

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPER AMFİFOBİK POLİMER  
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE ETKİNLİĞİNİN  
BELİRLENMESİ

Enes SERTTOKAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Kasım, 2024

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPER AMFİFOBİK POLİMER KAPLAMALARIN**  
**HAZIRLANMASI KARAKTERİZASYONU VE**  
**ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ**

Enes SERTTOKAT tarafından hazırlanan tez çalışması 12.11.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin TÜLÜ  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Süpervizör

**Sınav Komitesi Tarafından Onaylanmıştır**

Prof. Dr. Metin TÜLÜ, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin ESEN, Üye

Kocaeli Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Metin TÖLÜ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “SÜPERAMPHİFOBİK POLİMER KAPLAMALARIN HAZIRLANMA KARAKTERİZASYONU VE ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Enes SERTTOKAT

İmza

## TEŞEKKÜRLER

---

Her şeyden önce, Yıldız Teknik Üniversitesi Organik Kimya Bölümü'nden tez danışmanım Prof. Dr. Metin Tülü'ye sabrı, motivasyonu, hevesi ve engin bilgisi için teşekkür ederim.

Çalışma sırasında karakterizasyon testi yapmama izin veren YTÜ Kimya Bölümü ve YTÜ Merkez Laboratuvarlarına minnettarım.

Safic Alcan Kimya ve Arkema Türkiye'ye araştırmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum örneklerle ulaşmama izin verdikleri ve beni yönlendirdikleri için teşekkür ederim.

Sevgili aileme her zaman yanımda oldukları ve beni destekledikleri için teşekkür ederim. Onlar olmasaydı bu başarı mümkün olmazdı.

Son olarak, ilk karşılaştığımız andan itibaren koşulsuz desteği ve sevgisi için nişanlım Mervenur Yazıcı'ya teşekkür ederim.

Enes SERTTOKAT

# İÇİNDEKİLER

<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>viii</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>xiii</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xiv</b>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1 Leke .....	1
1.2 Leke Türleri .....	2
1.2.1 Su Bazlı Lekeler .....	2
1.2.2 Yağ Bazlı Boyalar .....	2
1.2.3 Metal Lekeleri .....	2
1.2.4 Kimyasal Leke .....	3
1.3 Leke Oluşumunun Önlenmesi .....	3
1.3.1 Floropolimer Teknolojisi .....	3
1.3.2 Hidrofobik Kaplama .....	4
1.3.3 Mikroenkapsülasyon .....	4
1.3.4 Polimer Kaplamalar .....	4
1.3.5 Kuaterner Amonyum Bileşikleri .....	4
1.3.6 Hibrit Teknolojiler .....	5
1.3.7 Akıllı Tekstiller .....	5
1.3.8 Biyo-Bazlı Leke Kovucular .....	6
1.3.9 Nano-Kaplama Teknolojisi .....	6
1.4 Süperamfifobik Kaplama .....	7
1.4.1 Süperamfifobik Kaplama Elde Etme Yöntemleri .....	9
<b>2 TEORİK BİLGİLER</b>	<b>13</b>
2.1 Su ve Yağ İticilik Karakterizasyonu .....	13
2.1.1 Temas Açısının Ölçümü .....	13
2.1.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi .....	14
2.1.3 Nano Partikül Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçümleri (Zetasizer) .....	15
2.1.4 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) .....	17
2.2 Sol Jelinin Hazırlanması .....	17
2.2.1 Öncüller .....	18

2.2.2 Hidroliz .....	18
2.2.3 Yoğuşma .....	19
2.2.4 Jelleşme .....	20
2.2.5 Kurutma ve Yaşlandırma .....	21
2.2.6 Nihai İşlem .....	21
2.3 Sol-Gel Kaplamanın Uygulanması .....	21
2.3.1 Daldırma Kaplama .....	22
2.3.2 Spin Kaplama .....	22
2.3.3 Püskürtme .....	23
2.4 Sol-Jel Hazırlamak için Malzemeler .....	23
2.4.1 Tetraetil Ortosilikat (TEOS) .....	24
2.4.2 Metiltrioksisilan (MTES) .....	25
2.4.3 Metiltrimetoksisilan (MTMS) .....	26
2.4.4 Dietoksidimetilsilan (DEDMS) .....	27
2.4.5 3-(Trimetoksisilil)-propilamin (APTMS) .....	27
2.4.6 3-(2,3-Epoksipropoksi)-Propil]-Trimetoksisilan (GPTMS) .....	28
2.4.7 (3-Glisidiloksipropil) Trietoksisilan (GPTES) .....	28
2.4.8 Dynasytan® VPS 4721 .....	29
2.4.9 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFTEOS) .....	30
2.4.10 Poliviniliden Florür-ko-Heksafloropropilen (PVDF-HFP) .....	30
2.4.11 Kynar Aquatec® CRX .....	31
2.5 Sol Jel Uygulamaları Literatürüne Genel Bakış .....	32
<b>3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>35</b>
3.1 Malzemeler .....	35
3.1.1 Tetraetil Ortosilikat (TEOS) .....	35
3.1.2 Metiltrioksisilan (MTES) .....	35
3.1.3 Metiltrimetoksisilan (MTMS) .....	35
3.1.4 Dietoksidimetilsilan (DEDMS) .....	35
3.1.5 3-(Trimetoksisilil)-propilamin (APTMS) .....	36
3.1.6 3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-Trimetoksisilan (GPTMS) .....	36
3.1.7 (3-Glisidiloksipropil) Trietoksisilan (GPTES) .....	36
3.1.8 Dynasytan® VPS 4721 .....	36
3.1.9 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFTEOS) .....	37
3.1.10 Poliviniliden florür-ko-heksafloropropilen (PVDF-HFP) .....	37
3.1.11 Kynar Aquatec® CRX .....	37

3.1.12 İzopropanol .....	38
3.1.13 Hidroklorik Asit (HCl).....	38
3.1.14 Damıtılmış Su .....	38
3.1.15 Aseton .....	38
3.1.16 pH İndikatör Stripleri .....	38
3.1.17 Sıvıların Analiz Edilmesi .....	38
3.2 Ekipmanlar .....	38
3.2.1 Isomantle Elektrikli Isıtıcı.....	38
3.2.2 Mekanik Karıştırıcı .....	39
3.2.3 Kimyasal Tartım Terazisi .....	39
3.2.4 Kurutma Fırını .....	40
3.2.5 Temas Açısı Ölçüm Cihazı .....	40
3.2.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	40
3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	41
3.2.8 Aşınma Test Cihazları.....	41
3.3 Deneysel Prosedür .....	42
3.3.1 Sol-Jelin Hazırlanması .....	42
3.3.2 PVDF Dispersiyonunun Hazırlanması.....	43
3.3.3 Kaplama .....	43
3.3.4 Kürleme.....	43
3.4 Karakterizasyon .....	44
3.4.1 Topolojik, Morfolojik ve Yapısal Özellikler .....	44
<b>4 BULGULAR</b> .....	<b>45</b>
4.1 Kaplamaların İdeal Kürlenme Koşullarının Belirlenmesi .....	54
4.2 Topolojik, Morfolojik ve Yapısal Özelliklerin Değerlendirilmesi .....	54
4.2.1 FTIR Analizi .....	59
4.2.2 Zetasizer Anaylsis .....	62
4.2.3 SEM Analizi Test Sonuçları .....	65
4.3 Kaplamaların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi.....	66
4.3.1 Temas Açısı Ölçümü.....	66
4.3.2 Aşınma Direnci Testi ve Kendiliğinden İyileşme Testi.....	69
<b>5 SONUÇ</b> .....	<b>73</b>
5.1 Sonuç .....	73
5.2 Gelecek Çalışmalar .....	73
<b>KAYNAKÇA</b> .....	<b>74</b>

**EK A**

**80**

**TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR**

**89**

---



## SİMGE LİSTESİ

---

N/m	Metre Başına Newton, Yüzey Gerilim Birimi
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
$\text{cm}^{-1}$	Ters Santimetre, FTIR Ölçümünde Kullanılır
$\mu\text{L}$	Mikrolitre
$\gamma^{sv}$	Katı Yüzey Serbest Enerji
$\gamma^{sl}$	Katı/Sıvı Arayüzey Serbest Enerjisi
$\gamma^{lv}$	Sıvı Yüzey Serbest Enerjisi
$\theta$	Temas Açısı

## KISALTMA LİSTESİ

---

QAC'ler	Kuaterner Amonyum Bileşikleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
LbL	Katman Katman
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
ALD	Atomik Tabaka Biriktirme
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
FAS	Floroalkilsilanlar
MTES	Metiltrietoksisilan
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
TMOS	Tetrametil Ortosilikat
TPOS	Tetrapropoksisilan
VTMO	Viniltrimetoksisilan
VTES	Viniltrietoksisilan
MTMS	Metiltrimetoksisilan
DEDMS	Dietoksidimetilsilan
APTMS	3-(Trimetoksisilil)-propilamin
GPTMS	3-(2,3-Epoksi propoksi)-Propil]-Trimetoksisilan
GPTEs	3-(Glycidyoxypropyl) Triethoxysilane
PFTEOS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane
PVDF-HFP	Poliviniliden Florür-ko-Heksafloropropilen
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMAc	Dimetilasetamid
THF	Tetrahidrofur
NMP	N-metil-2-pirolidon

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Çamaşırların neden olduğu kirlilik.....	1
Şekil 1.2	Çeşitli leke türleri .....	2
Şekil 1.3	Korozyon .....	3
Şekil 1.4	Kimyasal leke oluşumu .....	3
Şekil 1.5	Akıllı tekstil uygulaması .....	6
Şekil 1.6	Süperamfifobik kaplama .....	7
Şekil 1.7	Doğadaki lotus yaprakları: kendi kendini temizleme davranışı .....	8
Şekil 1.8	Sol-jel yöntemi ile nanopartiküllerin hazırlanması .....	9
Şekil 1.9	Katman katman kompozit kaplama şeması .....	10
Şekil 1.10	Elektrospınasyon süreci.....	11
Şekil 2.1	Temas açısı gonyometresi .....	13
Şekil 2.2	Young denklemi .....	14
Şekil 2.3	Fourier dönüşümü kızılötesi cihazı .....	15
Şekil 2.4	Taramalı elektron mikroskobu cihazı.....	17
Şekil 2.5	Zetasizer .....	17
Şekil 2.6	Sol jel genel reaksiyon şeması.....	20
Şekil 2.7	Bir sol-jelde yoğunlaşma reaksiyonlarının gösterimi.....	20
Şekil 2.8	Daldırma kaplama prosesinin sıralı aşamaları .....	22
Şekil 2.10	Sprey kaplama işleminin şematik gösterimi) .....	23
Şekil 2.11	TEOS'un moleküler yapısı .....	25
Şekil 2.12	MTES'in moleküler yapısı.....	26
Şekil 2.14	DEDMS'in moleküler yapısı .....	27
Şekil 2.15	APTMS'nin moleküler yapısı .....	27
Şekil 2.16	GPTMS'nin moleküler yapısı .....	28
Şekil 2.17	GPTES'in moleküler yapısı .....	29
Şekil 2.19	PFTEOS moleküler yapısı.....	30
Şekil 3.1	M-Tops MS E dijital ısıtma mantosu .....	39
Şekil 3.2	IKA RW 20 mekanik karıştırıcı ekipmanı .....	39
Şekil 3.3	PCE-BSH 10000 tartı ekipmanı .....	40
Şekil 3.4	Elektromag M420 BP kurutma fırını.....	40
Şekil 3.5	Thermo Nicolet™ iS™ 10 FTIR.....	41

Şekil 3.6 Zeiss EVO LS 10 SEM .....	41
Şekil 3.7 Martindale TF 210 aşınma test cihazı (260 g & 2000 döngü).....	42
Şekil 4.1 Aşırı jelleşmiş sol-jel.....	47
Şekil 4.1 TEOS ve MTMS kaplı metal yüzey .....	49
Şekil 4.2 İşlem görmemiş ve işlem görmüş PES kumaş .....	51
Şekil 4.3 İşlem görmemiş ve işlem görmüş pamuklu kumaş .....	51
Şekil 4.4 İşlenmemiş ve işlenmiş metal yüzey. ....	51
Şekil 4.5 İşlenmemiş ve işlenmiş metal yüzeyin durulanmasından sonra.....	52
Şekil 4.6 İşlenmemiş ve işlenmiş cam.....	52
Şekil 4.7 İşlem görmemiş ve işlem görmüş cam yüzeylerin durulanmasından sonra.....	53
Şekil 4.8 İşlenmemiş ve işlenmiş ahşap .....	53
Şekil 4.9 Dynasylan® F8261'in hidroliz reaksiyon şeması.....	54
Şekil 4.10 Glisidil alkoksisisilanın hidroliz reaksiyon şeması.....	55
Şekil 4.11 Dynasylan® VPS 4721'in hidroliz reaksiyon şeması.....	55
Şekil 4.12 Dynasylan® F 8261'in yoğuşma reaksiyonu.....	55
Şekil 4.13 Glisidil Alkoksisisilanın epoksi halka açılması .....	56
Şekil 4.14 Dynasylan® VPS 4721 epoksi halka açıklığının gösterimi.....	57
Şekil 4.15 Homopolimerizasyon reaksiyonu.....	58
Şekil 4.16 Kopolimerizasyon reaksiyonu .....	58
Şekil 4.17 Nihai malzemenin gösterimi .....	59
Şekil 4.18 Ürünün FTIR değeri .....	60
Şekil 4.21 Pamuklu kumaşın SEM Görüntüleri .....	65
Şekil 4.22 Pamuklu kumaşın SEM Görüntüleri .....	68
Şekil 4.23 Aşınma direnci testinden sonra kumaş yüzeyi .....	70
Şekil 4.24 Kendi kendini iyileştiren yüzey testi .....	72
Şekil 4.25 Kendi kendini iyileştiren yüzey testi .....	72
Şekil 4.26 Kaplamalı cam opaklığı (a.sol jel b. sol jel + üst kaplama) .....	72
Şekil A.1 Kaplanmamış elyafın SEM 1 görüntüsü.....	81
Şekil A.2 Kaplanmış elyafın SEM 2 görüntüsü .....	81
Şekil A.3 Üst Kaplamalı elyafın SEM 3 görüntüsü.....	82
Şekil A.4 Kaplanmamış elyafın SEM 4 görüntüsü.....	82
Şekil A.5 Kaplanmış elyafın SEM 5 görüntüsü .....	83
Şekil A.6 Üst Kaplamalı elyafın SEM 6 görüntüsü.....	83
Şekil A.7 Kaplanmamış elyafın SEM 7 görüntüsü.....	84

<b>Şekil A.8</b> Kaplanmış elyafın SEM Görüntüsü 8.....	84
<b>Şekil A.9</b> Üst kaplamalı elyafın SEM görüntüsü 9 .....	85
<b>Şekil A.11</b> Dynasylan® GLYEO ile sol-jelin zeta potansiyeli .....	87
<b>Şekil A.12</b> Dynasylan® VPS 4721 ile sol jelin zeta potansiyeli.....	88



## TABLO LİSTESİ

---

<b>Tablo 4.1</b> Test edilen formülasyonlar .....	46
<b>Tablo 4.2</b> Temas açısı test sonuçları .....	67
<b>Tablo A.1</b> Kütleme sıcaklığının çapraz bağlanma üzerindeki etkisi .....	80



## Süperamfifobik Polimer Kaplamaların Hazırlanması Karakterizasyonu ve Verimliliğinin Belirlenmesi

Enes SERTTOKAT

Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Metin TÜLÜ

Her gün yapılması gereken en zor ve en çok zaman alan işlerden biri, binaların ve arabaların dış yüzeyleri, sokak duvarları, pencere panelleri ve çamaşır yıkama gibi yüzeylerin temizlenmesidir. Kolay temizlenen kaplamalar, temizlik sürecinde işçilik maliyetlerini azaltan ve çevresel sürdürülebilirliği artıran önemli bir teknolojik ilerleme olarak kabul edilmektedir. Poli (viniliden florür-koheksafloropropilen), fluoroalkil silan ve çeşitli amino, epoksi ve alkoksi modifiye silanlardan oluşan kolay erişilebilir bir malzeme sistemi kullanılarak, asit katalizli bir sol-jel hazırlanmış ve pamuklu kumaş, PES kumaş, cam, kağıt, ahşap ve metal gibi çeşitli alt tabakalara daldırma kaplama ve ısıyla kütleme tekniği kullanılarak uygulanmıştır. Bu işlem, nefes alabilirlikten ödün vermeden fiziksel ve kimyasal hasar durumunda benzersiz bir kendi kendini iyileştirme kabiliyetine sahip güçlü, süper amfifobik bir kaplama elde etmeyi amaçlamıştır. Kaplanan malzemelerin süper amfifobikliği, uzun döngülerden ve aşınmadan sonra bile etkilenmemiş görünmektedir. Bu basit ancak yaratıcı ve etkili kaplama yöntemi, çeşitli uygulamalar için uzun ömürlü koruyucu çözümlerin geliştirilmesinde faydalı olabilir. Kaplanan yüzeyler, su ve yağ iticiliğini belirlemek için su, filtre kahve ve zeytinyağı gibi çeşitli sıvılarıyla temas açısı ölçümleri ile test edilmiştir. Epoksi uçlu silanlar, substratların çoğunda daha iyi çapraz bağlanma göstermiş, özellikle yüksek moleküler ağırlıklı aglomere epoksi silan türü olmak üzere dayanıklılığı ve performansı etkili bir şekilde artırmıştır. Kendiliğinden iyileşen kaplama, herhangi

bir VOC içermeden homojen bir şekilde uygulanmış ve su ve yağ iticiliğini olumsuz yönde etkilememiş, çizilme testleri ve 10 döngüye kadar aşınma testleri ile fiziksel ve kimyasal dayanıklılık geliştirilmiştir. Kaplanan malzeme, substrat üzerindeki morfolojik yapıyı anlamak için SEM ile analiz edilmiş, su ve yağ iticiliği temas açısı ölçümü ile ölçülmüştür. Polimerik kaplama malzemesinin özelliklerini anlamak için FTIR ve Zetasizer kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kaplama, epoksi silan, floro silan, Kendiliğinden iyileşme, Sol-jel



## **Preparation Characterization and Efficiency Determination of Superamphiphobic Polymer Coatings**

Enes SERTTOKAT

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin TÜLÜ

One of the hardest and most time-consuming chores that have to be performed every day is cleaning surfaces, such as the outsides of buildings and cars, street walls, window panels, and laundering. Easy-to-clean coatings are considered a significant technological advancement that reduces labor costs and improves environmental sustainability during the cleaning process. Using an easily accessible material system made up of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), fluoroalkyl silane, and several types of amino, epoxy, and alkoxy modified silanes, an acid-catalyzed sol-gel was prepared and applied on various substrates such as cotton fabric, PES fabric, glass, paper, wood, and metal using a dip coating and heat curing technique. This process aimed to obtain a strong, superamphiphobic coating with a unique self-healing ability in case of physical and chemical damage without compromising breathability. The superamphiphobicity of the coated materials seems to be unaffected even after extended cycles and abrasion. This simple, yet creative and effective coating method may prove useful in the development of long-lasting protective solutions for various applications. The coated substrates were tested by contact angle measurements with various liquids such as water, filter coffee, and olive oil to identify water and oil repellence. Epoxy-ended silanes have shown better cross-linking on most of the substrates, effectively improving durability and performance, especially the high molecular weight agglomerated type of epoxy silane. The self-healing coating was applied homogeneously without

the presence of any VOC and did not adversely affect water and oil repellence, and physical and chemical durability were improved with scratch tests and abrasion tests up to 10 cycles. The coated material was analysed with SEM to understand the morphological structure on the substrate, water and oil repellence were measured with contact angle measurement. FTIR and Zetasizer were used to understand the properties of the polymeric coating material.

**Keywords:** Coating, epoxy silane, fluoro silane, Self-healing, Sol-gel



---

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

## 1.1 Leke

Boyanma, karmaşık çeşitli kimyasal ve fiziksel etkileşimlerin sonucudur. Yüzey gerilimi, kılcal hareketler, kimyasal reaksiyonlar, adsorpsiyon, emilim ve fiziksel etkileşimler gibi mekanizmaları içerir. Bu unsurlar, boyama maddelerinin kumaşın yapısına yapışmasını ve nüfuz etmesini destekler. Başarılı bir leke önleme ve çıkarma işlemi için, hem boyama maddesinin hem de malzemenin benzersiz niteliklerini anlamak çok önemlidir. Çeşitli malzemelerin sergilediği leke direnci derecesi farklılık gösterir ve leke çıkarıcı maddenin türü ve söz konusu malzeme en iyi temizleme tekniklerini belirler.

Özellikle yıkama ve temizleme içeren leke çıkarma işlemleri, enerji ve su tüketimine yol açar. Su ve enerji kaynaklarının aşırı kullanımı, özellikle sürdürülebilir olmayan kaynaklardan elde ediliyorsa, çevresel sonuçlar doğurabilir. Lekelerin çevresel etkilerini en aza indirmek için kumaşlar, lekelerin etkilerini yönetmede çevreye daha duyarlı bir yaklaşıma katkıda bulunabilir. Çamaşır yıkamak ortalama bir aile için yılda 13.500 litreye kadar su gerektirebilir. [1]



Şekil 1.1 Çamaşırpların neden olduğu kirlilik

## 1.2 Leke Türleri

Boyama, boyama maddesinin doğasına ve etkilenen malzemenin özelliklerine bağlı olarak genel olarak farklı türlere ayrılabilir.



Şekil 1.2 Çeşitli leke türleri

### 1.2.1 Su Bazlı Lekeler

Kahve, çay, meyve suyu ve su gibi içeceklerden kaynaklanan lekeler. Bu lekeler suda çözünen maddelerden kaynaklanır ve genellikle su ve hafif deterjanlarla tedavi edilebilir.

### 1.2.2 Yağ Bazlı Boyalar

Yağlar, gresler ve yağlı maddelerden kaynaklanan lekeler. Bu lekeler suda çözünmeyen maddelerden kaynaklanır ve özel leke çıkarıcılar veya ön işlemler gerektirebilir.

### 1.2.3 Metal Lekeleri

Pas veya metal oksidasyonundan kaynaklanan lekeye korozyon denir. Korozyon, malzeme faktörü ve çevre faktörünün bir kombinasyonu ile incelenir. Başka bir deyişle, malzemenin korozyon davranışı maruz kaldığı ortama, bir ortamın korozifliği ise o ortama maruz kalan malzemeye bağlıdır.



**Şekil 1.3** Korozyon

### **1.2.4 Kimyasal Leke**

Kimyasallar, amaşır suyu, asitler veya ev temizlik maddeleriyle temastan kaynaklanan lekeler. Kimyasal lekeler kumaşlarda kalıcı hasara yol açarak renk solmasına veya liflerin zayıflamasına neden olabilir.



**Şekil 1.4** Kimyasal leke oluşumu

## **1.3 Leke Oluşumunun Önlenmesi**

Malzemelerin lekelenmesini önlemek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Bu teknolojilerin kullanımı ile kumaşın yüzeyi sıvılara, yağlara ve diğerk leke yapıcı maddelere karşı korunabilir.

### **1.3.1 Floropolimer Teknolojisi**

Floropolimer apreler, su ve yağ iticilik oluşturmak için kumaşlar da dahil olmak üzere yüzeylere uygulanan kaplamalardır. Kumaş üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturarak kumaşı suya, yağa ve lekelerle karşı dirençli hale getirir. Dış giyim ve döşemelerde yaygın olarak kullanılan bu kaplamalar, kumaşın nefes almasına izin

verirken dayanıklılık sağlar. Bununla birlikte, özellikle perflorooktanoik asit (PFOA) gibi bileşiklerle ilgili çevresel kaygılar, tekstil endüstrisinde daha çevre dostu alternatiflerin araştırılmasına yol açmıştır. İşlem görmüş kumaşlar için daima bakım talimatlarına uyun.

### **1.3.2 Hidrofobik Kaplama**

Hidrofobik maddeler kumaşa uygulanarak suyun boncuklanmasına ve yuvarlanmasına neden olur. Bu şekilde alt tabaka su bazlı lekeleri ve sıvıları iterek içine işlemlerini önler. Giysiler, spor kıyafetleri ve dış mekan giysileri dahil olmak üzere çeşitli kumaşlarda yaygın olarak kullanılır. Hidrofobik yüzeyler zamanla aşınabilir, özellikle sık yıkamalarda bazı hidrofobik işlemler bile kumaşların nefes alabilirliğini kötü etkileyebilir.

### **1.3.3 Mikroenkapsülasyon**

Leke tutmayan maddeler, kumaşa uygulanan mikroskobik kapsüller içinde kapsüllenmiştir. Leke tutmazlık özelliklerinin kontrollü bir şekilde salınmasını sağlayarak dayanıklılığı artırır. Performans kumaşlarında, spor giysilerde ve uzun süreli leke direncinin istendiği tekstillerde bulunur. Bununla birlikte, mikrokapsüller zamanla kırılabilir ve leke direncinin uzun ömürlülüğünü azaltabilir.

Üretim süreci sırasında mikrokapsüllerin eşit dağılımını sağlamak zor olabilir. [2]

### **1.3.4 Polimer Kaplamalar**

Leke tutmayan kumaşlar için polimer kaplamalar, sıvıları iten ve lekelerin yerleşmesini önleyen koruyucu bir bariyer oluşturmak için bir polimer tabakasının uygulanmasını içerir.

Kumaş kaplamaları için silikonlar, akrilikler ve diğer sentetik polimerler gibi çeşitli polimer türleri kullanılır. Kalın polimer kaplamalar kumaşların nefes alabilirliğini tehlikeye atabilir.

Ayrıca, bazı kaplamalar kumaşların doğal hissini ve dokusunu değiştirebilir. [3]

### **1.3.5 Kuaterner Amonyum Bileşikleri**

Kuaterner amonyum bileşikleri (QAC'ler), kumaş yüzeyinde koruyucu bir bariyer oluşturma, su ve yağ iticilik kazandırma yetenekleri nedeniyle leke tutmaz kumaş

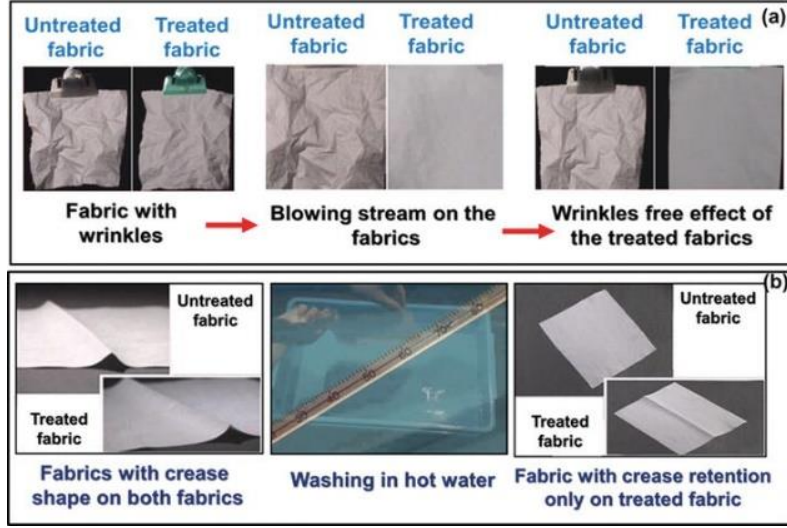
elde etmek için kullanılır. QAC işlemleri giysi, döşeme ve ev tekstili dahil olmak üzere çok çeşitli kumaşlara uygulanabilir. Formülasyona bağlı olarak, QAC işlemleri kumaşların nefes alabilirliğini koruyarak hava ve nemin geçmesine izin verecek şekilde tasarlanabilir. Çeşitli uygulamalarda kullanılmasına rağmen, polarite nedeniyle etkinlik kumaşa bağlı olarak değişebilir. QAC'ler etkili leke direnci sunarken, bu bileşiklere karşı potansiyel cilt hassasiyeti veya alerjileri ile ilgili hususların dikkate alınması gerektiğini belirtmek önemlidir. [4]

### **1.3.6 Hibrit Teknolojiler**

Gelişmiş koruma için farklı leke tutmaz teknolojileri bir araya getirir. Çeşitli leke türlerine karşı kapsamlı bir savunma sağlar ve esas olarak yüksek performanslı kumaşlarda ve karmaşık formülasyonlar nedeniyle özel uygulamalarda kullanılır, daha yüksek üretim maliyetlerine ve uygulamada potansiyel zorluklara yol açabilir. Uzun vadeli etkiler ve dayanıklılık farklı hibrit teknolojiler arasında değişiklik gösterebilir.

### **1.3.7 Akıllı Tekstiller**

Dinamik leke koruması sağlamak için elektronik veya duyarlı unsurları kumaşlara entegre eder Akıllı tekstil, kendi kendini temizleme veya leke çıkarma işlevleri gibi duyarlı özellikler sunar, ancak yüksek teknoloji giysiler ve gelişmiş tekstillerdeki potansiyel uygulamaları ile hala gelişmekte olan bir teknolojidir. Akıllı tekstiller leke direnci için yenilikçi çözümler sunarken, karşılaşılan zorluklar arasında entegrasyonun karmaşıklığı, maliyet ve güç kaynaklarına veya enerji tasarruflu mekanizmalara duyulan ihtiyaç yer almaktadır. Akıllı tekstil teknolojilerinde devam eden araştırma ve ilerlemeler, bu zorlukların üstesinden gelmeyi ve duyarlı ve akıllı özelliklere sahip leke tutmayan kumaşların etkinliğini daha da artırmayı amaçlamaktadır.



Şekil 1.5 Akıllı tekstil uygulaması

### 1.3.8 Biyo-Bazlı Leke Kovucular

Leke koruması için biyo-bazlı veya çevre dostu bileşiklerin kullanılması, geleneksel leke iticilere kıyasla çevresel etkiyi azaltır. Sürdürülebilir ve çevre dostu kumaşlarda giderek daha fazla kullanılmakta ve çevreye duyarlı üretime artan bir vurgu yapılmaktadır. Bu teknolojiler, kullanım amacına ve çevresel hususlara bağlı olarak belirli leke sorunlarını ele alarak kumaşların performansını ve uzun ömürlülüğünü artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu dezavantajları belirli uygulamalar, çevresel hususlar ve bireysel tercihler bağlamında değerlendirmek çok önemlidir. Ayrıca, teknolojiye ilerlemeler ve devam eden araştırmalar, bu dezavantajların bazılarını ele alarak daha sürdürülebilir ve etkili kumaş koruma yöntemlerine yol açmayı amaçlamaktadır.

