T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN VE NANOBOYUTLU SİLİKA PARTİKÜLLERİ KULLANILARAK SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

TUĞBA KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN VE NANOBOYUTLU SİLİKA PARTİKÜLLERİ KULLANILARAK SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

TUĞBA KAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2017

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OBTAINED SUPERHYDROPHOBIC SURFACES BY USING POLYURETHANE AND NANOSIZE SILICA PARTICLES

TUĞBA KAYA

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2017

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/01/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuğba KAYA'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, poliüretan ve uygun katkılar kullanılarak mekanik olarak çizilmeye dayanıklı süperhidrofobik yüzeyler elde edilmesi amaçlanmıştır. Akrilik ve silanlı poliol olarak iki farklı çeşit poliol; alifatik ve aromatik olarak da iki farklı izosiyanat tipi kullanılmıştır. Elde edilen kaplamaların su temas açıları ölçülmüş, kalem sertlik testleri yapılmış ve optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Akrilik poliol ve alifatik izosiyanat çifti oda sıcaklığında, aromatik izosiyanat ve silanlı poliol çifti oda sıcaklığı ve 60 ^{o}C sıcaklıkta olmak üzere iki farklı sıcaklıkta reaksiyona sokulmuştur. Alifatik izosiyanat ve akrilik poliolün katkı maddesi olmaksızın reaksiyonu ile elde edilen kaplamalar şeffaf ve çizilmeye dayanıklı iken, temas açıları 82°'den daha yüksek çıkmadığından, bunlar süperhidrofobik özellik göstermemiştir. Aromatik izosiyanat ve silanlı poliol ile elde edilen kaplamaların temas açıları daha yüksektir ancak bunların çizilmeye karşı mukavemetlerinin daha kötü olduğu gözlemlenmiştir. Süperhidrofobikliği elde etmek için cam kürecikler, plastik katkı maddeleri ve silika partikülleri gibi katkı maddeleri denenmiştir.

Katkı maddesi kullanımının temas açısının arttırılması üzerinde olumlu etkisinin olduğu ancak sağlamlığı negatif olarak etkilediği gözlemlenmiştir. Sağlamlığı artırmak için kaplama altına ve kaplama üstüne alifatik izosiyanat ve akrilik poliolün reaksiyonu ile elde edilen sağlam kaplamayı yaptığımızda ise, kaplama mukavemetinde az da olsa iyileşme olurken, temas açısının azaldığı gözlemlenmiştir. Temas açıları, katkı maddesi olarak Aerosil A200 kullanıldığında en yüksek 149°; Aerosil A200'ün polimerleşme başladıktan sonra eklenmesi ile oda sıcaklığındaki reaksiyonda 154° ve 60 ^{o}C sıcaklıktaki reaksiyonda ise 159° olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, bu tez çalışmasında süperhidrofobik özelliğe sahip, temas açısı 150°'den büyük, ancak şeffaf ve çizilmeye karşı yeterince sağlam olmayan kaplamalar elde edilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, Süperhidrofobik Yüzey, Temas Açısı, Silika, Katkı Maddeleri.

SUMMARY

The objective of this thesis study is the synthesis of scratch resistant superhydrophobic coatings by using polyurethane and suitable additives such as fumed silica, glass beads, and polymer powders**.** Two different types of polyols were used as acrylic and silane based; two different types of isocyanates were used as aliphatic and aromatic isocyanates. Water contact angles and pencil hardness tests of obtained coatings were measured, and their optical microscope images were taken. While acrylic polyols and aliphatic isocyanates were reacted at room temperature, aromatic isocyanate and silane polyol were reacted at room temperature and at 60 ^{o}C to give polyuretahanes. When no additive powders were added, only a contact angle of 82° was obtained from the aliphatic isocyanate and acrylic polyol products which are scratch resistant and transparent. Aromatic isocyanates and silane polyols resulted coatings having larger contact angles but lower mechanical resistance.

The addition of silica particles increased the contact angles however also resulted in insufficient mechanical resistance. Polylayer coatings were applied such as polyurethane obtained from aliphatic isocyanate and acrylic polyol was coated below and also above the silica containing polyurethane layers to increase the hardness of coating. The contact angles were measured to be 149° when Aerosil-A200 was used as a direct additive and 154° if Aerosil-A200 was added after polyurethane reaction started at room temperature; and 159° while the reaction was 60°C. In conclusion, superhydrophobic surfaces having contact angles larger than 150° were obtained without having enough mechanical hardness and transparency in this thesis study.

Keywords: Polyurethane, Superhydrophobic Surfaces, Contact Angle, Silica, Additive Materials.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübesini paylaşmaktan sakınmayan, bu çalışma konusunun seçiminden tez çalışmasının bitimine kadar her zaman destek olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Tez savunma jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na ve Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR'a,

Hayatım boyunca her konuda yanımda olan, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan aileme, her konuda olduğu gibi eğitim sürecimede büyük önem veren en büyük destekçilerim, babam Muhittin KAYA'ya, annem Sevim KAYA'ya ve kardeşlerim Meltem KAYA, Emre KAYA ve Sedef İrem KAYA'ya,

Yüksek lisans eğitim sürecime devamımda büyük desteği olan işyerim Yüzyıl Grup'a, teşekkürlerimi borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLOLAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. POLİÜRETANLAR	3
2.1. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler	4
2.1.1. İzosiyanatlar	4
2.1.2. Polioller	5
2.2. Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları	6
3. SÜPERHİDOFOBİK YÜZEYLER ve BU YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONLARI	8
3.1. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi	8
3.2. Statik Temas Açısı Ölçümü	10
3.3. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)	10
3.3.1. Yüzey Pürüzlülüğü	11
3.3.2. Kimyasal Heterojenlik	12
3.4. Süperhidrofobik Yüzeyler	13
3.5. Doğadaki Süperhidrofobik Yüzeyler	15
4. SÜPERHİDROFOBİK POLİÜRETAN YÜZEYLER	19
4.1. Katkı Maddesi Kullanılmaksızın Süperhidrofobik PU Yüzeyler Elde Edilmesi	19
4.1.1. Katkısız Süperhidrofobik PU Kaplamalar Elde Edilmesi	19
4.1.2. PU Elastomer Kullanılarak Katkısız Süperhidrofobik PU Film Elde Edilmesi	21

4.1.3. PU Süngerlerden Süperhidrofobik PU Yüzeyler Elde Edilmesi 22
4.2. Poliüretanın Modifiye Edilmesi ile Katkısız Süperhidrofobik Yüzeyler Elde Edilmesi 23
4.2.1. Fluoro Alkil Silan Modifiye Edilerek PU Köpüklerden Elde Edilen Katkısız Süperhidrofobik Yüzeyler 23
4.2.2. Amin Gruplu Grafenin PU Köpüğün Nitril Grupları ile Kovalent Bağlanması ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Köpükler 23
4.2.3. Poliüretanın Aktif Kil ile Modifiye Edilmesi ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar 24
4.2.4. Silan Fonksiyonlu Poliüretanın, Florlanmış Metakrilat ile Modifiye Edilmesi ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar 26
4.3. Katkı Maddeleri Kullanılarak Süperhidrofobik PU Kaplamalar Elde Edilmesi 26
4.3.1. Silika Katkı Maddeleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar 26
4.3.2. Modifiye Edilen PU İçerisine Silika Katkı Maddelerinin Eklenmesi ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Yüzeyler 27
4.3.3. Modifiye Edilen Silika Partikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik Yüzeyler 29
4.3.4. Yüzey ve Arayüzeylerdeki Katkı Maddelerinin Kaplamanın Mekanik ve Optik Özelliklerine Etkisi 30
4.3.5. Katkı Maddesinin Polimerleşmeden Önce/Sonra Eklenmesinin Kaplama Özelliklerine Etkisi 31
4.3.6. Farklı Boyutlardaki Katkı Maddelerinin Karışımı ile Elde Edilen Kendi Kendini Temizleyebilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar 32
4.3.7. Turmolin Partikülü ve Nanosilika Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik Yüzeyler 33
4.3.8. PU/Silika/Fluoro Akrilik Kopolimerinden Oluşan Süperhidrofobik Kaplamalar 34
4.3.9. Termoplastik Poliüretan ve Silika Partikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik TPU Filmler 35
4.3.10. MoS_2 Nanopartikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar 36

4.3.11. Al_2O_3 Nanopartikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar 37
4.3.12. Silika ve Karbon NanoTüp Partikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik TPU Kaplamalar 37
4.3.13. PTFE ve Demir Oksit Nanopartiküllerinin Kullanılması ile PU Köpüklerden Süperhidrofobik PU Yüzeyler Elde Edilmesi 38
4.3.14. PU Kaplama Üzerine TMS-SiO_2 Fonksiyonlu Çözeltilerin Kaplanması ile Süperhidrofobik PU Kaplamalar Elde Edilmesi 39
5. MATERYAL ve METOT 40
5.1. Materyaller 40
5.1.1. Kullanılan Polioller 40
5.1.1.1. Akrilik Poliol (Cytec-Macrynal SM-510N/60LG) 40
5.1.1.2. Hidroksialkil Polidimetilsiloksan (Tegomer H-Si 2311) 41
5.1.2. Kullanılan izosiyanatlar 42
5.1.2.1. Alifatik İzosiyanat (Duranate TKA-100) 42
5.1.2.2. Aromatik İzosiyanat (Wannate MDI-100) 43
5.1.3. Solventler 43
5.1.4. Katalizör 43
5.1.5. Katkı Maddeleri 44
5.1.5.1. Cam Küreler 44
5.1.5.2. Polimerik Katkı Maddeleri 44
5.1.5.3. Silika Partikülleri 44
5.2. Kullanılan Metot 45
5.2.1. PU Çözeltisinin Hazırlanması 45
5.2.2. Elde Edilen PU Çözeltilerinden Kaplama Hazırlanması 47
5.2.2.1. Daldırma (Dip Coating) Yöntemi İle Cam ve Alüminyum Yüzeyler Üzerine PU Film Atılması 47
5.2.2.2. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Cam ve Alüminyum Yüzeyler Üzerine PU Film Atılması 48
5.2.3. Elde Edilen Yüzeylerin Karekterizasyonu 48
5.2.3.1. Yüzeylerin Temas Açılarının Ölçülmesi 49
5.2.3.2. Yüzeylerin Optik Mikroskop Görüntülerinin Alınması 49
5.2.3.3. Yüzeylerin Sertlik/Aşınma Testlerinin Yapılması 50
6. BULGULAR ve TARTIŞMA 51

6.1. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak Hazırlanan Tek Katlı Poliüretan Kaplamalar 51
6.1.1. Katkısız PU Kaplamalar 51
6.1.1.1. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar 51
6.1.1.2. Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Katkısız PU Kaplamalar 53
6.1.2. Katkı Maddesi Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar 54
6.1.2.1. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak, Silika Partikülleri ile Hazırlanan Katkılı PU Kaplamalar 54
6.1.2.2. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak, Cam Küreler ile Hazırlanan PU Kaplamalar 57
6.1.2.3. Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Katkılı PU Kaplamalar 59
6.2. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak Hazırlanan Çok Katlı Poliüretan Kaplamalar 60
6.2.1. Birinci Katına Dayanıklı Katkısız PU Kaplama Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 60
6.2.1.1. İkinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik Poliol ile Reaksiyonuyla Hazırlanan Katkılı PU Atılan Kaplamalar 60
6.2.1.2. İkinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Katkısız PU Atılan Kaplamalar 62
6.2.1.3. İkinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Silika Katkılı PU Atılan Kaplamalar 63
6.2.2. İkinci Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 65
6.2.2.1. Birinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Katkısız PU Atılan Kaplamalar 65
6.2.2.2. Birinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Silika Katkılı PU Atılan Kaplamalar 66
6.2.3. İlk ve Son Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar 68

6.2.3.1. Orta Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Katkısız PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar 68
6.2.3.2. Orta Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Silika Katkılı PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar 70
6.3. Aromatik İzosiyanat ve Silanlı Poliol Kullanılarak Hazırlanan Tek Katlı Poliüretan Kaplamalar 71
6.3.1. Katkısız PU Kaplamalar 71
6.3.1.1. Aromatik İzosiyanatın Toluen İçinde, Oda Sıcaklığında Çözünmesi ile Hazırlanan PU Kaplamalar 71
6.3.1.2. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ile Solventsiz Olarak Oda Sıcaklığında ve 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar 74
6.3.1.3. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ve Farklı Solventler Kullanımı ile 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar 77
6.3.1.4. Aromatik İzosiyanatın Solvent ve Non-Solvent İçinde Çözünmesi ile 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar 79
6.3.1.5. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ve 60 ^{o}C Sıcaklıkta Reaksiyonu ile Solvent ve Katalist (DBTDL) Kullanımı ile Hazırlanan PU Kaplamalar 80
6.3.1.6. Çözeltideki Silanlı Poliol Yüzdesi Değiştirilerek Oda Sıcaklığında Hazırlanan Katkısız PU Kaplamalar 82
6.3.1.7. Çözeltideki Silanlı Poliol Yüzdesi Değiştirilerek 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan Katkısız PU Kaplamalar 85
6.3.1.8. Katalist Miktarının Değiştirilmesi İle Oda Sıcaklığında Elde Edilen PU Kaplamalar 86
6.3.2. Diğer Katkılı Poliüretan Kaplamalar 89
6.3.2.1. Katkı Maddesi Olarak Polimerik PVDF, PTFE ve PP Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar 89
6.3.2.2. Katkı Maddesi Olarak Silika Partikülleri Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar 91
6.3.2.2.1. Aromatik İzosiyanatın Toluen İçinde, Oda Sıcaklığında Çözünmesi ile Hazırlanan PU Kaplamalar 91

6.3.2.2.2. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ile Solventsiz Olarak 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar 95
6.4. Aromatik İzosiyanat ve Silanlı Poliol Kullanılarak Hazırlanan Çok Katlı Poliüretan Kaplamalar 97
6.4.1. Birinci Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 97
6.4.1.1. İkinci Katına Farklı Miktarda Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi ile Hazırlanan Silikalı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 97
6.4.1.2. İkinci Katına Farklı Miktarda Aromatik İzosiyanatın 60 ^{o}C'de Eritilmesi ile Hazırlanan Silikalı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 100
6.4.2. İkinci Katına Dayanıklı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 103
6.4.2.1. Birinci Katına Farklı Miktarda Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi ile Oda Sıcaklığında Hazırlanan Silikalı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar 103
6.4.3. İlk ve Son Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar 105
6.4.3.1. Orta Katına Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi İle Oda Sıcaklığında Hazırlanan Silikalı PU Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar 105
7. SONUÇLAR 107

KAYNAKLAR 109
ÖZGEÇMİŞ 113

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
θ_a-θ_r	:	İlerleyen - gerileyen temas açısı
θ	:	Temas açısı
θ_e	:	Denge temas açısı
θ_0	:	Statik Temas açısı
γ_{SL}	:	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	:	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	:	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
r	:	Pürüzlülük faktörü
s	:	Saniye
A-PU	:	Amfifilik poliüretan
Al_2O_3	:	Alüminyum oksit
APDMS	:	Aminopropil dimetoksimetil silan
BDO	:	1,4-bütandiol
CAH	:	Temas açısı karmaşası
CNT	:	Karbon nanotüp
CrO_3	:	Krotrioksit
DADD	:	Dodekan diamin
DMF	:	N, N-Dimetil formamid
DMPA	:	Dimetilpropionik asit
Et	:	Etanol
FAS	:	Fluoro alkil silan
F_6-IMCI	:	Fluorinated izosiyanat
F_n-OH	:	Perfloroalkil alkol
MCPUs	:	Nemi alınmış poliüretan
MDI	:	4,4'-difenilmetan diizosiyanat
MEK	:	Metil etil keton
MOCA	:	3, 3'-diklorin-4,4'-diamidodifenilmetan
MoS_2	:	Molibden disülfit

NPs	:	Fonksiyonalize silika
PB	:	Polibütadien
PCBTF	:	Paraklorobenzotriflorid
PCL	:	Polikaprolakton glikol
PDMS	:	Polidimetil siloksan
PEG	:	Polietilen glikol
PMMA	:	Polimetil metakrilat
PP	:	Polipropilen
PPG	:	Propilen glikol
prePU	:	Poliüretan ön polimeri
PTFE	:	Politetrafloroetilen, teflon
PTMG	:	Politetra metilen eter glikol
PU	:	Poliüretan
PVDF	:	Polivinilidenflorit
SAPU	:	Süperhidrofobik akrilik poliüretan
SiO_2	:	Silika
SLO	:	Sıvı oligoester
TDI	:	Toluen diizosiyanat
TEA	:	Trietilenamin
TEOS	:	Tetraetil ortosilikat
THF	:	Tetrahidrofuran
TMS	:	Trimetilsiloksan
TPU	:	Termoplastik poliüretan
WPU	:	Su bazlı poliüretan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	İzosiyanat ve poliolün reaksiyonu ile poliüretanın oluşumu.	3
2.2:	En çok tercih edilen izosiyanatların molekül yapıları.	5
2.3:	Poliol molekül yapısı.	6
3.1:	Katı bir yüzey üzerindeki su damlasının temas açısı ve damla üzerinde etkili olan yüzey gerilimlerinin gösterimi.	8
3.2:	Farklı hidrofobiklikteki yüzeylere yerleştirilen su damlasının temas açılarının sistematik gösterimi.	9
3.3:	Bir su damlasının düzgün ve pürüzlü yüzeylerdeki gösterimi a) İdeal düzgün bir yüzey, b) Wenzel Modeli, c) Cassie – Baxter Modeli.	12
3.4:	Süperhidrofobik bir kaplama üzerindeki su damlası.	13
3.5:	a) Süperhidrofobik kaplama yapılmamış ve yapılmış olan gemi dış yüzeyi, b) Süperhidrofobik kaplama yapılmış ve yapılmamış olan elektrik hatları.	14
3.6:	Doğadaki süperhidrofobik özelliğe sahip canlılar.	16
3.7:	a) Nilüfer çiçeği yaprağı üzerindeki su damlası, b) Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleme mekanizması.	16
3.8:	Çöl böceği Stenocora.	17
4.1:	Süperhidrofobik sünger üzerine yerleştirilen a) su damlasının görüntüsü, b) yağ damlasının görüntüsü, c) işlem görmemiş sünger üzerinde su sütununun görüntüsü, d) süperhidrofobik sünger üzerindeki su sütununun görüntüsü.	22
5.1:	Tegomer H-Si 2311 kimyasal gösterimi.	42
5.2:	Duranate TKA-100 kimyasal gösterimi.	42
5.3:	MDI-100 kimyasal gösterimi.	43
5.4:	Dibütiltindilaurat (DBTDL) kimyasal gösterimi.	44
5.5:	Daldırarak kaplama cihazı (dip coater).	48
5.6:	a) Badger 175-7 sprey tabancası ve haznesi, b) Alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile kaplama atılması.	48
5.7:	KSV CAM-200 temas açısı ölçüm cihazı.	49

5.8: NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskop cihazı. 50
5.9: a) Kalem sertlik ölçüm aparatı, b) Kalem sertlik ölçüm seti. 50
6.1: Alifatik izosiyanat ve akrilik poliol ile hazırlanan tek katlı katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 52
6.2: Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonu ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 54
6.3: Daldırma yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 56
6.4: Sprey tabancası yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 57
6.5: Cam küreler kullanılarak hazırlanan katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 58
6.6: Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonuyla hazırlanan katkılı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri. 59
6.7: Katkısız PU kaplama üzerine, katkılı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 61
6.8: Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren katkısız PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüleri. 63
6.9: Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren silikalı PU atılan kaplamaların mikroskop görüntüleri. 64
6.10 İki farklı poliol içeren katkısız PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri. 66
6.11: İki farklı poliol içeren katkılı PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri. 68
6.12: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkısız PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüleri. 69
6.13: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkılı PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüleri. 71
6.14: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile hazırlanan, dip coating yöntemi ile elde edilen katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 72
6.15: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile sprey yöntemi ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların mikroskop 73

görüntüleri.
6.16: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile oda sıcaklığında hazırlanan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 74
6.17: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile 60 ^{o}C sıcaklıkta hazırlanan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 76
6.18: Farklı solventlerin kullanılması ile hazırlanan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 78
6.19: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solvent ve katalist varlığında elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 80
6.20 Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak, oda sıcaklığında elde edilen, cam yüzeye sprey atılan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 84
6.21: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %80 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 87
6.22: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %85 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 88
6.23: Aromatik izosiyanat ve Tegomer silanlı poliolün reaksiyonu ile elde edilen polimerik katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 90
6.24: Aromatik izosiyanatın toluen içerisinde çözünmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 92
6.25: Aromatik izosiyanatın poliol ile reaksiyona girmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 94
6.26: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen silikalı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri. 95
6.27: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen PU çözeltisine silikanın sonradan eklenmesi ile elde edilen PU kaplamanın mikroskop görüntüleri. 96
6.28: İkinci katına aromatik izosiyanatın toluende çözülmesi ile hazırlanan silikalı PU atılan çift katlı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 99

6.29: İkinci katına farklı miktarda aromatik izosiyanatın 60 ^{o}C'de eritilmesi ile hazırlanan silikalı PU atılan çift katlı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri. 103

6.30: Birinci katına silika katkılı PU, ikinci katına katkısız dayanıklı PU atılan çift katlı PU kaplamanın mikroskop görüntüsü. 105

6.31: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkılı PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüsü. 106

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
6.1:	Alifatik izosiyanat ve akrilik poliol ile hazırlanan tek katlı katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.	52
6.2:	Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonu ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.	53
6.3:	Daldırma yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.	55
6.4:	Sprey yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.	55
6.5:	Cam küreler kullanılarak hazırlanan katkılı PU kaplamaların içeriği ve temas açıları.	58
6.6:	Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonuyla hazırlanan katkılı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.	59
6.7:	Katkısız PU kaplama üzerine, katkılı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.	61
6.8:	Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren katkısız PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.	62
6.9:	Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren silikalı PU atılan kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.	64
6.10:	İki farklı poliol içeren katkısız PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı, çok katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.	66
6.11:	İki farklı poliol içeren katkılı PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı, çok katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve	67

kalem sertlik testi sonuçları.
6.12: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren, katkısız PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları. 69
6.13: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren, katkılı PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları. 70
6.14: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile hazırlanan, dip coating yöntemi ile elde edilen katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 72
6.15: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile sprey yöntemi ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 73
6.16: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile oda sıcaklığında hazırlanan PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 74
6.17: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile 60 ^{o}C sıcaklıkta hazırlanan PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 75
6.18: Farklı solventlerin kullanılması ile hazırlanan PU kaplamaların içeriği ve temas açıları sonuçları. 77
6.19: İkili solvent karışımlarının kullanılması ile hazırlanan PU kaplamaların içeriği ve temas açıları sonuçları. 79
6.20: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile toluen ve katalist varlığında elde edilen PU kaplamaların içeriği ve temas açısı sonuçları. 80
6.21: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile THF ve katalist varlığında elde edilen PU kaplamaların içeriği ve temas açısı sonuçları. 81
6.22: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak, oda sıcaklığında elde edilen, alüminyum kaba dökülen PU kaplamaların içeriği. 82
6.23: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak, oda sıcaklığında elde edilen, cam yüzeye sprey atılan PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 83
6.24: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak solventli ve solventsiz olarak 60 ^{o}C sıcaklıkta elde edilen PU kaplamaların içeriği. 85

6.25: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %80 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 86
6.26: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %85 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 88
6.27: Aromatik izosiyanat ve Tegomer silanlı poliolün reaksiyonu ile elde edilen polimerik katkılı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 89
6.28: Aromatik izosiyanatın toluen içerisinde çözünmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile elde edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 91
6.29: Aromatik izosiyanatın poliol ile reaksiyona girmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları. 93
6.30: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen silikalı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu. 95
6.31: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen PU çözeltisine silikanın sonradan eklenmesi ile elde edilen PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu. 96
6.32: İkinci katına aromatik izosiyanatın toluende çözülmesi ile hazırlanan silikalı PU atılan, çift katlı PU kaplamaların içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları. 98
6.33: İkinci katına aromatik izosiyanatın toluende çözülmesi ve poliol ile reaksiyona girmesinden sonra silika eklenmesi ile elde edilen PU atılan, çift katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu. 100
6.34: İkinci katına aromatik izosiyanatın solventsiz olarak ısıtılarak poliol ile reaksiyona girmesi ile elde edilen silikalı PU atılan, çift katlı PU kaplamaların içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları. 101
6.35: İkinci katına aromatik izosiyanatın ısıtılarak poliol ile reaksiyona girmesi ve polimerleşme başladıktan sonra silika eklenmesi ile elde 102

edilen PU atılan, çift katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

6.36: Birinci katına silika katkılı PU, ikinci katına katkısız dayanıklı PU atılan, çift katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu. 104

6.37: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkılı PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu. 106

1. GİRİŞ

Süperhidrofobik yüzeylerin ve kaplamaların hazırlanması ve karakterizasyonu son yılların en önemli araştırma konularından birisi olmuştur. Süperhidrofobik yüzeylere duyulan yoğun ilginin ana nedenleri bu yüzeylerin kendini temizleyebilme, yosun oluşumunu engelleme, paslanmanın önlenmesi ve buz tutmama özellikleri olarak sıralanabilir. Bu özellikler süperhidrofobik malzemelere, boya ve koruyucu kaplamalar, teknik kumaşlar, dış cephe camları ve çatılar, güneş panelleri, uçaklar ve rüzgâr türbini kanatlarını da içeren yaygın bir kullanım alanı sağlamaktadır.

Süperhidrofobik karakterin oluşabilmesi için kritik önemdeki gereklilik, su moleküllerinin temas edeceği katı alanı küçültmektir. Boşlukta durmayan sıvı haldeki su hem bir gaz ortamıyla (hava), hem de üzerinde oturduğu katı cisimle bir ara yüz oluşturur. Bu arayüzlerin birbirleriyle oluşturduğu açıya "suyun temas açısı" denmektedir. Bu temas açısının büyüklüğüne paralel olarak da malzemenin su sevmezlik (hidrofobiklik) derecesi artmaktadır. Damlacık katı yüzeyi ıslatmıyor ve küreye yakın bir şekil alıyorsa, temas açısı 150°'nin üzerinde ise bu yüzeylere süperhidrofobik yüzey denmektedir.

Tez çalışmamızda poliüretan kullanarak süperhidrofobik karakterli yüzeyler elde etmek istememizin nedeni ise, poliüretanın kolay ve düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile elde edilebilir olması, kimyasal ve mekanik dayanımının yüksek olması, kolay şekillendirilebilir olması ve bu nedenlerle yaygın kullanılan bir polimer olmasıdır.

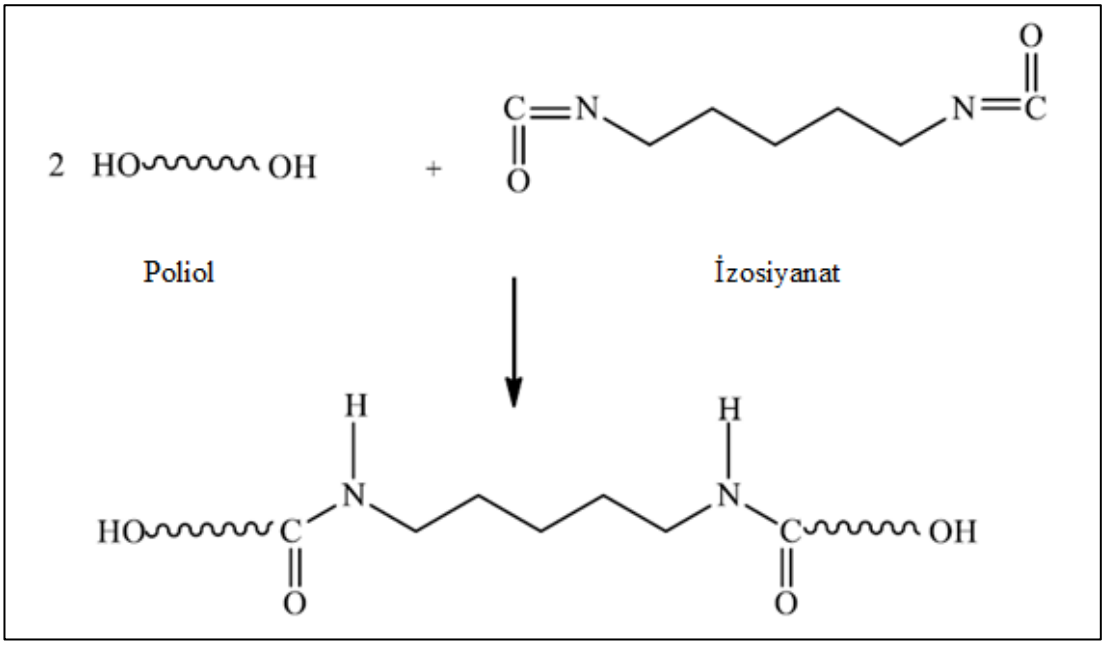
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmamızda sağlam, şeffaf ve süperhidrofobik yüzeyler elde edilmesi amaçlandı. Denemelerimizin ilk aşamasında akrilik poliol (Cytec-Macrynal SM-510N/60LG) ve alifatik izosiyanat (Duranate TKA-100) kullanılarak poliüretan kaplamalar hazırladık. Denemelerde katkı maddesi olarak 3 farklı silika partikülü, plastik partikül katkı maddeleri ve cam küreler kullanıldı. Ancak bu hammaddeler ile elde ettiğimiz kaplamalar şeffaf ve çok sağlam olurken, süperhidrofobik özellik elde edilememiştir. Bunun üzerine farklı hammadde kullanımına karar verildi ve denemelerin ikinci aşamasında silanlı poliol (Tegomer H-Si 2311) ve aromatik

izosiyanat (Wannate MDI-100) kullanılmıştır. Aynı şekilde silika partikülleri, plastik katkı maddeleri ve cam küreler kullanarak denemeler gerçekleştirdiğimizde hidrofilik A200 silika kullandığımızda süperhidrofobik karakter gözlemlenebilmiştir. Ancak elde ettiğimiz kaplamaların sağlam olmaması, cam yüzeyden kazınması ve şeffaf kaplama elde edilememesi gibi nedenlerle bu özelliklerin nasıl iyileştirilebileceği üzerine ilave çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla kaplama atılacak cam yüzeye önce ilk kat olarak sağlam poliüretan kaplama atılmıştır ve üzerine ikinci kat kaplama olarak süperhidrofobikliğin elde edilebildiği kaplamalar atılarak hem sağlam, hem süperhidrofobik kaplamalar elde edilmesi hedeflendi. Ancak bu uygulama ile de istenilen sağlamlığa ulaşılamayınca, sağlam poliüretan kaplamanın son kat olarak tekrar atılması ile amaçlanan kaplama elde edilmeye çalışılmıştır. Bu uygulama ile kaplamanın sağlamlığında iyileşme meydana gelirken, su temas açısında düşüş gözlemlenmiştir.

2. POLİÜRETANLAR

Poliüretanlar ilk defa 1937 yılında "poliüretanın babası" olarak bilinen Prof. Dr. Otto Bayer tarafından Almanya'da keşfedilmiştir ve günümüze dek birçok yenilikle çok sayıda ürüne dönüşmüştür. Poliüretanlar, hidroksil (OH) grupları içeren polioller ile siyanat (NCO) grupları içeren izosiyanatların reaksiyona girmesi sonucu oluşan polimerlerdir. Otomobil direksiyonlarından yapıştırıcılara, kaplamalardan boyalara, elastomerlerden lastiklere, ambalaj malzemelerinden yataklara, halılardan ayakkabı tabanlarına, izolasyon malzemelerinden giysilere (deri kıyafetlere), buzdolaplarından çeşitli araba parçalarına, esnek süngerlerin yapımından rijit köpüklere, dekoratif ürünlerden kompozitlere, elektrik elektronik sanayisinden kablolara, kateterlerden yara örtücülere kadar geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Poliüretanların çok kullanılan polimer gruplarından biri olmasının sebebi ise; kolay ve düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile elde edilebilir olmasıdır. Kimyasal ve mekanik dayanımı yüksek, kolay şekillendirilebilen hafif ürünlerdir [Web 1, 2016].



Şekil 2.1: İzosiyanat ve poliolün reaksiyonu ile poliüretanın oluşumu.

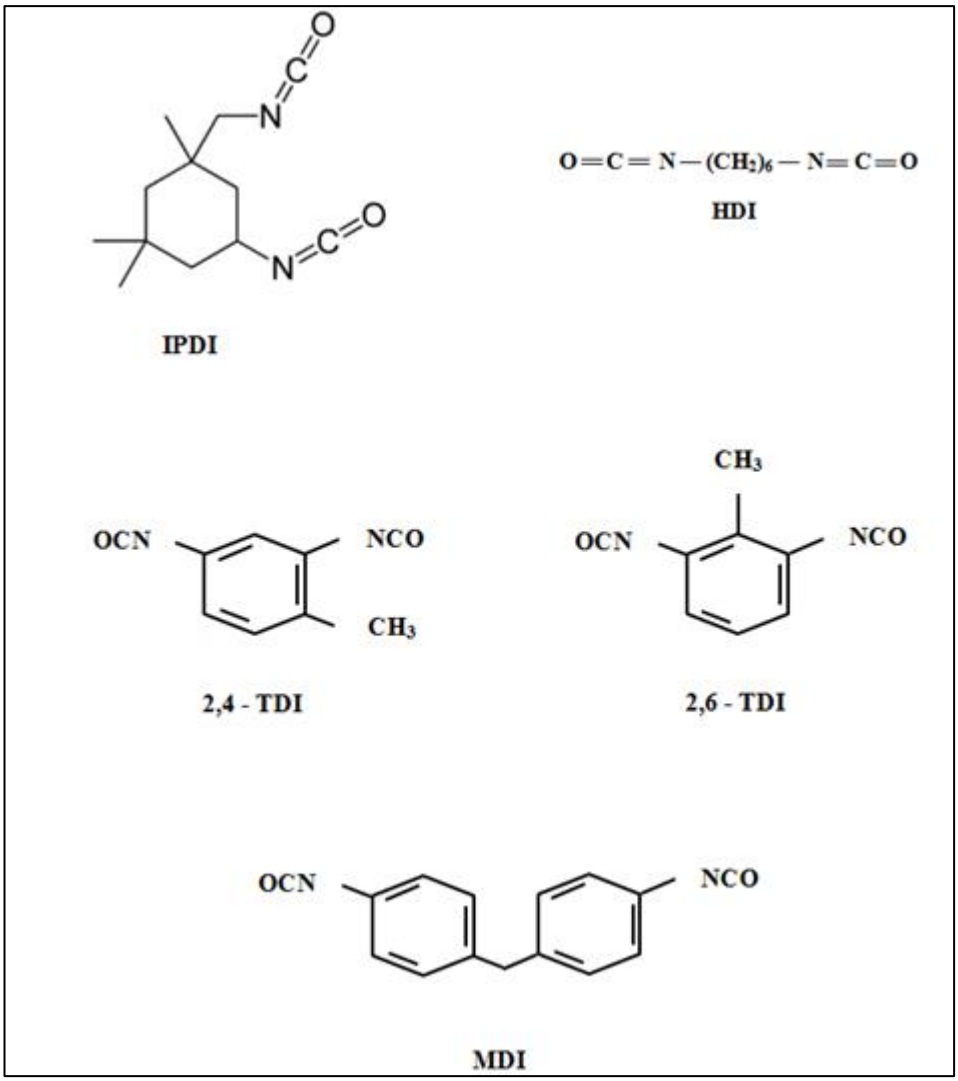
Geleneksel poliüretanlar kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Reaksiyonlar ekzotermiktir. Reaksiyon boyunca sıcaklık ve viskozite artar [Andrady, 2003]. Poliüretan sentezinde, reaktif gruplar (NCO/OH) arasındaki molar oran elde

edilen poliüretanın moleküler ağırlığı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Maksimum molekül ağırlığı eşmolar oran (NCO/OH = 1) ile elde edilir. Poliüretanlar, yumuşak ve sert segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Poliollerden oluşan yumuşak segmentler, poliüretana elastomerik özellik kazandırır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert segmentler ise mekanik özellikler üzerinde etkilidir [Krol, 2007]. Metilen gruplarının artışı poliüretanın erime noktasını düşürürken, halkalı yapılar yükseltir. Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak segmentlerin oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir [Tsai et al., 1998].

2.1. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

2.1.1. İzosiyanatlar

Poliüretan sentezinde alifatik ve aromatik izosiyanatlar kullanılır. Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlara göre daha pahalıdır ve alifatik izosiyanat kullanılarak elde edilen poliüretanlar daha dayanıklı özelliğe sahiptir. Ticari olarak en çok tercih edilen alifatik izosiyanatlar; 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsiklohekzil izosiyanat (IPDI) dır. En çok tercih edilen aromatik izosiyanatlar ise; toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4’-difenilmetan diizosiyanat (MDI) dır [Yücedağ, 2006].



Şekil 2.2: En çok tercih edilen izosiyanatların molekül yapıları.

Bu tez çalışmasında izosiyanat hammadde olarak alifatik izosiyanat (HDI) ve aromatik izosiyanat (MDI) kullanılmıştır.

