

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEKANİK DİRENCİ YÜKSEK SÜPERHİDROFOB
KAPLAMALAR

MİRAY ÇINAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEKANİK DİRENCİ YÜKSEK
SÜPERHİDROFOB KAPLAMALAR

MİRAY ÇINAR
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

MECHANICALLY ROBUST
SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

MİRAY ÇINAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2017



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 Miray ÇINAR'ın 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, mikro/nanopartikül katkılı mekanik direnci yüksek süperhidrofob poliüretan kaplamalar sentezlendi. Ucuz maliyetli alifatik polimerik hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve akrilat poliol çifti kullanıldı. Yüzeyin pürüzlülüğünü arttırmak için silika, polimer partikülleri ve cam kürecikler katkı olarak kullanıldı. Çalışmada cam, alüminyum, kağıt ve polietilen film yüzeyleri püskürtme ve daldırma yöntemleri ile çok katlı olarak kaplandı. Yüzeyde iyi tutunan hidrofobik fumed silikanın (Aerosil R 974) yüzey pürüzlülüğünü ve temas açısını artırdığı saptandı. Cam kürecik, PVDF, PP, PTFE polimer tozları katkı olarak başarısız oldu. Alt katın katkısız, üst katın katkılı olduğu PU kaplamaların, hem temas açısının büyüklüğü, hem de çizilmeye direnç olarak en iyisi olduğu bulundu. Aerosil R 974 silikası için poliüretan ile optimum karıştırma oranının %23 olduğu, bunun altında olan silika oranlarında temas açısının düştüğü, üstündeki oranlarda ise yüzeyin kalem sertlik direncinin azaldığı görüldü. Aerosil R 974 gibi dimetildiklorosilan (DDS) ile hidrofobize edilmiş ancak farklı partikül büyüklüğüne sahip Aerosil R 972 ve Aerosil 976S silikaları birlikte PU içinde kullanıldığında 170° statik temas açısı, 7H kalem sertliğine sahipen başarılı kaplama elde edildi. Bunun sebebi farklı büyüklüklerdeki silika partiküllerinin yüzeye çıkabilmesi ve yüzeyde oluşturulan pürüzlülüğün hem mikro, hem de nano yapılı olmasıdır. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntülerde hem dimetildiklorosilan, hem de polidimetilsiloksan ile modifiye edilmiş silikaları (Aerosil R 202) içeren PU kaplama yüzeylerinin de hiyerarşik mikro/nano yapıya sahip olduğu belirlendi. Sonuç olarak, 170° statik temas açısı, 14° temas açısı karmaşasına sahip, 7H kalem sertliği çizilme dayanımı veren süperhidrofob yüzeyler elde edildi. Bu değerler, literatürde rapor edilenler arasında en başarılı olanlardandır.

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofobik yüzeyler, poliüretan, silika, mekanik dirençli, kalem sertlik testi.

SUMMARY

Superhydrophobic coatings having high mechanical resistance were synthesized with the addition of fumed silica microparticles into polyurethane in this thesis work. Aliphatic polymeric hexamethylene diisocyanate and acrylate polyol were used. Silica, polymer powders and glass beads were used as additives to increase roughness of the surface. Glass, aluminum, paper and polyethylene substrates were coated in multiple layers by spraying and dip coating methods. Hydrophobic fumed silica additive (Aerosil R974), increased surface roughness and water contact angles and glass beads, PVDF, PP, PTFE powders were failed to increase contact angles and to impart mechanical resistance. The optimum mixing ratio of Aerosil R974 with polyurethane was determined to be 23% and contact angles decreased for lower and pencil hardness decreased at higher silica ratios. The highest contact angles (170°) were obtained with a 7H pencil hardness when Aerosil R974, R972 and R976/S silicas were used altogether in polyurethane. These silicas were all hydrophobized with dimethyldichlorosilane and have different particle sizes and forms hierarchical micro/nano structured surfaces when sprayed onto a surface. Scanning electron microscopy (SEM) images confirmed the above structures giving very high contact angles. Polyurethane coatings containing fumed silica particles which were hydrophobized by polydimethylsiloxane (Aerosil R202) also resulted in very high contact angles. In conclusion, a superhydrophobic surface that has 170° static contact angle, 14° contact angle hysteresis, 7H pencil hardness resistance was obtained in this thesis work which was one of the most successful superhydrophobic surface in terms of robustness of those reported in the existing literature.

Keywords: Superhydrophobic surfaces, polyurethane, silica, robust, pencil hardness test.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyuncaengin tecrübelerini ve bilgi birikimini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan, yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Hayatım boyunca tüm kararlarımda yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme; değerli eşim Mehmet ÇINAR'a, değerli babam Mehmet Emin ARSLAN'a, değerli annem Zuhale ARSLAN'a, kız kardeşlerim Sıdık ARSLAN ve Dilan ARSLAN'a,

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Bursu ile tez çalışmamda sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK'a

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. POLİÜRETANLAR	3
2.1. Poliüretanların Yapısı	3
2.2. Poliüretan Çeşitleri	5
2.2.1. Poliüretan Akrilatlar	5
2.2.2. Esnek Köpük Poliüretanlar	6
2.2.3. Sert (Rijit) Köpük Poliüretanlar	6
2.2.4. Tahta Benzeri Poliüretanlar	7
2.2.5. Termoplastik Poliüretanlar	7
3. SÜPERHİDROFOB YÜZEYLER	8
3.1. Doğal Süperhidrofob Yüzeyler	10
3.2. Süperhidrofobik Yüzeylerde Temas Açısı ve Islanma	11
3.3. Süperhidrofob Yüzey Uygulamaları	13
3.3.1. Kaplama Metodu	13
3.3.1.1. Kendi Kendine Birleşen Kaplama	13
3.3.1.2. Aşı Kaplama	14
3.3.1.3. Doğrudan Kaplama	15
3.3.2. Kimyasal Biriktirme Yöntemi	17
3.3.3. Kristal Büyütme	18
3.3.4. Diğer Metodlar	19
4. POLİÜRETAN İÇEREN SÜPERHİDROFOB KAPLAMALAR	20
4.1. Katkısız Poliüretan İçeren Süperhidrofob Kaplamalar	20

4.2. Silika Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofob Kaplamalar	23
4.3. Farklı Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofob Kaplamalar	34
5. MATERYAL ve METOT	39
5.1. Materyal	39
5.1.1. Kullanılan Polioller	39
5.1.2. Kullanılan İzosiyanatlar	41
5.1.3. Kullanılan Partikül Katkılar	42
5.1.3.1. Silikalar	42
5.1.3.2. Polimer Tozlar	44
5.1.3.3. Cam Kürecikler	45
5.1.4. PU İçin Katalizör	45
5.1.5. Solventler	46
5.2. Metot	47
5.2.1. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri	47
5.2.1.1. Daldırma Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar	47
5.2.1.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar	48
5.2.2. Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri	49
5.2.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Tek Katlı Yapılan Kaplamalar	49
5.2.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Çok Katlı Yapılan Kaplamalar	50
5.2.2.2.1. Alt Katı Katkısız PU ile Daldırma Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler	51
5.2.2.2.2. Alt Katı Katkısız PU ile Püskürtme Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler	51
5.2.2.2.3. Hem Alt Hem de Üst Katı Silika Katkılı PU Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler	52
5.2.2.3. Farklı Silikalar ve Farklı Silika Konsantrasyonları Kullanımının Çok Katlı PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler	52
5.2.2.3.1. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar	53
5.2.2.3.2. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 972 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar	54

5.2.2.3.3. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 976 S Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar	56
5.2.2.3.4. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974, Aerosil R 972 ve Aerosil R 976 S Silikasının Birlikte Kullanımı ile Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar	57
5.2.2.3.5. Polidimetilsiloksan İçeren Aerosil R 202 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar	58
5.2.2.3.6. Hekzametildisiloksan İçeren Aerosil R 812-S Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar	59
5.2.2.4. Toluen Yerine Butil Asetat Solventi Kullanılarak Yapılan Çok Katlı Silikalı PU Kaplamalar	61
5.2.3. Silika Yerine Polimer Toz Katkı Kullanarak Yapılan PU Kaplamalar	62
5.2.4. Silika Yerine Cam Kürecik Katkı Kullanarak Yapılan PU Kaplamalar	62
5.2.5. Kaplamaların Optik Mikroskop İle Görüntülenmesi	63
5.2.6. Kaplama Yüzeyinde Denge, İlerleme ve Gerileme Su Temas Açılarının Ölçülmesi	64
5.2.7. Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi	64
5.2.8. Kaplama Yüzeyine Kalem Sertlik Testi Uygulaması	65
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	67
6.1. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri Sonuçları	67
6.1.1. Daldırma Yöntemi İle Yapılan Katkısız Kaplama Sonuçları	67
6.1.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplama Sonuçları	68
6.2. Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Deneme Sonuçları	69
6.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Tek Katlı Yapılan Silikalı PU Kaplama Deneme Sonuçları	69
6.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Çok Katlı Yapılan Silikalı PU Kaplama Deneme Sonuçları	71
6.2.2.1. Alt Katı Katkısız PU ile Daldırma Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler	71
6.2.2.2. Alt Katı Katkısız PU ile Püskürtme Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler	71

6.2.2.3. Hem Alt hem de Üst Katı Silika Katkılı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Deneme Sonuçları	72
6.2.2.4. Farklı Silikalar ve Farklı Silika Konsantrasyonları Kullanımının Çok Katlı PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçları	75
6.2.2.4.1. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974 Silikasının Farklı Konsantrasyonlardan Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları	75
6.2.2.4.2. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 972 Silikasının Farklı Konsantrasyonlardan Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları	78
6.2.2.4.3. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 976-S Silikasının Farklı Konsantrasyonlardan Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları	81
6.2.2.4.4. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974, Aerosil R 972 ve Aerosil R 976 S Silikasının Birlikte Kullanımı ile Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları	84
6.2.2.4.5. Polidimetilsiloksan İçeren Aerosil R 202 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları	88
6.2.2.4.6. Hekzametildisiloksan İçeren Aerosil R 812 S Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları	90
6.2.3.4. Toluen Yerine Butil Asetat Solventi Kullanılarak Yapılan Çok Katlı Silikalı PU Kaplama Sonuçları	93
6.3. Silika Yerine Polimer Toz Katkılı PU Kullanarak Yapılan Kaplama Deneme Sonuçları	94
6.4. Silika Yerine Cam Kürecik Katkılı PU Kullanarak Yapılan Kaplama Deneme Sonuçları	95
6.5. İlerleme Gerileme Temas Açılı Ölçümleri ve SEM Görüntüleri	96
7. SONUÇLAR	100
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	109

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$\theta_A-\theta_R$	: İlerleyen- gerileyen temas açısı
μm	: Mikrometre
s	: Saniye
APDMS	: Aminopropildimetoksimetilsilan
A-PU	: Amfilik poliüretan
ASTM	: American Society for the Testing of Materials
ATO	: Antimon doped tin oksit
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
BPU	: Çift komponentli poliüretan
CAH	: Temas açısı karmaşası
CNT	: Karnon nano tüp
DBDI	: Dibenzildiizosiyanat
DBTDL	: Dibütil tin dilaurat
DDDI	: Dimetildifenildiizosiyanat
DDS	: Dimetildiklorosilan
FPMA	: Florlupolimetakrilat
F-PU	: Florlupoliüretan
HDI	: Hekzametilendiizosiyanat
HEA	: Hidroksietilakrilat
HEMA	: Hidroksietilmetakrilat
HMDS	: Hekzametilendisloksan
HTP	: Hidroksi tourmalin partikülleri
IPDI	: İzoforondiizosiyanat
MDI	: Metilendiizoyanat
MOCA	: Diklorindiamindifenilmetan
MoS ₂	: Molybdenumdisülfat
NDI	: Norbornan diizosiyanat
ODDA	: Octadekanamid

PCI	: Polikaprolatan triol
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PFAC	: Perfloroalkiletalakrilat kopolimer
PFDT	: Perflorodekantiyol
PPDI	: p-fenilendiizosiyanat
PP	: Polipropilen
PTFE	: Politetrafloretilen
PU	: Poliüretan
PUA	: Poliüretan akrilatlar
PVDF	: Polivinilidenflorür
SAPU	: Süperhidrofobik Poliüretan
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiCl ₄	: Silikontetraklorür
SiO ₂	: Silisyum oksit
TDI	: Toluendiizsosiyanat
TiO ₂	: Titanyum oksit
TMDI	: Trimetilhekzametilenendiizsosiyanat
WPU	: Suya dayanıklı poliüretan
XDI	: Ksilendiizsosiyanat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İzosiyanat ve poliol reaksiyonuyla poliüretan oluşumu.	3
2.2: İzosiyanat türleri.	4
2.3: a) Esnek PU, b) rijit PU, c) tahta benzeri PU ve d) TPU örnekleri.	5
3.1: Süperhidrofob yüzeyde damlatılmış su damlacığı.	8
3.2: Gül yaprağının a) 10000, b) 20000, lotus yaprağının c) 10000, d) 20000, Homoptera Meimuna opalifera kanatlarının a) 10000, b) 20000, Mosquito sineğinin gözlerinin a) 10000, b) 20000 ölçekli büyütmede SEM görüntüleri.	10
3.3: Bir su damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimleri.	12
3.4: Farklı özellikteki yüzeylerde suyun verdiği temas açıları.	12
3.5: a) İşlem görmemiş, b) CNT ile kaplanmış, c) CNT ve polibütillakrilat ile işlem görmüş pamuklu kumaş örnekleri üzerine damlatılan su damlası görüntüleri.	15
3.6: Faz ayrımı ile elde edilmiş ikili sürekli yapı.	17
3.7: a) Kobalt hidroksitten oluşan kristaller, b) bir silikon wafer üzerinde gümüş agregalarının oluşturduğu kristaller.	18
4.1: 5 µl su damlacığının A-PU/PMMA yüzeyinde yaptığı a) 0°, b) 45°, c) 90° ve d) 180° kayma açısı verdiği görüntüler.	20
4.2: Sürtünme testi için kurulan sistem ve ekipmanları.	22
4.3: Lotus etkisinin oluşturulduğu PU/silika film şeması.	24
4.4: Nanosilica/TPU/ODAA hibrid filmin oluşturulma şeması.	24
4.5: PU/ TMS-SiO ₂ kaplama hazırlama şeması.	26
4.6: WPU/FPMA hibrid filminin cam yüzeyde faz ayırım şeması.	26
4.7: PFAC/PU/SiO ₂ içeren süperhidrofob kaplamanın SEM görüntüsü.	27
4.8: Silikon modifiyeli poliüretan eldesi şematik gösterimi.	28
4.9: a) Kaplanmamış alüminyum ayna, şeffaf kaplama çözeltisi ile b) püskürtme ile kaplanan, c) spin ile kaplanan, yüzey görüntüleri.	29
4.10: a) WPU film, b) WPU film üzerine HTP/SiO ₂ kaplamanın, c) kaplamanın kuruduktan sonraki şematik görüntüsü.	29

4.11:	TPU üzerine presleme ile silika uygulamasının gösterimi, yüzeye damlatılan su damlacığının ve yüzey kesitinin görüntüsü.	30
4.12:	SAPU kaplamasının a) aşınım testi öncesi, b) 50, c) 100, d) 150, e) 200 aşınım sonrası yüzey SEM görüntüleri ve temas açısı değerleri.	31
4.13:	Organosilican ile modifiyeli PU ile silika katkı kaplamasının cam yüzey üzerinde dağılım şekli.	31
4.14:	a) Damla yuvarlama test şeması, aşınım testi sonucu b) temas açısını, c) kayma açısını gösteren grafikler.	32
4.15:	Silika ve etanolün a) Si%5-Et %25, b) Si%5-Et %35, c) Si%10-Et %15, d) Si%10-Et %25, e) Si%10-Et %35 ve f) Si%50-Et%35 oranlarında eklendiği yüzeylerin SEM görüntüleri.	33
4.16:	a) APDMS ve kullanılan Epoxy yapısı, b) sırası ile pamuk fiber kumaşa yapılan işlemler, c) pamuk fiber kumaşa hazırlanan süperhidrofob kaplamanın uygulanma şeması.	34
4.17:	ATO/WPU süperhidrofob, ısı yalıtımlı film uygulama prosesi şeması.	35
4.18:	Dökme mikro kalıplama prosesi ile PU/ TiO ₂ süperhidrofob film eldesi uygulama şeması.	35
4.19:	PU / MoS ₂ nano kompozit kaplama çözeltisi ile kaplanan a) bakır sütun, b) cam, c) kağıt, d) paslanmaz çelik, e) kumaş ve f) bakır saç yüzeylerinin görüntüleri.	37
5.1:	Akrilik polyol sentezinde kullanılan en önemli monomerler.	39
5.2:	Akrilik poliollerin sentezindeki radikal kopolimerleşme reaksiyon şeması.	40
5.3:	Polimerik hekzametilen diizosiyanat kimyasal yapısı.	41
5.4:	Hidrofil silika yapısı.	43
5.5:	Hidrofob silika yapısı.	43
5.6:	Polidimetilsiloksan (PDMS) içeren silika yapısı.	43
5.7:	Hekzametildisiloksan (HMDS) içeren silika yapısı.	44
5.8:	Cam kürecik görüntüsü.	45
5.9:	DBTDL yapısı.	46
5.10:	Daldırma ile kaplama cihazı.	48