### 1.3.9 Nano-Kaplama Teknolojisi

Nanopartiküller kumaş yüzeyinde koruyucu bir kaplama oluşturarak lekelerle karşı bir bariyer oluşturur. Bu şekilde su, nefes alabilirlik veya kumaş esnekliğinden ödün vermeden leke direnci sunar. Genellikle spor giyim, dış giyim ve performans kumaşlarında kullanılır. Nano kaplamalar aşınma veya tekrarlanan yıkama ile yıpranarak uzun ömürlülüklerini etkileyebilir. Nanopartiküllerin potansiyel çevresel etkileri hakkında başka endişeler de mevcuttur. [5]

## 1.4 Süper Amfifobik Kaplama

Hem suya hem de yağa karşı olağanüstü direnç gösteren bir yüzeye süper amfifobik denir. Bu yüzeyler çeşitli endüstrilerde kullanılır ve kirlenmeye karşı dirençli ve kendi kendini temizleyecek şekilde yapılır. Kirlenme önleyici kaplamaların, endüstriyel ortamlarda yağ itici yüzeylerin, su itici giysilerin ve diğer malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Amaç, sıvıların ve kirleticilerin yüzeylere yapışmasını önleyerek yüzeylerin temizlenmesini ve bakımını kolaylaştırmaktır. Süper amfifobik malzemeler elektronik, tekstil, buzlanmayı önleyici işlemler ve tıbbi ekipman gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır. [6]



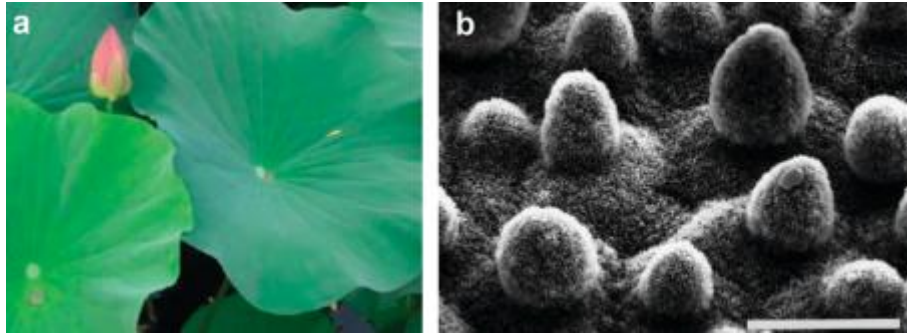
Şekil 1.6 Süperamfifobik kaplama

Süper amfifobiklik, bir yüzeyin hem suya (hidrofobiklik) hem de yağlara (oleofobiklik) karşı aşırı iticiliğini ifade eder. Süper amfifobik bir yüzey, hem su hem de yağ damlacıkları için 150 dereceden daha büyük temas açıları sergiler ve bu da yüzey ile sıvılar arasında minimum etkileşim olduğunu gösterir. [7]

Su veya yağ damlacıklarının katı yüzeye neredeyse hiç temas etmediği ve bunun yerine yüzey dokuları içinde hapsolmuş bir hava yastığı üzerinde durduğu bir durum yaratmak için, düşük yüzey enerjili malzemeler ve mikro veya nano yapılı yüzey topolojilerinin bir kombinasyonu kullanılır.

Süperhidrofobik yüzeylere ve kendi kendini temizleme özelliklerine sahip lotus bitkisinin yaprakları gibi doğal yüzeyler, süperamfifobik yüzeylerin geliştirilmesi için ilham kaynağı olmaktadır. Bu fikri sadece suyu değil, yağları bile itecek şekilde genişletmek, hassas yüzey kimyası ve yapısal mühendislik gerektirir. Bilim insanları, iticiliği artırmak için yüzey enerjisini azaltan kimyasal işlemleri litografi,

aşındırma veya nanopartikül biriktirme ile birleştirerek gerekli yüzey dokularını üretmektedir.



**Şekil 1.7** Doğadaki lotus yaprakları: kendi kendini temizleme davranışı (a) ve taramalı elektron mikroskobu SEM (b) ile gözlemlenen ilgili mikro yapılar. Ölçek çubuğu = 20 mm Telif hakkı 1997 SpringerVerlag Berlin/Heidelberg

Bu alanda ufuk açıcı bir makale olan "Superamphiphobic Surfaces", süperamphiphobik yüzeylerin mekanizmaları, üretim teknikleri ve uygulamaları hakkında kapsamlı bir genel bakış sunmaktadır. Liang ve meslektaşları, süper amfifobiklik elde etmek için gereken yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal bileşim arasındaki dengeyi tartışarak, hava hapsini en üst düzeye çıkaran ve sıvı-katı temasını en aza indiren hiyerarşik bir yapı oluşturmanın önemini vurguluyor.

Organik sıvılar düşük yüzey gerilimlerine sahip olduğundan (örneğin, dekan 23.8 N/m değerine sahiptir ve bu değer suyun 72.3 N/m değerinden oldukça düşüktür), organik sıvının ıslanmasına direnç gösteren süperoleofobik yüzeyler oluşturmak hala zordur. Bilindiği gibi, (Tuteja ve ark. 2007) süperoleofobik yüzey oluşturmak için yüzeyin pürüzlü dokusu ve kimyasal bileşimi ile birlikte reentrant yüzey eğriliğini tasarlamıştır. [9]

Daha sonra, süperoleofobik yüzeylerin başarılı bir şekilde hazırlanmasının, düşük yüzey enerjisine (çoğunlukla florinden türetilen bileşikler) ve kabul edilebilir derecede yüzey pürüzlülüğüne sahip malzemelerin kombinasyonunu içerdiği yaygın olarak kabul edildi. Sonuç olarak, sürekli olarak rapor edilen çok çeşitli süperoleofobik yüzeylerin özelliklerini karakterize etmek için "süperamfifobik" veya "süperomnifobik" terimi ortaya çıkmıştır.

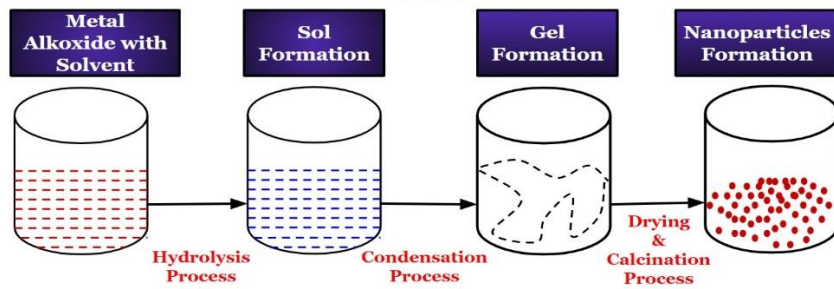
Bu alt tabakalar, gıda işleme ve koruyucu kaplamalardan mikroakışkanlara ve biyomedikal ve elektronik cihazlara kadar birçok mühendislik alanında anında teknolojik uygulamalara sahip olabilir. [10]

Bir diğer önemli referans ise Arun K. Kota ve Anish Tuteja'nın "Science" dergisinde [9] yayınlanan ve oleofobikliğin arkasındaki ilkelere odaklanan ve bu kavramları süperamfifobik yüzeylere genişleten "Designing Superoleophobic Surfaces" adlı çalışmasıdır. Süper amfifobikliğe ulaşmak için çok önemli bir husus olan yağ iticiliğini artırmada yeniden girintili geometrilerin rolünü vurgulamaktadırlar.

### 1.4.1 Süperamfifobik Kaplama Elde Etme Yöntemleri

#### 1.4.1.1 Sol - Jel

Bu yöntem, bir çözeltinin (sol) bir katıya (jel) dönüştürülerek nano yapılı bir yüzey oluşturulmasını içerir. Kaplamanın mikro yapısını ve gözenekliliğini kontrol etme kabiliyeti nedeniyle tercih edilir, bu da iticiliği artırmak için düşük yüzey enerjili malzemelerle daha da modifiye edilebilir. [11]



Şekil 1.8 Sol-jel yöntemi ile nanopartiküllerin hazırlanması

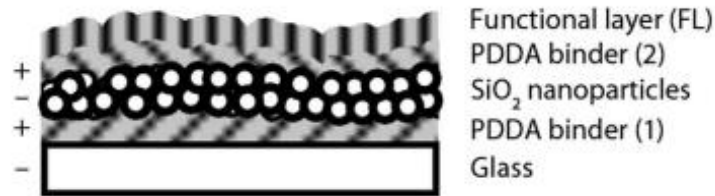
Süper amfifobik kaplamalar sıklıkla uyarlanabilir sol-jel işlemi kullanılarak yapılır. Bu yöntem, her ikisi de süper amfifobik nitelikler için gerekli olan yüzey kimyası ve gözenekliliği kontrol altında olan nanoyapılı malzemelerin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Üç boyutlu bir ağ oluşturmak için bu yöntem, metal tuzları veya alkoksitler kullanan sol hazırlama ile başlar. Bu ağ, kaplamanın yapısal bütünlüğü için gerekli olan daha ileri yaşlandırma ve kurutma prosedürleriyle güçlendirilir. Florlu silanlar gibi düşük yüzey enerjili bileşikler, yüzeyin hem suya hem de yağa karşı direncini artıran süper amfifobik özellikler elde etmek için yüzeye uygulanır. Kaplamanın stabilitesini ve dayanıklılığını artırmak için, işlem sırasında son bir ısıt

işlem uygulanabilir. Uyarlanabilirliği nedeniyle, sol-jel işlemi çeşitli yüzeylerde kullanılabilir, bu da onu çok çeşitli uygulamalar için uygun hale getirir.

Sol-jel yöntemi malzemeleri düşük sıcaklıklarda işlediğinden, özellikle ısıya duyarlı malzemeler için uygundur ve tekstiller üzerine süper amfifobik kaplamalar yerleştirirken öne çıkar. Çok çeşitli tekstillerle çok yönlülüğü, tutarlı ve uzun ömürlü kaplamalar üretme kapasitesi ve ölçeklendirmenin basitliği nedeniyle hem laboratuvar ölçekli araştırmalar hem de endüstriyel üretim için çok pratiktir. Sol-jel süreci, özel araçlar gerektiren veya tekstil liflerine zarar verebilecek diğer yaklaşımların aksine, tekstil ürünlerini içsel niteliklerinden veya işlevselliklerinden ödün vermeden süper amfifobik niteliklerle geliştirmek için basit ve ekonomik bir yol sağlar. Tekstil uygulamaları, pratiklik, etkinlik ve uyarlanabilirliğin benzersiz kombinasyonu nedeniyle sol-jel işlemine özellikle uygundur.

#### 1.4.1.2 Katman Katman (LbL) Montaj

LbL montajı, bir alt tabaka üzerinde pozitif ve negatif yüklü malzemelerin alternatif katmanlarını biriktiren, filmin kalınlığı ve yüzey özellikleri üzerinde hassas kontrol sağlayan çok yönlü bir tekniktir. Hidrofobik ve oleofobik katmanların birleştirilmesi yüzeyi süper amfifobik hale getirebilir. [12]



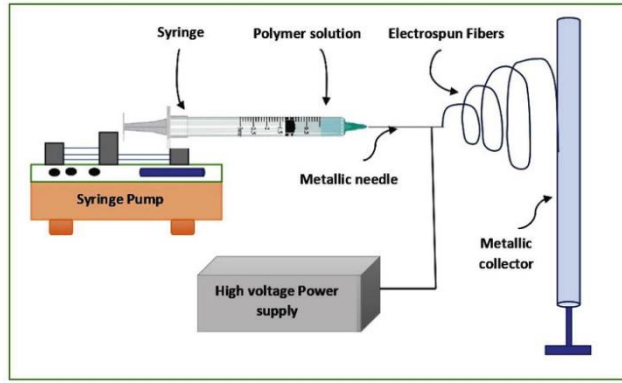
Şekil 1.9 Katman katman kompozit kaplama şeması

Üretilen çok katmanlı filmlerin bileşimi, kalınlığı ve yüzey özellikleri bu yöntemle önemli ölçüde kontrol edilebilmektedir. Hassas katmanlama, negatif ve pozitif yüklü polimerler, nanopartiküller veya diğer işlevsel bileşenler içeren çözeltilerin dönüşümlü olarak daldırılması veya püskürtülmesi ve ek yıkama prosedürlerinin uygulanmasıyla gerçekleştirilir. LbL yönteminin doğruluğu ve uyarlanabilirliği, belirli oleofobik ve hidrofobik niteliklere sahip kaplamaların oluşturulmasına olanak tanır. LbL Assembly, ısı işlem veya kimyasal çapraz bağlama gibi işlem sonrası prosedürler kaplamaların mekanik stabilitesini ve uzun ömürlülüğünü daha da geliştirdiğinden, çeşitli uygulamalar için uygun özel, yüksek performanslı süper amfifobik yüzeyler oluşturmak için etkili bir tekniktir.

### 1.4.1.3 Elektrospinning

Elektrospinning, yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sunan mikro ila nano ölçekli liflerden oluşan lifli matlar üretir. Bu lifli yüzeylerin floropolimerler veya diğer hidrofobik maddelerle işlenmesi süper amfifobik özellikler elde edilmesini sağlayabilir. [13]

Bu teknikle, bir eriyiğe veya polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulanarak, bir toplayıcıya doğru hareket eden ve lifler halinde katılan bir jetin fırlatılmasına neden olur. Elektrospun matların yüksek yüzey alanı ve karmaşık gözenekliliği, hidrofobik ve oleofobik işlemlerle eşleştirildiğinde, kayda değer yağ ve su iticiliğine sahip yüzeylerin oluşturulmasına olanak tanır. Elektro eğirmenin bir avantajı da çeşitli yüzeylerde kullanılabilmesi ve karmaşık üç boyutlu desenlere sahip kaplamalar üreterek süper amfifobiklik için gerekli olan hava hapsetme özelliklerini geliştirebilmesidir.



Şekil 1.10 Elektrospinasyon süreci

### 1.4.1.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), süper amfifobik kaplamalar oluşturmak için ince filmleri buhar fazından bir alt tabaka üzerine biriktiren bir tekniktir. Karmaşık şekiller ve dokular üzerine malzemeleri eşit bir şekilde uygulayan bu teknik, süper amfifobik nitelikler kazanmak için düşük yüzey enerjili bileşiklerle değiştirilebilen konformal kaplamalar üretir. Kaplamanın bileşimini ve kalınlığını hassas bir şekilde yönetme yeteneği, atomik katman biriktirme (ALD) ve plazma ile geliştirilmiş CVD (PECVD) gibi CVD yöntemlerinin çeşitliliği sayesinde mümkün olmaktadır; bu da hem etkili hem de uzun ömürlü süper amfifobik yüzeyler üretmeyi kolaylaştırmaktadır. [14]

#### **1.4.1.5 Aşındırma**

Süper amfifobik özellikler, kimyasal ve plazma bazlı yöntemleri içeren aşındırma yoluyla mikro ve nano ölçekte yüzeylerin tekstüre edilmesiyle desteklenir. Aşındırma, yüzey pürüzlülüğünü artırarak ve malzemeyi alt tabakadan seçici olarak çıkararak hava cepleri oluşturarak sıvı iticiliğini artıran yapılar ve desenler üretir. Sıvı-katı temasını azaltmak için, bu dokulu yüzeyler daha sonra sıklıkla oleofobik ve hidrofobik maddelerle kaplanır.[15] Aşındırma, güçlü süper amfifobik kaplamaların oluşturulması için önemli bir tekniktir çünkü çeşitli malzemelerin içsel yüzey özelliklerini değiştirmek için basit bir yol sağlar.



## 2 TEORİK BİLGİLER

### 2.1 Su ve Yağ İtçilik Karakterizasyonu

#### 2.1.1 Temas Açısının Ölçümü

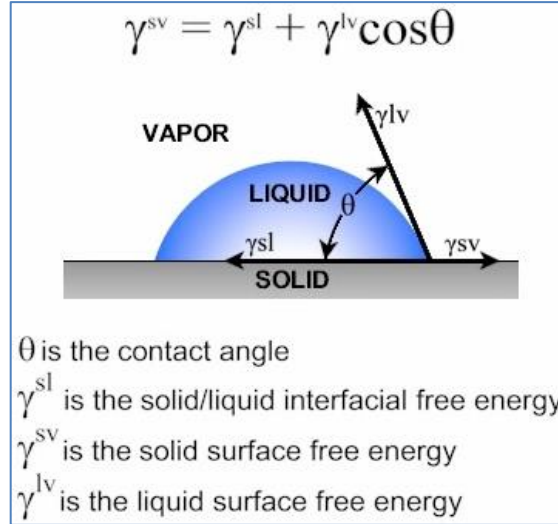
Bir temas açısı gonyometresi , süper amfifobikliği kesin olarak belirlemek amacıyla düşük yüzey gerilimli yağ damlacıkları ve su tarafından yüzeyde oluşturulan açılar ölçmek için kullanılır. Hassas damlacıklar düzgün bir şekilde temiz bir yüzeye yerleştirilir ve profilleri tekniğin bir parçası olarak yakalanır. Sıvı-katı arayüzündeki temas açıları daha sonra gonyometre ile ilgili yazılım tarafından belirlenir. Bir yüzeyin süper amfifobik olarak kabul edilebilmesi için bu açılar 150°den büyük olması gerekir. Verilerin güvenilirliğini sağlamak ve herhangi bir düzensizliği hesaba katmak için, yüzey üzerinde birkaç noktada ölçüm yapmak önemlidir



Şekil 2.1 Temas açısı gonyometresi

Thomas Young, katıların yüzeyinin bir sıvı arayüzü ile bulunduğu üç fazlı arayüz çizgisindeki kuvvet dengesini temsil eden denklemin adıdır. [16] Denklem, yüzeylerin ıslanma özelliklerinin anlaşılmasında kullanılır ve şu şekilde verilir:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}\cos\theta = 0 \quad (2.1)$$



**Şekil 2.2** Young denklemi

### 2.1.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi

Kimya ve malzeme biliminde, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kimyasal maddelerin tanımlanması ve ölçümü için yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik yöntemdir. Kızılötesi spektroskopi teorisini kullanarak çalışır ve bir maddenin kızılötesi spektrumdaki bireysel emilim zirveleri olan farklı "parmak izi" nedeniyle hem niteliksel hem de niceliksel olarak analiz edilebileceğini belirtir. Bu yöntem, özellikle hız açısından geleneksel dispersif cihazların dezavantajlarını aşmak için büyük ölçüde gelişmiştir. Bir interferometre kullanarak, tüm kızılötesi dalga boylarını aynı anda hızlı ve verimli bir şekilde toplayabilir.[17] FTIR Spektroskopisinin çeşitli avantajları vardır, ancak bazı dezavantajları da vardır. Örtüşen spektrumlara sahip karmaşık numuneleri değerlendirmekte zorluk çekebilir ve bir bileşiğin tam kimyasal yapısından ziyade fonksiyonel grupları tanımlamakla sınırlıdır. Tekniğin suya karşı hassasiyeti nedeniyle, doğru bir analiz için kuru numunelere ihtiyaç vardır ve özel numune hazırlığı gereklidir. Ayrıca, kirleticilerden veya diğer moleküllerden kaynaklanan spektrum paraziti, okumaların yanlış olmasına neden olabilir.



**Şekil 2.3** Fourier dönüşümü kızılötesi cihazı

### **2.1.3 Nano Partikül Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçümleri (Zetasizer)**

İyonik bir çözeltide net yüke sahip nanoparçacıkların yüzeyine zıt yüklü iyonlardan oluşan bir katman sıkıca tutunacaktır; bu katman Stern katmanı olarak bilinir. Gevşek ilişkilere sahip iyonlar ikinci bir dağınık dış tabaka oluşturur. Elektriksel çift katman, bu iki katman için kullanılan toplu isimdir. Nanoparçacıkla birlikte hareket eden dağınık katmandaki iyonlar ve yığın dağılımında kalan iyonlar, parçacık hareket ettikçe (Brown difüzyonu veya uygulanan bir kuvvetle) ayırt edilir. Nanopartikülün yüzey yükü ile ilişkili olan zeta potansiyeli, bu "kayma düzlemi" sınırındaki elektrostatik potansiyeldir. [18]

Zetasizer adı verilen analitik cihaz, sıvı bir ortamdaki moleküler ağırlığı, zeta potansiyelini ve partikül boyutunu ölçmek için sıklıkla kullanılır. Elektroforetik Işık Saçılımı (ELS), Statik Işık Saçılımı (SLS) ve Dinamik Işık Saçılımı (DLS) gibi yöntemlerden yararlanır. ELS, uygulanan bir elektrik alanında partiküllerin elektroforetik hareketliliğini ölçerek süspansiyondaki partikül stabilitesinin bir ölçüsü olan zeta potansiyelini belirlerken, DLS, Brownian hareketi geçiren partiküller tarafından saçılan ışık yoğunluğundaki değişimleri inceleyerek partikül boyutunu ve boyut dağılımını belirler. Buna karşılık SLS, moleküler ağırlığı hesaplamak için çeşitli açılardan saçılan ışık yoğunluğunu kullanır. Zetasizerler biyokimya, nanoteknoloji ve ilaç gibi endüstrilerde kolloidal sistemleri analiz etmek, ürün formülasyonlarını geliştirmek ve moleküler davranışları araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. [19]

Kolloidal sistemlerin kararlılığı büyük ölçüde parçacık kayma düzlemindeki elektrik potansiyelini ölçen ve aralarındaki elektrostatik itmeyi etkileyen zeta potansiyeline bağlıdır. Partikül agregasyonunu durduran güçlü itici kuvvetler, genellikle  $\pm 30$  mV'un üzerinde olan yüksek zeta potansiyeli değerleri ile gösterilir.

Bu, farmasötikler ve kozmetiklerde sıklıkla ihtiyaç duyulan iyi bir stabilite sağlar. Ek stabilize edici faktörlere bağlı olarak,  $\pm 20$  ve  $\pm 30$  mV arasında kalan ara değerler, çeşitli stabilite ve hafif itme kuvvetlerine işaret eder. Sıfıra yakın zeta potansiyeli ( $\sim 0$  mV), önemli ölçüde kararsızlığa ve çökmeye neden olan ihmal edilebilir itme kuvvetini gösterirken,  $\pm 20$  mV'nin altındaki düşük zeta potansiyeli değerleri, sistemleri partikül agregasyonuna ve azalmış stabiliteye duyarlı hale getiren zayıf itme kuvvetlerini gösterir. Sıcaklık, iyonik güç, pH ve diğer koşullar zeta potansiyelini ve koloidal stabiliteyi etkileyebilir, dolayısıyla bu yorumlar için eşikleri etkileyebilir. [20]

Zeta potansiyeli ve partikül boyutu, koloidal sistemlerin davranışını ve kararlılığını etkileyen bağlantılı özelliklerdir. Daha yüksek zeta potansiyeli değerleri, daha küçük partiküllerin tipik olarak daha yüksek yüzey yükü yoğunluğundan kaynaklanabilir, bu da elektrostatik itmeyi güçlendirir ve dispersiyon stabilitesini artırır. Öte yandan, daha büyük partiküller birim alan başına daha küçük bir yüzey yüküne sahiptir, bu da zeta potansiyellerini düşürebilir ve toplanma eğilimlerini artırabilir. Ayrıca, yerçekimi daha büyük partiküllerin daha çabuk siltleşmesine neden olabilir, bu da sistem stabilitesini daha da tehlikeye atar. Bununla birlikte, toplam zeta potansiyeli partikülün boyutu, şekli ve yüzey kimyasının çevreleyen ortamla etkileşiminden büyük ölçüde etkilendiğinden, ilişki mutlaka doğrusal değildir. [21]

X-ışını spektroskopisi, bir bileşiğin yapısını bulmak için yararlı bir yöntemdir. Ancak, bu prosedürün işe yaraması için bir kimyasalın tek bir kristal halinde bulunması gereklidir. Çoğu kimyacıya göre bu yöntem zahmetli, zaman alıcı ve usta bir el gerektirir. X-ışını spektroskopisi, diğer spektral yaklaşımlar kimyasalı tanımlayamadığında, bağ uzunlukları ve bağ açıları da dahil olmak üzere bir bileşiğin yapısını belirlemek için tercih edilen tekniktir. [22]



**Şekil 2.4** Zeasizer Cihazı

#### 2.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Katı nesne yüzeylerinin derinlemesine incelenmesi için yapılmış gelişmiş bir cihaz olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), nesnenin yüzeyinden yüksek enerjili geri saçılan elektronların ve düşük enerjili ikincil elektronların yayılmasına neden olan konsantre bir elektron ışınının nesne üzerinde parlatılmasıyla çalışır. SEM, çok sayıda topografik, morfolojik ve kompozisyonel bilgi sağlayan yüksek çözünürlüklü, üç boyutlu görüntüler oluşturma kapasitesi nedeniyle çok çeşitli bilimsel ve endüstriyel uygulamalar için gereklidir. [23]

Bununla birlikte, SEM'in boyutu, masrafı ve vakuma dayanabilen katı malzemelere ihtiyaç duyması gibi dezavantajları da vardır. Numune hazırlama sırasında zaman zaman artefaktlar ortaya çıkabilir, ancak yetenekli araştırmacılar genellikle bunları gerçek verilerden ayırt edebilirler. Bu zorluklara rağmen SEM, hassas, yüksek çözünürlüklü görüntüler üretme kapasitesi ve endüstriyel kalite kontrolden araştırmaya kadar çeşitli uygulamalara uyarlanabilirliği nedeniyle birçok sektörde yararlı bir araçtır. [24]



Şekil 2.5 Taramalı elektron mikroskobu cihazı

#### 2.2 Sol Jelinin Hazırlanması

Sol-jel prosesi, camlar, seramikler ve ince filmler dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin bileşimleri, yapıları ve özellikleri üzerinde hassas kontrol ile sentezlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Süreç, her biri belirli

kimyasal reaksiyonlar ve reaksiyon koşulları tarafından yönetilen birkaç temel adımı içerir: [25]

### 2.2.1 Öncüller

Moleküler öncüler, belirli özelliklere sahip bileşikler oluşturmak için çok yönlü sol-jel kimyasal sentez yönteminde kullanılır. Tipik olarak, metal alkoksitler ( $M(OR)_n$ ) bu süreçte birincil öncüler olarak kullanılır. Bu bileşiklerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarına eğilimli olduğu bilinmektedir, bu da bir çözücünün içindeki öncüllerin kolloidal bir karışımı olan bir çözeltiyi, çözücüye kaplayan katı bir ağ olan bir jele dönüştürmeye yardımcı olur. Özellikle, tetraetil ortosilikat (TEOS) ve tetrametil ortosilikat (TMOS) gibi silikon alkoksitler, etkili reaktivite modelleri nedeniyle silika bazlı malzeme sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. [26]

Metal klorürler ve nitratlar dahil olmak üzere alternatif öncüler, istenmeyen yan ürünleri azaltmak için sıkı reaksiyon koşulu kontrollerine duyulan ihtiyaç nedeniyle karmaşıklıkta potansiyel bir artış olsa da, malzeme sentezi için uygun maliyetli yollar sunar (Hench ve West, 1990). Ek olarak, organik öncüllerin entegrasyonu organik-inorganik hibrit malzemelerin geliştirilmesine olanak tanıyarak gözeneklilik, termal stabilite ve mekanik özellikler gibi malzeme özelliklerini değiştirerek sol-jel yönteminin ileri uygulamalara yönelik uygulanabilirliğini önemli ölçüde genişletmektedir (Sanchez vd., 2011). Böylece, öncüllerin dikkatli bir şekilde seçilmesi ve sol-jel işleme koşullarının dikkatli bir şekilde ayarlanmasıyla çok çeşitli malzemeler üretilebilir ve bu da yöntemin modern malzeme bilimindeki çok yönlülüğünü ve etkinliğini vurgular.

### 2.2.2 Hidroliz

Sol-jel sürecindeki hidroliz, metal alkoksit öncüllerinin ( $M(OR)_n$ ,  $M$  bir metali ve  $OR$  bir alkoksit grubunu sembolize eder) su ile reaksiyona girdiği önemli bir aşamayı işaret eder. Bu süreç, aşağıdaki genel denklemde belirtildiği gibi, alkoksit gruplarının hidroksil grupları ile yer değiştirmesi ile sonuçlanır. [29]

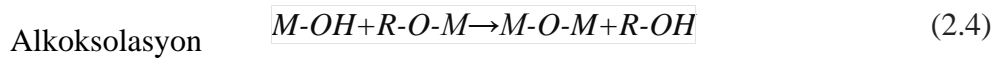
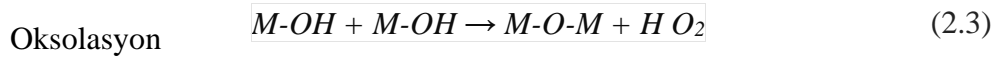


Hidroliz reaksiyonu, soldan jele geçiş için gereklidir ve ardından gelen yoğunlaşma reaksiyonları için reaktif bölgeler olarak hizmet eden hidroksil gruplarını ortaya çıkarır, böylece üç boyutlu bir ağ oluşumunu kolaylaştırır. [30]

Su-alkoksit oranı, pH, ilgili metal alkoksit ve katalizörlerin varlığı gibi çok sayıda faktör, hızı ve kapsamı da dahil olmak üzere hidrolizin dinamiklerini etkiler. Metalin elektro pozitifliği ve alkoksit gruplarının sterik engellemesi gibi faktörler hidroliz oranlarını önemli ölçüde etkiler; daha az elektropozitif metaller ve daha hacimli alkoksit grupları için hidroliz daha yavaş ilerler (Sanchez vd., 2011). Hidroliz üzerindeki bu hassas kontrol, nihai jelin mimarisini ve özelliklerini yönlendirmek için gereklidir.

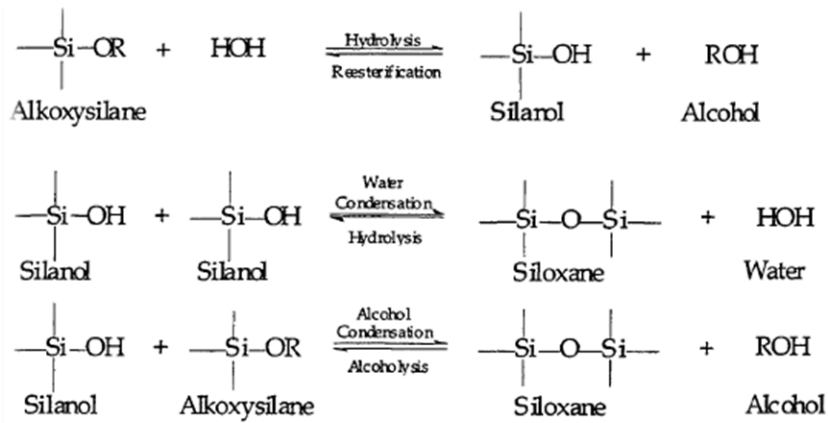
### 2.2.3 Yoğunlaşma

Hidrolizden sonra gelen yoğunlaşma, sol-jel sürecinde soldan jele geçmek için gerekli olan üç boyutlu bir ağ oluşturan çok önemli bir aşamadır. Hidrolize edilmiş öncüller üzerindeki hidroksil grupları (-OH) veya kalan alkoksit grupları (-OR) birbirleriyle reaksiyona girdiğinde yoğunlaşma gerçekleşir. Bu reaksiyon metal-oksjen-metal (M-O-M) bağlarının oluşumunu teşvik ederken alkol (bir -OH bir -OR ile reaksiyona girdiğinde) veya su (bir -OH başka bir -OH ile reaksiyona girdiğinde) açığa çıkarır. Her iki tür yoğunlaşma süreci için de bu reaksiyonun genellemesi aşağıdaki gibi yapılabilir:



Ağ yapısı, çözeltinin pH'ı, ilgili metal ve katalizörlerin varlığı gibi yoğunlaşmaya neden olan faktörler tarafından belirlenir. Bu faktörlerin ayrıca malzemenin mekanik mukavemeti ve gözenekliliği üzerinde de etkisi vardır. Hidroliz ve yoğunlaşma üzerindeki hassas kontrol, sol-jel sürecinin malzeme bilimindeki çok yönlülüğünün altını çizerek belirli özelliklere sahip malzemelerin üretilmesine olanak tanır (Hench ve West, 1990). Yoğunlaşma ve hidroliz arasında bir denge kurmak önemlidir, çünkü dengesizlikler daha zayıf yapılar üretebilirken ideal koşullar son derece bağlantılı, iyi organize edilmiş ağlar üretir. Sol-jel tekniği, homojen, yüksek saflıkta ürünler oluşturmak için düşük sıcaklık koşullarını

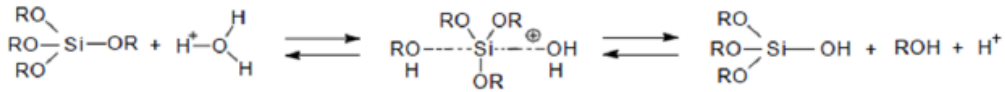
kullanırken, özel özelliklere sahip malzemeler oluşturmak için bu süreçlerin kontrollü manipülasyonuna izin verir.