2.1.2. Polioller

Poliüretan sentezinde kullanılan bir diğer bileşen olan polioller yapılarında OH grubu bulunan bileşiklerdir. Propilen ve etilen poliol üretiminde kullanılmaktadır. Polioller, serbest OH- (hidroksil) sayısına ve ayrıca molekül ağırlıklarına göre sınıflandırılmaktadır. Poliollerde hidroksil (OH-) sayısı molekül ağırlığı ile ters orantılı olmaktadır. Polioller polieter ve poliester olmak üzere iki çeşittir ve günümüzde kullanılan poliollerin %80-90'ını polieter polioller oluşturmaktadır.

Poliüretanlar elastik ve sert poliüretanlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılabilir. Poliüretanların bu şekilde sınıflandırılması poliolün yapısına bağlıdır. Eğer poliol düşük molekül ağırlığına sahip ise sert plastik elde edilir. Yüksek molekül ağırlığına sahipse esnek elastomerler elde edilir. Elde edilmesi istenen son ürünün hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip olması gerekiyorsa polieter polioller kullanılır. Eğer çözücü direncinin yüksek ve fiziksel özelliklerinin iyi olması gerekiyorsa o zaman poliester polioller tercih edilmelidir [Gültekin, 2006]. Polieter polioller düşük maliyet, kullanım kolaylığı ve daha iyi hidrolitik kararlılık gibi teknik ve ticari avantajları sunmaktadır. Böylece polieter polioller, poliüretan malzemelerin üretiminde poliester poliollerin yerini hızlıca almaktadır.

$$ {}_{n}HO-\ (CH_2)_m - OH_n $$

Şekil 2.3: Poliol molekül yapısı.

Bu tez çalışmasında akrilik poliol ve silan içerikli poliol kullanılmıştır. Akrilik poliol mekanik direnç sağlarken, silanlı poliol süperhidrofobik özelliğin elde edilmesinde faydalı olmuştur. Ancak silanlı poliol kullanıldığında mekanik direnç elde edilememiştir.

2.2. Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Poliüretanlar birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Bunlar arasında; otomotiv, yapı, tekstil, boya ve tıp sayılabilir. Bu sektörlerde kullanılan poliüretan, ısı ve ses yalıtım malzemesi, mobilya, dekorasyon malzemesi, kaplama, yapıştırıcı, boya, elastomer ve çeşitli tıbbi aletlerin üretiminde kullanılmaktadır. Poliüretanlar, köpük, elastomer, fiber ve kaplamalar olarak 4 sınıfa ayrılmaktadır. Bu tez çalışmasında sadece poliüretan kaplamalar üzerine çalışılmıştır [Mansuroğlu, 2008].

- Poliüretan Köpükler

Otomobil koltukları, yatak ve oturma gruplarında kullanılmakta olup, ayrıca binalarda ve soğutucularda ısı izolasyon malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

- Poliüretan Elastomerler

Yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direncinin yanı sıra çevre direnci denilen özelliğinden dolayı çözücü ve benzeri etkilerden etkilenmezler. Mühendislik gereçlerinin yapımı, endüstriyel makine uygulamaları (ağır vasıta tekerlekleri gibi) ve ayakkabı tabanları kullanıldıkları alanlardır. Ayrıca düşük sıcaklıkta bükülebilme özelliklerinden dolayı çamurluk uzantıları ve siperlik yapımında kullanılır.

- Poliüretan Fiberler

Hafif ve sağlam olmalarından dolayı mayo ve deniz giysilerinin yapımında kullanılırlar.

- Poliüretan Kaplamalar

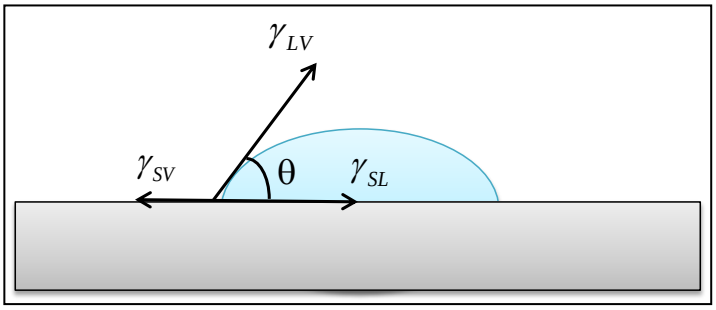
Aşınma ve çarpmaya karşı yüksek direnç gösterdiklerinden dolayı zemin kaplamaları, otomotiv, denizcilik ve havacılık malzemelerinde, boru hatlarının korozyona karşı korunmasında ve film yapıştırıcılarında kullanılmaktadır.

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER ve BU YÜZEYLERİN KARAKTERİZASYONLARI

Bir su damlası üzerine yerleştirildiği katı yüzeyi ıslatmıyor ve küreye yakın bir şekil alıyorsa, yani özel olarak temas açısı 150°'nin üzerinde ise bu yüzeylere "Süperhidrofobik Yüzey" denmektedir. Bunun anlaşılabilmesi için temas açısının ne olduğunu incelememiz gerekir.

3.1. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi

Temas açısı, bir katının bir sıvı ile ıslanabilirliğinin sayısal ölçüsüdür. Su damlası hem havayla, hem de üzerinde oturduğu katı cisimle bir arayüz oluşturur. Bu arayüzlerin birbirleriyle oluşturduğu teğetin açısına "suyun temas açısı" denmektedir. Katı bir yüzey üzerinde bulunan sıvı damlası dengede iken; katı-sıvı (SL), katı-gaz (SV) ve sıvı-gaz (LV) arasındaki arayüzey gerilimi olarak adlandırılan 3 kuvvetin etkisi altındadır. Temas açısı (θ), katı, sıvı ve gazın kesiştiği üçlü faz sınırında su damlasının oluşturduğu açıdır [Erbil, 2006].



Şekil 3.1: Katı bir yüzey üzerindeki su damlasının temas açısı ve damla üzerinde etkili olan yüzey gerilimlerinin gösterimi.

Katı ya da sıvı yüzeylerdeki atomlar yada moleküller komşu atomları ile bağ yaparlar ve bunlar içe doğru çekilirler, daha yüksek enerjiye sahip olurlar. Bu şekilde oluşan yüzey enerjisi ya da yüzey gerilimi γ, sabit basınç ve sıcaklıkta yüzey alanını bir birim artırmak için gereken enerjiye eşittir ve birimi N/m'dir [Erbil, 2006], [Mohamed et al., 2014].

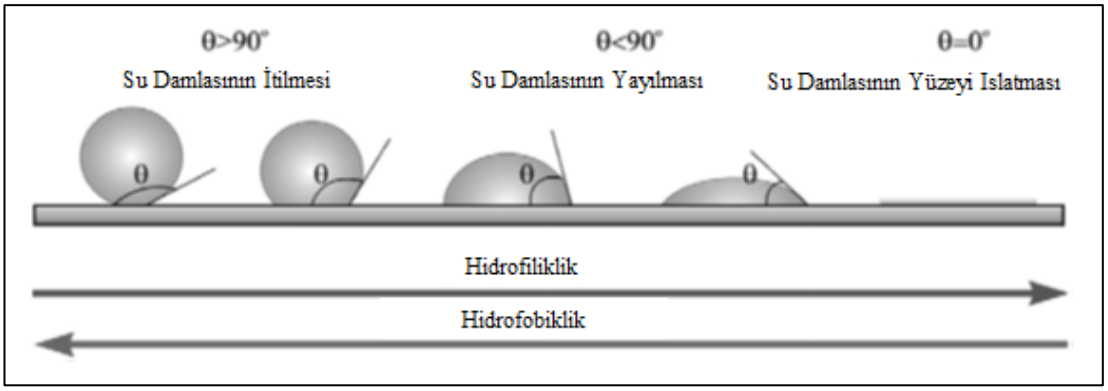
Temas açısı denkliği ilk kez 1805 yılında Thomas Young tarafından tanımlanmıştır. Katı bir yüzeye sıvı damlası yerleştirildiğinde, katı ve sıvı yüzeyler dengeye geldiğinde sabit açı olarak adlandırılan ve Young eşitliği ile verilen statik temas açısı θ_o belirlenmektedir. Üçlü faz temas noktası olarak belirtilen üç fazın kesişme noktasındaki kuvvetlerin vektörel toplamı Young eşitliği ile verilir. Burada sıvı – gaz arasındaki yüzey geriliminin (γ_{LV}), yukarı doğru olan kuvvet bileşeni ($\gamma_{LV}\ \sin\theta$), aşağı doğru olan kuvvet bileşeni -($\gamma_{LV}\ \sin\theta$) ile dengelenmektedir.

Young eşitliği sadece düz, pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen olan katı yüzeylere uygulanır.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\ \cos\theta \tag{3.1}$$

Sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerine kohezyon, sıvı ile katı arasındaki etkileşimlere ise adezyon denmektedir. Sıvı molekülleri arasındaki etkileşim (kohezyon kuvveti), sıvı katı arasındaki etkileşimden (adezyon kuvveti) ne kadar büyük ise temas açısı da o kadar büyük olacaktır ve sıvı katıyı ıslatmayacaktır.

Kullanılan sıvı su ise; ölçülen temas açısı $10^o < \theta < 90^o$ ise yüzey hidrofilik, temas açısı $90^o < \theta < 150^o$ arasında ise hidrofobik olarak adlandırılır. Eğer $\theta < 10^o$ ise süperhidrofiliktir ve yüzey tamamen ıslanır. Temas açısı $\theta > 150^o$ ise yüzey süperhidrofobik olarak adlandırılır ve yüzey ıslanmaz [Krasowska et al., 2009], [Mohamed et al., 2014].



Şekil 3.2: Farklı hidrofobiklikteki yüzeylere yerleştirilen su damlasının temas açılarının sistematik gösterimi.

Temas açısı ölçümleri için pek çok farklı metot geliştirilmiştir. Fakat günümüzde yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan birincisi; pürüzsüz düz bir katı yüzey üzerinde video kamera kullanarak statik temas açısı ölçümüdür. Diğeri ise hareketli bir katı levhanın test sıvısı içerisine daldırılmasıyla oluşan etkileşim kuvvetlerini ölçen dinamik temas açısı ölçümleridir [Erbil, 2006].

3.2. Statik Temas Açısı Ölçümü

Katı bir yüzey üzerine yerleştirilen durağan damlanın açısının ölçümü için en yaygın kullanılan metot bilgisayar bağlantılı, uygun bir lens sistemi ile donatılmış bir video kamera ile yapılabilen açı ölçümüdür. Açısı ölçülecek katı yüzey açı ölçümünün yapılacağı, kamera görüntüsünün alınacağı noktaya yerleştirilir. Sıvı damlası katı yüzey üzerine mikro şırınga ile damlatılır ve belirli aralıklarla damlanın fotoğrafı çekilir. Üçlü faz temas noktasındaki durağan damlanın profilinin tanjantı ölçülerek temas açısına ulaşılır.

Video kamera ile statik temas açısı ölçüm tekniğinin birçok avantajı vardır. En önemlisi kullanımı çok basittir. Cihaza yerleştirilebilecek şekilde olan herhangi bir düz katı numune ile ölçüm yapılabilmektedir. Çok az miktarda sıvı kullanımı ile ölçüm yapılabiliyor olması özellikle pahalı sıvılarla çalışılması gerektiğinde avantaj sağlamaktadır. Ölçümler sırasında tanjant çizgisinin yerleştirilmesinin manuel olarak yapılması bu yöntemin tek dezavantajıdır. Tanjant çizgisi doğru yerleştirilmediğinde temas açısının değerlerinde hatalı ölçüm alınmasına neden olabilir [Erbil, 2006].

3.3. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)

Su damlasının hacmi artırılarak temas alanının büyümeye başladığı anda ölçülerek elde edilen açıya "İlerleme Temas Açısı" (advancing contact angle) (θ_{adv}) denilmektedir. Yatay bir yüzey üzerine su damlasının damlatılması sonrasında, damladan suyun uzaklaşması ve temas alanının azalmaya başlaması ile elde edilen açıya ise "Gerileyen Temas Açısı" (receding contact angle) (θ_{rec}) denilmektedir.

Temas açısı karmaşası hususundaki ilk çalışmalar, 1964 yılında Johnson ve Dettre tarafından yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak ilerleme ve gerileme açıları ölçülerek yapılmıştır. Damla hacminin artması ve azalmasına bağlı olarak elde edilen

açılar arasındaki farklılıklar vardır. Bu farklılık yüzey heterojenliğinin bir ölçüsünü verir ve buna Temas Açısı Karmaşası (CAH) denir [Shirtcliffe et al., 2008].

$$CAH = \Delta\theta = \theta_a - \theta_r \tag{3.2}$$

İlerleme ve gerileme temas açıları arasındaki farkın (CAH) fazla olması su damlasının yüzeye daha iyi yapıştığını gösterir. Süperhidrofobik yüzeylerde bu fark düşüktür ve su damlası yüzeyden kolayca yuvarlanır [Shirtcliffe et al., 2008].

İlerleme açısı gerileme açısından büyük olur ve denge açısı bu iki açı arasında bir değerde olur. Yüzey ne kadar temiz ve pürüzsüz olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olacaktır. Heterojenliğin olmadığı, tamamen homojen ve pürüzsüz yüzeylerde (ideal yüzeylerde) ilerleme, gerileme ve denge açılarının birbirine eşit ($\theta_a = \theta_e = \theta_r$) olduğu kabul edilir. Temas açısı karmaşası yüzey pürüzlülüğü, polimer yüzeyindeki kimyasal heterojenlik, kirlilik, moleküler yönelim ve deformasyon, sıvı moleküllerin geçişi ve damla boyutundan etkilenir.

3.3.1. Yüzey Pürüzlülüğü

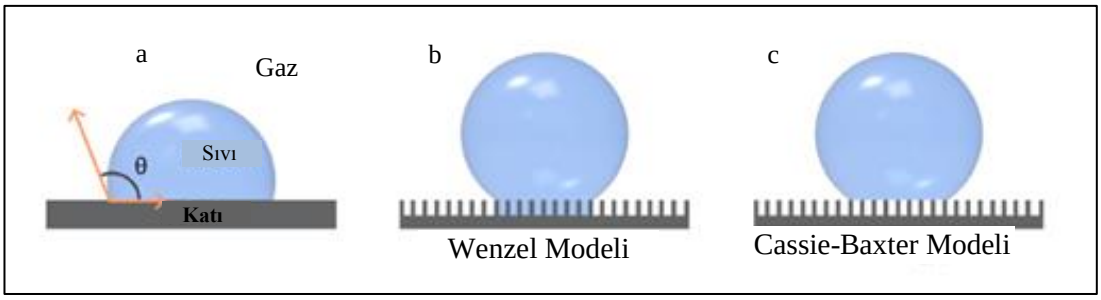
Düzgün bir yüzeyin temas açısı 90°'den büyük ise bu yüzeyin pürüzlü hale getirilmesi temas açısını arttırabilir. Ancak yüzeyin temas açısı 90°'den az ise yüzey pürüzlü hale getirildiğinde temas açısı azabilir [Erbil, 2006]. Bu durumda yüzeyin pürüzlü olması hem hidrofobik hem de hidrofilik karakterin artmasına sebep olabilmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalar neticesinde yüzey pürüzlülüğü olmaksızın hidrofobik bir yüzeyde elde edilebilecek en yüksek açının 120° olabileceğini göstermiştir. Pürüzlülük yüzey ile su damlası arasına hava sıkışmasını sağladığı için, sıvı ile yüzey arasındaki etkileşimi yani adezyon kuvvetini azaltacağı için temas açısının artmasını sağlayacaktır.

Bir yüzeyin pürüzlülüğünü belirlemek için gerçek yüzey alanının, düzlemsel alana oranı dikkate alınır.

$$pürüzlülük\ faktörü = r = \frac{gerçek\ yüzey\ alanı}{düzlemsel\ alan} \tag{3.3}$$

Pürüzlülüğün yüzeylerin ıslanma özelliklerine etkileri, süperhidrofobiklik kavramı 1936 yılında Wenzel tarafından, 1944 yılında ise Cassie - Baxter tarafından teorik olarak açıklanmıştır [Shirtcliffe et al., 2008].

Pürüzlü ve hidrofobik yüzey üzerindeki bir damla, aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi tamamen ıslanabilen olarak tarif edilen Wenzel ve kısmi ıslanabilen olarak tarif edilen Cassie – Baxter modeli olmak üzere iki farklı konfigürasyon ile açıklanabilir [Shin et al., 2016].



Şekil 3.3: Bir su damlasının düzgün ve pürüzlü yüzeylerdeki gösterimi
a) İdeal düzgün bir yüzey, b) Wenzel Modeli, c) Cassie – Baxter Modeli.

3.3.2. Kimyasal Heterojenlik

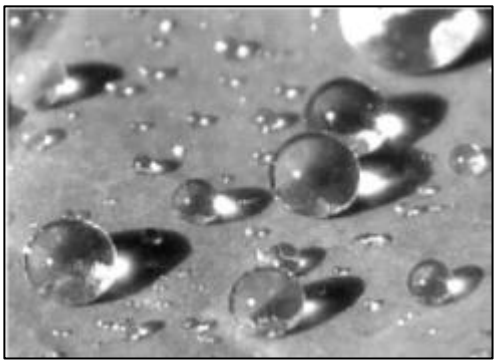
Düzgün bir polimer yüzeyindeki temas açısı karmaşası, yüzeydeki kimyasal heterojenliğe bağlıdır. Katı yüzeyinin düzgün bir yapıya sahip olmaması, akışkan yüzeyi için yarı kararlı hale neden olur. Heterojen yüzeylerde üçlü faz temas çizgisinin hareketine engel olan bazı bölgeler olur. Bu nedenle bu bölgelerde farklı temas açıları ölçülür. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının değerleri yüzeyin heterojenliği hakkında bilgi verir. Heterojenlik arttıkça temas açısı karmaşası artar [Erbil, 2006].

3.4. Süperhidrofobik Yüzeyler

Boşlukta durmayan sıvı haldeki su, hem bir gaz ortamıyla (hava), hem de üzerinde oturduğu katı cisimle bir ara yüz oluşturur. Bu arayüzlerin birbirleriyle oluşturduğu açıya "suyun temas açısı" denmektedir. Bu temas açısının büyüklüğüne paralel olarak da malzemenin su sevmezlik (hidrofobiklik) derecesi artmaktadır.

Damlacık katı yüzeyi ıslatmıyor ve küreye yakın bir şekil alıyorsa, temas açısı 150°'nin üzerinde ise bu yüzeylere "Süperhidrofobik Yüzey" denmektedir. Süperhidrofobik karakterin oluşabilmesi için kritik önemdeki gereklilik, su moleküllerinin tutunabileceği alanı küçülterek su damlacıklarının yüzey gerilimini olabildiğince yüksek tutmaktır.

Süperhidrofobik yüzeylerin ve kaplamaların hazırlanması ve karakterizasyonu son yılların en önemli araştırma konularından birisidir. Süperhidrofobik yüzeylere duyulan yoğun ilginin ana nedenleri bu yüzeylerin kendini temizleyebilme, yosun oluşumunu engelleme, paslanmazlık ve buz tutmama özellikleri olarak sıralanabilir. Bu özellikler süperhidrofobik malzemelere, boya ve koruyucu kaplamalar, teknik kumaşlar, dış cephe camları ve çatılar, güneş panelleri, uçaklar ve rüzgâr türbini kanatlarını da içeren yaygın bir kullanım alanı sağlamıştır.

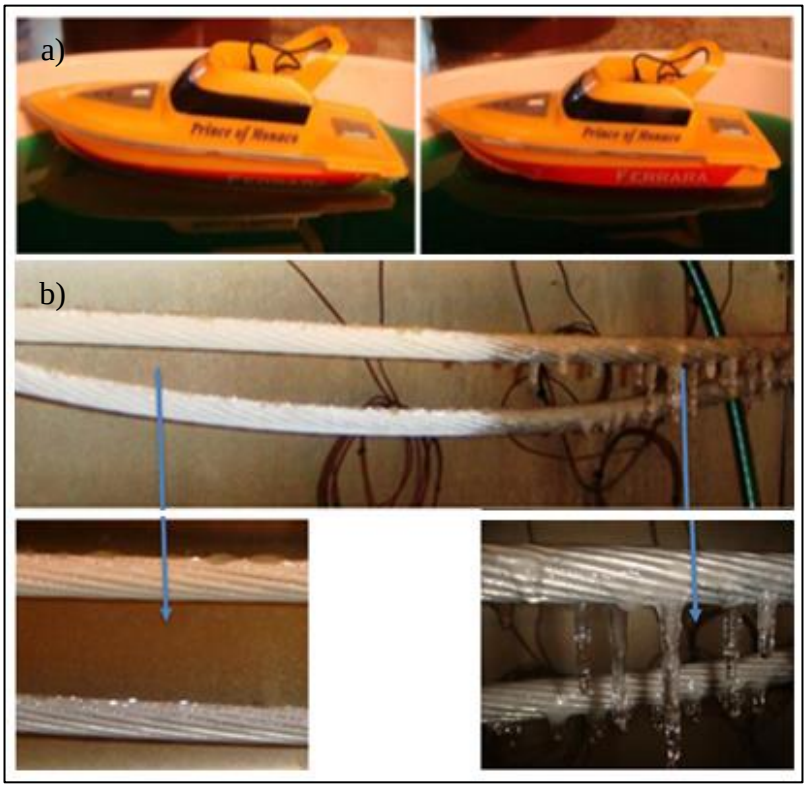


Şekil 3.4: Süperhidrofobik bir kaplama üzerindeki su damlası.

Crick ve Parkin yaptıkları çalışmada, bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için düşük yüzey enerjisi ve yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olması gerektiğini belirtmişlerdir. Pürüzsüz düşük enerjili bir yüzeyin temas açısının en fazla 110°–120° arasında olabileceğini ileri sürmüşlerdir [Crick and Parkin, 2010]. 150° üzerinde temas açısı veren ve düşük temas açısı karmaşasına sahip

süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler, kendi kendini temizleyebilen pencere camlarından, boyalar ve tekstil ürünlerine, enerji tasarrufu ve sıvı akışkanlar için düşük sürtünmeye sahip yüzeyleri içeren teknolojik uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır [Furstner et al., 2005], [Xue et al., 2010].

Ma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, eğer damlacık düşük yüzey enerjisine sahipse; 150°'den büyük temas açısı, düşük bir kayma açısı ve kendi kendini temizleme özelliği veriyorsa, böyle yüzeyler Süperhidrofobik diye tanımlanır demişlerdir [Nakajima et al., 2001], [Ma vd., 2006]. Islanmama özelliğinin damar değişiminden yara iyileştirmeye kadar birçok biyomedikal uygulamalarda yer aldığı iddia edilmiştir. Ayrıca süperhidrofobik kaplamalar su iticiliği özellikleri ile kıyafetlerde, tamamen kuru kalabilen şemsiyelerde, yapı malzemelerinde, boyalarda, epoksi ve silikonlarda da kullanılmaktadır [Simpson et al., 2015]. Süperhidrofobik yüzey elde etme teknikleri, düşük yüzey enerjisine sahip bir materyalden pürüzlü yüzey elde etmek ve düşük yüzey enerjili bir materyal ile pürüzlü bir yüzeyi modifiye etmek olarak iki ayrı kategoriye ayrılabilir.



Şekil 3.5: a) Süperhidrofobik kaplama yapılmamış ve yapılmış olan gemi dış yüzeyi
b) Süperhidrofobik kaplama yapılmış ve yapılmamış olan elektrik hatları.

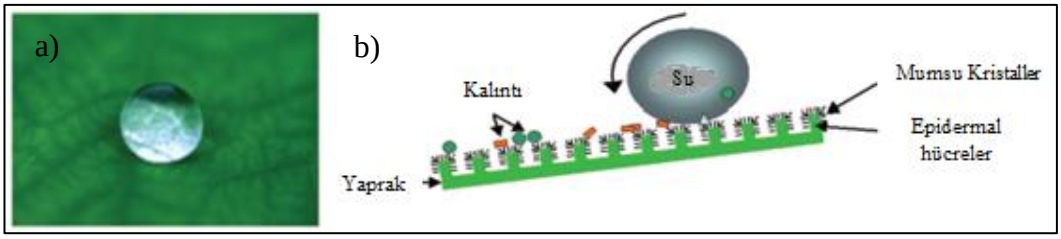
Eğer yukardan bir yerden su damlası damlatılırsa, süperhidrofobik yüzeyler çok yüksek su iticilik özelliği gösterir, damla yüzeyde zıplar ve az bir kuvvetle bile yüzeyde yuvarlanır. Katının sıvıyı itmesi yüzey enerjisi ve yüzey morfolojisi olmak üzere iki faktöre dayanır. Yüzey enerjisi düşük olduğunda hidrofobiklik artar. Ama süperhidrofobik yüzey elde etmek için sadece yüzey enerjisinin düşük olmasının yeterli olmadığı Nishino ve arkadaşlarının çalışmasında görülmüştür. Süperhidrofobik yüzeyde ıslanabilirlik etkisinin oluşmasında yüzey morfolojisi çok önemli bir rol oynar. Pürüzlü bir yüzey hem katı - sıvı ara yüzeyini artırdığı için hem de yüzey ve sıvı damlası arasındaki pürüzlü bir yüzey üzerinde hava hapsedileceğinden hidrofobikliği artırır [Mohamed et al., 2014]. Süperhidrofobik yüzeylerdeki temas açısı karmaşası $<10^{o}$ olur ve bu durumda yüzeyde zıplar, yuvarlanır ve bu sayede kendi kendini temizleyebilen yüzey özelliği gösterir. Bu özellikler düşük arayüzey enerjisi ve yüzeylerin pürüzlülüğünden ileri gelir. Bu durum düşük kayma açısı ve kendini temizleyebilme etkisi ile 150°'den daha büyük bir temas açısı oluşumuna izin verir [Mohamed et al., 2014].

3.5. Doğadaki Süperhidrofobik Yüzeyler

Nilüfer yaprağı su iticilik özelliği ile kendi kendini temizleyebilme özelliğine sahipken, gül yaprağı su tutma, pirinç bitkisi yaprağı ve kelebeklerin kanatları anizotropik (yönlü) ıslanma, Namib böceği su toplayarak, etobur bitki ise (pitcher plant) yüzey kayganlığı özelliği ile yaşamını devam ettirebilme özelliklerine sahip olan, süperhidrofobik özellikleri ile bilinen ve doğada bulunan canlılardır [Feng et al., 2002], [Shin et al., 2016]. Doğadan verilebilecek bir diğer örnekte su böcekleridir. Su böceklerinin hidrofobik, mumsu özellikli bacakları su üzerinde yürümelerini sağlar [Gao et al., 2004], [Samaha et al., 2014].

Şekil 3.6: Doğadaki süperhidrofobik özelliğe sahip canlılar.

1990'lı yılların sonlarında aralarında nilüfer (lotus) bitkisinin de bulunduğu pek çok doğal bitki yaprağının yüzey yapılarının Barthlott ve Neinhuis isimli iki botanikçi tarafından detaylı bir biçimde incelenmesi süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki çalışmalara ivme kazandırmıştır [Neinhuis et al., 1997], [Samaha et al., 2014].



Şekil 3.7: a) Nilüfer çiçeği yaprağı üzerindeki su damlası
b) Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleme mekanizması.

Nilüfer çiçeğinin yaprakları her zaman temizdir, üzerinde toz barındırmaz. Bu yapraklar, birbirinden 10 - 15 mikrometre uzaklıkta bulunan ve 5 - 10 mikrometre çapında olan küçük yumrucuklarla kaplı olurlar. Bunların yanı sıra bütün yüzey 1 nanometre çapındaki hidrofobik tabaka ile örtülüdür. Su damlaları yaprak yüzeyine temas ettiğinde, hem hidrofobik kaplamadan, hem de yüzey pürüzlülüğünden dolayı 170°'ye yakın bir değme açısı oluştururlar.

Bir yüzeyin kendini temizleme özelliğine sahip olması için sadece süperhidrofobik olması yeterli değil; bunun yanı sıra su damlasının yuvarlanması için yüzeye verilen açının da 5°'den az olması gerekmektedir. Eğer bir yüzey nilüfer yaprağında olduğu gibi hem süperhidrofobik hem de 5°'den daha küçük kayma açısına sahipse, yüzeydeki kirler su damlacığının yüzeyine yapışır ve onunla birlikte yuvarlanarak yüzeyi terk ederler.

Şekil 3.8: Çöl böceği Stenocora.

Kanatları yumrularla kaplı küçük çöl böceği Stenocara Namib çölünde yaşamaktadır ve bu canlının hayatını nasıl devam ettirebildiği de yine sahip olduğu üstün özellikler ile açıklanabilmektedir. Namib çölündeki tek nem kaynağı sabahın erken saatlerinde Atlantik üzerinden esen rüzgardır. Çöl böceği, sabahın erken saatlerinde bir kum tepeciğinin üzerinde kanatları rüzgara 45° açıyla bakacak şekilde durur ve nemli rüzgarın esmesini bekler. Rüzgarın içindeki normalden daha küçük su damlacıkları, Stenocara'nın kanatlarındaki yumruların üzerinde toplanmaya başlar. Birleşen su damlacıkları belirli bir büyüklüğe ulaşınca yer çekiminin etkisiyle aşağı doğru hızla yuvarlanıp çok kısa süre içerisinde böceğin ağzına düşerler. Böylece böcek taze sabah suyunu içmiş olur. Çöl böceğinin hayatta kalmasını sağlayan kanatları üzerindeki mikro ve nano yapılar vardır. Böceğin kanatları, işlevsel iki farklı yapıyı barındırmaktadır. Kanatları kaplayan yumruların üzerinde 0.5 mm çapında yanardağ kraterini andıran çukurcuklar bulunuyor. Suyu sevmeyen süperhidrofobik özelliğe sahip yumrular, kanat üzerinde 0.5-1.5 mm aralıklarla

dizilmiş ve üzerlerindeki çukurcuklar suyu seven hidrofilik özelliğe sahip bulunuyorlar. Sabah saatlerinde okyanus üzerinden esen rüzgar içerisindeki 1 - 40 µm (saç telinin kalınlığı yaklaşık olarak 50 µm'dir) boyutlara sahip su damlacıkları, suyu seven çukurcuklarda toplanıp 4 - 5 mm çapına sahip büyük bir damla haline gelirler. Belirli bir büyüklüğe ulaşan bu damlalar yer çekiminin etkisiyle böceğin kanadından aşağı doğru yuvarlanmaya başlarlar. İşte bu andan itibaren üzeri cilayla kaplı süperhidrofobik, sudan nefret eden, yüzeyler devreye girer. Yumruları ve arasındaki olukları altıgen bir yapı oluşturacak şekilde kaplayan 10 µm boyutlarındaki yarı küresel süperhidrofobik yüzey, suyun buharlaşmasına fırsat vermeden böceğin ağzına iletme görevini başarıyla yerine getirir [Web 2, 2007].

Mohamed ve arkadaşlarının hazırladığı incelemede, Gao ve arkadaşlarının gösterdikleri, su böceklerinin bacaklarındaki benzersiz yapıdan bahsedilmiştir. Su böceklerinin bacakları nano boyuttaki kanallar ile çok sayıda küçük sert kıllar ile kaplıdır ve bu yapılar onların suya dayanımını sağlar. Küçük sert kıllar ve nano kanallar arasında sıkışan hava 167° civarında temas açısı ile su böceklerinin bacaklarının süperhidrofobik olmasını sağlar. Bu su böceklerinin su üzerinde hayatlarının sürdürebilmelerini sağlar [Gao et al., 2004], [Mohamed et al., 2014].

4. SÜPERHİDROFOBİK POLİÜRETAN YÜZEYLER

Poliüretanlar, kolay ve düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile elde edilebilmeleri, yüksek mekanik dayanıklılık ve kimyasal uyuma sahip olmaları ve iyi yapışma, dayanıklılık, su ve kimyasal dayanım gibi özellikleri nedeni ile de birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Tez çalışmamızda, geniş bir kullanım alanına sahip olması nedeni ile poliüretan kaplamalar hazırlamayı ve bu kaplamalara süperhidrofobik özellik kazandırmayı amaçladık.

4.1. Katkı Maddesi Kullanılmaksızın Süperhidrofobik PU Yüzeyler Elde Edilmesi

Katkı maddesi kullanılmaksızın yapılan denemelerde kaplamaların şeffaf ve dayanıklı olabileceği beklentisi vardır. Bu nedenlede öncelikle elde edilecek poliüretan kaplamanın, katkı maddesi kullanılmaksızın yüzey özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1.1. Katkısız Süperhidrofobik PU Kaplamalar Elde Edilmesi

Zhao ve arkadaşları, hidrofilik yumuşak segmentler içeren polietilen glikol (PEG) ve sert segmente sahip metil difenil diizosiyanat (MDI) kullanarak amfifilik poliüretan (A-PU) sentezlemişlerdir. Sonrasında N,N-dimetil formamid (DMF) içinde A-PU ve polimetilmetakrilat (PMMA) karışımı hazırlamışlardır ve temiz cam yüzeylere kaplama atmışlardır. 162° temas açısına sahip, su iticiliği yüksek yüzeyler elde etmişlerdir. Dimetilformamid, A-PU için iyi bir çözücü iken PMMA için iyi bir çözücü değildir. Burada PMMA, DMF içerisinde az çözünmüştür ve faz ayrımı olan, heterojen olmayan bir yüzey elde edilmiştir. Bu nedenle de damlanın temas açısı yüksek olmasına rağmen, damlanın yüzeyde yuvarlanmasının engellendiği sonucuna varılmıştır [Zhao et al., 2007].

Gite ve arkadaşları, poliüretan kaplamaların özellikleri üzerinde akrilik poliollerin hidroksil içeriğindeki artışın ve NCO/OH oranının etkisini incelemişlerdir. Akrilik poliolü ksilen varlığında izoforon diizosiyanatın trimeri (IPDI) ile reaksiyona sokmuşlardır. Reaksiyon hızını kontrol etmek için katalist olarak DBTDL kullanılmıştır. NCO/OH oranı 1.1:1 ve 1.2:1 olacak şekilde akrilik poliolden iki tip numune hazırlanmıştır. NCO/OH oranının artması aşınma direncini artırmıştır. Eğer NCO/OH içeriği sabit tutulursa, poliolün hidroksil içeriği ile aşınma direnci artar. Bunun nedeni ise; yüksek hidroksil içeriğinin varlığı çapraz bağlanmayı sağlamıştır ve NCO/OH oranının artması ile de çizilme mukavemeti artmıştır. Elde edilen bütün numuneler asitler, alkoller ve solventlere karşı iyi dayanım göstermiştir [Gite et al., 2010].

Kendi kendini temizleyebilme özelliği için düşük yüzey enerjisi ve yüzeydeki geometrik mikroyapıların varlığı gibi iki önemli faktör vardır. Wu ve arkadaşları düşük yüzey enerjili segmentler varlığında ve bu segmetler olmaksızın döküm ve elektrospinning yöntemleri ile geometrik mikroyapılı poliüretan yüzeyler hazırlamışlardır [Wu et al., 2009]. Öncelikle 2 basamaklı kondenzasyon reaksiyonu ile poliüretan içeren perfluoropolieter segmentleri (FPU) sentezlemişlerdir. 4,4'metilen-bis-fenilizosiyanat (MDI), ağırlıkça %10 DMAc (N,N-dimetilasetamid) içerisinde çözülmüştür. DMAc içerisinde ağırlıkça %25 politetrahidorfuran, oda sıcaklığında eklenmiştir. Polimerizasyon 70 - 80 ^{o}C'de 2 saat gerçekleştirilmiştir. Ön polimer çözeltisine perfloropolieter alkol damla damla eklenmiştir ve reaksiyon 1 saat daha devam ettirildikten sonra zincir uzatıcı olarak DMAc içerisinde çözülmüş 1,4 bütandiol eklenmiştir ve reaksiyon 70 - 80 ^{o}C'de 1 - 2 saat daha devam ettirilerek, elde edilen polimer su içerisinde çöktürülmüştür ve 60 ^{o}C'de fırında kurutulmuştur. Ayrıca perfloropolieter alkol eklenmeksizin PU sentezlenmiştir. FPU membranın temas açısı 113±1.7^{o} iken, PU membranın temas açısı 85±0.9^{o} ölçülmüştür. FPU ve PU' dan mikro boyutta tanecikler ve nano fiberler ile muamele edilerek, elektrospinning metot ile tanecikli mikro yapılı yüzeyler elde edilmiştir. FPU tanecikli yüzeyin temas açısı arttı ve 159±2.5^{o}' ye ulaştı, nilüfer çiçeğine benzer özellik sergilemiştir. PU tanecikli yüzey ise 134±0.6^{o} temas açısı göstermiştir [Wu et al., 2009].