5.11:	a) Badger 175-7 Kalem sprej tabancası, b) uygulama yapılan yüzeyler, c) püskürtme uygulaması.	49
5.12:	Kullanılan optik mikroskop.	63
5.13:	KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı.	64
5.14:	Dijital Mikrometre.	65
5.15:	a)Kalem sertlik testi uygulama seti, b) Kalem ölçüm aparatı.	65
6.1:	a) Aerosil A 200 içeren R.13 ve b) Aerosil R 974 silikası içeren R.14 reçetelerinin püskürtme ile kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	70
6.2:	a) Alt katı katkısız PU püskürtme b) Alt katı katkısız PU dalırma, c) Alt katı R 974 silika katkılı PU püskürtme ile kaplanmış, üst katları R 974 katkılı PU püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	74
6.3:	R 974 silikasının a) %9, b) %20, c) %26 ve d) %33 oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri.	78
6.4:	R 972 silikasının a) %9 (R.30), b) %20 (R.33), c) R %23 (R.36), d) %26 (R.39) ve e) %33 (R.42) oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	81
6.5:	R 976 S silikasının a) %9 (R.45), b) %20 (R.48), c) %23 (R.51), d) %26 (R.54) ve e) %33 (R.57) oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	84
6.6:	a) R 974 - R 972, R.60, b) R 974 - R 976 S, R.63, c) R 972- R 976 S R.66 ve d) R 974 - R 972 - R 976S R.69 silikalarının %23 oranında kullanıldığı çok katlı kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	87
6.7:	a) Cam yüzeye, b) kağıt yüzeye, c) polietilen film yüzeyine, d) alüminyum yüzeyine, R 974 - R 972 - R 976 S silikalarının %23 oranında kullanıldığı çok katlı püskürtmeyle kaplanmış yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	87
6.8:	R 202 silikasının a) %9, b) %20, c) %23, d) %26 ve e) %33 oranının	

kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50X ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	90
6.9: R 812-S silikasının a)%9, b)%20, c)%23, d)%26 ve e)%33 oranın kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	93
6.10: Butil asetat ve toluenin bir arada kullanıldığı, alt katına katkısız PU çözeltisinin a) püskürtme, b) daldırma ile uygulandığı, üst katına silika katkılı PU kaplama uygulanan cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.	94

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: Kullanılan polioller.	40
5.2: Tezde kullanılan izosiyanat çeşitleri.	41
5.3: Kullanılan fume silikalar.	42
5.4: Polimer tozlar ve özellikleri.	44
5.5: Kullanılan solventlerin özellikleri.	46
5.6: Poliöl ve izosiyanat içeren PU reçeteleri.	47
5.7: P1, P3 poliollerinin II ile hazırlandığı katkısız poliüretan reçeteleri.	48
5.8: Hidrofob Aerosil R 974 ve hidrofil Aerosil A 200 silikanın kullanıldığı poliüretan reçeteleri.	50
5.9: Çok katlı kaplamalar için katkısız ve katkılı poliüretan reçeteleri.	51
5.10: Aerosil R 974 silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.	53
5.11: Aerosil R 974 silikasının çok katlı uygulama tablosu.	54
5.12: Aerosil R 972 silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.	55
5.13: Aerosil R 972 silikasının çok katlı uygulama tablosu.	55
5.14: Aerosil R 976 S silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.	56
5.15: Aerosil R 976S silikasının çok katlı uygulama tablosu.	56
5.16: Aerosil 974, Aerosil 972 ve Aerosil R 976 S silikalarının bir arada kullanıldığı kaplama reçeteleri.	57
5.17: Aerosil 974, Aerosil 972 ve Aerosil R 976 S silikalarının bir arada kullanıldığı uygulama tablosu.	58
5.18: Aerosil R 202 silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.	59
5.19: Aerosil 202 silikasının çok katlı uygulama tablosu.	59
5.20: Aerosil R 812S silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.	60
5.21: Aerosil R 812Ssilikasının çok katlı uygulama tablosu.	60

5.22:	Farklı solvent içeren katkılı ve katkısız çok katlı uygulama yapılacak reçeteler.	61
5.23:	Farklı solvent içeren katkılı ve katkısız PU kaplamaların çok katlı uygulama tablosu.	61
5.24:	Polipropilen (PP), politetrafloretilen (PTFE) ve polivinildiflorür (PVDF) powderların kullanıldığı poliüretan reçeteleri.	62
5.25:	Cam kürecik ve R 974 silikasının kullanıldığı PU reçeteleri.	63
6.1:	Poliol ve izosiyanatların ön deneme reçetelerinin sonuçları.	67
6.2:	P1, P3 poliollerinin I1 ile içeren katkısız PU reçeteleri sonuçları.	69
6.3:	Hidrofor AerosilR 974 ve hidrofil AerosilA 200 silikanın kullanıldığı poliüretan reçeteleri sonuçları.	70
6.4:	Alt katı katkısız poliüretanla daldırma metoduyla kaplanan silikalı reçete sonuçları.	71
6.5:	Alt katı katkısız poliüretanla püskürtme metoduyla kaplanan silikalı deneme sonuçları.	72
6.6:	Alt katı silika katkılı poliüretanla püskürtme metoduyla kaplanan silikalı deneme sonuçları.	73
6.7:	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 974 silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	76
6.8:	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 972 silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	79
6.9:	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 976 S silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	82
6.10:	Aerosil R 974, Aerosil R 972 ve Aerosil R 976 S silikasını bir arada içeren yüzey kaplamalarının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	85
6.11:	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 202 silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	88
6.12:	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 812 S silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	91
6.13:	Farklı solvent içeren katkılı ve katkısız çok katlı yapılan reçete sonuçları.	93
6.14:	Polipropilen (PP), Politetrafloretilen (PTFE) ve Polivinildiflorür	

	(PVDF) powder içeren deneme sonuçları.	95
6.15:	Cam kürecik ve R974 silika içeren deneme sonuçları.	95
6.16:	Aerosil R 972, R 974 ve R 976 S silikasını birarada içeren R.69 reçetesinin uygulandığı cam, kağıt, polietilen film ve alüminyum yüzeylerin SEM görüntüsü ve ilerleme gerileme temas açısı ölçüm sonuçları.	97
6.17:	R 972-R 974 (R.60), R 974-R 976 S (R.66),R 974-R 972-R 976 S (R.69) ve R 202 (R.81) silikalarını içeren kaplamaların uygulandığı cam yüzeylerin SEM görüntüsü ve ilerleme gerileme temas açısı ölçüm sonuçları.	98

1. GİRİŞ

Lotus yaprağının yüzeyinden esinlenerek geliştirilmiş, $>150^\circ$ temas açısı veren süperhidrofob yüzeyler yaygın olarak, kendini temizleyebilme, korozyon önleyici, yağ-su ayrımı için çalışılan alanlarda kullanılan yüzeylerdir. Yapay süperhidrofob yüzeyler, hiyerarşik nano-mikro yapılar ve düşük yüzey enerjili malzemelerden elde edilir. Uygulama tekniği olarak püskürtme, kimyasal buhar biriktirmesi, sol-jel prosesi, kimyasal aşındırma, elektrostatik spin metodu, daldırma, faz ayırma ile kaplama yöntemleri süperhidrofob yüzey elde etmek için kullanılan tekniklerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda polimer olarak poliüretan (PU) içeren süperhidrofob yüzeylere ve kaplamalara yer verilmiştir. PU zincirinde florürlü izosiyanat kullanarak florlu PU film yüzeyi elde etmişlerdir [Wu et al., 2008], [Seyfi, 2016], hidrofobik nanosilika süspansiyonu ile elektrospinin ve onu takiben daldırma yöntemi ile süperhidrofob film oluşturmuşlardır [Wang et al., 2011], [Seyfi et al., 2016], PU/MoS₂ süperhidrofob nanokompozit kaplama üretilmiştir [Yang et al., 2014], [Seyfi et al., 2016]. Nanopartiküllerin kullanım amacı yüzey pürüzlülüğünü partikülün büyüklüğü ve ıslanabilirlik özellikleriyle kontrol etmektir. Bu amaçla kullanılan silika partikülü, yüksek mekanik ve termal stabilitesi olan, toksik olmayan, temini kolay, yapısı düzenli bir partikül çeşididir. Silikaların düşük yüzey enerjisine sahip kimyasallar ile modifiye edilmiş formlarının kullanımı yüzeyin serbest enerjisini düşürmede katkı sağlamaktadır. Diğer yandan polimer olarak PU kullanımının elde edilen kaplamanın mekanik dayanımını arttırmada katkı sağlayacağını düşünülmektedir.

Bu çalışmada, poliüretan içeren süperhidrofob yüzey kaplamaları konusunda yapılan çalışmalarda kullanılan modifiye edilmiş poliol veya modifiye edilmiş izosiyanat içeren ya da özel florlu termoplastik poliüretan içeren çalışmaların yerine, maliyeti ucuz, temini kolay olan alifatik polimerik heksametilen diizosiyanat (HDI) ve akrilik poliol den oluşan 2 komponentli poliüretan kullanıldı. Yüzeyde mikro/nano yapılar oluşturup hiyerarşik yapılar meydana getirmek amacıyla poliüretan çözeltisine hidrofil ve hidrofob silika nano partikülleri, polipropilen (PP), politetraflor etilen (PTFE), poliviniliden florür (PVDF) polimer tozları ve cam kürecik katkıları katıldı. Poliüretan çözeltisi cam yüzeylere ilk olarak daldırma ve püskürtme metodları ile katkısız olarak kaplandı, ardından silika katkılı poliüretan ile kaplandı. Kaplamada, hidrofil ve hidrofob silikadan hangisinin kullanılacağını

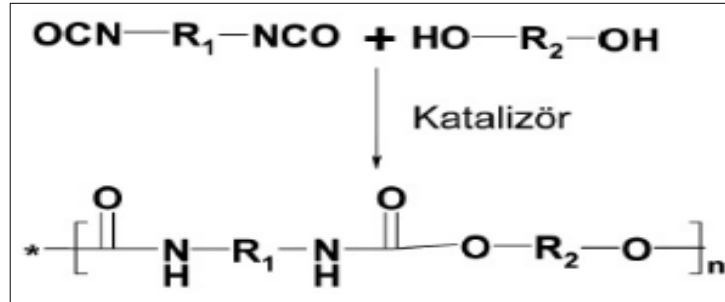
belirlenmesi için statik temas açısı ölçümü yapıldı, hidrofobisite kontrol edildi. Katkılı PU çözeltilerinin, çeşitli yüzeylerde çok katlı uygulama ile tek katlı uygulama arasında elde edilen sonuçlar arasındaki farklar incelendi. Partikül katkı içeren PU denemelerinin uygulandığı yüzeylerin statik temas açıları ölçüldü ve optik mikroskop görüntüleri çekildi. Hem $>160^\circ$ statik temas açısı veren ve hem de ASTM 3363 standardına uygun olarak yapılan kalem sertlik testi sonucunda 5H ve üzeri kaleme mekanik dayanım gösteren numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojileri görüntülendi ve ayrıca ilerleme gerileme temas açıları ölçülerek kaç derecelik temas açısı karmaşası gösterdikleri tespit edildi.

2. POLİÜRETANLAR

Poliüretan ilk olarak Otto Bayer tarafından 1937 yılında sentezlenen ve elyaf olarak örülmek amacıyla üretilen yapışkan bir reçineydi. ‘Perlon U’ ticari adıyla üretilen ve lif olarak kullanılan poliüretan; 1,4-bütandiol ve heksametilen diizosiyanatın reaksiyonu sonucu oluşan polimerdir [Saçak, 2010]. Poliüretanlar 1940’ların sonuna doğru yaygın olarak köpük ve elastomer yapısında piyasaya sürüldü ve birçok mühendislik alanında kullanılmaya başlandı. Esnek süngerlerin yapımından, rijit köpüklere, kaplamalardan boyalara, elastomerlerden lastiklere, otomobil direksiyonlarından yapıştırıcılara, ambalaj malzemelerinden yataklara, halılardan ayakkabı tabanlarına, izolasyon malzemelerinden giysilere (deri kıyafetlere), buzdolaplarından çeşitli araba parçalarına, tahta taklidi dekoratif ürünlerden kompozitlere, elektrik elektronik sanayisinden kablolara, tıpta kateterlerden yara örtücülere, kendi kendini tamir edebilen sistemlerden ışık ile sertleşebilen malzemelere kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan poliüretanlar modern dünya için vazgeçilmez polimerlerdendir.

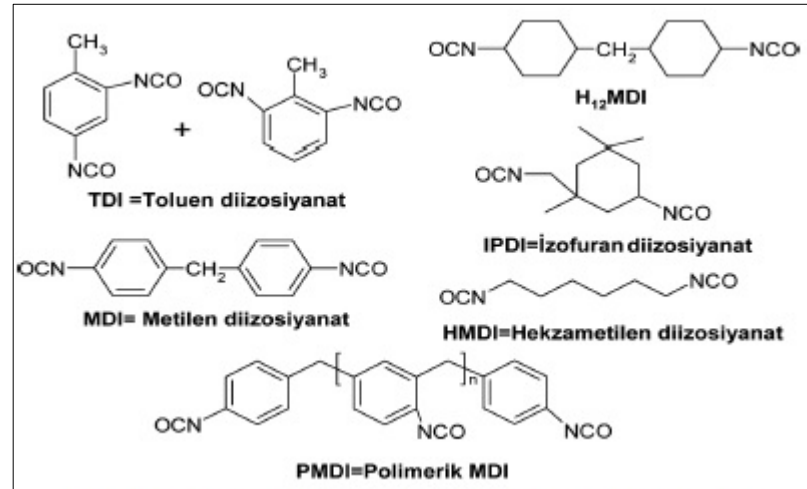
2.1. Poliüretanların Yapısı

Üretilen poliüretanların mekanik direnci yüksek, aşınıma karşı sağlam, esnek veya sert olabilen, kontrol edilebilir sertliğe sahip, hem sert plastomer hem de esnek elastomer yapıda, kompakt veya köpük şeklinde olması istenilir. Bunlar hem petrokimyasallardan, hem de biyokaynaklardan sentezlenebilir. Poliüretanlar, Şekil 2.1’ de görülen reaksiyonda olduğu gibi, izosiyanat ve poliol olan iki temel kimyasalın bir katalizör eşliğinde reaksiyonundan oluşurlar [Web 1].



Şekil 2.1: İzosiyanat ve poliol reaksiyonuyla poliüretan oluşumu.

İzosiyanatlar PU sentezinin temel yapı taşlarından biridir ve her bir molekülünde iki veya ikiden fazla –NCO molekülü taşırlar. Bunlar doğada alifatik, aromatik, sikloalifatik veya polisiklik yapıdadır. Genel olarak poliüretanlarda kullanılan izosiyanatlar, Şekil 2.2’de bulunan toluen diizosiyanat (TDI), metilen diizosiyanat (MDI), 4,40-disikloheksilmetan diizosiyanat (H₁₂MDI), ksilen diizosiyanat (XDI), tetrametilksilen diizosiyanat (TMXDI), hidrojene ksilen diizosiyanat (HXDI), naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI), p-fenilen diizosiyanat (PPDI) 3,30-dimetildifenil-4,40-diizosiyanat (DDDI), Heksametilen diizosiyanat (HDI), 2,2,4-trimetilheksametilen diizosiyanat (TMDI), izoforon diizosiyanat (IPDI), norbornan diizosiyanat (NDI), 4,40-dibenzil diizosiyanat (DBDI) dır. Aromatik izosiyanatlar alifatik ve sikloalifatik diizosiyanatlardan daha yüksek reaktiviteye sahiptirler. Farklı diizosiyanatlar, PU özelliklerine değişik katkılarda bulunurlar, örneğin aromatik diizosiyanatlar alifatik olanlardan daha sert PU verirler, fakat onların oksidatif ve mor ötesi (UV) stabilitesi daha düşüktür [Chattopadyay and Raju, 2007].



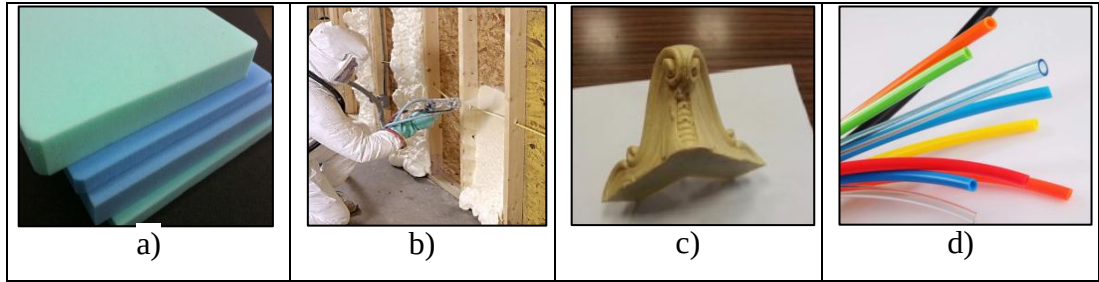
Şekil 2.2: İzosiyanat türleri.

Poliüretanın temel birleşenlerinden diğeri ise poliollerdir. PU’nın özellikleri bu poliölün molekül ağırlığı kadar, çapraz bağlanma derecesine de bağlıdır. Yüksek oranda dallanmış polioller, dayanıklı mükemmel termal mukavemete sahip PU oluşumuna sebep olurken, daha az dallanmış polioller PU’ya iyi bir esneklik ve kimyasal stabilite kazandırır. Buna bağlı olarak poliüretanlar elastik poliüretanlar ve sert poliüretanlar şeklinde sınıflandırılabilir. Eğer poliöl düşük bir molekül ağırlığına

sahipse, sertleşir, yüksek molekül ağırlıklı ise esnek elastomerler oluşturur. Poliollere ait iki önemli özellik sahip oldukları hidroksi grubu sayısı ve fonksiyonelliktir. Hidroksi grubu sayısı, hidroksil miktarının kantitatif değeri olarak tanımlanır. Bunun önemi şuradadır, poliölün yapısındaki hidroksi grupları izosiyanatlarla reaksiyona girer.

2.2. Poliüretan Çeşitleri

Poliüretanlar, yapılarında bulundurdıkları izosiyanat ve poliölle göre poliüretan köpükler, tahta görünümlü poliüretanlar ve poliüretan akrilatlar olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 2.3: a) Esnek PU, b) rijit PU, c) tahta benzeri PU ve d) TPU örnekleri.

Ürünün özelliklerinde ve üretim yönteminde belirleyici olan bu izosiyanatlar ve poliollerdir, bunların çeşidine göre poliüretanlar Şekil 2.3’de yer verilen poliüretan akrilatlar, esnek poliüretanlar, rijit poliüretanlar, tahta görünümlü poliüretanlar ve termoplastik poliüretanlar ve olarak sınıflandırılır.

