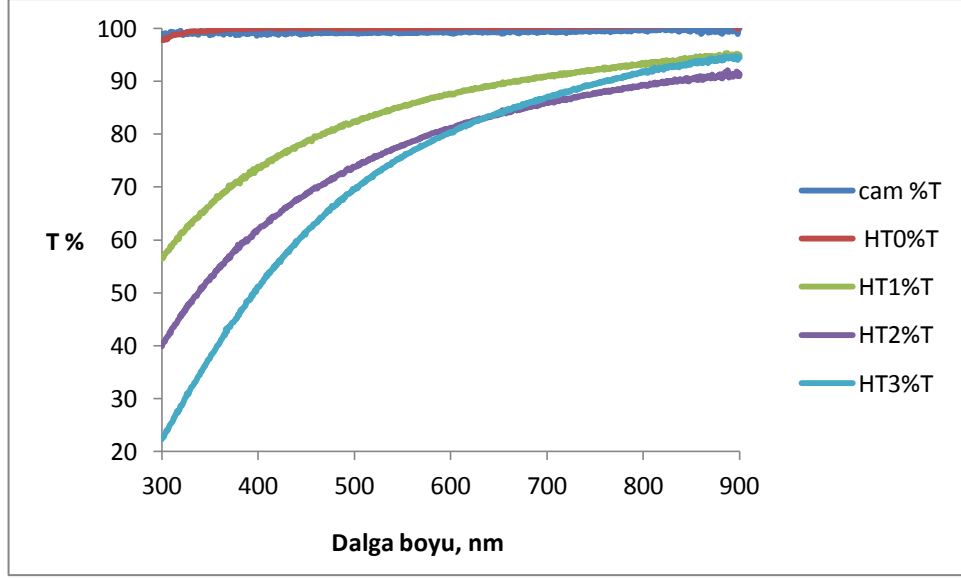
Işık geçirme testleri UV-Vis cihazı ile yapılmıştır. Tek adım tek reaktörde ve iki iki adım reaktörde sentezlenen HEMA-TEOS kaplı camların UV sonuçları Şekil 4.26 ve Şekil 4.27' de verilmiştir. 300 ile 900 nm arasında yüzde geçirgenlik sonuçları, üzerinde hiç kaplama olmayan temiz cama karşılık çıkarılmıştır.

Şekil 4.26'da tek adım tek reaktörde sentezlenen HEMA-TEOS kompozit çözeltiyle kaplı camların ışık geçirgenlikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Kaplama yapılmamış cam yüzey ve içerisinde silika içermeyen kaplama tamamen transparan yüzeylerdir. Silika oranı arttıkça yüzeylerin ışık geçirgenlikleri de azalmaktadır. Literatür ile karşılaştırma yapıldığında görünür bölge 600 nm civarında, N20-HT<sub>0</sub>, N20-HT<sub>1</sub>, N20-HT<sub>2</sub> yüzeyleri transparan iken, N20-HT<sub>3</sub> ise ışık geçirgenliği %65 civarındadır.

Şekil 4.27'de ise iki adım iki reaktörde sentezlenen HEMA-TEOS kompozit çözeltiyle kaplı camların ışık geçirgenlikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tek adım tek reaktörde sentezlenen kompozit çözeltiyle kaplı cam yüzeylere göre daha transparan yüzeylerdir. Silika oranı arttıkça transpranlıktan uzaklaşmaktadır. Görünür bölge 600 nm civarında yüzeylerin ışık geçirgenlikleri %80-90 arası civarındadır. Literatür ile karşılaştırma yapıldığında ise yüzeyler ışık geçirgen yüzeyler kabul edilebilir.



**Şekil 4.26.** N20-HTk serisi ile hiç kaplama yapılmamış cama karşı karşılaştırmalı yüzde ışık geçirgenlikleri



**Şekil 4.27.** N20-HT serisi ile hiç kaplama yapılmamış cama karşı karşılaştırmalı yüzde ışık geçirgenlikleri

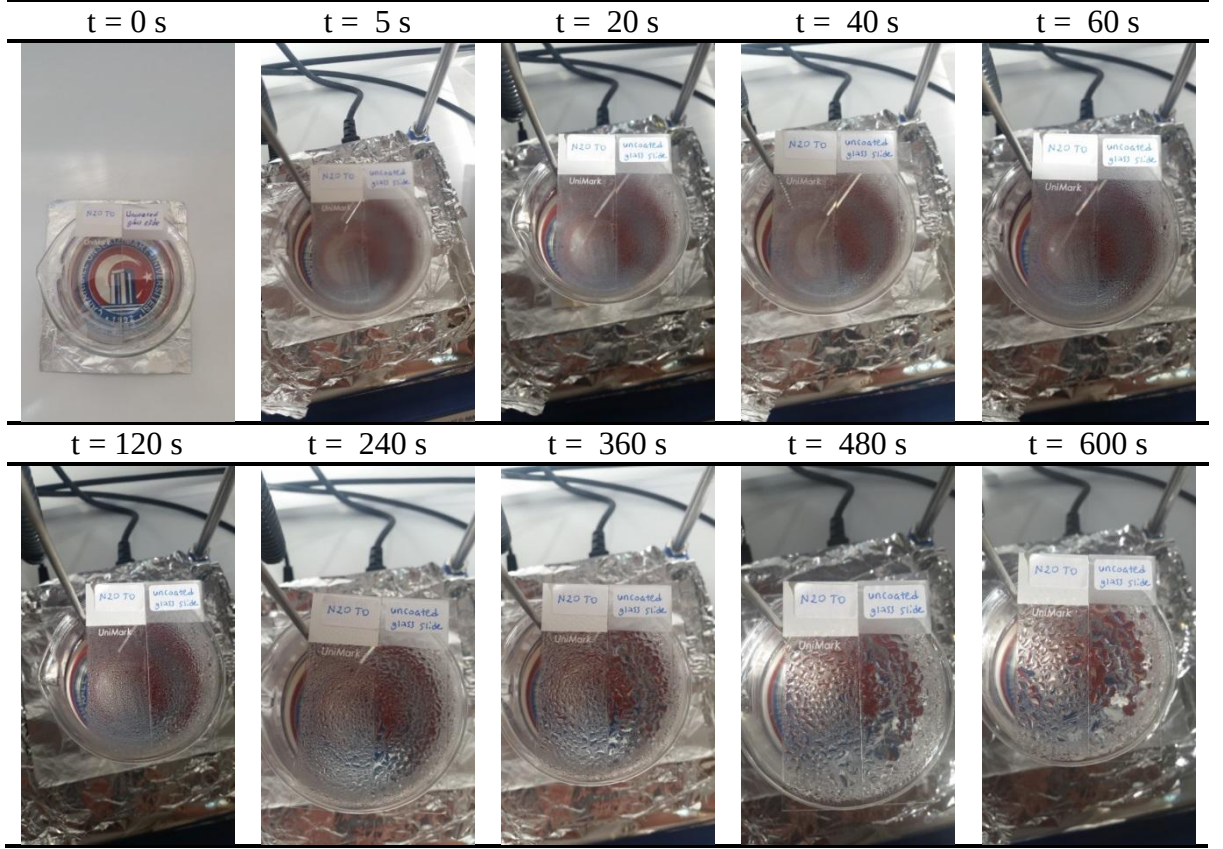
#### 4.5.2. Buğulanma sonuçları

Buğulanma testi sıcaklığı sabit 80°C tutulan bir beher üzerine kaplanmış cam yüzeyler ile üzerinde hiçbir kaplama olmayan temiz ve aynı boyuttaki cam yüzeyin aynı anda koyulmasıyla yapılır. Her iki yüzeyde, ortalama olarak aynı sıvı-buhar basıncına maruz kalmaktadır. Cam yüzeylerin buğulanması ve ışık geçirgenliği beherin alt yüzeyine yerleştirilen yazı tarafından anlaşılır. Cam yüzeyler belirli aralıklarla fotoğraflanarak 10 dakika boyunca test gerçekleştirilir.

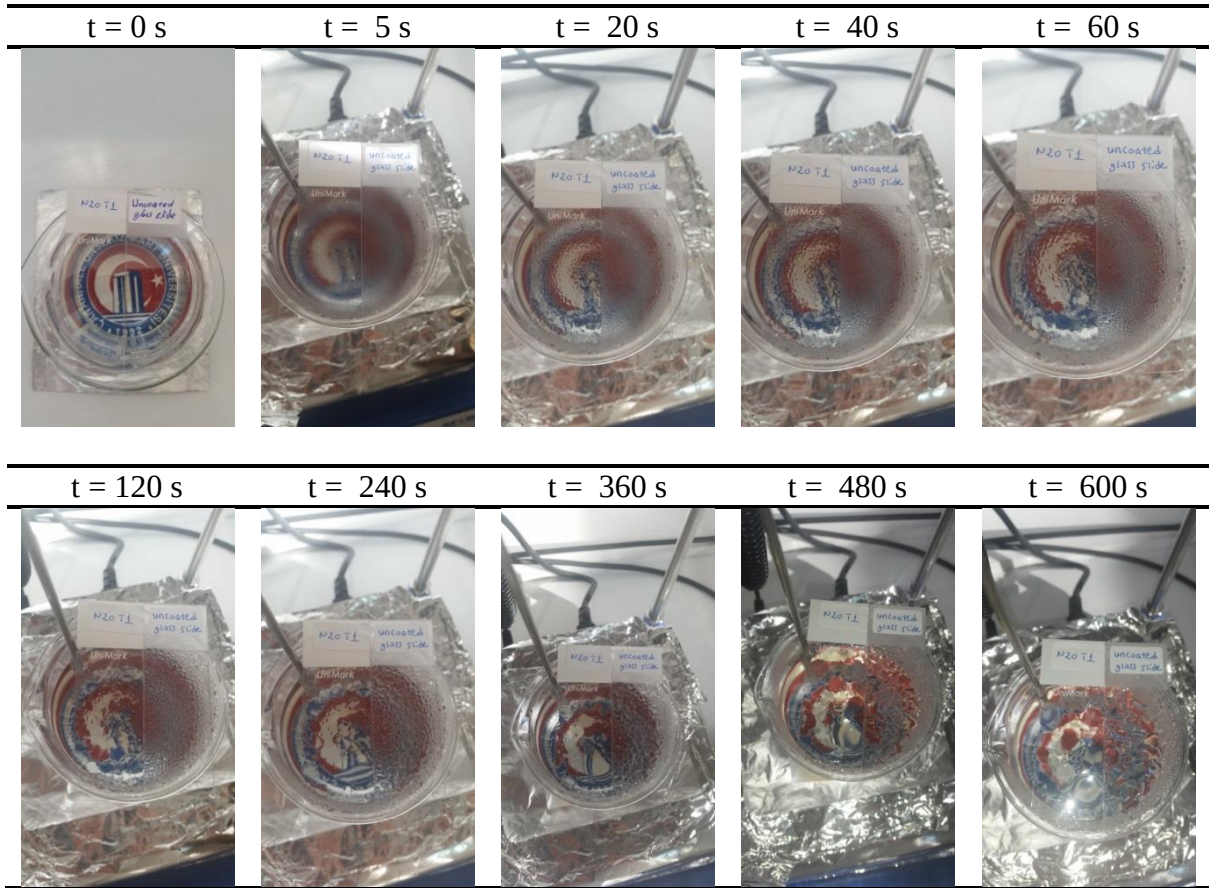
Buğulanma testlerinde buğulanmış yüzeydeki buhar moleküllerinin yoğunlaşması sonucu yüzeyde oluşan buğu zerreciklerinin homojen dağıldığı ve bu zerreciklerin ışığı kırarak mat bir yüzey oluşturması şekilden tanımlanır. Yüzeyde topaklanma ise buğulanmanın artmasıyla beraber yüzeyde ki buğu zerrecik sayısının artıp birleşmesi ve sıvı film oluşturmasıdır. Topaklanmanın ilerlemesiyle yüzey üzerinde tamamen bir sıvı film meydana gelir ve bu sıvı film buğulanmış yüzeye göre ışığı daha az kırarak yüzeyin saydam olmasına neden olur.

Buğulanma testine TEOS kollodial çözeltisiyle kaplı camlar ile başlanmıştır. Şekil 4.28 ile 4.31 arasında tüm TEOS kaplı cam filmler görüntülenmektedir. Tüm TEOS kaplı cam yüzeylerde 5. saniyede buğulanma başlamıştır. Silika içermeyen N20-T<sub>0</sub> üzerinde (Şekil 4.28) 5. saniye sonrası yüzey tamamen buğu zerrecikleri ile doludur ve topaklanma yoktur. İlk topaklanma 120. saniyede başlamıştır. İçerisinde %10 silika içeren N20-HT<sub>1</sub>'de

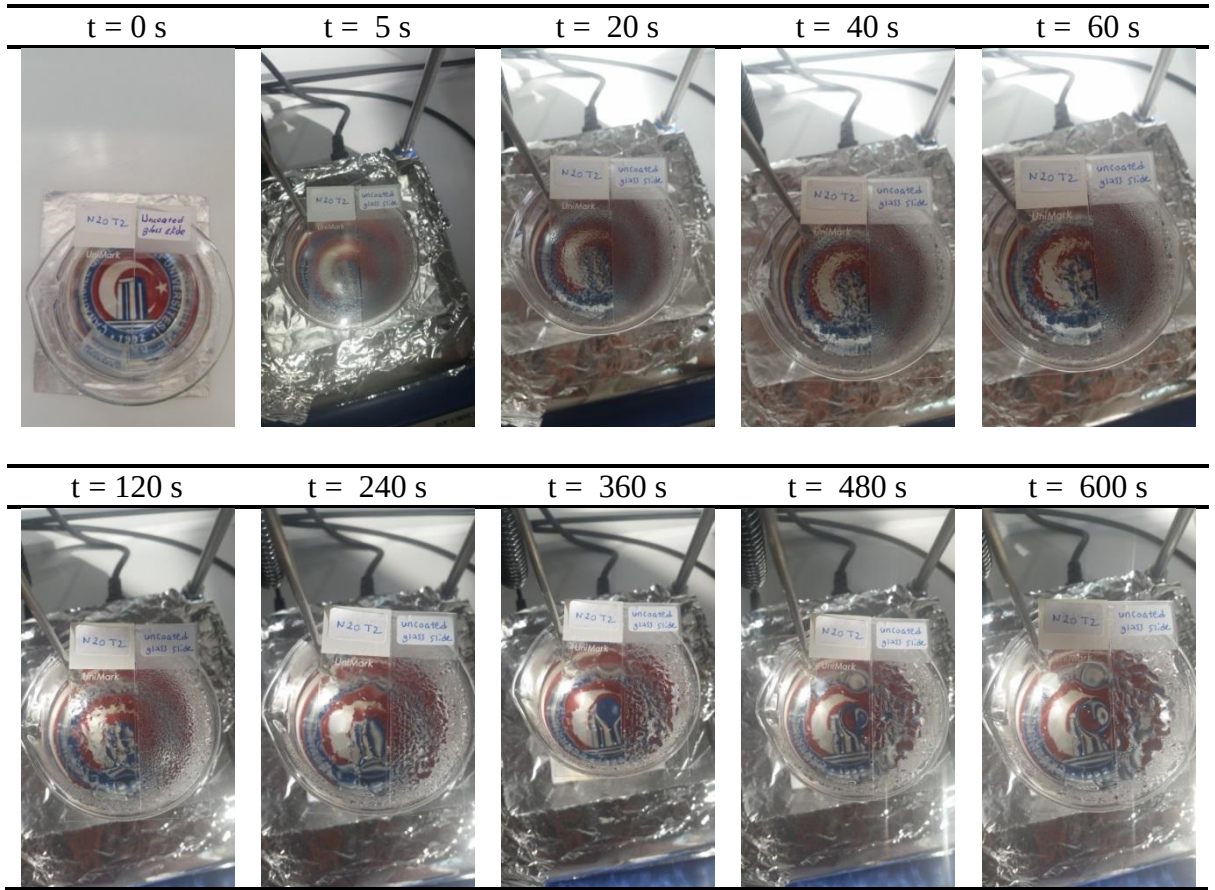
(Şekil 4.2) topaklanma 20. saniyede oluşurken, N20-T<sub>2</sub> ve N20-T<sub>3</sub> de (Şekil 4.30 ve 4.31) ise 5 saniyede topaklanmanın başladığı görülmektedir. N20-T<sub>2</sub> ve N20-T<sub>3</sub> yüzeylerinde topaklanma erken sürede olduğu için 240. saniyede yüzey üzerinde sıvı film oluşmuştur. Silika oranının artmasıyla topaklanma hızı da artmıştır.



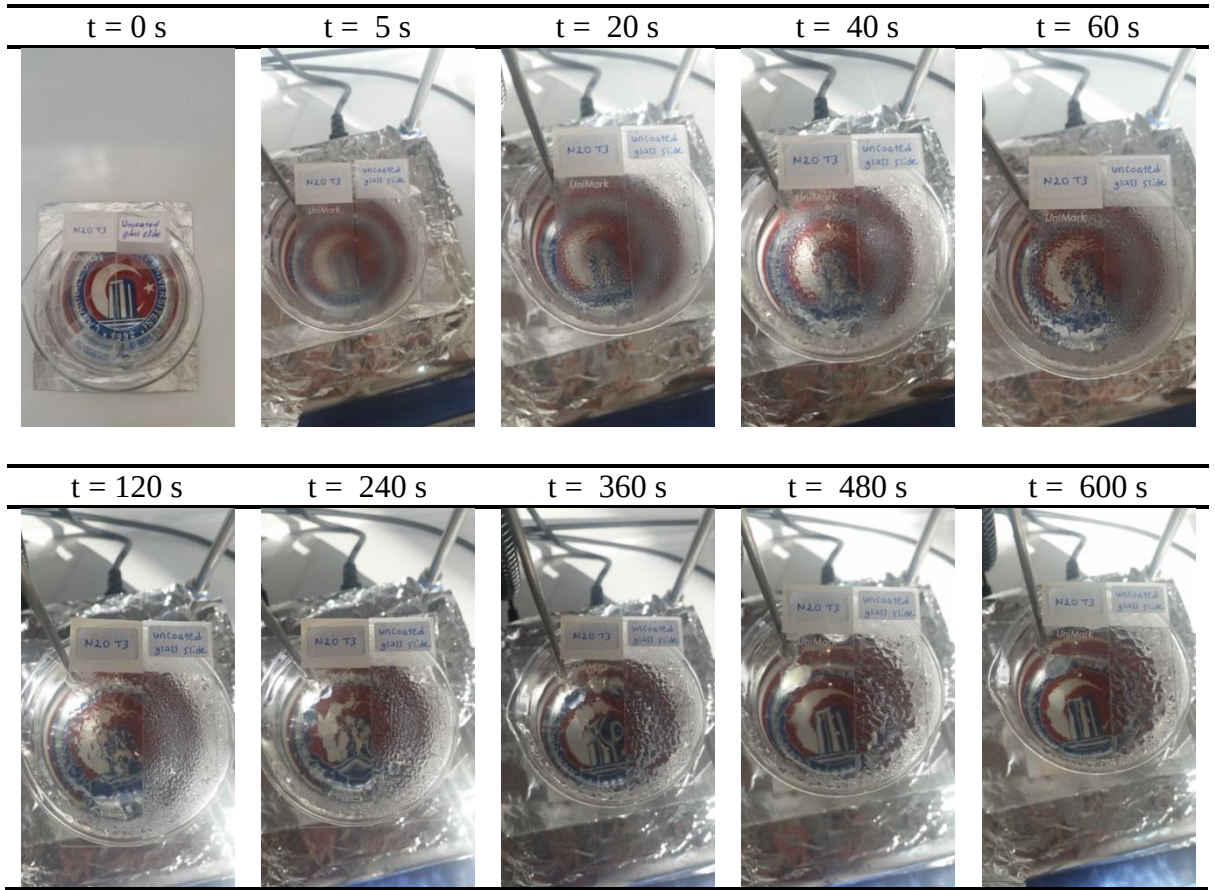
Şekil 4.28. N20-T<sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