Sheng ve arkadaşları, poliakrilonitril (PAN)/florlanmış poliüretan (FPU) nanofiber kompozit membranlarını elde etmişlerdir. Difenilmetan diizosiyanatı (MDI) dimetilformamid içerisinde çözmüşlerdir. Reaksiyonu 55 ^{o}C'de 1 saat

karıştırarak devam ettirmişlerdir ve susuz politetrahidrofuran (PTMEG) ve zincir uzatıcı olarak trietilenglikol ön polimer çözeltisine eklenerek reaksiyon 65 ^{o}C'de 1 saat devam ettirilmiştir. Bağlayıcı ajan olarak 2-perflorooktil etil alkol (TEOH-8) eklenip reaksiyon 70 ^{o}C'de 1 saat daha devam ettirilmiştir ve FPU elde edilmiştir. FPU ve PAN DMF içerisinde 12 saat uygun sıcaklıkta karıştırılmıştır. PAN konsantrasyonu, ağırlıkça % 6, 8, 10, 12 alınmıştır. Ağırlıkça %8 PAN kullanıldığında, FPU konsantrasyonu ağırlıkça % 0, 5, 7.5 ve 12.5 alınmıştır. FPU'nun uygulanması ile elde edilen membranların 151°'lik temas açısı ile süperhidrofobik özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir [Sheng et al., 2016].

4.1.2. PU Elastomer Kullanılarak Katkısız Süperhidrofobik PU Film Elde Edilmesi

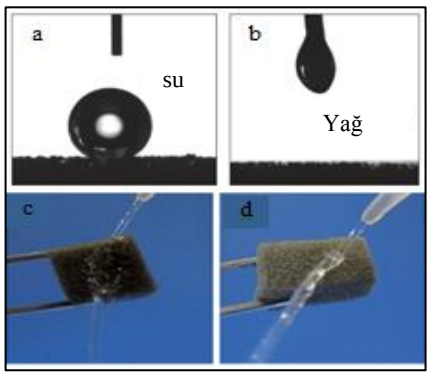
Su ve arkadaşları, gözenekli alüminyum şablon üzerini poliüretan ön maddesi ile kaplayarak poliüretan elastomerinin süperhidrofobik özelliklerini raporlamışlardır. Alüminyum şablonlar (70 mm x 90 mm x 100 µm) yüzey üzerinde küçük çukurlar oluşturmak için dağlama çözeltisine (10 mol/L) daldırılmıştır. Sonrasında izosiyanat sonlu polibütadien (PB), zincir uzatıcı olarak 3,3'-diklorin-4,4'-diamido difenilmetan (MOCA), düşük yüzey enerjili materyal olarak hidroksil sonlu polidimetilsiloksan (HTPMS) ve solvent olarak etil asetat içeren PU önpolimeri gözenekli alüminyum kaba dökülmüştür. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra bir süre de 50 ^{o}C'de tutulmuştur. HCI çözeltisine daldırılan, gözenekli alüminyum kalıptan film kaplama kaldırılmıştır. Elde edilen film incelendiğinde su ile 166.3±2.41^{o} temas açısı verdiği saptanmıştır. Elde edilen elastik süperhidrofobik film kararlı ve aşınmaya karşı dayanıklılık özelliği göstermiştir [Su et al., 2010].

Su ve arkadaşları, poliüretan elastomerden oluşan süperhidrofobik filmlerin aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Hidroksil sonlu polibütadien (HTPB) ve toluen diizosiyanat NCO/OH oranları 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 ve 7:1 olacak şekilde, solvent olarak toluen, katalist olarak DBTDL varlığında, 80 ^{o}C'de karıştırılarak poliüretan ön polimer çözeltisi hazırlamışlardır. Düşük yüzey enerjili materyal olarak katı içeriğinin %15'i kadar hidroksil sonlu polidimetilsiloksan (HTPMS) ve zincir uzatıcı olarak NCO/NH_2 oranı 2:1 olacak şekilde 3,3'-diklorin-4,4'-diamido difenil metan (MOCA) poliüretan ön polimerine eklenmiştir. Hazırlanan poliüretan polimer dağlama çözeltisine (10 mol/L HCI) daldırılmış olan, politetrafloroetilen kaba

yapıştırılmış olan alümünyum yüzeyler üzerine dökülmüştür. Numuneler 4 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 24 saat 50 ^{o}C'de bekletilmiştir. Filmler alümiyum şablondan kaldırılmış ve distile su ile yıkanmış, 50 ^{o}C'de 1 saat kurutulmuştur. Elde edilen filmlerin 160°'den büyük temas açısı verdiği, ancak su damlasının yüzeyde kolayca yuvarlanamadığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, numunelerin yüzeyi ile su damlasının gerçek temas alanının azalması için gerekli, nano boyuttaki pürüzlü yapının olmamasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [Su et al., 2011].

4.1.3. PU Süngerlerden Süperhidrofobik PU Yüzeyler Elde Edilmesi

Zhu ve arkadaşları, poliüretan süngerleri etanol ve aseton içerisinde temizledikten sonra CrO_3 ve H_2SO_4 çözeltileri içerisinde dağlamışlardır ve distile su ile yıkayıp, kurutmuşlardır. Sonrasında süngerleri, metiltriklorosilan içeren hekzan çözeltisine daldırılmıştır ve süngerler çözeltiden çıkarıldıktan sonra hekzanı uzaklaştırmak için uygun sıcaklıkta kurutulmuştur. Si – O – Si bağlarının süngerlerdeki gözenekli polisiloksan kaplamaların mekanik özelliklerini artırdığı ileri sürmüşlerdir. Bu şekilde elde edilen süngerlerin temas açılarının 157° olduğu ve asitlere, alkalilere karşı kararlı oldukları, süngerlerin HCI ve NaOH çözeltilerinde tutulduklarında bile hala 150°'nin üstünde temas açılarına sahip oldukları sonucunu sunmuşlardır. Bu süngerlerin 30 - 90 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda kararlı süperhidrofobiklik sergiledikleri, temas açılarının 150°'den büyük olduğu belirtilmiştir [Zhu et al., 2013].



Şekil 4.1: Süperhidrofobik sünger üzerine yerleştirilen a) su damlasının görüntüsü, b) yağ damlasının görüntüsü, c) işlem görmemiş sünger üzerinde su sütununun görüntüsü, d) süperhidrofobik sünger üzerindeki su sütununun görüntüsü.

4.2. Poliüretanın Modifiye Edilmesi ile Katkısız Süperhidrofobik Yüzeyler Elde Edilmesi

Yüzeyin hidrofobikliği, yüzey enerjisi düşük bir kimyasalın modifiyesi ile arttırılabilir. Bu modifiye işlemi, su damlasının yüzeyle verdiği temas açısını arttırır [Erbil, 2003]. Bu amaçla, poliüretanın modifiye edilmesi ile yapılan denemelerden bahsedilmiştir.

4.2.1. Fluoro Alkil Silan Modifiye Edilerek PU Köpüklerden Elde Edilen Katkısız Süperhidrofobik Yüzeyler

Zhang ve arkadaşları, düzgün ve pürüzsüz yapıya sahip olan poliüretan köpüğü kromik asit ile muamele ederek poliüretan köpük üzerinde pürüzlülükler oluşturmuşlardır. Kromik asit ile dağlama sonrasında, 56° temas açısı veren saf poliüretan köpüğün temas açısının 0°'ye düştüğü, süperhidrofilik özellik gösterdiğini ancak düşük yüzey enerjili fluoro alkil silanın (FAS) modifiye edilmesi ile temas açısının 155°'ye çıktığını gözlemlemişlerdir. Bu şekilde elde edilen poliüretan köpüğün korozif sıvılara (asit, baz ve tuzlu çözeltilere) karşı kararlı olduğunu ileri sürmüşlerdir [Zhang et al., 2013].

4.2.2. Amin Gruplu Grafenin PU Köpüğün Nitril Grupları ile Kovalent Bağlanması ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Köpükler

Liu ve arkadaşları, amin gruplu grafenin kovalent olarak bağlandığı poliüretan köpüğün nitril grupları ile süperhidrofobik poliüretan köpük oluşturmasını çalışmışlardır. Hidroksil sonlu sıvı bütadien akrilonitril kauçuğu (HTBN), şişirme katalisti (Dobco 33LV) ve katılaştırma katalisti (Dobco T-9), surfaktan (Niox L580), distile su ve polimerik MDI izosiyanat (Desmodur 44V201) yüksek basınçlı köpük makinesine konulmuştur ve 45 ^{o}C'de karıştırılmıştır. Sonrasında karışım ahşap kalıba enjekte edilmiştir. 5 dk içerisinde köpük oluşmuştur ve 10 dk kürlenmeye bırakılmıştır. Grafen Oksit (GO) ve dodekan diamin (DADD) siklohekzan ve etanol karışımı içerisinde dispers edilip, ultrasonifikasyon yapılmıştır. Üzerine köpük numuneleri eklenerek, karışım 95 ^{o}C'de yağ banyosunda reaksiyon devam ettirildi. Elde edilen modifiye köpük PU-DADD-GO olarak adlandırılmıştır. GO fonksiyonlu

modifiye PU elastomer ve saf PU elastomer hazırlanarak karşılaştırma yapıldı. Modifiye PU elastomerin yüzey pürüzlülüğünün saf PU elastomerinkinden fazla olduğu görülmüştür. Modifiye PU elastomere GO eklenmesi ile yüzey pürüzlülüğü artmıştır, yüzey enerjisi azalmıştır ve hidrofobiklik artmıştır. Kıyaslama yapılırsa; saf köpük temas açısı 121.4±3.2^{o}, GO kaplı PU köpüğün temas açısı 155.3±2.4^{o} ve PU-DADD-GO köpüğün temas açısı 159.1±2.3^{o} olarak ölçülmüştür [Liu et al., 2013].

4.2.3. Poliüretanın Aktif Kil ile Modifiye Edilmesi ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar

Steele ve arkadaşları, nemi alınmış poliüretanı (MCPUs) etil alkolde dispers etmişlerdir. Burada kullanılan poliüretanın %25'i difenilmetan diizosiyanat iken %75'i ön polimerdir (hekzandioik asit, 1,6-hekzandiol ve 1,1-metilenbis 4-izosiyanatobenzen reaksiyonu ile elde edilmiştir). Alkol ve organik kil süspansiyonunu MCPUs çözeltisi içerisine karıştırmışlardır. Sonrasında perfluoroalkil metakrilik kopolimerini (PMC) çözeltiye ilave etmişlerdir. Elde edilen çözelti sprey atılmış ve 100 ^{o}C'de 24 saat kurutulmuştur. PMC ve aktif kil çamuru ile modifiye edilen poliüretan kaplamalar incelendiğinde başlangıç temas açısı 167° olan, ortalama temas açısı histerezisi 4° olan, süperhidrofobik, kendi kendini temizleyen kaplamalar elde edilebildiği görüldü [Steele et al., 2012].

Bayer ve arkadaşları, siklometikon sulu emülsiyonu içerisinde, organik kil modifiye edilmiş yağ amini/amino silan ve nemi alınmış poliüretanların dispersiyonu ile nano yapılı poliüretan/organik kil kompozit filmleri hazırlamışlardır. Burada kullanılan poliüretanın %25'i difenilmetan diizosiyanat iken %75'i ön polimerdir (hekzandioik asit, hekzandiol ve 1,1-metilenbis 4-izosiyanatobenzen reaksiyonu ile elde edilmiştir). Organik kili benzil alkolde dispers edip, bir gece oda sıcaklığında bekletmişlerdir. 2.5 ml poliüretan adhesive 15 ml etil alkol içerisinde çözülmüştür. Sonra 15 ml siklometikon emilsiyonu poliüretan çözeltisine eklenmiştir ve karıştırılmıştır. Devamında benzil alkol/organik kil süspansiyonu poliüretan emülsiyonu içerisine katılmıştır ve final karışımı homojen ve stabil hale gelene kadar karıştırılmıştır. Final karışımını sprey atabilmek için etil asetat ile seyreltmişlerdir. Kaplamalar ince alüminyum folyolara atılmıştır ve bir gece 80 ^{o}C'de kürlendirilmiştir. Nemi alınmış poliüretanlar siklometikon içerisindeki çapraz bağlanmayı başlatmıştır, siloksan polimerleri kaplama yüzeyinde ve kaplama substrat

ara yüzeyinde yüzey enerjisinin düşük tutulmasını sağlamıştır ve temas açısı 155°'den büyük, temas açısı histeresizi 8°'den düşük, kendi kendini temizleyebilen süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiştir [Bayer et al., 2010].

Davis ve arkadaşları, süperhidrofobik nanokompozit kaplamaların sprey dayanımını inceledikleri çalışmada, yüksek basınçlı hava - su spreyi varlığında perfluoroalkil metakrilik kopolimeri ile modifiye edilen poliüretan/organik kil nanokompozit kaplamaların ıslanma davranışlarındaki değişimi incelemişlerdir. Sprey testi için MOD-1 hava yardımlı nozzle/enjeksiyon kullanmışlardır. Nozzle 50 psi su basıncı ve 20 psi hava basıncı ile ortalama damla hacim çapı (MVD) 20 µm olacak şekilde ve hava ve su kütle akış hızı 2.3 ve 0.5 g/s olacak şekilde ayarlanmıştır. Steele ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki gibi elde edilen PU/organik kil süperhidrofobik nanokompozit atılan alüminyum yüzeylere 25 cm, 45 cm ve 65 cm mesafeden sprey yapılarak, 3 farklı deneme yapılmıştır. Yüzeye çarpan damlanın hızının, yüzey ile nozzle arasındaki mesafe arttıkça azaldığı görülmüştür. Damla hızı; 25 cm mesafede 14.5 m/s, 45 cm'de 4.5 m/s, 65 cm'de ise 3.4 m/s ölçülmüştür. Yüzeyin aldığı darbe yüzdesi ise yüzey ile nozzle arasındaki mesafe azaldıkça, artmıştır. 25 cm mesafede yüzeyin aldığı darbe yüzdesi %46 iken, 45 cm'de %19 ve 65 cm'de %7 olmuştur. Temas açısındaki değişim incelendiğinde ise, spreyden önce süperhidrofobik olan, 150±2° temas açısı veren yüzeyin temas açısı spreyden sonra düşmüştür. 65 cm mesafeden yapılan spreyde temas açısı 99°'ye düşerken, bu değer 45 cm'de 94°'ye ve 25 cm' de 70°'ye kadar düşmüştür [Davis et al., 2014a].

Davis ve arkadaşları bir sonraki çalışmalarında da, yağmur benzeri, sürekli ve yüksek darbe sonrasında nanokompozit kaplamaların süperhidrofobikliklerindeki iyileşmeyi incelemişlerdir. Su bazlı perfluoroalkil metakrilik kopolimer (PMC) Pickering emilsiyonu ile karıştırılmıştır. Bu başlatıcıdan nanokompozit kaplamalar elde etmek için, alüminyum yüzeylere sprey atılmıştır ve 7 saat 100 ^{o}C'de kürlendirilmiştir. Nozzle su basıncı 50 psi, ortalama damla hacim çapı (MVD) 1.4 mm ve hacim akış hızı 2.95 L/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Nozzle süperhidrofobik yüzeye 30 cm mesafeden 5 saat boyunca sprey atmıştır. Bu süre boyunca yüzeye 600 milyon damladan daha fazla damla etki etmiştir. Uzun saatler süren yağmur etkisinden sonra yüzeyde bozulma gözlenmemişir. Ancak yüzeyin ıslanma davranışlarında azalma meydana gelmiştir. Yüzeyin temas açısının 40°'ye kadar düştüğünü gözlemlemişledir [Davis et al., 2014b].

4.2.4. Silan Fonksiyonlu Poliüretanın, Florlanmış Metakrilat ile Modifiye Edilmesi ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar

Çakır ve arkadaşları, pamuk kumaş yüzey üzerine, poliüretan/silika hibrit çözeltilerinin kaplanması için elektrospinning metodu ve çapraz bağlanma ortamı olarak UV ışınını kullanmışlardır. Silan foksiyonlu poliüretanın florlanmasının su iticiliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Beş farklı florlama konsantrasyonu (ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50) kullanmışlardır. Elde edilen florlanmış, silan fonksiyonlu PU hibrit çözeltisi pamuklu kumaş numunelerine elektrospinning yöntemi ile kaplanmıştır. Florlanmış metakrilat ile modifiye edilemeyen pamuk kumaş yüzeylerde, pamuk yapısındaki OH gruplarından dolayı, su damlasının hemen kumaş tarafından emilmesi nedeni ile temas açıları ölçülememiştir. Pamuk kumaşların su iticiliği florlanmış metakrilat fonksiyonlu oligomer yüzdesi arttırıldıkça gelişmiştir. %50 florlanmış metakrilat fonksiyonlu oligomer içeren yüzeyde en iyi temas açısı, böylece en düşük yüzey enerjisi elde edilmiştir. Temas açısı 154.5^{o} olarak ölçülmüştür. Pamuk kumaş yıkama sonrasında, deterjandaki yüzey aktif madde kalıntılarından dolayı 137° temas açısı vermiştir [Çakır et al., 2014].

4.3. Katkı Maddeleri Kullanılarak Süperhidrofobik PU Kaplamalar Elde Edilmesi

Süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmasının iki ana kuralı vardır. Bunlardan biri yüzey enerjisini düşük tutmak iken, diğeri yüzey pürüzlülüğünün sağlanmasıdır. Yüzey pürüzlülüğünü oluşturmak amacı ile polimer çözeltisine katkı maddeleri eklenmektedir.

4.3.1. Silika Katkı Maddeleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar

Yu ve arkadaşları, biyonik metot ile SiO_2/PU kaplamalar hazırladılar. Denemelerinde nemi alınmış PU, yüzey enerjisini düşürücü madde olarak perfluorinated alkil etil akrilat (PFAC) ve başlatıcı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanmışlardır. Silika, sol jel metodu kullanılarak etil asetatda dispers edildikten

sonra (PFAC) içerisinde dispers edilen PU eklenmiştir. Elde edilen çözelti cam yüzeylere sprey yöntemi ile atıldıktan sonra cam yüzeyler ilk olarak 4 saat 50 ^{o}C'de, ikinci olarak 5 saat 100 ^{o}C'de kurutulmuştur ve SiO_2/PU kaplamalar elde edilmiştir. Silika katılmadan elde edilen kaplama ile silika katıldıktan sonra elde edilen kaplama kıyaslandığında; silikasız kaplamanın temas açısının 120° olduğu, silika katıldıktan sonra ise temas açısının 161°'ye ulaştığı ve yuvarlanma açısının 3° olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen SiO_2/PU kaplamanın nilüfer çiçeği yaprağı gibi süperhidrofobik, kendi kendini temizleyebilme özelliği olduğu belirlenmiştir. Silika oranı fazlalaştırılır ise, PU içerisindeki PFAC azalacağı için ve yetersiz olacağı için, silikanın da hidrofilik karakterli olması nedeni ile temas açısının azalabileceği öne sürülmüştür [Yu et al., 2013].

Seyfi ve arkadaşları, hidrofilik polimerlerden süperhidrofobik yüzey elde edilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Süperhidrofobik poliüretan yüzeyler elde etmek için, silika partikülleri ve non-solvent etanol kullanılmıştır. Poliester bazlı poliüretan ve katkı maddesi olarak hidrofobik silika Aerosil R805 kullanılmıştır. PU granüller tetrahidrofuran (THF) içerisinde dispers edildikten sonra PU çözeltisi etanol ile karıştırılarak cam yüzeylere püskürtülmüştür. Eklenen silika ve etanol miktarına bağlı olarak numuneleri Si5Et25, Si5Et35, Si10Et15, Si10Et25, Si10Et35, Si10Et45, Si20Et35, Si50Et35 ve Si65Et35 olarak adlandırılmıştır. Si10Et15 kaplamanın temas açısı 120±5° ölçülmüştür. Etanol içeriği %25'e çıkarıldığında Si10Et25 kodlu kaplamanın temas açısının 154±3° olduğu ve kayma açısının 10° olduğu gözlemlenmiştir. Etanol içeriği %35'e çıkarıldığında ise nilüfer yaprağına benzer özellik elde edildiği, kaplamanın 162±2° temas açısı ve 3°'den küçük kayma açısı verdiği, etanol yüzdesinin %45'e çıkarılması ile de temas açısının düştüğü, kayma açısının arttığı görülmüştür. En uygun silika oranı %10, etanol oranı ise %35 olarak belirlenmiştir [Seyfi et al., 2016].

4.3.2. Modifiye Edilen PU İçerisine Silika Katkı Maddelerinin Eklenmesi ile Elde Edilen Süperhidrofobik PU Yüzeyler

Wang ve arkadaşları, basit sprey metodu kullanarak, nilüfer yaprağı benzeri nanosilika (SiO_2)/PU mikro-nanokompozit kaplama hazırlamışlardır. Hammadde olarak silika ve organosilikon modifiye edilmiş PU, çözünme ajanı olarak etil asetat kullanmışlardır. 60 ^{o}C'de suyu alınmış propilen glikol (PPG), toluen diizosiyanat

(TDI) ile karıştırılmıştır [Wang et al., 2015]. Kataliz olarak DBTDL eklenmiştir ve reaksiyon 75-80 ^{o}C'de, 2 saat devam ettirilmiştir. Zincir uzatma reaksiyonu için hidroksil silikon oil eklenmiştir ve reaksiyon 2 saat daha devam ettirilmiştir. Organosilikon modifiye edilmiş PU hazırlanmıştır. Molekül zincirindeki organosilikon kütle değişimleri %3, %5, %8, %10, %15 ve %18 olarak ayarlanmıştır. Sonrasında SiO_2/PU hazırlamak için, SiO_2 etil asetat içerisinde çözülmüştür. Organosilikon modifiye edilmiş PU, etil asetat içerisinde çözüldükten sonra, etil asetat içerisinde çözülen SiO_2 eklenmiştir. Oluşan SiO_2/PU cam yüzeylere sprey atılmıştır ve 100 ^{o}C'de, fırında kürlenmiştir. SiO_2 partikülleri toplanmıştır ve pürüzlü yapının oluşmasında önemli rol oynamıştır. Nilüfer yaprağı yüzeyine benzer mikro-nano yapılı pürüzlü yüzeyler oluşmuştur. PU'ın ısıtılması boyunca, sıvı dispersiyondaki organosilikon, SiO_2'deki hidroksil gruplarının yanı sıra havadaki nem ve izosiyanat grupları arasında çapraz bağlanma reaksiyonu meydana gelmiştir. Organosilikon ve PU çözünürlüklerindeki farklılıklardan dolayı uyumsuzdurlar. Bu nedenle kaplama yüzeyinde faz ayrımı meydana gelmiştir. Düşük yüzey enerjisi ile organosilikon kaplama yüzeyinde toplanmış ve pürüzlü SiO_2/PU kaplama oluşmuştur. SiO_2 ve PU içeriği hidrofobik özellikler üzerinde etkili olmuştur. SiO_2/PU oranı 4:5 ve 3:5 olduğunda, organosilikon %18 olduğunda maksimum temas açısı 158° ve kayma açısı 3° olarak ölçülmüştür. Su damlalarının kaplama yüzeyinde kolayca yuvarlandığı ve nilüfer yaprağına benzer özellikler gösterdiği saptanmıştır [Wang et al., 2015].

Wu ve arkadaşları, yüzeyi florlanmış bir poliüretan film hazırlamışlardır ve elde edilen film ile silika partiküllerini birleştirerek filmin süperhidrofobiğe dönüşümünü incelemişlerdir [Wu et al., 2008]. Öncelikle 3,4-izosiyanatometil-1-metilsiklohekzil-izosiyanat (IMCI) ve perfluoroalkil alkol (F_6-OH ve F_8-OH) arasındaki tek basamaklı reaksiyon ile florlandırılmış izosiyanat (F_6-IMCI ve F_8-IMCI) sentezlendi. Sonrasında pürüzlü flourinated PU filmler hazırlandı. İlk olarak F_8-IMCI çözücüsüz sıvı oligoester (SLO) ile karıştırıldı. NCO grupları tüketildikten sonra, SLO içerisinde yeterli OH gruplarının kalmasını sağlamak için NCO/OH molar oranı 1/20 de sabit tutulmuştur. Ürün karışımı bütil asetat içerisinde çözülmüştür. Devamında bütil asetat içerisindeki silika süspansiyonuna N3300 çapraz bağlayıcı eklenmiştir. Son olarak F_8-IMCI çözeltisi, SLO ve SiO_2 süspansiyonu ile karıştırılmıştır ve OH/NCO molar oranı yaklaşık 1:1 yapılmıştır. Karışımdaki silika oranı %30 - %60 aralığında değiştirilerek, filmler temiz

alüminyum panellere atılmıştır ve 80 ^{o}C'de 1 saat kürlendirilmiştir. 6 µm kalınlığında filmler elde edilmiştir. Silika içeriği en yüksek %60 alınabilmiştir, yukarısında sürekli, kararlı filmler elde edilememiştir. Diğer taraftan silika içeriği %30'un altına düşürüldüğünde pürüzsüz bir film şekillenmiştir. Silika içeriği %50 ve %60'a çıkarıldığında temas açısı 150°'ye çıkmıştır [Wu et al., 2008].

Li ve arkadaşları, NH_2 sonlu silikon (SN_2) yada SN_2 modifiye edilmiş PU (SN_2-prePU) ile SiO_2 nanopartiküllerine bağlı olarak elde edilen çözeltileri cam yüzeylere spin coating yöntemi ile kaplayarak SN_2 / SiO_2 yada SN_2-prePU / SiO_2 çift katlı tabakaları elde edilmiştir [Li et al., 2015]. SN_2 sentezi için, aminopropil dimetoksimetil silan (APDMS) ve OH sonlu polidimetilsiloksan (PDMS) 110 - 120 ^{o}C'de karıştırılmıştır. Metanol ile vakumda distile edilmiştir. Metanol tükenene kadar reaksiyon devam ettirilmiştir. SN_2-prePU sentezi için, ilk olarak polipropilen glikol (PPG) ve toluen diizosiyanatın (TDI) reaksiyonu ile prePU sentezlenmiştir. prePU ve SN_2, izopropanol içerisinde çözüldü. Bu iki çözelti karıştırılmıştır. Temas açısı üzerinde SN_2 oranının etkisini çalışmak için farklı SN_2 / prePU molar oranları yada SN_2 içeriği ile hidrofobiklikten süperhidrofobikliğe geçilebildiği gözlemlenmiştir. SN_2-prePU (2:1)/SiO_2 çift tabakalı kaplamalar üzerinde damlaların kolayca yuvarlandığı ve bu kaplama daha iyi kararlılık sağlarken, SN_2/SiO_2 çift tabakalı kaplamaların daha iyi şeffaflık gösterdiği bulunmuştur. Yüzeylerin ıslanmama davranışlarını test etmek için çeşitli pH'larda damlalar hazırlanmıştır. pH değerleri 1'den 14'e değiştirildiğinde süperhidrofobikliğin kararlılıkla devam ettiği gözlemlenmiştir [Li et al., 2015].

4.3.3. Modifiye Edilen Silika Partikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik Yüzeyler

Xue ve arkadaşları, fluoroalkil silan modifiye edilen silika nanopartiküllerinin, hidroksil akrilik reçine içerisine girmesi ile elde edilen, süperhidrofobik akrilik poliüretanı (SAPU) incelemişlerdir [Xue et al., 2015]. Etanol, amonyak ve tetraetil ortosilikat (TEOS) 50 ^{o}C sıcaklıkta reaksiyona sokulmuştur ve heptadekafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahidrodesil trimetoksisilan (FAS-17) eklenerek fonksiyonalize edilen silika NPs elde edilmiştir. SAPU ve APU kaplamalar hazırlamak için ise; hidroksil akrilik reçine bütil asetat içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan silika NPs reçine içerisine eklenmiş ve hekzametilen diizosiyanat (HDI) ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti cam

yüzeylere sprey atılmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında 12 saat bekletilerek yada 80 ^{o}C'de 30 dk bekletilerek kürlendirilmiştir. İyi mekanik özelliklere sahip SAPU kaplama elde edilmiştir. Hazırlanan kaplama 162°'den büyük temas açısı ve 10°'den düşük kayma açısı vermiştir ve bu kaplama pH=1 olan asit çözeltisine daldırıldığında bile 150°'den büyük temas açısı vermiştir [Xue et al., 2015].

Seyfi ve arkadaşları, termoplastik poliüretan (PU) ve modifiye nanosilikalara bağlı olarak basit çözelti temelli metot kullanarak, süperhidrofobik nanokompozit kaplamalar hazırlamışlardır [Seyfi et al., 2015]. TPU tetrahidrofuran (THF) içerisinde dispers edildikten sonra cam yüzeylere spin coating yöntemi ile kaplamışlardır. Farklı miktarlardaki silika nanopartikülleri (30, 100, 200 ve 300 mg) toluen içerisinde dispers edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan silika partikülleri, daha önceden kaplanmış ve kurutulmuş olan TPU kaplama üzerine spin coating yöntemi ile kaplanmıştır ve kurutulmuştur. TPU zincir yapısındaki güçlü polar fonksiyonel grupların varlığından dolayı hidrofilik bir polimerdir, temas açısı 72°'dir. TPU içerisine nanosilikaların girişi ile temas açısında artış gözlemlenmiştir. 30 mg nanosilika varlığında süperhidrofobikliğe ulaşılamaz iken; silika içeriği 100 mg'a çıkarıldığında temas açısı 161±3°'ye artmış, kayma açısı ise 3°'ye azalmıştır. 200 mg ve üstündeki nanosilika miktarlarında ise zayıf yapışma, temas açısında biraz da olsa azalma ve kayma açısında artış gözlemlenmiştir [Seyfi et al., 2015].

4.3.4. Yüzey ve Arayüzeylerdeki Katkı Maddelerinin Kaplamanın Mekanik ve Optik Özelliklerine Etkisi

Zhou ve arkadaşları, akrilik bazlı poliüretan filmler hazırlamışlardır ve bu filmlerin mekanik ve optik özelliklerine yüzey ve arayüzeylerindeki silika partiküllerinin etkisini incelemişlerdir [Zhou et al., 2002]. Nano silika olarak P640 silika ve mikro silika R972 silika partikülleri kullanmışlardır. Çapraz bağlayıcı olarak 1,6- hekzametilen diizosiyanat (HDI), bağlayıcı ajan olarak metakrilol propil trimetoksisilan ve katalist olarak dibütiltindilaurat (DBTDL) kullanmışlardır. 105 ^{o}C'de gerçekleştirilen reaksiyon ile akrilik poliol sentezlemişlerdir ve nano ve mikro boyuttaki silikalar eklenmiştir. Ağırlıkça %5 nanosilika ve mikro silika içeren PU filmlerin yüzey ve arayüzey bileşimleri incelenmiştir. Filmler nano ve mikro boyutlarda silika içermesine rağmen filmlerin yüzeyinde ve arayüzeyinde Si elementi belirlenmemiştir. Buradan da silikanın katı içerisine göçmek istediği sonucuna

varılmıştır. Yüzey N elementi içermemesine rağmen arayüzeyde N elementi bulunması ise, daha yüksek yüzey enerjisine sahip olmak için akrilik segmentler yüzeyi kaplamayı tercih ederken, üretan segmentlerinin arayüzeylere yönlenmeyi tercih ettiğini göstermektedir.

Filmler incelendiğinde nano silika içeren filmin arayüzeyindeki N içeriğinin, mikro silika içeren filminkinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü nanosilika mikro silikaya göre daha büyük özgül alana sahiptir ve nanosilikanın yüzeyindeki OH grupları, HDI izosiyanattan gelen NCO grupları ile reaksiyona girebilir ve böylece nanosilikanın yüzeyinde daha çok NCO grupları absorplanır. Nanosilikanın yüzeyindeki hidroksil grupları ile izosiyanatın reaksiyonundan dolayı çapraz bağlanma derecesi daha yüksek olmuştur ve nanosilika içeriğinin arttırılması ile filmlerin sertlikleri ve aşınma dirençleri artmıştır, uzama özellikleri azalmıştır. Mikro silika ile elde edilen filmlerin aşınma dirençleri ise oldukça düşük çıkmıştır. Kullanılan nanosilikalar hidrofilik özellikli olduğu için akrilik poliol ile daha iyi karışabilme özelliğine sahiptir. Ancak solvent olarak bütil asetat olduğu için nanosilika ile karışamamıştır ve akrilik reçine oluşmuştur. Elde edilen film ise opak görünümlü olmuştur [Zhou et al., 2002].

4.3.5. Katkı Maddesinin Polimerleşmeden Önce/Sonra Eklenmesinin Kaplama Özelliklerine Etkisi

Chen ve arkadaşları, in situ polimerizasyon ve blending yöntemini kullanarak, nanokompozit poliüretanlar sentezlemişlerdir [Chen et al., 2005]. In situ polimerizasyonda nanosilikalar direk poliester poliol içerisine karıştırılırken, blending metotda; poliester poliol ile izoforon diizosiyanat (IPDI) polimerleştikten sonra eklenmiştir. Kaplamalar atılmadan önce toplam polimer ağırlığının % 0,05 kadar DBTDL eklenmiştir ve cam yüzeyler üzerine dökülmüştür. Elde edilen kaplamalar 100 ^{o}C'de yarım saat kürlenmiştir. Sonuç olarak; kaplamaların FTIR ve TGA analizleri, blending metoduna göre in situ polimerizasyonda silika partikülleri üzerinde daha çok poliester segmentlerinin absorblandığını, TEM analizide yine in situ polimerizasyon ile elde edilen nanokompozit polimer içindeki nanosilika partikülleri dağılımının daha homojen olduğunu ve bu yöntemle elde edilen PU/nanosilika kompozitlerinin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğunu göstermiştir [Chen et al., 2005].

4.3.6. Farklı Boyutlardaki Katkı Maddelerinin Karışımı ile Elde Edilen Kendi Kendini Temizleyebilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar

Su ve arkadaşları, poliüretan ile mikrosilika (partikül büyüklüğü: 2 - 5 μm) ve nanosilikaların (partikül büyüklüğü: 10 - 30 nm) karışımı ile lotus etkisine sahip kaplamalar hazırlamışlardır [Su et al., 2010]. Solvent olarak etil asetat, katalist olarak DBTDL varlığında hidroksilsonlu polibütadien (HTPB) ve toluen diizosiyanatın (TDI) reaksiyonu ile ön polimer çözeltisi hazırlamışlardır. Mikro boyutta yapı sağlamak için ağırlıkça %1 mikro silika ve zincir uzatıcı olarak 3,3'-diklorin-4,4'-diamido difenil metan (MOCA) ön polimer çözeltisine eklenirken, nano boyutta yapı sağlamak için nano silika ve zincir uzatıcı olarak hidroksil sonlu polidimetilsiloksan (HPMS) ön polimer çözeltisine eklenmiştir ve oda sıcaklığında reaksiyonu devam ettirmişlerdir. Elde edilen çözelti cam yüzeylere sprey atılmıştır, oda sıcaklığında kurultulmuştur. PU ön polimerinin izosiyanat grupları ile silikanın yüzeyindeki hidroksil gruplarının reaksiyonu ile nano silika ve mikro silikaların yüzeyleri üzerinde PU zincirleri oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Silika yok iken PU ön polimerinin temas açısı 101.7±0.5, ağırlıkça %1 mikro silika var iken 155.4±1.1, ağırlıkça %1 nano silika var iken 151.3±0.8 ölçülmüştür ve kayma açıları 30°'den büyük çıkmıştır. Ancak PU ön polimer çözeltisine ağırlıkça %1 mikro silika ve %1 nano silika eklendiğinde temas açısının 168°'den daha büyük olduğu, kayma açısının 0.5^{o}'ye eşit yada daha küçük olduğu ve dolayısı ile de lotus etkisi, kendi kendini temizleme özelliği gösterebildiğini gözlemlemişlerdir [Su et al., 2010].

Seyedmehdi ve arkadaşları, fluopoliüretan reçinesine nanosilika (partikül büyüklüğü: 20 nm, yüzey alanı: 100±20 m^2/g) ve nanofluorik partiküller (partikül büyüklüğü: 0.2 μm, yüzey alanı: 30 - 50 m^2/g) katarak, temas açısı 145°'den büyük, süperhidrofobik kaplamalar hazırlamışlardır [Seyedmehdi et al., 2013]. Bu kaplamaları fluoropolimer içerisine basitçe karıştırarak ve oda sıcaklığında kürlendirerek hazırlamışlardır. Denemeleri hidrofobik nanosilika ekleyerek yada hidrofobik nanofluorik partiküller ekleyerek gerçekleştirdikleri gibi bu iki partikülün kombinasyonu ile de gerçekleştirmişlerdir. Tek tip nano partiküller kullanıldığında partikül içerikleri %10 - %40 arasında çeşitlendirilmiştir. Nanopartiküller solvent içerisinde dispers edildikten sonra fluoropoliol + solvent karışımına eklenmiştir. Çözelti cam ve metal yüzeylere sprey ve daldırma yöntemleri ile kaplanmışlardır.

Tek tip nano partikül kullanıldığında en yüksek temas açısına %40 oranında nanosilika kullanılan kaplamada ulaşılmıştır. Temas açısı değerinin 148° olduğu gözlemlenmiştir. Nanosilika ve nanofluorik partikül birlikte kullanıldığında ise; nanosilika partikül yüzdesinin artışı ile temas açısının arttığı ve %30 nanosilika - %10 nanofluorik partikül içeren kaplamada temas açısı $\geq 145^o$ olduğu gözlemlenmiştir. Nanosilikaların partikül büyüklüğü nanofluorik partiküllerden az olduğundan ve yüzey pürüzlülüğü oluşturabiliyor olmalarından dolayı nanosilikaların süperhidrofobiklik üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır [Seyedmehdi et al., 2013].