2.2.1. Poliüretan Akrilatlar

Bu tez çalışmasında kullanılan, poliüretan akrilatlar (PUA) UV ile sertleşebilen kaplamalardır ve solvent içermemesi nedeni ile çevreci sistemlerdir. Ticari açıdan poliester ve poliüretan akrilatlar büyük öneme sahiptirler. Yüksek çizilme, aşınma dirençleri, iyi yapışma özellikleri ile kaplama sektöründe önemli bir yer tutmaktadır. PUA’lar genellikle farklı uzunlukta ve kimyasal yapıda diollerin TDI, IPDI, HMDI ya da MDI ile fonksiyonelleştirilip ardından HEMA (2-hidroksi etil metakrilat) ya da

HEA (2-hidroksi etil akrilat) gibi akrilatlar ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen pre-polimelerdir. Akrilik polioller ile izosiyanat arasındaki reaksiyonda, polioller yapısındaki uzun zincir boyunca birçok sayıda hidroksil grubu takılmış olur ve bu hidroksiller ise izosiyanatlar ile reaksiyona girip büyük bir çapraz bağlı network polimer kaplama verirler. Diol olarak farklı molekül ağırlıklarında PEG (polietilen glikol), PPG (polipropilen glikol) veya çeşitli poliestere dioller sıklıkla tercih edilmektedir. Literatürde son yıllarda yapılan çalışmalarda silikon esaslı ya da flor içeren dioller kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Flor ve silikonun düşük yüzey enerjileri özellikle düşük sürtünmeli ve kolay temizlenebilir su tutmayan kaplamaların hazırlanması için tercih edilmektedir.

2.2.2. Esnek Köpük Poliüretanlar

Poliüretan köpükler, iki komponentli sıvı karışımlar olup, genellikle “A” ve “B” komponenti olarak adlandırılırlar. “A” bileşeni genellikle sadece izosiyanattan oluşurken, “B” komponenti, polioller veya polioller karışımı, katalizör veya katalizör karışımı, stabilizatör, şişirme ajanı, yanma geciktirici ve diğer bazı katkılarla formüle edilir. Esnek köpüklerde TDI baskın olarak kullanılmaktadır. Esnek köpüklerde yüksek molekül ağırlıklı ve düşük fonksiyonallitede polioller tercih edilmektedir.

2.2.3. Sert (Rijit) Köpük Poliüretanlar

Rijit köpükler, kapalı hücrelere sahip olduklarından dolayı daha çok ısı izolasyonu amacıyla buzdolaplarından donduruculara, çeşitli depolama tanklarının ve binaların ısı yalıtımında kullanılmaktadır. Çift komponentli olarak satılan izolasyon köpükleri spreylenerek boşlukların doldurulması şeklinde uygulanmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan polioller daha çok düşük molekül ağırlıklı ve yüksek fonksiyonalliteye sahiptirler. Yüksek fonksiyonlu polieter bazlı polioller rijit sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliestere esaslı polioller gerek polieter poliollere göre yüksek fiyatları gerekse de çok fonksiyonlu olarak hazırlanmalarındaki zorluklardan dolayı pek tercih edilmemektedir. Ancak, poliestere esaslı polioller yanmaya daha dirençlidir ve termal kararlılıkları daha yüksektir. Ayrıca, izosiyanat olarak polimerik MDI, rijit sistemlerde en çok tercih edilen izosiyanat olarak gösterilebilir. Rijit sistemlerin üretiminde ayrıca NCO/OH oranı ya da izosiyanat

indeksi denilen parametre genellikle birden büyüktür. Böylece biüret, ve allofanat oluşumları ile sistemin daha sert olması sağlanmaktadır.

2.2.4. Tahta Benzeri Poliüretanlar

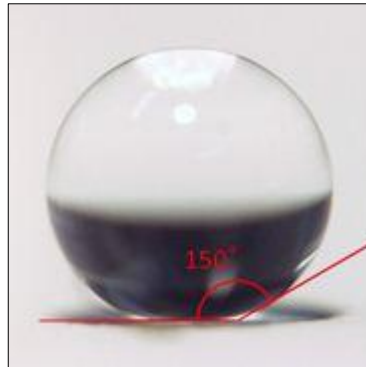
Bir diğer poliüretan çeşidi ise son yıllarda özellikle mobilya sektöründe kullanılmak için üretilen tahta benzeri poliüretanlardır. Genel olarak bu ahşap taklidi ürünlerin rijit köpüklerden büyük bir farkı yoktur. “A” komponenti polimerik MDI ve “B” komponenti ise genel olarak poliol, stabilizatör, katalizör ve diğer katkılardan oluşan iki komponentli sistemlerdir.

2.2.5. Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik poliüretanlar yapılarında bulunan ve termodinamik olarak uyumsuz, karışamayan rijit ve yumuşak segmentlerin faz ayırdığı, tekrar tekrar işlenebilen kauçuk alternatifi çoklu-blok kopolimerlerdir. Sert segmentler, yumuşak segmentlerin içinde dağılarak yapıya termo-tersinir çapraz bağlar katmaktadır. Bu nedenle, TPU’lar ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama gibi yöntemlerle işlenebilir, geri dönüştürülebilir. Ticari olarak piyasada oldukça fazla ürün olmasına rağmen bu ürünlerde genel olarak bütandiol ve MDI sert kısımları oluştururken, yumuşak kısımlar çeşitli polieter ya da poliester poliollerden meydana gelmektedir [Web 2].

3. SÜPERHİDROFOB YÜZEYLER

Süperhidrofob yüzey, üzerindeki su damlacığına 150° den büyük temas açısı, 5° den küçük kayma açısı veren, özel bir yapıya ve kimyasal birleşime sahip yüzeylerdir [Shirtcliffe et al., 2008], [Wen and Guo 2016]. Şekil 3.1’de yer alan süperhidrofob yüzeye damlatılan bir su damlasının yüzey ile yaptığı açı görülmektedir. Süperhidrofohluk, aynı malzemenin pürüzsüz bir yüzeyinin hidrofob görünümünü bir sıvı ile geliştiren yüzey etkileşimi ile modifiye edilmiş yüzey topografyası veya pürüzlülüğün olduğu yerdir [Shirtcliffe et al., 2011]. Süperhidrofob yüzeyler, 2000 yılından sonra önem kazandı. Erbil ve arkadaşları, basit bir plastiğin süperhidrofob yüzeye dönüştürülmesi konulu çalışmalarında, genel olarak kullanılan pahalı malzemeler ve zorlu proseslerin aksine, ucuz maliyetli, temini kolay izotaktik polipropilen (i-pp) polimerini o-ksilen ve decalin gibi uygun solventler ile çözerek, elde edilen çözeltiyi cam substratlara döküp, belirli sıcaklık altında buharlaştırarak gözenekli jel bir film elde etmişlerdir. Bu işlemin ardından yalnızca i-pp yi eriterek elde ettikleri filme ait 104° statik temas açısını 160° ’ye yükseltmişler ve bu yöntemin solventin eritmeyeceği tüm malzemelere uygulanabileceğini belirtmişlerdir [Erbil et al., 2003]. Yuan ve arkadaşları süperhidrofob yüzey alanındaki çalışmaları özellikle su yağ dispersiyonlarının ayırımı, kendi kendini temizleme, sürtünmeyi azaltıcı, buğulanma önleyici, buzlanma önleyici, kir önleyici, leke tutmama özellikleri üzerinde yoğunlaşarak devam etmişlerdir [Yuan et al., 2011], [Valipour et al., 2014].



Şekil 3.1: Süperhidrofob yüzeyde damlatılmış su damlacığı.

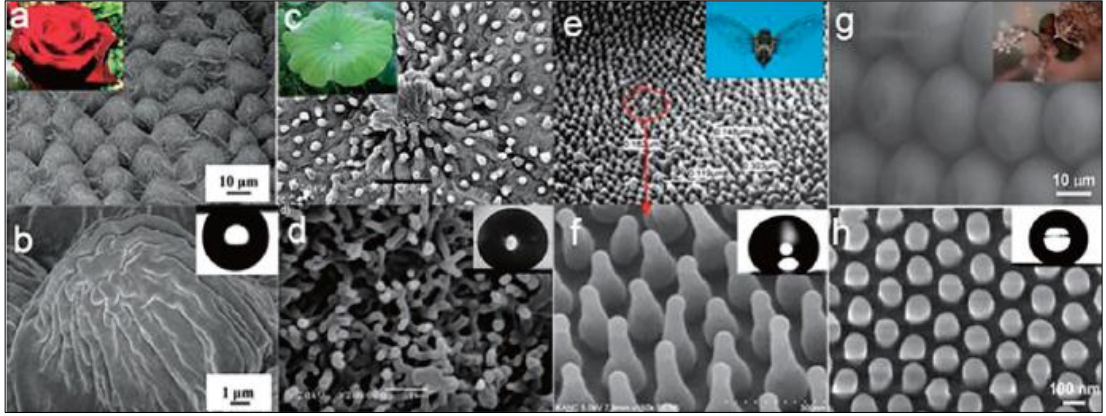
Katı bir yüzeyin sıvı ile ıslanabilirliği temas açısı kullanılarak değerlendirilir. Doğada bulunan doğal oluşumlardan ilham alınarak süperhidrofob yüzeylerin yapay

olarak yapılması düşünülmüş ve yeni nesil nano malzemeler ve nano aygıtlar bu doğal yapıların mikro nano yapıları ve kimyasal bileşenleri taklit edilerek geliştirilmiştir [Xia and Jiang, 2008], [Latthe et al., 2014]. Tabiatı yer alan bu sayısız ilham kaynağı olacak bitkilerden ilk olarak kendini temizleme özellikli, yarı sulu bir bitki olan Nelumbo Nucifera yani Lotus yaprağı incelenmiştir [Barthlott and Neinhuis, 1997]. Lotus yaprağı 160° civarında yüksek temas açısı veren kayma açısı 5° olan süperhidrofob bir bitkidir, bu nedenle çamurlu ve kirli havuzlarda temiz kalır, yağmur damlaları üzerine düştüğünde parlak küresel topar halinde boncuk gibi kayar. Bu aşırı su iticilik ve kendini temizleme performansı ‘Lotus Etkisi’ olarak bilinir. 1996 yılı öncesinde süperhidrofob yüzey üzerine olan araştırmada statik su temas açısı ile pürüzlü yüzey geometrisi arasındaki ilişkiye dikkat edilmiştir [Onda et al., 1996], [Latthe et al., 2014]. Ayrıca, lotus yaprakları botanikçi iki Alman bilim adamı Barthlott ve Neinhuis tarafından 1997’de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiş ve lotusun yaprağında mikro nano yapıları ve üzerinde bir kimyasal madde olduğunu gözlemlenmiştir [Barthlott and Neinhuis, 1997]. Bu inceleme çift ölçekli pürüzlülüğün ve düşük yüzey enerjili mum kimyasalı kombinasyonunun lotus yaprağının kendini temizleme ve su damlacıklarını yüzeyinden kaydırmada etkili olduğu sonucunu ortaya koydu. Araştırma sonucu süperhidrofob yüzeylerin oluşumunun ve eldesinin iki şekilde olabileceğini ortaya koydu, ilki düşük yüzey enerjili materyallerin pürüzlendirilmesi [Feng et al., 2013], [Latthe et al., 2014], diğeri ise düşük yüzey enerjili maddelerle pürüzlü yapıların modifikasyonu [Wu et al., 2005], [Latthe et al., 2014]. Bu şekilde doğada yer alan doğal süperhidrofob örneklerin nasıl taklit edilebileceği konusunda faydalı olunmuştur.

Son 16 yılda hidrobofik bir yüzey üzerinde pürüzlülük yaratma ya da pürüzlü bir yüzeyde düşük yüzey enerjisine sahip malzemelerle süperhidrofob yüzey oluşturma çalışmaları üzerinde çalışıldı. Bunun için yapılan çalışmalarda uygun pürüzlülükleri yaratmak için kimyasal çöktürme, elektrodpozisyon, aşındırma, yerinde büyüme, plazma işlemi vb. gibi etkili methodlar kullanılırken, diğeri yandan yüzey enerjisini azaltacak substrat üzerinde polimerizasyon, ısıtma işlemi, elektrodpozisyon, kimyasal buhar birikimi, çözelti daldırma vb. metodlar kullanıldı. Süperhidrofob yüzey eldesi için incelenen biyomimetik yapılar göz önüne alınarak yüzeylerin nasıl sentezleneceği dizayn edildi ve bu yüzeylerin büyük ölçekte de nasıl yapılacağı düşünüldü.

3.1. Doğal Süperhidrofob Yüzeyler

Doğal süperhidrofob yüzeyler başta lotus yaprağı olmak üzere kelebek kanadı, kertenkele ayağı, gül yaprağı gibi son yıllarda üzerinde çokça incelemeler yapılan yüzeylerdir. Süperhidrofob yüzeylerin doğada örnekleri incelenip bu örneklerden ilham alınarak yapay süperhidrofob yüzeylerin sentezlemesi amaçlandı. Şekil 3.2’de görselleri verilen örnekler incelendiğinde en bilinen lotus yaprağının yapısı kendi kendini temizleme özelliği ile, Mosquito gözlerinin buğlanmayı önleyici özelliği ile, Cicada sineklerinin kanatlarının yansıma önleyici özelliği ile ve gül yaprağının yapışkan özeliği ile süperhidrofob özelliklerinin bir arada oluşu mükemmel yapıların varlığını ortaya koyuldu [Wen and Guo, 2016].



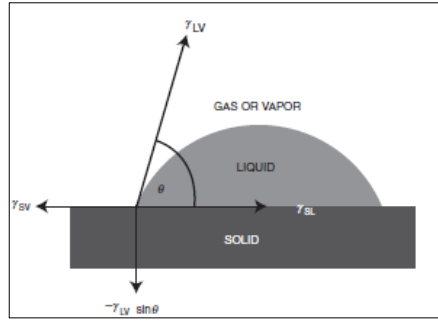
Şekil 3.2: Gül yaprağının a) 10000, b) 20000, lotus yaprağının c) 10000, d) 20000, Homoptera Meimuna opalifera kanatlarına e) 10000, f) 20000, Mosquito sineğinin gözlerinin a) 10000, b) 20000 ölçekli büyütmede SEM görüntüleri.

Doğal süperhidrofob yüzeylerden lotus yaprağı kendi kendini temizleme özelliği ile en bilinen örnektir. 150° su temas açısı veren lotus bitkisi, 2° kadar da kayma açısına sahiptir. Lotus yaprağı ile ilgili 1997 yılında yapılan çalışmalarda yüzeyde görülen mikro ve nano yapıların ve yüzeyi saran balmumu kristaloidlerinin yüzeye kendini temizleyebilme özelliği kazandırdığı görüldü. Kendi kendini temizleyebilme özelliği, yüzeyinin yapısı sayesinde su damlacığının yüzeydeki toz parçacığıyla karşılaştığında tozu da kendi ile taşıyıp yüzeyden kayması şeklinde tanımlanır. Lotus yaprağının kendini temizleme özelliğinden ilham alınıp, yüzeyin hiyerarşik geometrisi ve uygun yüzey kimyasal birleşimi oluşturulup yapay süperhidrofob yüzeyler çalışıldı. Bir diğer doğal süperhidrofob yüzey özelliği olan

sivrisinekler, bireysel olarak duyu işlevini gören Ommatidia adı verilen mikroskobik yarım kürelere sahiptirler. Sivrisineklerin göz çevreleri nano ölçekli çok sayıda yarım küreler ile ince bir tabaka halinde kaplıdır. Bu tabakanın sahip olduğu nano yapılar ile gözlerinin yüzeyi buğu yapmaz, her zaman kuru ve temiz kalır. Sivrisineklerin gözlerinin mikro yapılarından esinlenerek litografi yöntemi ile düşük yüzey enerjili fluoroalkilsilan modifikasyonu ile buğu önleyici süperhidrofob yüzey çalışılmıştır. Doğada bir diğer ilham verici süperhidrofobik özelliğe sahip aynı zamanda da yansıma önleyici özelliğe sahip yapı kelebek kanatlarıdır. Yansıma özelliğinin süperhidrofob özelliği ile birleştiği kelebek kanadına benzer yüzeyler, yapay olarak da çalışılması istenen bir konudur, bu konuda Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Ciciada kanadına benzer bir alüminyum replikasyon şablonu kullanarak nano yapı polistiren hidrofob yüzeyler üretmişlerdir. Bahsedilen doğal süperhidrofob örneklerde ortak özellik olarak lotus yaprağının özelliği olarak tanımlanan lotus etkisi vardır. Süperhidrofob etki gösteren ancak lotus etkisi gibi su damlacığı yüzeyinden kaydırmayan, kendi kendini temizleme özelliğine sahip olmayan bir başka yüzey gül yaprağıdır. Gül yaprağına su damlacığı damlatıldığında yüzeyden kayıp gitmediği tam aksine kuvvetli bir adezyon özelliğine sahip olduğu için damlacığı yüzeyine yapıştırmakta ve yapışan damlacıkla yüzey arasında süperhidrofob açılış oluşmaktadır [Liu et al., 2010]. Araştırmacılar doğadan ilham alarak üretmek istedikleri süperhidrofobik yüzeyleri, polimerlerden metallere kadar çeşitli materyalleri kullanarak hem karmaşık, hem de basit birçok farklı teknik ile ürettirler. Son yıllarda da alt ve üst katmalar şeklinde üretilen yöntemler geliştirildi [Shirtcliffe et al., 2008].

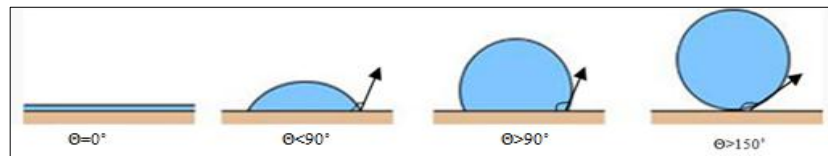
3.2. Süperhidrofobik Yüzeylerde Temas Açısı ve Islanma

Bir damlacık katı bir yüzeyin üzerine damlatıldığında, birbirleri ile dengede olan, γ_{LV} sıvı-buhar ara yüzey gerilimi, γ_{SV} katı-buhar ara yüzey gerilimi ve γ_{SL} katı-sıvı ara yüzey gerilimi oluşur. Şekil 3.3’de görülen katı yüzeyin bu katı yüzey üzerindeki sıvı damlasıyla arasında oluşan katı-sıvı-buhar fazlarının kesiştiği noktada oluşan teğetin açısına yüzey temas açısı denir.