Şekil 4.29. N20-T<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

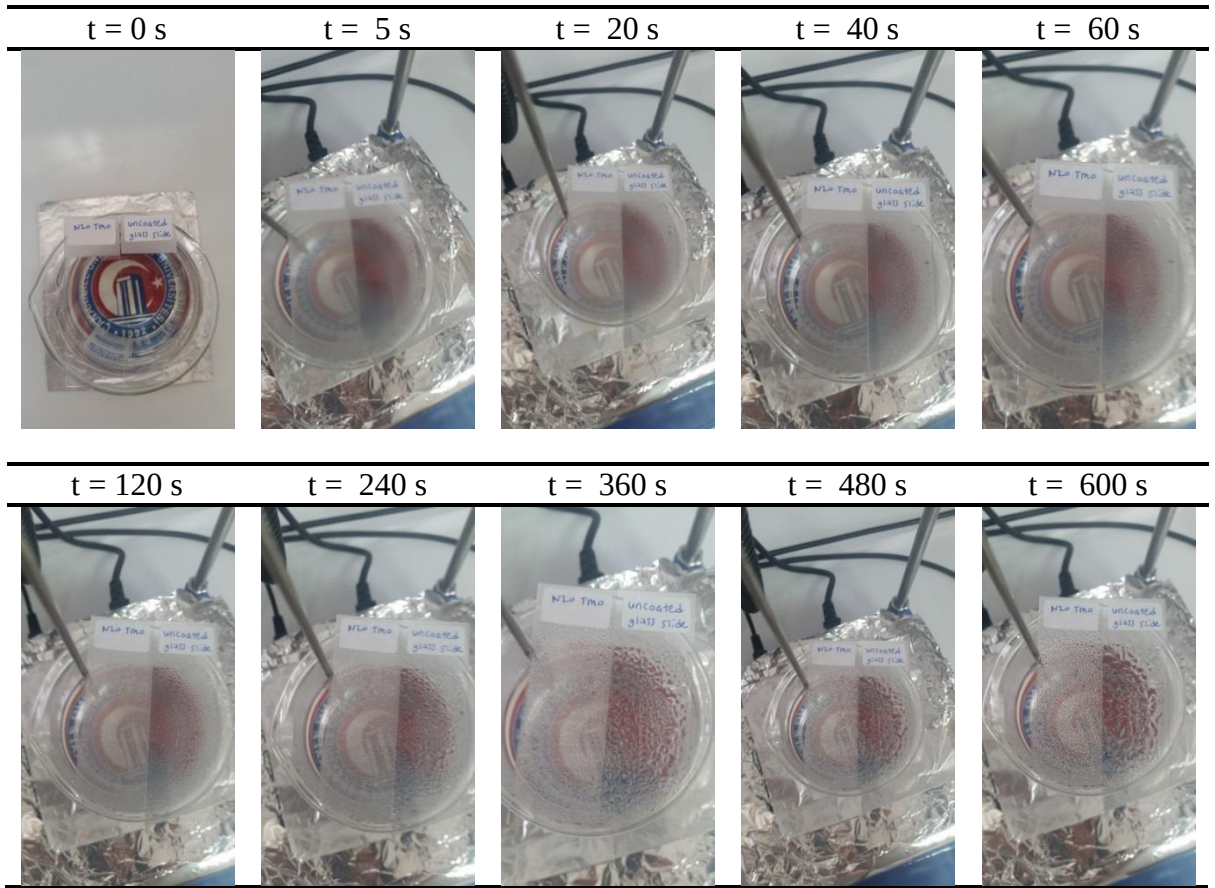


**Şekil 4.30.** N2O-T<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

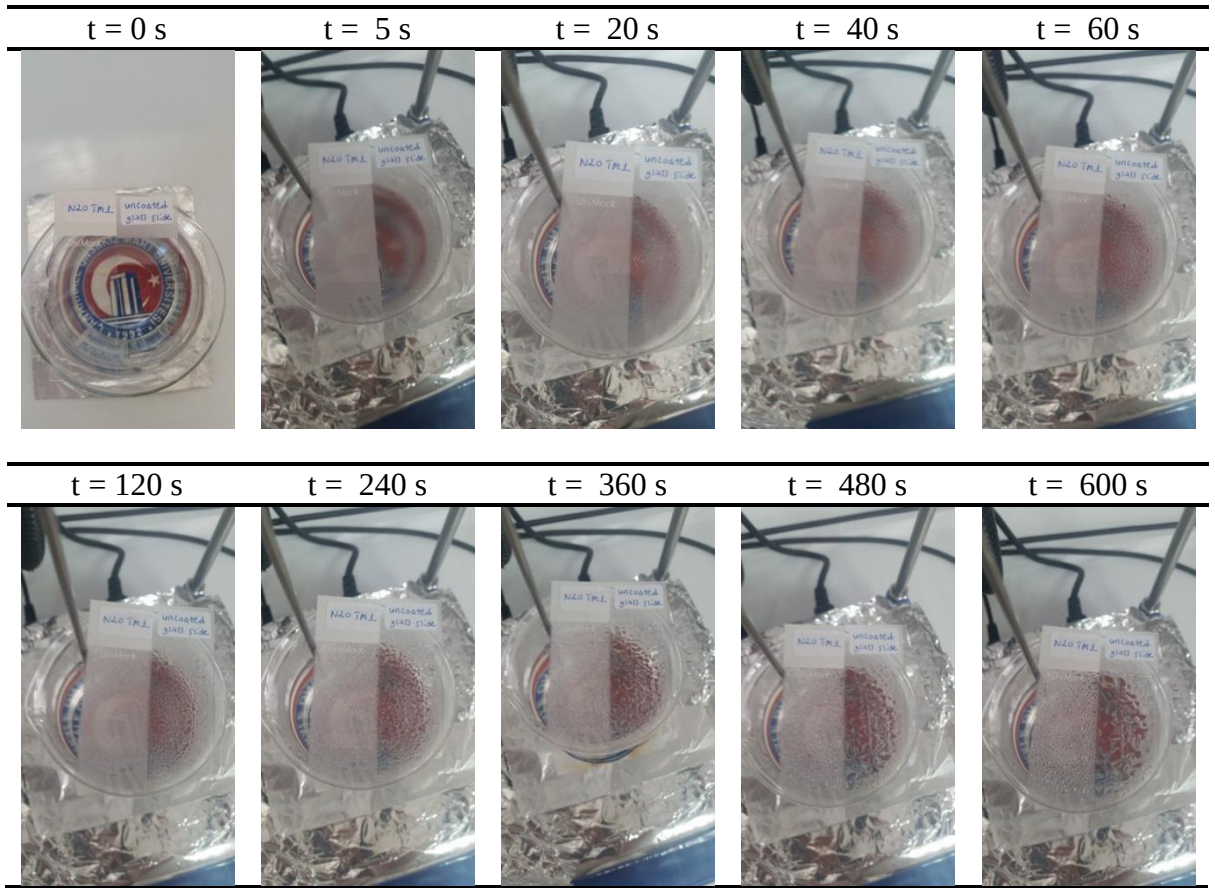


**Şekil 4.31.** N2O-T<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

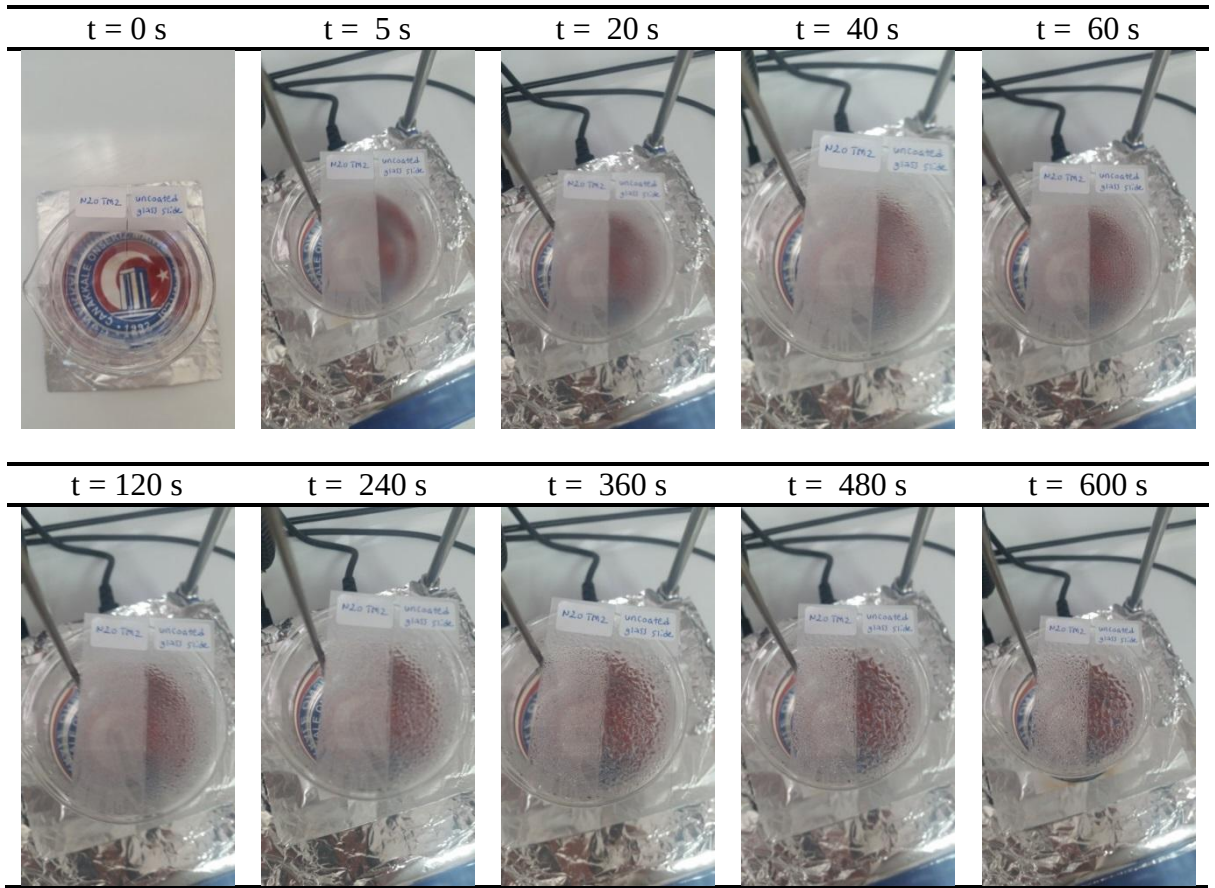
Şekil 4.32 ile 4.35 arasında tüm TTMS kaplı cam filmler görüntülenmektedir. TMMS yüzeyi hidrofobik özellikte olduğu için, TEOS yüzeyinden farklı görüntü oluşturmuştur. N20-TM<sub>0</sub>, N20-TM<sub>1</sub>, N20-TM<sub>2</sub> ve N20-TM<sub>3</sub> yüzeylerinin hepsinde 5. saniyede buğulanma olmuş ancak topaklanma olmamıştır. Buğu zerrecikleri birleşerek büyüme yerine ilk zerrenin büyüdüğü görülmüştür. Çünkü TMMS yüzeyleri hidrofobik olduğu için su damlası yüzey üzerine yayılmak yerine, damla şeklinde büyüyerek artmıştır.



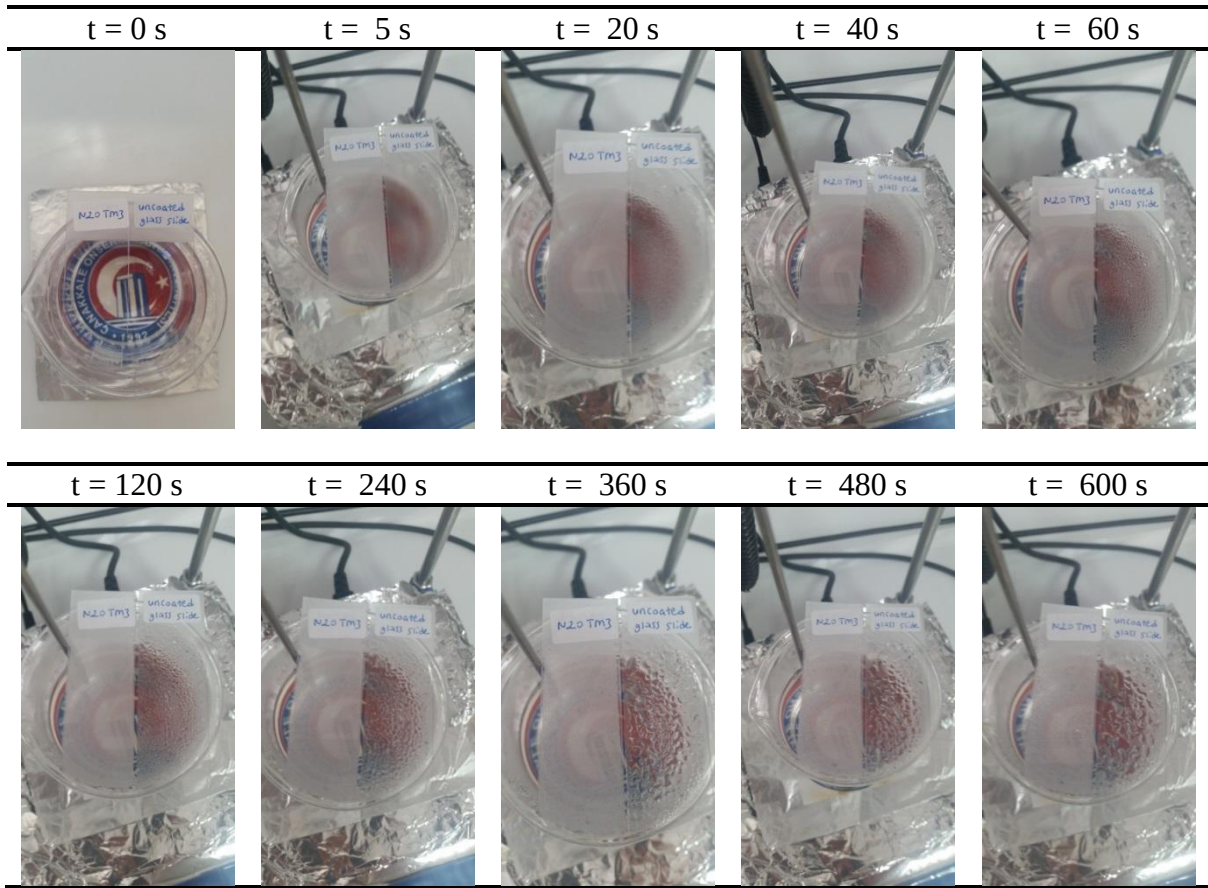
Şekil 4.32. N2O-TM<sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



Şekil 4.33. N2O-TM<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

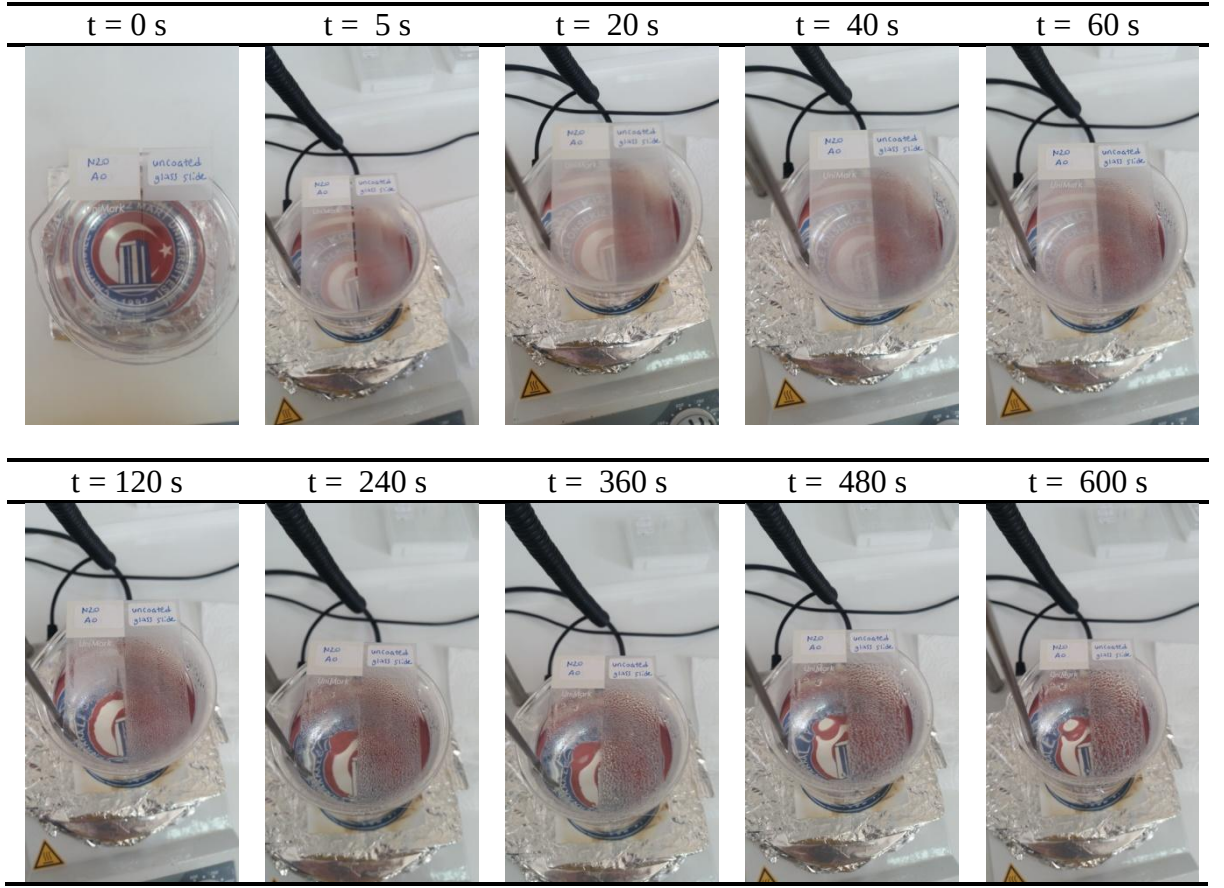


**Şekil 4.34.** N2O-TM<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

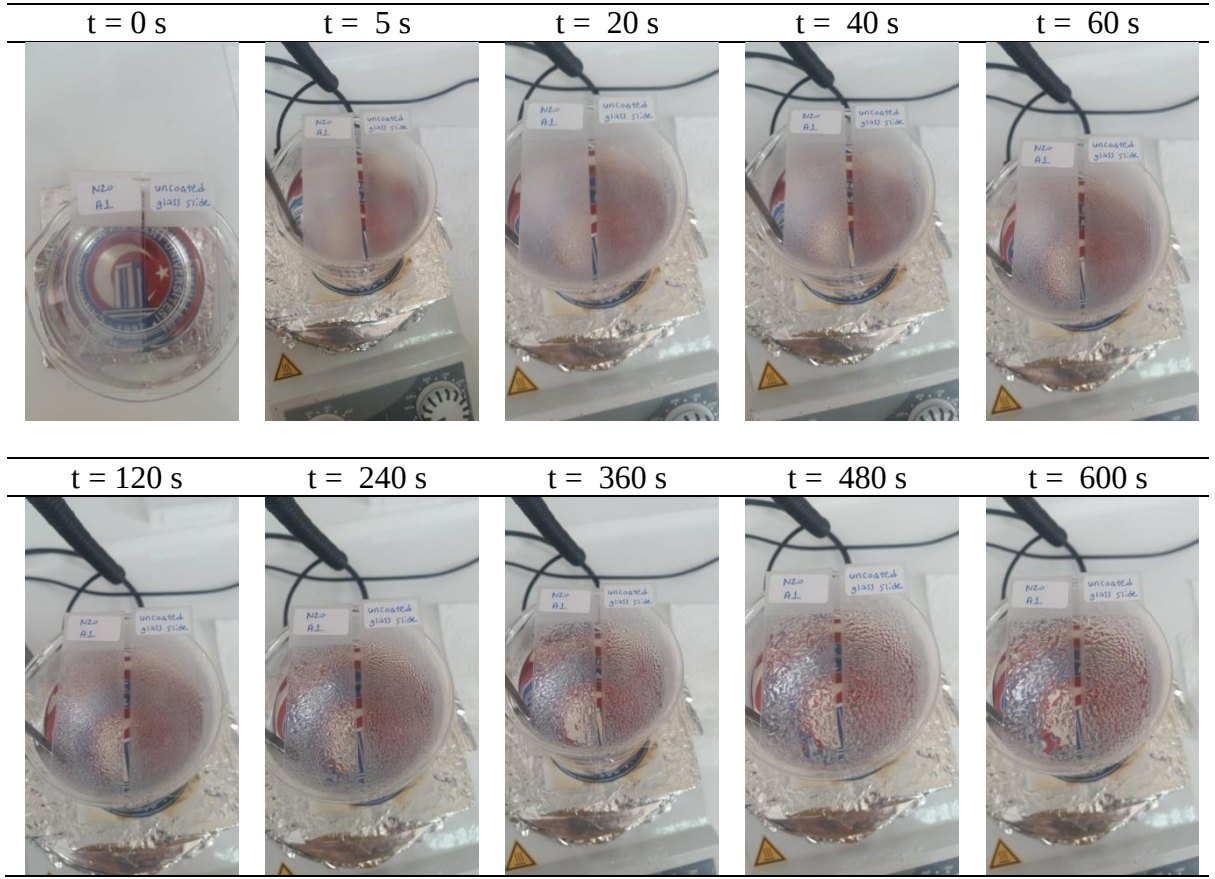


**Şekil 4.35.** N2O-TM<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

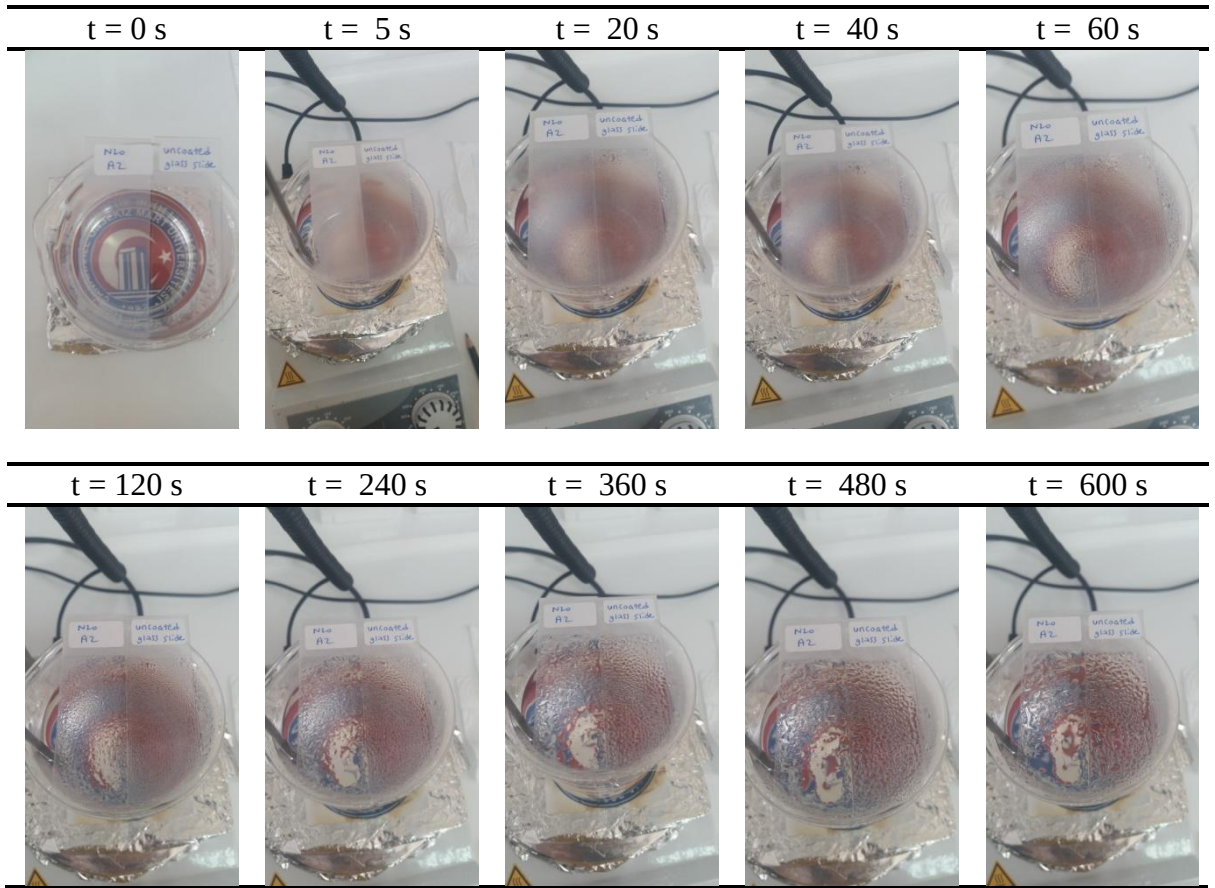
Şekil 4.36 ile 4.39 arasında APTES kaplı cam filmler görüntülenmektedir. Tüm APTES kaplı cam yüzeylerde 5. saniyede buğulanma başlamıştır. Silika içermeyen N20-A<sub>0</sub> üzerinde (Şekil 4.36) 5. saniye sonrası yüzey tamamen buğu zerrecikleri ile doludur ve topaklanma yoktur. İlk topaklanma 60. saniyede başlamıştır. İçerisinde %10 silika içeren N20-A<sub>1</sub>'de (Şekil 4.37) topaklanma 40. saniyede oluşurken, N20-T<sub>2</sub> ve N20-T<sub>3</sub> de (Şekil 4.38 ve 4.39) ise 20 saniyede topaklanmanın başladığı görülmektedir. N20-HT<sub>2</sub> ve N20-HT<sub>3</sub> yüzeylerinde topaklanma erken sürede olmasına rağmen N20-T<sub>2</sub> ve N20-T<sub>3</sub> yüzeylerinde olduğu gibi yüzey üzerinde sıvı film olmamıştır. Çünkü APTES yüzeyleri hidrofilik olmasına rağmen, TEOS kadar adezyon kuvvetleri kuvvetli olmadığı için %20 ve %30 silika oranı eklenmesine rağmen yüzeyler hidrofobik karakter göstermiştir. Bu nedenle su damlası yüzey üzerinde sıvı film oluşturmak yerine damla şeklinde büyüyerek artmıştır.