Schaeffer ve arkadaşları, silika nanopartiküllerinden hibrit nanokompozitler meydana getirmek için yapıştırıcı olarak ticari olarak uygun olan poliüretan şeffaf kaplamaları kullanmışlardır [Schaeffer et al., 2015]. 10 nm'den 80 nm'ye kadar değişen boyutlarda yüksek saflıkta silika nanopartikülleri ve 10 - 15 nm boyutlarındaki kolloidal silikalar kullanmışlardır. Flor fonksiyonlu silikalar ile C1, parafin fonksiyonlu silikalar ile C2 süperhidrofobik kaplamaları hazırlanmıştır. C1, ağırlıkça %10 oranında silika nanopartiküllerinin hekzan ve ağırlıkça %1 tridekaflor-1, 1, 2, 2-tetrahidrooktiltriklorosilan içerisinde karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Klorosilan grupları hidroliz edilmiştir ve silika nanopartiküllerinin yüzeyinde hidrojen bağları oluşturulmuştur. Elde edilen çözelti 3 - 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır, hekzan ile yıkanmıştır ve bağlanmayan silan grupları uzaklaştırılmıştır. 70 ^oC'de 12 saat kurulmuştur. C2, kolloidal silika partikülleri hidrofilik solventlerde çözülmüştür. Yüzeydeki organik kalıntıları uzaklaştırmak için, nanopartiküller çözeltiden ayrıldı ve 550 ^oC'de 3 saat tavlanmıştır. Her iki kaplamada 160°'den büyük temas açısı, 10°'den küçük yuvarlanma açısı ve 14°'den küçük histeresiz ile iyi süperhidrofobiklik gözlemlenmiştir [Schaeffer et al., 2015].

4.3.7. Turmolin Partikülü ve Nanosilika Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik Yüzeyler

Wu ve arkadaşları, hidroksil silikon oil modifiye edilmiş turmolin partikülü (HTP) ve nanosilika kullanarak mikro/nano yapılı süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir [Wu et al., 2014]. Hazırlanan SiO_2/HTP/PU ve HTP/PU çözeltileri su bazlı poliüretan film (WPU) üzerine sprey atılarak mikro/nano yapılı yüzeyler elde ettiler. Turmolin partikülünü hidroksi silikon oil ile kütle oranı 1:1 olacak şekilde

140 ^{o}C sıcaklıkta 12 saat reaksiyona soktuktan sonra, petrolium eter ile yıkayarak HTP elde edilmiştir. WPU film elde etmek için ise, 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI), politetrametilen glikol (PTMG), polikaprolaktan glikol (PCL) ve dimetilol propiyonik asit (DMPA) 3 saat nitojen atmosferinde 75 ^{o}C'de karıştırılarak NCO sonlu ön polimer elde edilmiştir. DMPA'nın karbolik gruplarını nötralize etmek için trietilenamin (TEA) eklenmiştir. Nötralizasyondan sonra distile su eklenmiş ve WPU emülsiyon elde edilmiştir. WPU emülsiyon cam yüzeylere kaplanmış ve 80 ^{o}C'de 12 saat kurutulmuştur. WPU film elde edilmiştir. Sonrasında MDI, PTMP, PCL, HTP ve DMF' in 75 ^{o}C'de 3 saat reaksiyona sokulması ile elde edilen HTP / PU elde edildi. Aynı şekilde reaksiyon ile ağırlıkça %5 TP/PU, %2 silika - %5 TP/PU, %2 silika - %5 HTP/PU hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler WPU film üzerine sprey atılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında HTP' nin yüzeyde pürüzlülükler oluşturduğu, HTP' nin PU matriksi ile iyi bir uyuma sahip olduğu ve yüzeye iyi yapıştığı sonucuna varılmıştır. HTP/PU film casting metot ile kaplandığında 91±1.2^{o}, sprey metodu ile kaplandığında 157°'lik temas açısı ölçülmüştür. Sprey yöntemi ile hazırlanan SiO_2/HTP/PU filmin temas açısı ise 165° olarak ölçülmüştür. TP/PU filmin temas açısı ise 123±3° iken silika eklenmesi ile elde edilen SiO_2/TP/PU filmin temas açısı 145±2.7^{o}'ye çıktığı görülmüştür [Wu et al., 2014].

4.3.8. PU/Silika/Fluoro Akrilik Kopolimerinden Oluşan Süperhidrofobik Kaplamalar

Davis ve arkadaşları, sprey tabancası ile püskürtme yöntemi ile kaplanan PU/silika/fluoroakrilik süperhidrofobik kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü azaltmak için bir metot geliştirmişlerdir [Davis et al., 2014c]. Aritmetik yüzey pürüzlülük değerleri 8.7 µm (SH-8), 2.7 µm (SH-3) ve 1.6 µm (SH-1) olan 3 farklı deneme yapmışlardır. SH-8 başlangıç kaplaması, iki komponentli üretan boya karışımı ile silika nano parçacığı, aseton ve su bazlı perfluoroalkil metakrilik kopolimerinden (PMC) oluşmaktadır. Emülsiyon karıştırılıp, alüminyum yüzeylere 9 cm mesafeden 200 kPa hava basıncı ile sprey atılmıştır. 6 saat 100 ^{o}C'de kürlendirilmiştir. SH-3 ise, üretan boya, silika ve PMC ile karıştırılmıştır. Aseton yerine üretan indirgeyici olan paraklorobenzotriflorid (PCBTF)/aseton karışımı eklenmiştir. Hazırlanan emülsiyon alüminyum yüzeylere 11 cm mesafeden 200 kPa hava basıncı ile atılmıştır ve S-8 gibi kürlendirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü en başarılı şekilde azaltılan SH-1 ise üretan

boya ve silika, üretan indirgeyici olan PCBTF içerisinde dispers edilmiştir. Sonra trifloroasetik asit ve su bazlı PMC eklenmiştir. Emülsiyon 15 cm mesafeden 340 kPa hava basıncı ile sprey atılmıştır. Elde edilen bütün SH yüzeylerin statik ve advancing açılarının 158° ve 161° arasında olduğu ve damla yuvarlanma açılarının 6°'den küçük olduğu görülmüştür. SH-8 numunenin 7°'lik histeresiz ve 2°'lik yuvarlanma açısı ile en iyi performansı verdiği belirlenmiştir [Davis et al., 2014c].

4.3.9. Termoplastik Poliüretan ve Silika Partikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik TPU Filmler

Yang ve arkadaşları, süperhidrofobik termoplastik poliüretan filmlerin üretimi için basit bir metot raporlamışlardır. Termoplastik poliüretan olarak TPU 95A kullanmışlardır [Yang et al., 2010]. Öncelikle kullanılan nanosilikaların yüzeyine epoksi gruplarını sokmak için nanosilikaları ɤ-glisidoksi propiltrimetoksisilan (GPS) ve toluen içerisinde dispers edip, sonrasında santrifüjle ayırmışlardır. Şeffaf, süperhidrofobik TPU film hazırlamak için de elde edilen modifiye silikaları toluen içerisinde dispers ettikten sonra, toluen/DMF çözelti karışımı içerisinde oktadekanamid ile karıştırmışlardır. DMF içerisindeki termoplatikpoliüretan TPU 95A'yı bu karışıma eklemişlerdir. Elde edilen TPU çözeltisini spin coating yöntemi ile cam yüzeylere kaplamışlardır ve önce oda sıcaklığında, 5 saatte film elde edilmiştir. Elde edilen film 70 ^oC'deki fırında 2 gün bekletilmiştir ve nanosilika/TPU/ODAA hibrit filmi elde edildi. Aynı şekilde bir de TPU eklemeksizin nanosilika/ODAA hibrit filmi elde ettiler ve bunlar arasında kıyaslama yaptılar. Nanosilika/ODAA hibrit filminin 156.7^o temas açısı verdiği, ancak bu filmin süperhidrofobik özellik sergilemesine rağmen kırılgan ve opak olduğu gözlemlenmiştir. Bunun üzerine süperhidrofobik filmlerde yüksek derecede kararlılık, şeffaflık, mukavemet ve esneklik arzu edildiği için; nanosilika/ODAA hibriti içerisine orta sertlik, yüksek uzayabilirlik ve kolay işlenebilirlik özelliğine sahip olan TPU katmışlardır. Elde edilen nanosilika/TPU/ODAA hibrit filminin temas açısı 163.5^o ölçülmüştür ve elde edilen filmin 3°'den küçük kayma açısına sahip olduğu görülmüştür [Yang et al., 2010].

Hejazi ve arkadaşları, termoplastik poliüretan (TPU)/silika nanokompozit kaplamalarının kendi kendini temizleme özelliklerini incelemişlerdir [Hejazi et al., 2016]. Nanokompozit kaplamaları hazırlamak için öncelikle, düzgün bir yüzey

kalıbında TPU granüllerini sıkıştırmak için 100 mm x 100 mm x 2mm boyutunda TPU şablonlar hazırlamışlardır. Şablonları 25 mm x 35 mm x 2 mm olacak şekilde kesmişlerdir. Substratın yüzeyine silika döküldü ve sıkıştırma prosesi 4 MPa basınçta ve 180 ^{o}C'de gerçekleştirildi. Proses süresi 1 dk ile 60 dk arasında değiştirildi. Oda sıcaklığına soğutulan kaplamalar kaldırıldı, etanol ile yıkandı ve 70 ^{o}C'de fırında kurutuldu. Proses süresi 5 dk olduğunda süperhidrofobikliğe ulaşılamamış olup, proses süresi 10 dk ve 30 dk ya çıkarıldığında ıslanma davranışlarında bir değişiklik gözlemlenmedi. Proses süresi 60 dk'ya çıkarıldığında temas açısı 153° ölçülmüştür. Ama çok yüksek kayma açısı (75°) vermiştir. Bu davranış TPU makromoleküllerinin nanopartiküllerin gözenekleri ve boşluklarına girmek için yeterli zamana sahip olduğunu gösterir [Hejazi et al., 2016].

4.3.10. MoS_2 Nanopartikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar

Tang ve arkadaşları, çeşitli yüzeyler üzerine poliüretan (PU)/molibden disülfit (MoS_2) süspansiyonunun sprey atılması ile aşınmaya dayanıklı süperhidrofobik kaplama elde etmeyi amaçlamışlardır [Tang et al., 2014]. PU, aseton ve etil asetat içerisinde çözüldükten sonra MoS_2 nanopartikülleri eklenmiştir. Bu yolla hazırlanan PU/MoS_2 nanokompozit çözeltileri, paslanmaz çelik, cam, kumaş ve kağıt yüzeyler üzerine sprey yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplamalar 2 saat, 120 ^{o}C'de kürlendirilmiştir. Saf PU kaplamanın yüzeyi düzgün ve pürüzsüz iken, ağırlıkça %20 oranında MoS_2 eklendiğinde bu partiküllerin reçine içerisine gömüldüğü ve yüzeyin pürüzsüz kalmaya devam ettiği görülmüştür. Ancak MoS_2 oranı %33,3'e çıkarıldığında kaplama yüzeyinde çıkıntılar oluşmuştur. MoS_2 içeriği artırılmaya devam edildiğinde, %50'ye çıkarıldığında yüzeydeki pürüzlülük daha da arttı. PU/%55,6 MoS_2 kaplama yüzeyinin, PU/%50 MoS_2 kaplamaya göre daha pürüzlü olduğu, nano ve mikro yapılar arasındaki boşlukların azaldığı gözlemlenmiştir. Saf PU'nun temas açısı 87° iken %55,6 MoS_2 modifiye edilmesi ile açının 157°'ye çıktığı ancak kaplamanın temas açısı histerezisinin 20° civarında olduğu görüldü. Histerezisi azaltmak için 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorositiltriklorosilan (PFOT) ile PU/MoS_2 modifiye edildi. Bu modifiye işleminden sonra PU/%55,6 MoS_2 süper su iticilik göstermiştir. Temas açısı 167°, histerezisi ise 5°'den küçük çıkmıştır. Bu kaplamanın hem süperhidrofobiklik, hem süperoleofobiklik gösterdiği saptanmıştır.

Uzun bir aşındırma testinden sonra bile süperhidrofobiklik göstermiştir [Tang et al., 2014].

4.3.11. Al_2O_3 Nanopartikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik PU Kaplamalar

Chen ve arkadaşları, süperhidrofobik yapıdaki yüzeyler ile alüminyum kaplamaların anti-korozyon davranışlarını artırmak üzerine çalışmalar yapmışlardır [Chen et al., 2014]. Ağırlıkça %3 olacak şekilde Al_2O_3 nanopartikülleri distile suya eklenmiştir ve ağırlıkça %0, %0.1, %0.5, %2 ve %3 PU konsantrasyonu ile süspansiyon incelenmiştir. PU/Al_2O_3 süspansiyonları hazırlamak için, Al_2O_3 nanopartikülleri PU sulu çözeltisinde dispers edilmiştir. Al_2O_3 ve PU/Al_2O_3 süspansiyonları sprey atılmıştır. Al_2O_3'ün hidrofilik yapısından dolayı Al_2O_3'ün sprey atılması ile elde edilen kaplamanın açısı 5°'den küçük çıkmıştır, süperhidrofilik özellik göstermiştir. Ağırlıkça %2 PU/Al_2O_3 içeren kaplama ise 151° açı vermiştir ve elde edilen yüzeyin çok kaygan olduğu, 6.5^o kayma açısı verdiği gözlemlenmiştir. PU filmin tek başına silikon plaka üzerindeki açısının 94° olduğu belirlenmiştir. Al_2O_3 ile fonksiyonlandırıldığında ise kazanılan pürüzlülükten dolayı süperhidrofobik özellik gösterdiği görülmüştür. Buradan da pürüzlülüğün süperhidrofobiklik üzerinde çok önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır [Chen et al., 2014].

4.3.12. Silika ve Karbon NanoTüp Partikülleri Kullanılarak Elde Edilen Süperhidrofobik TPU Kaplamalar

Hejazi ve arkadaşları, polimer matriksine nanopartiküller gömülerek süperhidofobik termoplastik poliüretan (TPU)/karbon nanatüp nanokompozit kaplamalar hazırlamışlardır [Hejazi et al., 2015]. Amaçları ise yüzey pürüzlülüğünün süperhidrofobik yüzeylerin dizaynında, yüzey enerjisinden daha önemli rol oynadığını kanıtlamaktır. Bu amaçla hidrofobik olmayan, yüzey enerjisi yüksek CNT (karbon nanotüp) partikülleri ve hekzametilsilanon ile muamele edilmiş Aerosil R8200 hidrofobik silikalar kullanılmışlardır. Düzgün bir yüzey kalıbında TPU granüllerini sıkıştırmak için 100 mm x 100 mm x 2mm boyutunda TPU şablonlar hazırlamışlardır. Şablonları 25 mm x 35 mm x 2 mm olacak şekilde kesmişlerdir.

Tamamen ıslanma elde etmek için, substratın yüzeyinde hacimce %2 CNT partikülünün çözünmesi ile hazırlanan, 4 MPa basınçtaki kalıba yerleştirmişler ve kalıp 180 ^{o}C'ye ısıtılmıştır. Makromoleküllerin çok hareketli olduğu ve CNTs gözenekleri içine kolayca girebildikleri öne sürülmüştür. Çünkü polimer zincirlerinin büyük bir kısmı, TPU halinde iken amorftur. Bu proesin süresi 1dk dan 60 dk'ya kadar uzatılarak farklı numuneler hazırlanmıştır ve aynı proses silika için de gerçekleştirilmiştir. Sonra numuneler uygun sıcaklığa soğutulmuş ve numuneler kalıptan çıkarılmıştır. Numuneler etanol ile durulanıp, 70 ^{o}C'deki fırında kurutulmuştur. Proses süresi 10 dk olduğunda, 154±2°'lik temas açısı ile süperhidrofobik davranışa ulaşılmıştır. Süre 30 dk ve 60 dk olduğunda ise açıda çok az da olsa düşüş meydana geldiği için, proses süresinin 10 dk olduğu sonucuna varılmıştır ve aynı şekilde silika içinde 10 dk'lık proses süresi ile deneme gerçekleştirilmiştir. Silika ile yapılan denemede ise temas açısının 163±1° olduğu ve kayma açısının da 2° olduğu saptanmıştır. Buradan yola çıkarak silikanın yüzey enerjisinin, CNT partikülünden daha küçük olmasına rağmen daha süperhidrofobik olduğu, kendi kendini temizleyebilen yüzey eldesini sağlayabildiği, dolayısıyla süperhidrofobiklik için pürüzlülüğün, yüzey enerjisinden daha önemli bir faktör olduğunu kanıtlamışlardır [Hejazi et al., 2015].

4.3.13. PTFE ve Demir Oksit Nanopartiküllerinin Kullanılması ile PU Köpüklerden Süperhidrofobik PU Yüzeyler Elde Edilmesi

Calcagnile ve arkadaşları, ucuz materyallere dayalı olarak kolay ve basitçe şekillendirilebilen üretim teknikleri kullanılarak manyetik bir kompozit materyal elde etmişlerdir [Calcagnile et al., 2012]. Denemelerinde poliüretan köpük, politetrafloro etilen (PTFE) partikülleri ve NPs (γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4) kullanmışlardır. Poliüretan köpüklerin yüzeyleri PTFE partikülleri ve süper mıknatıs özellikli demir oksit nano partikülleri (NPs) ile modifiye edilmiştir. Köpükler modifiye edildiklerinde süperhidrofobik, süperoleofobik ve manyetik olurlarken, modifiye edilemeyen köpüklerin doğal hidrofobik ve oleofobik olduğu görülmüştür. Modifiye edilmiş 4 farklı numune hazırlamışlardır. Bunlar; PU/PTFE, PU/PTFE/NPs, PU/NPs ve PU/NPs/PTFE'dir. Uygulanan yüzey modifikasyonlarından dolayı pürüzlülük özelliği artmıştır. İşlem gören numuneler ile kıyaslandığında saf PU köpüğün en düzgün yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. PU/PTFE ve PU/NPs/PTFE

numuneleri PTFE partiküllerinin topaklanmaları nedeni ile pürüzlü yüzey özelliği göstermiştir. PU/NPs numunesi ise kristal gibi, homojen ve nano boyutta pürüzlülüğe sahip özellikler göstermiştir. PU/PTFE ve PU/NPs/PTFE numunelerinde bulunan PTFE dış tabakada depolandığı için süperhidrofobiklik, kendi kendini temizleme özelliklerini sunmuştur. Bu yüzeyler su ile 160°'den büyük açı ve 10°'den küçük histeresiz vermişlerdir [Calcagnile et al., 2012].

4.3.14. PU Kaplama Üzerine TMS-SiO_2 Fonksiyonlu Çözeltilerin Kaplanması ile Süperhidrofobik PU Kaplamalar Elde Edilmesi

Jiang ve arkadaşları, önceden kaplanmış poliüretan tabaka üzerine trimetilsiloksan fonksiyonlu silika (TMS-SiO_2) çözeltilerinin spin coating yapılması ile süperhidrofobik bir yüzey hazırlamışlardır [Jiang et al., 2013]. 2,4-diizosiyanat-1-metil benzen (TDI) ve politetrametilen eter glikol (PTMG)'ün dimetil formamid (DMF) ve zincir uzatıcı olarak 1,4-bütandiol (BDO) varlığında gerçekleştirilen iki basamaklı kondenzasyon reaksiyonu ile poliüretan hazırlandı. Elde edilen poliüretan çözeltisi cam lamel üzerine spin coating yöntemi ile kaplanmıştır. Ağırlıkça %1 ve %5 arasında değişen oranlarda TSM-SiO_2 ve toluen çözeltisi daha önceden poliüretan kaplanan yüzeye spin coating yapılmıştır. Ağırlıkça % 1 TMS-SiO_2 içeren kaplama 130.9^{o} temas açısı vermiştir. Süperhidrofobikliğe ulaşılamamıştır. TMS-SiO_2 içeriği arttırıldığında, ağırlıkça %3 TMS-SiO_2 içeren kaplamanın temas açısı 166.2^{o}, kayma açısı ise 6.6^{o} olarak ölçülmüştür. TMS-SiO_2 içeriği arttırılmaya devam edildiğinde temas açısının azaldığı ve kayma açısının arttığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %3 TMS-SiO_2 oranında kararlı bir kaplama elde edilebilmiştir. Elde edilen kaplamanın 6 aylık depolama sürecinden sonra bile süperhidrofobik özellik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca yapılan çalışmada kurutma sıcaklığının süperhidrofobikliğe etkisi incelenmiştir. Kaplamaların kurutma sıcaklığı 20 ^{o}C'den 170 ^{o}C'ye çıkarıldığında, temas açısının 166.2^{o}'den 82.8^{o}'ye düştüğü saptanmıştır. Kurutma sıcaklığı attırıldıkça süperhidrofobiklikten hidrofilikliğe geçiş gözlemlenmiştir [Jiang et al., 2013].

5. MATERYAL ve METOT

5.1. Materyaller

Poliüretan sentezi için; poliol ve izosiyanat hammaddeler, pürüzlülüğü ve süperhidrofobikliği elde etmek için ise çeşitli katkı maddeleri kullanılmıştır.

5.1.1. Kullanılan Polioller

Denemelerde poliol olarak 2 farklı çeşit poliol kullanılmıştır. Bunlardan biri akrilik poliol Cytec-Macrynal SM-510N/60LG iken, diğeri silanlı poliol Tegomer H-Si 2311 (Hidroksialkil Polidimetilsiloksan)'dır.

5.1.1.1. Akrilik Poliol (Cytec-Macrynal SM-510N/60LG)

Cytec-Macrynal SM-510N/60LG yüksek parlaklığa sahip, çok iyi mekanik özelliklere, dış çevre ortamına dayanıklılık özelliğine ve kimyasal dayanıma sahip, hidroksil değeri 150 mg KOH/g olan akrilik bir polioldür. Otomotiv kaplamalarında poliüretan komponenti olarak kullanılır. Esneklik, hızlı kuruma, sararmaya karşı dayanıklılık, mukavemet ve yüksek şeffaflığa sahiptir. Uzun kullanma süresi, kimyasal dayanım, rutubete dayanıklılık, kazınmaya karşı dirençli ve plastiğe yapışma özellikleri sağlar. Plastik boya astarlarında, son kat boyalarında, şeffaf kaplamalarda, ahşap boyalarında ve metallerin ilk kat boyamalarında kullanılır [Web 3, 2013].

Boyanacak nesneyi yüksek sıcaklığa maruz bırakmanın mümkün olmadığı uygulamalarda (örneğin ahşap veya plastik aksamı monte edilmiş oto gibi nesnelerin boyanmasında) fırın boyaları kullanılamaz. Ancak yine de yüksek dayanıma sahip kaplama filmleri elde edilmek isteniyorsa isabetle seçilmiş reaktif kimyasal gruplar üzerinden oda sıcaklığında da polimerleşebilen sistemlerin tercih edilmesi gerekir. Fakat bu reaktif gruplar boya içinde tepkime verebilecekleri için ayrı ayrı paketlenmeleri gerekir. İki komponentli sistemlerde en çok kullanılan bağlayıcı türlerinden biri de yapısında birden fazla sayıda hidroksil grup içeren poliollerle

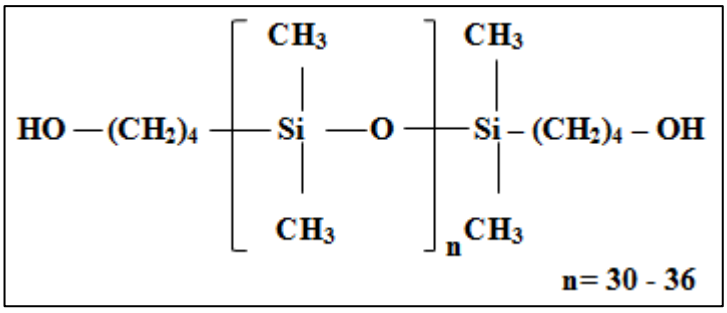
izosiyanat grupları üzerinden üretan bağları oluşmasıyla dayanıklı filmler veren poliüretan kaplamalardır. Hidroksil gruplarınca zengin alkid, polyester, akrilik bağlayıcı esaslı birinci bileşenlerle izosiyanat prepolimerleri esaslı sertleştiricilerin kullanıldığı boya ve vernikler ahşap, oto tamir ve plastik boyalarında çok yaygın olarak kullanılır.

Düşük monomer kalıntılı ve düşük molekül ağırlığı ayrımına sahip akrilik polioller, 2-hidroksietil metakrilat gibi hidroksil fonksiyonlu akrilat monomeri ve stiren gibi bir elektron veren gruba sahip etilenik olarak doymamış bir bileşikten oluşan monomer karışımıdır. Akrilik poliol sentezinde hammadde olarak kullanılan monomerler; metilmetakrilat, metilakrilat, bütilmetakrilat, bütilakrilat, 2-etilhekzilmetakrilat, 2-etilhekzilakrilat, Hidroksietilmetakrilat, hidroksietilakrilat, metakrilik asit, akrilik asit, stirendir [Lonescu, 2005].

Akrilik poliolün hazırlanmasında kullanılan akrilik monomerin camsı geçiş sıcaklığı, sertlik, esneklik yada sınırlayıcı özellik gibi rolleri her akrilik reçinede aynıdır. Stiren akrilik poliol sentezinde sertliği arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Akrilik asit ve akrilonitril gibi polar hidroksilsiz bileşenler zincirler arası polar etkileşimi artırmak için kullanılmakta ve bu sayede son ürünün çekme mukavemeti artmaktadır. Polimerizasyonu kontrol altında tutmak ve monomerin polimere dönüşümünü maksimize etmek için, polimerizasyon genellikle solvent olarak etil asetat yada aromatik solvent olarak ksilen içerisinde gerçekleştirilir. En yaygın başlatıcı ise peroksitlerdir. Asit ise su ve dimetiletanol amin gibi bir amin ile nötralize edilir [Sonnenschein, 2014].

5.1.1.2. Hidroksialkil Polidimetilsiloksan (Tegomer H-Si 2311)

Tegomer H-Si 2311 doğrusal, organik fonksiyonlu bir polisiloksandır. Organik solventlerde çözünebilen, molekül ağırlığı yaklaşık olarak 2500 g/mol ve hidroksil değeri 40-50 mg KOH/g olan, 25 ^{o}C'deki yoğunluğu 0,98 g/ml olarak belirtilen, sarımsı, kendine özgü kokusu olan sıvı bir maddedir. Hidroksil son grupları sayesinde polimerlerde reaktif madde olarak kullanılabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda bile esneklik özelliği sağlar, sıcaklık ve hava koşullarına dayanım, düşük yüzey gerilimi özelliklerine sahiplerdir.



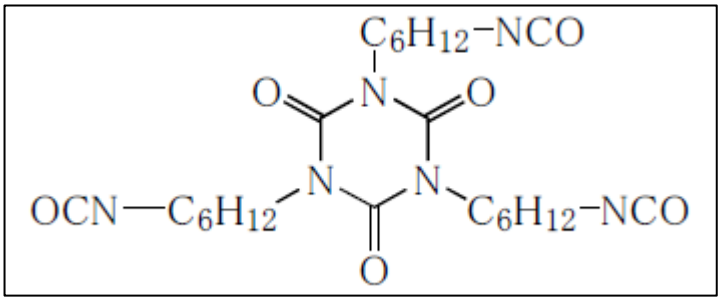
Şekil 5.1: Tegomer H-Si 2311 kimyasal gösterimi.

5.1.2. Kullanılan izosiyanatlar

Alifatik izosiyanat ve aromatik izosiyanat olmak üzere iki farklı izosiyanat kullanılmıştır. Alifatik izosiyanat Duranate TKA-100, aromatik izosiyanat ise Wannate MDI-100 dür.

5.1.2.1. Alifatik İzosiyanat (Duranate TKA-100)

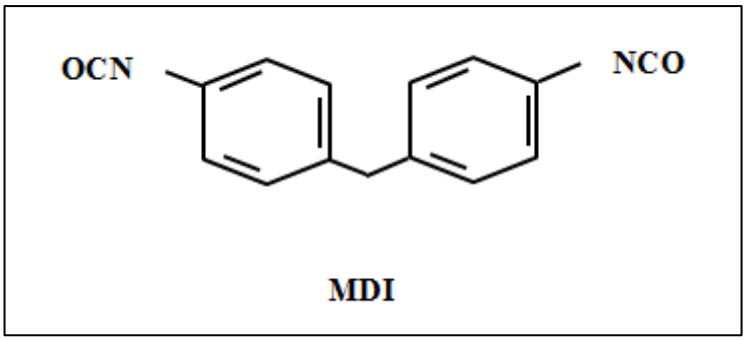
Trimer HDI (1,6-hekzametilen diizosiyanat) olan akrilik bir izosiyanattır. NCO içeriği ağırlıkça % 21.7 ve NCO eşdeğer ağırlığı yaklaşık olarak 194 olan, yüksek NCO içeriğine sahip, düşük viskoziteli, açık sarı sıvı maddedir. İyi film kaplama uygulamaları yapılabilen, hava şartlarına dayanım ve düşük monomer kalıntısı bırakma gibi özelliklere sahiptir. İki komponentli uygulamalarda, plastik kaplamalarda, otomotiv tamir son kat boyalarında ve astar boyamalarda, dayanıklı kaplamalarda kullanılabilmektedir.



Şekil 5.2: Duranate TKA-100 kimyasal gösterimi.

5.1.2.2. Aromatik İzosiyanat (Wannate MDI-100)

MDI-100 (4,4'-difenilmetan diizosiyanat), sentetik deri, yapıştırıcılar, kaplamalar, dolgu/sızdırmazlık maddeleri ve gözenekli elastomerler, termoplastik elastomerler, dökme elastomerler olmak üzere çok sayıda poliüretan elastomerlerin üretiminde kullanılabilen, erime noktası 38 ^{o}C olan ve oda sıcaklığında beyaz, katı halde olan aromatik izosiyanattır.



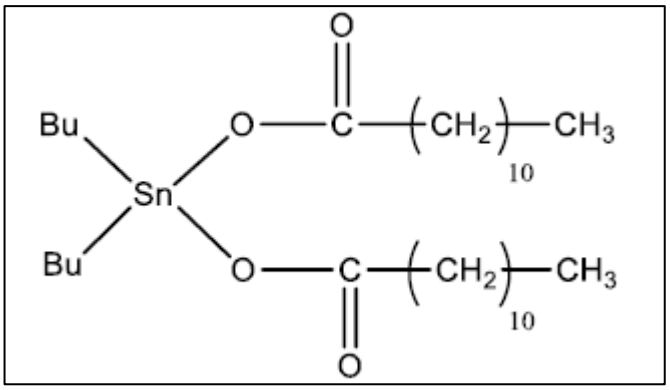
Şekil 5.3: MDI-100 kimyasal gösterimi.

5.1.3. Solventler

Denemelerimizin büyük kısmında solvent olarak toluen kullandık. İlave olarak kullandığımız diğer solventler ise; metil etil keton (MEK), tetrahidrafuran (THF), etil asetat, bütanol, hekzan, bütil asetat ve etanoldür.

5.1.4. Katalizör

Denemelerimizde katalizör olarak 1/1000, 2.5/1000, 5/1000 oranlarında dibütilintindilaurat (DBTDL) kullandık. DBTDL, esnek ve sert poliüretan köpükler, kaplamalar, yapıştırıcılar, dolgu maddesi ve elastomerlerin üretimi için üretan yada jelleşme reaksiyonu sağlar.



Şekil 5.4: Dibütiltindilaurat (DBTDL) kimyasal gösterimi.

5.1.5. Katkı Maddeleri

Katkı maddesi olarak, cam küreler, polimerik katkı maddeleri ve silika partikülleri kullanılmıştır. Katkı maddelerinin kullanılmasındaki amaç pürüzlü polimer yüzey oluşturarak, temas açısını arttırmaktır.

5.1.5.1. Cam Küreler

30-50 μ çapında ve 150-210 μ çapında cam kürecikler kullanılmıştır. Amerikan, Polysciences Inc. Firmasından temin edilmişlerdir.

5.1.5.2. Polimerik Katkı Maddeleri

PVDF, PTFE ve PP polimerik katkı maddeleri kullanılmıştır. PVDF, Apollo Scientific firmasından tedarik edilirken; PTFE ve PP katkı maddeleri Polysciences firmasından tedarik edilmiştir.

5.1.5.3. Silika Partikülleri

Evonik firmasından temin edilen, Aerosil 200, Aerosil 380 ve Aerosil R974 silika partikülleri kullanılmıştır. Aerosil 200 ve Aerosil 380, sırasıyla 200 m^2/g ve 380 m^2/g yüzey alanlarına sahip hidrofilik silikalardır. Aerosil R974 ise, 200 m^2/g

yüzey alanına sahip olan hidrofilik silika temelli olan ve dimetildiklorosilan (DDS) ile muamele edildikten sonra hidrofobik olan silika katkı maddesidir.

5.2. Kullanılan Metot

5.2.1. PU Çözeltisinin Hazırlanması

Denemelere başlanılmadan önce hammaddelerin teknik bilgi formlarındaki bilgiler dikkate alınarak ve aşağıdaki formülasyonlar kullanılarak başlangıç reçetesine karar verilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallara ait teknik bilgiler dikkate alınarak NCO/OH = 1 olduğu duruma göre ilk reçete belirlenmeye çalışılmıştır.

$$NCO\ Eşdeğer\ Ağırlığı = \frac{4200}{\%NCO} \tag{5.1}$$

$$NCO\ Denkliği = \frac{Reçine\ Ağırlığı\ \times Katı\ Madde\ İçeriği}{NCO\ Eşdeğer\ Ağırlığı} \tag{5.2}$$

$$\text{OH Eşdeğer Ağırlığı} = \frac{56100}{OH\ Sayısı} \tag{5.3}$$

$$OH\ Denkliği = \frac{Reçine\ Ağırlığı\ \times Katı\ Madde\ İçeriği}{OH\ Eşdeğer\ Ağırlığı} \tag{5.4}$$

Hesaplama 1: 10 g DURANATE TKA-100 Poliizosiyanat alındığı varsayılarak; eşitlik 5.1 ve 5.2 kullanılarak, eşitlik 5.5'de gösterildiği gibi NCO değeri bulunmuştur. (DURANATE TKA-100 içerisindeki NCO içeriği: %21,7, katı madde içeriğinin %60 olduğu verilmiştir).

$$\text{NCO Eşdeğer Ağırlığı} = \frac{4200}{21.7} = 193.55 \tag{5.5}$$

$$NCO\ Denkliği = \frac{10\ \times 100/100}{193.55} = 0.0517 \tag{5.6}$$

75 g Macrynal SM 510n/60LG poliol alındığı varsayılarak; eşitlik 5.3 ve 5.4 kullanılarak, eşitlik 5.7-5.9'da gösterildiği gibi OH değeri bulunmuştur. (Macrynal SM 510n/60LG poliol'ün OH sayısının 150, katı madde içeriği %100 olduğu belirtilmiştir).

$$\text{OH Eşdeğer Ağırlığı} = \frac{56100}{150} = 374 \tag{5.7}$$

$$OH\ Denkliği = \frac{75\ \times 60/100}{374} = 0.120 \tag{5.8}$$

$$\frac{NCO}{OH} = \frac{0.0517}{0.120} = 0.43 \tag{5.9}$$

Hesaplama 2: 20 g DURANATE TKA-100 Poliizosiyanat alındığı varsayılarak; tekrardan eşitlik 5.1 ve 5.2 kullanılarak, eşitlik 5.11'de verilen NCO değeri bulunmuştur.

$$\text{NCO Eşdeğer Ağırlığı} = \frac{4200}{21.7} = 193.55 \tag{5.10}$$

$$NCO\ Denkliği = \frac{20\ \times 100/100}{193.55} = 0.103 \tag{5.11}$$

Tekrar 75 g Macrynal SM 510n/60LG poliol alındığı varsayılarak; eşitlik 5.8 ve 5.11 kullanılarak bulunan OH değeri ile NCO değeri eşitlik 5.12'de gösterildiği gibi oranlanmıştır.

$$\frac{NCO}{OH} = \frac{0.103}{0.120} = 0.86 \tag{5.12}$$

Buradan NCO/OH=1 olması için, NCO Eşdeğer ağırlığı = 0.120 olmalıdır. Bu durumda; eşitlik 5.13'de verildiği gibi izosiyanat reçine ağırlığının 23.2 g alınması gerektiği sonucu elde edilmiştir.

$$0.120 = \frac{Reçine\ Ağırlığı\ \times 100/100}{193.55} \tag{5.13}$$

Son durumda 23.2 g DURANATE TKA-100 ve 75 g Macrynal SM 510n/60LG kullanılır ise NCO/OH = 1 olmaktadır. Miktarları %10 olarak alınarak ilk reçete belirlenmiştir.

5.2.2. Elde Edilen PU Çözeltilerinden Kaplama Hazırlanması

Poliol olarak Cytec-Macrynal SM-510N/60LG ve Tegomer H-Si 2311, izosiyanat olarak Duranate TKA-100 ve Wannate MDI-100 kullanılarak elde edilen katkılı ve katkısız poliüretan çözeltileri cam ve alüminyum yüzeylere daldırma yöntemi ve püskürtme yöntemi ile kaplanarak poliüretan kaplamalar/filmler elde edilmiştir.