Şekil 3.3: Bir su damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimleri.

Sıvı damlacığına yüzey gerilimlerinin dışında etkiyen adezyon ve kohezyon kuvvetleri vardır. Adezyon ve kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlı olarak temas açısının büyüklüğü de değişir. Sıvı molekülleri ile katı molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri adezyon kuvveti, sıvı moleküllerinin kendi aralarında oluşan çekim kuvveti de kohezyon kuvvetidir. Kohezyon kuvveti adezyon kuvvetinden fazlaysa temas açısı artarken, tam tersi durumda ise temas açısı küçülür. Temas açısı 90° den küçük ise, sıvı katıyı ıslatır, sıvı damlası su damlası ise ; temas açısı 90° den küçük yüzeyler hidrofilik yüzeyler olarak adlandırılır. Su damlası katı yüzey üzerinde tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5° den küçükse süperhidrofilik yüzeyler olarak adlandırılır. Katı-sıvı etkileşiminin zayıf olduğu durumlar temas açısının büyük olduğunu gösterir. Temas açısının 90° den büyük olduğu bu durumda sıvı katıyı ıslatmaz ve yüzey hidrofobik olarak adlandırılır. Su damlacığı küreselleşme eğilimine girip küreselleşerek duruyor ve temas açısı da 150° den büyük çıkıyorsa yüzey süperhidrofobik olarak adlandırılır. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi damlacığın katı yüzey ile yaptığı açı $\theta = 0^\circ$ ise yüzey süperhidrofilik, $\theta < 90^\circ$ yüzey hidrofilik, $\theta > 90^\circ$ yüzey hidrofobik ve $\theta > 150^\circ$ ise yüzey süperhidrofobiktir.



Şekil 3.4: Farklı özellikteki yüzeylerde suyun verdiği temas açıları.

Temas açısı ölçümleri için pek çok farklı metot geliştirilmiştir. Fakat günümüzde yaygın olarak kullanılan iki yöntem pürüzsüz düz bir katı yüzey üzerinde video kamera kullanarak statik temas açısı ölçümü ve hareketli bir katı levhanın test

sıvısı içerisine daldırılmasıyla oluşan etkileşim kuvvetlerini ölçen dinamik temas açısı ölçümleridir [Erbil, 2006].

3.3. Süperhidrofob Yüzey Uygulamaları

3.3.1. Kaplama Metodu

Son üç yılda yapılan çalışmalar incelendiğinde en yaygın kullanılan uygulama yöntemi kaplama yöntemi olmuştur. Kaplama yöntemi diğer yöntemlere göre daha kolay, basit ve pratiktir. En büyük avantajı, kaplama çözeltisi bir kez hazırlandığında, uygun olan farklı birçok substrata uygulanabilmesidir. Kaplanacak substrat püskürtme, daldırma, spin, fırça ile kaplama gibi temel yöntemlerden biri ile kaplanır. Burda önemli olan substrat yüzeyine pürüzlülük kazandırmak için uygulanan kimyasal aşındırma, atmosferik basınçlı plazma muamelesi gibi tamamlayıcı proseslerin kullanılmasıdır. Bu tamamlayıcı prosesler sırasında substrat yüzeyinde polimerleşme, kimyasal reaksiyon gibi olaylar gerçekleşir ve süperhidrofob kaplama elde edilir [Wen and Guo, 2016]. Yüzeylerin kaplama metodu ile elde edildiği çalışmalar kendiliğinden birleştirilmiş kaplama, aşılı kaplama ve doğrudan kaplama şeklinde sınıflandırılır.

3.3.1.1. Kendi Kendine Birleşen Kaplama

Bu yöntem atomlar arasındaki kovalent bağ yapıları ile oluşan moleküllerin kullanıldığı, moleküllerin tümünün veya bir kısmının herhangi bir insan müdahalesi olmaksızın, bir nano yapılı form da kendiliğinden birleştiği bir teknolojidir. Bu yöntem ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, Lu ve çalışma arkadaşları kendi kendine birleşmiş indirgenmiş grafen oksit ile birlikte grafen oksidin uygun indirgenmiş termal prosesi ile modifiye edilmiş bir grafen köpük eldesi için çalışmışlardır [Zhu et al., 2015], [Wen and Guo, 2016]. Çalışmada grafenin kendiliğinden birleşmesi için iskelet olarak termal stabilitesi, mekanik stabilitesi ve yüksek gözenekliliği özelliğinden dolayı melamin köpük kullanılmışlar. Elde edilen modifiye grafen köpüğün sudan yağ ayırma işleminde kullanılması düşünülmüş, elde edilen köpük süperhidrofob özellikte, maliyeti düşük bir malzemedir. Zhou ve

Çalışma arkadaşları da yine aynı yöntemle pamuk yüzeylerde kendiliğinden birleşen grafen ve TiO₂ nanofilmi ile uyarıcıya duyarlılığa sahip çok fonksiyonlu süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir [Zhou et al., 2015], [Wen and Guo, 2016]. Metal yüzeylerde elde edilen süperhidrofob karakter donmayı geciktirdiğ için bu metodla metal yüzeylerde de çalışılmıştır. Kim ve çalışma arkadaşları da kendiliğinden yerleşen tek tabakalı kaplama yöntemi ile yüksek etkili antifiriz uygulaması için süperhidrofob nanoyapılı alüminyum uygulaması yapmıştır [Kim et al., 2015], [Wen and Guo, 2016].

Sun ve arkadaşları da Al yüzeylere kendiliğinden yerleşen tabaka tabaka (layer-by-layer) püskürtme ile kendi kendini iyileştiren, mekanik olarak sağlam, süperhidrofob kaplamalar uygulamıştır [Li et al., 2014], [Wen and Guo, 2016]. Kendi kendine birleşme yöntemi kolay uygulanabilir ve gözenekli kaplamalarda düşük yüzey enerjili iyileştirici ajanların kendiliğinden birleşme metoduyla kendini iyileştirme yeteneğni elde etmek için pratik bir metottur. Metot için en önemli kısım moleküller için en etkili teknolojiyi seçmektir. rneğn tabaka tabaka uygulamasında daldırma yönteminin kullanımı filmdeki nano yapılarda başka etki gösterirken, kaplamanın püskürtme ile tabaka tabaka uygulanması substratın daha geniş alanlarda etkisinin incelenmesi için olanak sağlar. Kendi kendine birleşme metodu kumaşlar ve metal yüzeylerde başarılı sonuçlar vermiş bir yöntemdir.

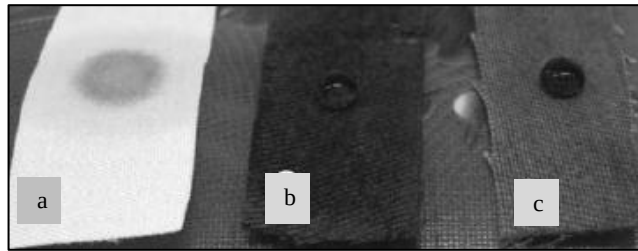
3.3.1.2. Aşı Kaplama

Aşı kaplama, kendiliğinden birleşen metot ile kıyaslandığında, düşük yüzey enerjili substratın ya da uygun malzemelerin Van der Waals etkileşimi yerine kimyasal bağ ile hazırlanan alt tabakaya bağlandığı süperhidrofobik yüzey elde etme metottur. Aşılama metodu, sahip olduğu güçlü kimyasal bağ kuvvetleri nedeniyle, uzun süre stabilite sağlayan süperhidrofob yüzey eldesinde önemli rol oynar. Bu metod çözeltiye daldırma, ısıtılma ve atomizasyon gibi farklı uygulamalar içerir. Aşı kaplama yöntemiyle birçok süperhidrofob yüzey elde edilmiştir, bunlardan en önemlisi hafıf reaksiyon koşulları, geniş monomer uyumluluğu ve safsızlık toleransı özellikleri taşıyan atom transfer radikal polimerizasyonu (SI-ATRP) ile aşılama yöntemidir [Wu et al., 2015], [Wen and Guo, 2016].

Bu konuda Xue ve çalışma arkadaşları mekanik dayanımı yüksek kirlenmeye karşı dirençli süperhidrofob yüzey üretmişlerdir. Bu çalışmada kimyasal aşındırma için sodyum hidroksit çözeltisi seçilmiş ve polietilenglikol teraftalat kumaşların pürüzlülüğü, ATRP başlatıcıları ile modifiye edilmiştir ve kumaşlar ısıtılarak uygulanarak düşük yüzey enerjili florürlü metakrilat polimerleri ile aşılanmıştır [Wen and Guo, 2016].

3.1.1.3. Doğrudan Kaplama

Süperhidrofob malzemelerin hazırlanıp kaplandığı en yaygın method modifiye edilmiş toz veya kolloidal nanopartiküller gibi katkıların çözelti içerisinde homojen hale getirilerek daldırma, püskürtme, spin kaplama gibi yöntemler kullanılarak yapılan direk kaplama metottur. Bu metod yaygın olarak kullanılmış ve literatürde çok sayıda çalışılmış bir yöntemdir. 2006 yılında Liu ve arkadaşları karbon nanotüp (CNT) kullanarak hazırladıkları süspansiyona pamuklu bir kumaşı daldırarak kumaş yüzeyinde lotus yaprağı etkisini gördüklerini raporlamışlardır. Çalışmayı ilerletmek amacı ile CNT süspansiyonunu polibütillakrilat ile modifiye etmiş böylelikle yüzeyde elde ettikleri pürüzlülükleri Şekil 3.5'te görüldüğü gibi başka bir seviyeye taşıyabilmişlerdir [Liu et al., 2006].



Şekil 3.5: a) İşlem görmemiş, b) CNT ile kaplanmış, c) CNT ve polibütillakrilat ile işlem görmüş pamuklu kumaş örnekleri üzerine damlatılan su damlası görüntüleri.

Tang ve Pei modifiye edilmiş silika nano parçacıklarının etanol içinde dispersiyonunu kullanarak, kendini temizleyebilme özelliği olan, iyi kimyasal stabilite gösteren ve şeffaf olan daldırma ile direk kaplama yöntemi ile elde edilmiş süperhidrofob kağıt üretmişlerdir [Tang et al., 2014]. Bu çalışmada süperhidrofobluk silika konsantrasyonu ile ayarlanmaktadır. Elektrosponing yönteminden de bahsedecek olursak, bu yöntemi süperhidrofob yüzey eldesi için 1994 de Reneker ve

Dzenis hem sentetik hem de doğal polimerlerin sürekli yönlendirilmiş liflerinin üretimi için yeni bir yöntem olarak önermiş, bu yöntemle 50 nm ile birkaç mikron çapında hidrofob elyaf lifler üretmişlerdir [Bolgen et al., 2005], [Shirtcliffe et al., 2008]. Bu çalışma 2004 yılında ileriyeleterek yine elektrospining yöntemi ile daha küçük çaptaki lifler üretilmiş, kaba ve hidrofob özellik gösteren liflerin mükemmel su iticilik kazandığı ve çok düşük temas açısı karmaşasına sahip olduğunu belirtilmiştir [Acatay et al., 2005], [Shirtcliffe et al., 2008].

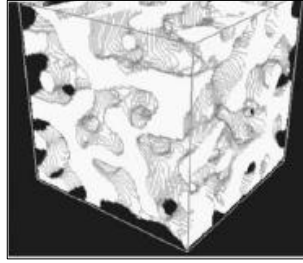
Elektrospining yöntemi ile süperhidrofob yüzey elde etmek için yapılan bir diğer çalışmada, Erbil ve arkadaşları, perfloroetil alkil metakrilat, metil metaakrilat, bütül akrilat içeren, kritik karbondioksit ile sentezledikleri terpolimerden, DMF (dimetil formamid) çözeltisi kullanarak elektrospining yöntemiyle, su ile $172\pm 1^\circ$ temas açısı veren süperhidrofob ve aynı zamanda süperoleofob özelliği olan nanofiberler üretmişlerdir [Erbil et al., 2012].

Yon ve arkadaşlarının bu konuda yaptığı çalışma incelendiğinde cam yüzeyler üzerine organosilan kaplı alkol içinde hazırlanmış alüminyum partiküllerini elektro püskürtme ile direk olarak kapladığı, yüksek şeffaflıkta, mekanik dayanımı yüksek yüzeyler elde ettikleri, üretilen kaplamanın UV dirençli olduğu ancak asit çözeltilerine karşı dirençsiz olduğu görülmüştür [Yoon et al., 2015], [Wen and Guo, 2016]. Lin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da karbon nanotüpler (CNTs) ile hazırlanmış hidrofobik poliamin ile dispersiye edilmiş ve epoksi reçine ile kürlenmiş süperhidrofob nano kompozit filmler raporlanmıştır [Hsu et al., 2013], [Wen and Guo, 2016].

Süperhidrofob nanokompozit filmler konusunda Xin ve arkadaşları da polibenzoksazin ve düşük maliyetli bir partikül olan TiO_2 kullanarak termal kür işlemi ile cam yüzeye iyi yapışan kompozit filmler elde etmişlerdir [Xin et al., 2015], [Wen and Guo, 2016]. Kullanılan TiO_2 , silica ve alüminyum katkılara ek olarak Gup ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada dopaminesilika trimetilsilil modifiye (DSTM) jel tozlarını kullanarak, bunları ethanol içerisinde dispersiye ederek bir süperhidrofob kaplama çözeltisi hazırlayıp, pamuklu kumaş, bakır tel örgü, alüminyum folyo, filtre kağıdı, köpük sünger, ahşap gibi yüzeylere uygulamıştır [Si et al., 2015], [Wen and Guo 2016].

Doğrudan kaplamalarda, nanokompozit ve nanapartiküllerin süperhidrofobluk uygulamaları için kullanımı hazırlanan sulu düzgün dispersiyonlarının karakterleri ile yapılır. Kaba yüzeyler çok bileşenli karışımdan oluşur ve eğer bu karışımlar kararlı

karışımlar soğutma ve benzeri işlemlere tabi tutulursa Şekil 3.6’da görüldüğü gibi faz ayrımı gözlemlenir, oluşan faz ayrımı çift sürekli, iç içe geçmiştir ve ağ yapıdadır, başlangıçta ince yapılı bu formun zamanla yüzey alanını azaltır ve kabarık hale gelir [Shirtcliffe et al., 2008]. Bu yöntemi ilk kez Nakajima ve ark sol jel kullanarak kaba filmler elde etmiştir [Nakajima et al., 2000], [Shirtcliffe et al., 2008] ve ardından Shirtcliffe ve Rao polipropilen çözeltilerini soğutarak çözücü ve polimer elde etmişlerdir [Shirtcliffe, et al., 2008]. Buna ek olarak bir de Xu ve arkadaşları polimer çözünürlüğünün çeşitliliğine dayanarak basit bir faz ayırma yöntemi ile stabil bir dispersiyon çalışmışlar ve bu metotla kağıt, cam, dokunmamış selüloz substratlar üzerinde süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir [Hou et al., 2015], [Wen and Guo 2016].



Şekil 3.6: Faz ayrımı ile elde edilmiş ikili sürekli yapı.

Doğrudan kaplamaya yönelik verilen bu örnek çalışmalarda farklı katkıların kullanılarak, bunların genellikle alkol içindeki dispersiyonu ile, kaplamanın özelliğine göre püskürme, spin kaplama, daldırma ile kaplama şeklinde farklı metotlardan uygun olanı seçilerek, cam, kağıt, alüminyum, polietilen film gibi farklı yüzeylere uygulamaları yapılmıştır.

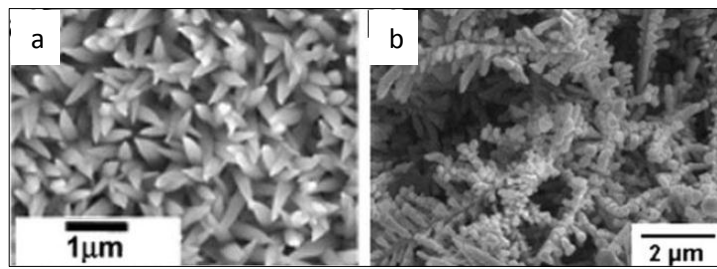
3.3.2. Kimyasal Biriktirme Yöntemi

En popüler ve önemli yöntemlerden biri de özellikle metal yüzeyler için geliştirilen elektro biriktirme, kimyasal biriktirme, kimyasal buhar biriktirmesi gibi çeşitleri olan biriktirme yöntemleridir. Elektro biriktirme yöntemi pürüzlülük oluşturmak için etkili bir yöntemdir, bu yöntemde düşük yüzey enerjili malzemelerin ana substrat üzerine konulması ile süperhidrofobik yüzey oluşturulur. Yöntemin geniş alt substrat yüzeylerde uygulanması kolaydır, endüstriyel açıdan düşük

maliyetlidir. Çelik, demir, bakır substratları, magnezyum alüminyum alaşımları gibi çeşitli metal yüzeylerde süperhidrofob yüzey eldesi için uygulanabilir [Su et al., 2014], [Wen and Guo 2016]. Biriktirme ile süperhidrofob yüzey oluşturma yöntemlerinden bir diğeri de elektrobiriktirme ile benzer olan elektroliz biriktirme metodudur. Biriktirme metotları yalnızca cam ve metal yüzeylere uygulanabilirliği açısından değil bu substratların geniş parçalarına da uygulanabilirliği açısından kullanışlı ve yaygın bir metottur.

3.3.3. Kristal Büyütme

Kristal büyütme karmaşık modellenmiş yüzeylere işlem uygulayarak yüzeyde basit kar tanesi şeklinde kristal yapıları oluşturmaktır. Burada soğutma, çözücü ekleme, çözücü buharlaştırma gibi işlemler kullanılır ve bu sayede oluşturulacak kristalin şekli büyüklüğü ayarlanır. Kristal büyütme de yüzeyde inorganik malzemeler, nanopartiküller veya katalizörler büyütülebilir. Süperhidrofob yüzey eldesi için kullanılacak malzemenin kendisinin özünde hidrofob olması gereklidir. İlk kez bu metod ile Tsujii ve arkadaşları alkil keten dimer (AKD) kullanarak soğutma işlemi ile 174° açı elde etmişlerdir [Mohammadi et al., 2004]. Diğer bir çalışma da n-hekzatriaktonanın rastgele kristallenerek, yüzeyine damlatılan suyun 171° temas açısı verdiği çalışmadır.