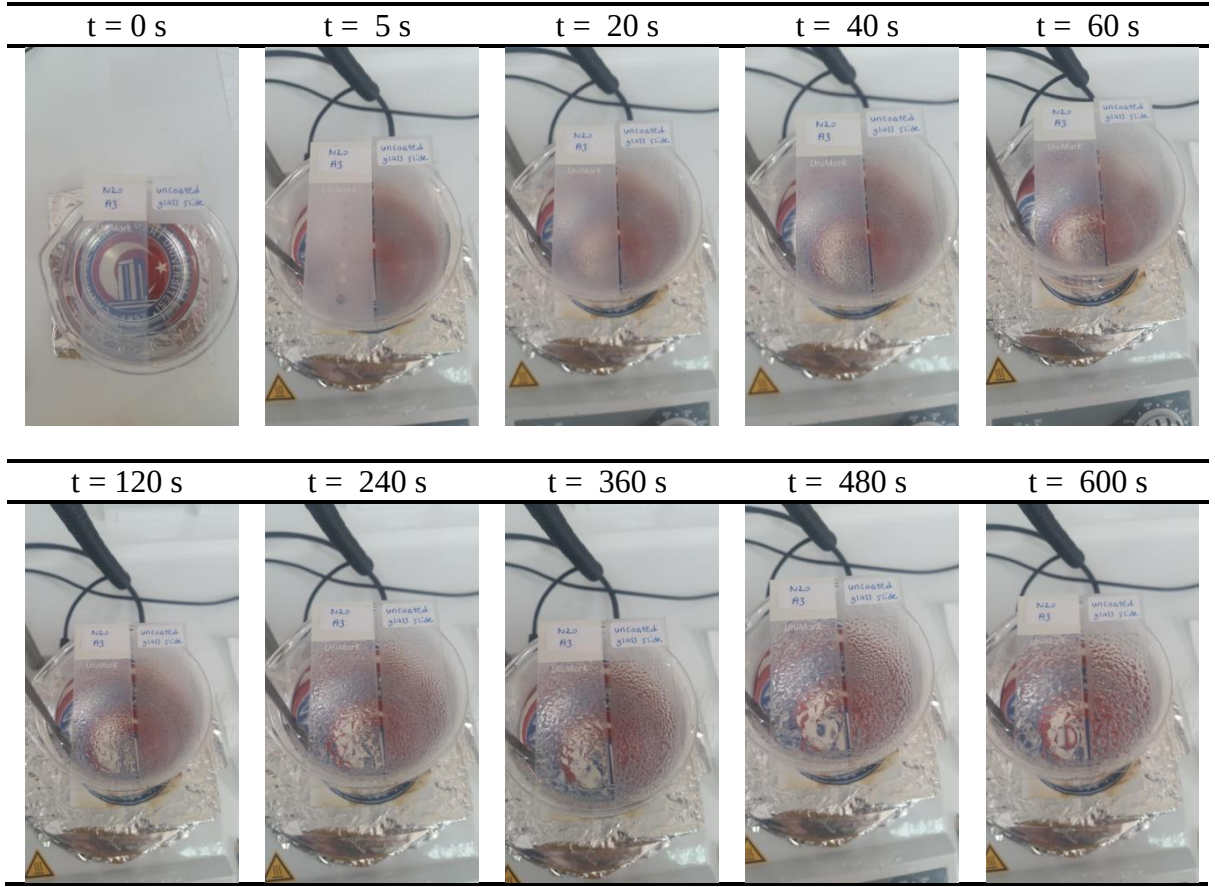
**Şekil 4.36.** N20-A<sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



Şekil 4.37. N2O-A<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

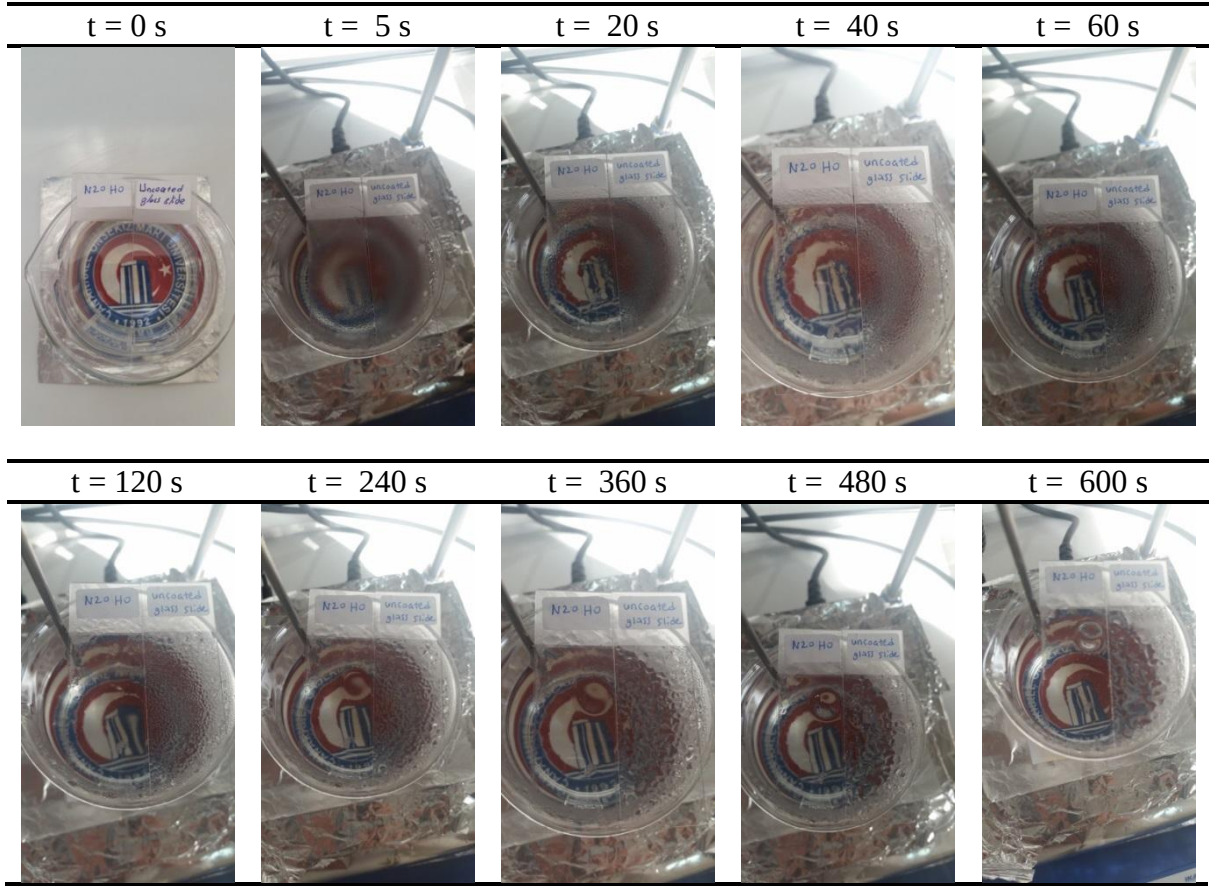


**Şekil 4.38.** N2O-A<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

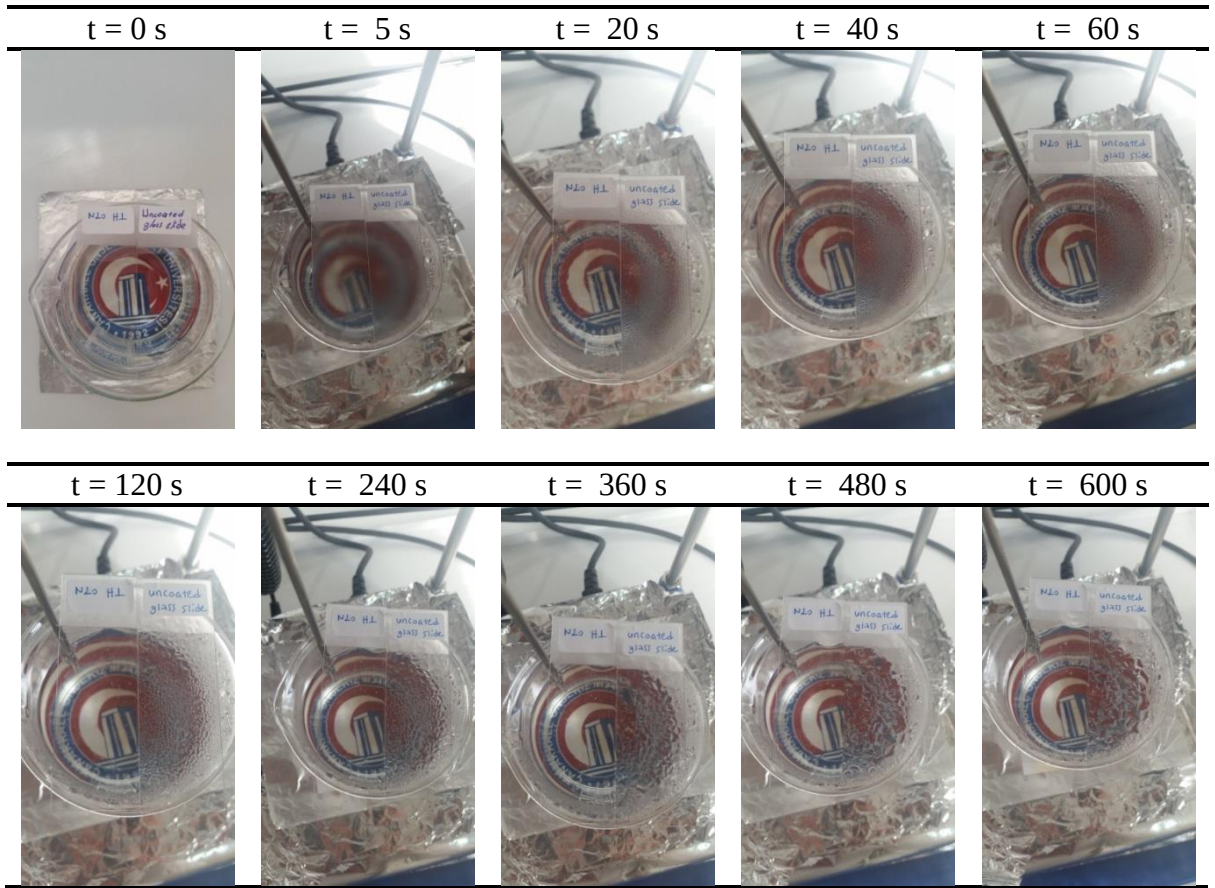


**Şekil 4.39.** N20-A<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

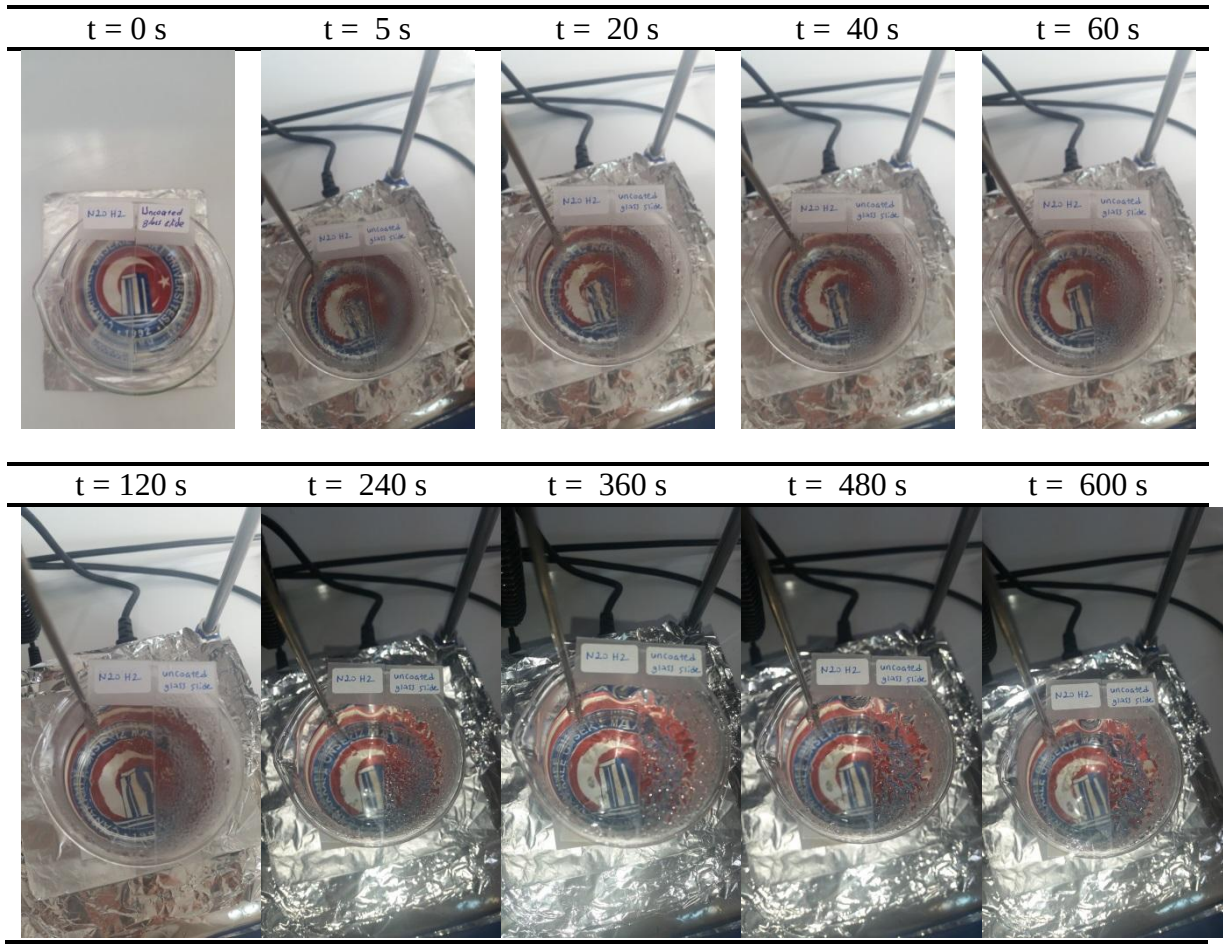
P(HEMA) polimeri ile kaplı tüm yüzeylerin buğulanma görüntüleri Şekil 4.40 ile 4.44 arasındadır. Silika içermeyen N20-H<sub>0</sub> topaklanma 5. saniyede başlamış, 20. saniyede ise tüm cam yüzeyini kapsamıştır. %10 silika oranı içeren N20-H<sub>1</sub> ise 5. Saniyede topaklanma olmuş ve 20. Saniyede cam yüzey üzerinde sıvı filmi oluşmuştur. N20-H<sub>2</sub> de 5. saniyede topaklanma olmuştur. Silika miktarının artmasıyla yüzeyde su zerreciklerinin ve topaklanmasının artmıştır. Çünkü silika miktarının artması yüzeylerin hidrofilikliğini artırmıştır. Buna rağmen %30 silika oranı içeren N20-H<sub>3</sub> yüzeyinde topaklanmanın geciktiği ve 40. saniyeden sonra başladığı görülmektedir.



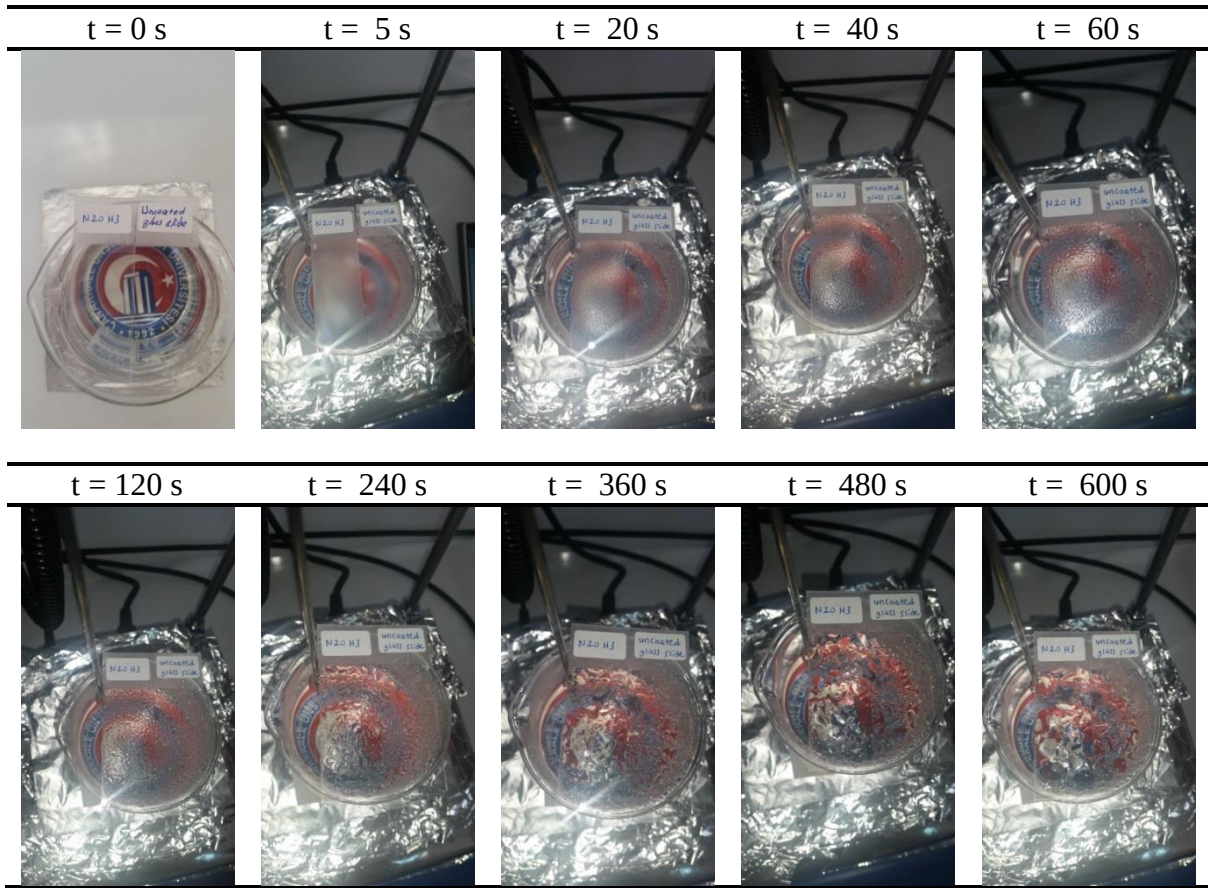
**Şekil 4.40.** N2O-H<sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



Şekil 4.41. N<sub>2</sub>O-H<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



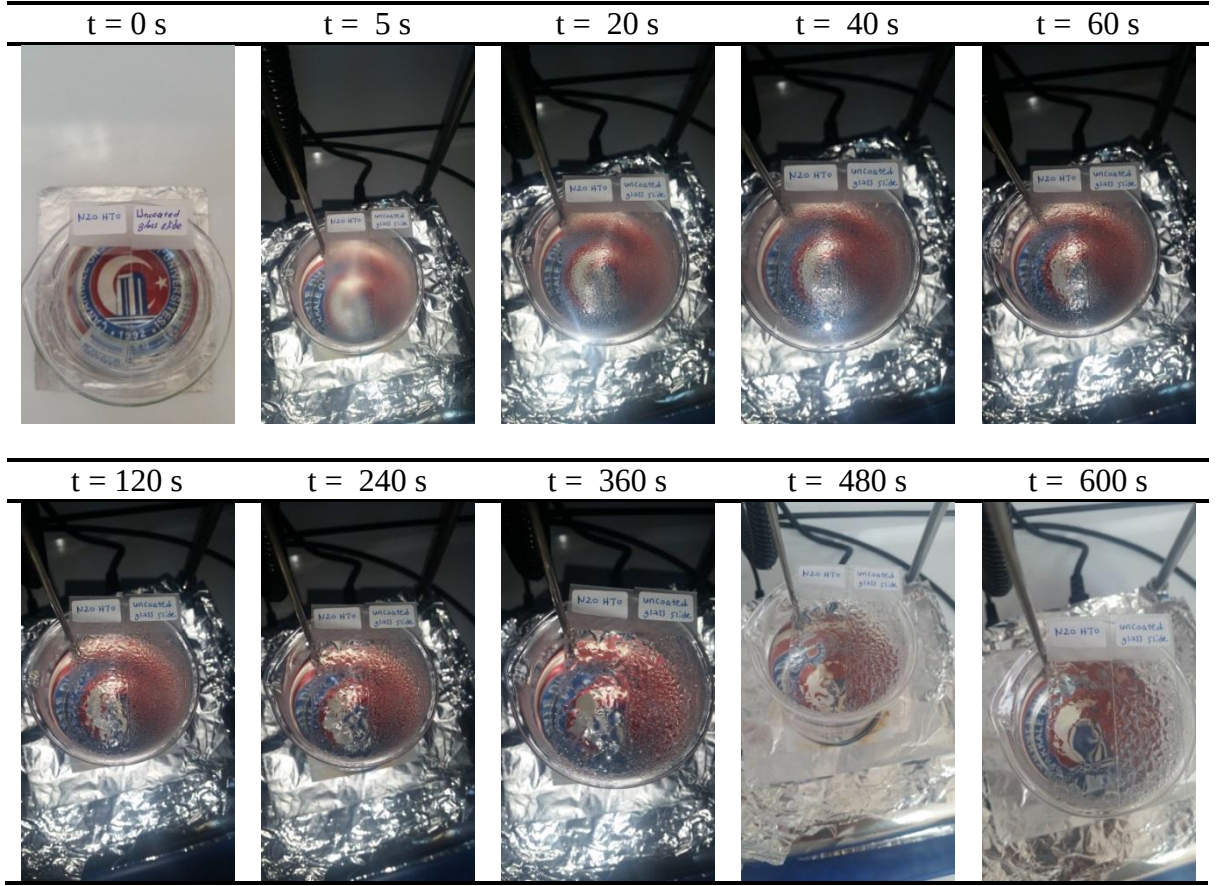
Şekil 4.42. N<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



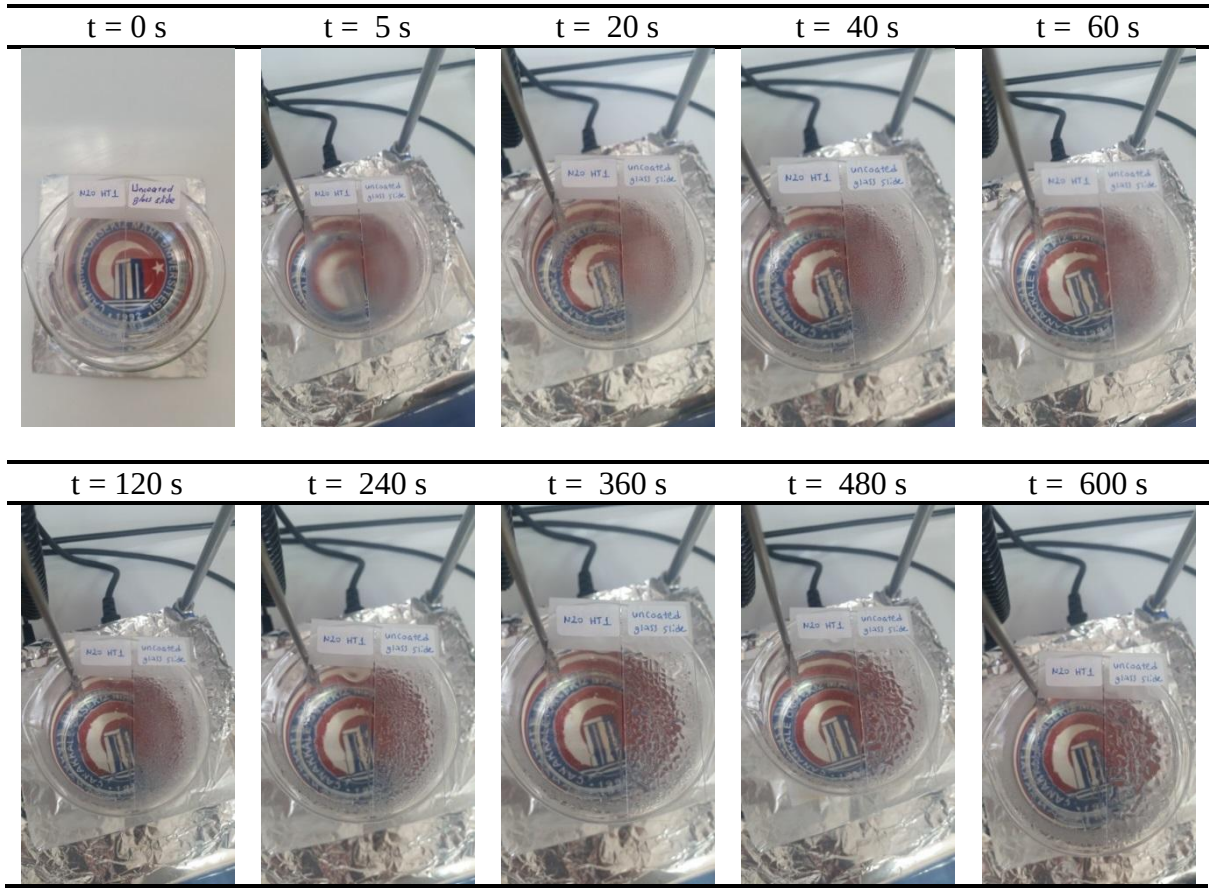
**Şekil 4.43.** N2O-H<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