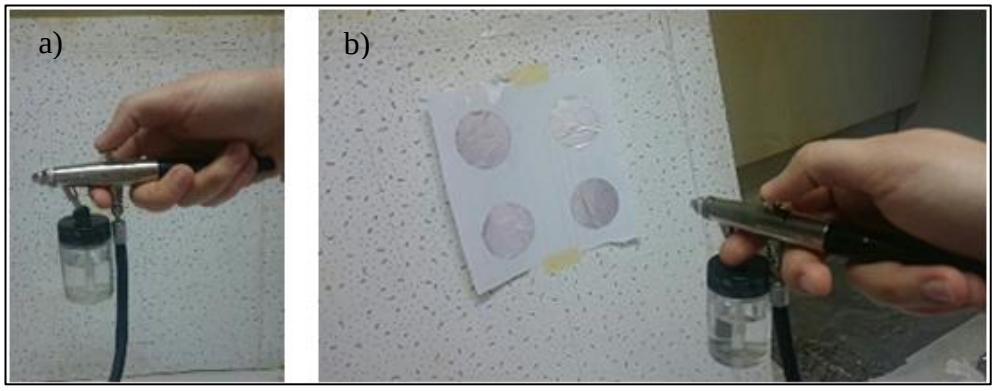
5.2.2.1. Daldırma (Dip Coating) Yöntemi ile Cam ve Alüminyum Yüzeyler Üzerine PU Film Atılması

Temiz cam lameller, katkılı ve katkısız olarak hazırlanan poliüretan çözeltileri içerisine Şekil 5.5'de görülen "Dipper Cihazı" ile daldırılarak ince düz film olarak kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülmüştür.

Şekil 5.5: Daldırarak kaplama cihazı (dip coater).

5.2.2.2. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Cam ve Alüminyum Yüzeyler Üzerine PU Film Atılması

Elde edilen katkılı ve katkısız poliüretan çözeltiler, alüminyum ve cam yüzeylere, Şekil 5.6'da görülen, sıkıştırılmış hava ile çalışan "Badger 175-7 Sprey Tabancası" ile püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların temas açıları ölçüldü, mikroskop görüntüleri alındı ve kalem sertlik testleri yapıldı.



Şekil 5.6: a) Badger 175-7 sprey tabancası ve haznesi,
b) Alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile kaplama atılması.

5.2.3. Elde Edilen Yüzeylerin Karakterizasyonu

Daldırma ve sprey yöntemi ile poliüretan kaplama atılan yüzeylerin karakterizasyonları için, temas açıları ölçülmüştür, mikroskop görüntüleri alınmıştır ve kalem sertlik testleri yapılmıştır.

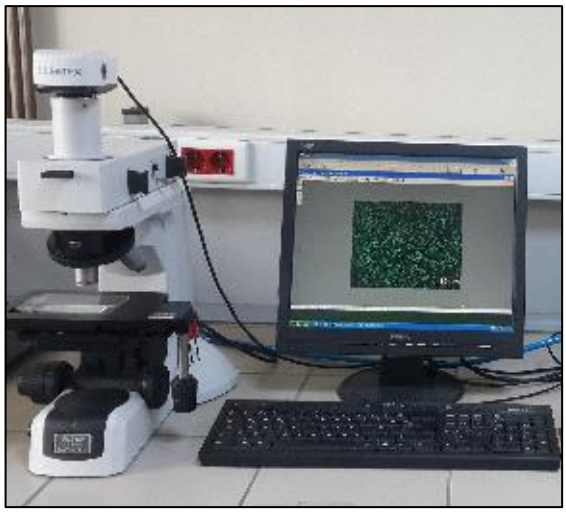
5.2.3.1. Yüzeylerin Temas Açılarının Ölçülmesi

Poliüretan kaplama atılan yüzeylerin temas açıları Şekil 5.7'de görülen "KSV CAM-200" temas açısı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Denge temas açısı ölçümü için yüzeyler üzerine cihaza bağlı dispenser yardımıyla 5 µl saf su damlası oluşturularak, cihaza bağlı kamera yardımı ile hazırlanan kaplamalar üzerindeki su damlasının resmi çekildi ve yüzeyle verdiği temas açıları ölçüldü.

Şekil 5.7: KSV CAM-200 temas açısı ölçüm cihazı.

5.2.3.2. Yüzeylerin Optik Mikroskop Görüntülerinin Alınması

Poliüretan kaplamaların atıldığı cam lameller Şekil 5.8'de görülen NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskop cihazı kullanılarak görüntülendi ve bilgisayar ortamına aktarılarak incelendi.

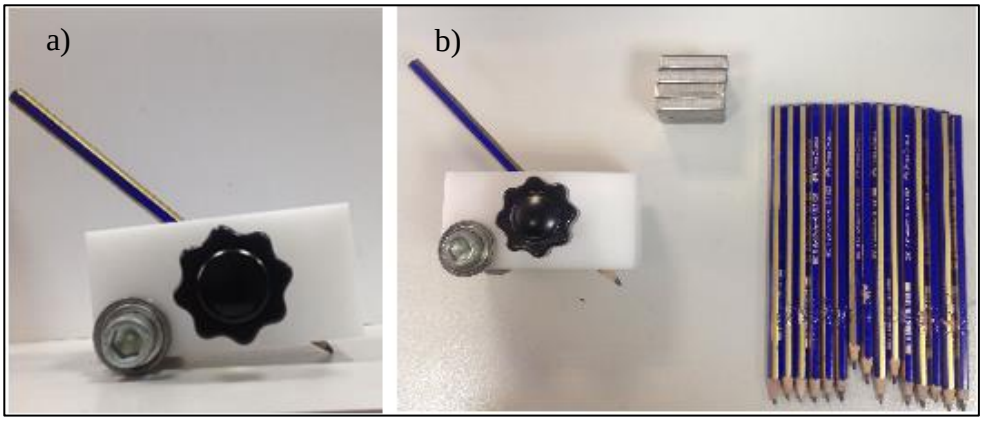


Şekil 5.8: NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskop cihazı.

5.2.3.3. Yüzeylerin Sertlik/Aşınma Testlerinin Yapılması

Elde edilen kaplamaların aşınma testleri "Kalem Sertlik Testi (Pencil Hardness Test)" olarak bilinen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Denemelerimizde bu testi gerçekleştirirken, en yumuşaktan en serte doğru; 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H şeklide sıralanan bir kalem seti kullanılmıştır.

Kalem sertlik testi Şekil 5.9'da görülen şekilde, 500 gram ağırlığındaki kalem sertlik testi aparatına 45°'lik açı verecek şekilde kalem sıkıştırılması ve sertliği/aşınma direnci ölçülecek yüzeye kalemin ucu değecek şekilde, aparatın yüzey üzerinde hareket ettirilmesi ile yapılmaktadır.



Şekil 5.9: a) Kalem sertlik ölçüm aparatı, b) Kalem sertlik ölçüm seti.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak Hazırlanan Tek Katlı Poliüretan Kaplamalar

Alifatik izosiyanat ve akrilik poliolün reaksiyonu ile katkılı ve katkısız poliüretan kaplamalar hazırlanmıştır.

6.1.1. Katkısız PU Kaplamalar

Poliol ve izosiyanatın katkı maddesi olmaksızın reaksiyonu ile elde edilen poliüretan kaplamalar yüzeylere sprey atılarak ve daldırılarak kaplanmıştır.

6.1.1.1. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar

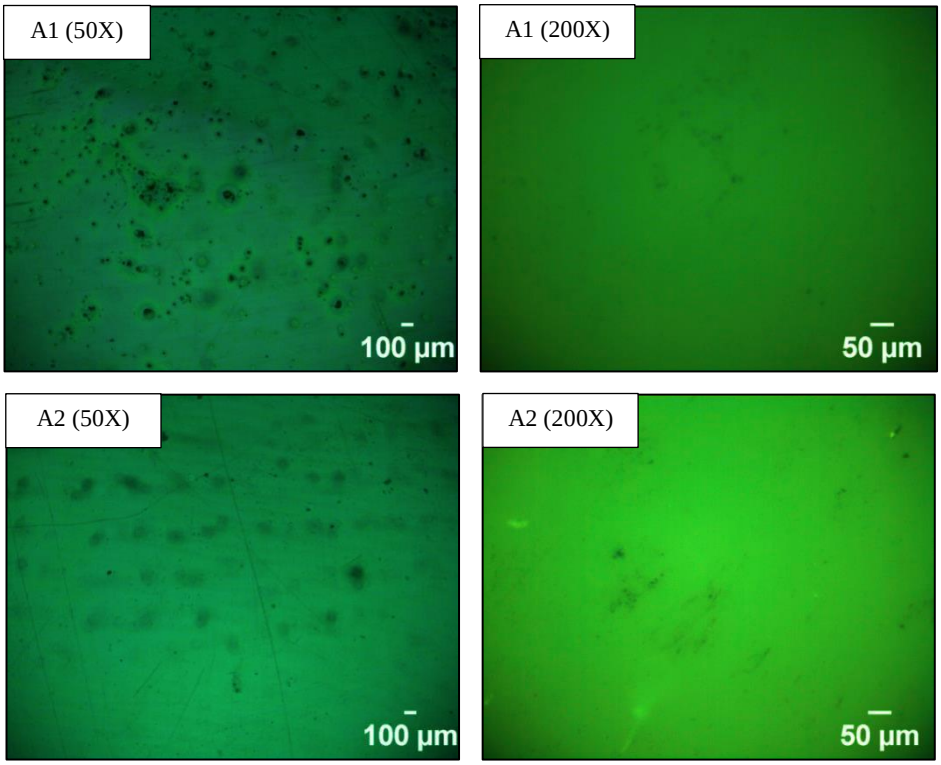
100 ml'lik beher içerisine Tablo 6.1'de belirtilen miktarlarda alifatik izosiyanat (TKA 100) ve toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise yine Tablo 6.1'de belirtilen miktarlarda akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklendi. Son karışımın üzerine Tablo 6.1'de belirtilen miktarlarda toluen eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltileri dip coating yapılarak cam yüzeye kaplandı.

Elde edilen her bir kaplamanın temas açıları ölçülmüştür, kalem sertlik testleri yapılmıştır ve mikroskop görüntüleri alınmıştır. Aşağıdaki tablo ve şekillerde sonuçlar verilmiştir. Alifatik izosiyanat ve akrilik poliol ile elde edilen kaplamalara A1, A2,….. vs. olarak numaralandırma yapılmıştır.

Tablo 6.1: Alifatik izosiyanat ve akrilik poliol ile hazırlanan tek katlı katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti		İlave Toluen (ml)	θ (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol	Toluen (ml)			
A1	0.93	10	3	6	30	82	-
A2	1.95	13	6.3	14	-	79	3B

A2 nolu denemede elde edilen kaplamanın çok şeffaf ve sağlam olduğu, elastik yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu reçetenin kompozisyonunun çok iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak elde edilen temas açılarının çok düşük olması nedeni ile katkı maddeleri kullanılarak denemelerin devam ettirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6.1: Alifatik izosiyanat ve akrilik poliol ile hazırlanan tek katlı katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

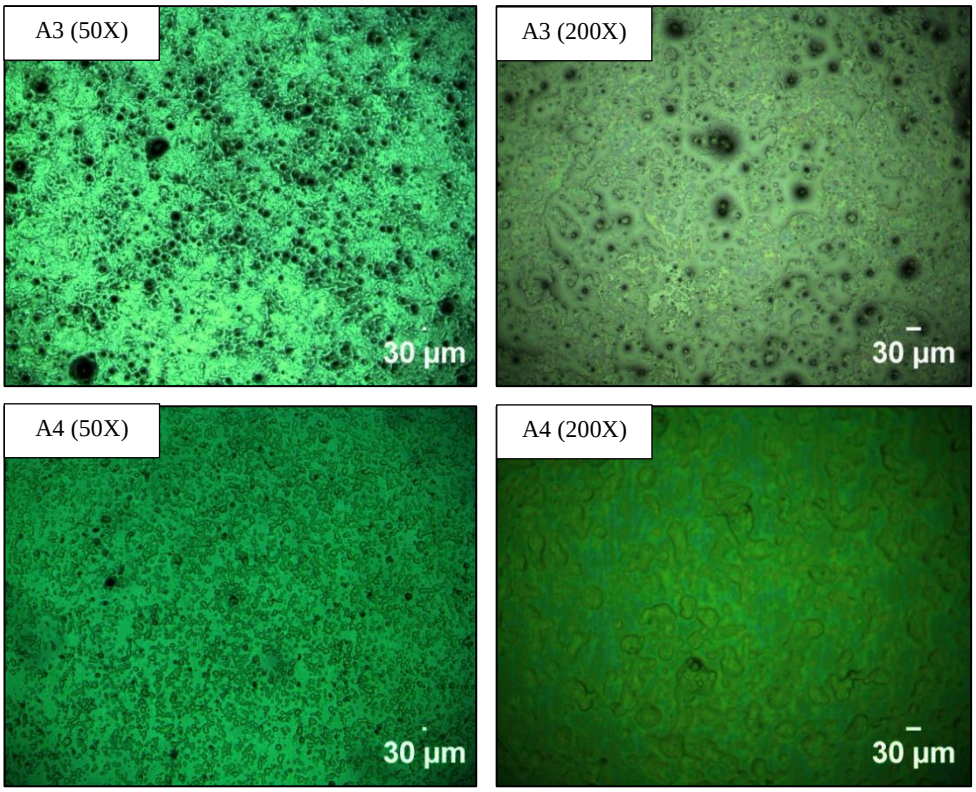
6.1.1.2. Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Katkısız PU Kaplamalar

100 ml'lik bir beher içerisine Tablo 6.2'de belirtilen miktarda alifatik izosiyanat (TKA 100) ve toluen konulup karıştırıldı. Üzerine akrilik poliol (Macrynal Cytec) + toluen karışımı eklendi ve 30 dk karıştırıldı. Sonrasında Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve 30 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkısız PU çözeltileri cam ve alüminyum olmak üzere iki farklı yüzeye sprey yöntemi ile püskürtülmüştür. Elde edilen her bir kaplamanın temas açıları ölçülmüştür, kalem sertlik testleri yapılmıştır ve mikroskop görüntüleri alınmıştır. Aşağıdaki tablo ve şekillerde sonuçlar verilmiştir.

Tablo 6.2: Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonu ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti (1)		Poliol (2)	θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Silanlı Poliol (g)	Cam	Al.	
A3	1.95	13	3.3	7	3.3	89	84	8B
A4	1.3	9	3.2	7	2.5	117	-	>8B

A3 denemesinde elde edilen kaplamanın A4 denemesine göre biraz daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Ancak her iki kaplamada da Tegomer Silanlı Poliol nedenli olarak yağımsı bir yüzey oluşmuştur. Elde edilen temas açıları oldukça düşüktür. Elde edilen yüzeyler ne istediğimiz süperhidrofobik özelliği, ne de yeterli dayanıklılık özelliğini gösterememiştir.



Şekil 6.2: Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonu ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.1.2. Katkı Maddesi Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar

6.1.2.1. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak, Silika Partikülleri ile Hazırlanan Katkılı PU Kaplamalar

100 ml'lik beher içerisine aşağıdaki tablolarda belirtilen miktarda alifatik izosiyanat (TKA 100) ve toluen konuldu ve karıştırıldı. Üzerine akrilik poliol (Macrynal Cytec) + toluen karışımı eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Sonrasında toluen içerisinde dispers edilen silika partikülleri eklenmiştir. Hazırlanan silikalı PU çözeltilerinden bir kısmı daldırma (dip coating) yöntemi ile cam yüzeye kaplanırken, bir kısmı cam ve alüminyum olmak üzere iki farklı yüzeye sprey tabancası ile püskürtülerek kaplanmıştır.

Tablo 6.3: Daldırma yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti		Katkı Çözeltisi		θ (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Silika (g)	Toluen (ml)		
A5	4.65	6	15	7	3 (A200)	25	92	>7H
A6	4.65	6	15	7	3 (R974)	25	81	>7H
A7	4.65	6	15	7	3 (A380)	25	109	>7H
A8	1.95	13	6.3	14	1.5 (A380)	30	108	>7H

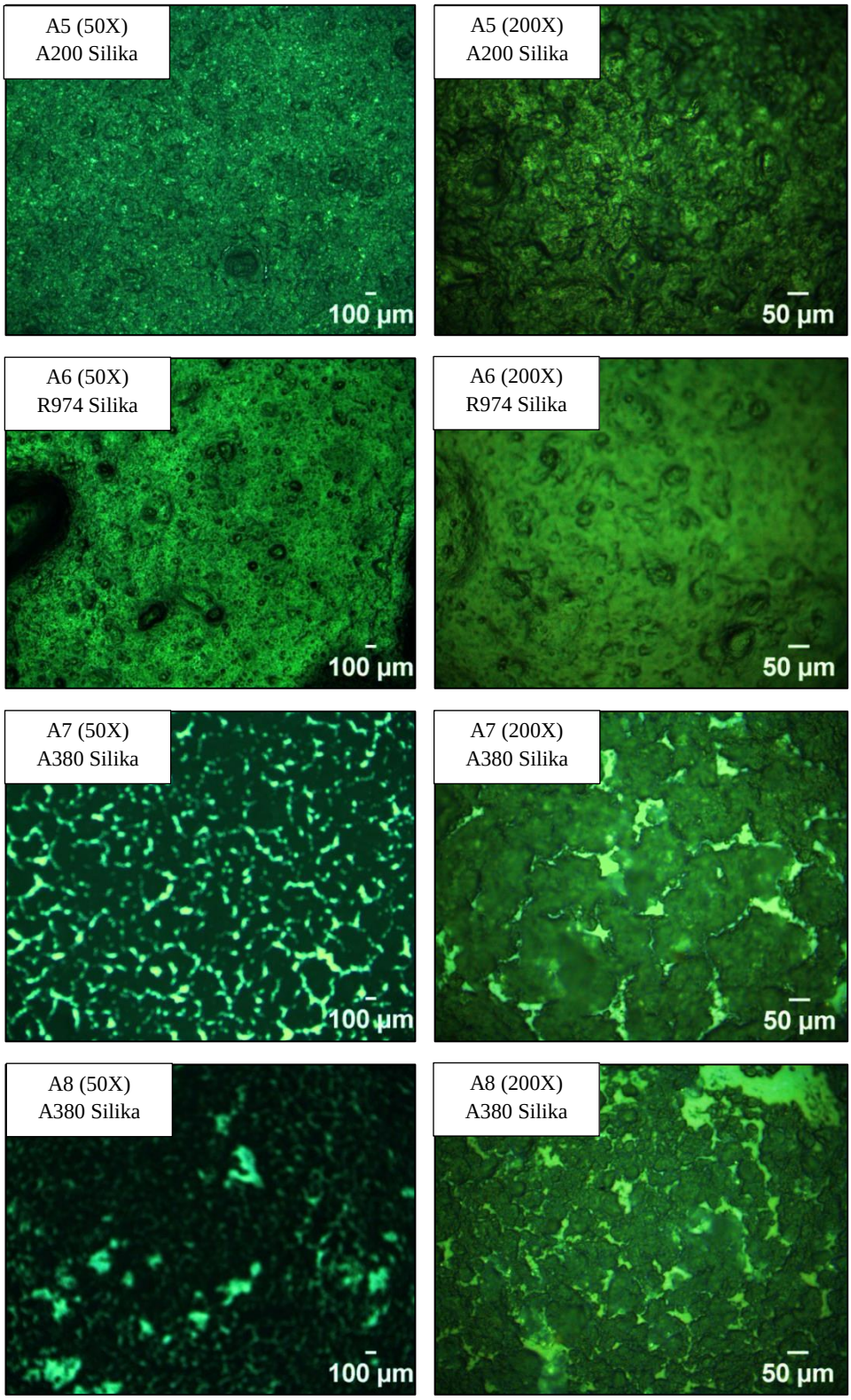
Daldırma yöntemi ile hazırlanan A5, A6, A7 ve A8 kaplamalarının sağlam ancak temas açılarının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Mikroskop görüntülerinden de anlaşılacağı üzere hem homojen dağılım, hem pürüzlülük olarak en iyi yüzey özelliğine sahip kaplama A200 silika partikülleri içeren A5 nolu kaplamadır.

Tablo 6.4: Sprey yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

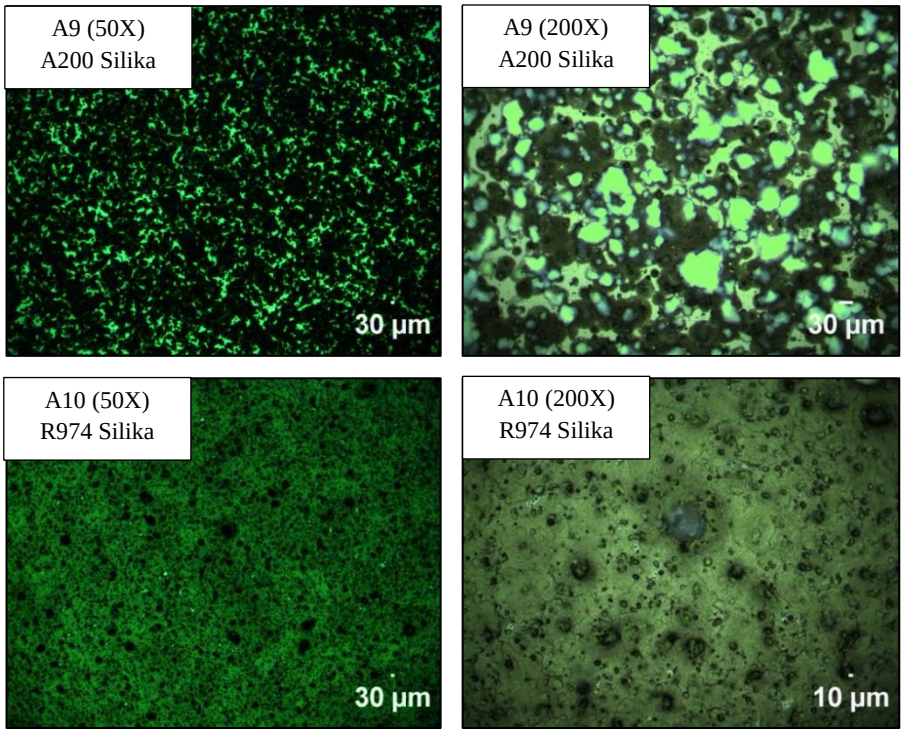
No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti		Katkı Çözeltisi		Temas Açısı (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Silika (g)	Toluen (ml)		
A9	1.95	13	6.3	14	1.5 (A200)	30	141	8B
A10	1.95	13	6.3	14	1.5 (R974)	30	119	3B

Sprey tabancası ile püskürtme yöntemiyle hazırlanan A9 ve A10 nolu kaplamalara baktığımızda ise R974 silika partikülü kullanılarak hazırlanan

kaplamanın A200 silika partikülü içeren kaplamaya göre daha dayanıklı olduğu ancak temas açısının düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 6.3: Daldırma yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.



Şekil 6.4: Sprey tabancası yöntemi ile hazırlanan, silika katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

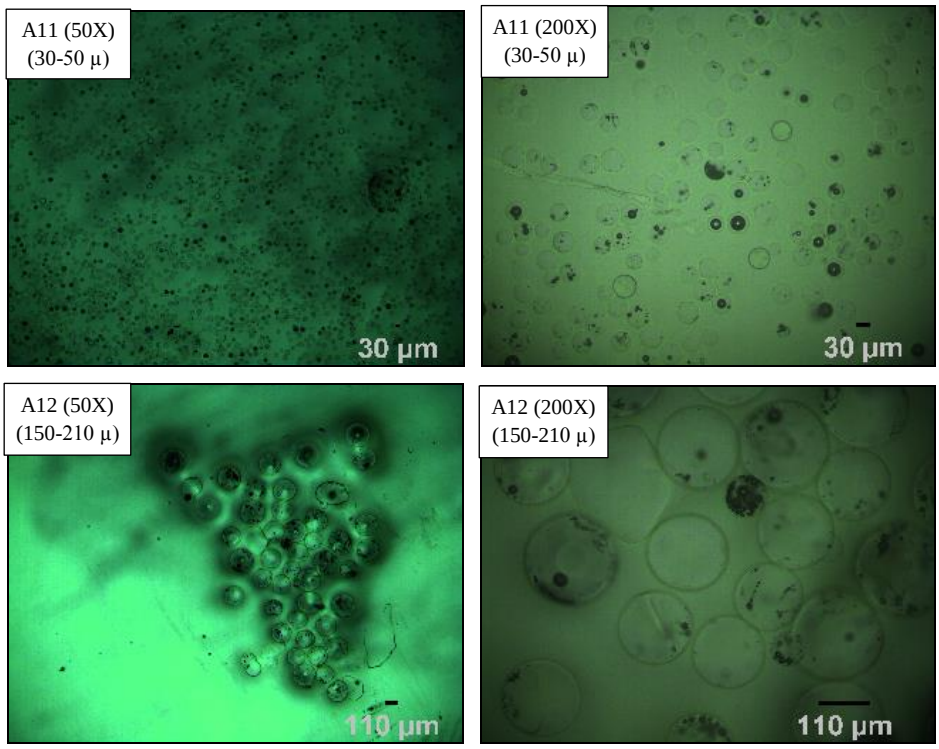
6.1.2.2. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak, Cam Küreler ile Hazırlanan PU Kaplamalar

Aşağıdaki iki denemede; 50 ml'lik bir beher içerisine Tablo 6.5'de belirtilen miktarda akrilik poliol (Macrynal Cytec) ve toluen konulup karıştırıldıktan sonra, toluen içerisinde ıslatılmış olan cam küreler eklendi. Sonrasında bu karışım üzerine alifatik izosiyanat (TKA 100) + toluen karışımı eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi pastör pipetle cam yüzeylere damlatıldı. Elde edilen kaplamaların temas açıları ölçüldü ve mikroskop görüntüleri alındı.

Tablo 6.5: Cam küreler kullanılarak hazırlanan katkılı PU kaplamaların içeriği ve temas açıları.

No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti		Katkı Çözeltisi		Temas Açısı (^{o})
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Cam Küre µ (g)	Toluen (ml)	
A11	1.95	5	6.3	4	0.8 (30-50)	1	87
A12	1.95	5	6.3	4	0.8 (150-210)	1	92

30-50 µ boyutundaki cam kürecikler ile edilen polimer kaplamada partiküller homojen olarak dağılırken, 150-210 µ boyutundaki cam kürecikler ile hazırlanan PU kaplamada cam kürecikler homojen dağılmamıştır, tek bir noktada toplanmıştır. Polimer çözeltisi cam küreciklerin üzerine çıktığı için düşük temas açıları gözlemlenmiştir.



Şekil 6.5: Cam küreler kullanılarak hazırlanan katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

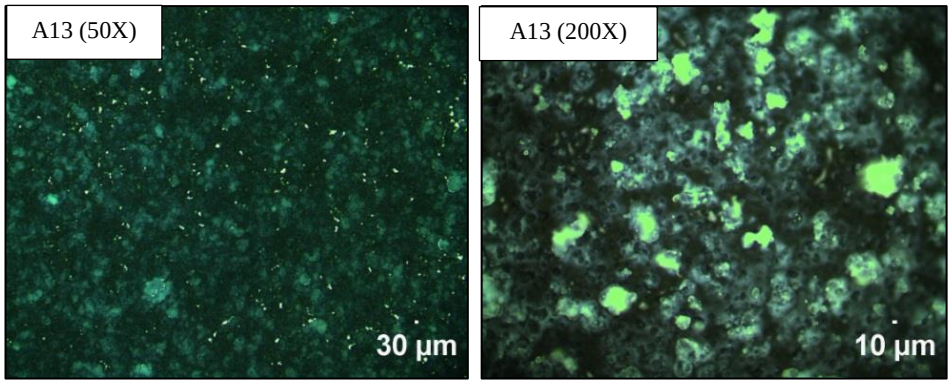
6.1.2.3. Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Katkılı PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde Tablo 6.6'da belirtilen miktarda alifatik izosiyanat (TKA 100) belirtilen miktarda toluen içerisinde çözüldü. Üzerine akrilik poliol + toluen karışımı ve Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve 30 dk karıştırıldı. Sonrasında toluen içerisinde dispers edilen silika partikülleri ilave edildi ve karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkılı PU çözeltileri cam ve alüminyum olmak üzere iki farklı yüzeye sprey yöntemi ile püskürtülmüştür.

Tablo 6.6: Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonuyla hazırlanan katkılı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti			Katkı Çözeltisi		θ (°)	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Silanlı Poliol (g)	A200 Silika (g)	Toluen (ml)	Cam	
A13	1.95	13	3.3	7	3.3	1.5	40	145	>8B

Akrilik poliol ve silanlı poliolün alifatik izosiyanat ile reaksiyonuyla elde edilen ve hidrofilik A200 silika partikülleri kullanılarak hazırlanan A13 numaralı PU kaplamanın temas açısı değerlerinin iyi olduğu ancak sağlam olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.6: Alifatik izosiyanatın akrilik ve silanlı poliol ile reaksiyonuyla hazırlanan katkılı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.2. Alifatik İzosiyanat ve Akrilik Poliol Kullanılarak Hazırlanan Çok Katlı Poliüretan Kaplamalar

Sağlam kaplamalar elde etmek amacı ile mekanik direnci iyi olan poliüretan kaplamanın yüzeylere atılması için üç farklı uygulama yapılmıştır.

6.2.1. Birinci Katına Dayanıklı Katkısız PU Kaplama Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

Kaplama atılmamış/boş yüzeye ilk olarak mekanik direnci iyi olan poliüretan kaplama atılmıştır ve kaplama kuruduktan sonra ikinci kat kaplama uygulanmıştır.

6.2.1.1. İkinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik Poliol ile Reaksiyonuyla Hazırlanan Katkılı PU Atılan Kaplamalar

Birinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı**:** 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi sprey tabancası ile cam ve alüminyum yüzeylere püskürtülerek kaplandı.

İkinci Kat Katkılı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Tablo 6.7'de belirtilen miktarda alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine yine Tablo 6.7'de belirtilen miktarda akrilik poliol (Cytec Macrynal)-toluen karışımı eklenerek, 30 dk karıştırıldı. Sonrasında silika + toluen karışımı eklendi ve manyetik karıştırıcıda 30 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi daha önceden dayanıklı PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzey üzerine sprey yöntemi ile kaplandı.

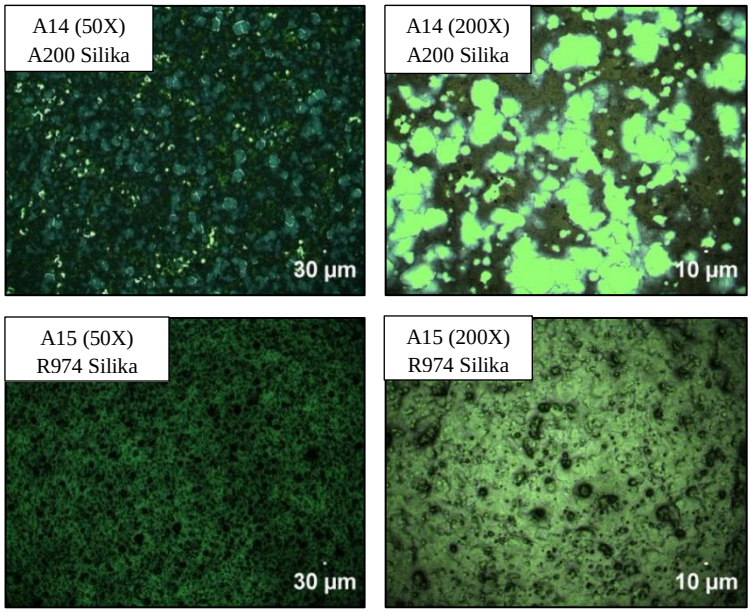
A14 numaralı denemeyi A9 numaralı kaplama ile kıyasladığımızda aralarındaki tek fark A9 kaplama direk cam yüzey üzerine atılırken, A14 kaplama üzerine dayanıklı PU kaplama atılan cam yüzey üzerine atılmıştır. Dayanıklı PU kaplama üzerine katkılı PU kaplamayı attığımızda kalem sertlik testi sonuçlarının biraz daha iyi çıktığı (8B den 2B'ye yükseldiği) gözlemlenmiştir. A15 numaralı kaplamayı da A10 numaralı kaplama ile karşılaştırdığımızda yine kaplamanın

sağlamlığında iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Temas açılarında ise herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Tablo 6.7: Katkısız PU kaplama üzerine, katkılı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

1.KATA ATILAN PU KAPLAMA			
İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti	
TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)
1.95	13	6.3	14

2.KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA								
No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti		Katkı Çözeltisi		θ (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Silika (g)	Toluen (ml)		
A14	1.95	13	6.3	14	1.5 A200	30	145	2B
A15	1.95	13	6.3	14	1.5 R974	30	118	B



Şekil 6.7: Katkısız PU kaplama üzerine, katkılı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.2.1.2.İkinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Katkısız PU Atılan Kaplamalar

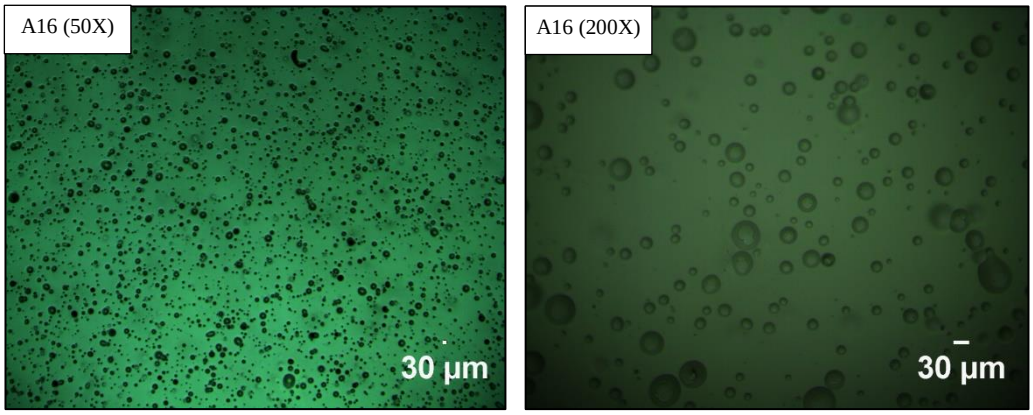
Birinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı**:** 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi sprey tabancası ile cam ve alüminyum yüzeylere püskürtülerek kaplandı.

İkinci Kat Katkısız PU Kaplamanın Hazırlanışı: Tablo 6.8'de belirtilen miktarda alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine yine Tablo 6.8'de belirtilen miktarda Akrilik poliol ve toluen karışımı eklenerek, 30 dk karıştırıldı. Sonrasında Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve manyetik karıştırıcıda 30 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi daha önceden dayanıklı PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzey üzerine sprey yöntemi ile kaplandı.

Tablo 6.8: Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren katkısız PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

<table>
<tr><td colspan="8">1.KATA ATILAN PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>1.95</td><td>13</td><td>6.3</td><td>14</td></tr>
<tr><td colspan="8">2.KATA ATILAN KATKISIZ PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td><td rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td><td rowspan="2">θ (^{o})</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>A16</td><td>1.3</td><td>9</td><td>3.2</td><td>7</td><td>2.5</td><td>106</td><td>5H</td></tr>
</table>

Pürüzlü, sağlam ve yağımsı özellikte şeffaf bir kaplama elde edilmiştir. A4 numaralı deneme ile kıyasladığımızda, A4 nolu denemede kalem sertlik sonucumuz >8B çıkarken, A16 nolu denemede 5H çıkmıştır. Cam yüzeye önce dayanıklı PU kaplama atıp sonra ikinci kaplamayı attığımızda kaplama sertliğinde çok ciddi iyileşme gösterdiğini gözlemledik.



Şekil 6.8: Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren katkısız PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.2.1.3. İkinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Silika Katkılı PU Atılan Kaplamalar

Birinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı**:** 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi sprey tabancası ile cam yüzeye püskürtülerek kaplandı.

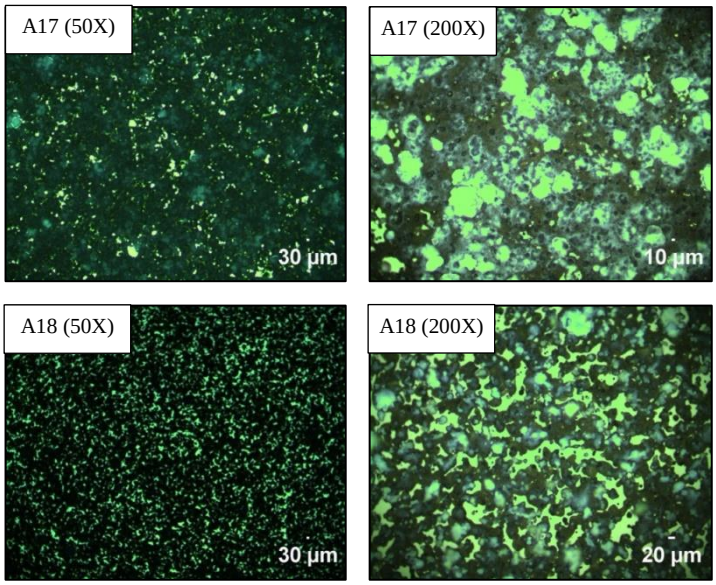
İkinci Kat Katkılı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Tablo 6.9'da belirtilen miktarda alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine yine Tablo 6.9'da belirtilen miktarda akrilik poliol (Cytec Macrynal) + toluen karışımı ve Tegomer Silanlı Poliol eklenerek, 30 dk kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ayrı bir beherde hazırlanan silika + toluen karışımı eklendi ve 30 dk daha karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi daha önceden dayanıklı PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzey üzerine sprey yöntemi ile kaplandı.