Şekil 3.7: a) Kobalt hidroksitten oluşan kristaller, b) bir silikon levha üzerinde gümüş agregalarının oluşturduğu kristaller.

Zuo ve arkadaşları dodekanoik asit ile kaplı Şekil 3.7a'da görülen 6.5 nm çapında kobalt hidroksit kristalleri elde ettiklerini ve yüzeylerinin 178° açı elde ettiklerini belirtmişlerdir. Şekil 3.7b'de görülen kristal oluşumlar da AgNO_3 ve HF kullanılarak yüzeyde oluşturulmuştur. Bu kristallerin yüzeyinde suyun verdiği temas açısı 154° dir.

3.3.4. Diğer Metodlar

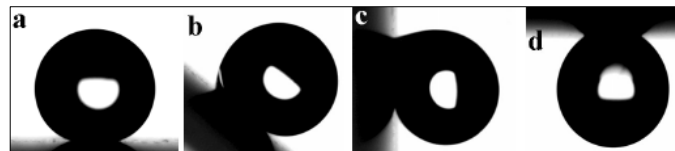
Asit altında alüminyumun metal yüzeye yerleşerek oluşturduğu alüminyum oksit tabakası gözenekli alüminyum oksit eldesi, genelde kristal düzlemlere ya da panellere uygulanmış süperhidrofob yüzey eldesi için diferansiyel olarak yapılan aşındırma işlemi ile pürüzlülük eldesi, yüzey oluşturulurken katmanların oluşumu anında başlangıçta var olan yüzey morfolojisinin zamanla konsntrasyon ve çökelme gibi faktörleri kontrol ederek differansiyel sınırlarda büyütme ile pürüzlü yüzey eldesi süperhidrofob yüzey eldesi çalışmalarında denenmiş diğer metotlardır [Shirtcliffe et al., 2008].

4.POLİÜRETAN İÇEREN SÜPERHİDROFOB KAPLAMALAR

Süperhidrofob yüzeyler ile ilgili temel araştırmalar her geçen gün ilerletildi ve bu süreçte hazırlanan süperhidrofob yüzeylerin aşınmaya ve yıpranmaya karşı yeterli mekanik dirence sahip olması istendi. Bume mekanik dayanım artışının poliüretan ile sağlanabileceği düşünüldü. 2007 yılından başlayarak poliüretan içeren süperhidrofob yüzey kaplamaları nanopartikül katkı kullanmadan, doğal lotus yaprağı doğal süperhidrofob yüzey için kalıp olarak kullanılarak ve yüzey morfolojileri taklit edilerek çalışıldı. Yüzey pürüzlülüğü SiO_2 , TiO_2 , organokil gibi farklı nanopartiküllü katkılar kullanılarak, püskürtme, daldırma, dökme kalıplama, elektrospining gibi farklı kaplama metodları kullanılarak oluşturuldu. Bu katkılardan en çok çalışılan katkı grubu SiO_2 dir. Hidrofil ve hidrofob çeşitleri olan, farklı kimyasal gruplarla modifiye edilmiş ve parçacık büyüklüğünde çeşitliliği olan, ucuz maliyetli ve temini kolay olan bu katkı ile birçok çalışma yürütüldü, bunun yanı sıra farklı partikül katkılarının da poliüretan ile etkileşimi incelendi. Mekanik aşınım testleri yapılarak poliüretanın kaplamaya ne ölçüde mekanik dayanım kazandırdığı incelendi.

4.1. Katkısız Poliüretan İçeren Süperhidrofob Kaplamalar

Süperhidrofob yüzey sentezinde poliüretan polimerlerin kullanılması fikri üzerine yapılan ilk çalışmalarda, Zhao ve arkadaşları amfifilik poliüretan (A-PU), hidrofobik florlu poliüretan (F-PU) ve polimetilmetakrilat (PMMA) polimerlerini birlikte kullanarak, cam yüzeyi dökme metodu ile kaplayıp, statik olarak ıslanmayan, dinamik olarak ise damlacığın kaymadığı Şekil 4.1’de görülen A-PU/PMMA160° statik temas açısı olan süperhidrofob yüzeyi elde etmişlerdir.



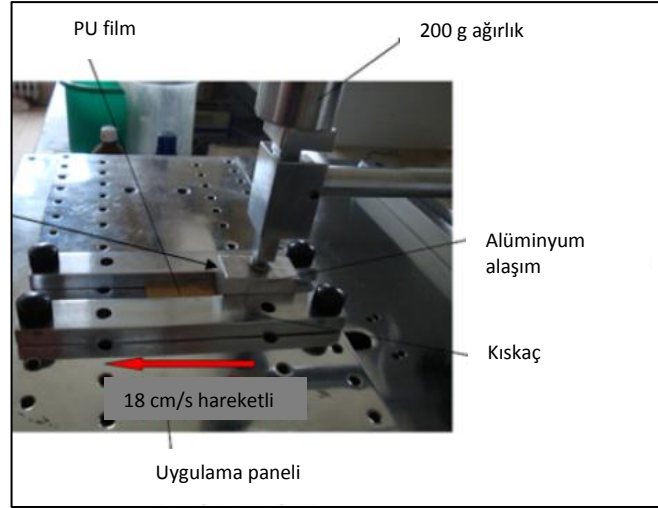
Şekil 4.1: 5 µl su damlacığının A-PU/PMMA yüzeyinde yaptığı a) 0°, b) 45°, c) 90° ve d) 180° kayma açısı verdiği görüntüler.

Bu kaplamanın sahip olduğu hidrofilik ve hidrofobik nano boyutlu, farklı büyüklükteki yüzey pürüzlülüğüne bağı olabileceğı, bu yüzey morfolojisinin yapışkanlığın istendiğı yüzeyler için uygun olabileceğini belirtilmiştir [Zhao et al., 2007].

Süperhidrofob yüzey eldesi için, poliüretan içeren katkısız çalışmalardan biri de doğal süperhidrofob yüzeylerin kopya kalıplama ile nano yüzeylerin elde edildiğı mikro kalıplama yönteminin kullanıldığı çalışmadır. Bu yöntem ile taze Agav (agave leaf) yaprağının mikro nano yapılı yüzeyi kullanılarak elde edilecek yüzeyde lotus etkisi yaratılmak istenmiştir. Agav yaprağı üzerine polidimetilsiloksan (PDMS) dökülerek, yaprağı ait olan yüzey çıkıklıklarını kullanarak PDMS kalıplandırmıştır. Kalıplanan yüzeyi kullanıp, üzerine UV ile kurlenen poliüretan dökmüştür. Oluşan yüzeyde yaprağın yüzeyindeki pürüzlülükler kalıplama ile kopyaladığı için süperhidrofob bir yüzey elde edilmiştir ve PU perflorodekantiyol (PFDT) ile modifiye edilerek statik temas açısı 150°'den 152°'ye yükseltilmiştir [Losic et al., 2008].

Wu ve arkadaşları, süperhidrofobik yüzeylerde kendi kendini temizleme özelliğini, düşük yüzey enerjili florlu polimer içeren poliüretan kullanarak, oluşan mikro yapıların yanı sıra nano yapıların varlığında incelemek istemişlerdir. Bu amaçla perfloro eterli poliüretan (FPU) sentezleyip, izosiyanat (MDI) ve bütandiol içeren poliüretan (PU) ile kıyaslamışlardır. Ürettikleri kaplamalarda katkı nanopartikül katkı kullanmamışlardır, bu sebeple yüzeyler pürüzsüzdür, alüminyum yüzeyleri elektrospining yöntemi ile kaplamışlardır. Elde ettikleri kaplamalarda yüzey temas açısı 136° veren nanofibroz yapılar ve 159° veren boncuk iplik görünümlü yapılar görüntülenmiştir. Nano ölçekli yapının önemi yüzeydeki emme davranışını önleyerek, kendini temizleyebilme etkisi yaratmasıdır. Yüzeyin süperhidrofob karakter de olup yüksek açı vermesine karşın, su damlacığının yalnızca florlu poliüretan kullanımında oluşan nano yapıların yetersiz kaldığı, yüzeyin süperhidrofob olduğı ancak kendini temizleyebilme özelliğı için pürüzlü yapı varlığının gerekli olduğı öne sürülmüştür [Wu et al., 2008].

Su ve arkadaşları, polibütadien ile sonlanan diizosiyanat (NCO-PB) içeren poliüretan kullanıp, diklorin diamino difenil metanı (MOCA) zincir değıştirici olarak, hidroksi polidimetil siloksanı (HPMS) yüzey enerjisi düşük malzeme olarak kullanıp hazırladıkları kaplama çözeltisini, HCl asit aşındırma yapıp gözenekli hale getirdikleri Al şablonlar üzerine dökme metodu ile uygulamışlardır.



Şekil 4.2: Sürtünme testi için kurulan sistem ve ekipmanları.

Kaplamaların yüzey karakterizasyonu için yapılan Şekil 4.2’de verilen sürtünme testinde aşınma karşı direnç gösterebildiği, aşınma testi sonrası statik temas açısının 162° ’den 150° ’ye düştüğünü yüzeyin süperhidrofob özelliğini koruduğu görülmüştür. Çalışma plastik ve kırılman üzere iki farklı malzemeden yapılmış, sürtünme direncinin hangisinde daha fazla aşınım direnci verdiği gözlemlenmek istenmiştir. Bunun sonucunda elastik malzemenin süperhidrofob yüzeylerde daha yüksek aşınım direnci verme konusunda avantajlı olduğu vurgulanmıştır. Yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliği olmamasına rağmen, elastomer modulünün sert ve yumuşak segmentlere sahip olması nedeniyle aşınım direncine sahip oldukları belirtilmiştir [Su et al., 2010].

Santiago ve arkadaşları, izoforon diizosiyanat (IPDI) ve policaprolacton triol (PCL) bileşenli poliüretan ile düşük siloksan içerikli kompozit bir kaplama hazırlayarak, alüminyum yüzeylere dökme metoduyla kaplama yapıp, farklı koşullarda kürlendiğinde oluşan mikro faz ayrımını ve hidrofobisiteyi gözlemlemişlerdir. PU/siloksan termoset kopolimerinin içerdiği %10 kadar siloksan miktarı, dökme ve reaksiyon sıcaklığına da bağlı olarak faz ayırdığını göstermiştir.

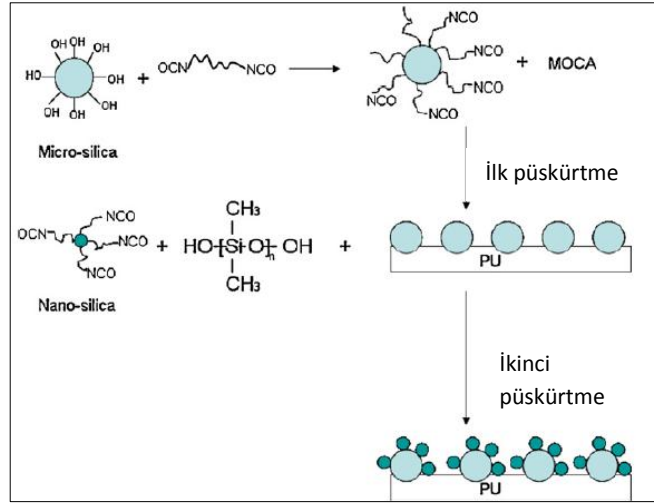
Yüzeyde oluşan pürüzlülüğe bağlı olarak en yüksek temas açısının 104° ’den olduğu, pürüzlülüğü oluşturan faz ayrımının oluşmasında siloksanın belirli bir miktara kadar etkili olduğu yapılan çalışma sonucu ortaya çıkmıştır [Santiago et al., 2014].

4.2. Silika Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofob Kaplamalar

Jang ve arkadaşları silika katkı kullanarak poliüretan esaslı kaplama denemesi konusunda, hidrofil nano silika partikülleri vinil izosiyanat ile modifiye ederek, çift komponentli poliüretan ile karıştırıp, UV altında kürlendirerek, modifiye etmiştir. Silikanın poliüretan üzerindeki etkisini inceleyen ilk çalışmayı yapmışlardır. UV ile sertleştirilmiş poliüretan-silis nano-kompozitlerindeki silika partiküllerinin, reaksiyona giren veya girmeyen kısımları ile kompozit sağladığı, silika partikül dağılımının aynı zamanda poliüretanın kinetiğini de iyileştirdiğini belirtmişlerdir ancak mekanik ve termal özelliklerinin artması için çalışmanın ilerletilmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir [Jang et al., 2008].

Wu ve arkadaşları, ilerleme ve gerileme temas açısı farkları yüksek çıkan, su damlacığının, üzerinde yapışık durduğu ama aynı zamanda da yüksek statik temas açısı verdiği süperhidrofob yüzeylerde, bu açı farkının pürüzlülükle ilişkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada florlanmış bir izsoziyanat ile elde edilen florlu poliüretan ile bu davranışı bastırmak istemişlerdir. Polimetil disiloksan (PDMS) ve silis parçacıklarının eklenen, kısmen florlanmış poliüretan film, spin kaplama ile alüminyum yüzeylere kaplanmış ve yüksek temas açısı karmaşasına sahip, 150° statik temas açısı vererek süperhidrofobik yüzey eldesi sağlamıştır. Yüksek temas açısı karmaşasının temel nedenini florlu poliüretan film ile su temas ettiğinde yüzeyin yeniden yapılanması olduğunu, daha uzun zincirli bir PDMS filminin kullanımının bu yapılanmayı önleyebileceğini ve temas açısı karmaşası değerini düşürebileceğini öne sürmüşlerdir [Wu et al., 2008].

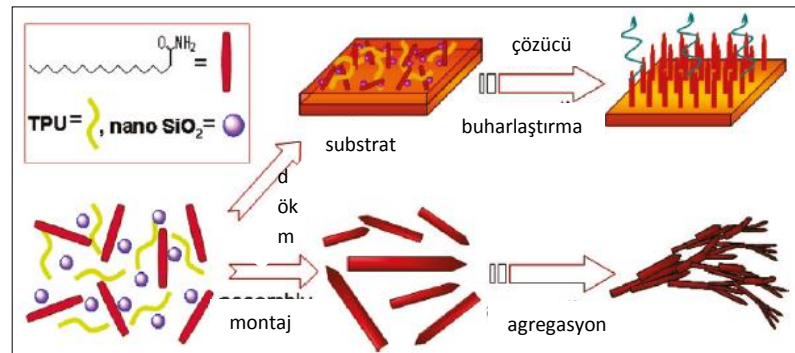
Su çalışmasında, lotus yaprağının yüzey morfolojisinden yararlanarak, mikro ve nano pürüzlülüklerin oluşturulması ile süperhidrofob kendini temizleyebilen yüzeyler elde etmeyi hedeflemiştir. Mikro ve nano silika partikülleri kullanarak dikloro diamino difenil metan (MOCA) kimyasalını poliüretanda zincir değiştirici olarak kullanılıp süperhidrofob film oluşturmuşlardır. Silika partiküllerinin poliüretan tabakasının üst yüzeyine Şekil 4.3’de gösterildiği gibi püskürtme ile çok katlı uygulaması sonucu yüzeyde mikro ve nano pürüzlülükler oluşturulmuştur.



Şekil 4.3: Lotus etkisinin oluşturulduğu PU/silika film şeması.

Çok katlı kaplamanın ilk katında yalnızca PU püskürtülmesi yüzeyde oluşturulacak pürüzlü tabaka için bağlayıcı özellik taşımaktadır. Sırasıyla püskürtülen silika çözeltileri ile de yalnızca mikro, yalnızca nano ve mikro nano silikaların birlikte kullanımı gözlemlenmiştir. Yüzeyde mikro nano silikaların birlikte kullanıldığı durumda yüzeyin en yüksek temas açısı (168°), en düşük kayma açısı (0.5°) ölçülmüştür. Yöntemin ucuz maliyetli olduğu ve kendini temizleyebilme özelliğinin kazandırılmasının istendiği çok geniş yüzeylerde de uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir [Su, 2009].

Yang ve arkadaşları, octodekanamid (ODAA) ile modifiyeli termoplastik poliüretan (TPU) ile nano silika katkı kullanarak süperhidrofob hibrid film sentezlemeyi, ayrıca kaplamalarına optoelektrik alanlarında kullanılması için, kadmiyum klorürden elde ettikleri CdTe quantum parçacıklarını katarak florasan özelliği kazandırmayı amaçlamışlardır.



Şekil 4.4: Nanosilica/TPU/ODAA hibrid filmin oluşturulma şeması.

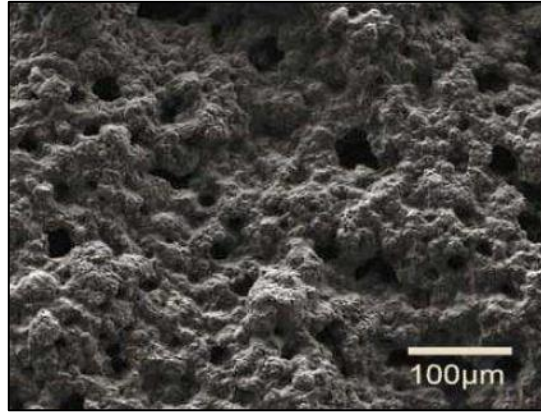
Nanosilica/TPU/ODAA hibrid kaplama Şekil 4.4’de verilen şemada görüldüğü gibi cam yüzey üzerine dökme metodu ile kaplanmış, yüzeydeki solvent buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Oluşan hiyerarşik yapılar sonucu yüzeyin 163° statik temas açısı verdiği gözlemlenmiştir. CdTe kristalleri ile floresans özelliği kazanmış yüzeylerin de temas açısı daha da artmış ve 172° ölçülmüştür. Kaplamalarda süperhidrofob özelliği kazandırabilmek için inorganik ve organik bileşiklerin bir arada kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [Yang et al., 2010].