İki adımda sentezlenen N20-HT serisinin kompozit filmlerinin buğulanma sonuçları, su temas açısı değerleriyle paralel çıkmıştır. p(HEMA)-TEOS kompozit çözeltisiyle kaplı tüm yüzeylerin buğulanma görüntüleri Şekil 4.44 ile 4.47 arasındadır. İçerisinde silika bulundurmeyen N20-HT<sub>0</sub> kaplamasında 5. Saniye buğulanma, 20. Saniyeden sonra ise topaklanma olduğu görülmektedir. %10 silika oranı içeren N20-HT<sub>1</sub>'de 5. saniyede buğulanmaya başlamış, 20. saniyede buğu zerrecikleri birleşerek topaklanmaya neden olmuştur. Ancak 60. saniyeden sonra aşırı topaklanmadan dolayı cam yüzey üzerinde su tabakası film haline gelmiştir. %20 ve %30 silika oranı içeren N20-HT<sub>2</sub> ve N20-HT<sub>3</sub> kaplamalarında ise 10 dakika boyunca buğulanma görülmemiştir. Bunun nedeni yüzeylerin süper hidrofilik özellik göstermesidir. Ancak N20-HT<sub>3</sub> kaplaması üzerinde 60. saniyeden sonra topaklanma olmadan ince bir su filmi meydana gelmiştir. Kaplama üzerinde büyük bir su damlası halini almıştır. Bunun nedeni SEM görüntüsünde görüldüğü gibi (Şekil 4.27) silikaların bir araya gelip toplanmasından dolayı yüzey üzerinde büyük boşluklar oluşmuş, su buharı ise bu boşluklara hızla girip yoğunlaştığı için su filmi yüzeyi

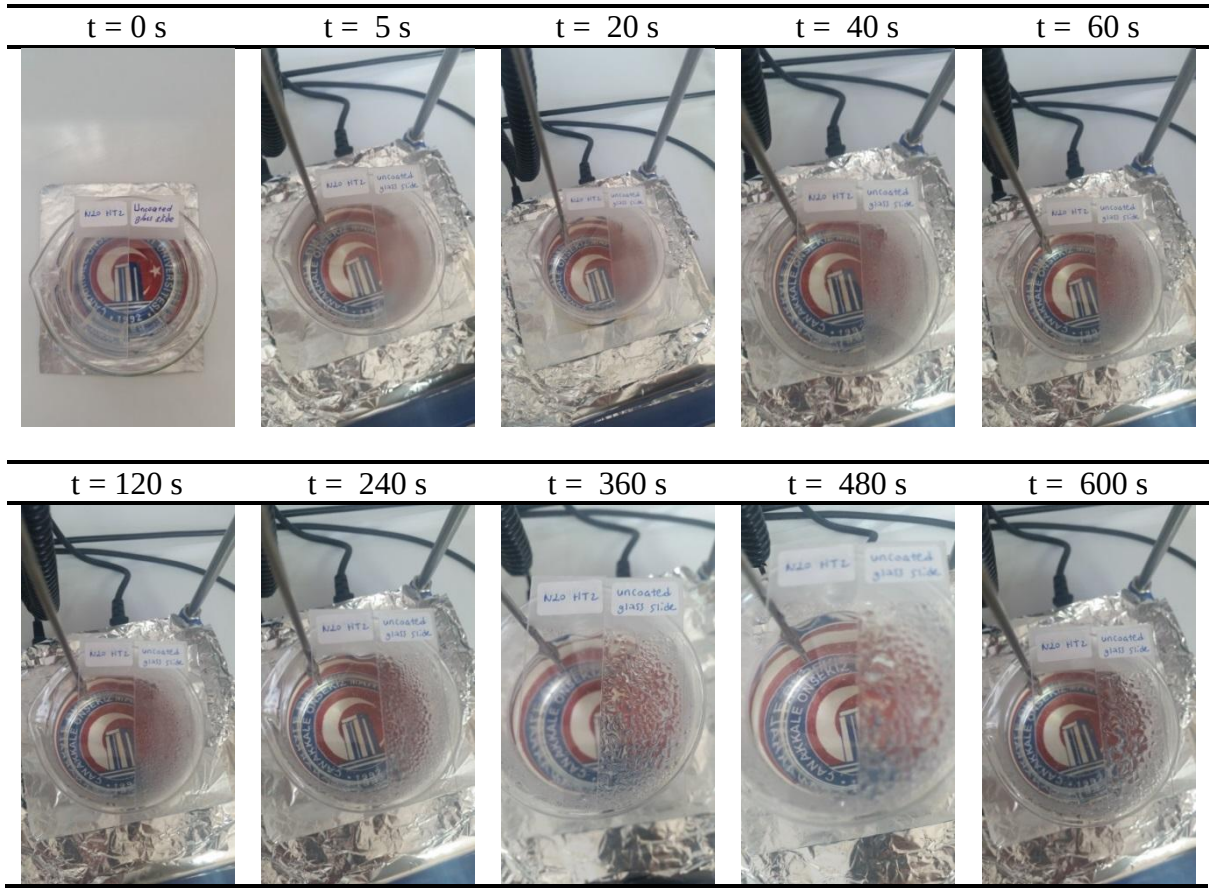
kaplamıştır. En başarılı sonuç N20-HT<sub>2</sub> kaplamasıdır ve tüm test boyunca buğulanma görülmemiştir.



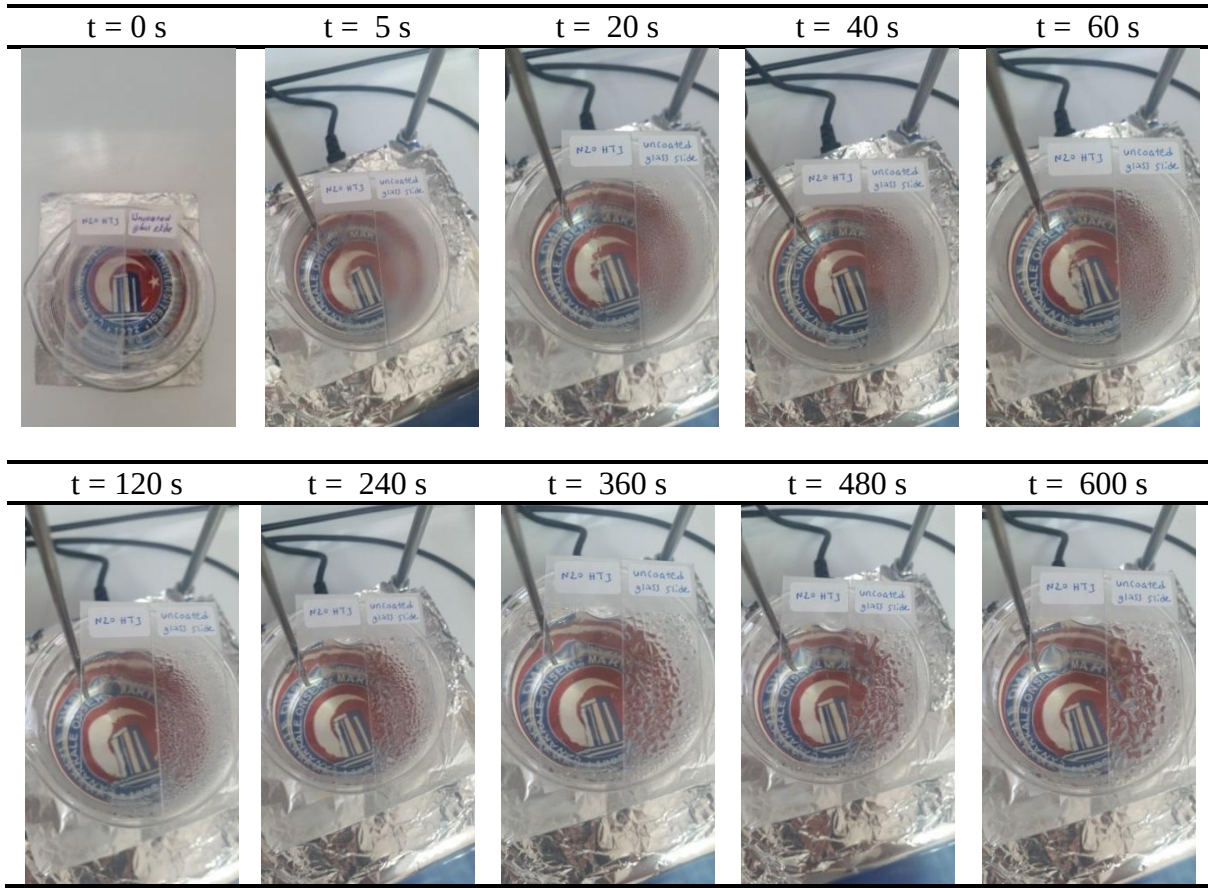
Şekil 4.44. N20-HT<sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



Şekil 4.45. N2O-HT<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



**Şekil 4.46.** N2O-HT<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

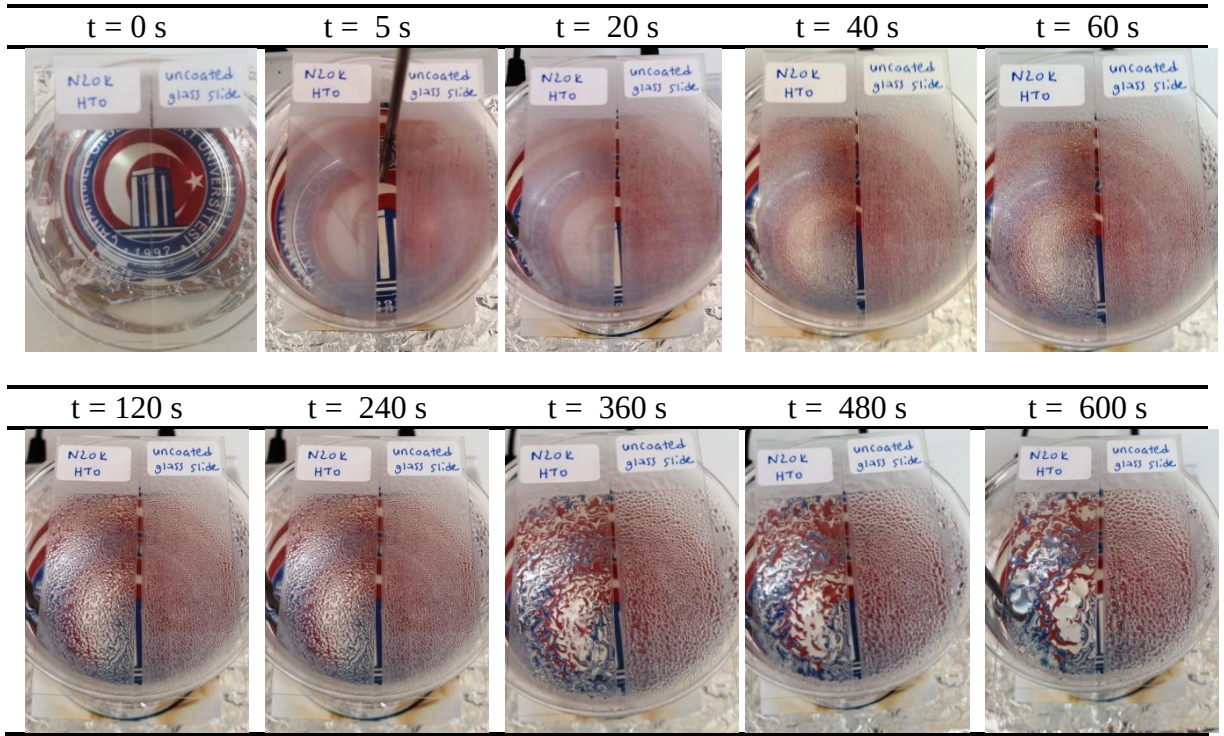


**Şekil 4.47.** N2O-HT<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

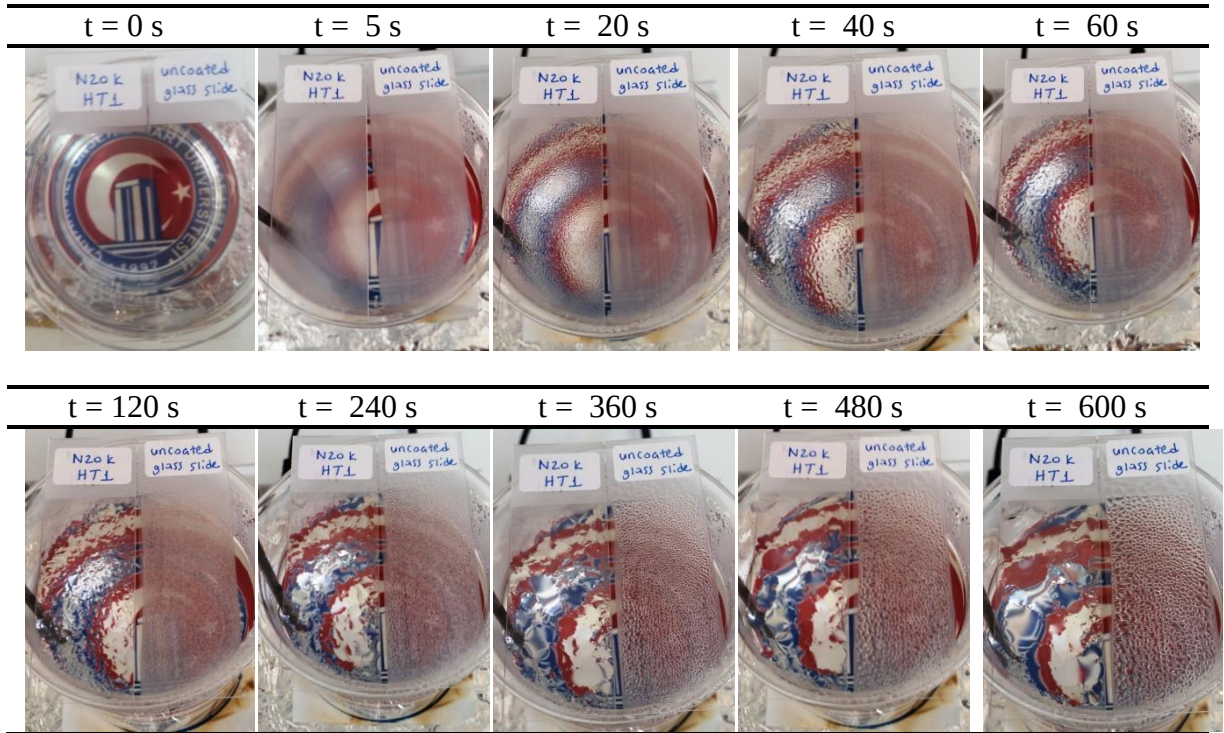
Şekil 4.48 ile 4.51 arasında tek adım- tek reaktörde sentezlenen ve p(HEMA)-TEOS-silika kompozit film kaplamaların yani N2O-HT<sub>k</sub> serisinin buğulanma görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.52 'da ise tek adım-tek reaktörde sentezlenen ancak kondenzasyon basamağının son iki saat de başlatıldığı ve silika içeriği %20 olan (N2O-HT<sub>2k</sub>\*), kompozit film kaplamasının buğulanma testleri görülmektedir.

Tek adımda sentezlenen kompozit filmler de iki adımda sentezlenen N2O-HT serisi gibi temas açısı değerlerine uygun buğulanma sonuçları vermişlerdir. Ancak N2O-HT<sub>k</sub> serisinin buğulanma sonuçları N2O-HT serisinin buğulanma sonuçlarına göre daha olumsuzdur. Sadece N2O-HT<sub>3k</sub> kaplaması süperhidrofil özellik gösterdiği için sadece onda buğulanma görülmemiştir. Buğulanma olmamasına rağmen yüzey üzerinde ince su filmi oluşmuştur. Bunun nedeni içerdiği fazla silikaların bir araya gelerek yüzey üzerinde ciddi boşlukların oluşması ve buharın hızla bu boşluklara girerek yoğunlaşmasıdır.

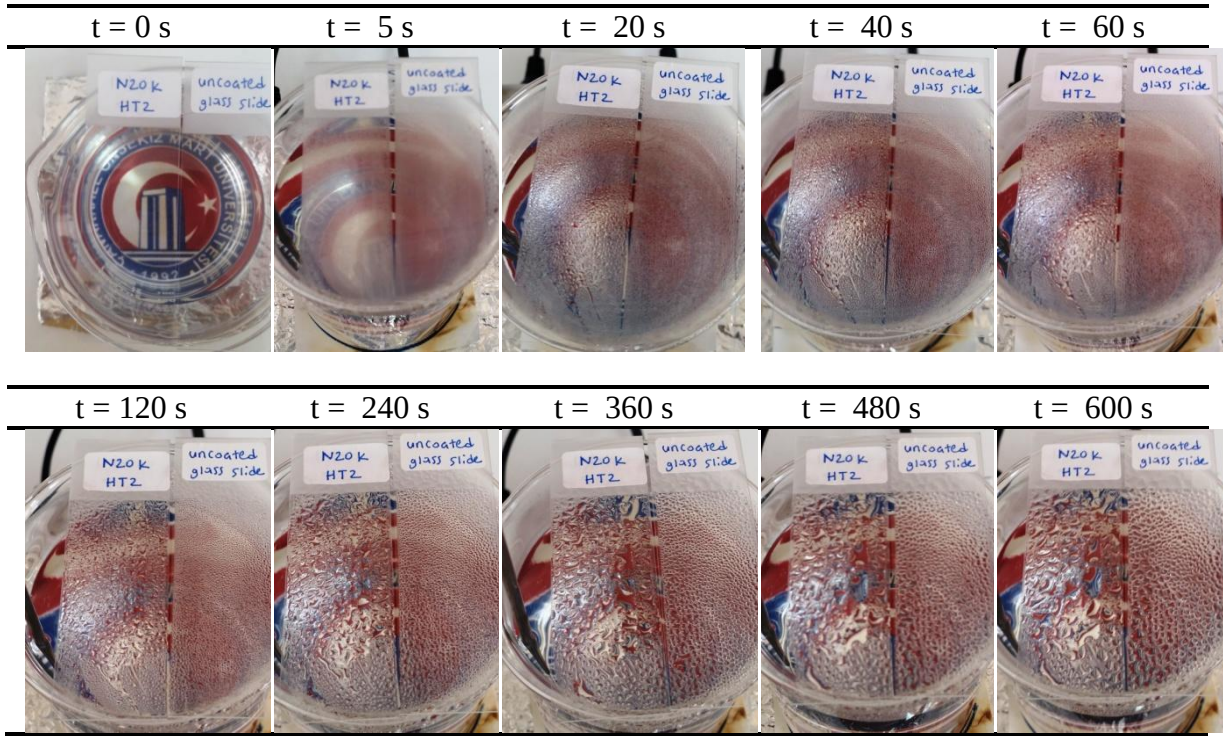
N2O-HT<sub>2k</sub>\* kompozit filmide de N2O HT<sub>2</sub> kompozit filmi gibi buğulanma testini başarı ile sonuçlandırmıştır (Şekil 3.52).



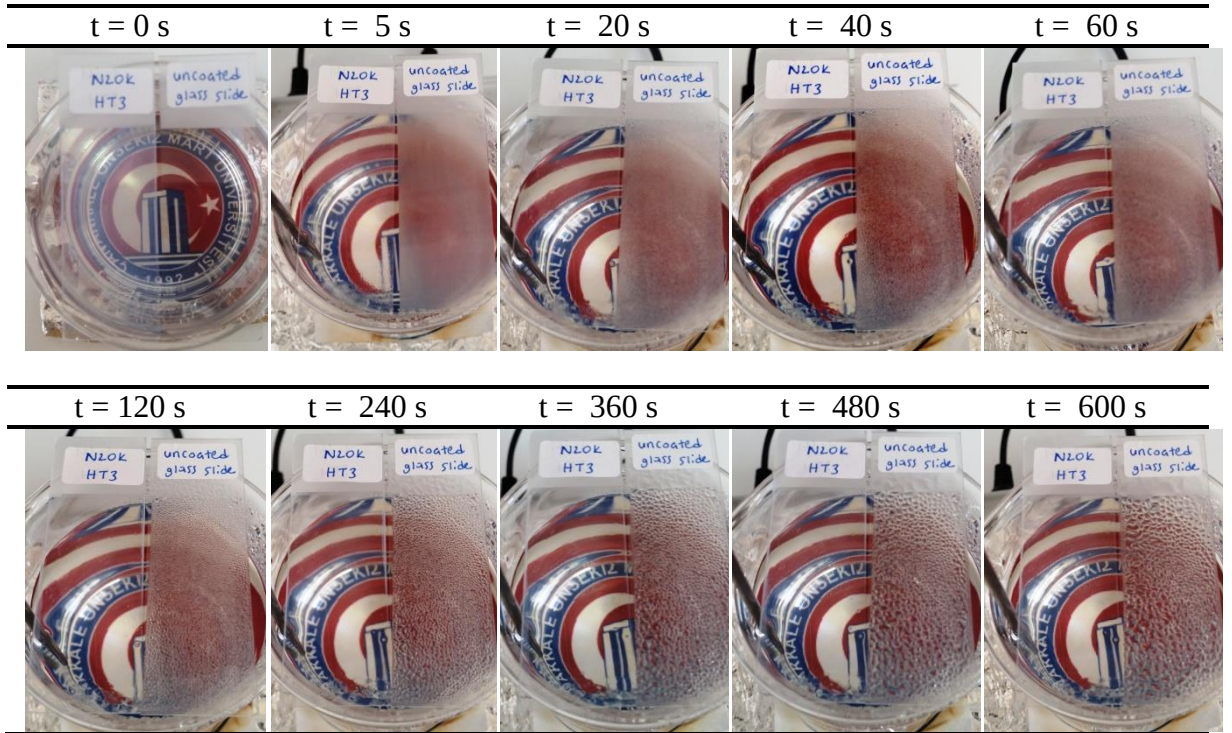
Şekil 4.48. N2O-HT<sub>0</sub>k filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