Tablo 6.9: Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren silikalı PU atılan kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

1.KATA ATILAN PU KAPLAMA			
İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti	
TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)
1.95	13	6.3	14

2.KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA									
No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti			Katkı Çözeltisi		θ (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Silanlı Poliol (g)	A200 Silika (g)	Toluen (ml)		
A17	1.95	13	3.3	7	3.3	1.5	40	145	>8B
A18	1.3	9	3.2	7	2.5	2.1	45	152	>8B

Başarılı bir kaplama olduğunu düşündüğümüz A16 denemesine silika katarak A18 kaplamasını elde ettiğimizde aynı kaplama sertliği özelliğinin devam etmediğini gözlemledik.



Şekil 6.9: Katkısız PU kaplama üzerine, iki farklı poliol içeren silikalı PU atılan kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.2.2. İkinci Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

Yüzey üzerine aşağıda belirtilen şekillerde hazırlanan kaplamalar atıldıktan sonra, mekanik direnci iyileştirmek için bu kaplama üzerine ikinci kat olarak sağlam poliüretan kaplama atılmıştır.

6.2.2.1. Birinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Katkısız PU Atılan Kaplamalar

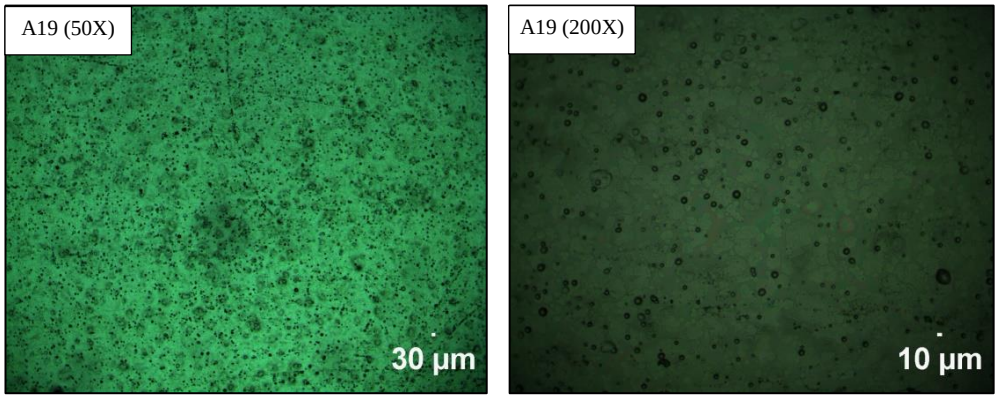
Birinci Kat İki Farklı Poliol İçeren Katkısız PU Kaplamanın Hazırlanışı: alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü ve üzerine akrilik poliol (Cytec Macrynal) + toluen karışımı eklenerek 30 dk karıştırıldı. Sonrasında Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve 30 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan PU çözeltisi cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtüldü.

İkinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı: 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 İzosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi daha öncesinde başka bir PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Sonuçlar incelendiğinde dayanıklı PU kaplamanın üst katmana atılması mekanik dirençte iyileşme olmasını sağlayamamıştır.

Tablo 6.10: İki farklı poliol içeren katkısız PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı, çok katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

1.KATA ATILAN, İKİ FARKLI POLİOL İÇEREN KATKISIZ PU KAPLAMA							
İzosiyanat Komponenti			Poliol Komponenti			Silanlı Poliol (g)	
TKA 100 (g)		Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)		Toluen (ml)		
1.3		9	3.2		7	2.5	
2.KATA ATILAN DAYANIKLI PU KAPLAMA							
No	İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti		θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)	Cam	Al.	
A19	1.95	13	6.3	14	100	111	>8B



Şekil 6.10: İki farklı poliol içeren katkısız PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.2.2.2. Birinci Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Hazırlanan Silika Katkılı PU Atılan Kaplamalar

Birinci Kat İki Farklı Poliol İçeren Katkılı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü ve üzerine akrilik poliol (Cytec Macrynal) + toluen karışımı eklenerek 30 dk karıştırıldı. Sonrasında Tegomer Silanlı

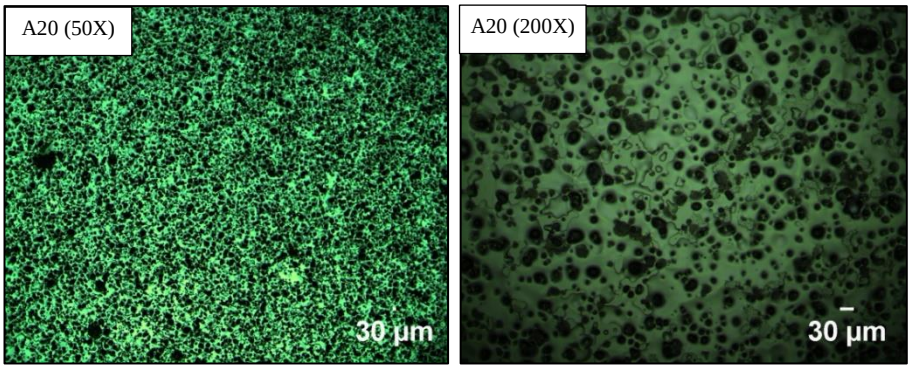
Poliol eklendi ve 30 dk kadar daha karıştırıldıktan sonra toluen içerisinde dispers edilmiş silika eklendi, 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan PU çözeltisi cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtüldü.

İkinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı: 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi daha öncesinde başka bir PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Tablo 6.10: İki farklı poliol içeren katkısız PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı, çok katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

<table>
<tr><td colspan="7">1.KATA ATILAN İKİ FARKLI POLİOL İÇEREN KATKILI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td><td rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td><td rowspan="2">A200 Silika (g)</td><td rowspan="2">Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>1.3</td><td>9</td><td>3.2</td><td>7</td><td>2.5</td><td>2.1</td><td>45</td></tr>
<tr><td colspan="7">2.KATA ATILAN DAYANIKLI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td><td rowspan="2">θ (^{o})</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>A20</td><td>1.95</td><td>13</td><td>6.3</td><td>14</td><td>114</td><td>3B</td></tr>
</table>

A18 numaralı kaplama üzerine dayanıklı PU kaplama atılarak elde edilen bu kaplamayı A18 numaralı kaplama ile kıyasladığımızda, dayanıklı PU kaplamanın üst kata atılması ile mekanik direncin biraz iyileştiğini ancak temas açısı değerinin düştüğünü gözlemledik.



Şekil 6.11: İki farklı poliol içeren katkılı PU kaplama üzerine, dayanıklı PU kaplamanın atıldığı çok katlı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.2.3. İlk ve Son Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar

Orta kata atılacak olan poliüretanın katkılı ve katkısız olarak sentezlenmesi ile iki farklı şekilde uygulama yapılmıştır.

6.2.3.1. Orta Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Katkısız PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar

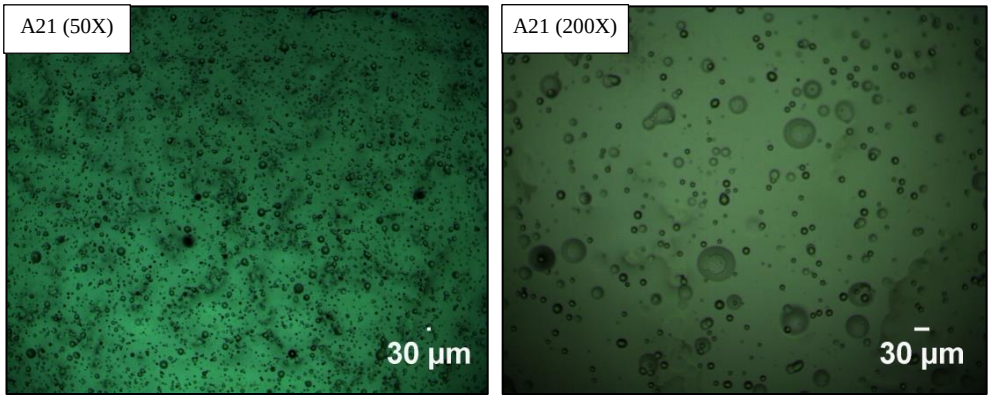
İlk ve Son Kata Atılan Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı: 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Orta Kata Atılan, İki Farklı Poliol ve Alifatik İzosiyanatın Reaksiyonu İle Elde Edilen Katkısız PU Kaplamanın Hazırlanışı: Alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü ve üzerine akrilik poliol (Cytec Macrynal) + toluen karışımı eklenerek 30 dk karıştırıldı. Sonrasında Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve 30 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan PU çözeltisi daha önceden dayanıklı PU kaplama atılmış olan cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı. Kaplama kuruduktan sonra üstüne tekrardan ilk kata atılan sağlam PU kaplama atılmıştır.

Tablo 6.12: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren, katkısız PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

<table>
<tr><td colspan="8">İLK VE SON KATA ATILAN PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>1.95</td><td>13</td><td>6.3</td><td>14</td></tr>
<tr><td colspan="8">ORTA KATA ATILAN KATKISIZ PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td><td rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td><td rowspan="2">θ (°)</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>A21</td><td>1.3</td><td>9</td><td>3.2</td><td>7</td><td>2.5</td><td>106</td><td>2B</td></tr>
</table>

A16 numaralı kaplama ile kıyasladığımızda üst kata tekrar dayanıklı PU kaplama atılması ile mekanik direncin artması beklenirken düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 6.12: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkısız PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.2.3.2. Orta Katına Alifatik İzosiyanatın Akrilik ve Silanlı Poliol ile Reaksiyonu ile Hazırlanan Silika Katkılı PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar

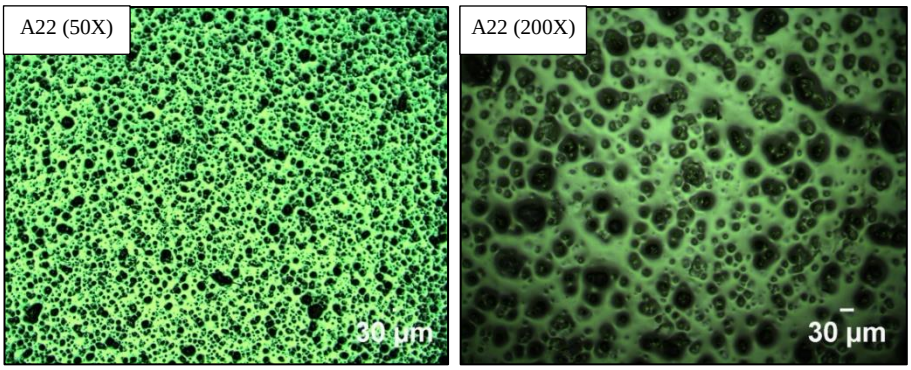
İlk ve Son Kata Atılan Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı: 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Orta Kata Atılan, İki Farklı Poliol ve Alifatik İzosiyanatın Reaksiyonu İle Elde Edilen Katkısız PU Kaplamanın Hazırlanışı: Alifatik izosiyanat (TKA 100) toluen içerisinde çözüldü ve üzerine akrilik poliol (Macrynal Cytec) + toluen karışımı ve Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve 30 dk karıştırıldı. Sonrasında toluen içerisinde dispers edilen silika ilave edilerek 30 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi daha önceden dayanıklı PU kaplama atılmış olan cam ve yüzeye sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı. Kaplama kuruduktan sonra üstüne tekrardan ilk kata atılan sağlam PU kaplama atılmıştır.

Tablo 6.13: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren, katkılı PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

<table>
<tr><td colspan="9">İLK VE SON KATA ATILAN PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2"></td><td colspan="3">Poliol Komponenti</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">TKA 100 (g)</td><td colspan="2">Toluen (ml)</td><td colspan="3">Akrilik Poliol (g)</td><td colspan="2">Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td colspan="2">1.95</td><td colspan="2">13</td><td colspan="3">6.3</td><td colspan="2">14</td></tr>
<tr><td colspan="9">ORTA KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="3">Poliol Komponenti</td><td colspan="2">Katkı Çözeltisi</td><td rowspan="2">θ (°)</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Silanlı Poliol (g)</td><td>A200 Silika (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>A22</td><td>1.3</td><td>9</td><td>3.2</td><td>7</td><td>2.5</td><td>2.1</td><td>45</td><td>133</td><td>4H</td></tr>
</table>

A18 numaralı denemeye göre; üst kata tekrar dayanıklı PU kaplama atılması kaplama sertliğinde önemli artış sağlamıştır. Temas açısında ise düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 6.13: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkılı PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.3. Aromatik İzosiyanat ve Silanlı Poliol Kullanılarak Hazırlanan Tek Katlı Poliüretan Kaplamalar

Hammadde olarak aromatik izosiyanat ve silanlı poliolün kullanıldığı katkılı ve katkısız poliüretan çözeltileri hazırlanmıştır.

6.3.1. Katkısız PU Kaplamalar

Hazırlanan poliüretan çözeltisi katkı maddesi eklenmeksizin yüzeylere kaplanmıştır.

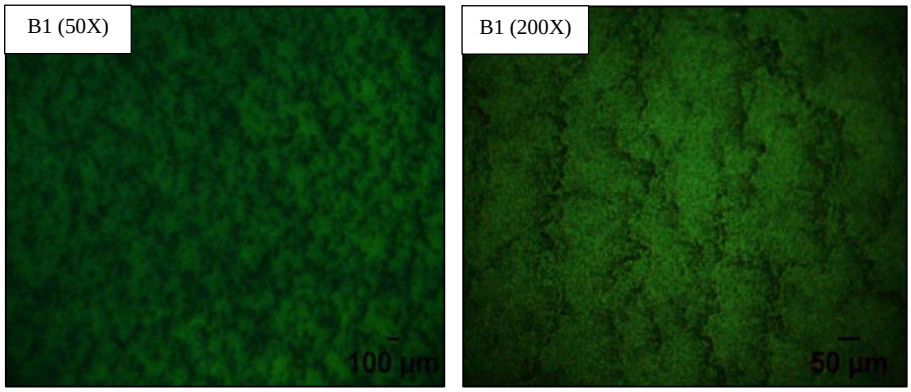
6.3.1.1. Aromatik İzosiyanatın Toluen İçinde, Oda Sıcaklığında Çözünmesi ile Hazırlanan PU Kaplamalar

50 ml'lik bir beher içerisine Tablo 6.14'de belirtilen miktarlarda aromatik izosiyanat (MDI) tartıldı ve toluen içerisinde çözüldü. Üzerine Tegomer Silanlı poliol eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daldırma (dip coating) yöntemi ile cam yüzeye kaplandı. Aromatik izosiyanat ve silanlı poliol kullanılarak elde edilen kaplamalar B1, B2,…. vs. olarak numaralandırılmıştır.

Tablo 6.14: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile hazırlanan, dip coating yöntemi ile elde edilen katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	θ (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)			
B1	1.95	2	6.3	115	>7H
B2	0.5	0.5	5	-	-

B1 denemesi sonucunda elastik olmayan, kırılgan, şeffaf olmayan bir kaplama elde edilmiştir. Faz ayrımı gözlemlenmemiştir. B2 denemesinde ise polimerleşme tamamlanmamıştır. İlk hammaddelerimiz olan alifatik izosiyanat ve akrilik poliolün reaksiyonu ile hazırlanan PU kaplamalara kıyasla, aromatik izosiyanat ve tegomer silanlı poliolün reaksiyonundan elde edilen kaplamaların temas açılarının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonucu almamızın nedeni ise poliolümüzdeki silan halkalarıdır.



Şekil 6.14: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile hazırlanan, dip coating yöntemi ile elde edilen katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

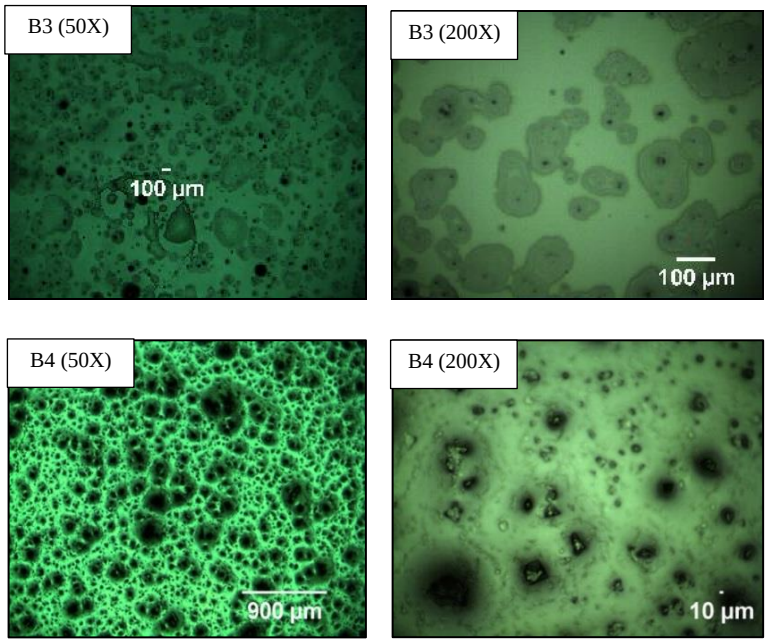
Aşağıdaki denemelerde Tablo 6.15'de belirtilen miktarlar dikkate alınarak, aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözüldü. Sonrasında üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve 10 dk kadar daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde

edilen PU çözeltisi alüminyum ve cam yüzeye sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Tablo 6.15: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile sprey yöntemi ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	θ (°)		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)		Cam	Al.	
B3	0.6	1	5	111	109	>8B
B4	1.5	2	4	107	101	8B

B4 numaralı kaplamanın B3'e göre daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Temas açılarında az miktarda fark bulunmaktadır. Mikroskop görüntüleri Şekil 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.15: Aromatik izosiyanatın toluen içinde, oda sıcaklığında çözünmesi ile sprey yöntemi ile hazırlanan katkısız PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

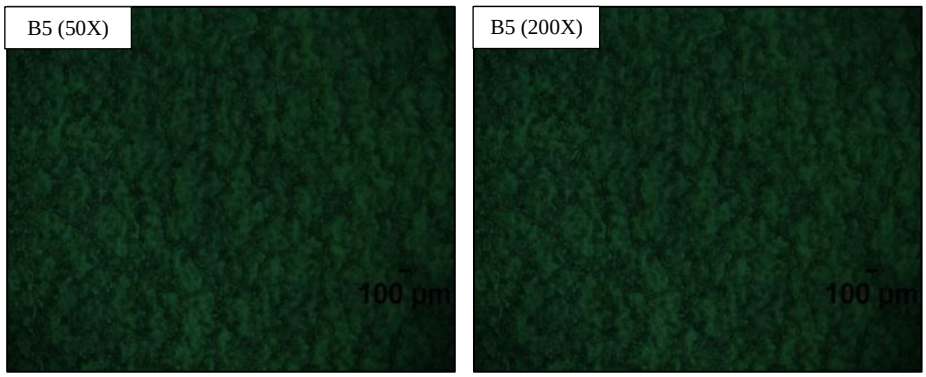
6.3.1.2. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ile Solventsiz Olarak Oda Sıcaklığında ve 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar

- Oda Sıcaklığında Hazırlanan PU: 50 ml'lik bir beher içerisine aromatik izosiyanat (MDI) tartıldı ve 60 ^{o}C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcıda ısıtıldı. Üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklendi ve oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen PU çözeltisi cam yüzeye sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Tablo 6.16: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile oda sıcaklığında hazırlanan PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	θ (^{o})	Kalem Sertlik Testi (500 g)
B5	1.95	6.3	107	3H
B6	0.5	5	110	-

B5 numaralı kaplamayı incelediğimizde iyi yüzey özelliğine sahip olduğunu, katkı maddesi olmaksızın da iyi temas açısı verdiğini ve polimerleşmenin gerçekleştiğini gözlemledik. B6 numaralı denemede ise polimerleşme tamamlanmamıştır.



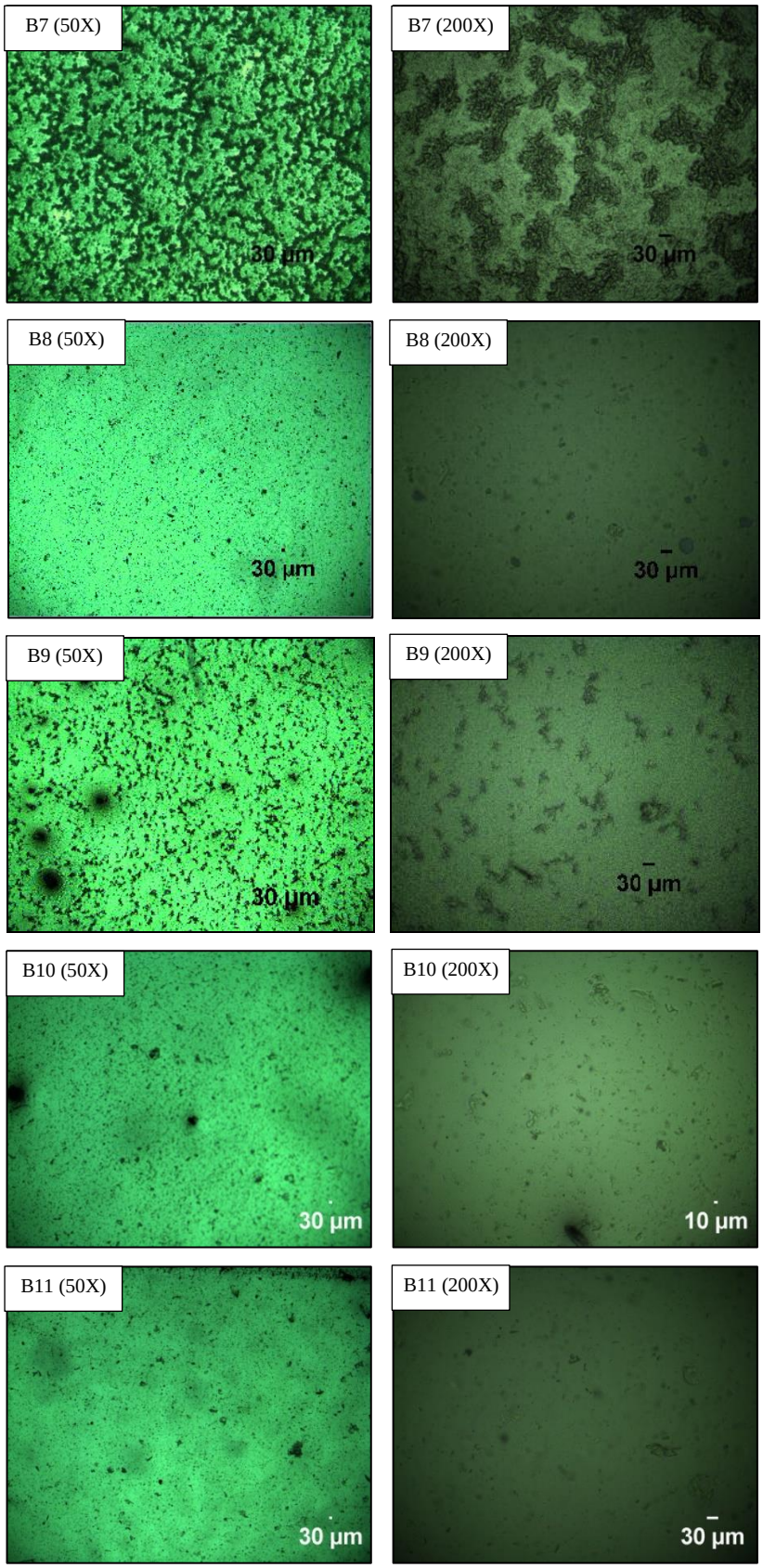
Şekil 6.16: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile oda sıcaklığında hazırlanan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

• 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU: Aşağıdaki denemelerde bahsi geçen oranlar dikkate alınarak, B5 ve B6 denemeleri tekrarlanarak, 5 farklı deneme yapılmıştır. Denemeler solventsiz olarak gerçekleştirilmiştir. Aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcıda ısıtıldı. Üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklenerek, reaksiyon 60 ^{o}C'de, devam ettirildi. Elde edilen PU çözeltisi ikişer adet cam ve alüminyum yüzeylere uygulandı ve bunlardan birer tanesi oda sıcaklığında bekletilirken, birer tanesi 100 ^{o}C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi.

Tablo 6.17: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile 60 ^{o}C sıcaklıkta hazırlanan PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	θ (^{o})				Kalem Sertlik Testi (500 g)
			Oda Sıcaklığı		100 ^{o}C		
			Cam	Al.	Cam	Al.	
B7	1.95	6.3	108	109	104	105	>7H
B8	0.5	5	112	112	114	111	>8B
B9	1	5	107	107	107	107	B
B10	0.8	5	107	107	109	109	>7H
B11	0.6	5	114	114	110	110	>7H

Aromatik izosiyanat (MDI) oranı az olduğunda daha şeffaf kaplamalar elde edildiği gözlemlenmiştir. B11 numaralı kaplama hem şeffaf, hem esnek ve dayanıklılık özelliğine sahiptir. Kaplamaların sıcaklıkta hazırlanması temas açısını değiştirmezken, şeffaflık üzerinde olumlu etki göstermiştir. Kaplamaların mikroskop görüntüleri aşağıdaki gibidir.



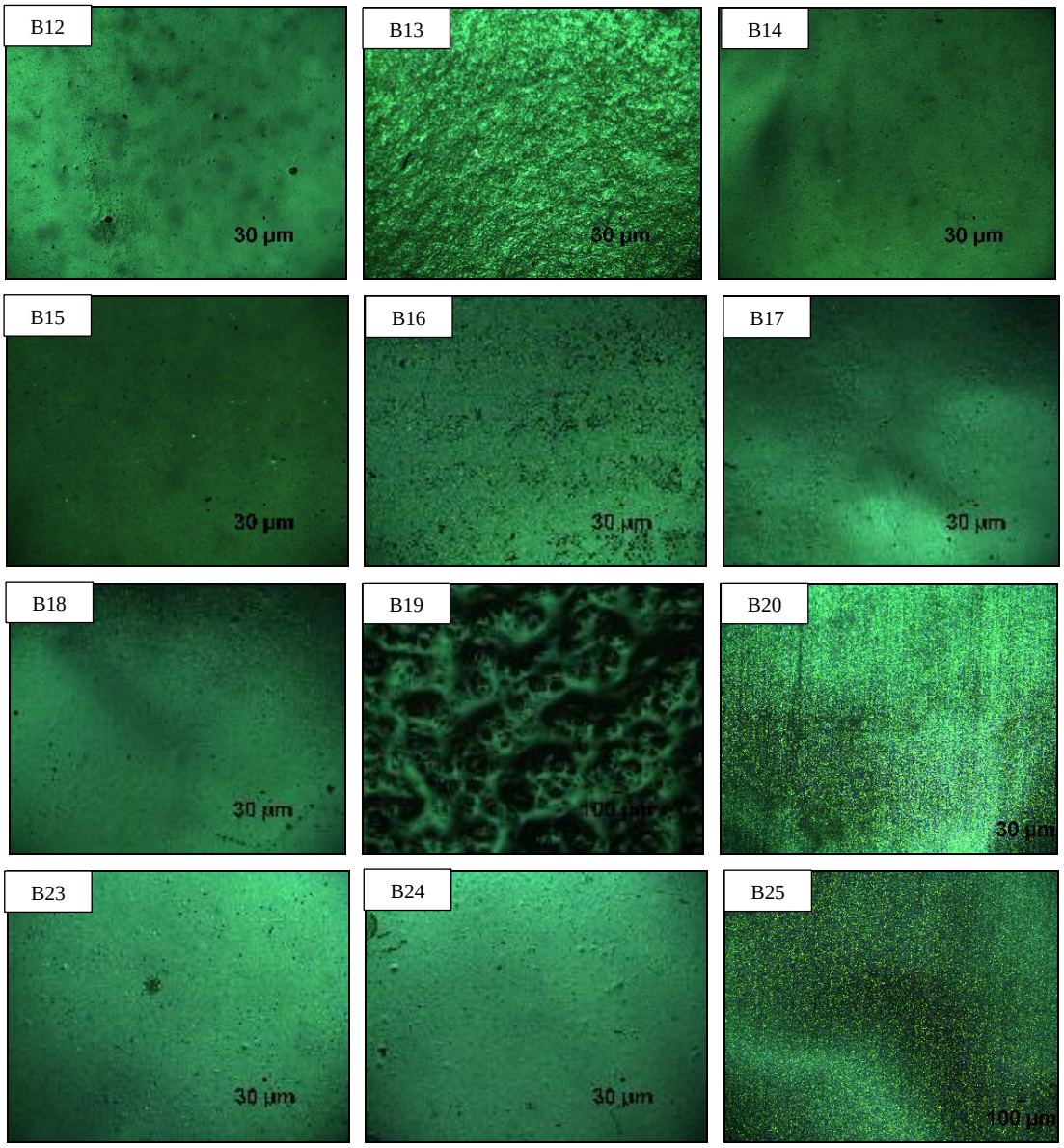
Şekil 6.17: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile 60 ^{o}C sıcaklıkta hazırlanan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.3.1.3. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ve Farklı Solventler Kullanımı ile 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar

Tablo 6.18: Farklı solventlerin kullanılması ile hazırlanan PU kaplamaların içeriği ve temas açıları sonuçları.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	Solvent (ml)	θ (^{o})	
				Oda Sıcaklığı	100 ^{o}C
B12	0.6	5	1 (MEK)	112	108
B13	0.6	5	3 (MEK)	115	-
B14	0.6	5	1 (Toluen)	111	110
B15	0.6	5	3 (Toluen)	115	112
B16	0.6	5	1 (THF)	112	109
B17	0.6	5	3 (THF)	115	110
B18	0.6	5	1 (Etil Asetat)	110	110
B19	0.6	5	3 (Etil Asetat)	111	109
B20	0.6	5	5 (Etil Asetat)	99	89
B21	0.6	5	1 (Bütanol)	-	-
B22	0.6	5	3 (Bütanol)	-	-
B23	0.6	5	1 (Hekzan)	108	107
B24	0.6	5	3 (Hekzan)	110	110
B25	0.6	5	3 (Bütil Asetat)	113	89

Tablo 6.18 de bahsi geçen oranlar dikkate alınarak, aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ısıtılıp, üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklendi. Poliol ve izosiyanat karıştırıldıktan 1 dk sonra belirtilen miktarlarda solventler eklenmiştir ve reaksiyon 60 ^{o}C'de, manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PU çözeltisi 2 adet alüminyum kaba dökülmüştür ve farklı sıcaklıklarda polimerleşme incelenmiştir.



Şekil 6.18: Farklı solventlerin kullanılması ile hazırlanan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

Solvent olarak bütanol kullanıldığında kırılgan, sarı renkli, yapışma özelliği olmayan kaplamalar elde edilmiştir. Diğer solventlerle hazırlanan kaplamalar ise, hem şeffaf hem de iyi yapışma özelliğine sahip olmuştur. Solvent miktarlarının

arttırılması ile kaplamaların temas açılarında ve yüzey özelliklerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

6.3.1.4. Aromatik İzosiyanatın Solvent ve Non-Solvent İçinde Çözünmesi ile 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde bahsi geçen oranlar dikkate alınarak, aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ısıtılıp, üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklendi. Poliol ve izosiyanat karıştırıldıktan 1 dk sonra aşağıdaki tabloda belirtilen miktarlarda ikili solvent karışımları eklenmiştir ve reaksiyon 60 ^{o}C'de, manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PU çözeltileri alüminyum kaplara dökülmüştür ve polimerleşme incelenmiştir. Kaplamaların temas açıları ölçülmüştür.

Tablo 6.19: İkili solvent karışımlarının kullanılması ile hazırlanan PU kaplamaların içeriği ve temas açıları sonuçları.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	Solvent (ml)		θ (^{o})
			1.Solvent	2.Solvent	
B26	0.6	5	1 (Bütanol)	1 (Toluen)	83
B27	0.6	5	0.5 (Etanol)	2 (Toluen)	108
B28	0.6	5	1 (Bütanol)	1 (Etil	75
B29	0.6	5	1 (Bütanol)	1 (MEK)	78
B30	0.6	5	1 (Bütanol)	1 (THF)	73
B31	0.6	5	0.5 (Etanol)	2 (Bütil	110

Bütanolün farklı solventlerle karıştırılması ile elde edilen kaplamalar incelendiğinde sarı renkli, kaygan, iyi yapışma özelliği olmayan, temas açları oldukça düşük (73°-83°) olan kaplamalar elde edilmiştir. Bütanol ilavesinin PU oluşumuna negatif etkisinin olduğu kanısına varılmıştır. Etil alkol kullanımı da yine

bütanol gibi kötü sonuç vermektedir. Etanol kullanılarak elde edilen kaplamalarda yüzeye yapışma özelliğine sahip değildir.

6.3.1.5. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ve 60 ^{o}C Sıcaklıkta Reaksiyonu ile Solvent ve Katalist (DBTDL) Kullanımı ile Hazırlanan PU Kaplamalar

Aşağıdaki tablolarda belirtilen miktarda aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ısıtıldı ve üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklendi. Reaksiyon 60 ^{o}C'de devam ettirildi. Poliol ve izosiyanat karıştırıldıktan 1 dk sonra belirtilen solventler ve hemen ardından ilave olarak o solventin dibütilintindilaurate (DBTDL) ile hazırlanmış stok çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen PU çözeltileri alüminyun yüzey üzerine pastör pipet yardımıyla dökülmüştür. Elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülmüştür ve mikroskop görüntüleri alınmıştır.

- Stok Çözeltinin Hazırlanışı: 10 ml toluen ve 10 ml THF koyduğumuz iki ayrı stok çözelti kabına 0.04 g dibütilintindilaurate (DBTDL) eklenmiştir.

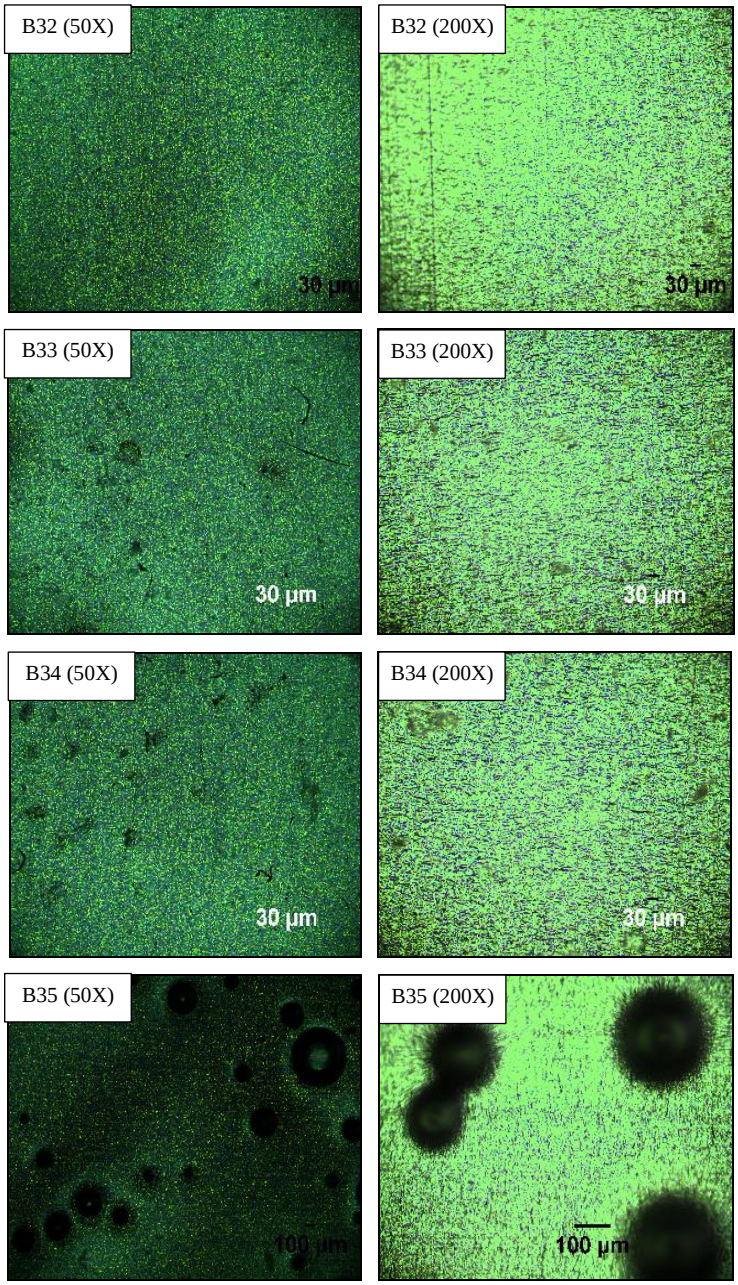
Tablo 6.20: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile toluen ve katalist varlığında elde edilen PU kaplamaların içeriği ve temas açısı sonuçları.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	Toluen (ml)	Toluen + DBTDL (ml)	θ (^{o})
B32	0.6	5	1	1	110
B33	0.6	5	1.6	0.4	113
B34	0.6	5	1.8	0.2	111

THF kullanılması ile elde edilen kaplamada hava kabarcıklarının oldukça fazla olduğu ve bu durumun THF'in ekzotermik reaksiyon vermesi nedenli olarak ortaya çıktığı ve toluen ile yapılan denemenin daha başarılı olduğu görülmüştür.