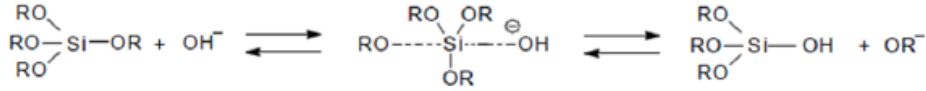
Şekil 2.6 Sol jel genel reaksiyon şeması

Şekil 2.7 Asidik ve alkali koşullarda TEOS hidroliz reaksiyonlarını göstermektedir.

*Acidic:*



*Basic:*



Şekil 2.7 Bir sol-jel sistemindeki yoğunlaşma reaksiyonlarının şematik olarak gösterimi (Brinker ve Scherer, 1990)

Jel oluşturmak için solun hidrolizinin kinetiği, jelin şeklini de büyük ölçüde etkileyen deneysel değişkenleri kullanan sol-jel sürecinin ilk aşaması tarafından belirlenir. Alkoksit konsantrasyonu, reaksiyon ortamı, katalizör konsantrasyonu (NH<sub>4</sub> OH gibi küçük baz veya CH<sub>3</sub> COOH gibi asit ilaveleri hidroliz ve yoğunlaşma oranlarını değiştirebilir) ve sıcaklık anahtar değişkenlerdir (Brinker ve Scherer, 1990).

## 2.2.4 Jelleşme

Polikondensasyon ve alkoksit hidroliz prosesleri ile üretilen ıslak jel kendi başına nihai bir ürün değildir. Yoğunlaşma reaksiyonları ilerledikçe, çözelti jelleşmeye uğrayarak sıvı bir soldan katı bir jel fazına geçiş yapar. Jelleşme, polimerizasyon reaksiyonlarının çözücüyü matris içinde hareketsiz hale getiren üç boyutlu bir ağ

yapısının oluşmasına yol açmasıyla meydana gelir (Sanchez vd., 2005). Jelleşme oda sıcaklığında veya orta derecede ısıtma ile (örneğin, 40-80 °C) birkaç saatten günlere kadar bir süre içinde meydana gelebilir.

Sol içindeki polimer molekülleri büyüdükçe, birçoğu daha büyük polimer ağları oluşturmak için birbirlerine bağlanır. Bu senaryo solun nasıl jel formuna dönüştüğünü göstermektedir. Solün viskozitesi bu geçiş boyunca artmaktadır.

Jelleşmenin devam edebilmesi için hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının tamamlanması gerekir. Reaksiyonu ve reaksiyon hızını ayarlayarak, sol-jel tekniği oluşan jeller ve bitmiş ürünün mikro yapısı üzerinde kontrol sağlar.

### **2.2.5 Kurutma ve Yaşlandırma**

Jelleşmeden sonra ıslak jel, çözücüyü uzaklaştırmak ve ağ yapısını daha da katılaştırmak için kurutmaya tabi tutulur. Yapısal çökmeyi önlemek ve homojen kurumayı teşvik etmek için çözücünün kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda kontrollü kurutma kullanılır.[32] Kurutma sıcaklığı tipik olarak 100-200°C arasında değişirken, yaşlanma uzun süreler boyunca 200-800°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Kurutma fazı, jel matrisi içinde daha fazla yoğunlaşma reaksiyonunu teşvik ederek çapraz bağlanma ve ağ oluşumunun artmasına neden olabilir. Bu da gelişmiş mekanik özelliklere sahip daha yoğun ve daha stabil bir malzemenin oluşumuyla sonuçlanabilir.

### **2.2.6 Nihai İşlem**

Kurutulmuş ve yaşlandırılmış jel, istenen kristallik, faz bileşimi ve morfolojiyi elde etmek için kalsinasyon (oksit malzemeler için) veya sinterleme (seramikler için) gibi ek işlem adımlarından geçebilir (Brinker & Scherer, 1990).

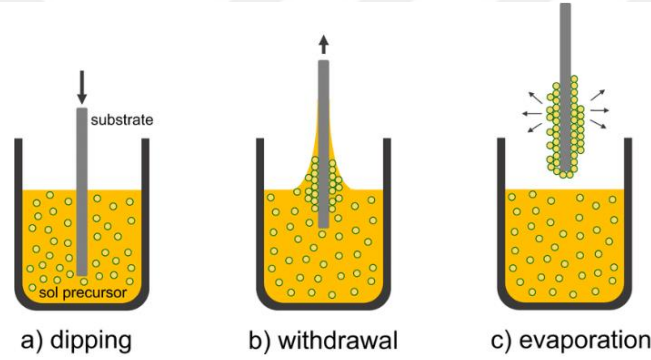
## **2.3 Sol-Gel Kaplamanın Uygulanması**

Optik, elektriksel veya koruyucu nitelikler gibi istenen işlevlere sahip filmler üretmek için, alt tabakaların sol-jelden üretilen kaplamalarla kaplanması gerekir. Sol-jel çözeltileri, her biri benzersiz faydalara ve uygulanabilirliğe sahip çeşitli teknikler kullanılarak alt tabakalara uygulanır. Sol-jel yöntemi daha düşük bir sıcaklıkta çalıştığından, kaplamaları ince film formunda kolayca uygulayabildiğinden ve birden fazla yüzeyde homojen dağılım sağlayabildiğinden, büyük, geniş, düzensiz şekilli, organik ve inorganik yüzeyler de dahil olmak üzere

çeşitli yüzeylerin kaplanması için uygun bir tekniktir. Daha önce belirtildiği gibi, alkoksitlerin hidrolizi ve yoğunlaşma reaksiyonu, sol-jel teknolojisinde kaplama üretimi için en yaygın kullanılan tekniklerdir. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonu aşamaları, püskürtme, daldırma ve eğirme gibi bir dizi sol-jel işlemi kullanılarak yüzeyler üzerine kaplanabilen nano boyutlu çözeltilerin oluşumuyla sonuçlanır.

### 2.3.1 Daldırma Kaplama

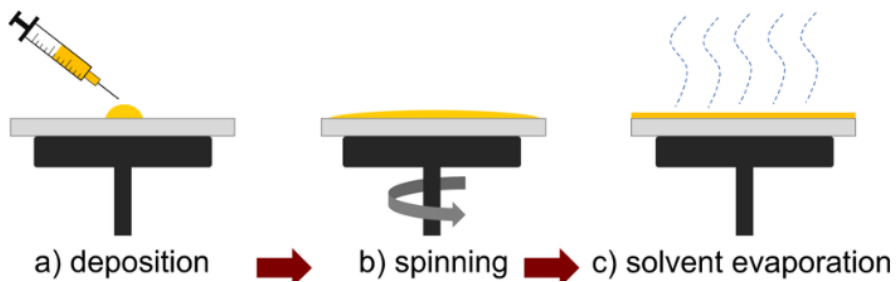
Alt tabakanın sol-jel çözeltisine dikey olarak daldırıldıktan sonra çözeltilen yavaşça çıkarıldığı bir yöntemdir. Solün viskozitesini ve geri çekme hızını değiştirerek, ortaya çıkan filmin kalınlığı değiştirilebilir. Brinker ve Scherer'e (1990) göre, bu teknik özellikle düz veya karmaşık şekilli alt tabakalar üzerinde homojen kaplamalar elde edilmesinde kullanılır.



**Şekil 2.8** Daldırma kaplama işleminin sıralı aşamaları: (a) daldırma, (b) geri çekme ve (c) çözücünün buharlaştırılması [33]

### 2.3.2 Spin Kaplama

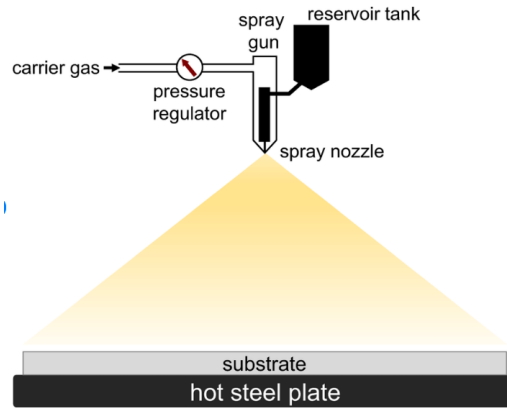
İnce film uygulamaları için iyi sonuç veren bu yöntem, bir alt tabakanın merkezine az miktarda sol-jel çözeltisi yerleştirildikten sonra yüksek hızda döndürülmesini içerir. Santrifüj kuvvetleriyle yüzeyde düzgün bir çözelti tabakası oluşturulmuştur. Spin kaplama, yarı iletken endüstrisinde hassas kalınlık kontrolüne sahip ince filmler oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Klein, 2000).



**Şekil 2.9** Spin kaplama sürecinin şematik gösterimi: (a) solüsyonun biriktirilmesi, (b) eğirme ve (c) solüsyonun buharlaştırılması (Obergon, et. Al,2022).

### 2.3.3 Püskürtme

Bu yöntem, camların veya diğer düzensiz şekilli substratları bir püskürtme tabancası veya sabit püskürtme sistemleri ile kaplanmasını kolaylaştırır. Kaplama kalınlığı nozül çapına, püskürtme hızına, alt tabakaya olan mesafeye ve kaplama viskozitesine bağlıdır. Bu yaklaşımın avantajları, daldırmadan daha hızlı olması ve kullanımdan önce istenen miktarda kaplamanın hazırlanmasına izin vermesidir. Film kalınlığı ve homojenliği, püskürtme parametreleri ve sol'un özellikleri ayarlanarak kontrol edilebilir. [34] Ayrıca, bu teknolojinin yaklaşık %50'ye varan düşük kaplama etkinliği ve yüzeyde homojen kaplama dağılımı elde etmek için en iyi püskürtme parametrelerini bulma zorlukları gibi dezavantajları vardır.



**Şekil 2.10** Sprey kaplama işleminin şematik gösterimi (Obergon, et. Al,2022)

## 2.4 Sol-Jel Hazırlamak için Malzemeler

Sol-jel yöntemleri, topografi ve yüzey kimyasının hem yağı hem de suyu itecek şekilde tasarlandığı ve hidro-oleofobik yüzeylerle sonuçlanan karmaşık mekanizmalar gerektirir. Nanoyapılı malzemeler oluşturmak için çok yönlü olan sol-jel tekniği, belirli kimyasalların eklenmesiyle hidro-oleofobik niteliklerin yerleştirilmesi için bir platform sağlar. Bu kimyasallar yüzeyin enerji profilini ve dokusunu değiştirerek, farklı moleküler yapıları ve işlevleri sayesinde su ve yağa karşı daha dirençli hale gelmesine yardımcı olurlar.

Hidrofobik ve oleofobik özelliklerin sol-jel işlemleri yoluyla kaplamalara entegre edilmesi, ağırlıklı olarak kaplama malzemesinin moleküler zincirlerine floroalkil

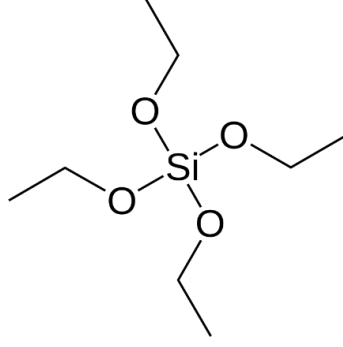
gruplarının dahil edilmesiyle elde edilir. Yüzeyde florlu bileşiklerin varlığı, su ve yağı itme kabiliyetleri nedeniyle temizlenmesi kolay yüzeylerin oluşturulmasını önemli ölçüde artırır. Silan bazlı sol-jel sistemleri alanında, fluoroalkilsilanlar (FAS) yüzeyleri hem hidrofobik hem de oleofobik hale getirmedeki etkinlikleri nedeniyle kilit bir bileşen olarak ortaya çıkmaktadır. [35] Sol-jel sistemleri, viniltrimetoksisilan (VTMO), viniltrioksisilan (VTES), metiltrioksisilan (MTES), tetraetil ortosilikat (TEOS), tetrametil ortosilikat (TMOS), tetrapropoksisilan (TPOS) ve metakrilat silan veya silika sol gibi diğer maddeleri içeren çeşitli silan öncüllerinden formüle edilmektedir. [36] Bu bileşenler, mekanik sağlamlıktan spesifik yüzey işlevlerine kadar kaplamalara istenen özellikleri kazandırma kabiliyetlerine göre seçilir. [37]

Sol-jel kaplamaların gözenekliliği, sertliği, ıslanabilirliği ve genel yüzey işlevselliği üzerinde hassas kontrol, silikon alkoksitler ve MTES ve çeşitli florosilanlar gibi alkil süstitüe etoksisilanların seçilmesiyle mümkün hale gelir. [38]

Kaplamaların hidrofobik ve oleofobik özelliklerinin geliştirilmesi bağlamında, TEOS, MTES ve florosilan bileşiklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi, istenen yüzey özelliklerinin elde edilmesinde çok önemli bir rol oynadıklarını göstermektedir. Bu bileşikler, sol-jel sürecinin ayarlanmasını kolaylaştırarak sadece su ve yağa karşı dirençli değil, aynı zamanda gelişmiş dayanıklılık ve temizleme kolaylığı sunan kaplamalar üretmekte ve yüzey mühendisliği teknolojilerinde önemli bir ilerlemeye işaret etmektedir.

#### **2.4.1 Tetraetil Ortosilikat (TEOS)**

Silika bazlı bileşiklerin sentezi için sol-jel yöntemlerinde yaygın bir öncü tetraetil ortosilikattır (TEOS). Titanyum ve zirkonyum içerenler gibi diğer metal alkoksitler, daha düşük elektronegatiflikleri ve metal atomlarının birçok koordinasyon durumunu gösterme kapasiteleri nedeniyle silikatlardan daha yüksek bir reaktiviteye sahiptir. [39] Moleküler yapı Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



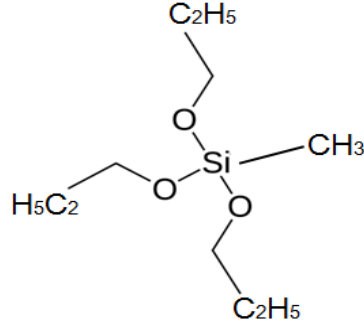
**Şekil 2.11** TEOS'un moleküler yapısı

Reaktivite ligandın boyutlarından da etkilenir. Reaksiyonlar metoksi uçlulara göre daha yavaştır ve alkoksit grubu daha büyük olduğunda daha fazla sterik engel oluşur. Standart bir kaplama prosedürü, TEOS gibi sıvı silikon alkoksit öncüllerinin mikrokanal yüzeyinde hidrolizini ve birikmesini içerir. Bu, yoğunlaştırılmış silika türlerini ısıtma yoluyla jelleştirerek üç boyutlu camsı bir ağın oluşmasına neden olur (Thiele, 2010). Bu reaksiyonun dört etoksi grubunu da içerebileceği düşünüldüğünde, TEOS tetrafonksiyonel olarak kabul edilir.

TEOS hidrolize edildikten sonra silanol grupları üretilir. Bu gruplar daha sonra bir sonraki yoğunlaşma adımında çok kararlı siloksan bağları (-Si-O-Si-) oluşturur. Kovalent olarak bağlı metil grupları nedeniyle TEOS su moleküllerine karşı direnç gösterebilir. Si-CH<sub>3</sub> gibi silikon-karbon bağları da TEOS'ta mevcuttur. Polar olmayan ve son derece kararlı karbon-silikon bağı, bir alkil grubu ile birleştirildiğinde düşük yüzey enerjisi ve hidrofobik özellikler üretir. Sonuç olarak, kaplanmış alt tabaka ile su arasındaki temas açısı 90°'nin üzerine çıkar. [40]

#### **2.4.2 Metiltrietoksisilan (MTES)**

MTES ayrıca sol-jel sistemlerinde hidrofobik yüzeyler oluşturmak için bir öncü olarak kullanılır. MTES, bir asit veya alkali ile hidrolize edilmesi gereken düşük viskoziteli, renksiz bir sıvıdır. MTES'in içerdiği üç alkoksi grubu da reaksiyonda yer alabilir. Ayrıca MTES, ürünlere daha organik bir his veren bir metil grubu içerir. Hidrolizden sonra, silanol grupları üretilir ve bu gruplar sonraki bir yoğunlaşma adımında oldukça kararlı siloksan bağları (-Si-O-Si-) oluşturmaya devam eder. Belirli sayıda silanol grubu üretildikten sonra, hidroliz ile birlikte MTES kondensasyonu meydana gelir. [41]



**Şekil 2.12** MTES'in moleküler yapısı

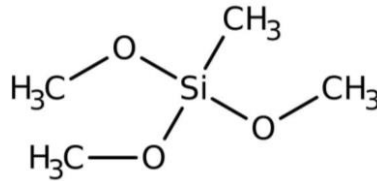
Sıcaklık, MTES kısmen hidrolize edildiğinde oluşan ön ürünü daha fazla çapraz bağlamak için kullanılabilir. Ön hidroliz sıklıkla bir başka organofonksiyonel silan türü olan silisik asit esterleri (TEOS) ile birlikte gerçekleştirilir. [42]

#### 2.4.3 Metiltrimetoksisilan (MTMS)

Sol-jel tekniklerinde yaygın olarak öncü olarak kullanılır. TEOS ve MTES gibi MTMS de hidroliz ve yoğunlaşma süreçleriyle silanol grupları oluşturur ve bunlar üç boyutlu bir silika ağı oluşturmak üzere polimerize olur. MTMS bir metil (CH<sub>3</sub>) grubuna sahip olduğundan, ortaya çıkan silika ağı organik işlevsellik kazanır.

Üretilen silika malzemelerin gözeneklilik, yüzey alanı ve mekanik mukavemet gibi nitelikleri, MTMS tabanlı sol-jel yöntemleri kullanılarak değiştirilebilir ve malzeme sentezinde esneklik sağlar. [43]

MTMS'den üretilen silika malzemeler organik matrislerle uyumlu olduğundan, diğer uygulamaların yanı sıra kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve kompozitlerde kullanılmak üzere organik-inorganik hibrit malzemelere dahil edilebilirler. [44]



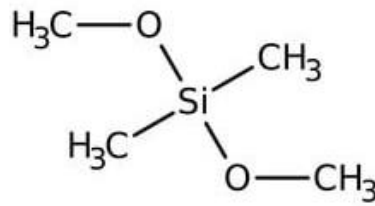
**Şekil 2.13** MTMS'nin moleküler yapısı

MTES'den oluşturulan malzemelerle karşılaştırıldığında, MTMS'den türetilen silika malzemeler farklı yüzey özelliklerine sahip olabilir veya metoksi gruplarının etkisi nedeniyle organik matrislerle daha az uyumlu olabilir. Ayrıca, metanol yutulduğunda, solunduğunda veya deriden emildiğinde oldukça toksiktir. Vücutta

formaldehite ve ardından her ikisi de oldukça toksik olan formik aside metabolize olur. [45]

#### 2.4.4 Dietoksidimetilsilan (DEDMS)

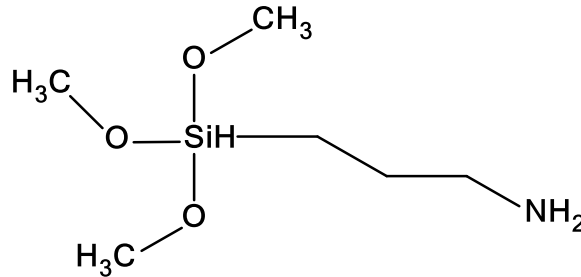
MTMS'nin metoksi gruplarıyla karşılaştırıldığında, DEDMS'deki etoksi grupları hidrolize karşı daha az reaktiftir. Sol-jel işleme sırasında, bu daha yavaş hidroliz oranının yoğunlaşma ve ağ oluşumu oranları üzerinde bir etkisi olabilir ve bu da ağ topolojilerinin değişmesine neden olabilir. Bu reaksiyonun, molekülü daha az reaktif ve zayıf polimerizasyon yapan iki etoksi grubu aracılığıyla gerçekleşebileceği düşünülmektedir. [46]



Şekil 2.14 DEDMS'in moleküler yapısı

#### 2.4.5 3-(Trimetoksisilil)-propilamin (APTMS)

APTMS bir propilamin zincirinden (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>) ve bir silikon atomuna bağlı üç metoksi grubundan (-OCH<sub>3</sub>) oluşur. Yapısına göre inorganik substratları organik işlevselliklerle bağlamak için bir köprü işlevi görebilir. [47]

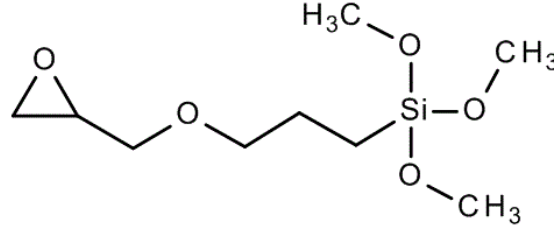


Şekil 2.15 APTMS'nin moleküler yapısı

APTMS, silana özgü hidroliz ve yoğunlaşma süreçlerinden geçmesini sağlayan trimetoksisilil grubu sayesinde cam, metal oksitler ve seramikler gibi hidroksillenmiş yüzeylerle güçlü bağlantılar kurar. Bununla birlikte, amin grubu asitler, anhidritler ve diğer elektrofillerle reaksiyona girerek ek kimyasal kaymalar için bir arayüz oluşturur. [48]

#### 2.4.6 3-(2,3-Epoksi propoksi)-Propil]-Trimetoksisilan (GPTMS)

GPTMS, sol-jel işlemleri boyunca malzeme özelliklerini geliştirmek ve değiştirmek için oldukça yararlı olan epoksi grubuna sahip bir silan birleştirme maddesidir. Bileşimi, organik kimyasallarla reaksiyona girebilen bir epoksi grubunu, siloksan bağlantıları (Si-O-Si) yoluyla inorganik malzemelere kolayca bağlanmayı kolaylaştıran bir trimetoksisilan grubu ile birleştirir. [49]



Şekil 2.16 GPTMS'nin moleküler yapısı

GPTMS, organik polimerlerin inorganik substratlara yapışmasını artırmak amacıyla yüzeyleri işlevselleştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi grubu, polimerlerde veya diğer organik moleküllerde bulunan farklı fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek kompozit malzemelerin mukavemetini ve uyumluluğunu artırma yeteneğine sahiptir. (Evonik, 2022)

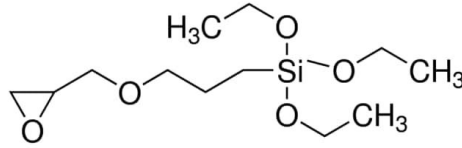
GPTMS, sol-jel uygulamalarında güçlü, kimyasal olarak dirençli kaplamalar ve iyi mekanik özelliklere sahip filmlerin eldesinde kullanılır. Bu kaplamalar yüzeyleri kimyasallara, neme ve korozyona karşı korumak için kullanışlıdır.

Bu molekül, organik ve inorganik bileşenleri bir araya getiren malzemelerin oluşturulması için gereklidir. İki işlevi nedeniyle, inorganik cam veya seramik ağları ve organik polimerleri birbirine bağlayan bir köprü oluşturmak için sol-jel ağı ile birleştirilebilir. Sonuç olarak, malzemeler daha fazla termal kararlılık, daha yüksek optik nitelikler veya daha fazla esneklik gibi daha iyi nitelikler kazanır. [50]

#### 2.4. 7(3-Glisidiloksipropil) Trietoksisilan (GPTES)

Her ne kadar iki bileşikteki alkoksisisilan grupları farklı olsa da-3-GPTES trietoksisilan gruplarına sahipken GPTMS genellikle trimetoksisilan gruplarına sahiptir-her ikisinde de bir epoksi fonksiyonel grubu vardır. Hidroliz gerçekleştirmek ve siloksan bağları oluşturmak için çözünürlük ve reaktivite, bu varyasyondan önemli ölçüde etkilenir. Her ikisi de kompozitlerde malzemenin

yüzey özelliklerini ve arayüz bağıncı güçlendirmek için kullanılır. Ayrıca işlenmiş yüzeylerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve hidrofobik yüzeyler üretmek için de kullanılırlar. [51]

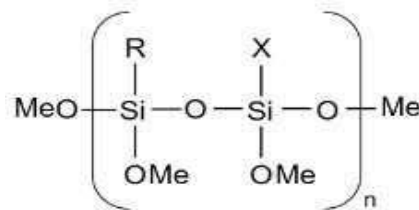


**Şekil 2.17** GPTES'in moleküler yapısı

Hidroliz ve yoğuşma hızları etkilenebilir. Trimetoksisilan grubu diğer gruplardan daha reaktif olduğu için GPTMS genellikle daha hızlı reaksiyona girer. Bu da daha hızlı aę gelişimine ve muhtemelen daha az esnekliğe neden olabilir. Bu varyasyonlar nihai hibrit malzemelerin özelliklerini ve belirli kullanımlar için uygunluğunu etkileyebilir. [52]

#### 2.4.8 Dynasylan® VPS 4721

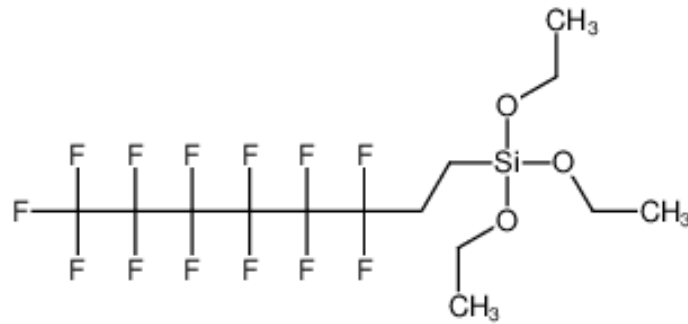
Dynasylan® VPS 4721, Evonik'in kaplamalarda yapışma, stabilite ve hava koşullarına karşı direnci artırmak için tasarlanmış bir üründür. Bu malzemenin artan moleküler ağırlığı, geleneksel epoksi silanlara göre azaltılmış uçucu organik bileşikler (VOC'ler)ile geliştirilmiştir. Hava koşullarına dayanıklılık ve güçlendirilmiş korozyon direnci gibi çeşitli avantajlar sunması nedeniyle dikkat çekicidir. VPS 4721'in daha yüksek moleküler ağırlığı, farklı mekanik özelliklere ve aę yoğunluklarına sahip kaplamalar veya kompozitlerle sonuçlanabilir. Her iki silandaki epoksi grupları nükleofillerle reaksiyona girebilse de, her birinde farklı alkoksilan gruplarının varlığı nedeniyle reaktiviteleri farklılık gösterebilir (VPS 4721'deki metoksisilile karşılık GPTMS'deki trimetoksisilan). Yapısı nedeniyle, VPS 4721 nükleofillerle farklı şekilde reaksiyona girebilir, bu da nihai malzeme özellikleri ve sol-jel proseslerindeki reaksiyonların kinetiği üzerinde etkili olabilir. [53]



**Şekil 2.18** Dynasylan® VPS 4721'in moleküler yapısı

#### 2.4.9 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFTEOS)

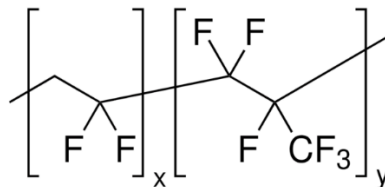
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane, çeşitli yüzeylere olağanüstü hidrofobik ve oleofobik nitelikler kazandırma kapasitesiyle tanınan florlu bir silan kimyasaldır. Bunu, yağ ve su itici düşük yüzey enerjili bir tabaka oluşturarak yapar. Bu bileşiğin güçlü kimyasal direnci ve benzer olmayan malzemeler arasındaki bağ yapabilme kapasitesi nedeniyle, çok sayıda endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli yüzeylerde kaplama yapışmasını ve uzun ömürlülüğü artırır. Yüksek sıcaklıkları tolere edebildiğinden, ısı direncinin gerekli olduğu durumlarda kullanılabilir. Asitlere, bazlara ve kimyasallara karşı direnci nedeniyle zor koşullarda kullanılabilir. [54]



Şekil 2.19 PFTEOS moleküler yapısı

#### 2.4.10 Poliviniliden Florür-ko-Heksafloropropilen (PVDF-HFP)

PVDF veya poliviniliden florür, yüksek oranda reaktif olmayan saf bir termoplastik floropolimerdir. Üstün kimyasal direnci nedeniyle PVDF, sert kimyasalların bulunduğu ortamlarda kullanılabilir. 150°C'ye kadar yüksek sıcaklıkları tolere edebildiği için yüksek sıcaklık uygulamalarında iyi çalışır. PVDF yüksek aşınma direncine, iyi mekanik mukavemete ve tokluğa sahiptir. Yüksek dielektrik dayanımı, elektronik uygulamalarda yalıtım için kullanışlı olmasını sağlar. [55]



Şekil 2.20 Polivinildien florür-ko-hekzafloropropilenin moleküler yapısı

PVDF ayrıca, daha iyi kimyasal ve mekanik niteliklere sahip kaplamalar oluşturmak için silika gibi maddelerle karıştırıldığı kompozit kaplamaların

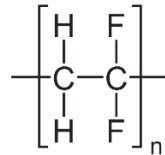
oluşturulmasında da kullanılır. Bu kompozitler güçlü, hidrofobik ve kimyasal olarak stabil yüzeylerin gerekli olduğu uygulamalarda kullanılır.

PVDF sadece birkaç farklı çözücüde çözünebilir. Bilindiği gibi, florlanmış polimer zincirleri arasındaki güçlü moleküller arası etkileşimleri polar aprotik çözücülerde çözebilir. PVDF'yi çözmek için tipik çözücüler aşağıdaki gibidir: [56]

- DMF veya N,N-dimetilformamid
- DMSO veya dimetil sülfoksit
- DMAc veya dimetilasetamid
- Sıcak koşullar altında tetrahidrofur (THF)

#### 2.4.11 Kynar Aquatec® CRX

Arkema, %30'luk akrilik reçine Kynar® PVDF'den oluşan sulu bir polimer dispersiyonu olan Kynar Aquatec® CRX'i üretti. Amaç, ekstrem hava koşullarına dayanıklılık, solvent direnci, erken sertlik ve çizilme direnci gibi kaplama niteliklerini geliştirmektir. Kynar Aquatec® CRX iki bileşenli (2K) kaplama sistemleri için tasarlandığından, üstün tebeşir direnci ve renk solmasının kaçınılmaz olduğu yüksek performanslı uygulamalarda kullanılabilir. Daha çevre dostu bir kaplama çözümü üretme çabasıyla, alkilfenol etoksilatları ve florlu yüzey aktif maddeleri bileşiminden çıkararak katı çevre düzenlemelerine uygundur. Zorlu çevresel koşullar altında olağanüstü dayanıklılığını ve direncini kanıtlayan AAMA 2605 gibi yüksek performans gereksinimleri, Kynar Aquatec® CRX bazlı kaplamalar tarafından karşılanmaktadır. Bu da onu mimari, denizcilik ve endüstriyel alanlar gibi uzun süreli hava koşullarına ve aşınmaya karşı direnç gerektiren uygulamalar için mükemmel hale getiriyor (Arkema, nd)



Şekil 2.21 Polivinildien florürün moleküler yapısı

Kynar Aquatec® CRX'in ana bileşeni olan PVDF'nin çözünmesi için genellikle güçlü aprotik çözücülere ihtiyaç vardır. Bu çözücüler arasında dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) bulunmaktadır. Ancak çözünmesi gereken tipik PVDF'den farklı olarak Kynar Aquatec® CRX,

kaplama uygulamaları için özel olarak geliştirildiğinden su bazlı sistemlerde bir dispersiyon olarak kullanılmak üzere tasarlanmıştır. (Arkema, nd)

## **2.5 Süper Amfifobik Kumaş Elde Etmek İçin Sol Jel**

### **Uygulamalarına İlişkin Literatür İncelemesi**

Zhao, D 2020'nin "Progress in Organic Coatings" tarafından yayınlanan "A waterborne coating for robust superamphiphobic surfaces" çalışmasında, katyonik bir florokarbon yüzey aktif madde (Zonyl 321) ve FAS ile modifiye edilmiş PVDF lateks partikülleri kullanılarak sağlam bir su bazlı süperamfifobik kaplama hazırlanmıştır.