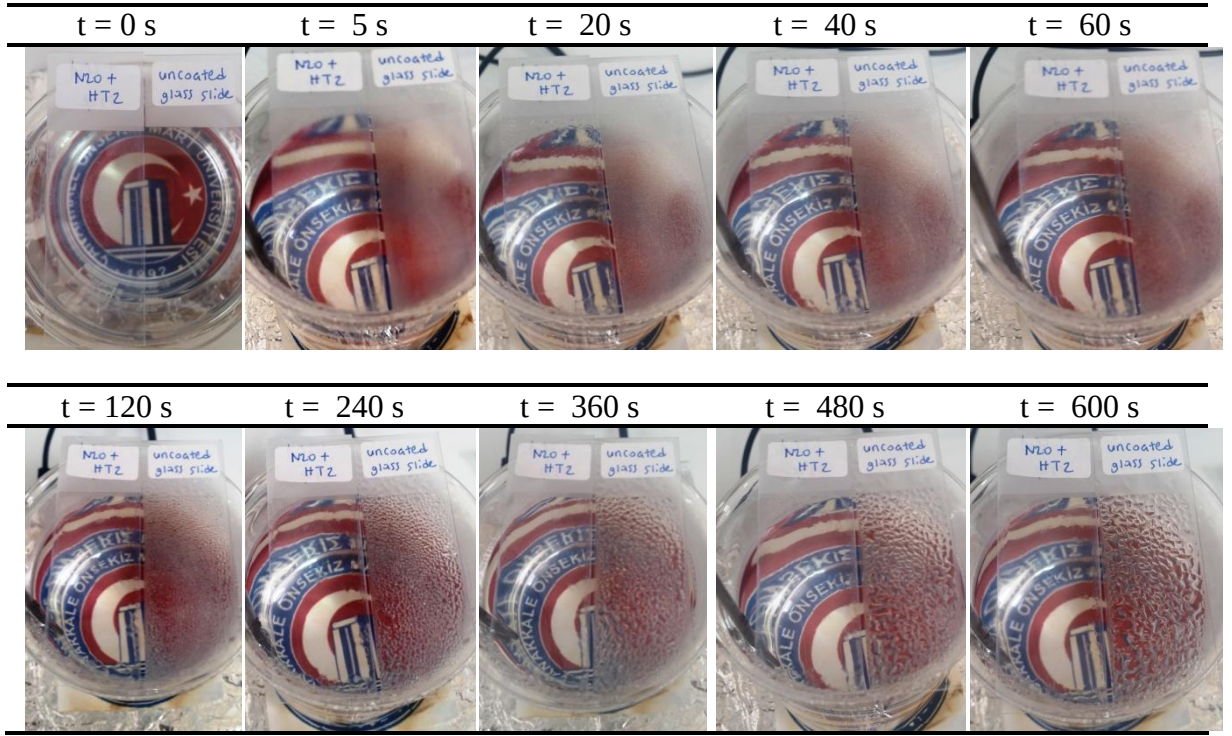
Şekil 4.49. N2O-HT<sub>1</sub>k filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



Şekil 4.50. N2O-HT<sub>2</sub>k filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

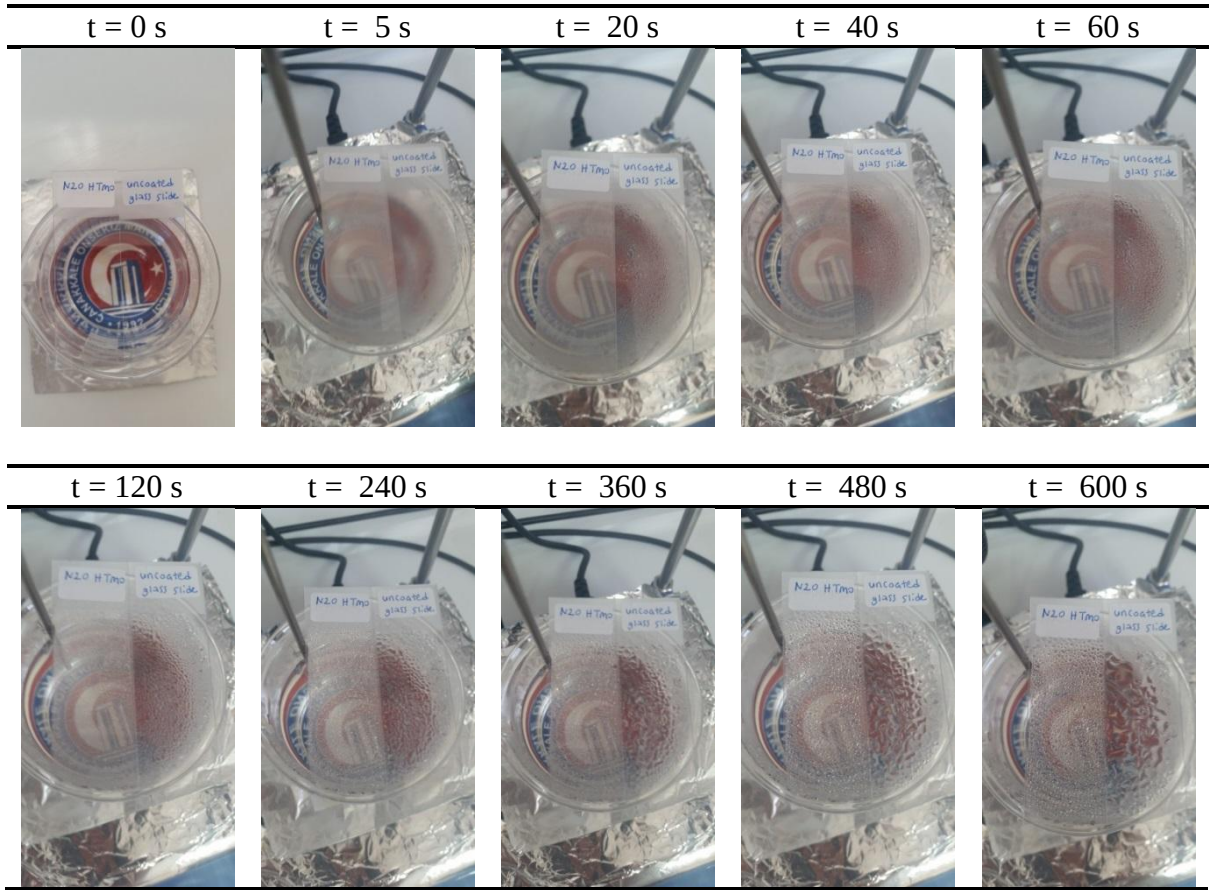


Şekil 4.51. N2O-HT<sub>3</sub>k filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

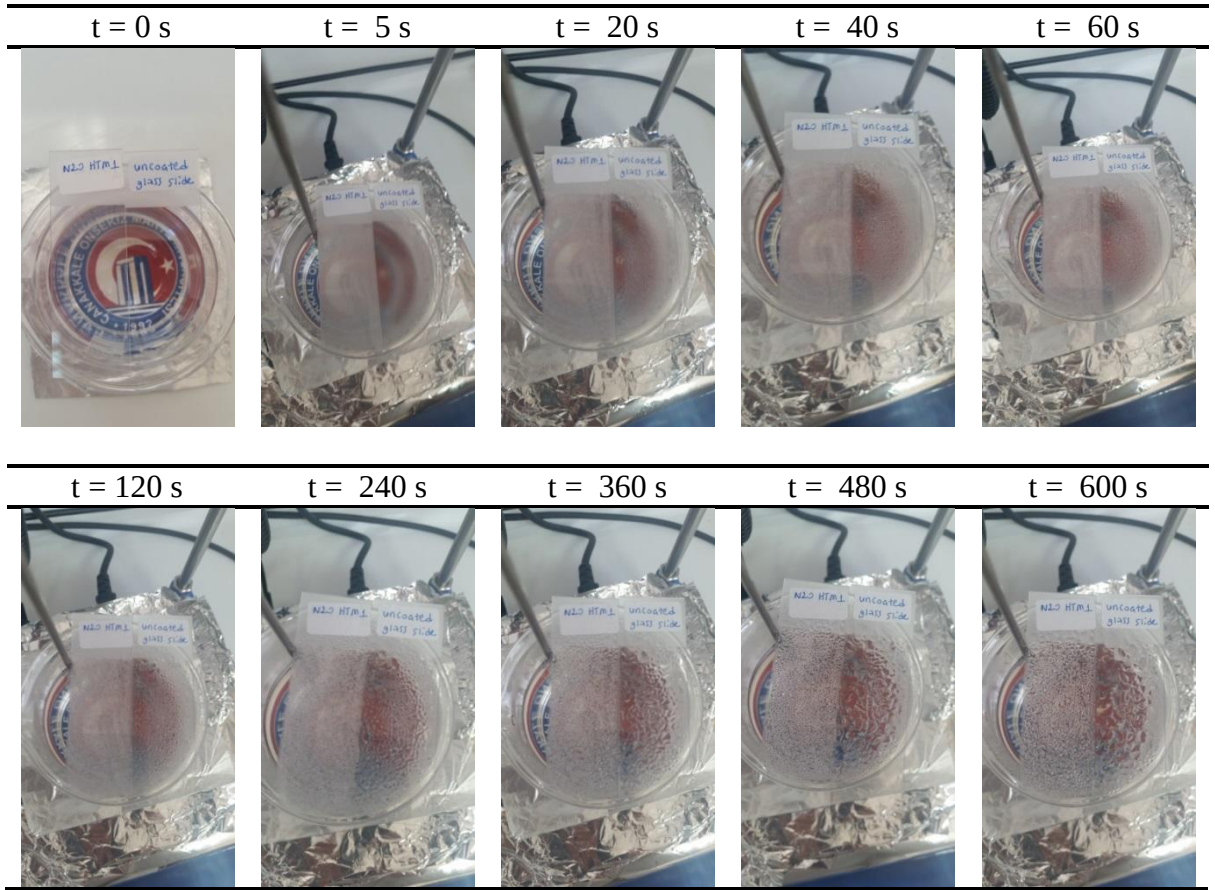


**Şekil 4.52.** N2O-HT<sub>2</sub>k\* filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

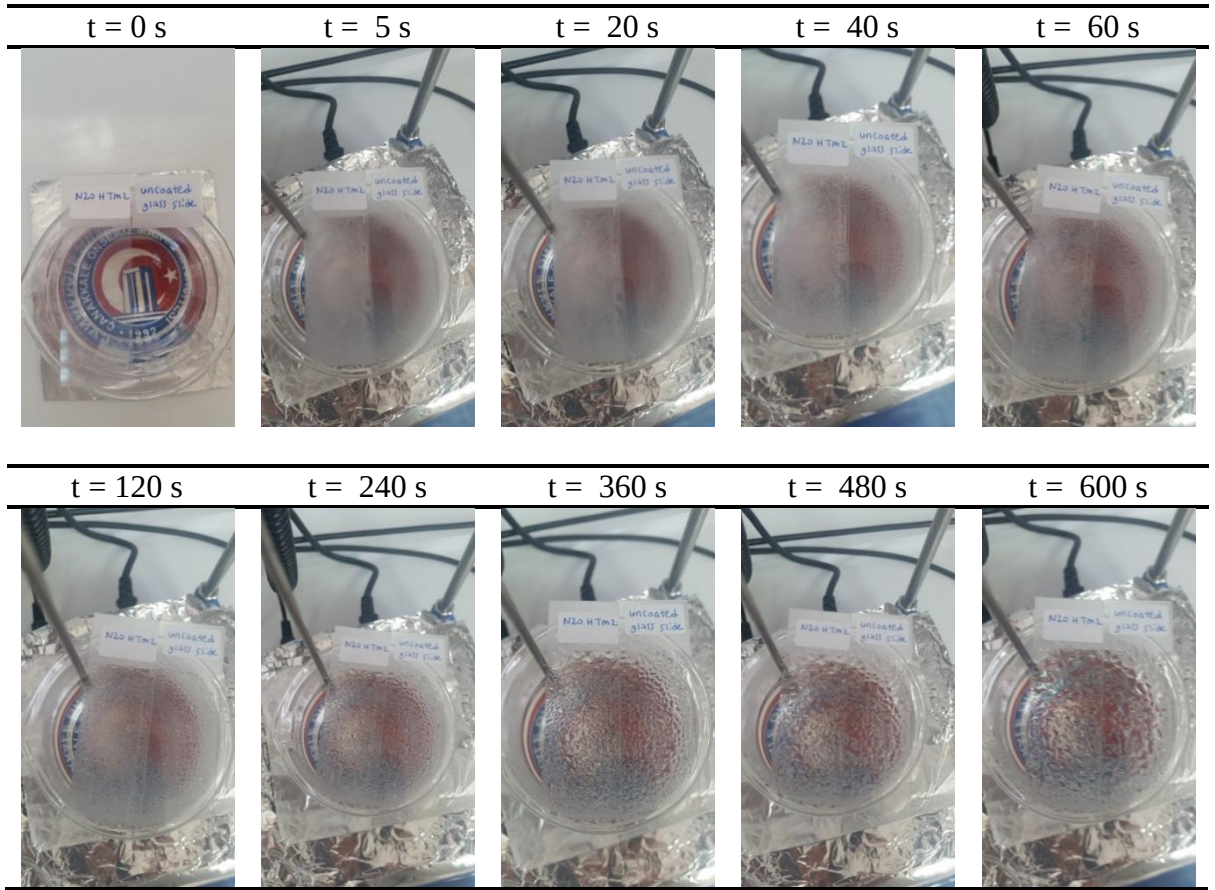
İki adımda sentezlenen N2O-HTM serisinin kompozit filmlerin buğulanma görüntüleri Şekil 4.53 ile 4.56 arasındadır. Tüm kaplamalar 5. saniyede buğulanmışlardır. Homo TMMS kaplı yüzeylerin buğulanma görüntülerinin aynısı gerçekleşmiştir. Yüzeyler hidrofobik özellik gösterdiği için, buğulanma olmuş ancak topaklanma olmamıştır. Yani buhar zerrecikleri bir araya gelip büyümek yerine, ilk zerrenin büyüdüğü görülmüştür. Çünkü TMMS yüzeyleri hidrofobik olduğu için su damlası yüzey üzerine yayılmak yerine, damla şeklinde büyüyerek artmıştır.



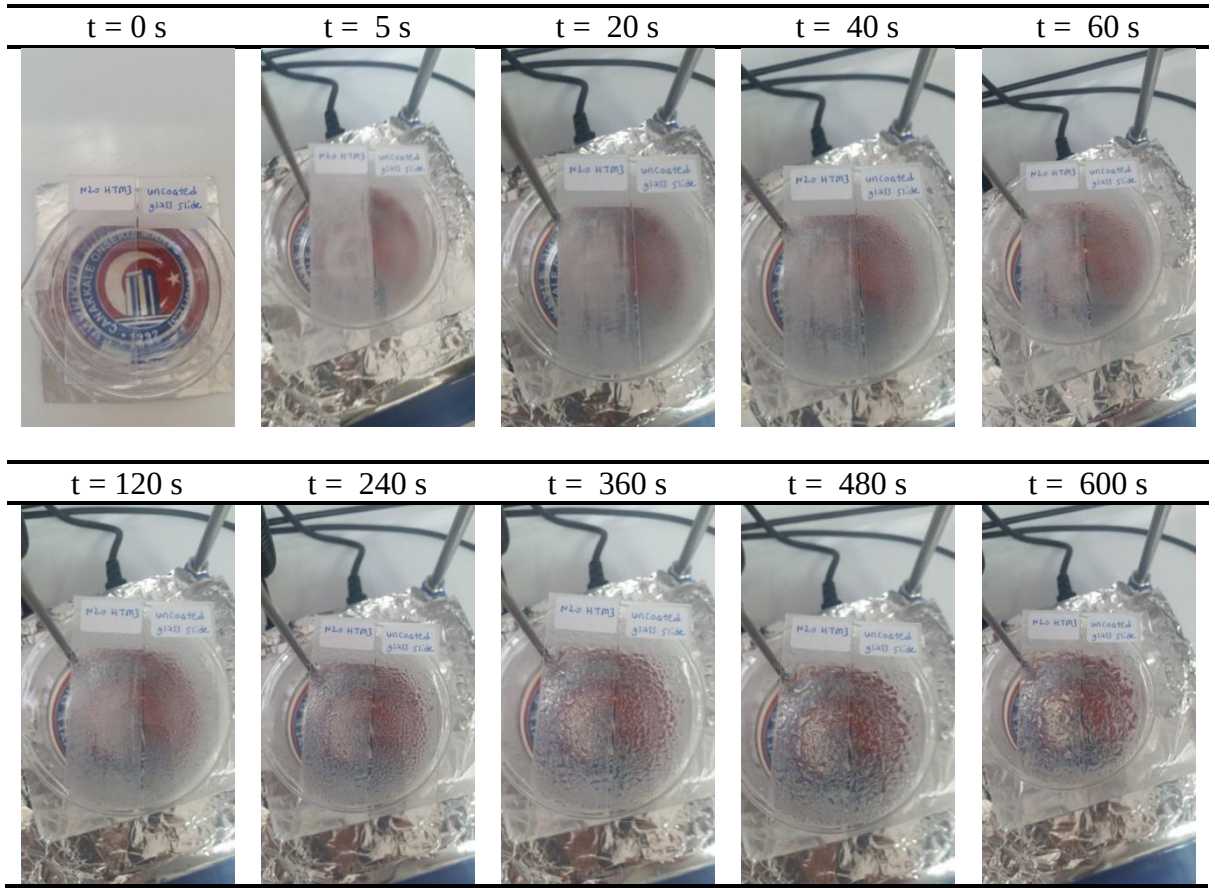
**Şekil 4.53.** N2O- $\text{HTM}_0$  filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