Poliüretan/SiO₂-TiO₂ hibrit kaplama çözeltisi, katkısız poliüretana göre, inorganik partiküller ve polimer zinciri arasındaki etkileşimlere bağlı olarak, daha yüksek termal stabilite gösterirler. Bahattab ve arkadaşları, farklı büyüklükteki silika partiküllerini poliüretan çözeltileri ile birlikte kullanılarak, elde edilen filmlerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Nano silikanın kullanılması, silikanın büyüklüğüne bağlı olarak poliüretandaki sert ve yumuşak bölümler arasındaki faz ayırımı arttırmıştır. Silika katkılı poliüretanın, silikasız poliüretana göre daha visko elastik özellik gösterdiğini belirtmişlerdir [Bahattab et al., 2011].

Syedmeahdi ve arkadaşları, florlu poliol ve poliizosiyanatın verdiği reaksiyon sonucu elde edilen florlupoliüretanı, nanopartikül katkı kullanarak, püskürtme ile cam ve metalik yüzeylere uygulayıp, süperhidrofob yüzey elde etmeyi amaçlamışlardır. Mikro ve nano pürüzlülük yaratmak amacıyla kullandıkları nano partiküllerden en yüksek temas açısını 148° açı ile yalnızca hidrofobik silikanın kullanıldığı yüzeyler, kalem sertlik testi sonucunu 3H değeri ile en yüksek kalem sertliğini veren silika-florik partikülün bir arada kullanıldığı yüzeyler vermiştir. Florlupoliüretanın kullanılan partiküllerle temas açısı ve mekanik dayanıklılık açısından iyi uyum sağladığını ortaya koymuşlardır [Syedmeahdi et al., 2012].

Jiang ve arkadaşları, kendini temizleme ve su tutmama özelliği aranan yüzeyler için şeffaf, trimetil siloksan modifiyeli silika (TMS-SiO₂) nano partikül kullanarak poliüretan esaslı süperhidrofob kaplamalar üretmeyi amaçlamışlardır. Şekil 4.5’de şematize edildiği gibi yüzeyler önce alt kat olarak PU çözeltisi ile spin metoduyla kaplanmış ardından, çok katlı uygulama yapılarak üst kat olarak TMS-SiO₂ içeren PU ile kaplanmıştır. Alt kat olarak katkısız PU kullanımının amacının bağlayıcı tabaka elde etmek içindir. Üst kata modifiye silika katkılı PU kaplama kaplanması ile temas açısının 166° kayma açısının da 6° ölçüldüğü, 6 aylık depolama süresinden sonra da kaplamaların stabilitesini koruduğunu, yüzeyin PU zincirlerini ergime sıcaklığı üzerine çıkartılarak kolaylıkla hareket ettirip süperhidrofob özellikten

Mikro nano pürüzlülükleri elde ederek süperhidrofob yüzey oluşturmayı hedefleyen Yu ve arkadaşları da, poliüretan çözeltisi ile birlikte düşük yüzey enerjisine sahip perfloro alkil etil akrilat kopolimer (PFAC) kimyasalını ve silika katkı kullanarak kaplama çözeltisi oluşturmuşlardır. Silika katkıya sol jel metodu uygulanıp kaplama çözeltisine eklenmiştir, yapılan çözelti püskürtme metodu ile cam yüzeylere uygulanmış ve Şekil 4.7’de yüzey görüntüsü verilen kaplama elde edilmiştir.



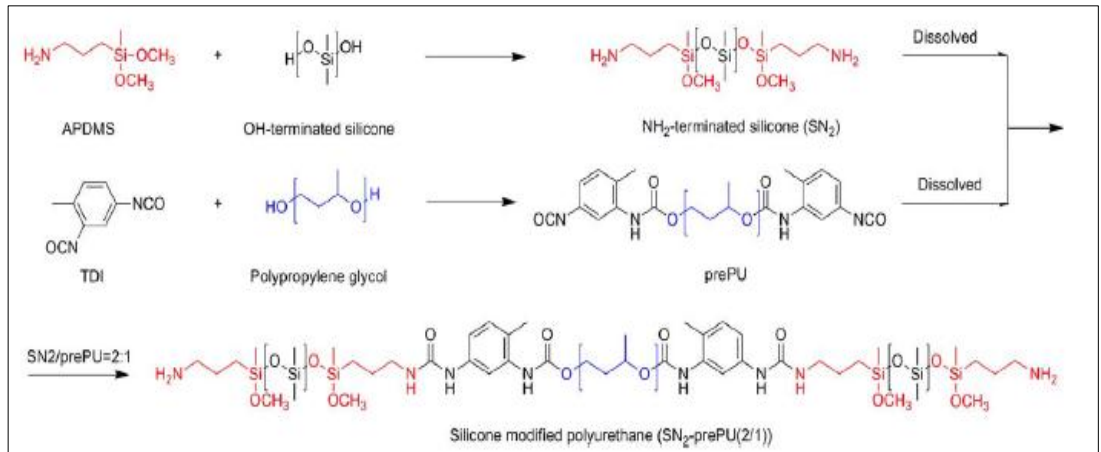
Şekil 4.7: PFAC/PU/SiO₂ içeren süperhidrofob kaplamanın SEM görüntüsü.

Çözeltide SiO₂ kullanımının temel amacı mikro-nano pürüzlü yapıyı oluşturması, poliüretanın kullanılmasının temel amacı kaplamanın uygulandığı yüzeye sağlam tutunması, PFAC nin de temel amacı sahip olduğu düşük yüzey enerjisi ile yüzeyin serbest enerjisini düşürmektir. Burada önemli olan bu 3 bileşenin optimum birleşme oranının saptanmasıdır, bu nedenle silikanın eklenmesiyle pürüzlülük artıp hidrofobluk yükselmiştir, ancak çok artmasıyla silikanın hidrofİL olması sebebiyle temas açısının düştüğü gözlemlenmiş ve PU/PFAC kaplamasının yetersiz kaldığı belirtilmiştir. 3 bileşenin optimum karışma oranı bulunup yüzeyin 161° statik temas açısı 3° kayma açısı verdiği ve dayanımı iyi olan süperhidrofob yüzey elde edildiği raporlanmıştır [Yu et al., 2013].

Davis ve arkadaşları süperhidrofob yüzeylerin buzlanma karşıtı olma özelliği üzerinde bir çalışma yürütmüş ve çalışmada poliüretan, floropolimer ve silika içeren kompozit yüzeyler sentezlemeyi amaçlamışlardır. Yüzeylerin morfolojisi incelendiğinde pürüzlülüklerin ortalama büyüklükleri ölçülmüş, su ve aseton kullanılan yüzeyde heterojenlik olduğu, kullanılan solvante göre daha yavaş buharlaşan poliüretanın, ana solvent miktarından azaltılıp kullanıldığında yüzey

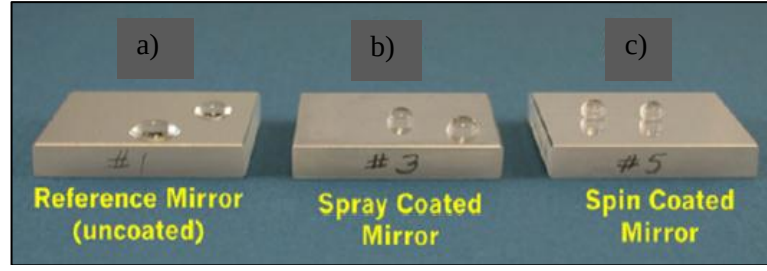
pürüzlülüğü azalmış film kalitesi iyileştirilmiş film elde edilebileceği sonucuna varmışlardır. Yüzeyin 160° temas açısı verdiği görülmüştür. Buna ek olarak her üç kompozisyonunda alüminyum yüzeye göre düşük buz tutunması verdiği, süperhidrofob özellik gösterdiği belirtilmiştir [Davis et al., 2014].

Li ve arkadaşları, amino propil dimetoksimetil silan (APDMS) ile silikonu modifiye ederek NH₂ grubu bağladıkları silikonu (SN₂), çift komponentli poliüretan ile, Şekil 4.8’de verilen reaksiyonları takip ederek cam yüzeyler üzerinde çok katlı spin metoduyla kaplayarak, şeffaf, stabil, süperhidrofob silikon modifiyeli poliüretan (SN₂-PU) yüzey sentezlemeyi amaçlamışlardır. Elde ettikleri çok katlı yüzeylerde SN₂ varlığının hidrofobluğu arttırdığı, SN₂-prePU / SiO₂ çok katlı uygulamasının SN₂ / SiO₂ göre yapısında bulunan poliüretan sayesinde çok daha güçlü mekanik dayanım verdiği temas açısını bu yüzeylerde >160° ölçüldüğünü belirtmişlerdir [Li et al., 2014].



Şekil 4.8: Silikon modifiyeli poliüretan eldesi şematik gösterimi.

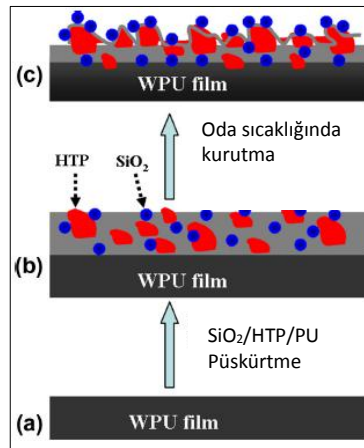
Schaffer ve arkadaşları, şeffaf görünümlü, florlu bileşik ile modifiye edilmiş silika nano partiküllerini içeren, bağlayıcı olarak poliüretan kullanılan, stabil, çevreci süperhidrofob kaplamalar üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada bağlayıcı olarak şeffaf poliüretan kullanılıp, kaplama çözeltileri oluşturulmuş ve yüzeylere püskürtme ve spin metodlarıyla alüminyum ayna yüzeyine kaplanmıştır.



Şekil 4.9: a) Kaplanmamış alüminyum ayna, şeffaf kaplama çözeltisi ile b) püskürtme ile kaplanan, c) spin ile kaplanan yüzey görüntüleri.

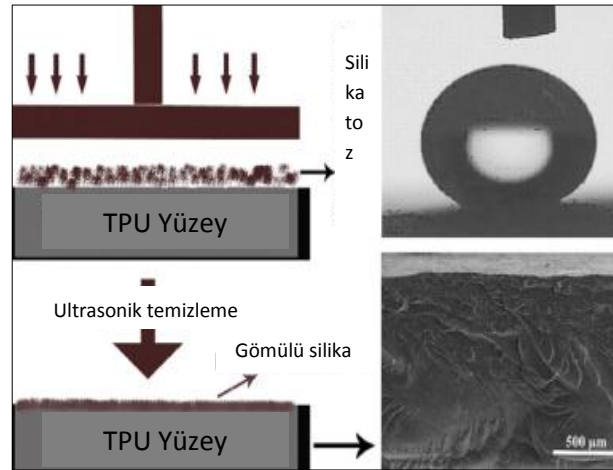
Elde edilen şeffaf süperhidrofob kaplamaların UV ile kürlendirilmesinden sonra, yüzey morfolojisi incelendiğinde Şekil 4.9’da görüldüğü gibi spin ile kaplanan yüzeyin $>160^\circ$ yüzey temas açısı ile daha süperhidrofob olduğu görülmüştür. Yüzeylere yapılan 12 ay süreli UV dayanım testi ve mekanik dayanım için yapılan Taber testi sonucu önceki yaptıkları çalışmalar göre daha dayanımlı çıktığını belirtmişlerdir [Schaffer, 2014].

Wu ve çalışma arkadaşları, hazırladıkları suya dayanıklı poliüretan film (WPU) üzerine Şekil 4.10’da gösterildiği gibi, silikon yağı ile modifiye edilmiş hidroksi tourmaline partikülleri (HTP) ve nano silika partiküllerini püskürtme metoduyla kaplayarak ve serbest kalan yüzeydeki negatif iyonlarla yüzey pürüzlülüğünün artmasına fayda sağlayarak süperhidrofob bir yüzey elde etmeyi amaçladıklarını belirtmişleridir.



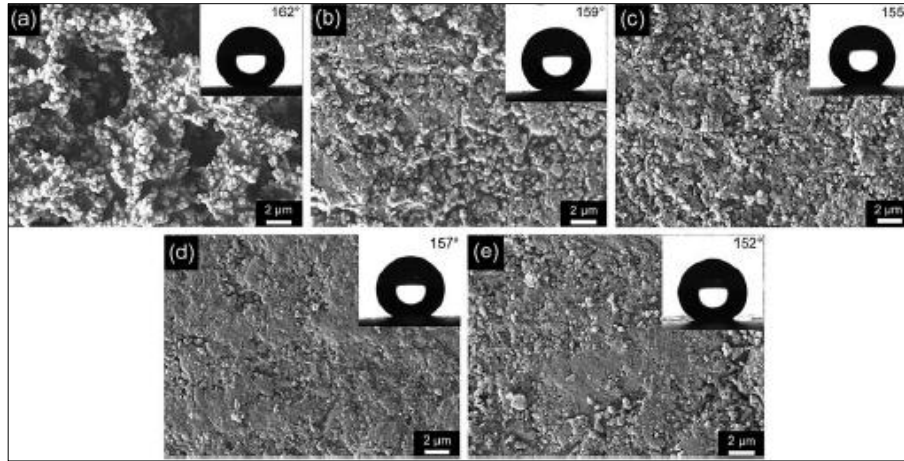
Şekil 4.10: a) Su bazlı poliüretan filmin, b) WPU film üzerine HTP/SiO₂ kaplamanın, c) kaplamanın kuruduktan sonraki şematik görüntüsü.

HTP/SiO₂/PU ve HTP/PU kaplamalarının püskürtme ile uygulandığı yüzeylerde, HTP/SiO₂/PU kaplamasında temas açısının 165° olarak ölçüldüğü, TP nin HTP olarak modifikasyonun yüzey temas açısını 20° arttırdığını belirtmişlerdir [Wu et al., 2014]. Hejazi ve arkadaşları, hidrofil bir malzemenin üzerine düşük yüzey enerjili hidrofob karakterde bir malzeme kaplayarak kendi kendini temizleme özelliğine sahip süperhidrofob bir yüzey sentezlemeyi amaçlamışlardır. Bunun için Şekil 4.11'de şematize edildiği gibi hidrofil aromatik polieter/polyester granül bir TPU yu eriterek kalıplamış ve bu yüzey üzerine sıcak ortamda, basınç altında hidrofob nano silika dökerek presleme işlemi yapmışlardır. Basit ancak etkili olan bu yöntem ile silikaların yüzeye gömülmesini sağlamışlar ve kaplamayı 60 dakika boyunca aralıklarla gözlemlemişlerdir, 60. dakikada, TPU makro moleküllerinin kaplamanın en üst katmanına tırmadığı, elde edilen yüzeyin 153° temas açısı vererek kendi kendini temizleme özelliği olan süperhidrofob özellikli bir yüzey olduğunu raporlamışlardır [Hejazi et al., 2015].



Şekil 4.11: TPU üzerine presleme ile silika uygulamasının gösterimi, yüzeye damlatılan su damlacığının ve yüzey kesitinin görüntüsü.

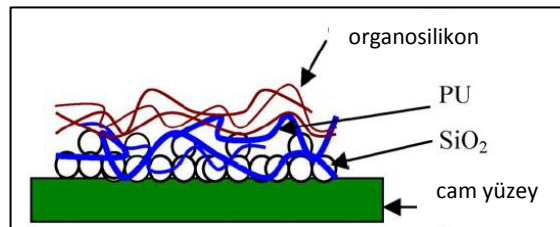
Xue ve arkadaşları, sol jel yöntemi uyguladıkları silika moleküllerini floroalkil silan bileşiği ile reaksiyona sokmuş, elde ettiği modifiye silikayı (F-NPs) da çift bileşenli hidroksi akrilik reçine ve izosiyanattan oluşan poliüretana ekleyerek süperhidrofob akrilik poliüretan (SAPU) kaplama çözeltisi elde etmişlerdir. Düşük yüzey enerjili akrilik poliüretanın içerdiği izosiyanat grupları ile modifiye silikalar reaksiyon vermiş ve mekanik dayanımı yüksek, püskürtme ile uygulanmış, süperhidrofob özellikte filmler elde etmişlerdir.



Şekil 4.12: SAPU kaplamasının a) aşınım testi öncesi, b) 50, c) 100, d) 150, e) 200 aşınım sonrası yüzey SEM görüntüleri ve temas açısı değerleri.

Elde edilen filmlerin yüzey temas açısı 162° ölçülmüş, Şekil 4.12 de görülen mekanik dayanımı ölçmek amacıyla yapılan zımpara ve aşınım testi sonucunda temas açısının 152° 'ye düştüğü, ayrıca asidik ve bazik banyolarda bekletilerek yüzey özelliği kontrol edilmiş ve su iticiliğinin devam ettiği gözlemlenmiştir [Xue et al., 2015].

Yu ve arkadaşları nano silika katkı ve organosilikon ile modifiye edilmiş poliüretan kullanarak püskürtme yoluyla cam yüzey üzerinde lotus yaprağının dokusunu taklit ederek mikro-nano yapılu süperhidrofob yüzey elde etmişlerdir. Poliüretanın modifikasyonunda polipropilen glikol vakum altında kurutup, katalizörlü ortamda toluen izosiyanat ile reaksiyona sokmuş ve zincir uzatma reaksiyonu içinde hidrosil silikon yağı eklemişlerdir.

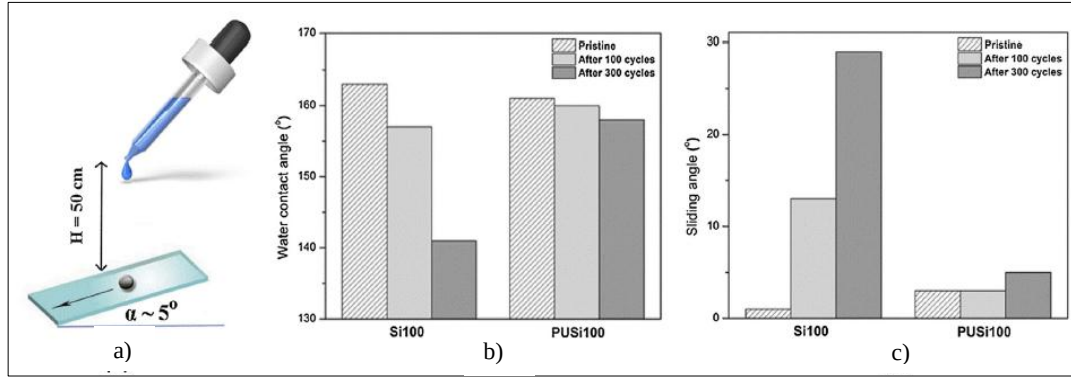


Şekil 4.13: Organosilikon ile modifiyeli PU ile silika katkı kaplamasının cam yüzey üzerinde dağılım şekli.