Tablo 6.21: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile THF ve katalist varlığında elde edilen PU kaplamaların içeriği ve temas açısı sonuçları.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	THF (ml)	THF + DBTDL (ml)	θ (^{o})
B35	0.6	5	1	1	108



Şekil 6.19: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solvent ve katalist varlığında elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.3.1.6. Çözeltideki Silanlı Poliol Yüzdesi Değiştirilerek Oda Sıcaklığında Hazırlanan Katkısız PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde Tegomer Silanlı Poliol yüzdesi değiştirilerek polimerleşme gözlemlenmiştir. Tabloda belirtilen miktarda aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözülmüştür ve üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PU çözeltileri alüminyum folyo üzerine dökülüp, polimerleşme incelenmiştir ve en iyi kompozisyon seçilmesi amaçlanmıştır.

Tablo 6.22: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak, oda sıcaklığında elde edilen, alüminyum kaba dökülen PU kaplamaların içeriği.

No	Silanlı Poliol Yüzdesi	Silanlı Poliol (g)	İzosiyanat Komponenti	
			MDI (g)	Toluen (ml)
B36	%10	0.5	4.5	4
B37	%20	1	4	3
B38	%30	1.5	3.5	2
B39	%40	2	3	3
B40	%50	2.5	2.5	2.5
B41	%60	3	2	2
B42	%70	3.5	1.5	1.5
B43	%80	4	1	1
B44	%90	4.5	0.5	0.5

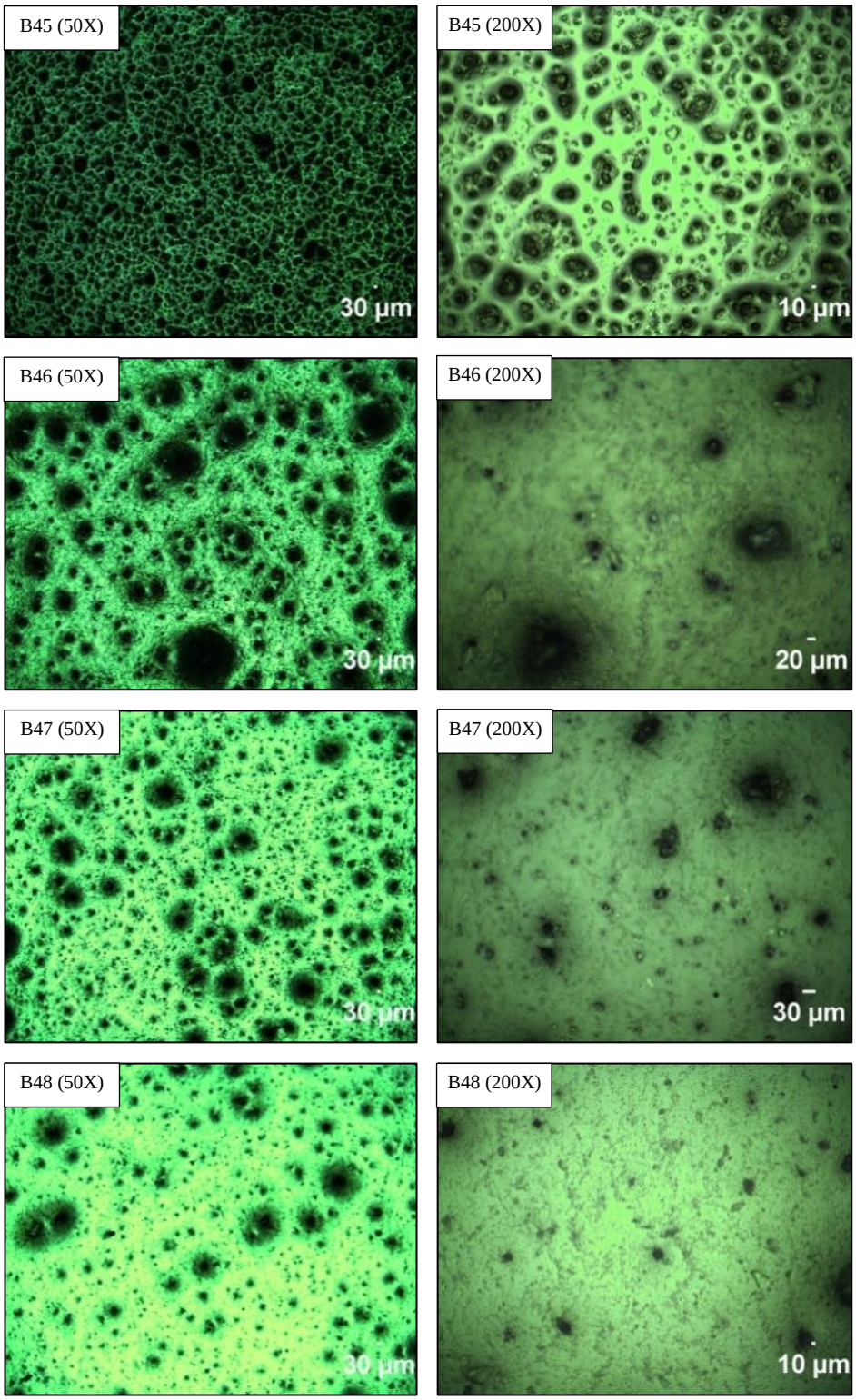
Yukarıdaki denemeler sonucunda elde edilen çözeltiler incelendiğinde, % 70 ve % 80 Tegomer Silanlı Poliol içeren çözeltilerde polimerleşmenin tamamlandığı ve

elde edilen kaplamaların alüminyum yüzeye iyi yapıştığı gözlemlenmiştir. Yukarıdaki denemeler sonucunda %70, 75, 80 ve 85 oranında Tegomer Silanlı Poliol kullanılarak PU çözeltileri hazırlanmıştır ve elde edilen çözeltiler cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplanmıştır.

Tablo 6.23: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak, oda sıcaklığında elde edilen, cam yüzeye sprey atılan PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	Silanlı Poliol Yüzdesi	Silanlı Poliol (g)	İzosiyanat Komponenti		θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
			MDI (g)	Toluen (ml)	Cam	Al.	
B45	%70	7	3	3	105	102	>8B
B46	%75	7.5	2.5	3.5	100	103	2H
B47	%80	8	2	3	102	101	H
B48	%85	8.5	1.5	2.5	108	106	HB

Silanlı poliol oranının değişimi ile polimerleşmenin ve yüzeye atılan kaplamanın kıyaslaması esnasında, silanlı poliol oranı arttırıldıkça yüzeye yapışma özelliği iyi olan fakat sağlam olmayan kaplamaların elde edildiği gözlemlenmiştir. Tegomer Silanlı Poliol oranı toplam polimer çözeltisinin %80'i civarına geldiğinde yapışma özelliği iyi olan PU kaplamaların elde edilebildiği gözlemlenmiştir. %85 ve %90'lık denemeler yapıldığında ise; Tegomer Silanlı Poliol yüzdesi %90 olduğunda polimerleşmenin tamamlanmadığı görülmüştür. En iyi sonuç %80 ve %85 Tegomer Silanlı Poliol kullanıldığında elde edilmiştir.



Şekil 6.20: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak, oda sıcaklığında elde edilen, cam yüzeye sprey atılan PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.3.1.7. Çözeltideki Silanlı Poliol Yüzdesi Değiştirilerek 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan Katkısız PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C sıcaklığa ısıtılmıştır ve üzerine tabloda belirtilen miktarda Tegomer Silanlı Poliol eklenmiştir. Denemeler 60 ^{o}C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PU çözeltileri alüminyum folyo üzerine dökülüp, polimerleşme incelenmiştir ve en iyi kompozisyon seçilmesi amaçlanmıştır.

Tablo 6.24: Silanlı poliol yüzdesinin değişimine bağlı olarak solventli ve solventsiz olarak 60 ^{o}C sıcaklıkta elde edilen PU kaplamaların içeriği.

No	Silanlı Poliol Yüzdesi	Silanlı Poliol (g)	MDI (g)	Toluen (ml)
B49	%30	1.5	3.5	-
B50	%30	1.5	3.5	2
B51	%60	3	2	-
B52	%70	3.5	1.5	-
B53	%80	4	1	1
B54	%90	4.5	0.5	0.5

Oda sıcaklığında ve 60 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen denemeleri kıyasladığımızda elde edilen kaplama özelliklerinde bir farklılık olmaması ve oda sıcaklığında yapılan denemelerin daha zahmetsiz ve kısa sürüyor olması sebebiyle bundan sonraki denemelerin oda sıcaklığında yapılmasına karar verilmiştir. Elde edilen kaplamalar incelendiğinde %85 Tegomer Silanlı Poliol içeren kaplamaların daha iyi yüzey özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır.

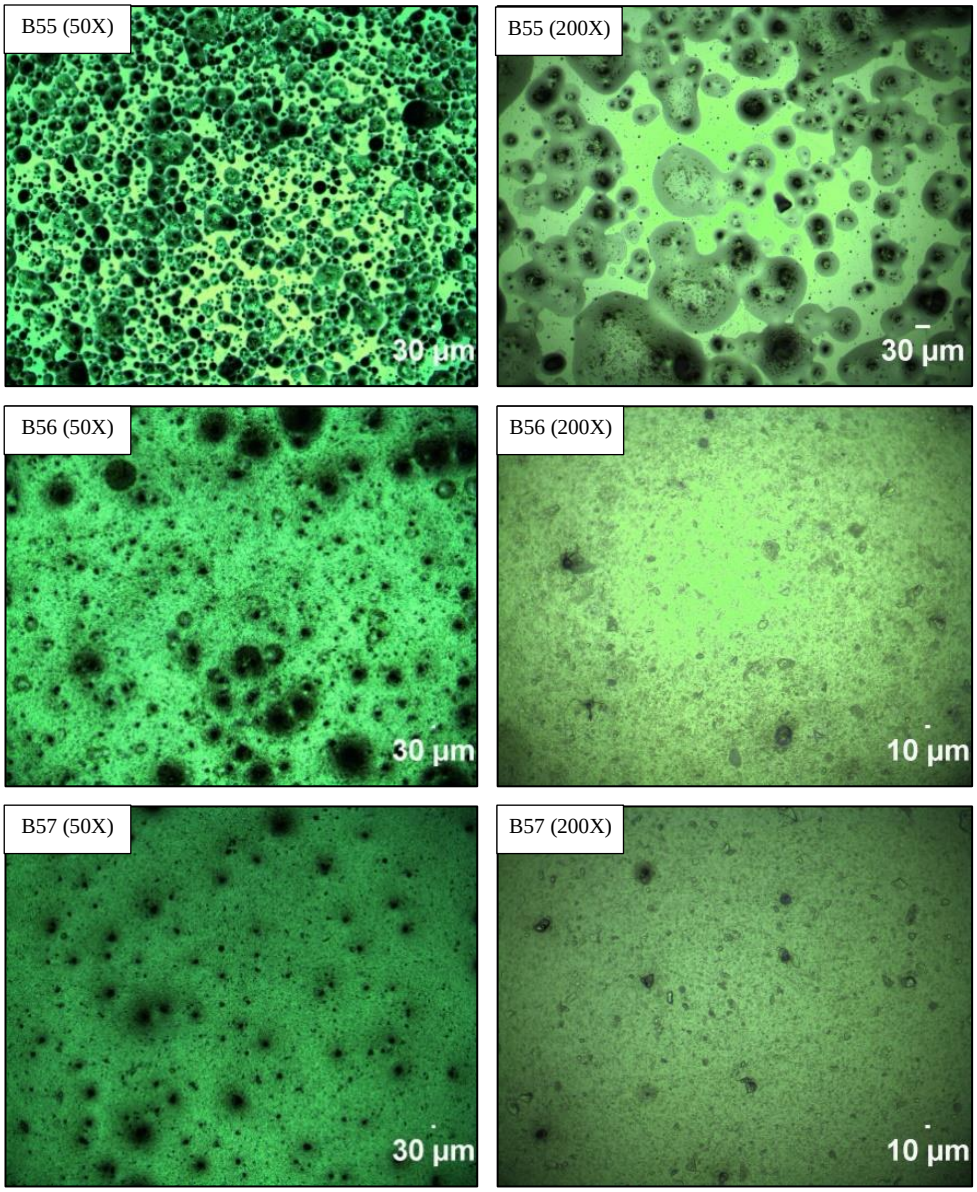
6.3.1.8. Katalist Miktarının Değiştirilmesi ile Oda Sıcaklığında Elde Edilen PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde Tegomer Silanlı Poliol yüzdesi %80 ve %85 alınarak, 3 farklı oranda DBTDL (1/1000, 2.5/1000, 5/1000) kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Aromatik izosiyanat tabloda belirtilen miktarda toluen içerisinde çözünmüştür ve üzerine Tegomer Silanlı Poliol eklenmiştir. Elde edilen çözelti sprey atılmadan 3 dk önce DBTDL + toluen karışımından ilave edilip, manyetik karıştırıcıda 3 dk daha karıştırılmıştır. Deneme oda sıcaklığında ve manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PU çözeltisi cam ve alüminyum yüzeylere sprey yöntemi ile püskürtülerek kaplanmıştır.

- Stok Çözeltinin Hazırlanışı: 10 ml toluen içerisine (1/100, 2.5/1000, 5/1000) oranlarını sağlayacak miktarda DBTDL eklenmiştir ve karıştırılmıştır. Elde edilen DBTDL + toluen karışımından PU çözeltilerine aşağıdaki tabloda belirtilen miktarlarda eklenmiştir.

Tablo 6.25: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %80 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	DBTDL (ml)	θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)			Cam	Al	
B55	2	3	8	2 5/1000	103	99	8B
B56	2	3	8	2 2.5/1000	102	106	HB
B57	2	3	8	2 1/1000	104	102	2H

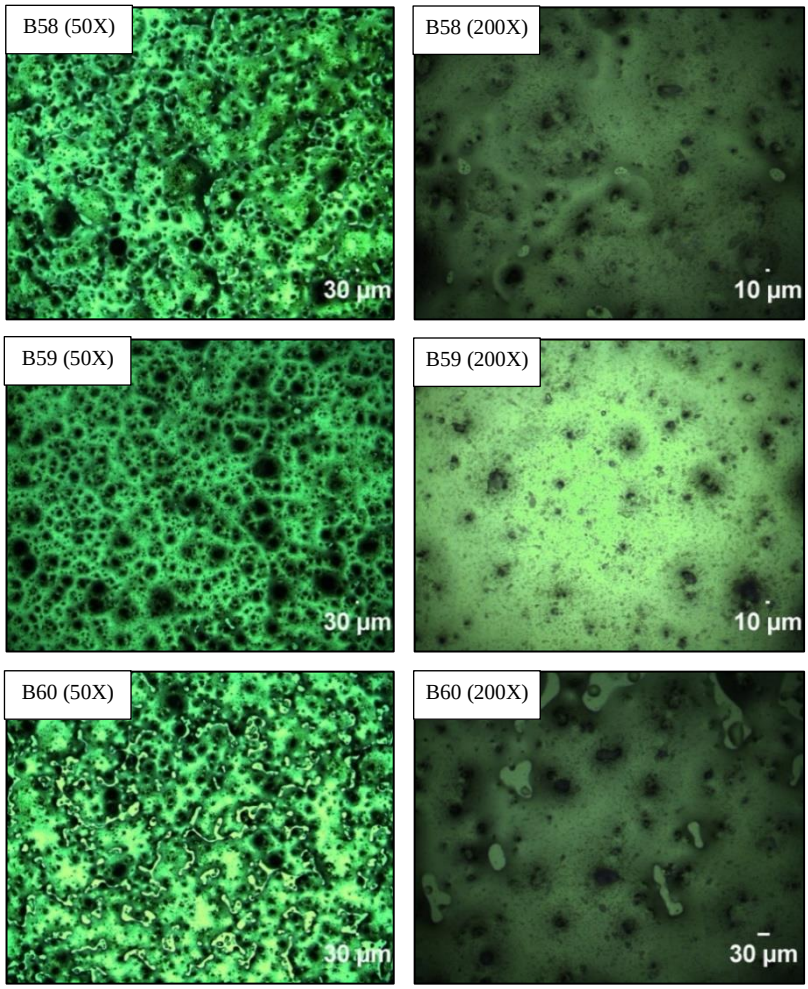


Şekil 6.21: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %80 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

Aşağıdaki denemelerde Tegomer silanlı poliol miktarı %85 alınarak, 3 farklı oranda katalist kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerde gerek temas açısı, gerekse de kaplama sertliği bakımından önemli bir fayda sağlanamamıştır.

Tablo 6.26: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %85 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	DBTDL (ml)	θ (°)		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)			Cam	Al	
B58	1.5	2.5	8.5	2 5/1000	102	98	8B
B59	1.5	2.5	8.5	2 2.5/1000	106	106	8B
B60	1.5	2.5	8.5	2 1/1000	105	102	3B



Şekil 6.22: Katalist miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen, %85 oranında Tegomer silanlı poliol kullanılan ve oda sıcaklığında elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.3.2. Diğer Katkılı Poliüretan Kaplamalar

Silika ve polimerik katkı maddeleri kullanılarak katkılı poliüretan çözeltisi hazırlanmıştır.

6.3.2.1. Katkı Maddesi Olarak Polimerik PVDF, PTFE ve PP Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar

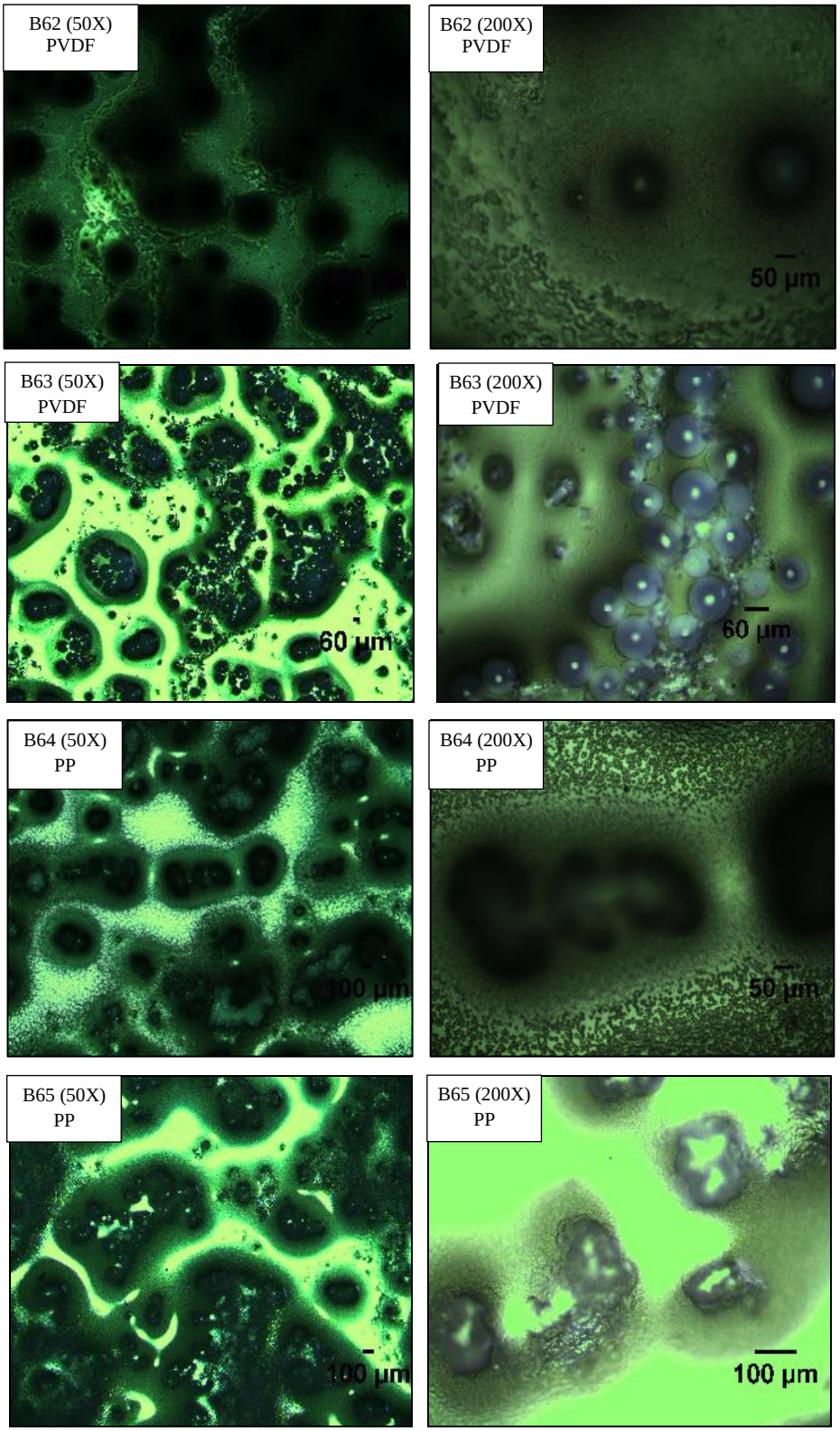
Aşağıdaki denemelerde 50 ml'lik bir beherde, Tablo 6.26'da belirtilen miktarda aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözülüp, üzerine Tegomer silanlı poliol + polimerik (PVDF/PTFE/PP) katkı karışımı eklenerek, reaksiyonlar oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerik katkılı PU çözeltisi; 2 ayrı cam yüzey üzerine enjektör ile kaplanıp, kaplamalardan biri oda sıcaklığında, diğeri 100 ^{o}C'de bekletilmiştir.

Tablo 6.27: Aromatik izosiyanat ve Tegomer silanlı poliolün reaksiyonu ile elde edilen polimerik katkılı PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	Katkı Maddesi (g)	θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)			Oda Sıcaklığı	100 ^{o}C	
B61	1.2	1.2	3.8	0.2 (PTFE)	-	104	>7H
B62	1.2	1.2	3.8	0.2 (PVDF)	113	116	>7H
B63	1.2	1.2	3.8	0.8 (PVDF)	105	107	>7H
B64	1.2	1.2	3.8	0.2 (PP)	129	100	>7H
B65	1.2	1.2	3.8	0.8 (PP)	114	103	>7H

PTFE varlığında elde edilen kaplamalarda düzgün, homojen dağılım göstermiş bir kaplama elde edilememiştir. Ayrıca PTFE kullanıldığında sprey yönteminin

uygulanması mümkün olmamıştır. Polimerik katkı maddelerinin kullanımı temas açıları üzerinde olumlu etki göstermemiştir.



Şekil 6.23: Aromatik izosiyanat ve Tegomer silanlı poliolün reaksiyonu ile elde edilen polimerik katkılı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.3.2.2. Katkı Maddesi Olarak Silika Partikülleri Kullanılarak Hazırlanan PU Kaplamalar

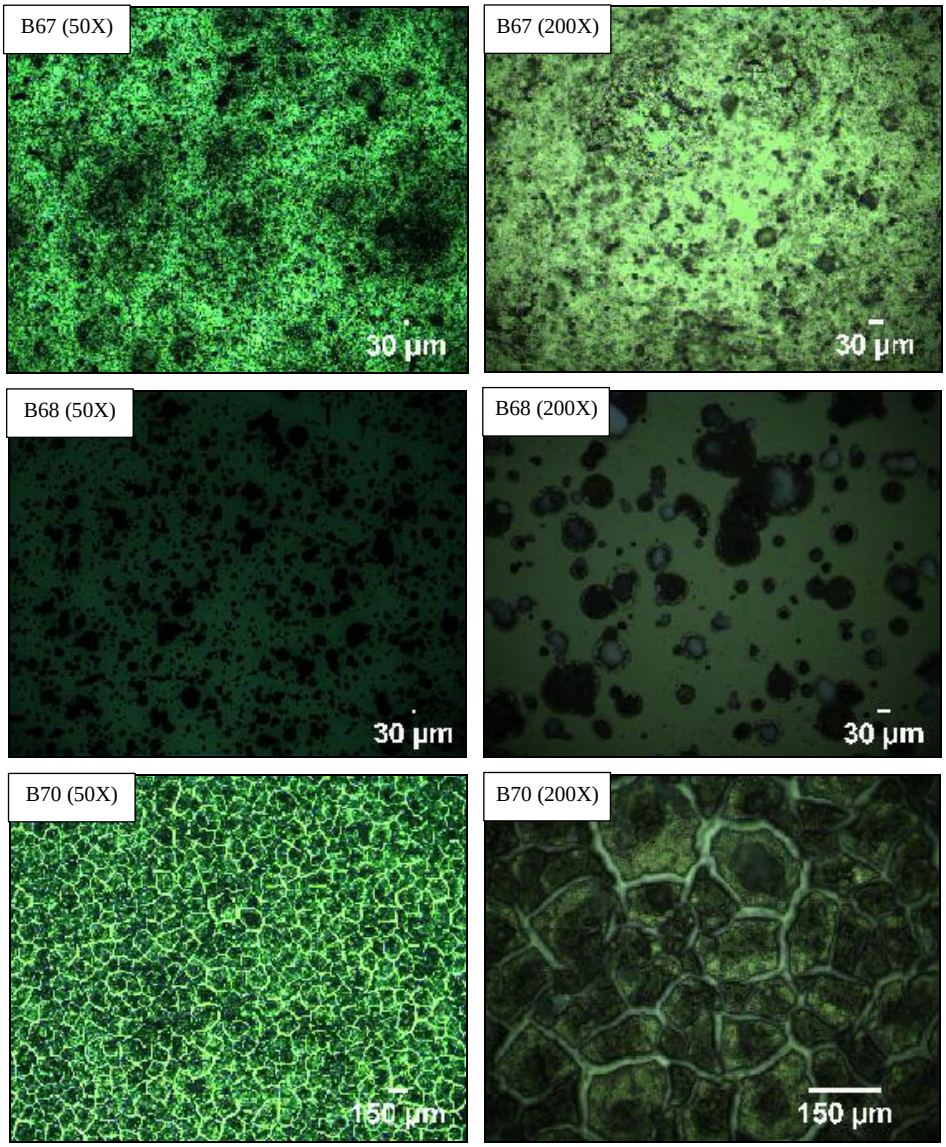
6.3.2.2.1. Aromatik İzosiyanatın Toluen İçinde, Oda Sıcaklığında Çözünmesi ile Hazırlanan PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine aşağıda belirtilen miktar da toluen içerisinde dispers edilmiş silika-toluen karışımı eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonrasında üzerine Tegomer silanlı poliol eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Elde edilen silikalı PU çözeltisi; 2 ayrı cam ve alüminyum yüzey üzerine sprey tabancası ile püskürtülmüştür.

Tablo 6.28: Aromatik izosiyanatın toluen içerisinde çözünmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile elde edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	Katkı Çözeltisi		θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)		Silika (g)	Toluen (ml)	Cam	Al.	
B66	0.6	1	5	0.56 (A200)	15	103	109	>8B
B67	0.6	1	5	1.12 (A200)	25	137	116	8B
B68	0.6	1	5	1.68 (A200)	40	152	114	>8B
B69	0.6	1	5	2.24 (A200)	50	147	142	>8B
B70	0.7	1.5	5	1.68 (A200)	40	149	147	>8B
B71	0.6	1	5	1.68 (R974)	34	104	104	>8B

Mikroskop görüntülerini incelediğimizde B70 kodlu denemede aromatik izosiyanat miktarının arttırılması ile yüzeyde çatlamaların meydana geldiğini gözlemliyoruz. Yüzey homojenliği, sağlamlığı açısından en iyi sonuç B67 denemesinden alınmıştır.



Şekil 6.24: Aromatik izosiyanatın toluen içerisinde çözünmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile elde edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

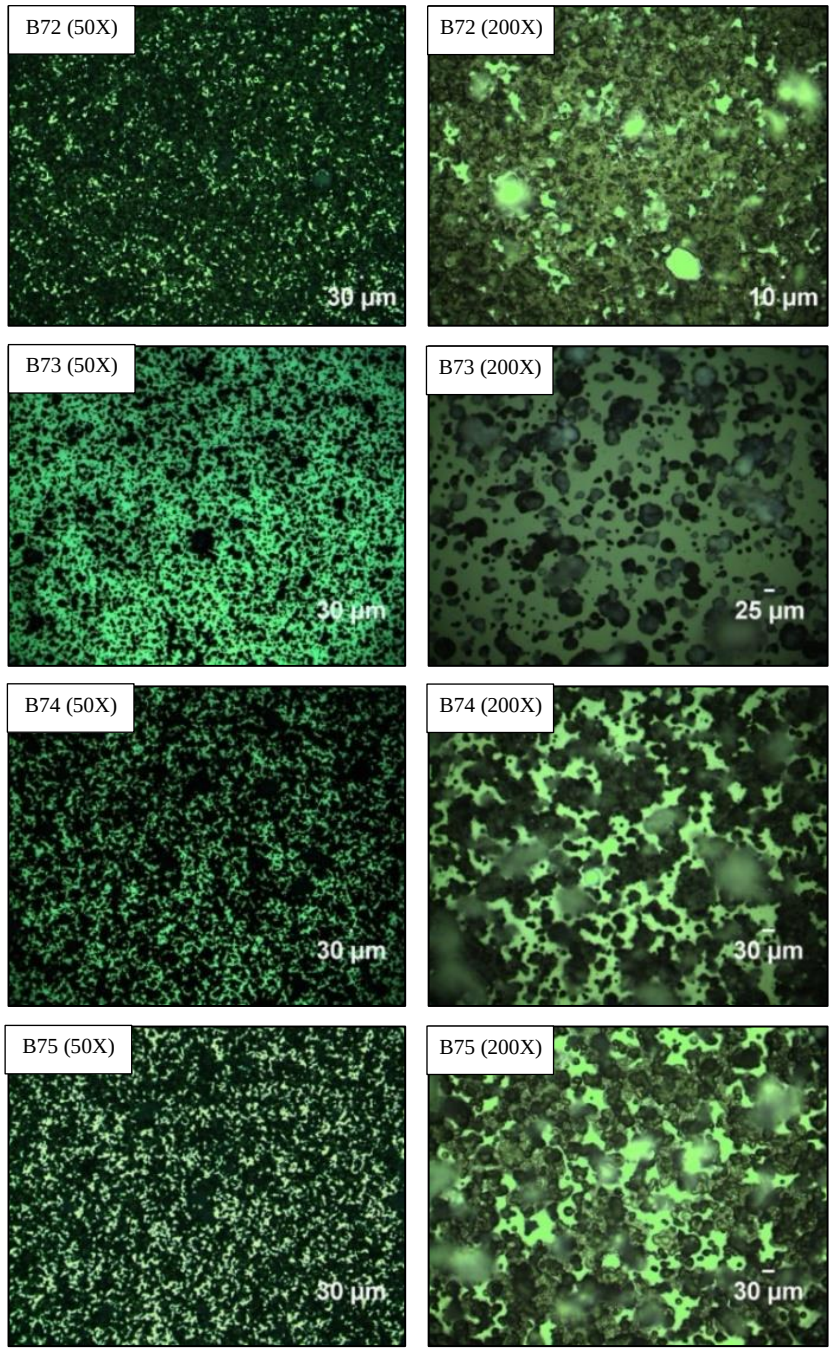
• Silika Partiküllerinin Polimerleşme Başladıktan Sonra Eklenmesi

Aşağıdaki denemelerde aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözünmüştür ve sonrasında Tegomer silanlı poliol eklenmiştir. 30 dk kadar karıştırıldıktan sonra ayrı bir beherde hazırlanan silika + toluen karışımı eklenmiştir. Elde edilen silikalı PU çözeltisi; cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek uygulanmıştır. B72, B76, B74, B75 denemelerinde toplam çözeltinin %85'i oranında Tegomer silanlı poliol kullanılarak ve silika oranı değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir ve gözlem yapılmıştır.

Tablo 6.29: Aromatik izosiyanatın poliol ile reaksiyona girmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile edilen PU kaplamaların içeriği, temas açıları ve kalem sertlik testi sonuçları.

No	İzosiyanat Komponenti		Silanlı Poliol (g)	Katkı Çözeltisi		θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)		A200 Silika (g)	Toluen (ml)	Cam	Al.	
B72	1.5	2	4	1.5	40	145	148	>8B
B73	0.75	1.25	4.25	1.5	40	154	151	>8B
B74	0.75	1.25	4.25	1	30	136	140	>8B
B75	0.75	1.25	4.25	0.5	25	139	126	>8B

Silikanın polimerleşme başladıktan sonra eklenmesi açılar üzerinde olumlu etki göstermiştir. Ancak kaplamanın mekanik direnci daha da kötü olmuştur.



Şekil 6.25: Aromatik izosiyanatın poliol ile reaksiyona girmesinden sonra silika karışımının eklenmesi ile edilen PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

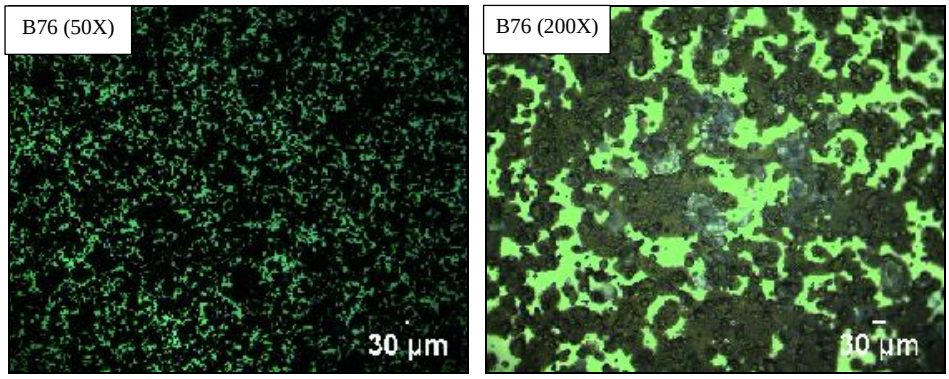
6.3.2.2.2. Aromatik İzosiyanatın Isıtılması ile Solventsiz Olarak 60 ^{o}C Sıcaklıkta Hazırlanan PU Kaplamalar

Aşağıdaki denemelerde aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ısıtılmıştır ve reaksiyon 60 ^{o}C'de devam ettirilerek, üzerine aşağıda belirtilen miktarda toluen içerisinde dispers edilmiş silika-toluen karışımı eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonrasında üzerine Tegomer silanlı poliol eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Elde edilen silikalı PU çözeltisi; cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek uygulanmıştır.

Tablo 6.30: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen silikalı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	Katkı Çözeltisi		θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
			A200 Silika (g)	Toluen (ml)	Cam	Al.	
B76	0.6	5	1.68	40	145	144	>8B

B76 denemesi temas açısı, polimerleşme ve yüzeyde homojen dağlım gözlemlenmesi açısından olumlu sonuç vermiştir. Ancak mekanik direnç elde edilememiştir.



Şekil 6.26: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen silikalı PU kaplamanın mikroskop görüntüleri.

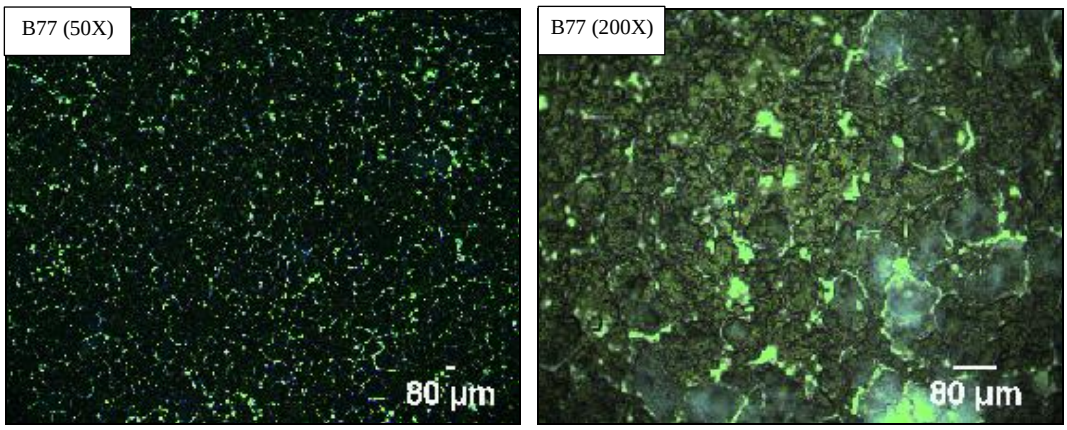
• Silika Partiküllerinin Polimerleşme Başladıktan Sonra Eklenmesi

Aşağıdaki denemede aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ısıtılmıştır ve reaksiyon 60 ^{o}C'de devam ettirilerek, üzerine Tegomer silanlı poliol eklenerek 10 dk karıştırıldı. Üzerine aşağıda belirtilen miktarda toluen içerisinde dispers edilmiş A200 silika karışımı eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Elde edilen PU çözeltisi; cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek uygulanmıştır.

Tablo 6.31: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen PU çözeltisine silikanın sonradan eklenmesi ile elde edilen PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

No	MDI (g)	Silanlı Poliol (g)	Katkı Çözeltisi		θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
			A200 Silika (g)	Toluen (ml)	Cam	Al.	
B77	0.6	5	1.68	40	161	159	>8B

Silikanın sonradan eklenmesi ile elde edilen B77 nolu kaplamada bu şekilde yapılan uygulama ile temas açısı oldukça yükselmiştir. Süperhidrofobik ancak mekanik direnci olmayan bir kaplama elde edilmiştir.