**Şekil 4.54.** N2O-HTM<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

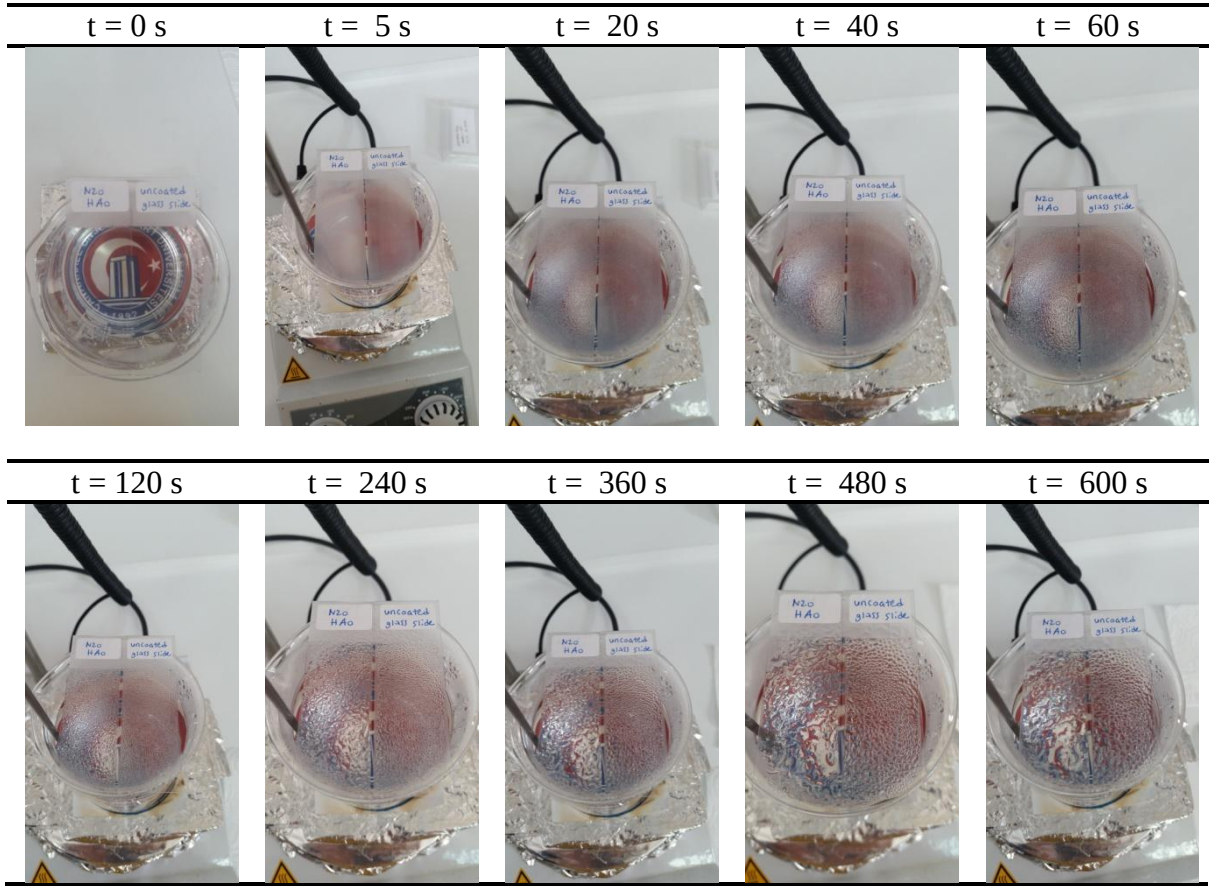


**Şekil 4.55.** N2O-HTML<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

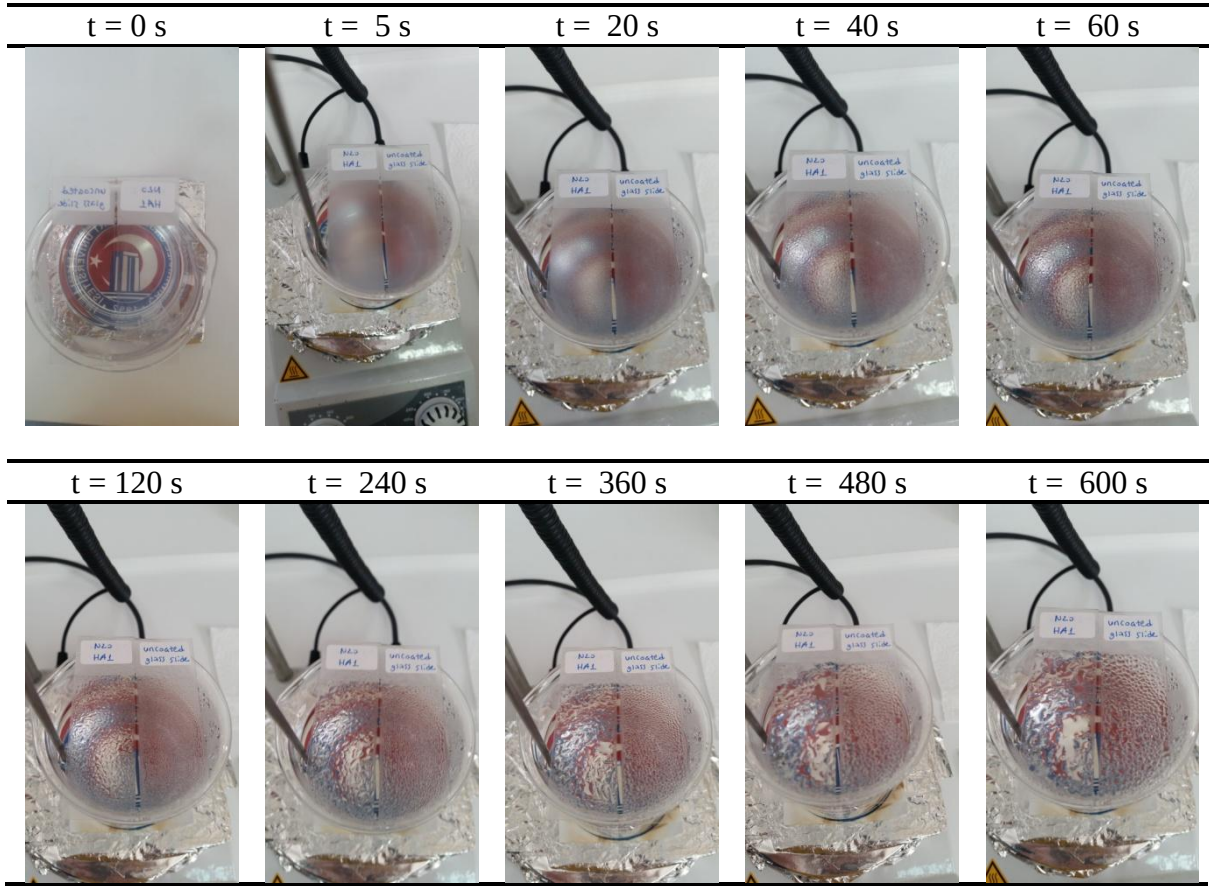


**Şekil 4.56.** N2O-HTM<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

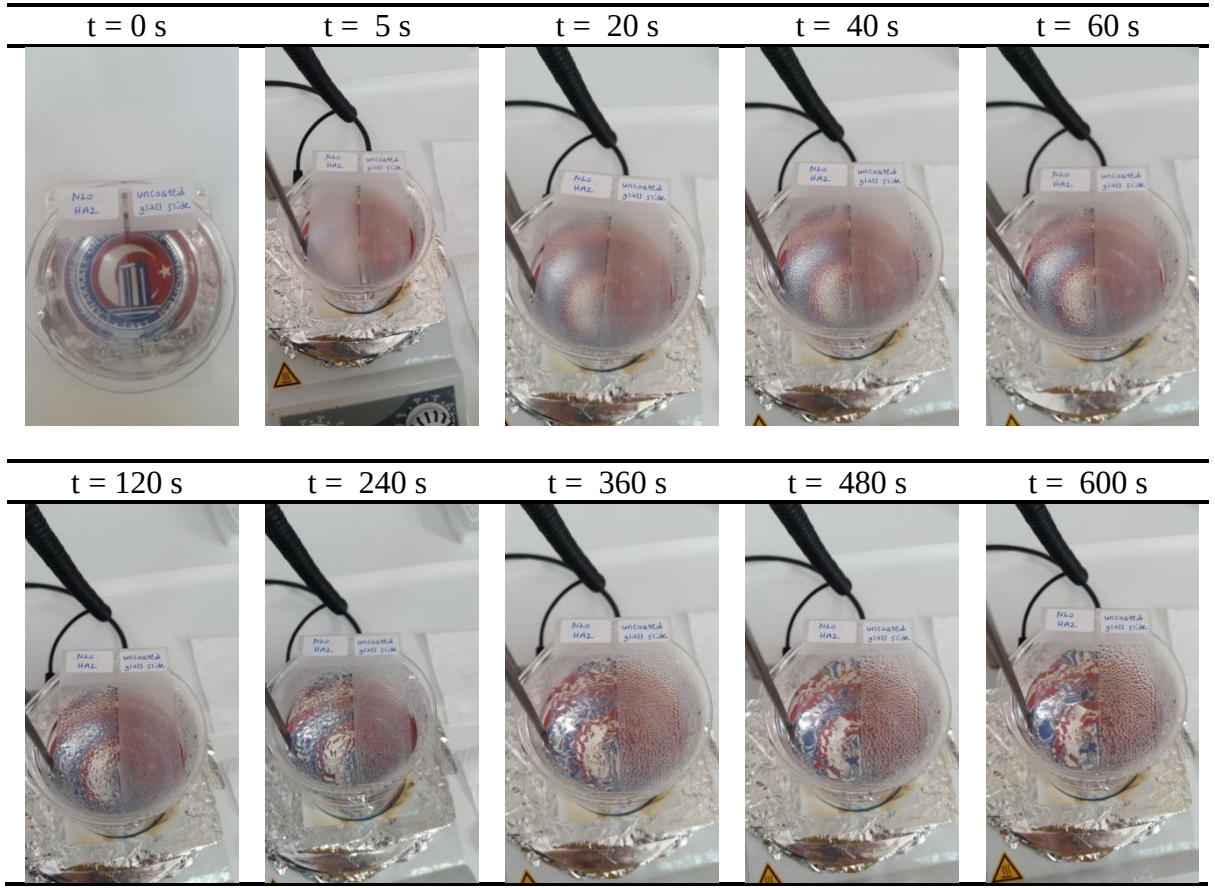
İki adımda sentezlenen N2O-HTA serisinin tüm yüzeylerin buğulanma görüntüleri Şekil 4.57 ile 4.60 arasındadır. İçerisinde silika bulundurmeyen N2O-HA<sub>0</sub> kaplamasında ve N2O-HA<sub>1</sub> kaplamaları için 5. saniye buğulanma, 40. saniyeden sonra ise topaklanma olduğu görülmektedir. Ve 480. Saniyede su buharlarının birleşerek ince su filmi oluşturduğu görülmektedir. Bunun yanında silika oranı arttıkça N2O-HA<sub>2</sub> ve N2O-HA<sub>3</sub> kaplamaları içinde buğulanma 5. saniyede gerçekleşirken, topaklanma 20. saniyede gerçekleşmiştir. Su buharlarını birleşip sıvı film oluşturması da 360. saniyede olmuştur.



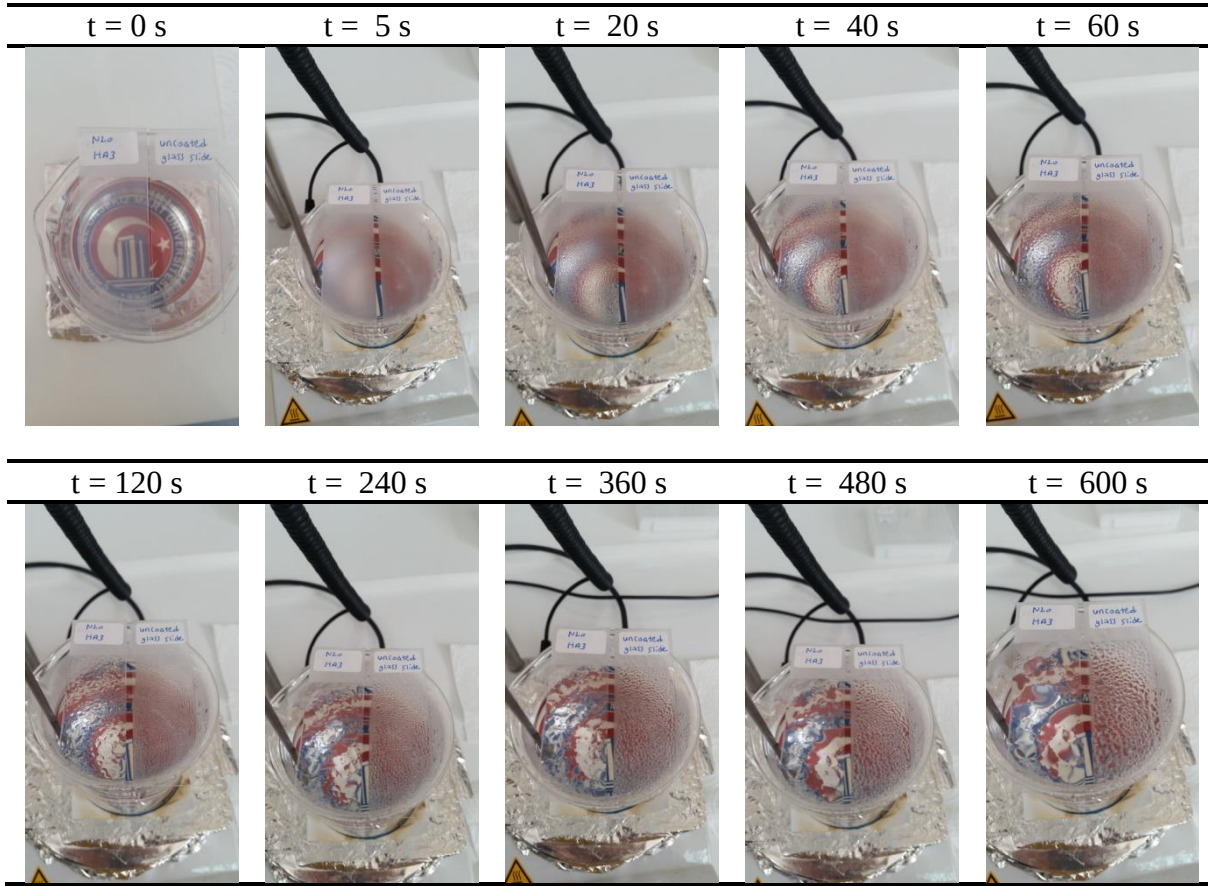
**Şekil 4.57.** N20-HA<sub>0</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



**Şekil 4.58.** N20-HA<sub>1</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



**Şekil 4.59.** N2O-HA<sub>2</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri



**Şekil 4.60.** N2O-HA<sub>3</sub> filminin zamana karşı buğulanma görüntüleri

Buğulanma testini başarıyla geçen kaplamalar ise iki adımda sentezlenen N2O-HT<sub>2</sub> ile tek adım tek reaktörde ancak son 2 saat TEOS eklenen N2O-HT<sub>2</sub>\*k olmuştur.

#### 4.6. Mekanik Yapı Karakterizasyonları

Kaplama yapılmış cam yüzeyler sırasıyla mekanik testlere ve aşındırma testlerine tabi tutulmuştur. N20-H, N20-T, N20-TM, N20-A, N20-HT, N20-HTk, N20-HTM ve N20-HA serileri için test sonuçları Çizelge 4.14 ile 4.21 arasında verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde N20-T serisi %18 HCl dışında tüm kimyasallara dayanaklı olduğu, aşınma testinden de başarıyla geçtiği görülmektedir (Çizelge 4.14).

**Çizelge 4.14.** TEOS-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu         | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|--------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-T <sub>0</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | +        | +            |
| N20-T <sub>1</sub> | +       | Belirsiz | +           | +           | +     | +        | +            |
| N20-T <sub>2</sub> | +       | Belirsiz | +           | +           | +     | +        | +            |
| N20-T <sub>3</sub> | +       | Belirsiz | +           | +           | +     | +        | +            |

TMMS-silika çözeltisiyle kaplama yapılmış cam yüzeylerin mekanik testleri sonuçları incelendiğinde ise potasyum hidroksit dışında tüm kimyasallara karşı dayanıklı olduğu görülmektedir. Ancak aşınma testi karşısında başarısız olmuştur (Çizelge 4.15).

**Çizelge 4.15.** TMMS-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu          | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|---------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-TM <sub>0</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | Belirsiz | ?            |
| N20-TM <sub>1</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | Belirsiz | -            |
| N20-TM <sub>2</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | -        | -            |
| N20-TM <sub>3</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | Belirsiz | -            |

APTES-silika çözeltisi ile kaplanmış cam yüzeylerin mekanik testleri incelendiğinde ise potasyum hidroksit dışında diğer kimyasallara karşı dayanıklı olduğu, aşınma testin de ise %20 ve %30 silika içeren kaplamaların başarısız olduğu görülmektedir (Çizelge 4.16).

**Çizelge 4.16.** APTES-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu         | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|--------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-A <sub>0</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | Belirsiz | +            |
| N20-A <sub>1</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | Belirsiz | +            |
| N20-A <sub>2</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | -        | -            |
| N20-A <sub>3</sub> | +       | +        | +           | +           | +     | Belirsiz | -            |

HEMA-silika çözeltisiyle kaplı cam yüzeylerin mekanik testi sonuçlarına bakıldığında ise tüm kimyasal maddelere karşı dayanaksız olduğu ve aşınma testinden de geçemediği görülmektedir (Çizelge 4.17). Kompozit çözeltilerin mekanik testleri incelenip HEMA polimerinin dayanaklığına karar verilecektir.

**Çizelge 4.17.** HEMA-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu         | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|--------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-H <sub>0</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-H <sub>1</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-H <sub>2</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-H <sub>3</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |

HEMA-TEOS kompozit çözeltisiyle yapılan kaplamaların mekanik incelendiğinde tüm kimyasallara karşı dayanıksız olduğu görülmüştür (Çizelge 4.18). Sadece TEOS ile kaplı yüzeyler (Çizelge 4.14) %18 HCl hariç dayanıklı olmasına rağmen kompozit halde mekanik dayanımını yitirmiştir. Sadece HEMA ile kaplı yüzeyler (Çizelge 4.17) ise mekanik testleri geçememiştir. Bu nedenle kompozit çözelti de HEMA'dan dolayı mekanik dayanıklılığı yoktur. Aynı durum aşınma testi için de geçerlidir.

**Çizelge 4.18.** HEMA-TEOS Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu          | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|---------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-HT <sub>0</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | +        | -            |
| N20-HT <sub>1</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HT <sub>2</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HT <sub>3</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |

HEMA- TMMS (Çizelge 4.19) ve HEMA- APTES (Çizelge 4.20) kompozit çözeltilerle yapılan kaplamaların mekanik testleri incelendiğinde de tıpkı HEMA-TEOS kaplamalarında olan durum söz konusudur. Sadece APTES ve TMMS içeren kaplamalar mekanik testlerden geçtiği halde HEMA ile yapılan kaplamalar mekanik testler karşısında

dayanıksızdır. Sonuç olarak HEMA polimerinin hidrofilik özelliğini arttırmasına rağmen, mekanik dayanıklılığı olmadığı için olumsuz bir durum sergilemektedir.

**Çizelge 4.19.** HEMA-TMMS Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu           | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|----------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-HTM <sub>0</sub> | +       | -        | +           | +           | +     | +        | -            |
| N20-HTM <sub>1</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HTM <sub>2</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HTM <sub>3</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |

**Çizelge 4.20.** HEMA-APTES-Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu          | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|---------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-HA <sub>0</sub> | -       | -        | -           | Belirsiz    | -     | -        | +            |
| N20-HA <sub>1</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | +            |
| N20-HA <sub>2</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HA <sub>3</sub> | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |

**Çizelge 4.21.** Tek adımda sentezlenen HEMA-TEOS Silika kompozit çözeltisiyle kaplı cam mekanik test sonuçları

| Örnek Kodu             | % 3 HCl | % 18 HCl | Laktik Asit | Sitrik Asit | NaClO | % 30 KOH | Aşınma Testi |
|------------------------|---------|----------|-------------|-------------|-------|----------|--------------|
| N20-HT <sub>0</sub> k  | -       | -        | -           | Belirsiz    | -     | Belirsiz | Belirsiz     |
| N20-HT <sub>1</sub> k  | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HT <sub>2</sub> k  | -       | -        | -           | Belirsiz    | -     | -        | -            |
| N20-HT <sub>3</sub> k  | -       | -        | -           | -           | -     | -        | -            |
| N20-HT <sub>2</sub> k* | -       | -        | -           | -           | -     | -        | +            |

#### 4.7. Bulguların Tartışılması

Tez çalışmasında sol-gel yöntemi ile tek adımda süperhidrofilik poli (hidroksi etil metakrilat) + Tetraetilortosilikat kompozit malzeme sentezi yapılmıştır. Cam yüzeylere döndürerek kaplama yöntemi ile kompozit malzeme kaplanarak buğulanmayan, ışığı geçiren yüzeyler elde edilmiştir. Yüzeylerin özelliklerinin anlaşılabilmesi için karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Yüzey temas açısı ölçümleri ile yüzeylerin ıslanabilirlik davranışları incelenmiştir. Yüzeylerin pürüzlülük özellikleri AFM ve SEM ile ışık geçirgenliği UV spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. Kaplamaları oluşturan kompozit çözeltilerin yapısal karakterizasyonu ise XRD ve FT-IR ile yapılmıştır. Cam yüzeylerin buğulanma özelliğinin incelenmesi buğulanma testi ile yapılmıştır. Cam yüzeylerin mekanik testleri ise Çanakkale Seramik Arge merkezinde yapılmıştır.

Silika alkoksitlerin polimer sentezleri sol-gel reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Silika alkoksisilan olarak TEOS, APTES ve TMMS, çözücü olarak metanol/su karışımı, katalizör olarak ise sulu  $\text{NH}_4\text{F}$  kullanılmıştır.  $\text{NH}_4\text{F}$  reaksiyonu hızlandırmakla beraber, optimum miktarı ayarlanmadığı takdirde kondenzasyon reaksiyonunu aşırı hızlandırıp aniden jelleşme başlamaktadır. 0,1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  çözeltisinden 2 mL eklenmesi durumunda jelleşme reaksiyon sırasında olmakta ve çözeltiyi kaplama yapmaya izin vermemektedir. Diğer yandan aynı çözeltiden 0,1 mL eklenmesi durumunda çözeltinin oda sıcaklığında 12 gün jelleşmeden kaldığı görülmüştür. Bu yüzden katalizör olarak tüm denemelerde 0,1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  sulu çözeltisinden 0,1 mL eklenmesine karar verilmiştir.

Tek adım-tek reaktör ve iki adım iki reaktörde gerçekleştirilen kompozit sentezinde HEMA' nın başlangıç derişimi 0,5 ile 2 M arasında değiştirilmiştir ve HEMA derişiminin kaplama üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan denemelerde yüksek HEMA konsantrasyonunda kompozit çözeltinin viskozitesi artmış ve yapılan kaplamaların ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. Diğer yandan başlangıç derişimi 0,5 M olduğu durumda yapılan kaplamalarının lekeli olduğu ve homojen olmadığı görülmüştür. Başlangıç derişimi 1 M HEMA çözeltisi ile yapılan denemelerde hem kaplamaların ışık geçirgenliğinin iyi olduğu hem de kaplamaların homojen olduğu görülmüştür. Bu yüzden 1 M HEMA derişimi tüm denemelerde kullanılmıştır.

Pürüzlülüğü sağlayan hidrofilik silikaların çözelti içerisinde ki homojenize olması önemli bir basamaktır. Çünkü hidrofilik silikaların homojen şekilde kompozit çözeltide dağılması, cam yüzeylerin ışık geçirgenliğini ve ıslanabilirliğini etkilemektedir. Çözelti

içerisinde dağılmayan silikalar, yüzey üzerinde belli yerde birikerek yüzeylerin düzgün kaplanmamasına neden olur. Silika partiküllerin homojen dağılımı için ultra ses etkisi kullanılmıştır. Ancak denemelerde seçilen çözücü çiftinin silikaların homojen dağılımı üzerine etkisi olduğu görülmüştür. Çözücü olarak metanol/su ve THF/IPA çiftleri seçilmiştir. HEMA-TEOS kompozit çözeltilerinin THF/IPA metanol/su çözücü çiftlerindeki denemelerinde metanol/su çözücü çifti kullanıldığı zaman hem su temas açısının daha düşük çıktığı hem de filmlerin THF/IPA çözücü çiftine göre daha homojen bir dağılım verdiği bulunmuştur. Ayrıca metanol/su çözücü çifti, THF/IPA çözücü çiftine göre daha az toksit olması da bir avantajdır. Bu yüzden denemelerde metanol/su çözücü çifti seçilmiştir. Tüm denemelerde metanol/su mol oranı sabit 5.5/1 olarak ayarlanmıştır.

Cam yüzeylerin kaplanması farklı kaplama teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların homojen olup olmamasına göre karar verilmiştir. Yüzeylerin farklı noktalardan ölçülen temas açısı değerlerinin birbirine yakın olması yüzeylerin homojen olarak kaplandığının göstergesidir. Daldırarak kaplama yönteminde, çözeltinin yoğunluğu ve daldırma hızı kaplama kalınlığını etkileyen bir faktördür. Daldırma yöntemiyle kaplanan cam yüzeylerin alt tarafına doğru çözelti birikmesi sebebiyle, homojen kaplama gerçekleşmemiştir. Püskürtme ile kaplama yönteminde ise püskürtme tabancasının otomatik olmaması, deneme sisteminde ki çok fazla parametrenin olması ve kaplama deney yapanın el tecrübesinden çok fazla etkilendiği için kaplamalarda özellikle film kalınlıkları ve homojenlikte tutarsızlıklar olmuştur. Döndürme ile kaplama tekniği ile yapılan kaplamaların homojen çıkması ve kaplamanın farklı bölgelerinde aynı su temas açılarının ölçülmesi kaplama tekniği olarak döndürme ile kaplama seçmemize neden olmuştur.

Alkoksisilan-silika kompozit koloidal çözeltilerin dönerek kaplanması sonucu elde edilen kaplamaların öncelikle ıslanma özellikleri karakterize edilmiştir. Alkoksisilanlar ile p(HEMA) polimerinin kompozit çözeltisi oluşturulmadan önce, TEOS, APTES, TMMS alkoksisilanlarının ve p(HEMA) homo polimerinin farklı silika içerikli filmleri sentezlenmiştir. İçerisinde hiç silika bulundurmayan pürüzsüz kaplamaların su temas açılarına göre TEOS, APTES ve p(HEMA)'ın hidrofilik özellikte olduğu, TMMS'in ise hidrofobik özellikte olduğu görülmüştür. Pürüzlülüğün artması sonucu yüzeyler arasına hava paketçikleri dolacaktır. Su damlası hava paketçiklerinin üzerinde duracaktır ve katı sıvı arası adhezyon kuvvetlerinin etkisi azalacaktır. Böylece, sıvı damlasının yüzeyle teması azalacaktır. TMMS-silika partikül kompozit filmlerinde artan silika oranına bağlı

olarak değişen su temas açı değerleri bu duruma örnektir. İçerisinde silika olmayan N20-TM<sub>0</sub> 112° iken, silika oranına bağlı artış ile pürüzlendirmesi sonucu temas açısı değeri 140°'ye kadar çıkmıştır. TEOS ve p(HEMA) polimerleri ise pürüzlendirme yapılmadan önce temas açısı değerleri 90°'den küçüktür. Pürüzsüz bir hidrofilik yüzeyde, pürüzlendirme sonucu yüzey temas açısı değerinin azalması ve hidrofilik özelliğinin artması beklenir. Pürüzlendirme sonucunda su damlasının hava paketçiklerinin üzerinde durmaktansa, hava paketçiklerini iterek pürüzlülük içerisine yayılma isteği tamamen katının yüksek serbest yüzey enerjisine bağlıdır. TEOS ve p(HEMA) polimerlerinin serbest yüzey enerjileri yüksektir ve su ile polimer arasındaki adhezyon kuvvetleri güçlüdür. Bu güçlü adhezyon kuvvetleri sayesinde su damlası hava paketçiklerini yüzeyden iterek sıvının yüzey üzerinde yayılmasını sağlar. TMMS polimerinde ise TEOS ve p(HEMA)'ya göre daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Bu yüzden TMMS polimerinde artan pürüzlülük ile su temas açısı değeri artar. TEOS ve p(HEMA) polimerlerinin silika ile kompozit filmlerinde su temas açısı değerleri artan silika oranı ile TEOS için 56°'den 21°'ye ve p(HEMA) için 46°'den 40°'ye düştüğü görölmüştür. Diğer yandan APTES homo polimeri pürüzsüz su temas açısı değeri 75° olup hidrofilik karakterdedir. Beklenen artan pürüzlülük ile hidrofilik özelliğinin artması yani su temas açısı değerinin düşmesi şeklindedir. Ancak APTES-silika kompozit filmleri için bu durum geçerli olmamıştır ve artan silika oranıyla APTES-silika kompozit filmlerinin açısı 75°'den 120°'ye artmıştır. Bunun nedeni, APTES ile su molekülleri arasında ki adhezyon kuvvetlerinin su molekülleri arasında ki kohezyon kuvvetlerini yenecek kadar güçlü olmaması ve dolayısıyla su damlasının pürüzlülük içerisindeki hava paketçiklerinin içerisine yayılamamış olmasından kaynaklıdır. Alkoksisilan homo polimerleri (TEOS, TMMS ve APTES) ve p(HEMA) homo polimerleri ince film su temas açısı sonuçları bize, TEOS ile p(HEMA) polimerlerinin süperhidrofilik yüzeyler için daha uygun olduğudur. Bu nedenle p(HEMA)-TEOS-silika kompozit çözelti kaplamalarının, p(HEMA)-APTES-silika ve p(HEMA)-TMMS-silika kompozit çözelti kaplamalarına göre hidrofilik özellikte olacağı düşünölmüştür.