Süper amfifobik yüzeylerin geliştirilmesi için sol-jel sentezinde Poliviniliden Florür'ün (PVDF) kullanılması, kaplamaların dayanıklılığını, kimyasal direncini ve termal iyileşme yeteneklerini artırmaya katkısı ile vurgulanmaktadır. "Progress in Organic Coatings" dergisinde ayrıntıları verilen çalışmada, katyonik bir florokarbon yüzey aktif madde (Zonyl 321) ve floroalkilsilan (FAS) ile modifiye edilmiş PVDF lateks partikülleri, su bazlı süper amfifobik bir kaplama üretmek için kullanılmıştır. Bu kaplama, çeşitli alt tabakalara kayda değer bir bağlılık göstermiş ve UV ışınımı, aşınma ve asit/baz korozyonu gibi ağır koşullar altında su ve hegzadekana karşı iticiliğini korumuştur. Ayrıca, sıcak kütleme yoluyla kimyasal hasarları onarmasına olanak tanıyan kayda değer bir termal iyileşme kabiliyeti sergilemiştir. Sağlam süper amfifobik özellikler birkaç temel faktöre bağlanmıştır: PVDF lateks partikülleri tarafından sağlanan nano ölçekli pürüzlülük, Zonyl 321'in PVDF partikülleri üzerine kendi kendine bşğ yapması ile kolaylaştırılan güçlü yapışma. Ayrıca kaplamanın sağlamlığını artıran FAS tarafından oluşturulan çapraz bağlı yapıdır.[57].

Ancak Cehmours, PFAS endişeleri nedeniyle Zonyl 321'in üretimini durdurma kararı almış, bunun yerine Capstone adıyla halihazırda formüle edilmiş ürünleri uygulamaya koymuştur, bu nedenle bu çalışma için gelecekteki çalışmalar engellenmiştir.

"Advanced Functional Materials" dergisinde sunulan "Floro İçeren Polimer, Floroalkil Silan ve Modifiye Silika Nanopartiküllerinin İki Aşamalı Kaplamasıyla Hazırlanan Süperamfifobik Kumaşlar" adlı bir başka araştırmada, sentez, floro

içeren polimer (PVDF-ko-heksafloropropilen), floroalkil silan ve modifiye silika nanopartikülleri kullanılarak iki aşamalı bir kaplama yöntemini içerir. Bu yaklaşım, 600'den fazla çamaşır yıkama döngüsüne ve 8000 aşınma döngüsüne önemli bir süper amfifobiklik kaybı olmadan dayanabilen süper amfifobik kumaşlarla sonuçlanmıştır. Kaplama ayrıca ozon tabakalarına ve kaynatma işlemlerine karşı da kararlılık sergilemiştir. Dahası, kimyasal olarak hasar görmüş kaplama, kısa süreli ısıtma veya oda sıcaklığında yaşlandırma yoluyla süper sıvı itici özelliklerini geri kazanabilir. Çalışma, koruyucu giysiler ve diğer uygulamalar için umut verici olan dayanıklı, kendi kendini iyileştiren süper amfifobik yüzeyler oluşturmada PVDF'nin önemini vurgulamıştır. [58]

Bu çalışmada sol-jel, yüksek oranda amonyak içeren bazik ortamda sentezlenmiştir. Amonyakın birçok kullanım alanı olmasına rağmen, toksisitesi ve kimyasal maruziyet riski dikkatli bir şekilde kullanılması gerektiği anlamına gelir. Ayrıca solunum sistemini ve gözleri önemli ölçüde tahriş eder, bu nedenle kullanım ve depolama son derece dikkatli yapılmalıdır. Başka bir deyişle, yeşil kimya gerekliliklerini karşılamamaktadır.

Özellikle tekstil terbiyesinde istenen pH bazik değil asidiktir çünkü ağartma ve boyama gibi önceki adımlar optimum renk haslığı ve stabilitesi için alkali koşullar gerektirir. Bu nedenle, amonyak içeren sol-jel renk bozulması ve aşınma riskine sahiptir.

Kaolin partikülleri ve silanlar kullanılarak son derece dayanıklı ve çok işlevli süperamfifobik malzemelerin oluşturulması "Kaolinden Aşınma Direnci ve Kendi Kendini Temizleme Performansı ile Çeşitli Yüzeylerde Dayanıklı Süperamfifobik Malzemelerin Üretimi" başlıklı makalede ele alınmıştır. Mengnan Qu ve meslektaşları tarafından kaleme alınan çalışma Applied Surface Science dergisinde yayımlanmıştır[59].

Kısaca ifade etmek gerekirse, araştırmanın amacı hem aşınma ve yıpranmaya karşı son derece dayanıklı hem de kendi kendini temizleyebilen süper amfifobik malzemeler geliştirmektir. Oluşturulan malzemeler çeşitli alt tabakalara uygulanabilir ve su ve diğer yağ türlerini itebilir. Bu teknik, kolayca bulunabilen ve uygun fiyatlı bir kil olan kaolin ve basit bir damla kaplama tekniği kullandığından, endüstriyel uygulamalar için hem uygun maliyetli hem de ölçeklenebilir.

Bu çalışmada, alkali sol jel işlemine yol açan amonyak seçilmiştir, ancak asidik bir ortamla karşılaştırıldığında bazik bir ortamda sol jel işlemi, malzeme özellikleri ve nihai ürünlerin yapısal bütünlüğü üzerindeki kontrolü etkileyen çeşitli dezavantajlar sunmaktadır. Bazik koşullarda daha hızlı hidroliz ve yoğunlaşma oranları, jelin mikro yapısını kontrol etmede zorluklara yol açarak gözenekliliği ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyebilir. Bu koşullar ayrıca yaşlanma ve kuruma aşamalarında değişikliklere neden olarak potansiyel olarak çatlaklar gibi kusurlara yol açabilir. Bu tür dezavantajlar, bu koşullar altında üretilen malzemelerin hassas teknolojik uygulamalar için uygulanabilirliğini sınırlayabilir[60].

PVDF-HFP'nin kendi kendini iyileştirme yetenekleri, özellikle diğer malzemelerle birlikte araştırılmıştır. Kopolimerin flor konsantrasyonu, zarar gördükten sonra iyileşme kabiliyetinde önemli bir rol oynayan doğal özelliklerini geliştirir. Örneğin, PVDF-HFP, karbon fiber/epoksi prepregler gibi kompozitlerde kullanıldığında hasardan sonra mekanik gücünün önemli bir yüzdesini geri kazanma yeteneğini göstermiştir. Kompozitin nanofiber hizalaması, yaralanmanın ardından elektrik iletkenliğinin ve yapısal bütünlüğün restorasyonuna yardımcı olarak bu iyileşmeye yardımcı olur[61].

### **3.1 Malzemeler**

#### **3.1.1 Tetraetil Ortosilikat (TEOS)**

Sol-jel sisteminde öncü olarak TEOS kullanılmıştır (Şekil 2.13). TEOS kaplamaya sertlik verir ve reaksiyon sisteminde bir ağ oluşmasını sağlar. Bu amaçla Evonik firmasının 208,3 g/mol molekül ağırlığına ve yaklaşık %99 saflığa sahip TEOS çözeltisi (Dynasytan A) kullanılmıştır.

#### **3.1.2 Metiltrietoksisilan (MTES)**

Sol-jel sisteminde MTES de öncül olarak kullanılmıştır (Şekil 2.14). MTES, içerdiği metil grupları ile reaksiyon sisteminde ağ oluşumuna katkıda bulunur ve kaplama çözeltisine su itici ve kısmen esnek bir nitelik kazandırır. MTES çözeltisi (molekül ağırlığı: 178 g/mol, saflık: yaklaşık %99) Dynasytan MTES adı altında Evonik'den temin edilmiştir.

#### **3.1.3 Metiltrimetoksisilan (MTMS)**

Sol-jel sisteminde MTMS de öncü olarak kullanılmıştır (Şekil 2.15). MTMS, içerdiği metil grupları ile reaksiyon sisteminde ağ oluşumuna MTES'den daha hızlı katkıda bulunur ve kaplama çözeltisine su itici ve kısmen esnek bir nitelik kazandırır. MTMS çözeltisi (molekül ağırlığı: 136.22 g/mol, saflık: yaklaşık %99) Dynasytan MTMS adı altında Evonik'den temin edilmiştir.

#### **3.1.4 Dietoksidimetilsilan (DEDMS)**

Ayrıca sol-jel tekniği, siloksan polimerleri üreten hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını destekleyen bir öncü olarak DEDMS'yi (Şekil 2.16) içermektedir. Bu ürün, üretilen malzemelerin kullanılabilirliğini ve uzun ömürlülüğünü artıran bir sol-jel matrisi içinde ağlar oluşturmak için özellikle yararlıdır. Wacker M2 Diethoxy markası altında, DEDMS çözeltisi (moleküler ağırlık: 134,28 g/mol, saflık: yaklaşık %99) Wacker'den alındı.

### **3.1.5 3-(Trimetoksisilil)-propilamin (APTMS)**

(APTMS), malzeme bilimi alanında yüzey modifikasyonu ve işlevselleştirme için sıklıkla öncül olarak kullanılan bir silan birleştirme ajanıdır (Şekil 2.17). Hem organik hem de inorganik maddelere kimyasal olarak bağlanan bir propilamin ve bir trimetoksisilil grubuna sahiptir. Çift işlevselliği sayesinde hibrit malzemelerin arayüzündeki etkileşimleri iyileştiren bir köprü görevi görebilir. Dynasylan AMMO markası altında, APTMS çözeltisi (molekül ağırlığı: 179,32 g/mol, saflık: yaklaşık %99) Evonik'den temin edilmiştir.

### **3.1.6 3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-Trimetoksisilan (GPTMS)**

3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilane (Şekil 2.18) olarak da bilinen GPTMS, yüzeyleri değiştirmek ve inorganik ve organik malzemeler arasındaki bağı geliştirmek için sıklıkla kullanılan bir silan bağlama maddesidir. Dynasylan GLYMO markası altında, GPTMS çözeltisi (molekül ağırlığı: 236,34 g/mol, saflık: yaklaşık %99) Evonik'den temin edilmiştir.

### **3.1.7 (3-Glisidiloksipropil) Trietoksisilan (GPTES)**

GPTES veya 3-Glycidylxypropyl) triethoxysilane (Şekil 2.19), iki gruba sahip bir silan bağlama maddesidir: bir epoksi grubu ve bir triethoxysilane grubu. Çift amacı onu kaplamalar, yapıştırıcılar ve kompozitler de dahil olmak üzere birçok uygulamada kullanışlı bir araç haline getirir çünkü çok çeşitli organik ve inorganik malzemeler onunla bağ oluşturabilir. Buna karşılık GPTMS, metoksi grupları nedeniyle daha hızlı tepki verir. GPTES çözeltisinin bir diğer adı olan Dynasylan GLYEO, 278,42 g/mol molekül ağırlığına ve yaklaşık %99 saflığa sahiptir. Evonik firmasından satın alınmıştır.

### **3.1.8 Dynasylan® VPS 4721**

Evonik, Dynasylan VPS 4721 (Şekil 2.20) adı verilen iki fonksiyonlu oligomerik yüksek moleküler ağırlıklı bir organosilan sunmaktadır. Hem hidrolize edilebilir inorganik metoksisilil gruplarına hem de reaktif organik epoksit gruplarına sahip olduğu için güçlü bir yapışma arttırıcı, yüzey modifikasyonu ve çapraz bağlama maddesidir. Dynasylan VPS 4721 renksizdir. Sıvı çeşitli alkollerde, ketonlarda ve aromatik veya alifatik hidrokarbonlarda çözünebilir. MW henüz belirtilmemekle birlikte yaklaşık 900 g/mol ve %99 saflıkta olduğu düşünülmektedir.

### **3.1.9 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFTEOS)**

Kaplama çözeltilisinin yüzeyini değiştirmek ve düşük yüzey enerjisi, yüzey pürüzlülüğü, hidrofobiklik ve oleofobiklik sağlamak için sol-jel sisteminde florosilan kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 510,4 g/mol ve saflığı %99 olan Dynasytan® F 8261 bu amaçla Evonik firmasından temin edilmiş ve kaplama çözeltilisine ilave edilmiştir. Tridecafluorooctyltriethoxysilane veya Dynasytan® F8261, bir floroalkil zinciri ve hidrolize edilebilir inorganik etoksisilil grupları olan iki fonksiyonlu bir silandır (Şekil 2.21).

### **3.1.10 Poliviniliden florür-ko-heksafloropropilen (PVDF-HFP)**

PVDF-HFP, 3-3.1.10. olarak da bilinir (Şekil 2.22), Poliviniliden florür-ko-heksafloropropilen PVDF-HFP'nin farklı moleküler yapısındaki flor atomlarının varlığı, büyük kimyasal direncine ve termal stabilitesine katkıda bulunur. Bu nedenle kopolimer, güçlü kimyasallara veya yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı koşullarda iyi çalışır. Ayrıca, homopolimer muadilleriyle karşılaştırıldığında, PVDF-HFP üstün dielektrik ve mekanik esneklik gösterir. 100 saf toz Kynar Superflex 2501-20 Arkema firmasından temin edilmiştir (Mw = 470.000; 3.2 polidispersitedir)

### **3.1.11 Kynar Aquatec® CRX**

Kynar Aquatec® CRX olarak adlandırılan bu özel formülasyon, ağırlıkça %30 tescilli akrilik reçine ve ağırlıkça %70 Kynar® PVDF reçineden oluşan hibrit bir dispersiyondan oluşur. Düşük kaplama sertliği, solvent direnci, yapışma, çizilme direnci ve olağanüstü hava koşullarına dayanıklılık bu özel karışımla geliştirilmiştir. Kynar Aquatec® CRX, akışkan ve süt beyazı görünümünde bir emülsiyondur. Zorlu iklim koşullarına karşı yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanılır ve olağanüstü dayanıklılığı ile öne çıkar. Kynar Aquatec® CRX'in nitelikleri, denizcilik ve mimari metal uygulamaları için güçlü koruma sunarken düşük uçucu organik bileşikleri (VOC) koruyan, uzun süreli performans ve hizmet ömrünü garanti eden sulu, hava kurumalı boyalar ve kaplamalar üretmek için mükemmeldir. Kynar Aquatec® CRX Arkema firmasından satın alınmıştır (Yoğunluk 1.18 g/mL)

### **3.1.12 İzopropanol**

TEOS, MTES, GLYEO ve diğerleri de dahil olmak üzere birçok silan için çözücü ve reaksiyon ortamı olarak etanol kullanılmıştır. Yoğunluğu 0,79 g/cm<sup>3</sup>'dir ve Merck Co'dan temin edilmiştir.

### **3.1.13 Hidroklorik Asit (HCl)**

Hidroklorik asit renksiz ve şeffaf bir sıvıdır ve konsantre edildiğinde havada keskin, kendine özgü bir kokuyla duman çıkarır. Molar kütlesi 36,46 g/mol ve yoğunluğu 1,18 g/cm<sup>3</sup>'tür. Tipik olarak, sulu çözeltilerde %37'lik bir konsantrasyonda bulunur ve Merck Co.

### **3.1.14 Damıtılmış Su**

Sol-jel sistemindeki hidroliz işlemleri için reaksiyon ortamına deiyonize su (DIW) eklenmiştir.

### **3.1.15 Aseton**

Herhangi bir laboratuvar ekipmanında kimyasal kalıntı olması durumunda, temizlemek için çözücü olarak aseton kullanılmıştır.

### **3.1.16 pH İndikatör Stripleri**

Reaksiyon karışımının pH değeri pH gösterge şeritleri (Merck Co.) kullanılarak ölçülmüştür. Bu çalışmada, kaplama çözeltilisinin pH-metre cihazının probunu kirletmesini önlemek için pH-metre cihazları yerine pH-indikatör şeritleri seçilmiştir. Uygun yüzeylere potansiyel yapışma nedeniyle, bazı yüzeylerde kaplama solüsyonunu çıkarmak zaman zaman zordur.

### **3.1.17 Sıvıların Analiz Edilmesi**

Yüzey serbest enerjisini hesaplamak ve temas açılarını ölçmek için Komili soğuk sıkım sızma zeytinyağı 5 gram Nescafe %100 granül kahve, Merck Co. ise gliserol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) ve diiodometan (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) tedarik etmiştir.

## **3.2 Ekipmanlar**

### **3.2.1 Isomantle Elektrikli Isıtıcı**

Reaksiyon şişesi yuvarlak tabanlı M-Tops MS E dijital elektrikli ısıtıcı r üzerine yerleştirilmiştir. Yuvarlak tabanlı bir şişe (üç boyunlu) mantoya yerleştirildi ve

mantodaki entegre termokupl, reaksiyon sisteminin sıcaklığını ölçmek için kullanıldı.



Şekil 3.1 M-Tops MS E dijital ısıtma mantosu

### 3.2.2 Mekanik Karıştırıcı

Karıştırma için IKA RW 20 mekanik karıştırıcı ekipmanı (40-1000 rpm) kullanılmıştır.



Şekil 3.2 IKA RW 20 mekanik karıştırıcı ekipmanı

### 3.2.3 Kimyasal Tartım Terazisi

Kimyasalların ve numunelerin ağırlıkları, 0,01 hassasiyete sahip PCE-BSH 10000 kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.3 PCE-BSH 10000 tartı ekipmanı

### 3.2.4 Kurutma Fırını

Sol jel içinde ıslatılan substratlar, Elektromag M420 BP marka 48 litrelik bir etüvde farklı sıcaklıklarda kürlenmiştir.



Şekil 3.4 Elektromag M420 BP kurutma fırını

### 3.2.5 Temas Açısı Ölçüm Cihazı

Temas açısı ölçümleri için Biolin Scientific Attension Theta Flex Optik kullanılmıştır. (Şekil 2.1.)

### 3.2.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

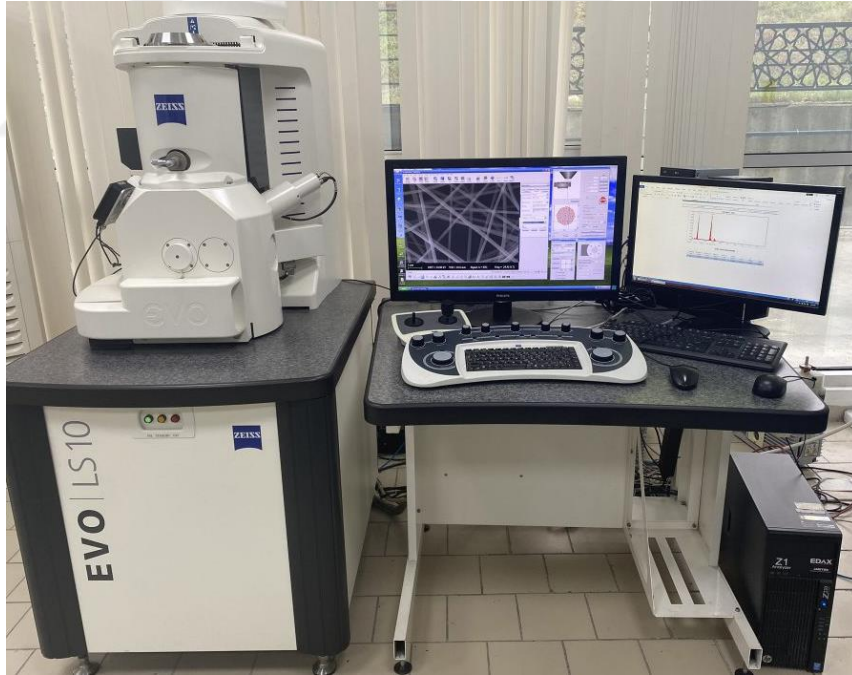
Kaplamaların kimyasal yapı analizi Thermo Nicolet™ iS™ 10 kullanılarak FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir.



**Şekil 3.5** Thermo Nicolet™ iS™ 10 FTIR

### **3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Numune yüzeyine odaklanan bir elektron ışınının numunedeki atomlarla etkileşimi, Zeiss EVO LS 10 taşıyan bir taramalı elektron mikroskobu kullanılarak ilgili numunenin topografyası ve bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlar.



**Şekil 3.6** Zeiss EVO LS 10 SEM

### **3.2.8 Aşınma Test Cihazları**

Aşınma direncini test etmek için 260-gram ağırlık ve 2000 döngü kullanılarak Martindale TF 210 Aşınma Test Cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.7 Martindale TF 210 aşınma test cihazı (260 g & 2000 döngü)

### 3.3 Deneysel Prosedür

#### 3.3.1 Sol-Jelin Hazırlanması

Üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir reaksiyon şişesini tutmak için dijital bir ısıtma mantosu kullanıldı, ancak reaksiyon boyunca ısı verilmedi. Yoğunlaşma ve hidrolizin tümü ekzotermik süreçler olduğundan, termokupl yalnızca sıcaklık değişikliklerini ölçmek için kullanıldı. Balonun orta boynu mekanik bir karıştırıcı yerleştirmek için kullanılırken, sol boyun reaktanları reaksiyon sistemine sokmak için boş bırakılmıştır.

İlk olarak, 35 mL izopropanol ağırlıkça yüzde 2,7 (0,0053 mol) Dynasylan F 8261 ile karıştırılmıştır. Karıştırıcı 10 dakika boyunca 250 rpm hızında çalıştırıldı.

Daha sonra, ağırlıkça yüzde 22,5 (0,025 mol) Dynasylan VPS 4721 reaksiyona yavaşça eklenmiş ve 30 dakika boyunca döndürülmüştür.

Son olarak, 26,5 mL suya kabaca ağırlıkça %0,1 HCl eklenerek suyun pH'ı 1-1,5 pH'a ayarlanmıştır. Asidik su buna göre reaksiyona eklenmiştir. İlave sırasında çözelti önce berraklaştı ve tekrar bulanıklaştığı görüldü.

Asit katalizörü bir dizi hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonunun başlamasını sağlamıştır; reaksiyon şişesinin duvarlarında buhar gözlenmiştir. Berrak homojen düşük viskoziteli çözelti elde etmek için reaksiyonun 24 saat boyunca karıştırılmasına izin verilmiştir.

Sol, hazırlandıktan ancak yaklaşık 48 saat sonra kaplama uygulaması için hazırdır, geçen zaman reaksiyonun tamamlanmasından emin olumasını sağlar.

### **3.3.2 PVDF Dispersiyonunun Hazırlanması**

İlk olarak 3 mL Kynar CRX & 0,5 gram Kynar Superflex 2501-20, 0,02 gram Capstone 3100 ile 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 0,5 gram Dynasytan F8261 eklenmiştir. Son olarak 50 mL distile su eklenmiştir. Dağılım, kaplamaya hazır olmadan önce 30 dakika daha karıştırılabilir.

### **3.3.3 Kaplama**

Bu çalışmada kaplama testi yapmak için pamuk PES, filtre kağıdı, cam, metal ve ahşap gibi çeşitli yüzeyler seçilmiştir. Kompleksleşmeyi önlemek ve tüm yüzeylere uygulanabilir olması için daldırma kaplama yöntemi dikkate alınmıştır. Yüzeyler çözeltiye daldırılmış ve kuruması için oda sıcaklığında bekletilmiştir.

### **3.3.4 Kürleme**

Kaplama malzemesinin kürlenmesini sağlamak ve sol-jel çözeltisi ile ilgili alt tabaka arasında güçlü bir bağ elde etmek için ek bir kürleme işlemi gerekmiştir.

Bu yöntem için ideal kürleme sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi çok önemlidir. Bunu başarmak için, kaplanan her numune bir kurutma fırınına konmuş ve burada çeşitli sıcaklıklarda (60°C, 80°C, 100°C, 120°C ve 140°C) bir süre tutulmuştur. Ayrıca, her sıcaklıkta kürlenmiş her numune için kürlenme süreleri 15, 30, 45 ve 60 dakika olarak değiştirilmiştir. Bu işlemin ardından numuneler aseton ve etanol de dahil olmak üzere çeşitli çözücülere tamamen batırılmıştır. Sentezlenen her bir sol jel kaplamanın substratlar üzerindeki çapraz bağlanma yoğunluğunu ölçmek için numuneler 2 gün boyunca bu çözücülerde bekletilmiştir.

Tüm numuneler 48 saat sonra tartılmış ve testten önceki ve sonraki ağırlık değişimleri karşılaştırılmıştır. Kaplanmış numunelerin daha önce belirtilen çözücülerde 2 gün işlem görmesinin ardından (kürlenmiş), ağırlık kaybı yoksa, çapraz bağlanma gerçekleşmiş ve kaplama çözeltisi cam alt tabaka üzerinde jelleşmiştir. Bu karşılaştırmalı testler, kaplamalar için ideal kürleme koşullarının belirlenmesine yardımcı olmuştur.

## **3.4 Karakterizasyon**

### **3.4.1 Topolojik, Morfolojik ve Yapısal Özellikler**

Kaplamanın topolojik, morfolojik ve yapısal özelliklerini belirlemek için çok sayıda analiz tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında Fourier transform infrared (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) transmisyon elektron mikroskobu ve Zeta potansiyel analizinin yanı sıra kaplanmış numunelerin yüzey özelliklerini belirlemek için yüzey serbest enerjisi ve temas açısı ölçümleri yer aldı.



## 4 BULGULAR

---

Bu çalışmada, çeşitli fonksiyonel silan bileşikleri içeren çeşitli kaplama formülasyonları üretmek için sol-jel işlemi kullanılmıştır. Buna ek olarak, çeşitli fonksiyonel silan türleri kullanılarak bir dizi kaplama formülasyonu oluşturulmuş ve su ve yağ iticiliği buna göre test edilmiştir. Son olarak, nihai kullanım verimliliğini optimize etmek için çeşitli mol oranlarında PFTES ve Dynasytan VPS 4721 kullanılmıştır. Cam, ahşap, metal, kağıt, kumaş ve benzeri çeşitli alt tabakalar bu malzemelerle kaplanmıştır. Kaplanan her alt tabaka örneği kürlendi. Süre ve sıcaklık açısından ideal kürlenme koşulları araştırılmıştır. Toplam 19 farklı formülasyon ve 114 numune oluşturulmuş, ardından her numune için kürlenme sıcaklıkları ve süreleri değiştirilmiştir. FTIR analizinden sonra, sadece en umut verici numuneler temas açısı ölçümlerine ve aşınma direnci ve çizilme testlerine tabi tutulmuştur. Tüm numuneler için su ve yağ iticilik özellikleri bu alanda yayınlanmıştır. Bununla birlikte, sadece hem iyi oleofobiklik hem de hidrofobiklik gösteren numuneler aşağıdaki enstrümantal analizlerle incelenmeye tabi tutulmuştur; FTIR, SEM ve AFM. Bu bölümde, ilgili test sonuçları da verilmiştir. Ek olarak, kaplamanın ömrünü uzatmak ve kendi kendini iyileştirme özelliklerini elde etmek için başka bir kaplama katmanı uygulanmış ve kürlenmiştir. Kumaşların aşınma direnci testleri Martindale TF 210 Aşınma Test Cihazı ile gerçekleştirilmiş ve metal ve cam gibi diğer yüzeyler kendi kendine iyileşmeyi gözlemlemek için çizme testi ile incelenmiştir.

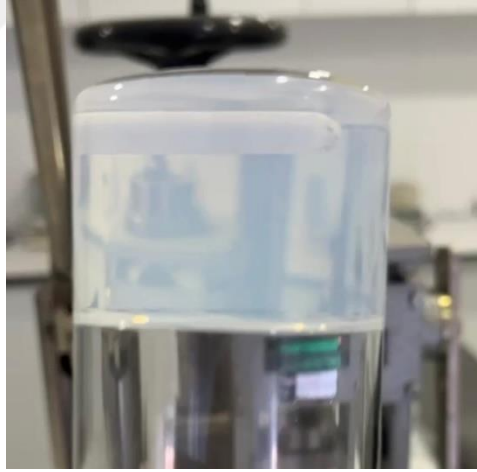
**Tablo 4.1** Test edilen formülasyonlar

Chemical Name	Brand Name	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
<b>PFTES</b>	Dynasylan F 8261	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,00	3,35
<b>TEOS</b>	Dynasylan A	24,00	19,80	14,87	16,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>MTES</b>	Dynasylan MTES	-	-	-	14,1	17,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>APTS</b>	Dynasylan AMMO	-	-	-	-	-	17,07	23,20	14,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>GLYMO</b>	Dynasylan GLYMO	-	-	-	-	-	-	-	-	22,5	28,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>GLYEO</b>	Dynasylan GLYEO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,5	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>DEDMs</b>	Wacker M2 Diethoxy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,12	-	-	-	-	-	-	-
<b>(GLYEO)n</b>	Dynasylan VPS 4721	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,5	18,0	22,5	45,0	22,5	22,5	22,5
<b>IPA</b>	-	44,00	48,00	52,33	37,20	49,00	48,93	42,80	51,20	44,20	44,20	44,20	49,98	46,7	44,20	44,20	27,20	45,55	44,90	43,55
<b>Water</b>	-	29,2	29,4	30,0	29,4	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	30,5	24,2	26,5	33,1	37,0	35,0	30,5	30,5	30,5	30,5
<b>HCl</b>	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Condition</b>	<b>Applied Substrate</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>19</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b>Water</b>	PES	0	1	1	2	1	3	3	2	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Cotton	1	2	2	3	2	4	4	3	2	3	4	4	1	4	4	4	4	4	4
	Paper	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	0	1	3	4	4	4	4	4
	Glass	1	1	0	0	0	2	2	2	1	2	3	0	2	3	4	3	3	3	3
	Wood	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	0	1	3	3	3	3	3	3
	Metal	0	1	0	0	0	3	3	2	1	2	2	0	2	2	3	4	4	4	4
<b>Condition</b>	<b>Applied Substrate</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b>Olive Oil</b>	PES	0	0	0	0	0	2	2	1	2	3	3	0	3	4	4	4	4	4	4
	Cotton	0	1	1	1	1	3	3	2	2	2	3	0	4	4	4	4	4	4	4
	Paper	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	0	1	3	4	3	3	4	4
	Glass	0	0	0	0	0	2	2	1	1	2	1	0	1	2	3	3	2	3	3
	Wood	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	2	2	2	2	2	2
	Metal	0	0	0	0	0	3	3	2	1	2	2	0	2	2	3	4	4	3	3
<b>No repellency=0</b>	<b>Poor repellency=1</b>	<b>Partial repellency=2</b>		<b>Good repellency=3</b>			<b>Excellent repellency=4</b>													

Tablo 4.1'de çeşitli fonksiyonel silan türleri, moleküler oranları değiştirilerek ve polyester kumaş, pamuklu kumaş, filtre kağıdı, cam, ahşap ve metal gibi çeşitli yüzeyler üzerine su ve yağ damlacıkları koyarak iticilik ölçülerek incelenmiştir.