Modifiye edilmiş poliüretan-silikadan oluşmuş Şekil 4.13'de şematize edilmiş yüzeyler incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün organosilikonlu poliüretan ile ilişkili

olduğunu, organosilikonun faz ayırdığı, kullanılan silikanın da bu faz ayırımıyla birlikte topaklandığı ve pürüzlülüğü meydana getirdiği belirtilmiştir. Kaplamaların farklı yüzeylere uygulandığı ve 158° yüzey temas açısı verdiği, çalışmada mekanik dayanımın sıyırma testi ile kontrol edildiği ve aşınma testinden açısının 154° 'ye düştüğü gözlemlenmiştir[Wang et al., 2015], [Yu et al., 2016].

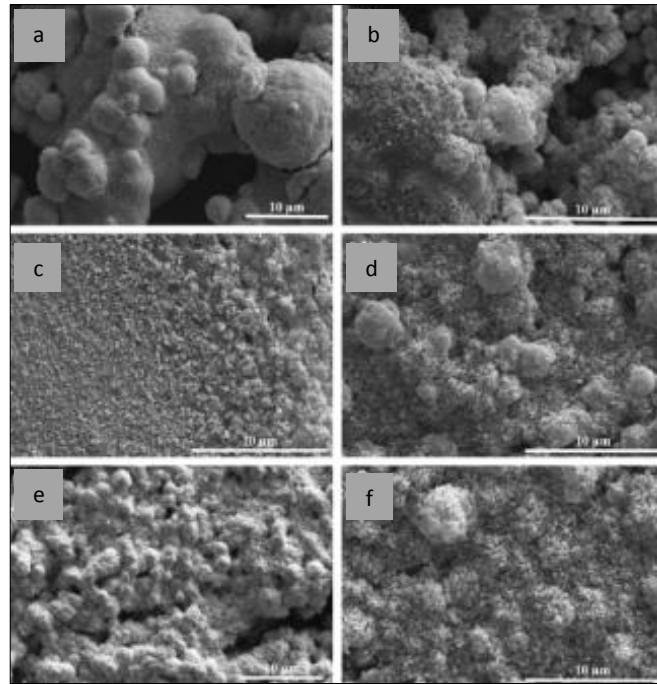
Poliüretan çeşitlerinden termoplastik poliüretan (TPU), zincir yapısında kuvvetli polar fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle oldukça hidrofilik bir polimerdir. Seyfi ve arkadaşları, spin kaplama metodu ile kapladıkları termoplastik poliüretanlı yüzeylere, yine spin kaplama metodu ile nano partiküllü silika kaplamıştır, oluşturdukları süperhidrofob yüzeylerde mekanik ve termal dayanımı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14: a) Damla yuvarlama test şeması, aşınım testi sonucu b) temas açısını, c) kayma açısını gösteren grafikler.

Oktil silan ile modifiye edilen silikanın TPU ile kat kat oluşturduğu yüzeylere yapılan Şekil 4.14'te görülen damla yuvarlama ve mekanik dayanım testleri sonucu, TPU makro moleküllerinin modifiye nano silika verdiği iyi etkileşim ile düşen damlaların süperhidrofob özellikte bir yüzeye düştüğü ve yüzeydeki TPU nun bu amaçla iyi bir ara yüzey oluşturabildiği kabul gördü. Alt katta bulunan hidrofilik TPU nun mekanik dayanımı arttırdığı, TPU/Si kaplamasının aşınım testinden sonra 155° açı verdiği gözlemlendi. Hidrofil yapı TPU ile çalışıldığında tüm yüzeyin mükemmel bir şekilde silika ile kaplanması hiç boşluk bırakılmaması gerektiği, üst katta bulunan silikanın yüzeyde nano yapılar oluşturabildiği, ayrıca elde edilen yüzeylerin termal dayanımı da incelendiğinde kaplamaların 150°C ye kadar stabilitelerini koruduğu, 200°C 'de polimer zincir yapısının bozulup üst tabakaya tırmandığı gözlemlendi [Seyfi et al., 2015].

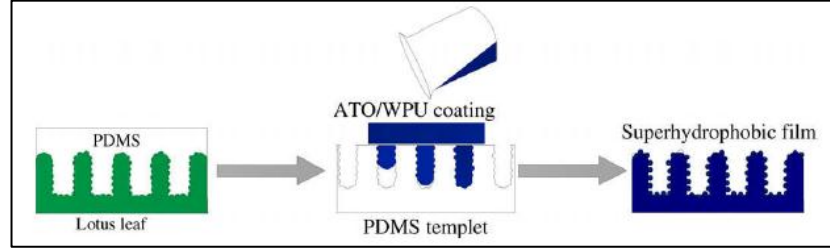
Seyfi ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer poliüretanlı süperhidrofob yüzey çalışmasında, poliüretanın çözücü olmayan solvent ile faz ayırma yöntemini kullanarak silika nano partiküllerinin yüzeyde agregasyonunu indirgeyerek süperhidrofob yüzey kaplamaları oluşturmuşlardır. Bu amaçla poliüretan çözeltisi içinde farklı konsantrasyonlarda silika katkı ekleyerek yüzeyde bir üst tabaka olarak üç boyutlu pürüzlülükler oluşturmuşlardır. Silika ve non- solvent olarak kullanılan etanolün, poliüretan çözeltisi ile ayrı ayrı kullanımının hidrofobluğu arttırmadığını, Şekil 4.15’de görüldüğü gibi bir arada kullanımının yüzeyde üç boyutlu pürüzlülük oluşturduğu ve Şekil 4.3e’deki yüzeyin 164° temas açısı verdiği, silikanın maksimum oranda katılmasının pürüzlülüğü arttırdığı ancak, kullanılan etanole bağlı olarak faz ayırımı ile pürüzlülüklerin süperhidrofobluk kazanan aglomerler haline geldiğini, ve bu pürüzlülüklerin üzerinde poliüretan olduğunu belirtmişlerdir [Seyfi vd, 2016].



Şekil 4.15: Silika ve etanolün birlikte a) Si%5-Et%25, b) Si%5-Et%35, c) Si%10-Et%15, d) Si%10-Et%25, e) Si%10-Et%35 and f) Si%50-Et%35 yüzdelerinde eklendiği yüzeylerin SEM görüntüleri.

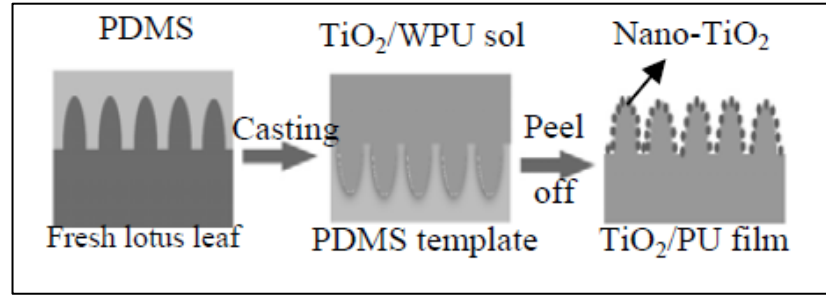
Wang ve arkadaşları, önce aşındırıp ardından amino propil dimetoksi metil silan (APDMS) ile hidrofobize ettikleri pamuk fiber kumaşı, alt tabaka olarak alüminyum yüzey kullanarak, düşük yüzey enerjili perfloroalkoksi (PFA), poliüretan ve hidrofob silika ile elde ettikleri süperhidrofob kaplama çözeltisine daldırarak,

kalıplandırma ile yüzeyde süperhidrofob yapılar oluşturmuşlardır.Çalışmada, ATO/WPU yüzeyinin 151° statik temas açısı verdiği, daha önce yaptıkları PDMS üzerinde termal press ile oluşturdukları yapılara kıyasla, PDMS üzerinde oluşan yapıların daha gergin olduğunu, ATO kullanarak diğer SiO_2 , TiO_2 katkılarına göre ısı yalıtım özelliği olan şeffaf süperhidrofob filmler oluşturduklarını raporlamışlardır [Feng et al., 2009].



Şekil 4.17: ATO/WPU süperhidrofob, ısı yalıtımlı film uygulama prosesi şeması.

Mikro dökme kalıplama metodunun kullanıldığı bir diğer çalışmada, Feng ve arkadaşları poliüretan çözeltisine TiO_2 katkı ilave etmişlerdir. Şekil 4.18’de şematize edildiği gibi, TiO_2 nano partikülleri ve suya dayanıklı poliüretan dispersiyonu (PU/ TiO_2) hazırlayıp süperhidrofobik film elde etmeyi amaçlamışlardır.



Şekil 4.18: Dökme mikro kalıplama prosesi ile PU/ TiO_2 süperhidrofob film eldesi uygulama şeması.

Yüzeylerin üzerinde oluşturulan mikro nano hiyerarşik yapılar yüzey temas açısını yükseltmiş ve bu denemede de en yüksek 152° statik temas açısı ölçülmüştür. Yöntemin TiO_2 nano partiküllerinin dışında başka partiküllerle de denenebileceği fikrini ortaya koymuşlardır [Feng et al., 2013]. Bayer ve arkadaşları, poliüretan ile organokil katkı kullanarak su içinde siklometikon emülsiyonundan süperhidrofob nanokompozit film üzerinde çalışmışlardır. Silika ve poliüretan ile güçlü etkileşimler

veren, termal stabilitesi yüksek, nano boyutta dispersiyon yapabilen organokil ile çalışarak, hiyerarşik yapılar sağlayarak, spray metodu ile su itici florürsüz kompozit filmler üretmişlerdir. Nemle iyileşebilir poliüretanlar siklometikon polimer ağı ile çapraz bağ başlatırlar, siloksan polimerler kaplama-yüzey ve kaplama-alt tabakası ara yüzeylerinde önemli ölçüde yüzey enerjisini düşürürler. Bu proses ile organokilin hiyerarşik yapısı birleştirilerek statik temas açısı 160° , kayma açısı 10° olan kompozit kaplamalar elde edilmiştir [Bayer et al., 2010].

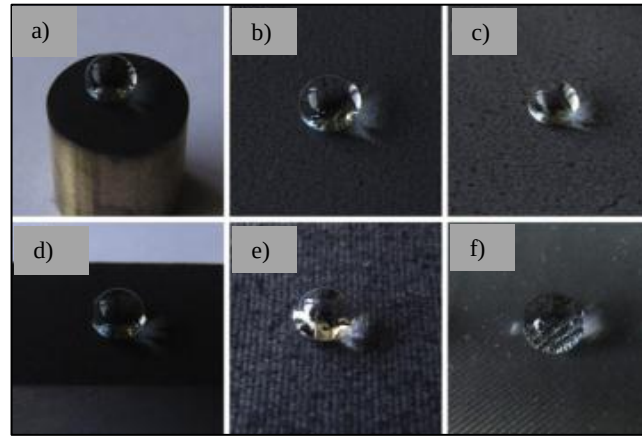
Liu ve arkadaşları, çift komponentli poliüretan (BPUR) içine politetrafloretillen (PTFE) katkı katarak, püskürtme metodu kaplama yaparak süperhidrofob film oluşturmayı amaçlamışlardır. Kaplamaya eklenen PTFE miktarı arttıkça temas açısının arttığı, kayma açısının azaldığı, BPUR/PTFE oranının 2:1, 1:1 ve 2:3 denendiği çalışmalarda sırasıyla 104° , 144° ve 158° statik temas açısı elde edildiği görülmüştür. Elde edilen yüzeylerde sağlanan kaplamanın substrata güçlü bağlanma sonucunun kullanılan BPUR dan kaynaklı olduğunu, kaplamaların yalnızca suda değil, asitte, bazda, tuzlu suda da stabilitesini koruduğunu belirtmişlerdir [Liu et al., 2011].

Organokil katkı ile yapılan bir başka araştırmada, Steele ve arkadaşları, su bazlı perfloro metakrilik kopolimer ve montmorilonit kil ile modifiye edilmiş poliüretandan süperhidrofob kaplamalar sentezleyip, yüzey yapışmasını kontrol etmişlerdir. Elde ettikleri kaplamalar 167° temas açısı 4° kayma açısına sahip, anti ıslanma özellikli, kendini temizleyebilen süperhidrofob kaplamalardır. Uygulanan tape yapışma testi ile organokil kullanımının, yüzeye yüksek yapışma sağladığı sonucuna varmışlardır [Steele et al., 2011]. Benzer bir çalışma Davis ve arkadaşları tarafından yapılmış, kaplamaların üzerine sis etkisi yapılarak, hava su karışımı püskürtülmüş ve damla darbesine karşı yüzeyin performansı incelenmiştir. Yüzeyin mikro dokusuna nüfuz eden suyun buharlaşması sağlanmış ve damlacıkların tekrar yüksek temas açısı verdiği görülmüştür. Yağmur etkisi için darbe damlacık boyutunun arttırılması gerektiğini belirtmişlerdir [Davis et al., 2014].

Süspansiyon termal püskürtme nano yapıları kaplamaların yapımında süspansiyonun hammadde olarak mikro yapıları tozlar içerdiği durumlarda kullanılan etkili bir kaplama metodudur. Chen ve arkadaşları, Al kaplama ile süperhidrofob yüzeylerin korozyona karşı özelliğini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada paslanmaz çelik substratların üzerine öncelikle Al kaplamayı püskürtme ile kaplamış ardından poliüretan (PU)/ Al_2O_3 nano partüküllü süspansiyonunu termal püskürtme

metoduyla yüzeyde biriktirmişleridir. Ağırlıkça %2 PU içeren kaplamaların temas açısı 151° , kayma açısı 6.5° ölçülmüştür. Başlangıç süspansiyonundaki PU konsantrasyonunun değiştirilmesiyle süperhidrofil/süperhidrofob özelliği ayarlanabilmektedir. Yapılan süperhidrofobik kaplamalar, ağırlıkça %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan elektrokimyasal korozyon testleri ile değerlendirildiğinde, anti-korozyon performanslarını belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiş, bu antikoroziv yapılı süperhidrofob özellikteki kaplamaların deniz altı yapılarında rağbet göreceğini vurgulamışlardır [Chen et al., 2014].

Yüzey pürüzlülüğü oluşturmak için silika haricinde kullanılan farklı nano partiküllerden biri de molybdenum disülfattır (MoS_2). Bu partikül kullanıldığı kaplamanın yapışma ve sürtünme özelliklerini azaltarak, tribolojik özelliklerini geliştirir. Tang ve arkadaşları, poliüretan (PU) ve molybdenum disülfat (MoS_2) kullanarak PU/ MoS_2 nanokompozit kaplama ile aşınma dayanıklı süperhidrofob yüzeyler sentezlemeyi amaçlamışlardır. Cam, bakır, kağıt, çelik ve kumaş gibi farklı yüzeylere püskürtme metodu ile uyguladıkları Şekil 4.19'da verilen kaplamaların temas açısını 157° , perflorooktitriklorosilan bileşiği ile modifiye ettikleri MoS_2 kullanarak kapladıkları yüzeylerin temas açısını 167° , kayma açısını da 5° 'den az ölçmüşlerdir. Kaplamaların sürtünme katsayısının yapılan aşınma testi sonucunda aynı kaldığı, PU/ MoS_2 nano kompozit kaplamanın aşınmaya dirençli olduğunu belirtmişlerdir [Tang, 2014].



Şekil 4.19: PU / MoS_2 nano kompozit kaplama çözeltisi ile kaplanan a) bakır sütun, b) cam, c) kağıt, d) paslanmaz çelik, e) kumaş ve f) bakır saç yüzeylerinin görüntüleri.

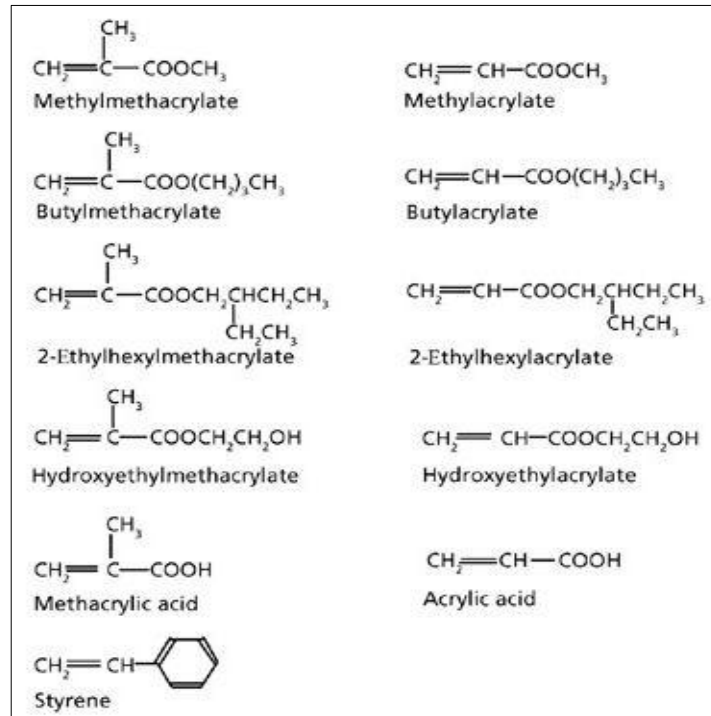
Anbinder ve arkadaşları da politetrafloretillen nanopartiküllerini (nano-PTFE) poliüretan çözeltisine ekleyerek, PU/ nano-PTFE nano kompozit dispersiyonu elde ederek, teflon substratlar üzerine dökme metoduyla kaplayıp yüzeyi ve mekanik özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. PTFE katkı kullanımı, yalnızca poliüretan kaplı 59° temas açısı veren yüzeyi, temas açısını 104°'ye yükselterek ve yüzeyi hidrofilik halden hidrofobik hale getirdiği, ancak PTFE miktarı arttıkça kaplamaların mekanik dayanımlarının azaldığı sonucuna varılmıştır [Anbinder et al., 2014].