Alkoksisilan ve p(HEMA) homo yüzeylerin artan silika içeriğine bağlı olarak buğulanma testleri, kaplama yapılmamış ve kaplama yapılmış cam yüzeylerin 80°C su üzerine aynı anda konularak, 10 dakika boyunca bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Alkoksisilan ve p(HEMA) homopolimerlerinin buğulanma testleri sonucu tüm filmlerde buğulanma görölmüştür. Ancak filmlerdeki ilk buğu zerreciklerinin bir araya gelerek topaklanma denilen süre hepsinde farklı olmuştur. P(HEMA)-silika kompozit filmleri ve

silika içermeyen p(HEMA) filmide 5. saniyede buğulanmaya başlamıştır. Silika olmayan p(HEMA)'da zerreciklerin birleşerek tüm yüzeyi kaplaması 20. saniyede olurken, silika oranı arttıkça topaklanma olayı 5. saniyede gerçekleşmiştir. Artan silika ile yüzeyde su zerreciklerinin artması ve birleşerek topaklanması normaldir. Çünkü yüzeyin hidrofilikliği artmıştır. TEOS silika kompozit filmleri ve silika içermeyen TEOS yüzeylerinde de 5. saniyede buğulanma başlamıştır. Hiç silika içermeyen TEOS üzerinde 5. saniye sonrası yüzey tamamen buğu zerrecikleri ile doludur ve topaklanma yoktur ve ilk topaklanma ancak 120. saniyede başlamıştır. Diğer yandan içerisinde %10 silika içeren TEOS (N20-T<sub>1</sub>) ise 20. saniyede topaklanmanın oluştuğu, N20-T<sub>2</sub> ve N20-T<sub>3</sub> de ise 5 saniyede topaklanmanın başladığı görülmektedir. Artan silika içeriği ile topaklanma doğrusal olarak artmıştır. APTES yüzeyleri incelendiğinde TEOS yüzeyine benzer şekilde artan silika ile topaklanmanın arttığı görülmüştür. Bunlardan farklı olarak TMMS yüzeyi hidrofobik karakter taşıdığı için yüzeylerin topaklanmadığı ve buğu zerreciklerinin birleşerek büyüme yerine ilk zerrenin büyüdüğü görülmüştür. Bunun sebebi ise hidrofobik damlanın hacminin yüzey alanını genişleterek artması yerine damla şeklinin büyümesi şeklinde artmasından kaynaklıdır.

P(HEMA) ile alkoksilan kompozit filmleri önce iki adımda gerçekleştirilmiştir. Alkoksilanlar ayrı yerde sentezlenmiş, p(HEMA) ayrı yerde sentezlenmiş oluşan polimerler hidrofilik silikalarla karıştırılarak kompozit çözeltiler elde edilmiştir. Kaplamaların karakterizasyonları yapılarak yüzey özellikleri tartışılmıştır. İki adımda gerçekleşen p(HEMA)-TEOS-silika kompozit çözeltisi (N20-HT serisi) artan silika oranıyla yüzey temas açısı azaldığı görülmüştür. İçerisinde silika olmayan N20-HT<sub>0</sub> temas açısı 46° iken, %20 ve %30 silika oranı içeren kaplamalarda temas açısı değeri 5°'den düşük çıkmıştır. Hidrofilik özelliğin yüzeylerin pürüzlendirilmesiyle arttığı AFM sonuçlarında da görülmüştür. Silika içeriği % 10 olan N20 HT<sub>1</sub> kompozit filmde RMS değeri 376 nm iken, silika içeriği % 30 olan N20 HT<sub>3</sub> kompozit filminde 465 nm olmuştur. N20-HT kompozit filmlerinin 20000 büyütülmüş SEM görüntüleri incelendiğinde, N20-HT<sub>2</sub> ve N20-HT<sub>3</sub> filmlerinde pürüzlendirme sonucu ciddi boşlukların oluştuğu görülmektedir. Yüzeye damlatılan su bu boşlukların arasına sızarak yayılma göstermiştir. Ancak N20-HT<sub>3</sub> filmi için çok daha büyük boşluklar gözlemlenmiş, oluşan boşluklara sıyan sıvı hacmi artacağı için yüzeyde yayılma daha hızlı meydana gelmiştir. İki adımda sentezlenen diğer kompozit filmler p(HEMA)-APTES (N20-HA serisi) ve p(HEMA)-TMMS (N20-HTM serisi) artan silika oranına bağlı olarak yüzey temas açılarında artma

görülmüştür. P(HEMA)-APTES ve p(HEMA)-TMMS kompozit filmlerinde kullanılan hidrofilik silikanın su temas açısını düşürmemesi nedeninin, TMMS ve APTES in hidrofilik silika yüzeyi üzerinde film oluşturması ve hidrofilik silikadaki hidroksi iyonlarının etkili olmadığı düşünülmektedir. XRD sonuçlarına bakıldığında silika pikinin şiddetinin düşük ve yayvan olması bu yorumu desteklemektedir.

Tez çalışmalarında yapılan denemeler arasında hidrofilik özelliği en iyi olan ve buğulanmayan yüzeyler için tek adımda sentez olmak şeklinde tekrarlanmıştır. Yapılan denemeler içinde N20-HT serisi içinde %20 ve %30 silika oranı içeren filmler buğulanmayan ve tamamen yayılan yüzeylerdir. Bu yüzden tek adım ve tek reaktör içerisinde N20 HT serisi tekrarlanmıştır. HEMA-TEOS ve hidrofilik silikalar tek bir reaktör içerisine konmuştur. AIBN varlığında HEMA' nın radikalik polimerizasyonu metanol/su karışımında polimerize olurken aynı anda aynı çözücü içerisinde TEOS un hidroliz ve kondenzasyon basamakları ilerlemektedir. Ayrıca, daha önce metanol içerisinde dispersiye edilmiş silika partikülleri de ortamda bulunmaktadır. Bu reaksiyonun iki adımdan en önemli farklı, TEOS' un sol-gel reaksiyonunun 1 saat 45 dakika yerine polimerizasyon boyunca yani 8 saat sürmesi olmuştur. İki adımda sentezlenen N20-HT<sub>2</sub> filmi tamamen yayılırken, N20-HT<sub>2</sub>k filmi 27° açı vermiştir. Sonuç olarak tek adım reaksiyonunda sadece N20 HT<sub>3</sub>k süperhidrofil özellik göstermiştir. AFM sonuçlarına bakıldığında ise, tek adımda sentezlenen N20-HTk serisi için RMS değerleri iki adımda sentezlenen N20-HT serisine göre daha düşüktür. Bu sonuçlar HTk serisinin HT serisinden daha az hidrofilik olduğunu desteklemektedir. Sonuçların böyle olması TEOS' un sol-gel reaksiyonunun 1 saat 45 dakika yerine polimerizasyon boyunca yani 8 saat sürmesi nedeniyledir. Yani hidrofilik silika partiküllerinde TEOS ile birlikte kondenzasyon vermesi nedeniyle ağsı yapıya dahil olmasına neden olmuştur. Bu yüzden tek adım reaksiyonlarında hidrofilik silikalar iki adım reaksiyonları kadar etkili olmamıştır. Bu farkı ortadan kaldırmak için % 20 silika içeren p(HEMA)-TEOS kolloidal çözeltisi tek adımda tekrarlanmış ancak ortama silika partiküller, TEOS ve NH<sub>4</sub>F son 2 saat kala eklenmiştir (N20 HT<sub>2</sub>\*). XRD grafikleri incelendiği zaman N20 HT<sub>2</sub>\* nin XRD grafiği N20 HTk serisi XRD grafiklerine göre daha keskin ve daha az yayvandır. N20 HT<sub>2</sub>\* su temas açısı değeri ise N20 HT<sub>2</sub> ile aynı değer olan 5° ve altı olarak bulunmuştur. Aynı zamanda RMS pürüzlülük değeri de N20-HT<sub>2</sub>'ye eşittir. Sonuç olarak hidrofilik silikaların polimerizasyon başında eklenerek ağsı yapıya dahil olarak kendi etkinliğini göstermediği, bu nedenle son aşamada eklenmesinin başarılı sonuç verdiği görülmüştür.

Tek adımda ve iki adımda sentezlenen p(HEMA)-TEOS kompozit filmlerinin buğulanma sonuçları da su temas açısı değerleri ile paralel çıkmıştır. Buğulanma görüntüleri incelendiği zaman, iki adımda sentezlenen N20-HT serisi için N20-HT<sub>0</sub> ve N20-HT<sub>1</sub> numunelerinde buğulanma görülürken, N20-HT<sub>2</sub> ve N20-HT<sub>3</sub> numunelerinde 10 dakika boyunca 80 °C su üzerinde herhangi bir buğulanma görülmemiştir. Ancak, N20 HT<sub>3</sub> numunesinde 60 saniye sonrası topaklanma olmadan (buğu zerrecikleri oluşmadığı için) kompozit film üzerinde ince bir su filmi meydana gelmiştir ve bu film hem beher altında yazının görünmesini kısmen engellemiş hem de üzerinde büyük su damlası oluşmuştur. Bunun sebebi ise, N20 HT<sub>3</sub> ün SEM görüntüsünde de görüldüğü gibi film üzerinde meydana gelen büyük boşluklardır. Bu boşluklarda su buharı hızlı birikmiş ve yoğunlaşmıştır. Ancak N20-HT<sub>2</sub> kompozit filmi tüm test boyunca başarılı bir sonuç vermiştir. Tek adım-tek reaktörde sentezlenen N20 HT<sub>x</sub>k serisi ve tek adım-tek reaktörde sentezlenen ve silika içeriği %20 olan (N20 HT<sub>2</sub>\*) buğulanma görüntüleri incelendiği zaman N20-HT<sub>x</sub>k serisi buğulanma sonuçları N20 HT serisi buğulanma sonuçlarına göre daha kötü sonuç vermiştir. Çünkü yüzeylerin ıslanabilirliği N20-HT serisine göre daha düşüktür. Bu nedenle buğulanma görüntüleri bu duruma paralel çıkmıştır. Sadece N20 HT<sub>3</sub>k kompozit filminde buğulanma gözükmezken, onda da N20 HT<sub>3</sub> de olduğu gibi ince su filmi meydana gelmiştir. Diğer yandan, N20 HT<sub>2</sub>\* kompozit filmde N20 HT<sub>2</sub> kompozit film gibi buğulanma testinde başarı sonuç vermiştir.

Deneysel çalışmalarda kompozit film kaplamalarının buğulanmayan ve süperhidrofilik özellik taşımasının yanında tüm yüzeylerin ışık geçirmesi yani transparan olması hedeflenmektedir. Yüzeylerin ışık geçirgenliği UV spektrofotometreyle gerçekleştirilmiştir. 300 ile 900 nm arasında yüzde geçirgenlik sonuçları, üzerinde kaplama olmayan temiz camın karşılık çıkarılmıştır. %20 silika oranı içeren tüm kompozit filmlerin ışık geçirgenliği incelenmiştir. Tüm kompozit filmlerin ışık geçirmekte olduğu tespit edilmiştir.

Mekanik testlerde farklı kimyasallar ile aşınma testi sonuçlarında gözle görülen en önemli sorunun kompozit filmin süperhidrofil olması için eklenen p(HEMA) nın testlerde başarısızlığa neden olmasıdır. Çünkü p(HEMA) içermeyen N20-T, N20-TM ve N20-A serisi filmleri kimyasal dayanım testlerinden başarı ile çıkmıştır. Ayrıca, N20-T serisi aşınma testleri de pozitif olan tek numunedir.

Tez çalışmam sonucunda sol-jel yöntemiyle tek adımda p(HEMA)-TEOS kompozit malzeme sentezlenerek, ışık geçiren- buğulanmayan süperhidrofilik yüzeyler oluşturulmuştur. Bunların yanında devam ettirilen çalışmalar arasında iki adımda gerçekleşen p(HEMA)-TEOS kompozit filmleri de başarılı sonuçlar vermiştir.

Kimyasal mekanik testlere ve aşınmaya karşı dirençsiz olan kompozit filmlerin, mekanik dayanıklılığını artırmak için, cam yüzeylere kaplamaların daha kolay olduğu ve kuvvetli adhezyon sağlayan propiltrimetoksisilan ve türevi bileşikler kullanılabilir.

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sol-gel tekniği ile tek adımda buğulanmayan süperhidrofilik nano-kompozit filmler "poli (hidroksi etil metakrilat) + tetraetilortosilikat" kompozit malzeme sentezi ile başarı ile yapılmıştır. Kaplamalar dönerek kaplama tekniği ile 3000 rpm hızında ve 45 saniye süre ile yapılmıştır. Silika alkoksisilan olarak TEOS, APTES ve TMMS, çözücü olarak metanol/su karışımı, katalizör olarak ise 0,1 mL 0,1 M,  $\text{NH}_4\text{F}$  (aq) kullanılmıştır. p(HEMA)-alkoksisilan kompozit çözeltiler tek adım-tek reaktör ve iki adım-iki reaktör olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Pürüzlü yüzeyler kompozit çözeltilere hidrofilik silika eklenmesi ile elde edilmiştir. Eklenen silika miktarı çözeltideki polimer miktarına göre ayarlanmıştır. Tez çalışmasında hedeflenen yüzeylerin buğulanmayan ve süperhidrofilik özellik taşımasının yanında tüm yüzeylerin ışık geçirmesi yani transparan olması gerekmektedir. Bu sebeple tüm kaplamalar ışık geçirgenliğini engellemeyecek şekilde ayarlanmıştır ve ışık geçirgenlik testleri UV spektrofotometresinde 300 ile 900 nm aralığında yapılmıştır.

Sol-gel tekniği ile hazırlanmış Alkoksisilan homo çözeltilerin temas açısı sonuçlarına göre TEOS, APTES ve p(HEMA)'ın hidrofilik özellikte olduğu, TMMS'in ise hidrofobik özellikte olduğu bulunmuştur. Homo polimerlerin silika ile kompozitleri sonucu, TEOS ve p(HEMA) polimerlerinin silika ile kompozit filmlerinde su temas açısı değerleri artan silika oranı ile TEOS için  $56^\circ$  den  $21^\circ$  ye ve p(HEMA) için  $46^\circ$  den  $40^\circ$  ye düştüğü görülmüştür. Diğer yandan APTES ile hazırlanan APTES-silika kompozit filmlerinde artan silika oranıyla kompozit filmlerinin su temas açısı değerleri  $75^\circ$  den  $120^\circ$  ye artmıştır. Bu yüzden, alkoksisilan homo polimerleri (TEOS, TMMS ve APTES) ve p (HEMA) polimerleri ince film su temas açısı sonuçları bize, TEOS ile p (HEMA) polimerlerinin süperhidrofilik yüzeyler için daha uygun olduğunu göstermiştir.

Buğulanmayan, ışık geçiren süperhidrofilik yüzeyler p (HEMA)-TEOS kompozit filmlerinde elde edilmiştir. Tek adım tek reaktör ve iki adım iki reaktör şeklide yapılan kaplamalarda, içerisinde hiç silika olmayan HEMA-TEOS kompozit çözeltilerinin su temas açıları  $46^\circ$  iken, %30 silika oranı içeren kaplamalarda temas açısı değeri  $5^\circ$  den düşük çıkmıştır.  $80^\circ\text{C}$  su üzerinde su buharına maruz kalan kaplanmış ve kaplanmamış camlar karşılaştırıldığı zaman %20 ve %30 silika içeren HEMA-TEOS kompozit filmlerinin 10 dakika boyunca buğulanmadan kaldıkları görülmüştür.

Tez sonucunda yapılan kaplamaların buğulanmayan gözlük camı veya buğulanmayan araba camları gibi endüstriyel uygulamalarının olması ayrıca hedeflenmiştir. Bu amaçla, kimyasal ve aşınma testleri olmak üzere mekanik testler yapılmıştır. Yapılan mekanik testler sonucunda, en iyi sonucu TEOS, TMMS ve APTES' in homo çözeltileri ve bunların silika içeren kompozit çözeltilerinin kaplamaları içirmektedir. Bu yüzeyler hem aşınma testlerinde başarılı sonuçlar vermiştir hem de kuvvetli asit ve bazların da olduğu kimyasallara karşı başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak p(HEMA)' nın kompozit kaplamalara dahil olmasıyla tüm mekanik testler başarısız olmuştur. Buğulanma ve ıslanma özellikleri açısından p(HEMA) nın ilave edilmesiyle başarılı sonuçlara ulaşılsa da, mekanik testlerdeki başarısızlık kaplamaların endüstride kullanımı için geliştirilmesi gerektiğini gösterir. Bu amaçla kimyasal mekanik testlere ve aşınmaya karşı dirençsiz olan kompozit filmlerin, mekanik dayanıklılığını artırmak için, p(HEMA)'nın yüzeye daha iyi yapışması için kuvvetli adhezyon sağlayan propiltrimetoksisilan ve türevi bileşikler kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Anandan S., Rao T.N., Sathish M., Rangappa D., Honma I., Miyauchi M., 2013. Superhydrophilic Graphene-Loaded TiO<sub>2</sub> Thin Film for Self-Cleaning Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5: 207-212.
- Asthana Y., Hong L.Y., Kim D.P., Lee T.S., Sung Y.M., 2007. Formulation of Thermally Cured Organic-Inorganic Superhydrophilic Coating for Antifogging Optical Application. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 463: 117–129.
- Brinker J.C., Hurd A.J., 1994. Fundamentals of Sol-Gel Dip-Coating. *J. Phys. III France*, 4: 1231-1242.
- Caschera D., Cortese B., Mezzi A., Brucale M., Ingo G.M., Gigli G., Padeletti G., 2013. Ultra Hydrophobic/Superhydrophilic Modified Cotton Textiles Through Functionalized Diamond-Like Carbon Coatings for Self-Cleaning Applications. *Langmuir*, 29: 2775–2783.
- Cebeci F.Ç., Wu Z., Zhai L., Cohen R.E., Rubner M.F., 2006. Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings. *Langmuir*, 22: 2856-2862.
- Chang C.C., Huang F.H., Chang H.H., Don T.M., Cheng C.C., Cheng L.P., 2012. Preparation of Water-Resistant Antifog Hard Coatings on Plastic Substrate. *Langmuir*, 28: 17193–17201.
- Chen Y., Zhang C., Huang W., Yang C., Huang T., Situ Y., Huang H., 2014. Synthesis of Porous ZnO/TiO<sub>2</sub> Thin Films With Superhydrophilicity and Photocatalytic Activity Via A Template-Free Sol–Gel Method. *Surface & Coatings Technology*, 258: 531-538.
- Du X., Liu X., Chen H., He J., 2009. Facile Fabrication of Raspberry-like Composite Nanoparticles and Their Application as Building Blocks for Constructing Superhydrophilic Coatings. *J. Phys. Chem. C*, 113: 9063–9070.
- Drelich J., Chibowski E., Meng D., Terpilowski K., 2011. Hydrophilic and Superhydrophilic Surfaces and Materials. *Soft Matter*, 7 (21): 9804-9828.

- Erbil H.Y., 2006. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford, 368.
- Fan X., Zheng L., Cheng J., Xu S., Wen X., Cai Z., Pi P., Yang Z., 2012. Template Synthesis of Raspberry-Like Polystyrene/SiO<sub>2</sub> Composite Microspheres and Their Application in Wettability Gradient Surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 213: 90–97.
- Feng X., Jiang L., 2006. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces, *Advanced Materials*, 18: 3063–3078.
- Gao Q., Wu X., Fan Y., Zhou X., 2014. Fabrication of Hierarchically Structured Rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on Microparticles and Their Superhydrophilic Coating Without UV Irradiation. *Applied Surface Science*, 289: 281– 288.
- Ganjoo S., Azmirad R., Akhavan O., Moshfeg A.Z., 2009. Persistent Superhydrophilicity of Sol-Gel Derived Nanoporous Silica Thin Films. *J.Phys. D: Appl. Phys*, 42: 025302-02309.
- Geng Z., He J., Xu L., 2012. Fabrication of Superhydrophilic and Antireflective Silica Coatings on Poly(Methyl Methacrylate) Substrates. *Materials Research Bulletin*, 47, 1562–1567.
- Hall D.B., Underhill P., Torkelson J.M., (December 1998). Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and Science*, 38 (12): 2039-2045.
- Hench L.L., West J.K., 1990. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, 90 (1): 33-72.
- Holtzinger C., Rapenne L., Chaudouet P., Berthome G., Langlet M., 2012. Thickness Effects in Naturally Superhydrophilic TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films Deposited Via A Multilayer Sol–Gel Route. *J Sol-Gel Sci Technol*, 64: 465–479.
- Horiuchi Y., Yamashita H., 2011. Design Of Mesoporous Silica Thin Films Containing Single-Site Photocatalysts and Their Applications to Superhydrophilic Materials. *Applied Catalysis A: General*, 400: 1–8.
- Jung Y.C., Bhushan B., 2009. Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three Phase Interfaces for Hydrophobicity/philicity and Oleophobicity/philicity. *Langmuir*, 25 (24): 14165-14173.

- Karaman M., Çabuk N., 2012. Initiated Chemical Vapor Deposition of pH Responsive Poly(2-Diisopropylamino) Ethylmethacrylate Thin Films. *Thin Solid Films*, 520: 6484–6488.
- Kesmez Ö., Burunkaya E., Kiraz N., Çamurlu H.E., Asiltürk M., Arpaç E., 2011. Effect of Acid, Water and Alcohol Ratios on Sol-Gel Preparation of Antireflective Amorphous SiO<sub>2</sub> Coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357: 3130–3135.
- Kontos A.I., Kontos A.G., Tsoukleris D.S., Vlachos G.D., Falaras P., 2007. Superhydrophilicity and Photocatalytic Property of Nanocrystalline Titania Sol–Gel Films. *Thin Solid Films*, 515: 7370–7375.
- Law W.S., Lam S.W., Gan W.Y., Scott J., Amal R., 2009. Effect of Film Thickness and Agglomerate Size on the Superwetting and Fog-Free Characteristics Of TiO<sub>2</sub> Films. *Thin Solid Films*, 517: 5425–5430.
- Leem J.L., Yu J.S., 2012. Wafer-Scale Highly-Transparent and Superhydrophilic Sapphires for Highperformance Optics. *Optics Express*, 20: 20160-20166.
- Li X., Du X., He J., 2010. Self-Cleaning Antireflective Coatings Assembled from Peculiar Mesoporous Silica Nanoparticles. *Langmuir*, 26 (16): 13528–13534.
- Liang S., Kang Y., Tiraferri A., Giannelis E.P., Huang X., Elimelech M., 2013. Highly Hydrophilic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Ultrafiltration Membranes via Postfabrication Grafting of Surface-Tailored Silica Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5: 6694–6703.
- Liu H., Feng L., Zhai J., Jiang L., Zhu D. 2004. Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity. *Langmuir*, 20: 5659-5661.
- Lobo A.O., Corat M.A.F., Ramos S.C., Matsushima J.T., Granato A.E.C., Soares C.P., Corat E.J., 2010. Fast Preparation of Hydroxyapatite/Superhydrophilic Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Bioactive Application. *Langmuir*, 26 (23): 18308–18314.
- Nosonovsky M., 2007. Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces. *Langmuir*, 23: 3157-3161.