Kaplanan her bir substrat su ve zeytinyağı damlacıkları ile test edilmiştir. Eğer substrat damlacığı emerse zayıf itici olarak tanımlanmıştır. Şekil 4.1. itici olmayan emici alt tabakaya iyi bir örnek olarak düşünülebilir. Eğer malzeme damlacıklara hafif bir dirençle emilime izin veriyorsa zayıf itici olarak etiketlenmiştir. Damlacığı iten ancak durulamadan sonra leke kalan yüzey kısmi itici olarak adlandırılır. Hiç ıslanma görülmeyen yüzey iyi itici olarak sınıflandırılmıştır. Damlacık yüzeye yayılmazsa ve durulamadan sonra kalmazsa mükemmel itici olarak tanımlanır. Bu yöntem, etkinliğin karşılaştırılmasını ve değişken formülasyonların sırasıyla her bir etkisinin belirlenmesini sağlar.

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi. TEOS, MTMS, MTES ve DEDMS iyi oleofobisite elde etmek için uygun değildi. Ancak diğer fonksiyonel silanlarla karşılaştırıldığında hafif bir hidrofobiklik sağladığı gözlenmiştir. Su ve yağ iticiliğinin yanı sıra, ilgili kaplamaların uygulanması çeşitli sorunlarla sonuçlanmıştır.



**Şekil 4.1** Aşırı jelleşmiş sol-jel

Tetra etoksi silan (TEOS), Şekil 2.13'te gösterildiği gibi en yüksek sayıda reaktif uç birime sahiptir ve daha iyi dayanıklılık sağlamak için substratlarla ilgili olarak daha yoğun polimer matrisi ve daha fazla hidroksi bağlama grubu oluşturması beklenir. Ancak, TEOS'un polimerizasyonunu kontrol etmek kolay olmamıştır, bunun sonucunda Şekil 4.1'de görüldüğü gibi erken jel oluşumu gözlenmiştir. Jelleşmeyi önlemek için TEOS dozajı kademeli olarak azaltılmış ve yüzeylerde

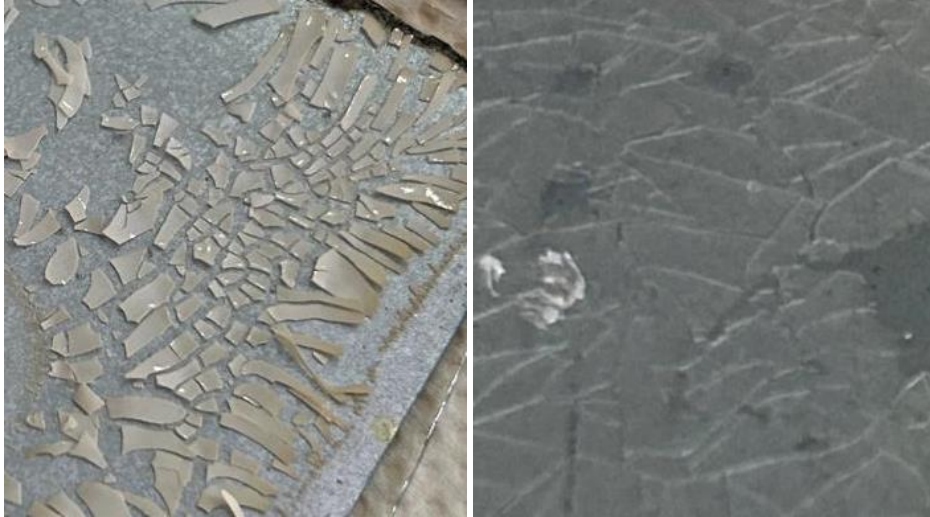
tolere edilebilir jelleşmeyle sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, sonuçlar çeşitli yüzeylere uygulanabilecek süper amfifobik kaplama elde etmek için istenildiği gibi olmamıştır.

Metil trimetoksi silan (MTMS) ile elde edilen kaplama Şekil 2.15'te verildiği gibi üç reaktif fonksiyonel metoksi grubuna sahiptir. ve benzer molekül ancak etoksi uç grubu yerine yine üç reaktif fonksiyonel etoksi grubuna sahip Metil tri etoksi silan (MTES) (yapı Şekil 2.14'te verilmiştir) alkoksi zincir uzunluğunun hidroliz üzerindeki etkisini anlamak için dikkate alınmıştır. TEOS ile karşılaştırıldığında her ikisi için de daha az yoğun polimer matrisi oluşturması beklenmiştir. Bu nedenle, jelleşmeyi önleyecek, ancak uygun polimer matrisi elde etmek için yeterince iyi ve hidroksi uç grubu içeren substratlar üzerinde daha uygulanabilir olacaktır. Buna ek olarak, daha düşük sterik engel ve daha hızlı hidroliz oranı nedeniyle, nispeten daha küçük metil gruplarının etoksi gruplarından daha hızlı ve daha verimli reaksiyona girmesi beklenmektedir. Sol-jel oluşturmak için eşdeğer mol metoksi ve etoksi silan hazırlanmıştır. Sentez sırasında, reaksiyon kabına asit katalizörü eklendikten birkaç dakika sonra MTMS içeren karışımda hafif sıcaklık artışı başlamıştır. Ancak, MTES içeren karışımda sıcaklık artışı kaydedilmemiştir. Bu durum, daha uzun alkoksi zincirlerinin nispeten yavaş reaksiyona girmesi ve reaksiyon kabının karıştırılmasının hafif ısı değişiminin reaksiyon kabının duvarlarına homojen bir şekilde aktarılmasını sağlamasıyla açıklanabilir. Farkı belirlemek için daha yüksek miktarda reaktan kullanılabilirdi ancak reaktanların yüksek maliyeti nedeniyle küçük ölçekli deneme tercih edilmiştir. Test sonuçları daha uzun silan molekülünün daha iyi iticilik sağladığını göstermiştir. İticilik ve uç birim uzunluğu arasında herhangi bir korelasyon olmamalıdır, ancak hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarından sonra silan yapısı esasen aynı olsa bile, substrat üzerindeki yapışma ve kaplanmış sol-jelin esnekliği ile ilişkili olabilir. Ayrıca, metal uygulamalı sol jel testleri, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi MTMS içeren kaplamaya kıyasla etoksi içeren MTES kaplamanın metal yüzeyde kalma eğiliminin biraz daha fazla olduğunu kanıtlamıştır. Her ne kadar her iki kaplama da istenen esnekliği elde etmek için uygun olmasa da.

Kaplamanın aşırı sertliğini azaltmak için daha az yoğun polimer matrisi tasarlamak bir çözüm olabilir. Bu perspektifte, Şekil 2.16'da gösterilen ve sadece iki etoksi uç grubuna sahip olan DEDMS dikkate alınmıştır. Ayrıca, nispeten daha küçük metil gruplarının daha düşük sterik engellemesi nedeniyle etoksi gruplarının daha hızlı

ve daha verimli reaksiyona girmesi bekleniyordu. Ancak, Tablo 4.1'de görüldüğü gibi daha az reaktif uç birimler nedeniyle daha yüksek oranlarda kullanılan DEDMS'ye rağmen iki fonksiyonel grubun uygun bir sol-jel matrisi oluşturmak için yeterli olmadığı görülmüştür.

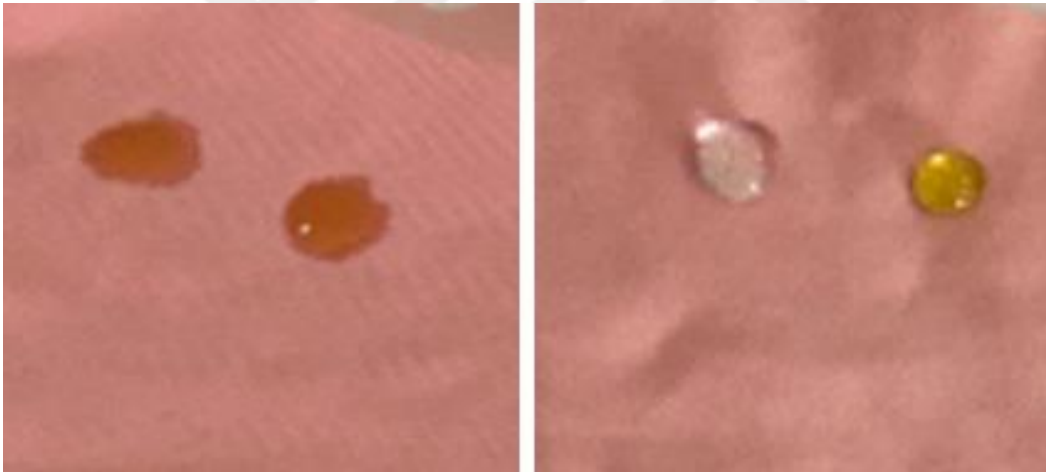
Bir başka deneme de amino fonksiyonel silan ile gerçekleştirilmiştir. Amino fonksiyonel silikon yağı, amin etkileşimleri yoluyla pamuklu kumaş üzerinde inert silikon zincirinin daha iyi dayanıklılığını elde etmek için endüstride kullanılmaktadır. Bu nedenle amino fonksiyonel silan, aminin serbest elektron çiftleri sayesinde hidroksi grupları üzerinde hidrojen bağı ve polar yüzeylerde iyonik etkileşimler yoluyla metal, pamuklu cam ve kağıt gibi çeşitli yüzeylerde bağlanma gerçekleştirmek için istenen ajan olabilir. Amino fonksiyonel silan (Dynasytan AMMO) (yapısı Şekil 2.17'de verilmiştir) aynı zamanda sol-jel oluşturmak için en hızlı reaksiyona giren silandır. Sonuçlar beklendiği gibi özellikle pamuk, cam ve metal yüzeylerde mükemmel hidrofobiklik ve oleofobikliğin daha iyi sinerjik etkisini göstermiştir. Bu da onları reaktif grup içeren substratlara bağlanmak için uygun hale getirmektedir. Öte yandan, amino silan grubunun konsantrasyonu artırılrsa bile elde edilen iticilik değerleri sınırlı kalmıştır. Epoksi silanlarda olduğu gibi olefobiklik üzerinde sinerjik bir etki görülmemiştir. Ayrıca, amino grubu içeren sol-jel zaman içinde sararma eğilimi göstermiştir.



**Şekil 4.1** TEOS ve MTMS kaplı metal yüzey

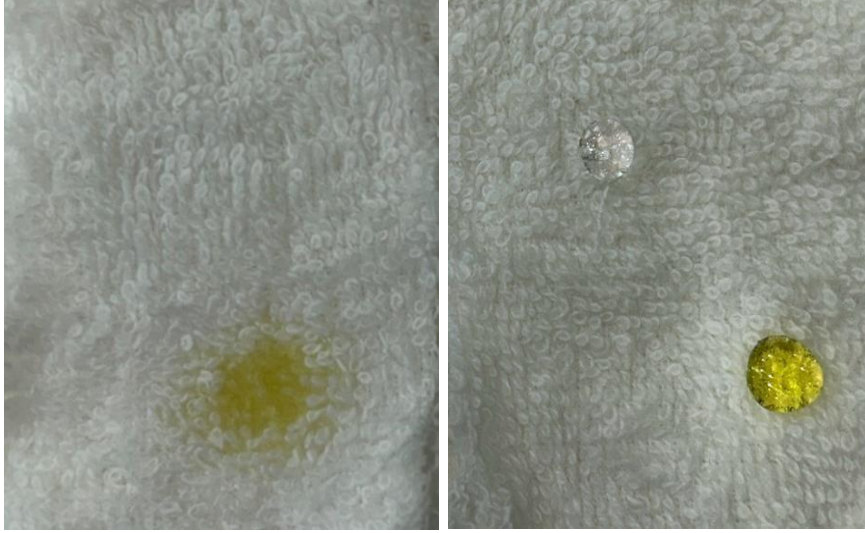
Epoksi silanlar, hidrofobiklik ve oleofobiklik açısından farklı substratlar üzerinde en iyi sonucu vermiştir. Yüksek reaktivite ile açıklanabilir Dnyayslan GLYMO, Şekil 2.18'de gösterildiği gibi metoksi bağlantılarına sahiptir ve bu da

kopolimerizasyon yerine homo polimerizasyon ile daha hızlı sol-jel oluşumuna yol açar. Daha az dağılmış floro silanın bir sonucu olarak kaplamanın iticilik performansı azalır. Bununla birlikte, Şekil 2.19'da gösterildiği gibi üç etoksi uç grubuna ve bir epoksi fonksiyonel silana sahip olan Dynasytan GLYEO, yüzeydeki dayanıklılık ve hem yağ hem de su iticiliği üzerinde daha iyi sinerjik etki göstermiştir. Epoksi silan ihtiyacını optimize etmek için çeşitli formülasyonlar düşünülmüştür. Çeşitli çalışmalardan sonra, Evonik tarafından patenti alınan ve ticari adı Dynasytan VPS 4721 olan ve Şekil 2.20'de gösterilen MW değeri 900 g/mol civarında olan oligomerik tip epoksi silan dikkate alınmıştır. Yüksek epoksi konsantrasyonu ve sterik engel nedeniyle polimerize olmama eğilimi, bu malzemenin çeşitli alt tabakalar üzerinde çok yüksek reaktiviteye sahip homojen ince film kaplama için mükemmel bir çözüm olmasını sağlamıştır. Oligomerik epoksi silanın özelliği sayesinde farklı formülasyonlarla mükemmel su ve yağ iticilik değerleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.2** İşlem görmemiş ve işlem görmüş PES kumaş

Formülasyon 15 (Dynasytan VPS 4721 içerikli sol-jel) uygulandıktan ve kürleme yapıldıktan sonra Şekil 4.2'de su ve zeytinyağı iticiliği açıkça görülmektedir. İstenildiği gibi hidrofobik ve oleofobik yüzey elde edilmiştir.



**Şekil 4.3** İşlem görmemiş ve işlem görmüş pamuklu kumaş

Formülasyon 15'in pamuk alt tabakaya bir başka uygulaması Şekil 4.3'te verilmiştir. Su ve yağ damlacıklarının eğrileri, PES kumaş ile karşılaştırıldığında nispeten daha yüksektir ve gözle ayırt edilebilir. Bu sonuç, pamuğun hidroksi uç bakımından zengin doğal yapısının daha iyi uyumluluk sağlaması nedeniyle kaçınılmazdır.



**Şekil 4.4** İşlenmemiş ve işlenmiş metal

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, formülasyon 15 ile muamele edilmiş metal yüzeyi (Dynasytan VPS 4721 sol-jel) metalin yüzey enerjisini düşürmek ve yüzeyde su ve zeytinyağının ıslatmasını önlemek için yeterince iyiydi.

Metal yüzeyin ıslanmasını önleyerek korozif ortamdan koruyarak malzemenin ömrünü uzatır.



**Şekil 4.5** İşlenmemiş ve işlenmiş metal yüzeyin durulanmasından sonra

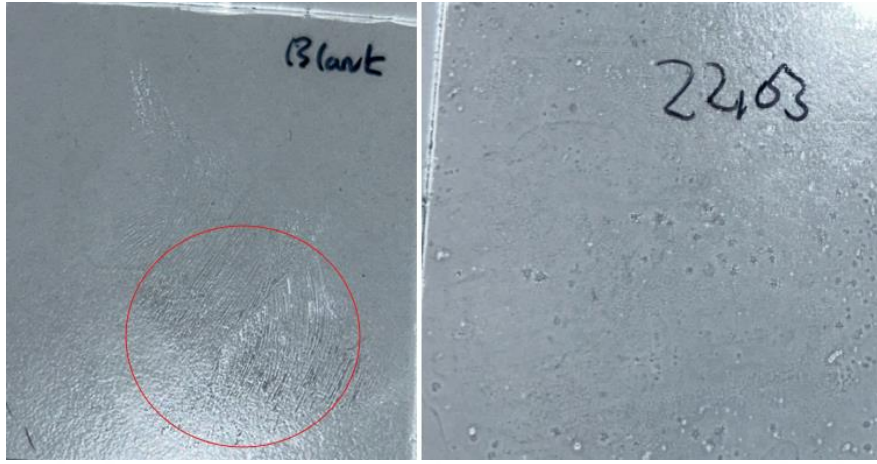
Durulamadan sonra bile metal yüzeyin kaplanmamış yüzeyinde zeytinyağı lekesi kalmıştır. Ancak durulamadan sonra formülasyon 15 ile kaplanmış metal yüzeyde yağ lekesi kalmamıştır. Bu aynı zamanda deterjan ve aşırı su kullanımını azaltarak metal ekipmanların temiz tutulmasına yardımcı olabilir.



**Şekil 4.6** İşlenmemiş ve işlenmiş cam

Formül 15, üzerine zeytinyağı ve su damlacığı konduktan sonra kaplanmış cam yüzeyde, kaplanmamış cam yüzeye kıyasla daha düşük yüzey enerjisi davranışı göstermiştir. Cam yüzey, yüzey alanını ve yüzeyin yapışkanlığını artırmak için herhangi bir ön işlem yapılmadan olduğu gibi kaplanmıştır. Kaplama yöntemi

daldırma kaplamadır ve cam yüzeye uygulamak için daha çeşitli ve efektif yöntem vardır.



**Şekil 4.7** İşlem görmemiş ve işlem görmüş cam yüzeylerin durulanmasından sonra

Su ve yağ damlacıkları musluk suyu ile durulandıktan sonra kalan zeytinyağı lekesinin cam yüzeyinde parmak izine neden olduğu görülmüştür. Ancak formülasyon 15 uygulanmış cam yüzey üzerinde herhangi bir parmak izi olmadan temizdi. Parmak izi, dokunmatik ekranlarda günlük yaşamda bir sorundur, bu nedenle ekranı günlük yaşamda temiz tutmak için uygulamak için daha fazla çalışma yapılabilir.



**Şekil 4.8** İşlenmemiş ve işlenmiş ahşap

Formülasyon 15, işlenmemiş ahşap numunesi ile karşılaştırıldığında yeterli su ve yağ iticiliği sağlamıştır. Yağ damlacığı su damlacığına kıyasla daha düzdür, bu da yağ damlacığına karşı daha düşük temas açısının bir işaretidir, bu nedenle oleofobiklik değiştirilebilir. Bu durum ahşabın emici gözenekli yüzeyi ile

açıklanabilir. Yüksek yüzey alanlı ahşap dikkate alındığında kaplamanın kaplamak için yeterli floro alkil grubu yoktur.

#### 4.1 Kaplamaların İdeal Kürlenme Koşullarının Belirlenmesi

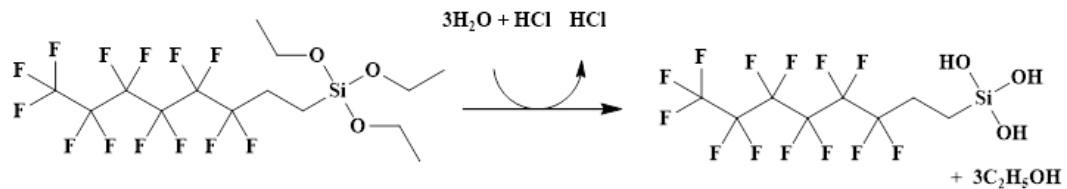
En iyi kürleme sıcaklığı, kaplanmış her bir cam numunenin çeşitli sıcaklıklarda (100, 120, 140 ve 160°C) değişen sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) kürlenmesiyle belirlenmiştir. Kaplama malzemesinin ilgili substrat üzerinde çapraz bağlanma oluşumunu yönetmek için, tüm kaplanmış numuneler aseton ve etanol karışımına tamamen daldırılmış ve her bir çözücüde 48 saat süreyle bırakılmıştır.

Testin ardından numuneler tartılmış ve test öncesi ve sonrası ağırlık değerleri arasındaki değişimler karşılaştırılmıştır. Bu testin ardından, tüm yüzeyler için geçerli olan ideal koşulun sırasıyla 140°C sıcaklıkta 45 dakika kürlendiği ve ağırlık kaybı olmadığı tespit edilmiştir. 140°C'nin üzerinde kürleme özellikle kumaş üzerinde sararmaya neden olmuştur.

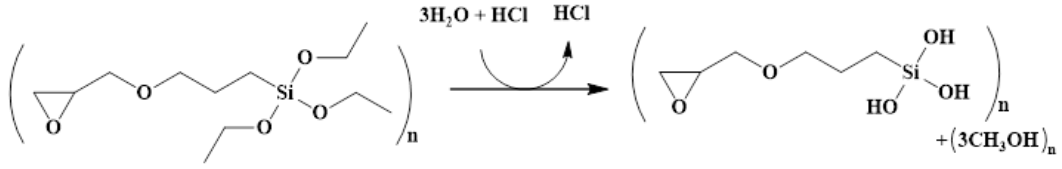
#### 4.2 Topolojik, Morfolojik ve Yapısal Özelliklerin Değerlendirilmesi

Sol jel sentezi, epoksi fonksiyonel silanların hidroliz, kondensasyon, kopolimerizasyon, homo-polimerizasyon ve halka açılma reaksiyonu gibi çeşitli reaksiyonları içerir. Her bir reaksiyon mekanizması istenen kaplama malzemesini elde etmek için önemlidir.

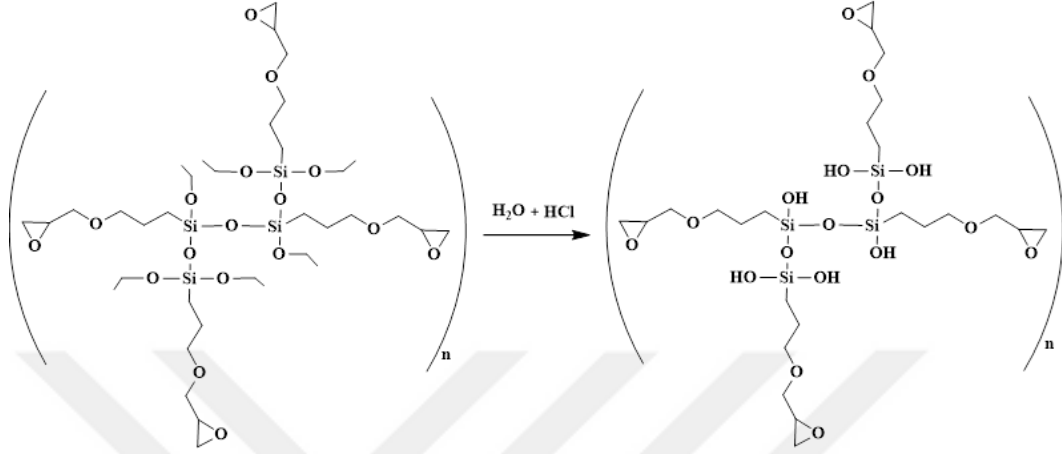
Bu açıdan reaksiyon mekanizması ve olası nihai ürün aşağıdaki gibi gösterilmiştir. Daha ileri FTIR testleri, kaplama malzemesinin Şekil 4.17'de çizildiği gibi benzer fonksiyonel gruplara sahip olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.9 Dynaslan F8261'in hidroliz reaksiyon şeması

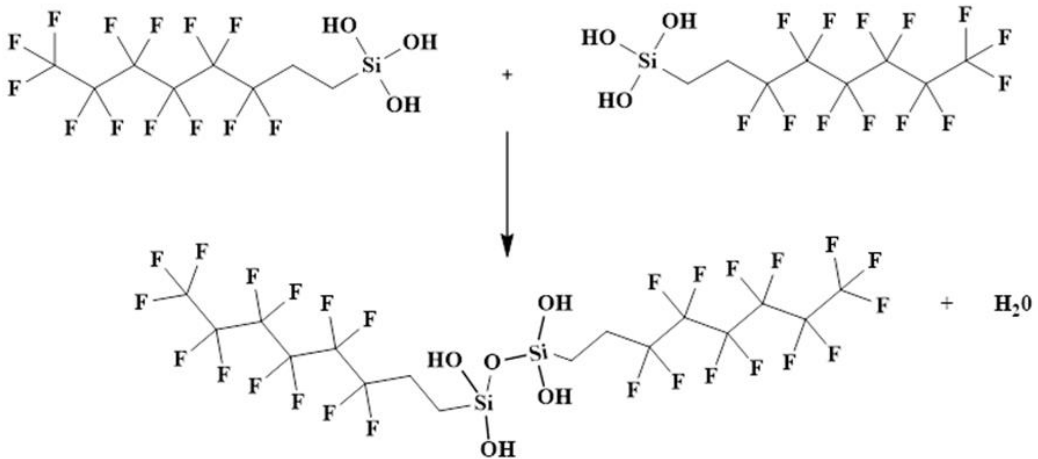


Şekil 4.10 Glisidil alkoksilanın hidroliz reaksiyon şeması



Şekil 4.11 Dynasylan® VPS 4721'in hidroliz reaksiyon şeması

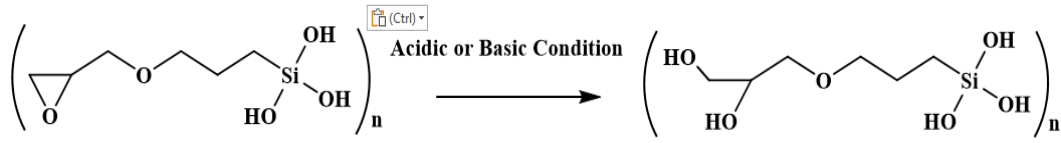
Hidroliz reaksiyonu hem floro hem de epoksi silanda kendiliğinden gerçekleşir. Hidro klorik asit güçlü bir asit katalizörü olarak seçilmiştir. Yan ürün olarak metoksi silanların yan ürünü metanol yerine ekolojik olarak toksik olmayan etanol oluşur.



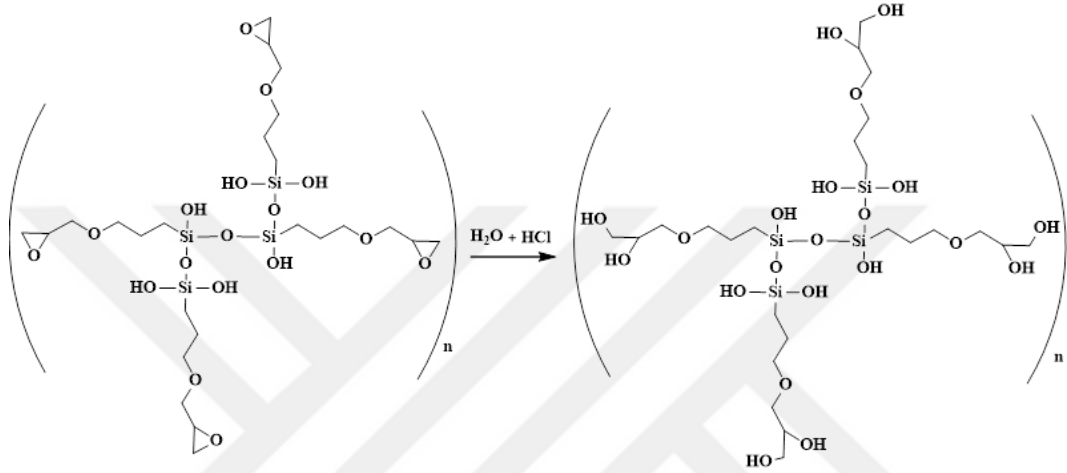
Şekil 4.12 Dynasylan® F 8261'in yoğunlaşma reaksiyonu

Kondenzasyon reaksiyonu, iki farklı veya aynı silanın bağ yapmasını ve suyu serbest bırakarak omurga oluşturmasını gerektirir. Ancak floro silan, yüksek

elektronegatif ve neredeyse inert floro karbon fonksiyonel grubu nedeniyle hızlı reaksiyona girmez.



Şekil 4.13 Glisidil alkoksisisilanın epoksi halka açılması

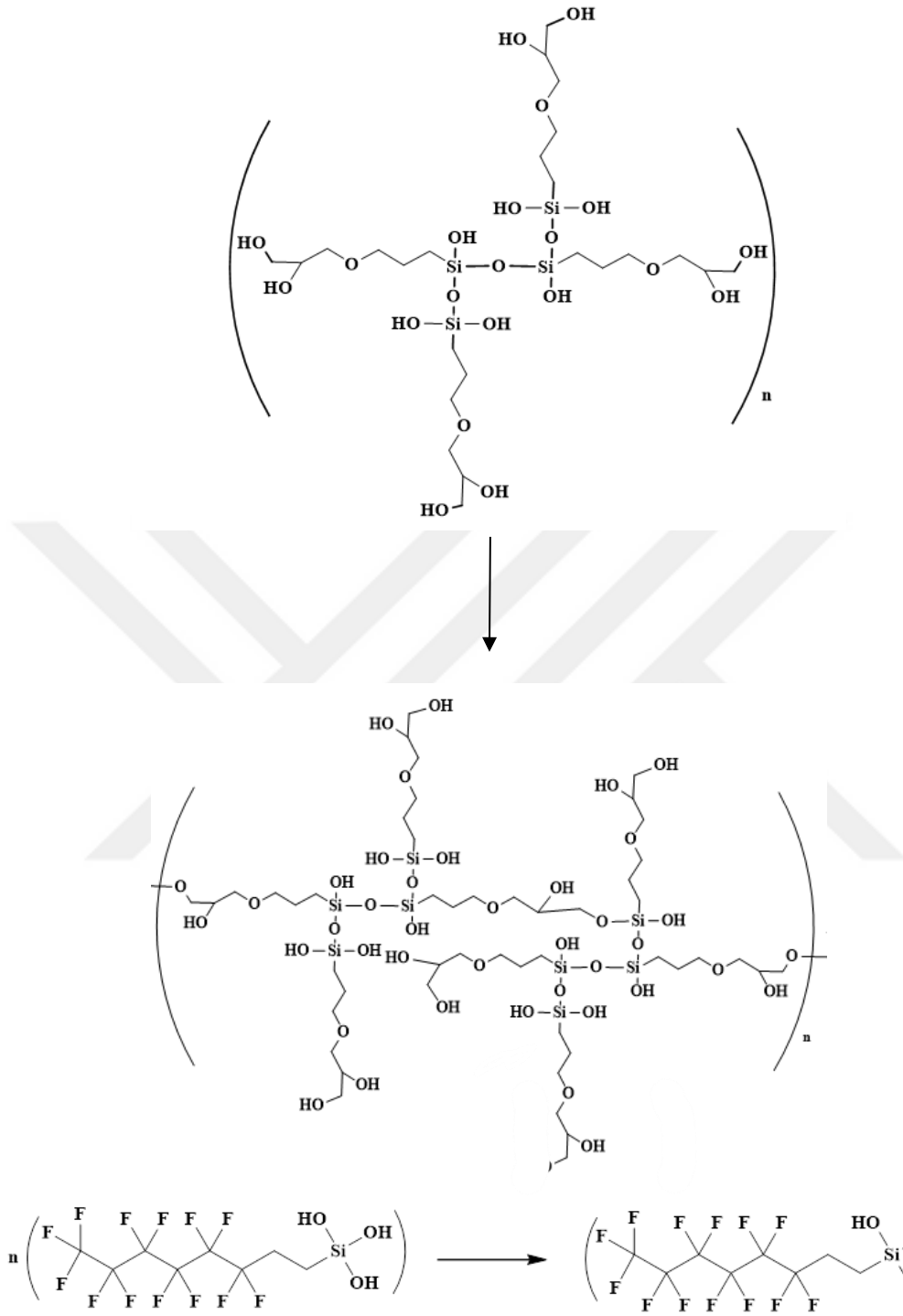


Şekil 4.14 Dynasytan® VPS 4721 epoksi halka açıklığının gösterimi

Epoksi halka açılması nükleofilik bir başlatıcıya çok bağlıdır, bu nedenle güçlü asit ve baz kullanımı önemlidir. Bu reaksiyonda HCl'nin varlığı, epoksi halka açılma reaksiyonunun hidroliz ve kondenzasyondan nispeten daha yavaş olmasını sağlar.