Şekil 6.27: Aromatik izosiyanatın ısıtılması ile solventsiz olarak 60 ^{o}C'de elde edilen PU çözeltisine silikanın sonradan eklenmesi ile elde edilen PU kaplamanın mikroskop görüntüleri.

6.4. Aromatik İzosiyanat ve Silanlı Poliol Kullanılarak Hazırlanan Çok Katlı Poliüretan Kaplamalar

Aromatik İzosiyanat ve silanlı poliolün kullanılması ile elde edilen poliüretan çözeltisinin kaplama olarak atıldığı çok katlı kaplama uygulamaları yapılmıştır.

6.4.1. Birinci Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

Kaplama atılmamış/boş yüzeye ilk olarak mekanik direnci iyi olan poliüretan kaplama atılmıştır ve kaplama kuruduktan sonra ikinci kat kaplama uygulanmıştır.

6.4.1.1. İkinci Katına Farklı Miktarda Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi ile Hazırlanan Silikalı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

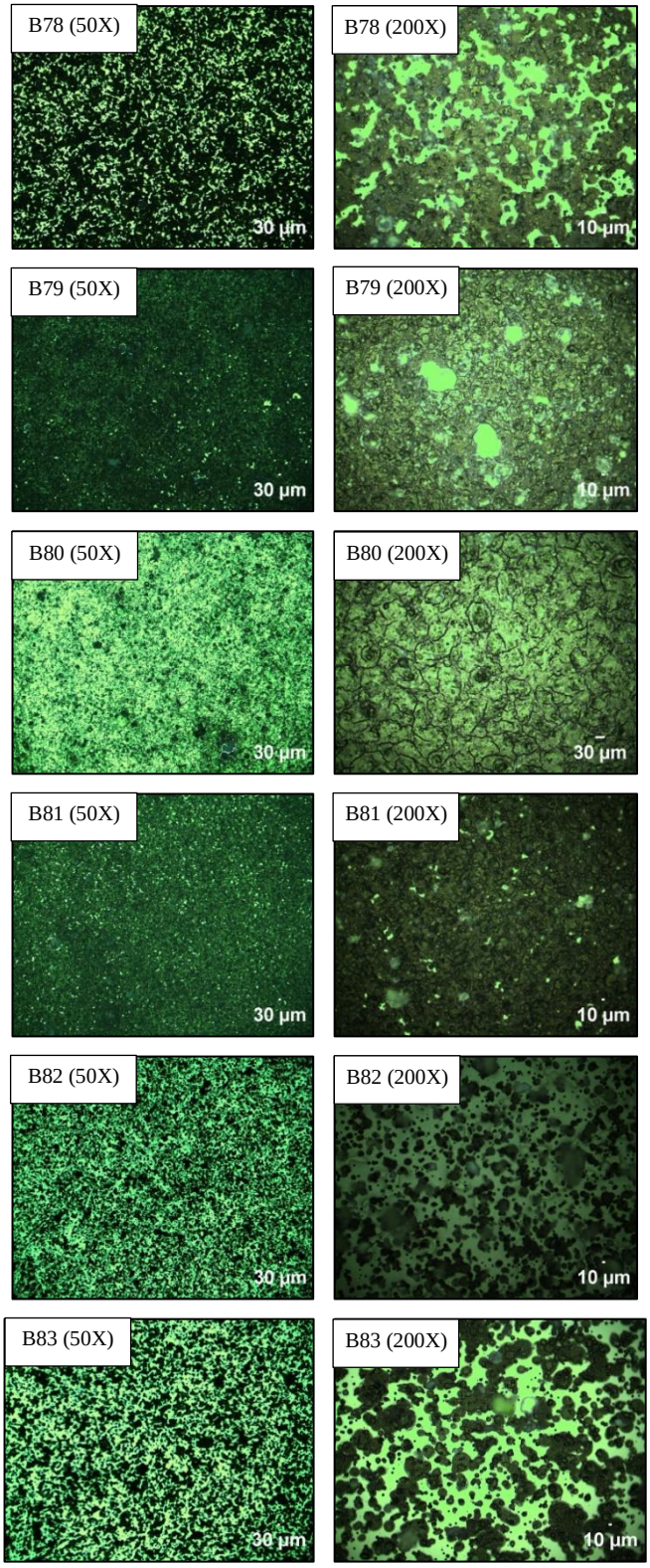
Birinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı**:** 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi sprey tabancası ile cam ve alüminyum yüzeylere püskürtülerek kaplandı.

İkinci Kat Katkılı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Tablo 6.32' de belirtilen miktarda aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine toluen içerisinde dispers edilmiş silika karışımı eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonrasında üzerine Tegomer silanlı poliol eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi; daha önceden dayanıklı PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzey üzerine sprey yöntemi ile kaplandı.

Tablo 6.32: İkinci katına aromatik izosiyanatın toluende çözülmesi ile hazırlanan silikalı PU atılan, çift katlı PU kaplamaların içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

1.KATA ATILAN PU KAPLAMA								
İzosiyanat Komponenti				Poliol Komponenti				
TKA 100 (g)		Toluen (ml)		Akrilik Poliol (g)		Toluen (ml)		
1.95		13		6.3		14		
2.KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA								
No	İzosiyanat Komponenti		Katkı Çözeltisi		Silanlı Poliol (g)	θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500
	MDI (g)	Toluen (ml)	Silika (g)	Toluen (ml)		Cam	Al.	
B78	0.6	1	1.68	40	5	167	127	>8B
B79	0.7	1.5	1.68	40	5	158	123	>8B
B80	0.8	1.5	1.68	40	5	146	148	8B
B81	0.9	1.5	1.68	40	5	149	119	8B
B82	1.5	2	1.5	40	4	144	145	>8B

Aromatik izosiyanat miktarının arttırılması ile ilk başlarda mekanik direnç artarken sonrasında tekrardan düşmeye başlamıştır.



Şekil 6.28: İkinci katına aromatik izosiyanatın toluende çözülmesi ile hazırlanan silikalı PU atılan, çift katlı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

• Silika Partiküllerinin Polimerleşme Başladıktan Sonra Eklenmesi

Tablo 6.33: İkinci katına aromatik izosiyanatın toluende çözülmesi ve poliol ile reaksiyona girmesinden sonra silika eklenmesi ile elde edilen PU atılan, çift katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

1.KATA ATILAN PU KAPLAMA			
İzosiyanat Komponenti		Poliol Komponenti	
TKA 100 (g)	Toluen (ml)	Akrilik Poliol (g)	Toluen (ml)
1.95	13	6.3	14

2.KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA								
No	İzosiyanat Komponenti		Katkı Çözeltisi		Silanlı Poliol (g)	θ (^{o})		Kalem Sertlik Testi (500 g)
	MDI (g)	Toluen (ml)	Silika (g)	Toluen (ml)		Cam	Al.	
B83	0.6	1	1.68	40	5	168	143	>8B

Silika partiküllerinin polimerleşme başladıktan sonra eklenmesinin temas açısı üzerinde ve mekanik direnç üzerinde herhangi olumlu bir etkisi olmamıştır.

6.4.1.2. İkinci Katına Farklı Miktarda Aromatik İzosiyanatın 60 ^{o}C'de Eritilmesi ile Hazırlanan Silikalı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

Birinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı**:** 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g Alifatik İzosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi sprey tabancası ile cam ve alüminyum yüzeylere püskürtülerek kaplandı.

İkinci Kat Katkılı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Tabloda belirtilen miktarlar dikkate alınarak aromatik izosiyanat (MDI) 60 ^{o}C'ye ısıtılmıştır ve reaksiyon bu

aşamadan sonra 60 ^{o}C'de devam ettirilmiştir. Aromatik izosiyanat üzerine toluen içerisinde dispers edilmiş A200 silika-toluen karışımı eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonrasında üzerine Tegomer silanlı poliol eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Sıcaklık 60 ^{o}C'ye ulaştıktan sonra manyetik karıştırıcıdan alındı ve 5-10 dk oda sıcaklığında karıştırılarak soğutuldu. Sıcaklık 30-40 ^{o}C civarında iken püskürtüldü. Elde edilen katkılı PU çözeltisi; daha önceden dayanıklı PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzey üzerine sprey yöntemi ile kaplandı.

Tablo 6.34: İkinci katına aromatik izosiyanatın solventsiz olarak ısıtılarak poliol ile reaksiyona girmesi ile elde edilen silikalı PU atılan, çift katlı PU kaplamaların içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları.

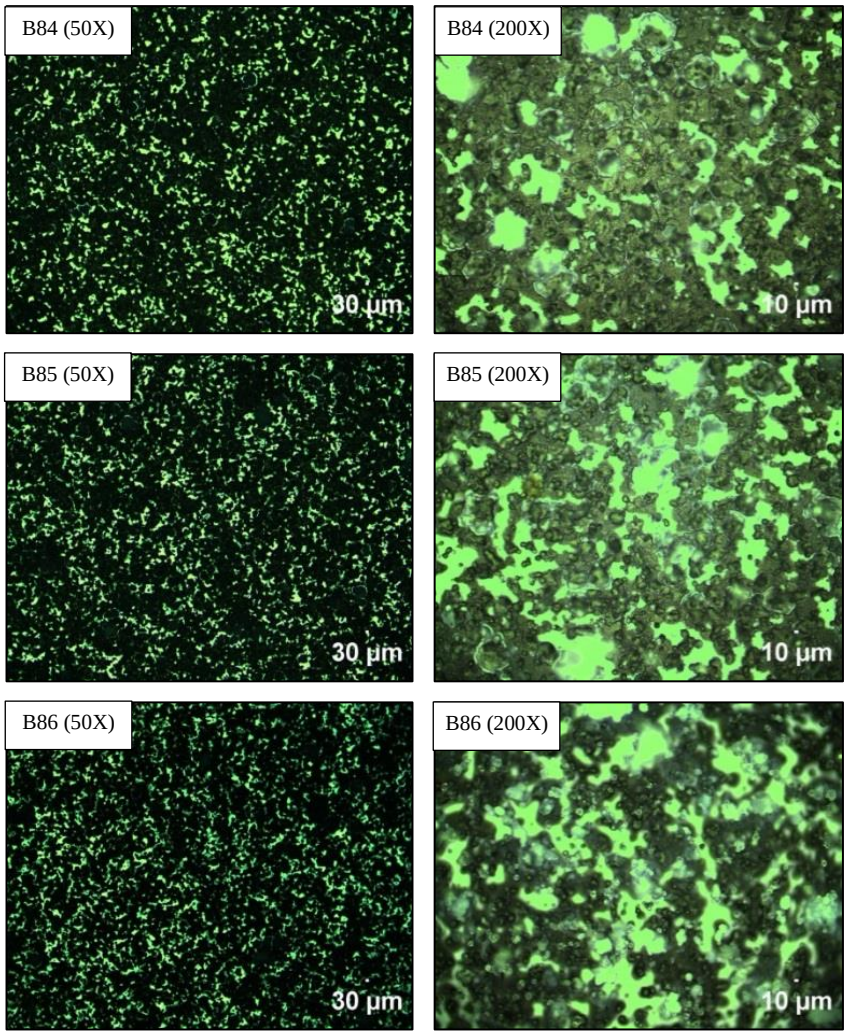
<table>
<tr><td colspan="8">1.KATA ATILAN PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="3">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="5">Poliol Komponenti</td></tr>
<tr><td colspan="2">TKA 100 (g)</td><td colspan="2">Toluen (ml)</td><td colspan="2">Akrilik Poliol (g)</td><td colspan="3">Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td colspan="2">1.95</td><td colspan="2">13</td><td colspan="2">6.3</td><td colspan="3">14</td></tr>
<tr><td colspan="8">2.KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td rowspan="2">MDI (g)</td><td colspan="2">Katkı Çözeltisi</td><td rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td><td colspan="2">θ (^{o})</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>Silika (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Cam</td><td>Al.</td></tr>
<tr><td>B84</td><td>0.6</td><td>1.68</td><td>40</td><td>5</td><td>149</td><td>137</td><td>>8B</td></tr>
<tr><td>B85</td><td>0.7</td><td>1.68</td><td>40</td><td>5</td><td>148</td><td>142</td><td>>8B</td></tr>
</table>

- Silika Partiküllerinin Polimerleşme Başladıktan Sonra Eklenmesi

Tablo 6.35: İkinci katına aromatik izosiyanatın ısıtılarak poliol ile reaksiyona girmesi ve polimerleşme başladıktan sonra silika eklenmesi ile elde edilen PU atılan çift katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

<table>
<tr><td colspan="8">1.KATA ATILAN PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="3">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="5">Poliol Komponenti</td></tr>
<tr><td colspan="2">TKA 100 (g)</td><td colspan="2">Toluen (ml)</td><td colspan="2">Akrilik Poliol (g)</td><td colspan="3">Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td colspan="2">1.95</td><td colspan="2">13</td><td colspan="2">6.3</td><td colspan="3">14</td></tr>
<tr><td colspan="8">2.KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td rowspan="2">MDI) (g)</td><td colspan="2">Katkı Çözeltisi</td><td rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td><td colspan="2">θ (^{o})</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>Silika (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Cam</td><td>Al.</td></tr>
<tr><td>B86</td><td>0.6</td><td>1.68</td><td>40</td><td>5</td><td>150</td><td>140</td><td>>8B</td></tr>
</table>

Birinci kata dayanıklı PU kaplama atılması beklediğimiz mekanik direnci sağlamamıştır.



Şekil 6.29: İkinci katına farklı miktarda aromatik izosiyanatın 60 ^{o}C'de eritilmesi ile hazırlanan silikalı PU atılan, çift katlı PU kaplamaların mikroskop görüntüleri.

6.4.2. İkinci Katına Dayanıklı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

Yüzey üzerine aşağıda belirtilen şekillerde hazırlanan kaplamalar atıldıktan sonra, mekanik direnci iyileştirmek için bu kaplama üzerine ikinci kat olarak sağlam poliüretan kaplama atılmıştır.

6.4.2.1. Birinci Katına Farklı Miktarda Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi ile Oda Sıcaklığında Hazırlanan Silikalı PU Atılan Çift Katlı PU Kaplamalar

Birinci Kat Silika Katkılı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Tablo 6.35'de belirtilen miktarda aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine toluen

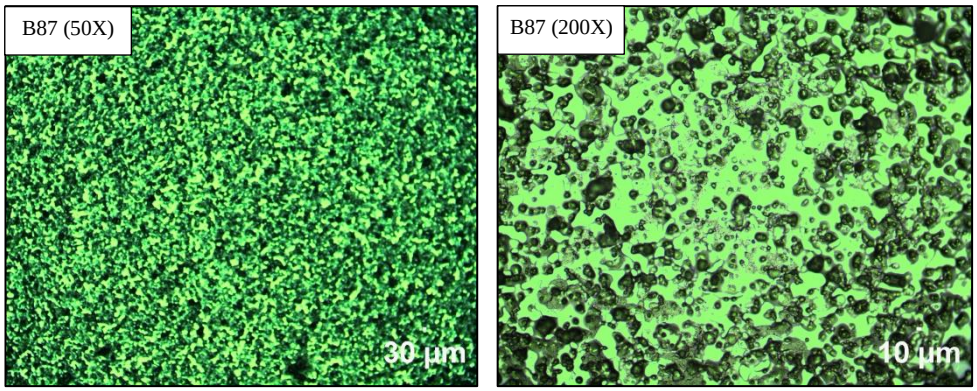
içerisinde dispers edilmiş silika karışımı eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonrasında üzerine Tegomer silanlı poliol eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi; sprey tabancası ile cam ve alüminyum yüzeylere püskürtülerek kaplandı.

İkinci Kat Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı:_100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi; daha önceden silikalı PU kaplanmış cam ve alüminyum yüzeyler üzerine sprey tabancası ile püskürtülerek kaplanmıştır.

Dayanıklı PU kaplamanın silikalı kaplama üzerine atılması mekanik direncin artmasını sağlayamamıştır. Yüzeydeki silika partikülleri dayanıklı PU kaplama atıldığında üste çıkmakta ve PU kaplama yüzeyi yeterince kaplayamamaktadır.

Tablo 6.36: Birinci katına silika katkılı PU, ikinci katına katkısız dayanıklı PU atılan çift katlı PU kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

<table>
<tr><td colspan="8">1.KATA ATILAN SİLİKA KATKILI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Katkı Çözeltisi</td><td colspan="4" rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td></tr>
<tr><td>MDI (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Silika (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>0.6</td><td>1</td><td>1.68</td><td>40</td><td colspan="4">5</td></tr>
<tr><td colspan="8">2.KATA ATILAN DAYANIKLI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td><td colspan="2">θ (^{o})</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Cam</td><td>Al.</td></tr>
<tr><td>B87</td><td>1.95</td><td>13</td><td>6.3</td><td>14</td><td>121</td><td>134</td><td>>8B</td></tr>
</table>



Şekil 6.30: Birinci katına silika katkılı PU, ikinci katına katkısız dayanıklı PU atılan çift katlı PU kaplamanın mikroskop görüntüsü.

6.4.3. İlk ve Son Katına Dayanıklı PU Kaplama Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar

Orta kata katkılı poliüretan kaplamanın atıldığı üç katlı bir kaplama hazırlanmıştır.

6.4.3.1. Orta Katına Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi ile Oda Sıcaklığında Hazırlanan Silikalı PU Atılan Üç Katlı PU Kaplamalar

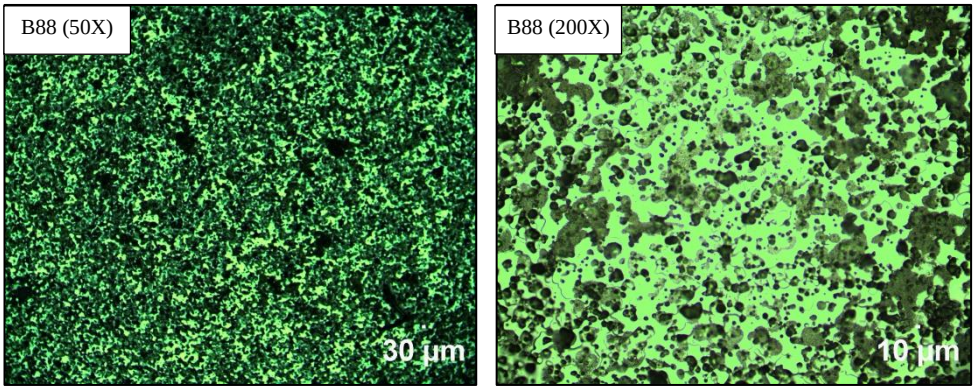
İlk ve Son Kata Atılan Dayanıklı PU Kaplamanın Hazırlanışı: 100 ml'lik beher içerisine 1.95 g alifatik izosiyanat (TKA 100) ve 13 ml toluen konulup karıştırıldı. Bir başka beher de ise 6.3 g akrilik poliol (Cytec Macrynal) ve 14 ml toluen karıştırıldı ve bu karışım TKA 100 izosiyanat-toluen karışımı üzerine eklenerek, karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan katkısız PU çözeltisi cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı.

Orta Kata Atılan, Aromatik İzosiyanatın Toluen İçerisinde Çözünmesi İle Oda Sıcaklığında Hazırlanan Silikalı PU Kaplamanın Hazırlanışı: Aromatik izosiyanat (MDI) toluen içerisinde çözüldü. Üzerine toluen içerisinde dispers edilmiş silika karışımı eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Sonrasında üzerine Tegomer silanlı poliol eklendi ve 10 dk kadar daha karıştırıldı. Hazırlanan katkılı PU çözeltisi; daha önceden dayanıklı PU kaplanmış olan cam ve alüminyum yüzeylere sprey tabancası ile püskürtülerek kaplandı. Kaplama kuruduktan sonra üstüne tekrardan ilk kata atılan sağlam PU kaplama atılmıştır.

Tablo 6.37: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkılı PU atılan kaplamanın içeriği, temas açısı ve kalem sertlik testi sonucu.

<table>
<tr><td colspan="9">İLK VE SON KATA ATILAN PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Poliol Komponenti</td></tr>
<tr><td>TKA 100 (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Akrilik Poliol (g)</td><td>Toluen (ml)</td></tr>
<tr><td>1.95</td><td>13</td><td>6.3</td><td>14</td></tr>
<tr><td colspan="9">ORTA KATA ATILAN KATKILI PU KAPLAMA</td></tr>
<tr><td rowspan="2">No</td><td colspan="2">İzosiyanat Komponenti</td><td colspan="2">Katkı Çözeltisi</td><td rowspan="2">Silanlı Poliol (g)</td><td colspan="2">θ (°)</td><td rowspan="2">Kalem Sertlik Testi (500 g)</td></tr>
<tr><td>MDI) (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Silika (g)</td><td>Toluen (ml)</td><td>Cam</td><td>Al</td></tr>
<tr><td>B88</td><td>0.6</td><td>1</td><td>1.68</td><td>40</td><td>5</td><td>140</td><td>115</td><td>>8B</td></tr>
</table>

Bu denemelerde de gerek temas açısı, gerekse de kaplama sertliği açısından önemli bir gelişme sağlanamamıştır.



Şekil 6.31: İlk ve son katına katkısız sağlam PU atılan, orta katına iki farklı poliol içeren katkılı PU atılan kaplamanın mikroskop görüntüsü.

7. SONUÇLAR

Süperhidrofobik poliüretan kaplamalar hazırlamak için akrilik poliol ve silanlı poliol olmak üzere iki farklı çeşit poliol; izosiyanat olarak alifatik ve aromatik izosiyanat olmak üzere yine iki farklı çeşit izosiyanat kullanılmıştır. Akrilik poliol ve alifatik izosiyanat çifti oda sıcaklığında reaksiyona sokulurken, aromatik izosiyanat ve silanlı poliol çifti oda sıcaklığı ve 60 ^{o}C sıcaklıkta olmak üzere iki farklı şekilde reaksiyona sokulmuştur. Ayrıca bu poliol ve izosiyanat çiftleri farklı şekillerde kombine edilerek de poliüretan reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ancak en iyi kaplama sentezi sonuçları, akrilik poliolün alifatik izosiyanat ile reaksiyonundan, silanlı poliolün ise aromatik izosiyanat ile reaksiyonundan alınmıştır.

Alifatik izosiyanat ve akrilik poliolün katkı maddesi olmaksızın reaksiyonu ile elde edilen kaplamalar şeffaf ve dayanıklı iken, temas açıları 82°'den daha yüksek çıkmadığından, bunlar süperhidrofobik özellik göstermemiştir. Süperhidrofobikliği elde etmek için cam kürecikler, plastik katkı maddeleri ve silika partikülleri gibi katkı maddeleri denenmiştir. Katkı maddeleri kullanıldığında elde edilen en yüksek temas açısı hidrofilik Aerosil A200 silika kullanımı ile 141° olarak belirlenmiştir. Ancak bu kaplamanın mekanik dayanıklılığı ve çizilmeye karşı mukavemeti zayıftır. Temas açısını 150° üzerine çıkarabilmek amacı ile farklı bir yol olarak alifatik izosiyanatın akrilik poliol ve silanlı poliol karışımı ile katkılı ve katkısız olarak reaksiyona sokulması denenmiştir. Bu şekilde elde edilen kaplamaların daha fazla sağlam olmadığı, ancak katkısız olan kaplamanın temas açısının 117°, katkılı olanın ise 145° olduğu görülmüştür. Kaplamaların sağlamlığını artırmak amacı ile yapılan bütün denemeler, üzerine ilk kat olarak dayanıklı poliüretan kaplama atılmış cam yüzey üzerinde tekrarlandı. Bunun sonucunda da temas açılarında önemli bir değişiklik olmadığı ancak kaplama sağlamlığında artış olduğunu görüldü.

Aromatik izosiyanat ve silanlı poliol ile gerçekleştirilen denemelerde, oda sıcaklığında ve 60 ^{o}C sıcaklıkta olmak üzere katkılı, katkısız, iki farklı poliol karışımı kullanılarak ve çok katlı kaplamalar yapılması gibi uygulamalar test edilmiştir. Oda sıcaklığında katkısız olarak elde edilen kaplamanın verdiği en yüksek su temas açısı 115° iken, katkı maddesi olarak Aerosil A200 kullanıldığında en yüksek 149°, silika katkı maddesinin polimerleşme başladıktan sonra eklenmesi ile oda sıcaklığında elde edilen temas açısı ise 154° ve 60 ^{o}C sıcaklıktaki reaksiyon ile

elde edilen temas açısı 159° olarak ölçülmüştür. Bu şekilde süperhidrofobik özelliğe sahip ancak sağlam olmayan kaplamaların elde edildiği görülmüştür. Bu defa, tekrar cam yüzeyine bir kat dayanıklı PU kaplama atılması ve bu kaplamanın kurumasından sonra bunun üzerine aromatik izosiyanat ve silanlı poliol ile elde edilen kaplamalar atılmıştır. Bu şekilde elde edilen kaplamaların temas açılarına baktığımızda; oda sıcaklığında elde edilen Aerosil A200 katkılı kaplama 167° temas açısı verirken 60 ^{o}C'de reaksiyon ile elde ettiğimiz Aerosil A200 katkılı kaplama 149° temas açısı vermiştir. Ancak elde edilen kaplamaların hala çizilmeye karşı dayanıksız olduğu görülmüştür. Son olarak, bu dayanıksız kaplamaların üzerine son bir kat olarak dayanıklı poliüretan kaplama atılmasına karar verilmiştir. Ancak bu durumda da yine kaplamaların çizilmeye karşı yeterince dayanıklı olmadığı, ayrıca da temas açılarında düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, süperhidrofobik özelliğe sahip, su temas açısı 150° den büyük, ancak şeffaf ve sağlam olmayan kaplamalar elde edilebilmiştir.

KAYNAKLAR

Andrady A.L., (2003), “Plastics and The Environment”, 1st Edition , John Wiley and Sons, Hoboken.

Bayer I.S., Steele A., Martorana P.J., Loth E., (2010), “Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-in-water emulsions”, Applied Surface Science, 257, 823–826.

Cakir M., Kartal I., Yildiz Z., (2014), “The preparation of UV-cured superhydrophobic cotton fabric surfaces by electrospinning method”, Textile Research Journal, 84(14), 1528–1538.

Calcagnile P., Fragouli D.,Bayer I.S., AnyfantisG.C., Martiradonna L., Cozzoli P.D., Cingolani R., Athanassiou A., (2012), “Magnetically Driven Floating Foams for the Removal of Oil Contaminants from Water”, Acs Nano, 6, 5413–5419.

Chen X., Yuan J., Huang J., Ren K., Liu Y., Lu S., Li H., (2014), “Large-scale fabrication of superhydrophobicpolyurethane/nano-Al_2O_3 coatings by suspension flame spraying foranti-corrosion applications”, Applied Surface Science 311, 864–869.

Chen Y., Zhou S., Yang H., Wu L., (2005), “Structure and Properties of Polyurethane/Nanosilica Composites”, Journal of Applied Polymer Science, 95, 1032–1039.

Crick C.R., Parkin I.P., (2010), “Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces”, Chemistry A European Journal, 16, 3568 – 3588.

Davis A., Yeong Y. H., Steele A., Loth E., Bayer I.S., (2014a), “Spray Impact Resistance of a Superhydrophobic Nanocomposite Coating”, American Institute of Chemical Engineers, 60, 3025–3032.

Davis A., Yeong Y. H., Steele A., Loth E., Bayer I.S., (2014b), “Nanocomposite coating superhydrophobicity recovery after prolonged high-impact simulated rain”, The Royal Society of Chemistry, 4, 47222–47226.

Davis A., Yeong Y. H., Steele A., Bayer I.S., Loth E., (2014c), “Superhydrophobic Nanocomposite Surface Topography and Ice Adhesion”, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, 9272−9279.

Erbil H.Y., Demirel A.L., Avcı Y., Mert O., (2003), “Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface”, Science, 299, 1377-1379.

Erbil H. Y., (2006), “Surface chemistry of solid and liquid interfaces”, 1st Edition, Blackwell.

Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D., (2002), "Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial", Advanced Materıals, 14, 1857–1860.

Furstner R., Barthlott W., Neinhuis C., (2005), "Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces", Langmuır, 21, 956-961.

Gao X., Jiang L., (2004), "Water-repellent legs of water striders", Nature, 432, 36-44.

Gite V.V., Mahulikar P.P., Hundiwale D.G., (2010), "Preparation and properties of polyurethane coatings based on acrylic polyols and trimer of isophorone diisocyanate", Progress in Organic Coatings, 68, 307–312.

Gültekin G., (2006), "Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi", Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hejazi I., Sadeghi G.M.M, Jafari S.H., Khonakdar H.A., Seyfi J., Holzschuh M., Simon F., (2015), "Transforming an intrinsically hydrophilic polymer to a robust self-cleaning superhydrophobic coating via carbon nanotube surface embedding", Materials and Design, 86, 338–346.

Hejazi I., Sadeghi G.M.M., Seyfi J., Jafaric S.H., Khonakdar H.A., (2016), "Self-cleaning behavior in polyurethane/silica coatings via formationof a hierarchical packed morphology of nanoparticles", Applied Surface Science, 368, 216–223.

Jiang C., Zhang Y., Wang Q., Wang T., (2013), "Superhydrophobic Polyurethane and Silica Nanoparticles Coating with High Transparency and Fluorescence", Journal of Applied Polymer Scıences, 12, 2959–2965.

Krasowska M., Zawala J., Malysa K., (2009), "Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation", Advances In Colloıd And Interface Science, 147–48, 155–169.

Krol P., (2007), "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes", Progress in Material Science, 52, 915-1015.

Li F., Du M., Zheng Q., (2015),"Transparent and Durable SiO_2-Containing Superhydrophobic Coatings on Glass", Journal of Applied Polymer Scıences, 132, 41500.

Liu H., Liu Z., Yang M., He Q., (2013), "Surperhydrophobic Polyurethane Foam Modified by Graphene Oxide", Journal of Applied Polymer Scıences, 130, 3530–3536.

Lonescu M., (2005), "Chemistry and Technology Handbook", 305-306.

Ma M., Hill R.M., (2006), "Superhydrophobic surfaces", Current Opinion in Colloid & Interface Science 11, 193–202.

Mansuroğlu, A., (2008), “Poliüretan/kendinden–dopingli, dopingli ve dopingi alınmış formdaki polianilinlerin blendlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Mohamed A.M.A., Abdullah A.M., Younan N.A., (2014), “Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review”, Arabian Journal of Chemistry, 8, 749–765.

Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., (2001), “Recent studies on super-hydrophobic films”, Monatshefte Fur Chemıe,132, 31–41.

Neinhuis C., Barthlott W., (1997), “Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces”, Annals Of Botany, 79, 667–677.

Roach P., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., (2008), “Progess in superhydrophobic surface development”, The Royal Society of Chemistry, 4, 224-240.

Samaha M.A., Gad-el-Hak M., (2014), “Polymeric Slippery Coatings: Nature and Applications”, Polymers, 6, 1266-1311.

Schaeffer D.A., Polizos G., Smith D.B., Lee D.F., Hunter S.R., Datskos P.G., (2015), “Optically transparent and environmentally durable superhydrophobic coating based on functionalized SiO_2 nanoparticles”, Nanotechnology, 26, 55602-55609.

Seyedmehdi S.A., Zhang H., Zhu J., (2013), “Fabrication of Superhydrophobic Coatings Based on Nanoparticles and Fluoropolyurethane”, Journal of Applied Polymer Scıences, 128, 4136–4140.

Seyfi J., Hejazi I., Jafari S.H., Khonakdar H.A., Simon F., (2016), “Enhanced hydrophobicity of polyurethane via non-solvent induced surface aggregation of silica nanoparticles”, Journal of Colloid and Interface Science, 478, 117–126.

Seyfi J., Jafari S.H., Khonakdar H.A., Sadeghic G.M.M., Zohurid G., Hejazic I., Simon F., (2015), “Fabrication of robust and thermally stable superhydrophobicnanocomposite coatings based on thermoplastic polyurethane andsilica nanoparticles”, Applied Surface Science, 347, 224–230.

Sheng J., Li Y., Wang X., Si Y., Yu J., Ding B., (2016), “Thermal inter-fiber adhesion of the polyacrylonitrile/fluorinated polyurethane nanofibrous membranes with enhanced waterproofbreathable performance”, Separation and Purification Technology, 158, 53–61.

Shin S., Seo J., Han H., Kang S., Kim H., Lee T., (2016), “Bio-Inspired Extreme Wetting Surfaces for Biomedical Applications”, Materials, 9, 116.

Simpson J.T., Hunter S.R., Aytug T., (2015), “Superhydrophobic materials and coatings: a review”, Reports on Progress in Physics, 78, 1-14.

Sonnenschein M.F., (2014), “Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends (Handbook)”, 45-47.

Steele A., Bayer I., Loth E., (2012), “Adhesion Strength and Superhydrophobicity of Polyurethane/Organoclay Nanocomposite Coatings”, Journal of Applied Polymer Science, 125, 445–452.

Su C., (2010), “Facile fabrication of a lotus-effect composite coating via wrapping silica with polyurethane”, Applied Surface Science, 256, 2122–2127.

Su C., Xu Y., Gong F., Wang F., Li C., (2010), “The abrasion resistance of a superhydrophobic surface comprised of polyurethane elastomer”, Soft Matter, 6, 6068–6071.

Su C., Xu Y., Li C., Cong R., Tan H., (2011), “Abrasion behavior of superhydrophobic films comprised of polyurethane elstomer”, Advanced Materials Research, 628-633.

Tang Y., Yang J., Yin L., Chen B., Tang H., Liu C., Li C., (2014), “Fabrication of superhydrophobic polyurethane/MoS_2 nanocompositecoatings with wear-resistance”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 459, 261–266.

Tsai Y.M., Yu T.L., Tseng Y.H., (1998), “Physical properties of crosslinked polyurethane”, Polymer International, 47, 445-450.

Wang C., Haixia Wang H., Yu H., (2015), “Preparation and application of biomimetic superhydrophobic silica and polyurethane composite coating”, Int. J. Surface Science and Engineering, 9, 510-519.

Web 1, (2016), http://www.putech-composites.com/Haber/Poliuretan-Kimyasi-Son-Gelismeler.html, (Erişim Tarihi: 19/05/2016).

Web 2, (2007), http://www.biyolojiegitim.yyu.edu.tr/teknopdf/cok20075S.pdf, (Erişim Tarihi: 12/01/2014).

Web 3, (2013), http://coatings.specialchem.com/product/r-allnex-macrynal-sm-510n-60lg, (Erişim Tarihi: 17/12/2015).

Wu D., Ming W., Benthem R. A. T. M., With G., (2008), “Superhydrophobic Fluorinated Polyurethane Films”, Journal of Adhesion Science and Technology, 22, 1869–1881.

Wu W., Zhu Q., Qing F., Han C.C., (2009), “Water Repellency on a Fluorine-Containing Polyurethane Surface: Toward Understanding the Surface Self-Cleaning Effect”, Langmuir, 25, 17-20.

Wua Z., Wang H., Xue M., b, Tian X., Ye X., Zhou H., Cui Z., (2014), “Facile preparation of superhydrophobic surfaces with enhanced releasing negative air ions by a simple spraying method”, Composites Science and Technology, 94, 111–116.

Xue C.H., Jia S.T., Zhang J., Ma J.Z., (2010), “Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview”, Science and Technology of Advanced Materials, 11, 1-15.

Xue F., Jia D., Li Y., Jing X., (2015), “Facile preparation of a mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating”, Journal of Materials Chemistry A, 3, 13856-13863.

Yang S., Wang L.,Wang C.F., Chen L., Chen S., (2010), “Superhydrophobic Thermoplastic Polyurethane Films with Transparent/Fluorescent Performance”, Langmuir, 26(23), 18454–18458.

Yu H., Li R., (2013), “Preparation of Biomimetic Superhyrophobic Silika/Polyurethane Composite Coating”, Advanced Materials Research , 974-977.

Yücedağ F., (2006), “Antibakteriyel poliüretan film üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Zhang X., Li Z., Liu K., Jiang L., (2013), “Bioinspired Multifunctional Foam with Self-Cleaning and Oil/Water Separation”, Advanced Materials Research, 23, 2881–2886.

Zhao N., Xie Q., Kuang X., Wang S., Li Y., Lu X., Tan S., Shen J., Zhang X., Zhang Y., Xu J., Han C.C., (2007), “A Novel Ultra-hydrophobic Surface: Statically Non-wetting but Dynamically Non-sliding”, A Novel Ultra-hydrophobic Surface, 17, 2739–2745.

Zhou S., Wu l., Sun J., Shen W., (2002), “The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica”, Progress in Organic Coatings, 45, 33–42.

Zhu Q., Chu Y., Wang Z., Chen N., Lin L., Liu F., Pan Q., (2013), “Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material”, Journal of Materials Chemistry A, 1, 5386–5393.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba KAYA, 1989 yılında Samsun'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini 50. Yıl Chrysler İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Gebze Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki lisans eğitimini 2011 yılında, 2011 yılında ikinci üniversite olarak okuduğu Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümünü 2016 yılında tamamladı ve 2012 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2012 yılında C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı belgesi alarak, 2013 yılında İş Güvenliği Uzmanı olarak başladığı Yüzyıl Grup'ta halen çalışmaya devam etmektedir.