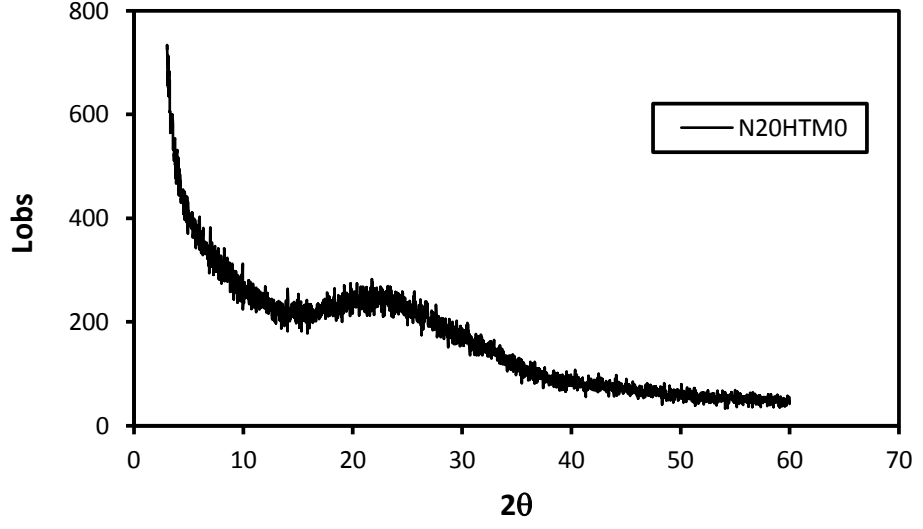
- Özgür C., Şan O., 2011. Fabrication of Superhydrophilic Membrane Filters Using Spherical Glass Particles Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Ceramics International*, 37: 965–970.
- Permpoon S., Houmard M., Riassetto D., Rapenne L., Berthomé G., Baroux B., Joud J.C., Langlet M., 2008. Natural and Persistent Superhydrophilicity of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Bi-layer Films. *Thin Solid Films*, 516: 957–966.
- Sedev R., 2011. Surface Tension, Interfacial Tension and Contact Angles of Ionic Liquids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16: 310-316.
- Schmidt H., 1998. Chemistry of Material Preparation by the Sol-gel Process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 51-64.
- Schutzius T.M., Bayer I.S., Jursich G.M., Das A., Megaridis C.M., 2012. Superhydrophobic–Superhydrophilic Binary Micropatterns by Localized Thermal Treatment of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Silica Films. *Nanoscale*, 4 (17): 5378-5385.
- Shih S.J., Choy Y.J., Panjaitian L.V.P., 2013. Synthesis and Characterization of Spray Pyrolyzed Mesoporous Bioactive Glass. *Ceramics International*, 39: 8773–8779.
- Son J., Kundu S., Verma L.K., Danner A.J., Bhatia C.S., Yang H., 2012. A Practical Superhydrophilic Self Cleaning and Antireflective Surface for Outdoor Photovoltaic Applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98 : 46–51.
- Song M., Liu Y., Cui S., Liu L., Yang M., 2013. Fabrication and Icing Property of Superhydrophilic and Superhydrophobic Aluminum Surfaces Derived From Anodizing Aluminum Foil in A Sodium Chloride Aqueous Solution. *Applied Surface Science*, 283: 19-24.
- Tatar P., Kiraz N., Asiltürk M., Sayılkan F., Arpaç E., 2007. Antibacterial Thin Films on Glass Substrate by Sol–Gel Process. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17: 525-533.
- Tettey K.E., Dafinone M.I., 2011. Lee D., Progress in Superhydrophilic Surface Development. *Materials Express*, 1(2): 89-104.

- Tiraferri A., Kang Y., Giannelis E.P., Elimelech M., 2012. Highly Hydrophilic Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes Functionalized with Surface-Tailored Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4: 5044–5053.
- Thompson C.S., Fleming R.A., 2013. Zou M., Transparent self-Cleaning and Antifogging Silica Nanoparticle Films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 115: 108–113.
- Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., 2013. Sol- Gel Yöntemi Genel Prensipleri. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 31: 456-746.
- Ueda E., Levkin P.A., 2013. Emerging Applications of Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns. *Advanced Materials*, 25: 1234-47.
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., 1997. Light-Induced Amphiphilic Surfaces. *Nature*, 388: 431-432.
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., 1998. Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub>. *Surfaces, Adv. Mater.*, 10: 135-138.
- Whyman G., Bormashenko E., Stein T., 2008. The Rigorous Derivation Of Young, Cassie–Baxter and Wenzel Equations and the Analysis of the Contact Angle Hysteresis Phenomenon. *Chemical Physics Letters*, 450: 355–359.
- Wu J., Xia, J., Lei W., Wang B.P., 2011. A One-Step Method to Fabricate Lotus Leaves-Like ZnO Film. *Materials Letters*, 65: 477–479.
- Xiong Y., Lai M., Li J., Yonga H., Qiana H., Xua C., Zhonga K., Xiaoa S., 2015. Facile Synthesis of Ultra-Smooth and Transparent TiO<sub>2</sub> Thin Films with Superhydrophilicity. *Surface & Coatings Technology*, 265: 78-82.
- Xu S., Huang H., Wang C., Huang Z., Wang C., 2015. Synthesis, Characterization And Hydrophilic Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> Composite Film. *Materials Research Bulletin*, 65: 210-215.
- Yang X., Zhu L., Chen Y., Bao B., Xu J., Zhou W., 2015. Preparation and Characterization of Hydrophilic Silicon Dioxide film on Acrylate Polyurethane Coatings With Self-Cleaning Ability. *Applied Surface Science*, 349: 916-923.

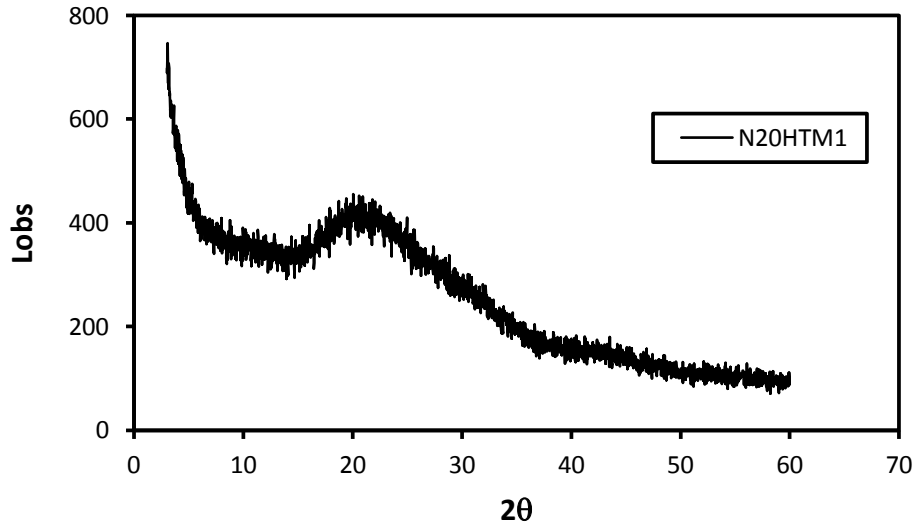
- Yang J., Wua X., Zhanga Q., Songa H., 2014., Fabrication of Superamphiphobic Textured Surfaces with Reversiblyswitchable Wettability. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28 (17): 1687–1694.
- Yılgör I., Bilgin S., Isik M., Yilgor E., 2012. Tunable Wetting of Polymer Surfaces. *Langmuir*, 28 (41): 14808-14814.
- You J.H., Lee B., Lee L., Kim H., Byeon S.H., 2011. Superhydrophilic And Antireflective  $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ -Nanorod/Nanosphere Films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354: 373–359.
- Zhang L., Lü C., L, Y., Lin Z., Wang Z., Dong T., Wang T., Zhang X., L, X., Zhang J., Yang B., 2012. Fabrication of Biomimetic High Performance Antireflective and Antifogging Film by Spin-Coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 374: 89–95.
- Zhang X., Guo Y., Zhang P., Wu Z., Zhang Z.,2012. Superhydrophobic and Superoleophilic Nanoparticle Film: Synthesis and Reversible Wettability Switching Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4: 1742–1746.
- Zhang L., Zhaoa N., Xua J., 2014. Fabrication and Application of Superhydrophilic Surfaces: A Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28 (8-9): 769–790.
- Zhou G., He J., Xu L., 2013. Antifogging Antireflective Coatings on Fresnel Lenses by Integrating Solid and Mesoporous Silica Nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 176: 41–47.

## EK 1

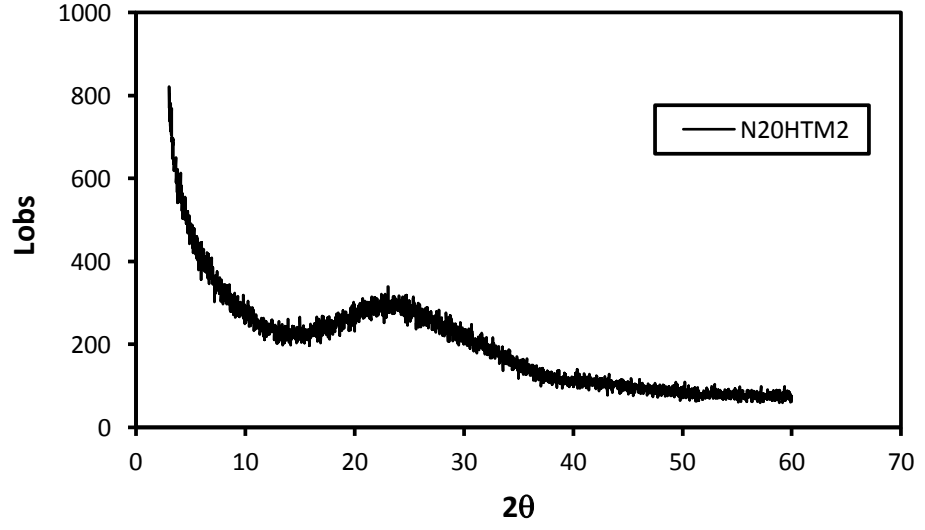
Bu ek bölümünde N20-HTM, N20-TM ve N20-HTk serileri için XRD grafikleri görülmektedir.



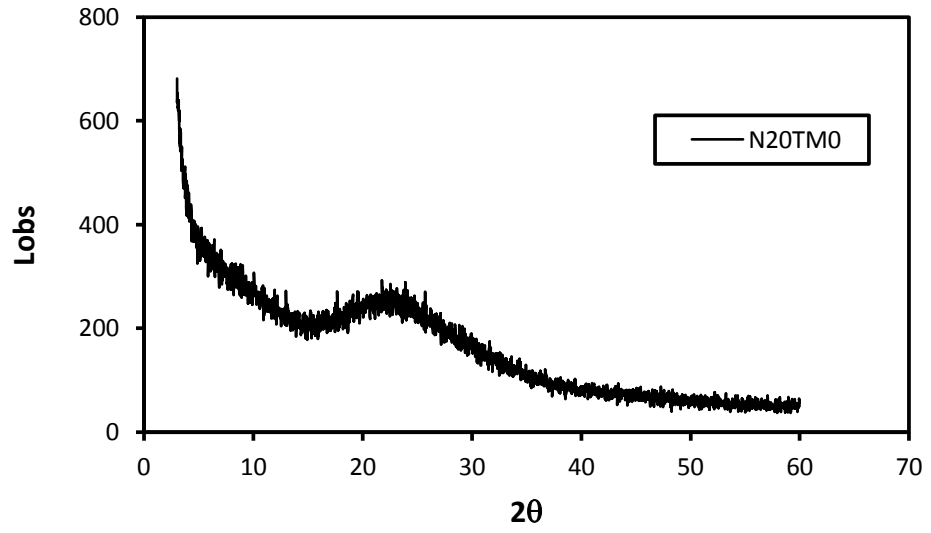
**Ek 1.** N20-HTM<sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü



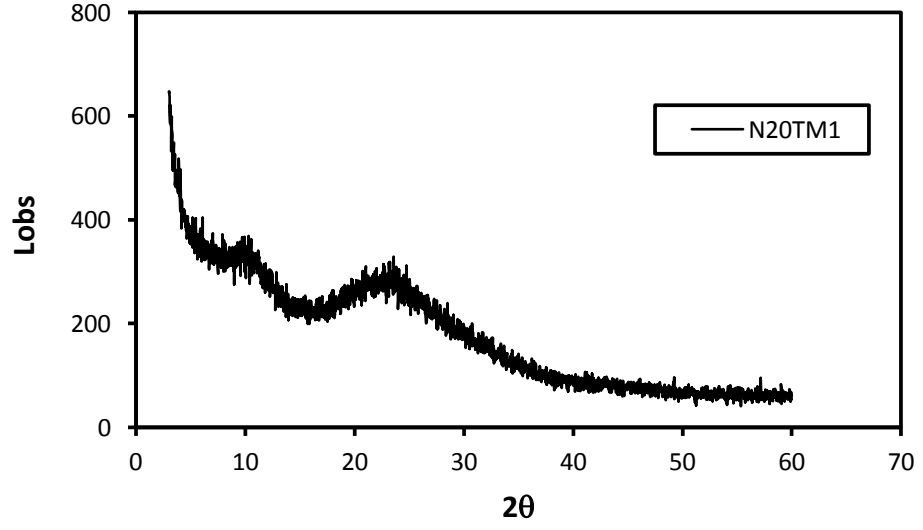
**Ek 2.** N20-HTM<sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü



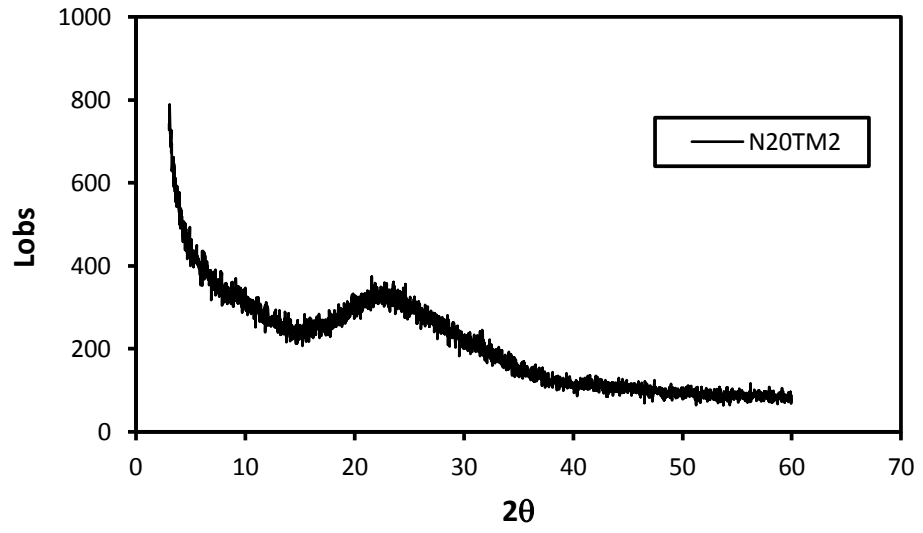
**Ek 3.** N20-STM<sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü



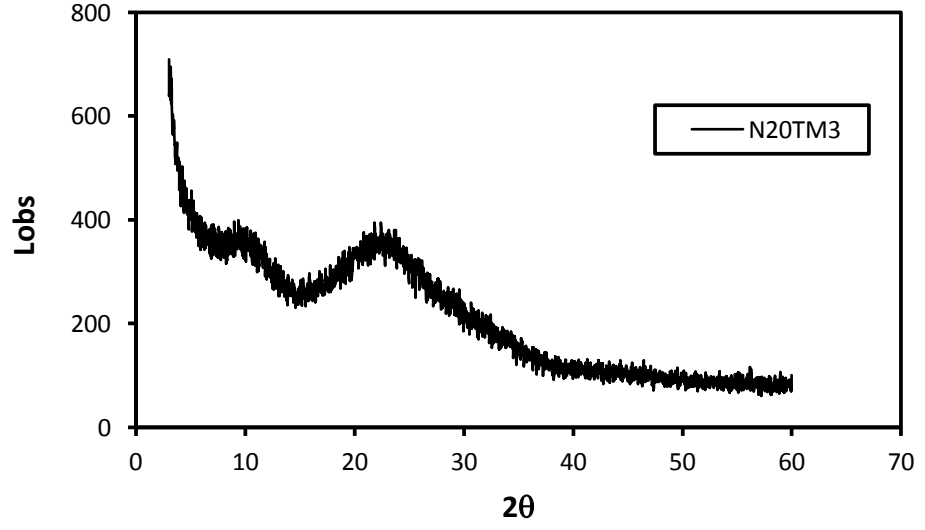
**Ek 4.** N20-TM<sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü



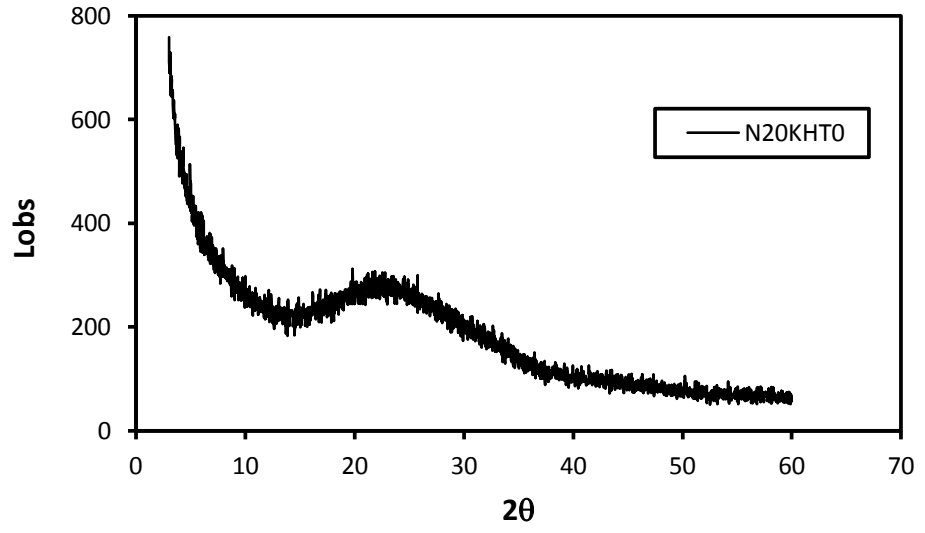
**Ek 5.** N20-TM<sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü



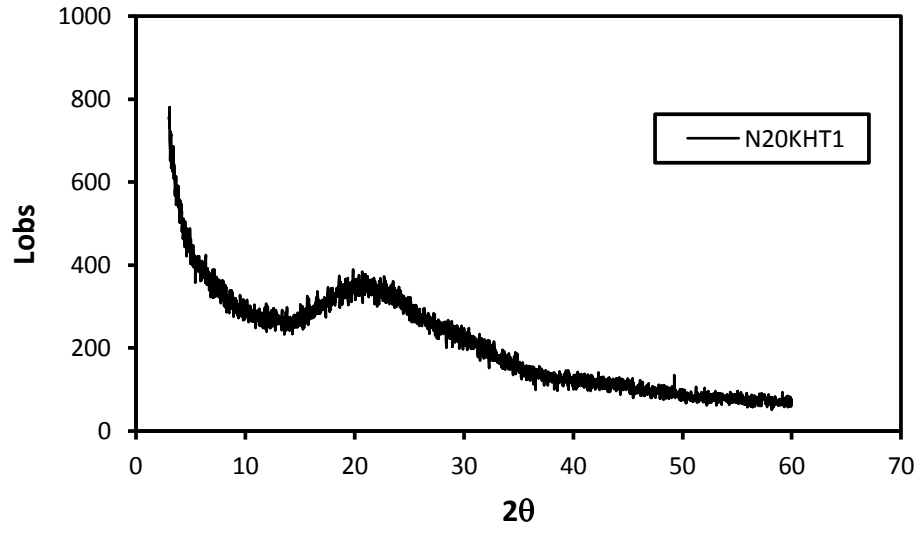
**Ek 6.** N20-TM<sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü



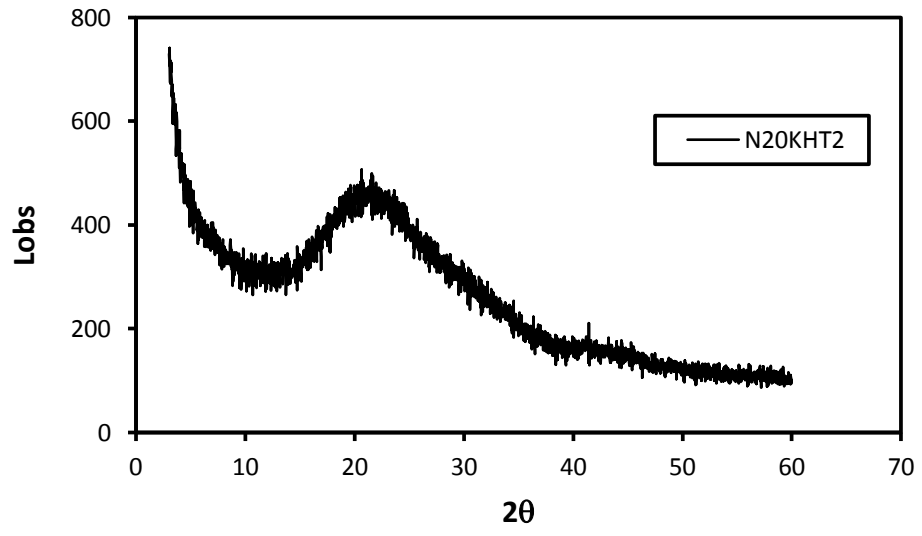
**Ek 7.** N20-TM<sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü



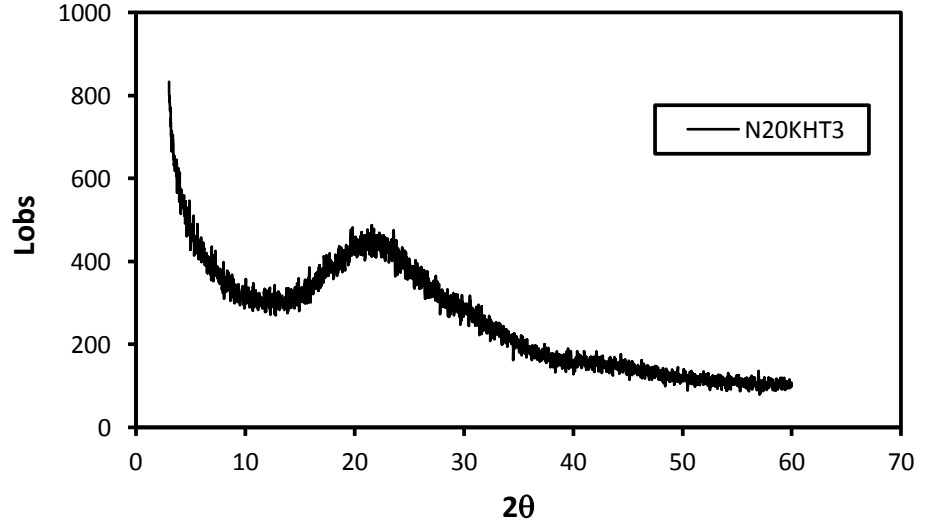
**Ek 8.** N20k-HT<sub>0</sub> numunesinin XRD görüntüsü



**Ek 9.** N20k-HT<sub>1</sub> numunesinin XRD görüntüsü



**Ek 10.** N20k-HT<sub>2</sub> numunesinin XRD görüntüsü



**Ek 11.** N20k-HT<sub>3</sub> numunesinin XRD görüntüsü

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** Ayşe Senem TOPÇU

**Doğum Yeri:** Edirne, Türkiye

**Doğum Tarihi:** 01.06.1987

### EĞİTİM DURUMU

**Lisans Öğrenimi:** Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2006-2012)

**Yüksek Lisans Öğrenimi:** Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2013-2015)

**Bildiği Yabancı Diller:** İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### Bildiriler:

TOPÇU A.S., CENGİZ U., “Sol-gel yöntemi ile su seven yüzey sentezi” 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül, 2014, Sözlü Sunum, Eskişehir, Türkiye.

TOPÇU A.S., CENGİZ U., “Buğulanmayan ve Işık Geçiren Süper Su-Seven Yüzey Sentezi” 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos, 2015, Sözlü Sunum, Çanakkale, Türkiye.

CENGİZ U., TOPÇU A.S., YALCIN O., “ Buğulanmayan ve Işık Geçiren Gözlük Camı Üretimi” 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos, 2015, Sözlü Sunum, Çanakkale, Türkiye.

**Projeler:** TUBİTAK-MAG, Buğulanmayan ve Işık Geçiren Süper Su-Seven Yüzey Sentezi

### İLETİŞİM

**e-posta Adresi :** a.senemtopcu@gmail.com