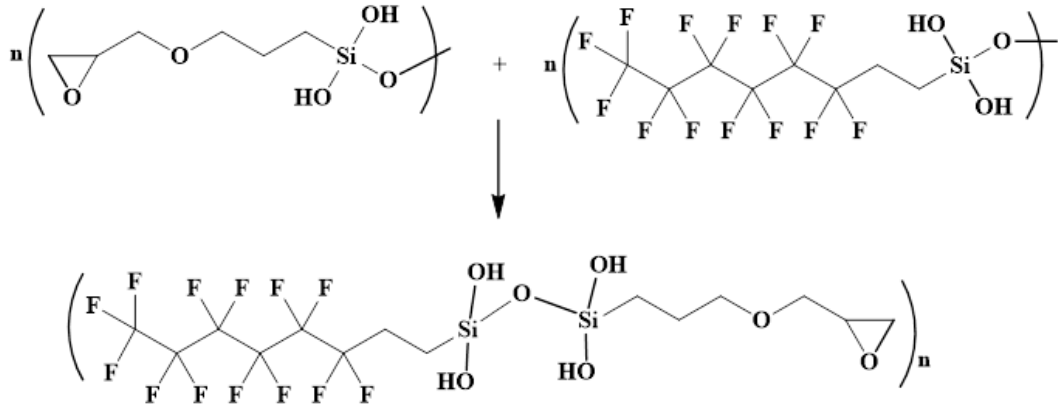
Isı uygulandığında epoksi halkalar daha hızlı açılır.

Bu çalışmada Dynasytan® VPS 4721 ticari ismi, molekül ağırlığı 900 g/mol civarında olan oligomerik tipte bir monomerik epoksi silan olarak incelenmiştir. Böylece, illüstrasyon epoksi silanın 4'lü bir kombinasyonunu da içermektedir.



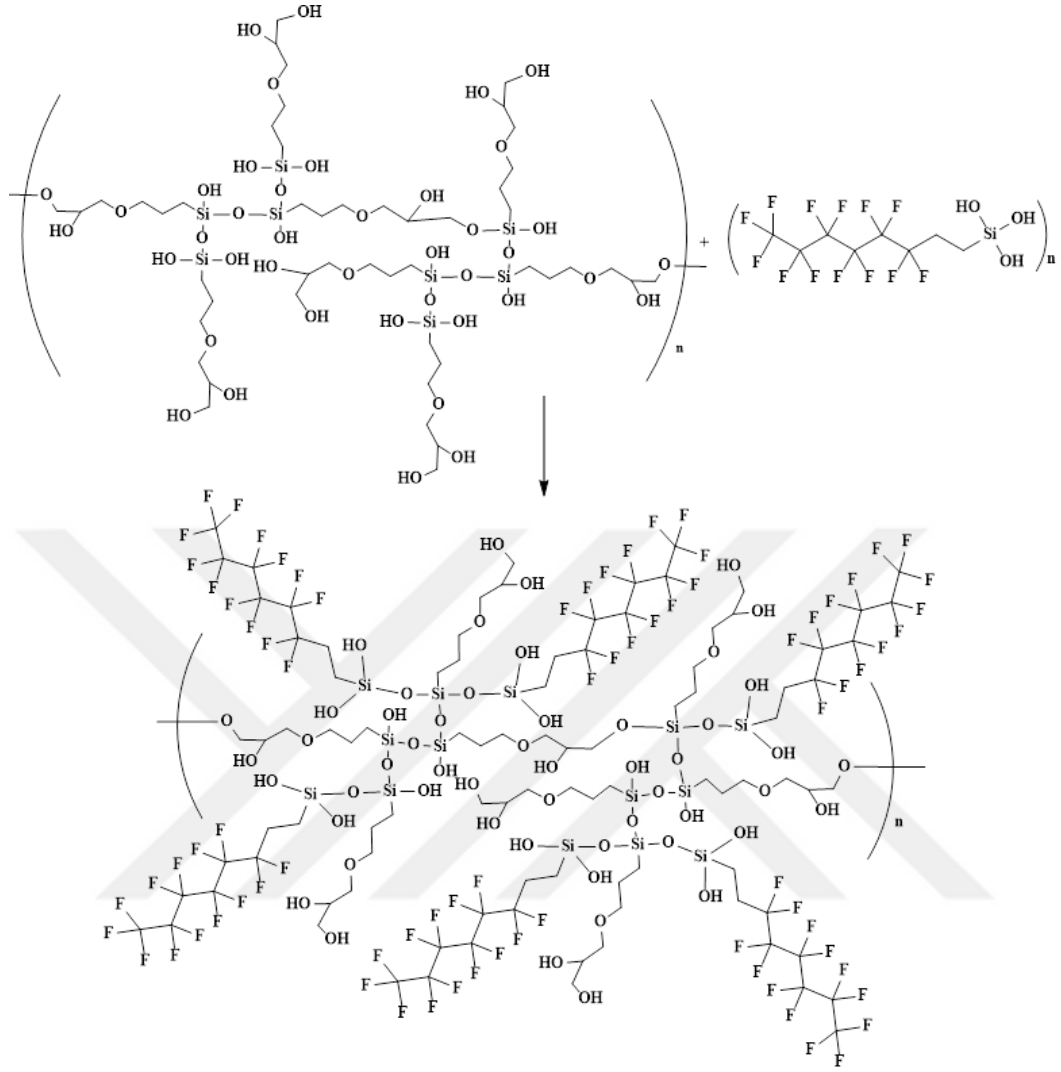
**Şekil 4.15** Homopolimerizasyon reaksiyonu

Oligomerik epoksi silanlar arasında homopolimerizasyon mümkündür, ancak molekülün sterik engellemesi nedeniyle sınırlıdır. Epoksi zincirinin açılması her iki ekseninde de bir zincirleşme oluşmasına yol açabilir. Bu çizimde sadece bir olası bağlanma gösterilmiştir.



**Şekil 4.16** Kopoilmerizasyon reaksiyonu

Kopolimerizasyon, farklı silan türlerinin sinerjik olarak çalışmasını ve sol-jelin zincir uzunluğunun artmasını sağlar. Yoğunlaşma reaksiyonu hidroliz verimliliğine bağlı olduğundan ve floro silanın daha az reaktif olması nedeniyle, reaksiyon kabında 24 saat boyunca karıştırılmasına izin verilmiştir. Tüm monomerler arasında tüm kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğinden emin olmak için 48 saat daha dinlendirme gereklidir. Bu durumda florosilanın düşük reaktivitesi oligomerik epoksi silanın sterik engellemesi ile birleştiğinden istenirse reaksiyon süresi uzatılabilir.



**Şekil 4.17** Nihai malzemenin gösterimi

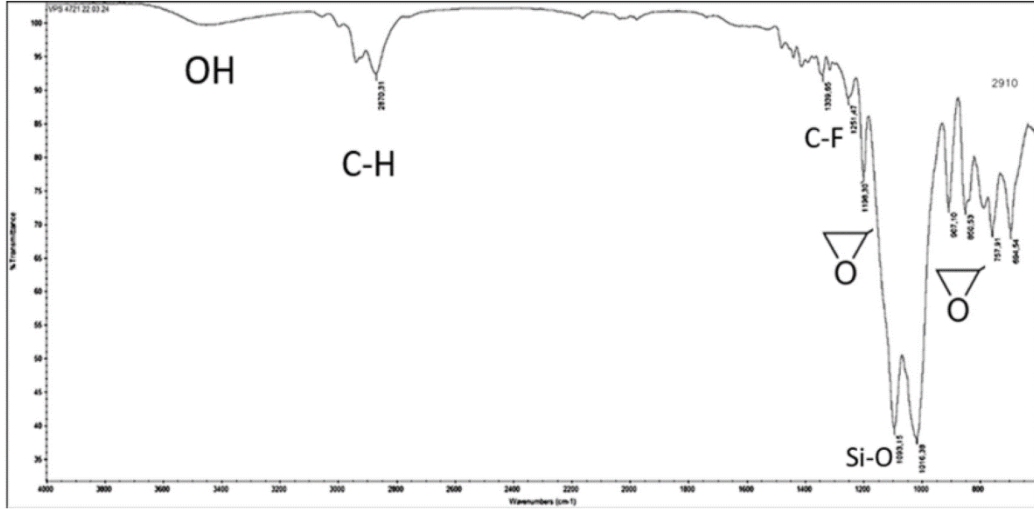
Nihai yapıda bazı epoksi halkalarının açılması ve molekülün dikey olarak da uzaması beklenir. Bu çizim sadece yatay epoksi halkası açılmasını ve kürlenmeden önce ürünün yapısını anlamak için daha fazla yoğunlaşma reaksiyonunu temsil etmektedir. Kürlenme uygulandıktan sonra tüm epoksi halkaları açılmalı ve organik veya inorganik alt tabakaya bağlanmasına izin verilmelidir.

#### 4.2.1 FTIR Analizi

Kaplamaların kimyasal yapılarını analiz etmek için Thermo Nicolet™ iS™ 10 FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4.18-19-20 numunelerin işlem öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarını göstermektedir.

#### 4.2.1.1 Ürünün FTIR'ı

Si-O-Si gerilmesi 1000 ve 1100  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki en yoğun banttandır. Spektrum, 910  $\text{cm}^{-1}$  civarında, epoksi grubunun üç üyeli halka yapısının bir göstergesi olan epoksi halka gerilimi için tipik olan 910  $\text{cm}^{-1}$  'de bir pik gösterir. Yaklaşık 1250  $\text{cm}^{-1}$  civarında, epoksi grubundaki C-O-C bağlantısının beklenen asimetrik gerilme titreşimleriyle iyi hizalanan 1198  $\text{cm}^{-1}$  'de de bir pik vardır.  $\text{CF}_2$  ve  $\text{CF}_3$  bağları 890-740  $\text{cm}^{-1}$  ve 1420-1150  $\text{cm}^{-1}$  spektrumlarında kaydedilmiştir. 3746  $\text{cm}^{-1}$  piki tipik olarak hidroksil gruplarında yaygın olarak bulunan O-H germe titreşimleriyle ilişkilidir. Büyük olasılıkla çeşitli açık OH uçlu hidrolize silanları gösterir. 2800 ve 3000  $\text{cm}^{-1}$  arasında artık alifatik hidrokarbonlardan C-H germe titreşimlerini düşündüren daha keskin pikler yoktur, bunun yerine zayıf bir pik yer alır. 1735  $\text{cm}^{-1}$  genellikle esterler, ketonlar veya karboksilik asitlerde görülen C=O gerilmesinin güçlü absorpsiyon karakteristiğini gösterir. Bununla birlikte, herhangi bir absorpsiyon yoktur, bu nedenle herhangi bir ester veya keton varlığı beklenmemektedir.

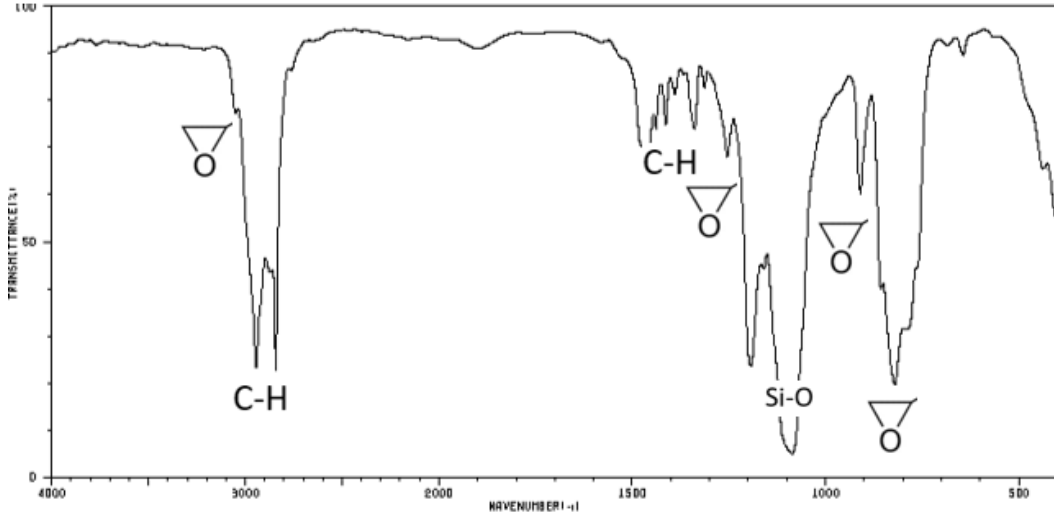


Şekil 4.18 ürüne ait FTIR

#### 4.2.1.2 Dynasylan VPS 4721'in FTIR'ı

3030  $\text{cm}^{-1}$  civarında gerilmiş epoksit halkasının C-H gerilmesine ait olabilir. 2800 ve 3000  $\text{cm}^{-1}$  arasında bu bölgedeki keskin pikler alifatik hidrokarbonlardan gelen C-H germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Yaklaşık 1439  $\text{cm}^{-1}$  ve 1414  $\text{cm}^{-1}$  alifatik zincirlerdeki C-H bağlarının bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. 1250  $\text{cm}^{-1}$  civarında, epoksi grubundaki C-O-C bağlantısının beklenen asimetrik gerilme titreşimleriyle iyi hizalanan 1234  $\text{cm}^{-1}$  'de de bir pik vardır. 1100  $\text{cm}^{-1}$

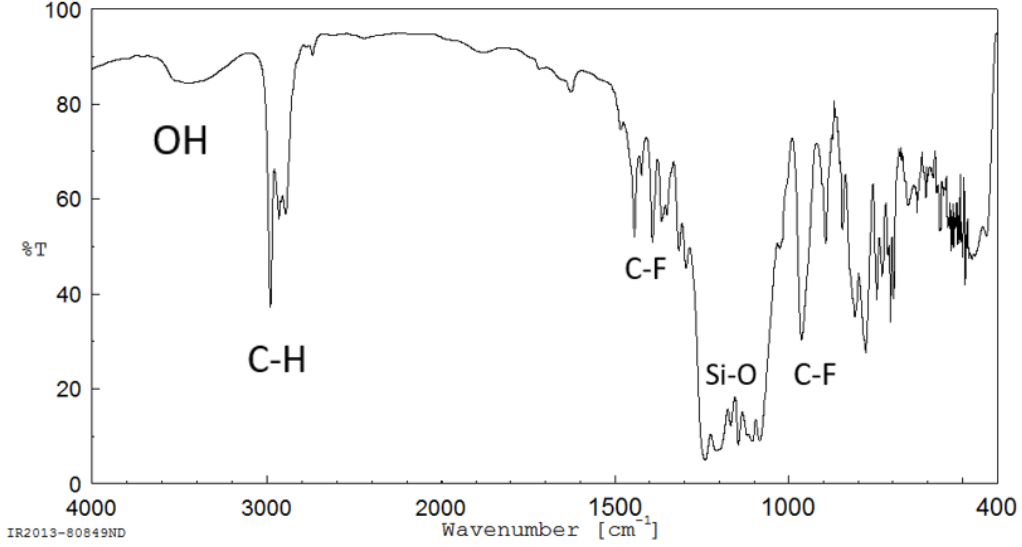
civarında ( $1068\text{ cm}^{-1}$  ve  $1164\text{ cm}^{-1}$ ): Bu bölgedeki pikler, moleküldeki silan grupları göz önüne alındığında siloksan (Si-O) gerilme titreşimleri için tipiktir. Spektrum, epoksi grubunun üç üyeli halka yapısının bir göstergesi olan epoksi halka gerilimi için tipik olan  $910\text{ cm}^{-1}$  'de bir pik gösterir.



Şekil 4.19 Dynasylan VPS 4721'e ait FTIR

#### 4.2.1.3 Dynasylan F 8261'in FTIR'ı

$3746\text{ cm}^{-1}$  piki tipik olarak hidroksil gruplarında yaygın olarak bulunan O-H germe titreşimleriyle ilişkilidir.  $2800$  ve  $3000\text{ cm}^{-1}$  arasında<sup>-1</sup> alifatik hidrokarbonlardan gelen C-H germe titreşimlerini düşündüren daha keskin pikler vardır.  $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$  bölgesi genellikle alkoller, eterler ve esterler için tipik olan Si-O germe titreşimleri ile doludur. Bu örnek için polimer zincirindeki siloksan grupları olması beklenmektedir.  $1000\text{ cm}^{-1}$ 'nin altında<sup>-1</sup> çeşitli bükülme modlarını ve florlu bileşikler mevcutsa muhtemelen C-F bağları gibi bazı fonksiyonel grupları gösterebilecek çok sayıda keskin pik vardır. Bu bölge aynı zamanda  $\text{CF}_2$  ve  $\text{CF}_3$  grupları için keskinlikleri ve konumları ile karakterize edilebilecek pikler görebileceğiniz yerdir. Si-O-Si germe titreşimi, en yüksek florosilan içeriğine sahip kaplama malzemesinin FTIR spektrumundaki en yoğun  $1071\text{ cm}^{-1}$  bandına bağlanmıştır. Ölçülen Si-CH<sub>3</sub>,  $\text{CF}_2$  ve  $\text{CF}_3$  bağ aralıkları sırasıyla  $890-740\text{ cm}^{-1}$  ve  $1420-1150\text{ cm}^{-1}$  olmuştur.



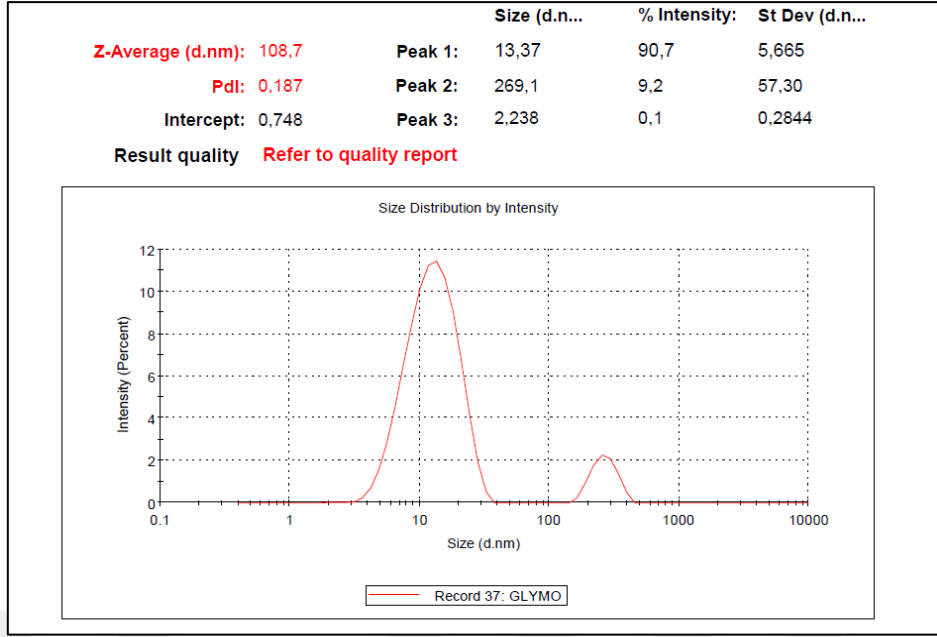
Şekil 4.20 Dynasylan F 8261'e ait FTIR

#### 4.2.2 Zetasizer Analizi

Zetasizer analizi, kararlılığı ve molekül etkileşimlerini anlamak için zeta potansiyelini ve partikül boyutu çapını ve dağılımını değerlendirmemizi sağlar.

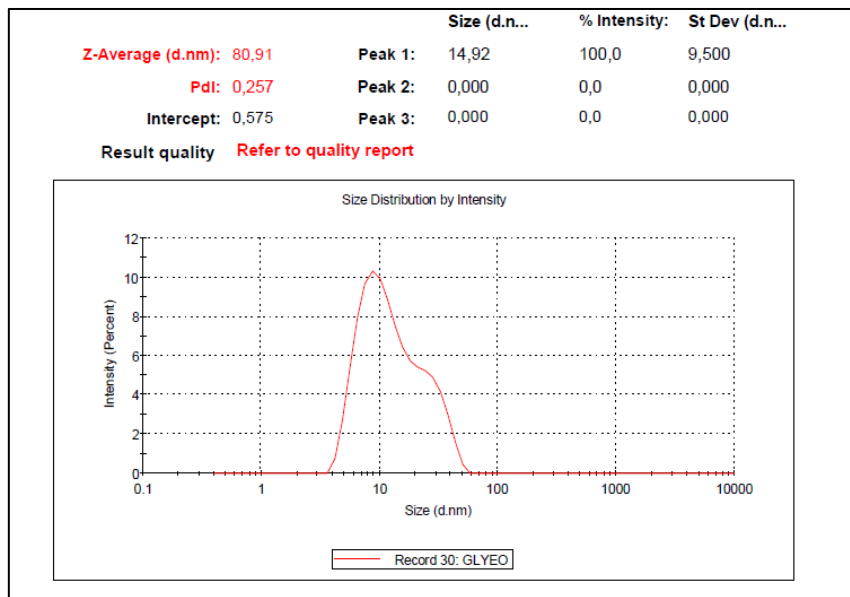
##### 4.2.2.1 Partikül Çapı ve Boyut Dağılımı

Test sonuçlarına göre sadece Dynasylan GLYMO iki tepe boyut dağılımı göstermiştir. Boyut dağılımının yoğunluğu parçacık tarafından saçılan ışıkla ilişkilidir ve Rayleigh varsayımına göre, bir parçacığın saçılma yoğunluğu çapının altıncı kuvvetiyle ilişkilidir, yani büyük parçacıklar küçük olanlardan çok daha fazla ışık saçar. Bu nedenle, küçük boyutlu parçacıkların hacmi çok daha yüksek olmalıdır. Bu durum Dynasylan GLYMO'nun metoksi ile sonlandırılmış uç grupları ile açıklanabilir. Metoksi birimleri hidroliz ve yoğunlaşma adımları sırasında çok daha reaktif olduğundan boyut dağılımı kontrol edilememiş ve sırasıyla 15.37 nm, 269.1 nm ve 2238 nm olmak üzere üç farklı pik gözlenmiştir. Ortalama partikül çapı 108.7 nm olarak hesaplanmış ve bu da jelin partikül boyutuyla ilişkilendirilmiştir. Buna göre Dynasylan GLYMO içeren sol jelin partikül boyutu, omurgası tam olan ancak hidroliz reaksiyonundan sonra etoksi uç grupları uzaklaştırılan Dynasylan GLEYO içeren jelden nispeten daha küçüktür.



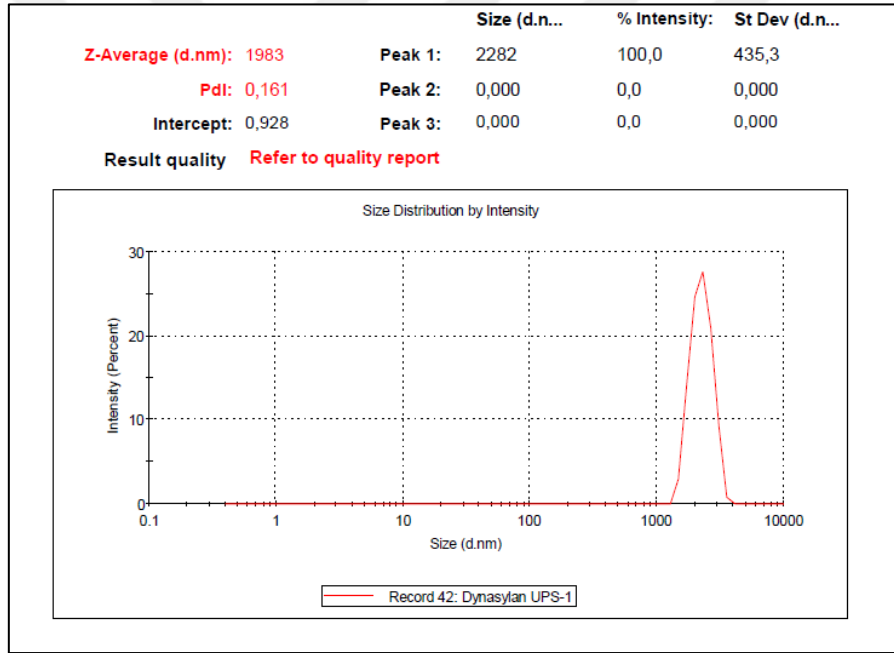
**Şekil 4.21** Sol-jelin dynasyılan GLYMO ile boyut dağılımı

Etoksi uç birimleri dışında benzer yapıya sahip olan Dynasyılan GLYEO'nun test sonucu ortalama 80.91 nm'de nispeten daha düzgün boyut dağılımı ve 14.92 nm'de bir tepe noktası göstermiştir. Hidroliz reaksiyonu sırasında etoksi uç gruplarının metoksi gruplarına kıyasla daha düşük reaktivitesinin bu homojen partikül boyutu dağılımının elde edilmesini sağlaması beklenmektedir. Ayrıca, GLYMO yerine Dynasyılan GLYEO dikkate alındığında su ve yağ iticilik performansı daha yüksek olmuştur. Bu durumun sol-jel yapısının bütünlüğü ile ilişkili olması beklenmektedir.



**Şekil 4.22** Sol-jelin dynasyılan GLYEO ile boyut dağılımı

Bu da etoksi sonlu silanın özellikle perfloro alkil silan ve asidik koşulların varlığında sol-jel reaksiyonu gerçekleştirmek için daha uyumlu olduğunun bir başka kanıtıdır. Şekil 4.23'te görüldüğü gibi, metoksi sonlu silan ile karşılaştırıldığında boyut dağılımı oldukça düzgündür. Ancak jelin partikül çapı (3-Glisidiloksipropil) tri metoksi silan ve (3-Glisidiloksipropil) tri etoksi silan gibi monomerik tip silanlardan neredeyse 20-25 kat daha büyüktür. Daha önce de belirtildiği gibi Dynasylan VPS 4721, (3 Glycidyoxypropyl) tri ethoxy silanın oligomerik tipidir. Bu nedenle, asidik koşullar altında hidroliz reaksiyonu sırasında halka açılma reaksiyonu gerçekleştirmesi beklenen daha reaktif epoksi silan gruplarına sahiptir. Sonuç olarak, partikül çapı ve buna bağlı olarak partikül boyutu daha büyük zincirli jel kaplama oluşturmak için genişlemiştir. Test sırasında ortalama çap 1983 nm ve tepe noktası 2282 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23 Dynasylan VPS 4721 ile sol-jelin boyut dağılımı

#### 4.2.2.2 Zeta Potansiyeli

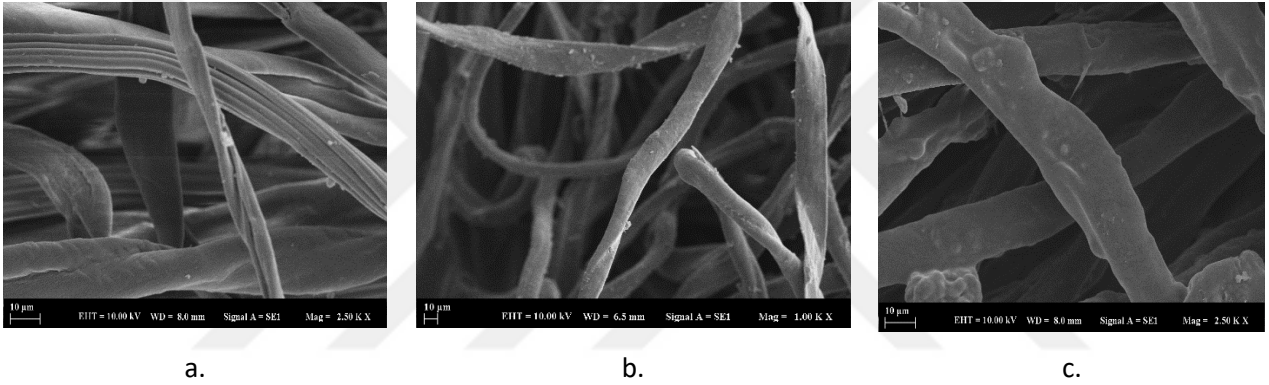
Zetasizer Nano serisi, önce elektroforetik hareketliliği hesaplayarak ve ardından Henry denklemini kullanarak zeta potansiyelini belirler. Numune üzerinde bir elektroforez deneyi yapılarak ve parçacık hızını ölçmek için Lazer Doppler Velosimetri (LDV) kullanılarak elektroforetik hareketlilik belirlenir.

Tüm renksiz homojen numunelere rağmen 6 ay oda sıcaklığında herhangi bir faz ayrışması olmadan muhafaza edilmiştir. Ancak su ile seyreltildiğinde, su ile aşırı

doğunluk nedeniyle erken jelleşme meydana gelir. Bunun bir sonucu olarak renksiz homojen sıvı sol-jel çözeltisi beyaz heterojen koloidal karışım haline gelir. Sonunda jelleşmiş partiküller dibe doğru toplanır. Zeta potansiyel testi sırasında, tüm sonuçların 1mV'nin altında olması nedeniyle seçilen çözücü tipi su olmuştur. Daha doğru test sonuçları elde etmek için etanol dikkate alınmalıdır. Zeta potansiyel değerleri Ek A'da verilmiştir.

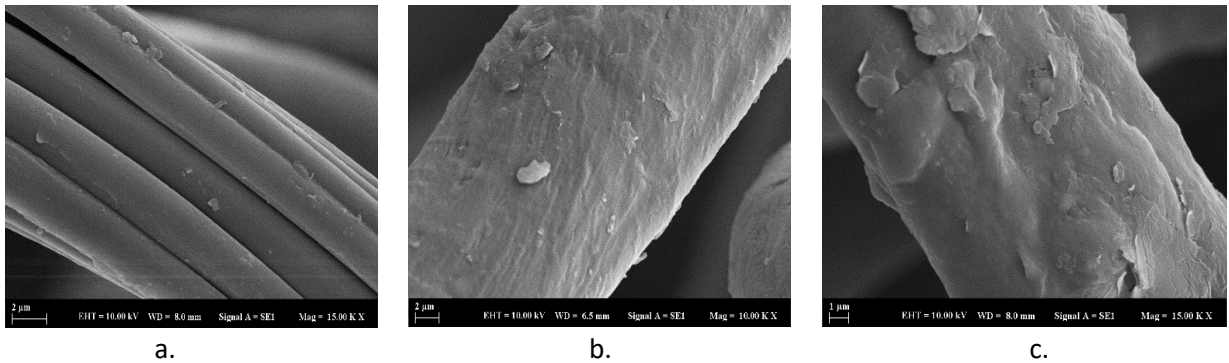
#### 4.2.3 SEM Analizi

Test sonuçları, kaplanmamış (a) görüntü ile karşılaştırıldığında kaplama malzemesinin (b) pamuk lifinin tüm yüzeyini mükemmel bir şekilde kapladığını göstermiştir. Kendiliğinden iyileşme ve aşınma direnci (c) amacıyla uygulanan ilave ikinci üst kat pamuk ipliği üzerine düzgün bir şekilde kaplanmıştır.



**Şekil 4.21** Pamuklu kumaşın SEM Görüntüleri (EHT 10.000 kV WD 8.0 mm Mag 2.50 K X) (a) kaplanmamış, (b) sol-jel kaplanmış (c) ikinci üst kat uygulanmış

Daha yakın görüntüler yüzey topolojileri arasındaki farkları daha iyi göstermiştir. (a) görüntüsünde fiber buketi (b) görüntüsünde tamamen kaplanmış yüzey ve (c) görüntüsünde kaplamanın kalınlığı ve gözenekliliği artmıştır.



**Şekil 4.22** Pamuklu kumaşın SEM Görüntüleri (EHT 10.000 kV WD 8.0 mm Mag 15.00 K X) (a) kaplanmamış, (b) sol-jel kaplanmış (c) ikinci üst kat uygulanmış

Homojen, ince film kaplamanın yapıldığı SEM sonuçlarında açıktır. Görüntülerde görüldüğü gibi, sol jel ve kendi kendine iyileşen örtü katının uygulanmasından sonra kaplamanın kalınlığı ve pürüzlülüğü giderek artmıştır. Bununla birlikte, süper amfifobiklik gereksinimlerini karşılamak için kaplanmış yüzey morfolojisi, Zhou ve diğerleri, 2012 Şekil 2a'da gösterildiği gibi daha gözenekli bir yüzey sağlayan nano çatlaklar içeren bir morfolojiye sahip olmalıdır. Kaplanmış kumaşın nano ve mikro ölçeklerde ortaya çıkan hiyerarşik pürüzlülüğünün, sıvı teması durumunda havayı içeride hapsederek sıvı iticiliğini artırdığı yaygın olarak bilinmektedir.

### **4.3 Kaplamaların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi**

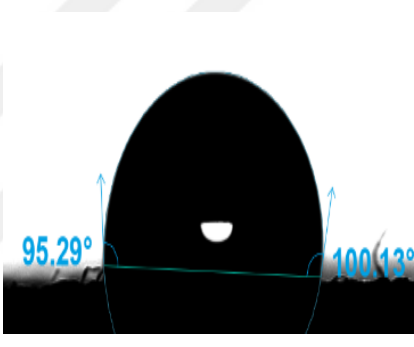
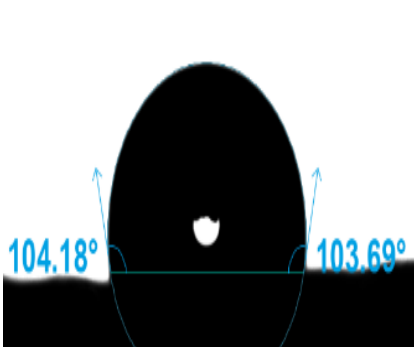
#### **4.3.1 Temas Açısı Ölçümü**

Temas açısı ölçümleri laboratuvar koşullarında (22°C), temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında Biolin Scientific Attesion Theta Flex Optic kullanılmıştır. Her ölçüm için kaplanmış yüzeylerin üzerine 10 µL sıvı (deiyonize su/zeytinyağı) damlatılmıştır. Her bir zeytinyağı ve sudan oluşacak şekilde üçer damlacık kaplanmış kumaş numunelerinin yüzeylerine nazikçe damlatılmıştır. Deiyonize su kullanılarak yapılan temas açısı ölçümleri ile kaplanmış numunelerin yüzey hidrofobikliği belirlenmiştir. Kumaşların çeşitli bölgelerine çok sayıda deiyonize su damlacıkları uygulanmıştır. Ek bir karşılaştırma sağlamak amacıyla kaplamalı ve kaplamasız kumaşlar da test edilmiştir.



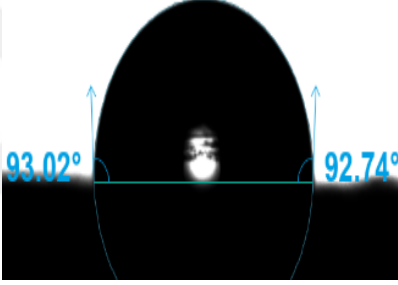
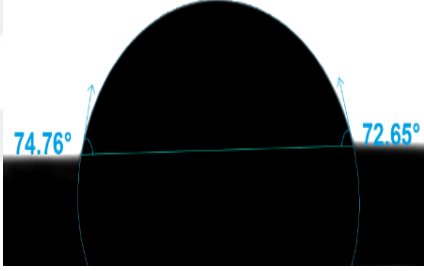
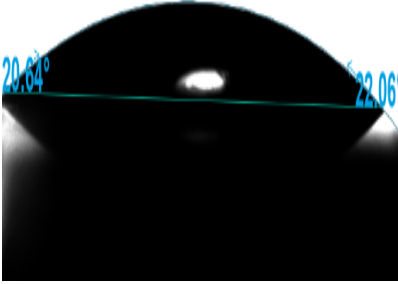

Temas açısı verilerinin kaydedilmesinin ardından, her bir numune üzerinde çeşitli konumlarda alınan üç ölçümün ortalaması alınmıştır.

Hidrokarbon olan zeytinyağı, temas açılarını ölçmek ve kaplanmış numunelerin yüzey oleofobikliğini belirlemek için kullanılmıştır. Kaplanmış numune yüzeylerinin çeşitli alanlarına çok sayıda zeytinyağı damlası uygulanmıştır. Ayrıca, kaplanmamış yüzeyler de karşılaştırma için test edilmiştir. Her bir numune için yüzey oleofobikliğini belirlemek amacıyla, temas açısı değerlerinin ölçülmesini takiben üç ölçümün ortalama temas açısı değerleri hesaplanacaktır. Temas açısı ölçümleri, kaplanan yüzeyin davranışının yüzeye bağlı olması için sadece son formülasyona sahip her yüzey kaplaması için de gerçekleştirilmiştir. Bunu başarmak için on altı farklı numunenin temas açısı değerleri ölçülmüştür.

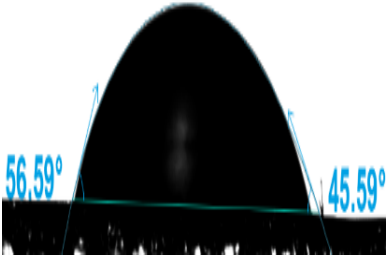
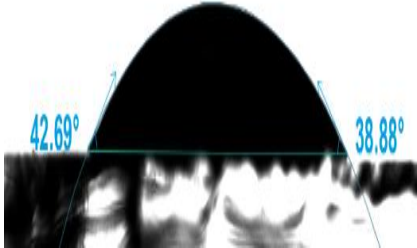
**Tablo 4.2** Temas açısı test sonuçları

	Su Temas Açısı	Zeytinyağı Temas Açısı
Kaplamasız PES Kumaş		
Temas Açısı	Sol :0° Sağ:0°	Sol:0° Sağ:0°
Kaplamalı PES Kumaş		
Temas Açısı	Sol:123.84° Sağ:131.96°	Sol:95.29° Sağ:100.13°
Aşınma Testi Sonrası Kendiliğinde n İyileşen Uygulamalı Kumaş		
Temas Açısı	Sol:130,94° Sağ:129,67°	Sol:104.18° Sağ:103.69°
Kaplamasız Pamuk	Test Başarısız	Test Başarısız

**Tablo 4.2** Temas Açısı Test Sonuçları (Devamı)

Kaplamalı Pamuk	Test Başarısız	Test Başarısız
Kaplamasız Metal		
Temas Açısı	Sol:28.66° Sağ:29.67°	Sol:26.33° Sağ:23.77°
Kaplamalı Metal		
Temas Açısı	Sol:92.02° Sağ:92.74°	Sol:74,76° Sağ:72,65°
Kaplamasız Cam		
Temas Açısı	Sol :20.64° Sağ:22.06°	Sol:28.66° Sağ:29.67°

**Tablo 4.2** Temas açısı test sonuçları (Devamı)

Kaplamalı Cam		
İletişim Açısı	Sol :56.59° Sağ:45.59°	Sol:42.69° Sağ:38.88°

Temas açısı testi sonucunda, işlem görmemiş PES kumaşın oldukça hidrofilik ve oleofobik olduğu ve 150°C olması beklenen süper amfifobik malzemenin istenen temas açısına çok yakın olduğu gösterilmiştir.

Açıkça görüldüğü gibi, malzemenin ömrünü uzatmak için bir üst kat daha uygulamak, alt tabakanın itme etkinliğini olumsuz yönde etkilememiştir.

Selüloz liflerinin hidoksi fonksiyonel grubu bakımından zengin yapısı nedeniyle en yüksek temas açısının pamuk lifi numunelerinde görülmesi beklenirken, havlu kumaşın yüzey topolojisi temas açısının ölçülmesine engel teşkil etmiştir. Yine de teorik olarak daha iyi sonuçların görülmesi beklenmektedir ve kumaş üzerinde kayda değer iticlik görülmüştür

Kaplanmış metal ve cam sonuçları, beklendiği gibi süper hidrofobik veya oleofobik olarak değerlendirmek için yeterli değildi. Metal/cam yüzeyindeki kaplama tekstil yüzeyinde olduğu gibi iyi dağılmamıştır. Bu nedenle, yüzeyin daha iyi tutunması için yüzey alanını arttırmak amacıyla orderde ek işlemlere ve film kalınlığını kontrol etmek için spin kaplama gibi farklı uygulamalara ihtiyaç olduğu açıktır.

### **4.3.2 Aşınma Direnci Testi ve Kendiliğinden İyileşme Testi**

#### **4.3.2.1 Aşınma Direnci Testi**

Kaplanmış PES kumaşlar, 2000 döngü ve 260 gram ağırlık için yapılan aşınma testine alınmıştır.

PVDF'nin germe film özellikleri sayesinde kumaş üzerinde daha iyi aşınma direnci gözlenmiştir.

Çapraz bağlayıcı olarak ve kaplama yüzeyinin serbest enerjisini ilk kaplamada olduğu gibi düşük tutmak için üst kaplamaya ilave florosilan eklenmiştir. Üst kaplamanın sinerjisi dayanıklılığı ve uzun süreli sıvı iticiliği artırmıştır.

Aşınmış kumaş numunesi 40 dakika boyunca 120°C'de sıcak hava fırınına konmuştur. Isıtma işlemlerinden sonra, kumaş yüzeyine ve sol jel kaplamanın hidroksi fonksiyonel gruplarına daha iyi bağlanmak için florosilan ve akrilik reçine dispersiyonu yoluyla tersine çevrilebilir çapraz bağların meydana geldiği varsayılmaktadır. Bununla birlikte, aşınma testi su/yağ iticiliğini olumsuz yönde etkilememiştir, bu nedenle sadece aşınmaya karşı aşınma direnci kanıtlanmıştır. Su ve yağ damlacık temas açısı test sonuçları da Tablo 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Aşınma direnci testinden sonra kumaş yüzeyi

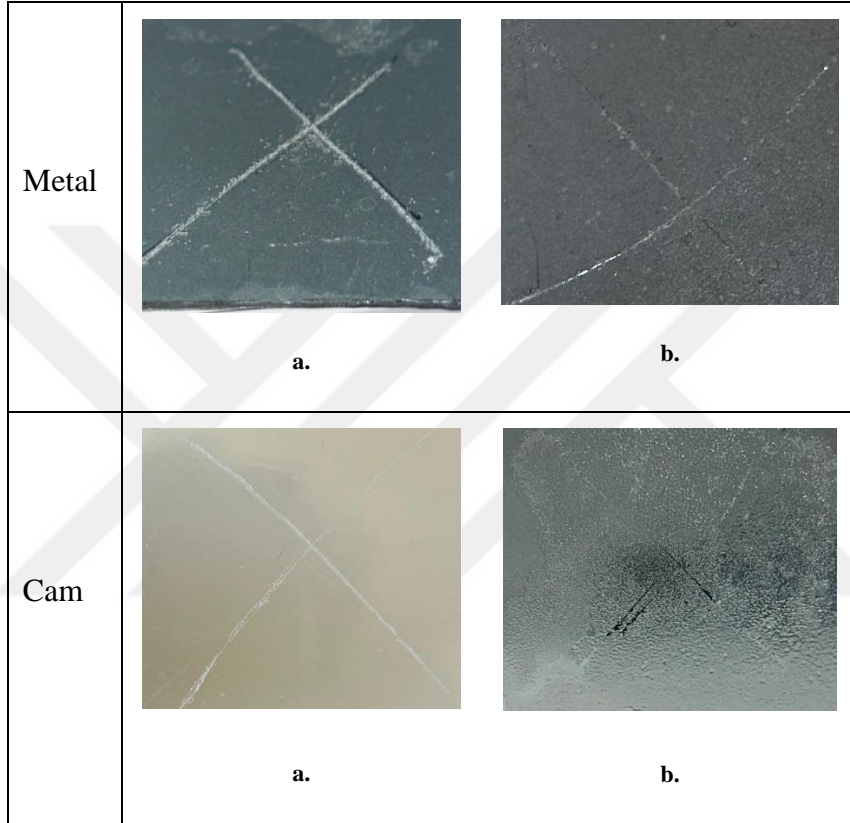
#### 4.3.2.2 Kendi Kendini İyileştirme Testi

Formülasyon 15 kendiliğinden iyileşen dispersiyonun 2:1 karışımının kaplamasını içeren numuneler sırasıyla aşağıda gösterildiği gibi kesici ile test edilmiştir.

Çizme işleminden sonra yüzeydeki kaplama kaldırılmıştır. Kendi kendini iyileştirme performansı elde etmek için alt tabakalar 150°C'de 4 saat boyunca ısıtılmıştır. PVDF-HFP hem amorf hem de kristalin bölgeler içeren bir kopolimerdir. Amorf fazın varlığının daha fazla zincir hareketliliği sağladığı ve böylece iyileşme sürecine yardımcı olduğu kanıtlanmıştır. Malzemenin hasar

görmesi durumunda ısı, polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak hasarlı alan boyunca akmalarını ve bağlantıları yeniden kurlarını sağlayabilir.

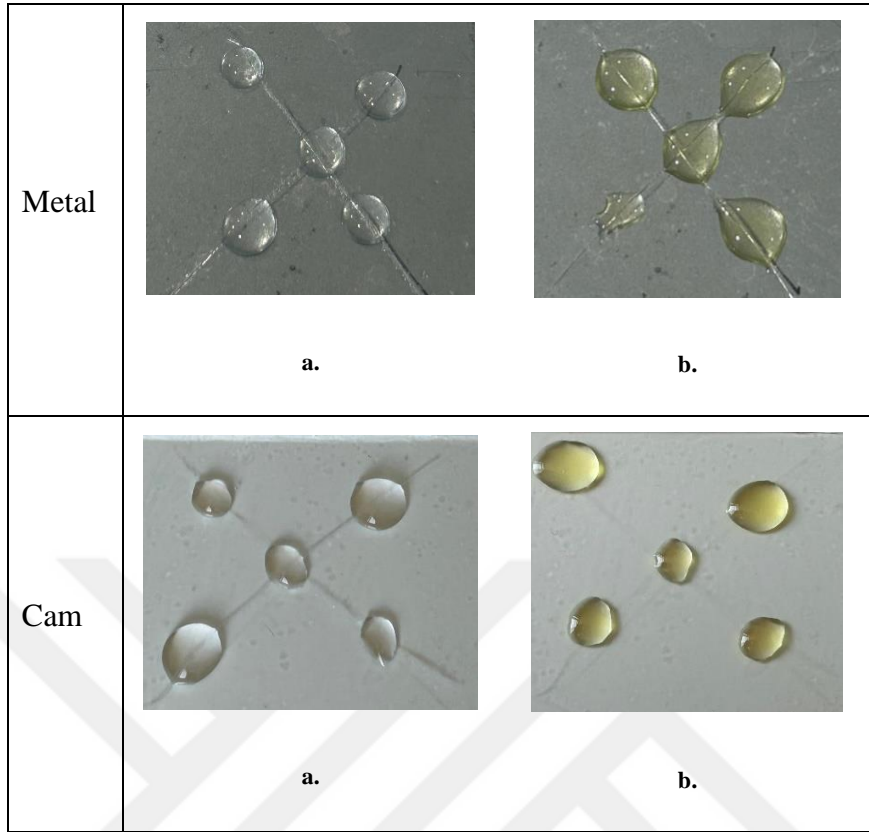
Kendiliğinden iyileşen kaplama tekstilde olduğu gibi ikinci kaplama olarak uygulandığında, düşük yüzey enerjili kaplama ile zaten kaplanmış olan işlenmemiş cam ve metal yüzeylerin sınırlı yüzey alanı nedeniyle sonuçlar umut verici olmamıştır. Bu nedenle, ikinci kaplama olarak uygulandığında üst kaplama kolayca soyulmuştur.



**Şekil 4.24** Çizilme Testi (a. Çizilmiş kaplamalı yüzey b. kendiliğinden iyileşen yüzey)

Çizilme testi, PVDF-HFP'nin yüksek sıcaklıklardaki ikili karakteristiğini kanıtlamıştır.

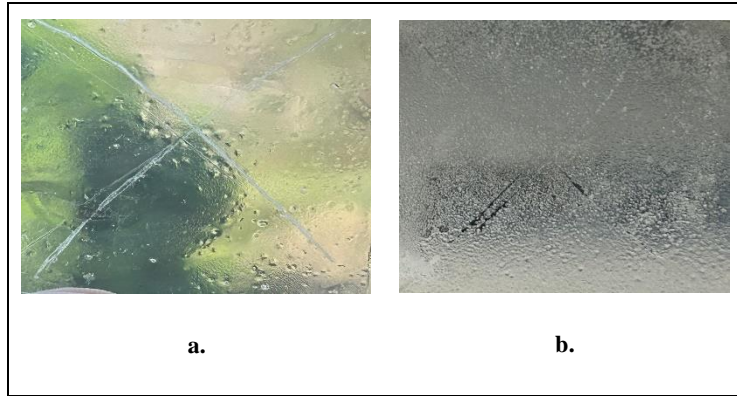
Çizikler arasındaki boşluklar önemli ölçüde doldu. Kendi kendine iyileşme uygulamasından önce ve sonra her bir alt tabakanın su ve yağ iticiliği, tüm yüzey kaplanmamış olsa bile aynıydı. Bu olgu, yüzey gerilimini azaltmak için havayı hapseden kaplamanın gözenekli yüzeyi ile açıklanabilir.



**Şekil 4.25** Kendi kendine iyileşen yüzey iticilik testi (a. su damlacıkları b. zeytinyağı damlacıkları)

Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, yüzey hasarlı olsa bile, damlalar çiziksiz yüzeylerle (Şekil 4.3 ve Şekil 4.5) esasen aynı yüzey gerilimine sahiptir.

Sol-jel kaplı camın şeffaflığı zaten yeterli değildi ve PVDF-HFP'nin beyaz renkli yapısı nedeniyle kendi kendini iyileştiren dispersiyonun eklenmesi şeffaflığa daha da fazla zarar verdi.



**Şekil 4.25** Kaplamalı Cam Opaklığı (a.sol jel b. sol jel + üst kaplama)

## 5.1 Sonuç

Bu çalışmada, sağlam süper amfifobik sol-jel yüzey kaplaması oluşturmak için cam, metal, ahşap, kumaş gibi çeşitli alt tabakalara uygulanarak farklı silan türleri incelenmiştir. En umut verici çözüm oligomerik tip epoksi silan ile elde edilmiştir.

Üst kat kaplama, yüzey serbest enerjisini artırmadan polimer kaplamanın ömrünü artırmak için tasarlanmıştır.

Metal ve cam yüzeylerde çizilme direnci ve kendiliğinden iyileşme sağlamak için formülasyona son kat da eklenmiştir.

- Literatürde 150° olarak verilen süper amfifobiklik tanımını karşılamaya oldukça yakın olan PES kumaş üzerinde koruyucu üst kaplama ile bile 133°ye kadar temas açısı elde etmek mümkün olmuştur.
- Pamuk gibi daha fazla hidroksi uç grubuna sahip substratlarla daha iyi sonuçlar elde edilmesi beklenmektedir. Ancak havlu numunesi gözenekli yüzeyi nedeniyle temas açısı testi için uygun değildir.
- Oligomerik tip epoksi silan daha iyi stabilite ile daha iyi yapışkanlık gösterir
- DMF gibi VOC kullanmadan kendiliğinden iyileşen üst kat mümkündür.
- Üst kat, olumsuz etki olmaksızın polimerik kaplamanın ömrünü uzatabilir.
- Yüzeyler üzerindeki kaplamanın morfolojisi, süper amfifobik kaplama gereksinimlerini karşılamak için yeterli pürüzlülüğe sahip değildir.

## 5.2 Gelecekteki Çalışmalar

- Bu çalışma sırasında, sadece bir tür fonksiyonel silan florosilan ile reaksiyona girmiştir, ancak farklı türde fonksiyonel gruplara sahip olmanın sinerjik etkisi; yapışma, esneklik, çözücü direnci gibi daha iyi özelliklere yol açabilir.
- Kaplamanın topolojisi, hava tuzakları oluşturmak için daha gözenekli bir yüzey yaratacak şekilde yeniden tasarlanabilir.
- IPA ve Etanol kullanımının etkisi karşılaştırılabilir.

- Tehlikeli ve güçlü bir asit yerine yeşil kimya ilkeleri uygulanabilir ve asetik asit katalizör olarak değerlendirilebilir.
- Bazik katalizörün etkisi, moleküler ağırlık ve süper amfifobiklik arasındaki korelasyonu anlamak için incelenebilir.
- Etanol, IPA gibi alkollere karşı iticiliğin iyileştirilmesi incelenebilir.
- Spin kaplama yöntemi ve sülfürik asit + hidrojen peroksit işlemi, özellikle tutunacak bol miktarda hidroksi grubu olan cam yüzeyinde daha iyi polimerik kaplama elde etmek için uygulanabilir.



- [1] Earth's Laundry. (n.d.). What is the environmental impact of laundry. Retrieved from <https://earthslaundry.com>
- [2] Zheng, Y., Gao, J., Wang, Q., Chen, G., Dai, K., Guo, J., & Wang, W. (2018). Superamphiphobic coatings based on liquid-core microcapsules with engineered capsule walls and functionality. *Scientific Reports*, 8(1), 3338. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21957-y>
- [3] Liu, B., et al. (2020). Sustainable polymer coating for stainproof fabrics. *Nature Sustainability*, 3, 448–458. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-0528-7>
- [4] Attia, N. F., Elashery, S. E. A., & Abd-Ellah, M. (2023). Sustainable Textile Fabric Coatings: From Materials to Applications. *Coatings*, 13(2), 336. <https://doi.org/10.3390/coatings13020336>
- [5] Maia, M. T., Noronha, V. T., Oliveira, N. C., Alves, A. C., Faria, A. F., Martinez, D. T. S., Ferreira, O. P., & Paula, A. J. (2022). Silica Nanoparticles and Surface Silanization for the Fabrication of Water-Repellent Cotton Fibers. *ACS Applied Nano Materials*, 5(4), 4634–4647. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C03346>
- [6] Zhang, B., & Xu, W. (2021). Superhydrophobic, superamphiphobic, and SLIPS materials as anti-corrosion and anti-biofouling barriers. *New Journal of Chemistry*, 45, 15170-15179. <https://doi.org/10.1039/D1NJ03158A>
- [7] Cavalli, A., & Mugele, F. (2015). Superamphiphobic surfaces. *Droplet Wetting and Evaporation*, 57–69.
- [8] Liang, Y., Li, Z., Huang, Z., Liu, Z., & Guo, Y. (2014). Superamphiphobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 43(8), 2784-2798. <https://doi.org/10.1039/C3CS60415B>
- [9] Tuteja, A., Choi, W., Ma, M. L., Mabry, J. M., Mazzella, S. A., Rutledge, G. C., McKinley, G. H., & Cohen, R. E. (2007). *Science*, 318, 1618–1622.
- [10] Varanasi, G. (2012). LiquiGlide ketchup bottle. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v5djwahGRi5iE>
- [11] Doe, J., & Smith, A. (2023). Advancements in sol-gel derived superamphiphobic coatings. *Chemical Society Reviews*, 52(4), 1234-1256.
- [12] Johnson, L., & Lee, H. (2022). Fabrication of superamphiphobic surfaces via layer-by-layer assembly. *ACS Nano*, 16(2), 789-805.
- [13] Kim, S., & Park, J. (2024). Superamphiphobic coatings by chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126789.
- [14] Wang, J., Wu, D., Meng, Q., & Chen, Z. (2018). Highly transparent superamphiphobic surfaces by elaborate microstructure regulation and chemical vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15), 6282-6290. <https://doi.org/10.1039/C7TA10962D>

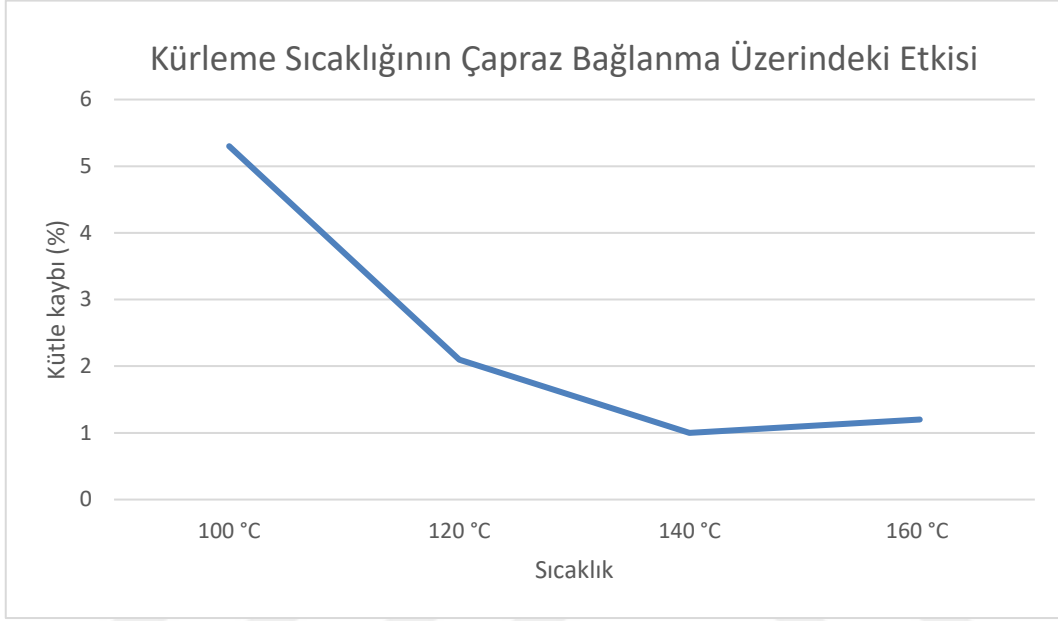
- [15] Fischer, A., & Lill, T. (2023). Plasma application in atomic layer etching. *Physics of Plasmas*, 30(8). <https://doi.org/10.1063/5.0158785>
- [16] Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical chemistry of surfaces* (6th ed.). Wiley-Interscience.
- [17] PharmaStuff4U. (2014, June 23). Advantages and disadvantages of FTIR spectroscopy. Retrieved June 19, 2024, from <https://www.pharmastuff4u.com/2014/06/advantages-and-disadvantages-of-ftir.html>
- [18] Clogston, J. D., & Patri, A. K. (2010). Zeta Potential Measurement. *Methods in Molecular Biology*, 63–70. [https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6)
- [19] Size theory. (n.d.). In *Zetasizer Nano* (pp. 11–15). <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20measurement%20principles.pdf>
- [20] Clogston, J. D., & Patri, A. K. (2010). Zeta Potential Measurement. *Methods in Molecular Biology*, 63–70. [https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6)
- [21] Yale University. (n.d.). XRD: West Campus Materials Characterization Core. Retrieved June 19, 2024, from <https://ywcmatsci.yale.edu/xrd>
- [22] Hunter, R. J. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press.
- [23] The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2024). Scanning electron microscope (SEM). In *Britannica*. Retrieved from <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- [24] ScienceInfo. (n.d.). Scanning electron microscopy (SEM): Principle, instrumentation, advantages. Retrieved from <https://scienceinfo.com/scanning-electron-microscopy-sem-principle-instrumentation-advantages/>
- [25] Mtewa, T. K., Yapuwa, H. Y., & Mulwafu, W. O. (2021, January 1). Water testing for potential phytochemical contamination and poisoning. Elsevier eBooks. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821556-2.00007-4>
- [26] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.
- [27] Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33-
- [28] Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., & Nicole, L. (2011). Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: From laboratory to market. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 696-753.
- [29] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.

- [30] Klein, L. C. (2000). Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. Noyes Publications.
- [31] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35), 3559-3592. <https://doi.org/10.1039/B506371K>
- [32] Kirtay, S. E. (2004). The role of silane technology in the durability of waterproofing treatments. *Construction and Building Materials*, 18(9), 669-675
- [33] Pierre, A. C., & Pajonk, G. M. (2002). Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews*, 102(11), 4243-4265. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
- [34] Obergon, G. (2022). Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and coatings prepared by sol-gel processing: A brief review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- [35] Sakka, S. (2005). Sol-gel process and applications. In *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*. Elsevier.
- [36] Sepeur, S. (2008). *Nanotechnology: Technical basics and applications*. Vincentz Network.
- [37] Tsakalakos, T., & Vasudevan, A. K. (2003). *Advances in sol-gel derived materials and technologies*. Plenum Press.
- [38] Sayari, A. (2002). Porous materials with tailored properties. *Journal of Porous Materials*, 9(3), 193-214.
- [39] Thiele, U., Mädler, L., & Tokarev, I. (2010). Designing the morphology of separated phases in inorganic-organic composites. *Chemical Materials*, 22(5), 1596-1607.
- [40] Yang, Y., Yan, X., & Pan, C. (2017). Advances in mesoporous silica-based nanocarriers for co-delivery and combination therapy against cancer. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 14(2), 229-243. <https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1218645>
- [41] Frings, S. (1999). *Organic-inorganic hybrid coatings*. PhD Thesis
- [42] Chen, X., Huang, H., & Qi, J. (2017). Methyltriethoxysilane modified mesoporous silica nanoparticles for controlled drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 155, 500-507. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.04.026>
- [43] Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the consolidation of stone*. Getty Publications, 55-68. ISBN 9780892368150.
- [44] Shao, Q., Xu, J., & Zhang, Q. (2019). Synthesis of monolithic silica aerogels using methyltrimethoxysilane as precursor via ambient pressure drying. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(3), 708-717. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4827-1>
- [45] Wang, L., Hu, W., & Li, J. (2017). Hydrophobic modification of microfibrillated cellulose via in situ sol-gel process of

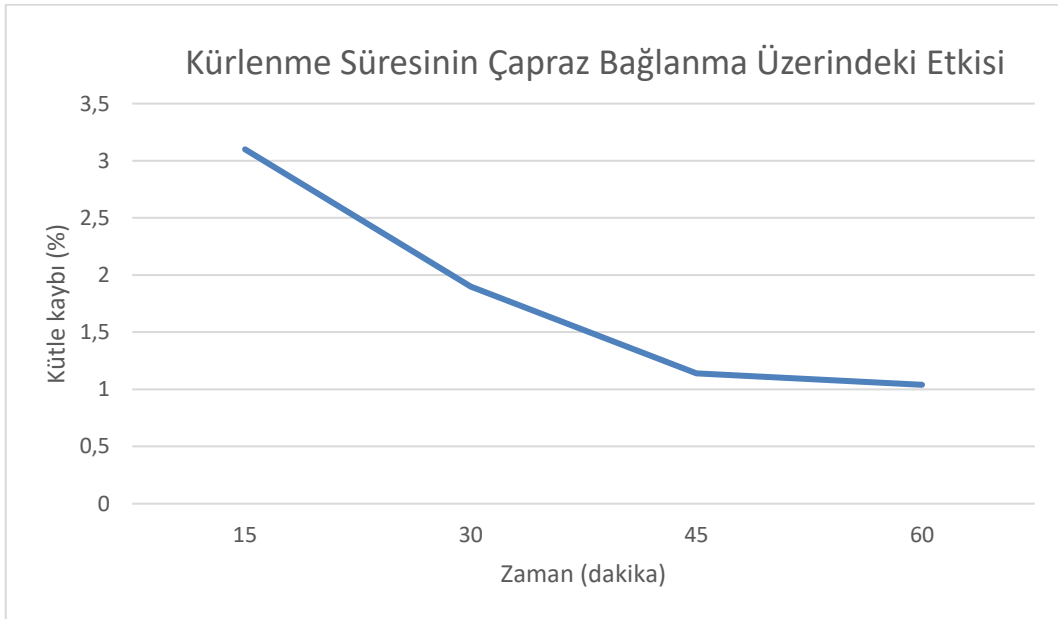
- methyltrimethoxysilane. *Cellulose*, 24(11), 5055-5067.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1432-4>
- [46] Hovda, K. E., Hunderi, O. H., & Tafjord, A. B. (2004). Methanol outbreak in Norway 2002–2004: Epidemiology, clinical features, and prognostic signs. *Journal of Internal Medicine*, 256(5), 405-412.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2796.2004.01390.x>
- [47] Pellegrini, C., Duluard, S. N., Gressier, M., Turq, V., Ansart, F., & Menu, M. J. (2024, January 11). Development of multifunctional hybrid coatings (mechanically resistant and hydrophobic) using methyltrimethoxysilane–diethoxydimethylsilane–tetraethoxysilane mixed systems. *Materials*.  
<https://doi.org/10.3390/ma17020368>
- [48] Innocenzi, P., & Malfatti, L. (2013). Sol-gel chemistry for carbon dioxide capture. *Progress in Sol-Gel Production*, 1(1), 36-45.
- [49] Li, W., & Yang, Y. (2015). Functionalization of metal oxide surfaces with silanes. *Chemical Communications*, 51(18), 3781-3795.
- [50] Adhesion promotion and coupling agents - Evonik Industries. (2022, May 30). Retrieved from <https://www.dynasylan.com/en/effects/adhesion-promotion-coupling>
- [51] Xue, Q., Ma, H., Peng, S., Deng, M., & Jiang, B. (2019, July 1). Preparation and properties of modified silica support immobilized xylanase. *Science of Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1166/sam.2019.3581>
- [52] Zhang, C., Yu, J., Li, X., & Sun, Y. (2017, January 19). Investigation of  $\gamma$ -(2,3-epoxypropoxy)propyltrimethoxy silane surface modified layered double hydroxides improving UV ageing resistance of asphalt. *Materials*.  
<https://doi.org/10.3390/ma10010078>
- [53] Guillory, X., Tessier, A., Gratien, G. O., Weiss, P., Collic-Jouault, S., Dubreuil, D., Lebreton, J., & Bideau, J. L. (2016, January 1). Glycidyl alkoxysilane reactivities towards simple nucleophiles in organic media for improved molecular structure definition in hybrid materials. *RSC Advances*.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra01658h>
- [54] More than just adhesion. (n.d.). Retrieved from [https://coatings-and-adhesives-journal.evonik.com/articles/35\\_More\\_than\\_just\\_Adhesion.php](https://coatings-and-adhesives-journal.evonik.com/articles/35_More_than_just_Adhesion.php)
- [55] Heo, K. J., Yoo, J. H., Shin, J., Huang, W., Carmalt, C. J., Tiwari, M. K., Jung, J. H., Parkin, I. P., & Hwang, G. B. (2024, January 1). Transition from the Wenzel to Cassie-Baxter state *Journal of Materials Chemistry A*, 12.  
<https://doi.org/10.1039/d3ta06521a>
- [56] URL-4 Kynar Aquatec® CRX | Arkema Kynaraquatec®. (n.d.). Retrieved from <https://kynaraquatec.arkema.com/en/products/all-kynar-aquatec-grades/kynar-aquatec-crx/>
- [57] Marshall, J. E., Zhenova, A., Roberts, S. C., Petchey, T. H. M., Zhu, P., Dancer, C. E. J., McElroy, C. R., Kendrick, E., & Goodship, V. (2021, April 21). On the solubility and stability of polyvinylidene fluoride. *Polymers*.  
<https://doi.org/10.3390/polym13091354>

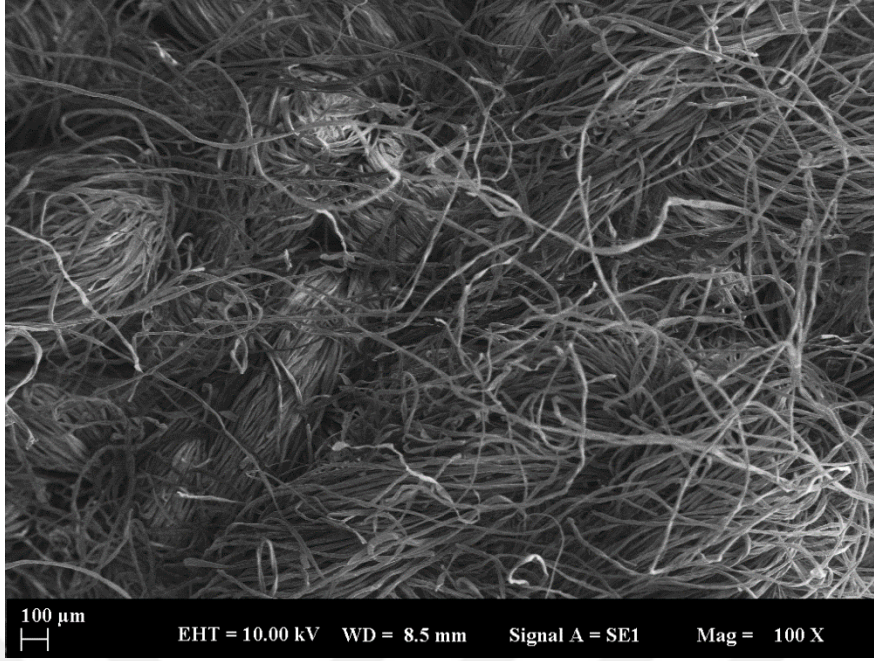
- [58] Zhao, D., Pan, M., Yuan, J., Liu, H., Song, S., & Zhu, L. (2020). A waterborne coating for robust superamphiphobic surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 138, 105368.
- [59] Zhou, H., Wang, H., Niu, H., Gestos, A., & Lin, T. (2013). Robust self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 23(13), 1664-1670.
- [60] Qu, M., Ma, X., Hou, L., Yuan, M., He, J., Xue, M., & Liu, X. (2018, October 1). Fabrication of durable superamphiphobic materials on various substrates with wear-resistance and self-cleaning performance from kaolin. *Applied Surface Science*.
- [61] Fan, X., Li, S., Wu, Y., & Lin, N. (2017, January 1). Large-scale preparation of macro-porous silica microspheres via sol-gel composite particles and a spray drying process. *RSC Advances*.
- [62] Kumar, C., Prabhakar, M. N., & Song, J. (2022, January 1). PVDF green nanofibers as potential carriers for improving self-healing and mechanical properties of carbon fiber/epoxy prepregs. *Nanotechnology Reviews*.

**Tablo A.1** Kürleme Sıcaklığının apraz Bağlanma zerindeki Etkisi

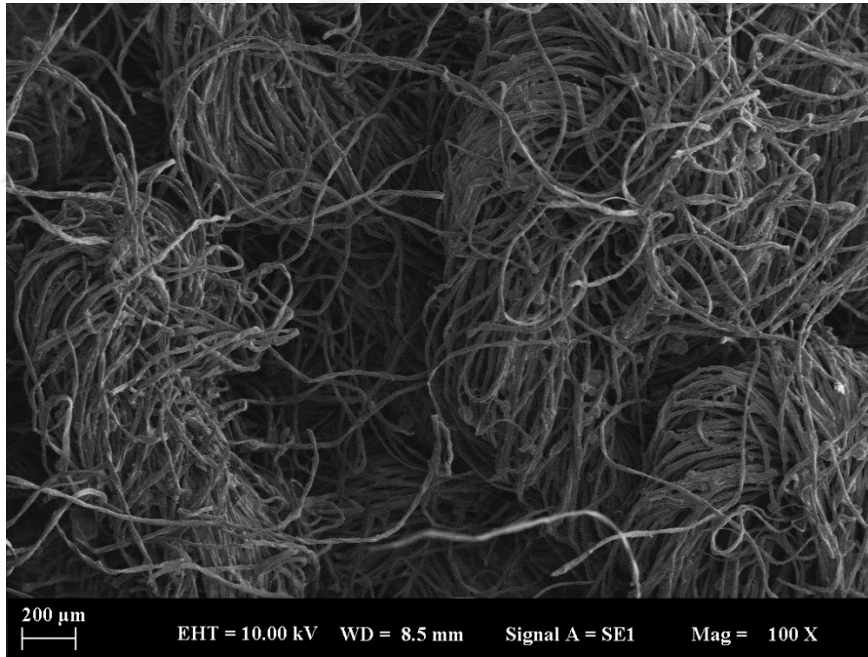


**Tablo A.2** Kürlenme sresinin çapraz bağlanma üzerindeki etkisi

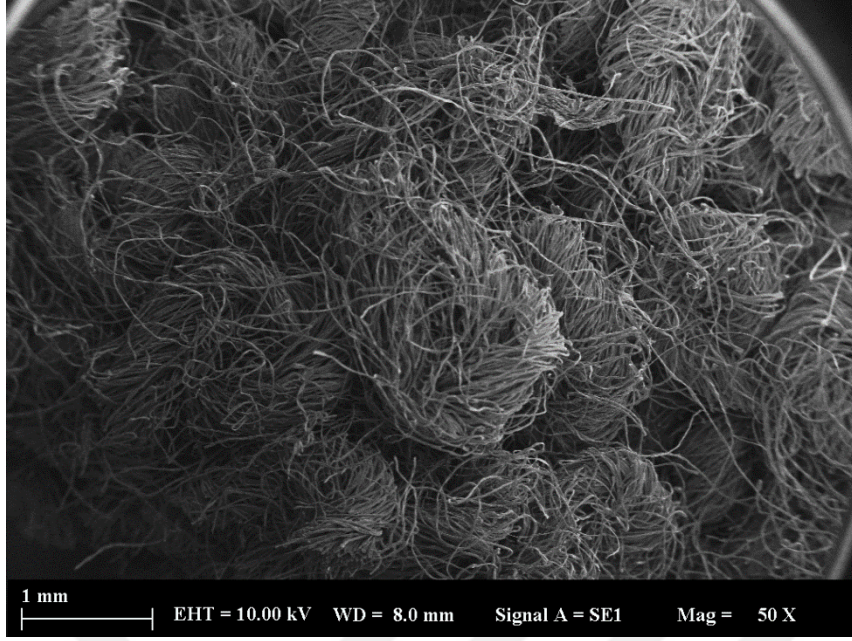




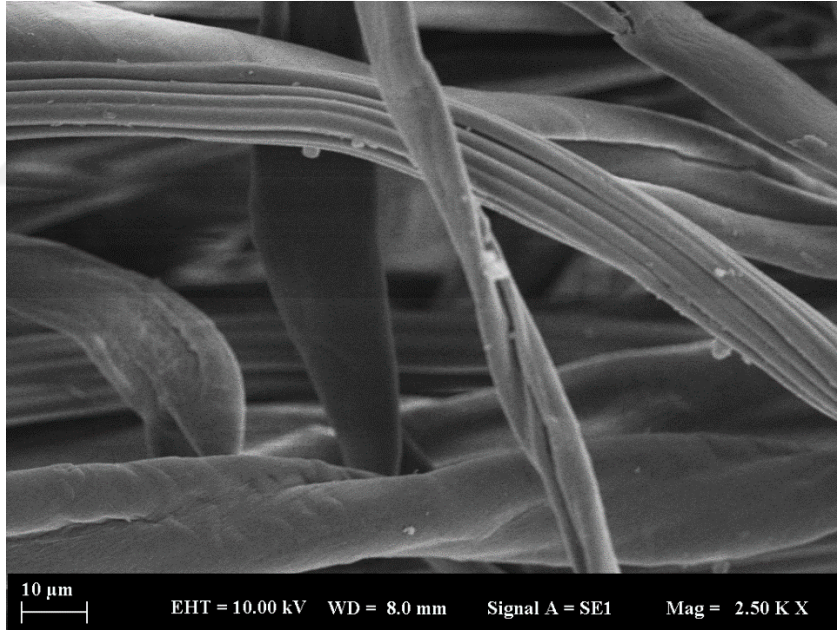
Şekil A.1 Kaplanmamış Elyafın SEM Görüntüsü 1



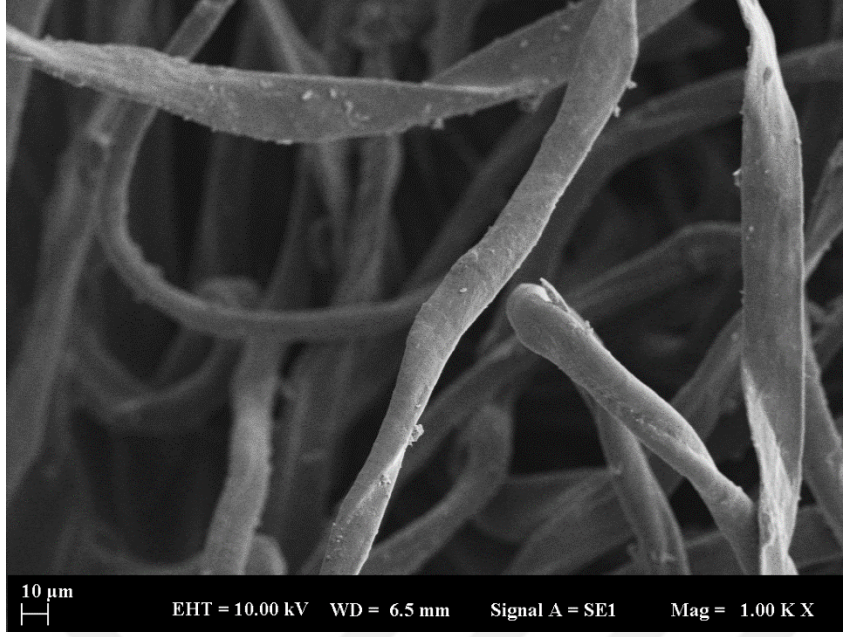
Şekil A.2 Kaplanmış Elyafın SEM Görüntüsü 2



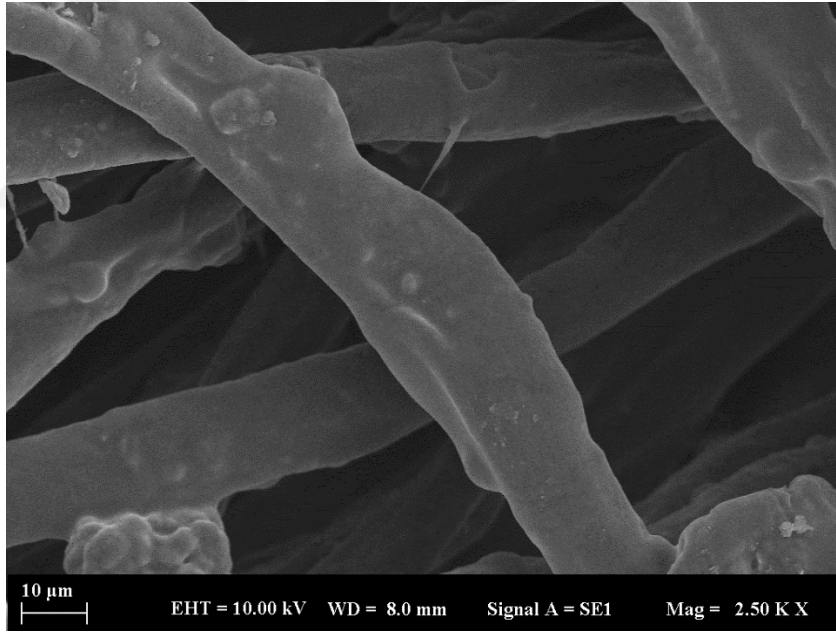
Şekil A.3 Üst Kaplamalı Elyafın SEM Görüntüsü 3



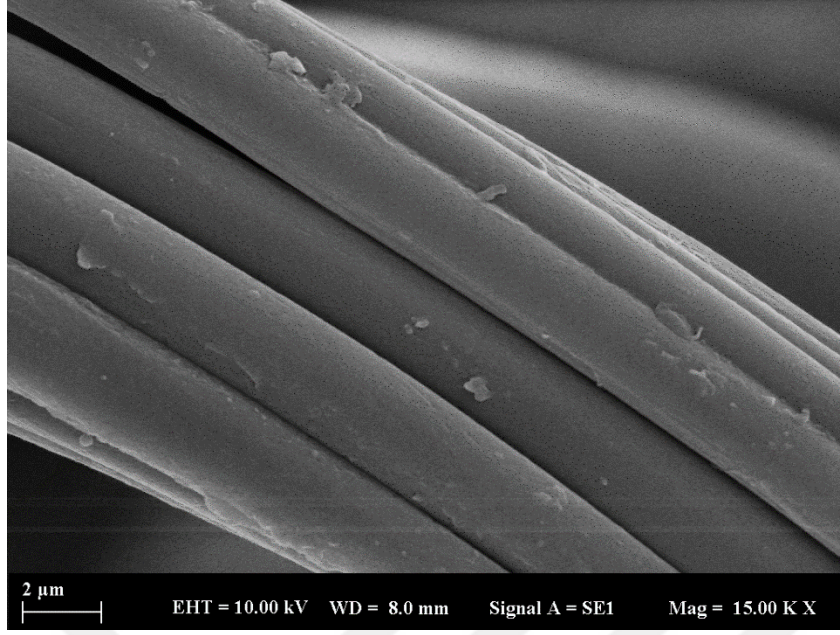
Şekil A.4 Kaplanmamış Elyafın SEM Görüntüsü 4



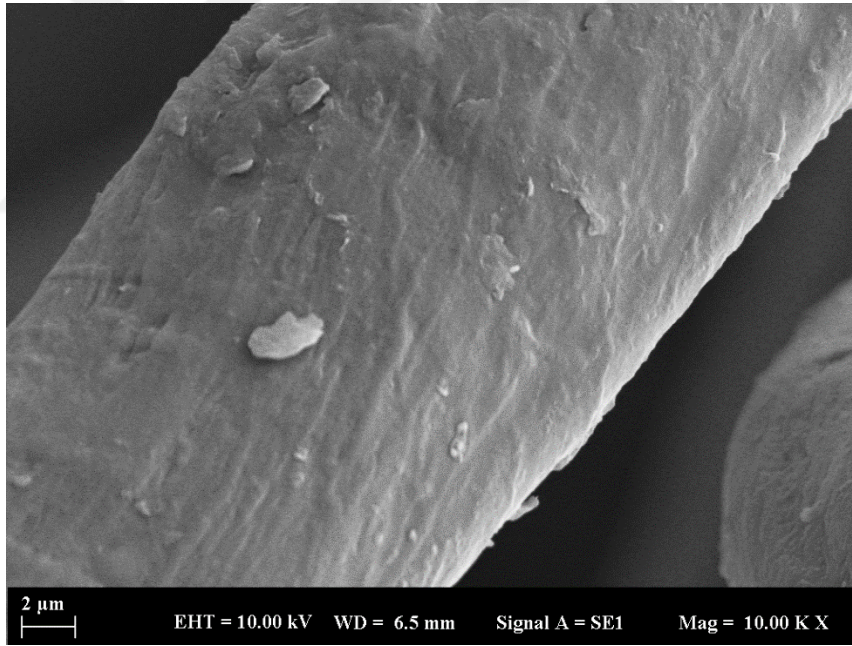
**Şekil A.5** Kaplanmış Elyafın SEM Görüntüsü 5



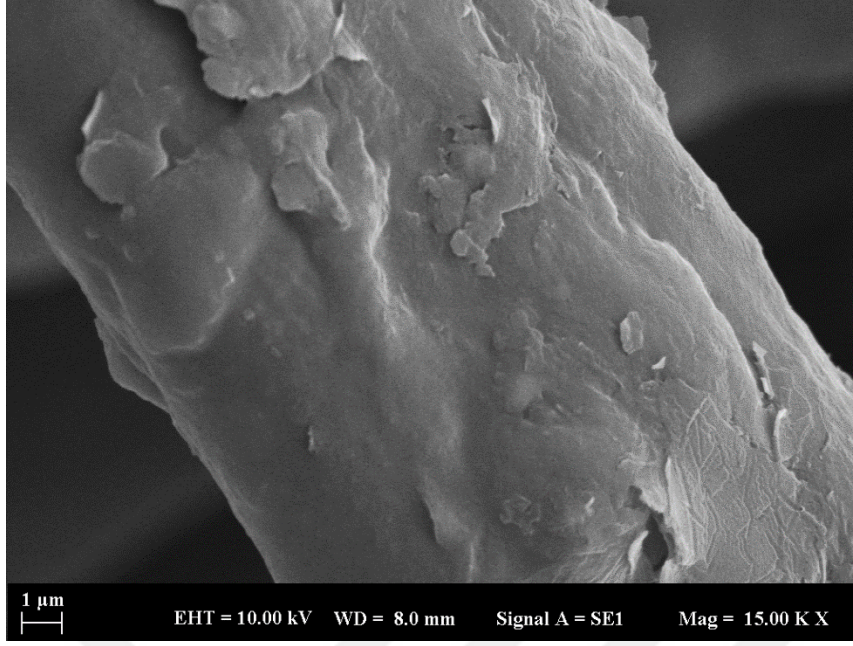
**Şekil A.6** Üst Kaplamalı Elyafın SEM Görüntüsü 6



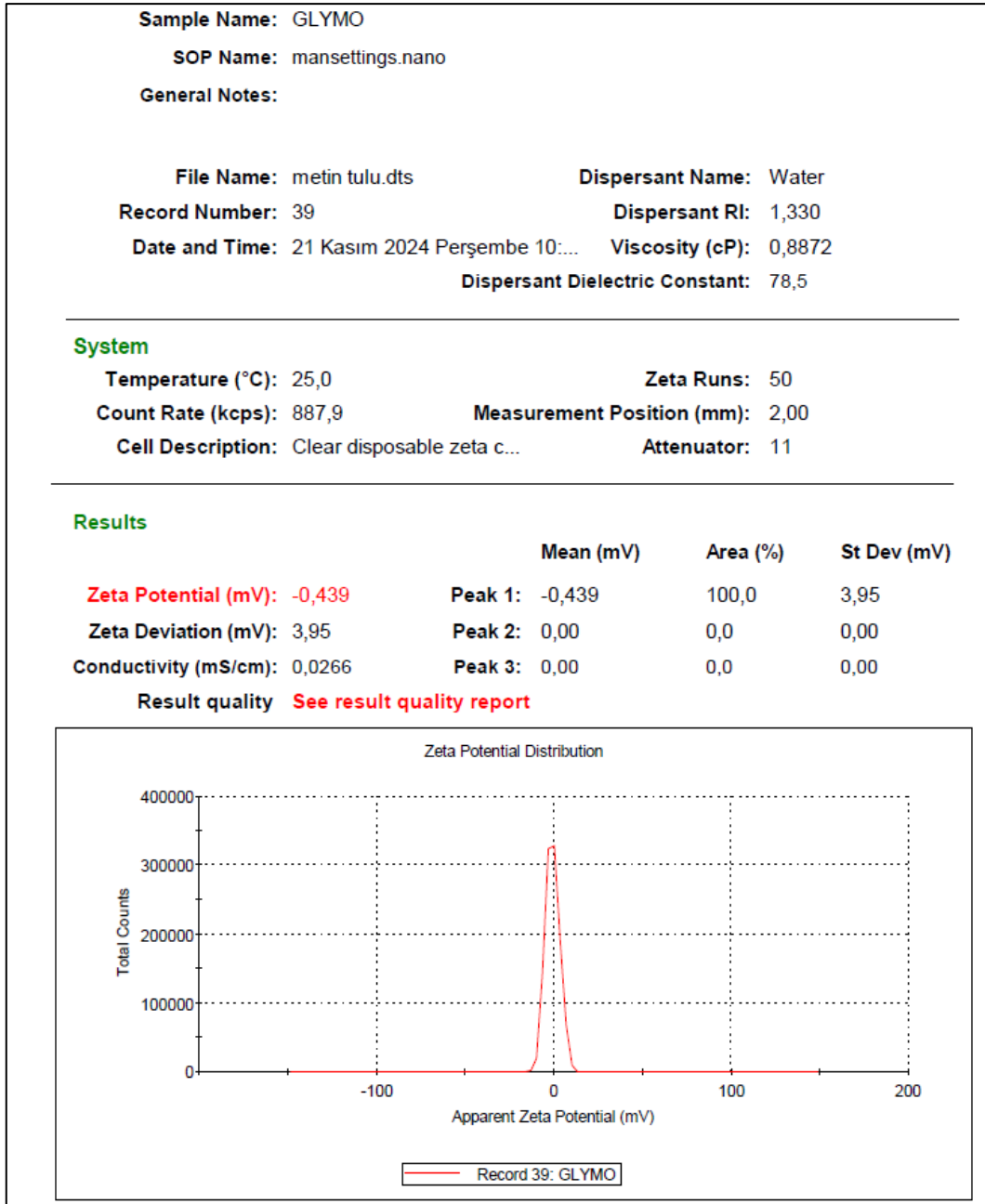
Şekil A.7 Kaplanmamış Elyafın SEM Görüntüsü 7



Şekil A.8 Kaplanmış Elyafın SEM Görüntüsü 8



Şekil A.9 Üst Kaplamalı Elyafın SEM Görüntüsü 9



Şekil A.10 Dynasyılan GLYMO ile sol jelin zeta potansiyeli

### Sample Details

Sample Name: GLYEO  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes:

File Name: metin.tulu.dts      Dispersant Name: Water  
Record Number: 34      Dispersant RI: 1,330  
Date and Time: 21 Kasım 2024 Perşembe 10:...      Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

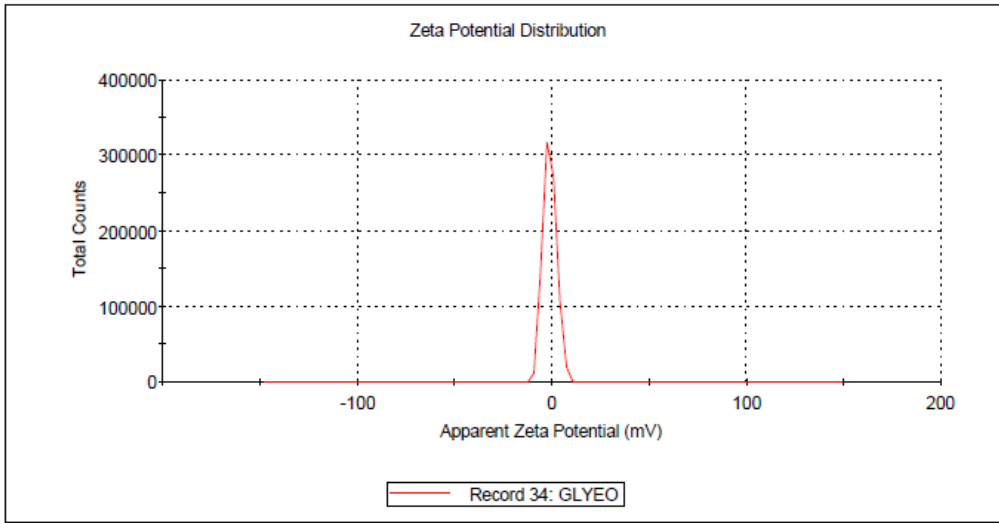
### System

Temperature (°C): 25,0      Zeta Runs: 12  
Count Rate (kcps): 355,1      Measurement Position (mm): 2,00  
Cell Description: Clear disposable zeta c...      Attenuator: 8

### Results

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -0,766	Peak 1: -0,766	100,0	3,36
Zeta Deviation (mV): 3,36	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,0148	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



Şekil A.11 Dynasyılan GLYEO ile sol-jelin zeta potansiyeli

### Sample Details

Sample Name: Dynasylan UPS-1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: metin.tulu.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 42

Dispersant RI: 1,330

Material RI: 1,59

Viscosity (cP): 0,8872

Material Absorbtion: 0,010

Measurement Date and Time: 21 Kasım 2024 Perşembe ...

### System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 80

Count Rate (kcps): 157,7

Measurement Position (mm): 5,50

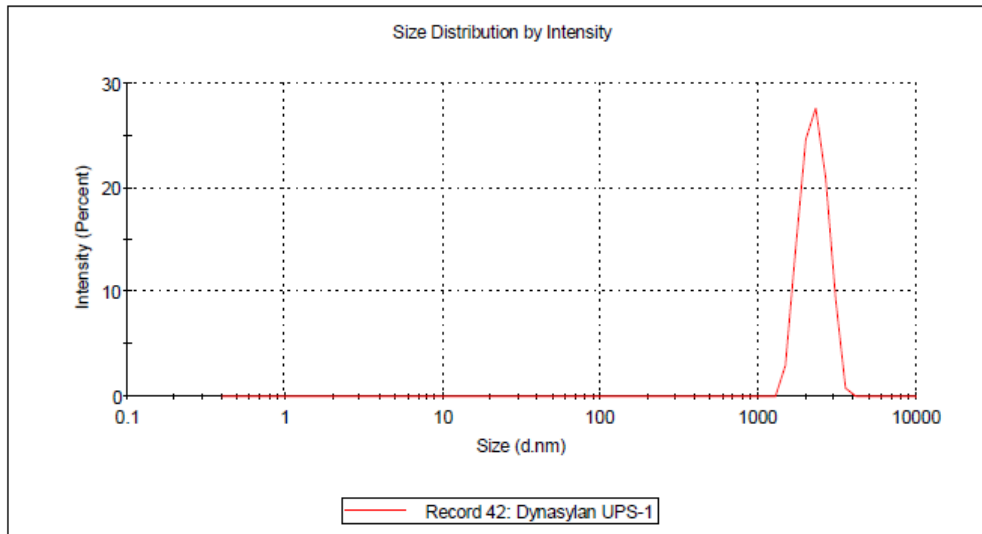
Cell Description: Clear disposable zeta cell

Attenuator: 7

### Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm):</b> 1983	<b>Peak 1:</b> 2282	100,0	435,3
<b>Pdl:</b> 0,161	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,928	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality** Refer to quality report



Şekil A.12 Dynasylan VPS 4721 ile sol jelin zeta potansiyeli

## TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Konferans Bildirileri

1. Serttokat, E. (2024). Süperamfifobik Polimer Kaplamaların Hazırlama Karakterizasyonu ve Verimliliğinin Belirlenmesi. In 3. Bilsel Uluslararası Ahlat Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Bitlis, Türkiye. <https://bilselkongreleri.com/panel/uploads/pdf/3.%20AHLAT%20KONGRE%20KI%CC%87TABI.pdf>