5. MATERİYAL ve METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan Polioller

Poliüretan (PU) üretiminde kullanılan iki komponentten birisi olan ve yapısında hidroksil grup barındıran polioller, arzu edilen sonuca göre ester, akrilik, eter, amid ve diğer fonksiyonel gruplar içerirler. Yüksek oranda dallanmış polioller, dayanıklı mükemmel termal mukavemete sahip PU oluşumuna sebep olurken, daha az dallanmış polioller son ürün olan PU'ya iyi bir esneklik ve kimyasal stabilite kazandırır. Bu tez çalışmasında heksametilen diizosiyanat ile poliüretan oluşturan bir hidroksi akrilik polioller kullanılmıştır.

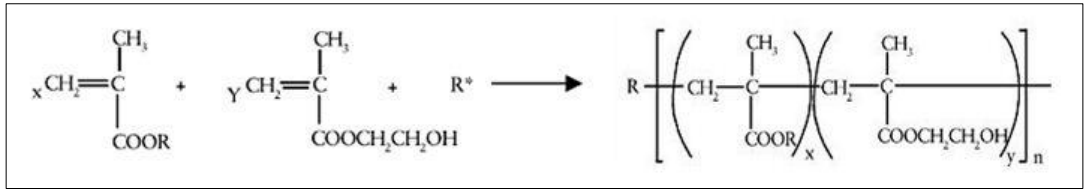


Şekil 5.1: Akrilik polioller sentezinde kullanılan en önemli monomerler.

Akrilik polioller, etil akrilat, metil metakrilat gibi hidroksi içermeyen akrilik monomerler ile az sayıda hidroksi grubu içeren 2-Hidroksi etil metakrilat (HEMA), 2-Hidroksil etil akrilat (HEA), 2-Hidroksi propil metakrilat (HPMA) hidroksi akrilatlar ve akrilik asit monomerlerinin yaptığı (üçlü veya dördü kopolimerler) radikal kopolimerizasyon ile elde edilen molekül ağırlığı 8000-13000

g/mol olan özel amorf bir poliöl grubunu ifade eder. Bu akrilik poliollerdeki hidroksil gruplarının kaynağı, hidroksietil akrilat veya hidroksietil metakrilat komonomerlerinin radikal kopolimerizasyon reaksiyonudur. Şekil 5.1’de akrilik poliöl sentezinde kullanılan en önemli komonomerler verilmiştir.

Akrilik poliollerin sentezi için genel radikal kopolimerleştirme reaksiyon şeması Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Diizosiyanatların –NCO grupları ile reaksiyona girmesi için komonomerlerden birinin bir hidroksietil akrilat veya hidroksietil metakrilat olması zorunludur.



Şekil 5.2: Akrilik poliollerin sentezindeki radikal kopolimerleşme reaksiyon şeması.

Akrilik poliöl esaslı PU kaplamalarının performansı kullanılan monomere bağlıdır. Metilmetakrilat (MMA) PU ya dayanıklılık, UV ışınları etkisi ile sararmaya ve suya karşı direnç kazandırırken, bütül akrilatlar ve metakrilatlar esneklik özelliği, akrilik ve metakrilik asitlerde metallere yapışma, çözücü direnci özelliklerini kazandırır.

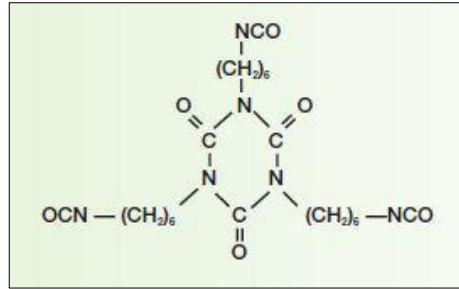
Tablo 5.1: Kullanılan akrilik polioller.

Piöl Adı	Denel Kodu	Hidroksi %	Katı %	Reçinedeki OH Değeri
DOMACRYL 506 60 SA	P1	1.8	60	50-65
DOMACRYL 546 50X BAC	P2	2	50	55-70
DOMACRYL 5752 60X/MPA	P3	4.2	60	135-140

Deneyisel çalışma için Helios Company firmasından çift komponentli (2K), hidroksi sayıları farklı 3 akrilik poliöl temin edildi. Kullanılan poliollerin özellikleri Tablo 5.1’de verildi.

5.1.2. Kullanılan İzosiyanatlar

İzosiyanatlar PU sentezinin diğer temel yapı taşıdır. Bir molekülünde iki veya ikiden fazla –NCO molekülü içeren izosiyanatlar taşıdıkları NCO yüzdesine (sayısına) göre tanınır ve adlandırılırlar. Bunlar polioller ile ekzotermik reaksiyona girerek PU verirler. Bu tez çalışmasında kimyasal yapısı Şekil 5.3’de verilen alifatik yapılu polimerik hekzametilen diizosiyanat kullanılmıştır.



Şekil 5.3: Polimerik hekzametilen diizosiyanat kimyasal yapısı.

Evonik firmasından temin edilen Vestanat HT 2500 ticari isimli alifatik polimerik hekzametilen diizosiyanat, Tablo 5.2’de verilen, bütıl asetat kullanılarak %75 ve %90 oranlarında seyreltilerek elde edilen, 2 tane farklı yoğunluklu izosiyanat kullanıldı.

Tablo 5.2: Tezde kullanılan izosiyanatlar.

İzosiyanat Adı	Denel Kodu	NOC içeriği %	%Butil Asetat
Vestanat HT 2500	I1	19.5± 0.3	25
Vestanat HT 2500	I2	19.6± 0.3	10

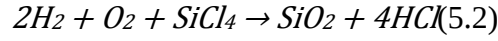
Poliol ve izosiyanatlar belirli bir oranda birleştirilerek poliüretan çözeltisi elde edildi. Bu oranın hesaplanması için 5.1 eşitliği kullanıldı poliüretan çözeltisi için 100 g akrilik reçine için ne kadar izosiyanat ekleneceği hesaplandı.

$$100 \text{ g akrilik reçineye eklenecek poliizosiyanat miktarı} = \frac{42 \times 100 \times OH\%}{17 \times NOC\%} \quad (5.1)$$

5.1.3. Kullanılan Partikül Katkılar

5.1.3.1. Silikalar

“Fumed” silika, hammadde veya katkı maddesi olarak boya, ilaç sanayi, kozmetik, yapıştırıcı gibi sektörlerde kullanılmaktadır. “Fumed” silika, 1500°C üzeri sıcaklıkta silikon tetraklorürün (SiCl₄) yakılmasından elde edilir. Klorosilanın buhar fazı hidroliziyle üretilen silikon dioksitin sentetik bir formudur, reaksiyonu da 5.2’de verildiği gibidir.

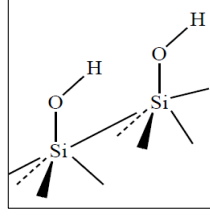


Silika tanecik yapısı, alev şartlarının değişkenliğiyle modifiye edilebilir, sonradan yüzeyi hidrofobize edilebilir. “Fumed Silikanın” başlıca hidrofilik ve hidrofobik olarak ayırabileceğimiz iki farklı tipi mevcuttur. Elde edilen silikaların yüzey alanları B.E.T yüzey alanı ölçüm cihazı ile ölçülür, yüzey alanları farklı silika tiplerini belirleyen kantitatif bir özelliktir. Bu tez çalışması için BET yüzey alanları 100 ile 250 m²/g arasında değişen silikalar kullanılmıştır. Silika partiküllerinin kullanılmasının amacı elde edilen poliüretan yüzeylerde irili ufaklı yüzey pürüzlülüğü oluşturmaktır. Bu amaçla Tablo 5.3 de özellikleri verilen Aerosil A 200, Aerosil R 972, Aerosil R 974, Aerosil R 976 S, Aerosil R 202 ve Aerosil R 812 S silikaları Evonik Industries firmasından temin edildi.

Tablo 5.3: Kullanılan fume silikalar.

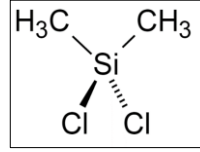
Silika	Yüzey Alanı(m ² /g)	Karakteri	Modifikasyon Yapılan Kimyasal Grup
R 972	110±20	Hidrofobik	Dimetildiklorosilan (DDS)
R 974	170±20	Hidrofobik	Dimetildiklorosilan (DDS)
R 976 S	240±25	Hidrofobik	Dimetildiklorosilan (DDS)
R 202	100±20	Hidrofobik	Polidimetilsiloksan (PDMS)
R 812 S	220±20	Hidrofobik	Hekzametildisiloksan (HMDS)
A 200	200±25	Hidrofilik	Silisyum dioksit

Öncelikli olarak poliüretan çözeltisiyle hidrofilik silika ve hidrofobik silikadan hangisinin uyum sağlayacağı incelendi. İlk olarak Şekil 5.4’de kimyasal yapısı verilen hidrofil fumed silika katkı denendi.



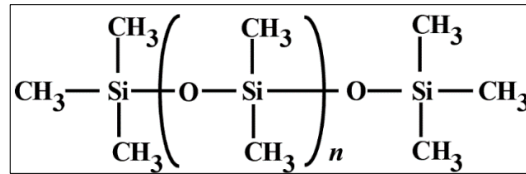
Şekil 5.4: Hidrofil silika yapısı.

Hidrofil özellikteki silikanın yanında Şekil 5.5’de kimyasal yapısı verilen hidrofob fumed silikalar ile çalışıldı.



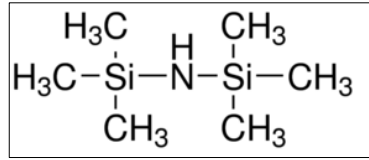
Şekil 5.5: Hidrofob silika yapısı.

Hidrofob silikalardan Dimetildiklorosilan ile modifiye edilmiş silikaların yanında, kimyasal yapısı Şekil 5.6’da verilen Polidimetilsiloksangrubuyla modifiye edilmiş hidrofob silika da kullanıldı.



Şekil 5.6: Polidimetilsiloksan (PDMS) içeren silika yapısı.

Kullanılan bir başka hidrofob silika ise Şekil 5.7’de kimyasal yapısı verilen, Hekzametildisiloksanile modifiye edilmiş hidrofob silikadır.



Şekil 5.7:Hekzametildisiloksan (HMDS) içeren silika yapısı.

5.1.3.2. Polimer Tozlar

Yüzey pürüzlülüğünü oluşturmak amacıyla PU çözeltisine katılmak üzere farklı partikül çeşidi olarak polimer tozlarının kullanılması düşünüldü. Polyscience Industries firmasında temin edilen, özellikleri Tablo 5.4’de verilen, 150 µm ve daha küçük partikül büyüklüğündeki Polipropilen (PP), Politetrafloretilen (PTFE) ve Polivinilidenflorür (PVDF) tozları ile çalışıldı.

Tablo 5.4: Polimer tozlar ve özellikleri.

Polimer	Kimyasal Yapısı	Partikül Büyüklüğü (µm)
Polipropilen (PP)	$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \right]_n $	35
Poliviniliden florür (PVDF)	$ \left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{F} \\ & \\ \text{---} \text{C} & \text{---} \text{C} \text{---} \\ & \\ \text{H} & \text{F} \end{array} \right]_n $	150
Politetrafloretilen (PTFE)	$ \left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---} \text{C} & \text{---} \text{C} \text{---} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n $	35

Propilenin polimerleştirilmesiyle elde edilen polipropilenin darbe karşı dayanımı yüksektir, düşük yüzey gerilimine (30.1 mN/m) sahiptir, bu nedenle boya için ıslatması ve yapışması açısından zor bir yüzeydir. Politetrafloretilen ise tetrafloroetilenin yüksek basınç altında ve su ortamında serbest radikal polimerleştirilmesiyle sentezlenir. Çözgenlere ve korozyona karşı direnci çok yüksek olup yüzey gerilimi ve sürtünme katsayısı çok düşüktür. Kullanılan diğer bir polimer toz olan Poliviniliden florür ise erime noktası 170°C olan yaklaşık % 50’si kristal

yapıda olan bir plastik malzemedir. Yüksek ve düşük sıcaklıklarda şekil değişimine ve sürünmeye karşı dirençlidir. Seçilen polimerlerin mikron boyutundaki tozları kullanılarak ıslanması zor olan bu partiküllerle hidrofobik yüzeye uyumlu pürüzlülükler elde etmek amaçlandı.

5.1.3.3. Cam Kürecikler

Cam küreciği, camın yüksek sıcaklıkta işlenmesi sonucu oluşan şeffaf, renksiz ve düzgün yüzeyli, Şekil 5.8’de görüntüsü verilen çok küçük ebatla küresel cam partikülleridir. Cam kürecikleri; yüzey temizleme, sentetik reçinelerin kuvvetlendirilmesi, yol çizgileri, yangın söndürme gibi alanlarda kullanılmaktadır.

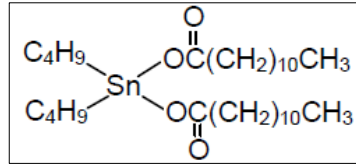


Şekil 5.8: Cam kürecik görüntüsü.

Kullanım alanına göre tanelerinin çapı ve üzerine uygulanan kaplamanın cinsi değişen cam küreciğin bu tez çalışmasında 30-50 μm çapında olanları şırınga ile püskürtülerek uygulandı.

5.1.4. PU İçin Katalizör

Dibutiltin dilaurat (DBTDL), katalizör olarak kullanılan organotin (kalay ve hidrokarbon ihtiva eden) bir bileşiktir. Renksiz yağlı bir sıvıdır. Şekil 5.9’da kimyasal yapısı yer alan, molekül bir dibütültin merkezine bağlı iki laurat grubundan oluşur.



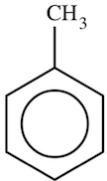
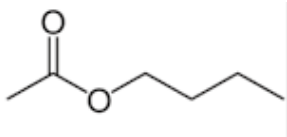
Şekil 5.9: DBTDL yapısı.

DBTDL, izosiyanatlardan ve diollerden poliüretan üretimi için bir katalizör olarak kullanılır, genellikle polimer ağırlığının 1/1000 (m/m) olarak eklenmesi önerilir.

5.1.5. Solventler

Solvent olarak çoğunlukla toluenin kullanıldığı bu tez çalışmasında, bütül asetat da poliüretan çözeltide nasıl bir etki ettiğini gözlemlemek açısından denendi. Kimyasal özellikleri Tablo 5.5’de verilen toluen ve bütül asetat çözücüleri, partiküllerin homojen dağılımı sağlamak için ve izosiyanat poliollerden oluşan 2K lı poliüretan sisteminde çözücü olarak kullanıldı.

Tablo 5.5: Kullanılan solventlerin özellikleri.

	Toluen	Butil Asetat
Kimyasal formül	C_7H_8	$C_6H_{12}O_2$
Kimyasal ismi	Metil benzen	Butil Asetat
Açık formülü		
Molekül ağırlığı(g/mol)	92.14	116.16
Yoğunluğu (g/cm ³)	0.87	0.8825

“Toluol” olarak da bilinen toluen karakteristik bir kokuya sahip, renksiz, suda çözünmeyen bir sıvıdır. Toluen aromatik bir hidrokarbondur ve bir fenil grubuna bağlı CH_3 ’den oluşan benzen türevidir. n-Butil asetat ise oda sıcaklığında renksiz ve yanıcı bir sıvı olan bir organik esterdir.

5.2. Metot

5.2.1. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri

Bu tez çalışmasında mekanik direnci yüksek, kendini temizleyebilen, süperhidrofob karakterde poliüretan bazlı yüzey kaplama sentezi hedeflendi. Bu amaçla öncelikli olarak hidroksi akrilat bir poliöl ve alifatik yapıda bir izosiyanattan (hekzametilen diizosiyanat, HDI) oluşan çift komponentli poliüretanlar, katkısız olarak kaplama çözeltisi olarak hazırlandı.

5.2.1.1. Daldırma Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar

Akrilik poliöl reçinesine eklenecek izosiyanat miktarları eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplandı. Her bir reçete için önce viskozitesi daha yüksek bileşen olan izosiyanat tartıldı, üzerine eklenecek toplam solvent (toluen) miktarının yarısı eklendi ve mekanik karıştırıcıda 3 dk karıştırıldı. Ayrı bir beherde poliöl tartılıp üzerine kalan solvent eklendi ve 3 dk karıştırıldı. Daha sonra izosiyanat toluen karışımı ve poliöl toluen karışımı birleştirildi ve 2 dk birlikte karıştırıldı, Tezde kullanılan 3 poliöl ve 2 izosiyanat için Tablo 5.6 daki reçeteler bu sıralama ile hazırlandı.

Tablo 5.6: Poliöl ve izosiyanat içeren PU reçeteleri.

Bileşenler	Deney No					
	R.1	R.2	R.3	R.4	R.5	R.6
P1(g)	7.88	8.18	-	-	-	-
P2(g)	-	-	7.7	8.02	-	-
P3(g)	-	-	-	-	6.14	6.58
I1(g)	2.12	-	2.3	-	3.86	-
I2(g)	-	1.82	-	1.98	-	3.42
Toluen(ml)	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75

Hazırlanan kaplama çözeltileri Şekil 5.10'da görülen daldırmacihazı kullanılarak cam yüzeylere kaplandı.



Şekil 5.10: Daldırma ile kaplama cihazı.

Daldırma yapılacak cam yüzey, etil alkol ile temizlenerek, kısıpaca tutturuldu, cihaz 120 mm/min daldırma hızına ayarlanarak, yükselti üzerine konulmuş oda sıcaklığındaki kaplama çözeltisinin bulunduğu behere daldırıldı ve aynı hızda yukarıya doğru çekildi. Daldırma ile kaplanan numune oda sıcaklığında kurutuldu, kuruma süresi katalizör kullanılmadığı için 6 saat üzerinde not edildi.

5.2.1.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar

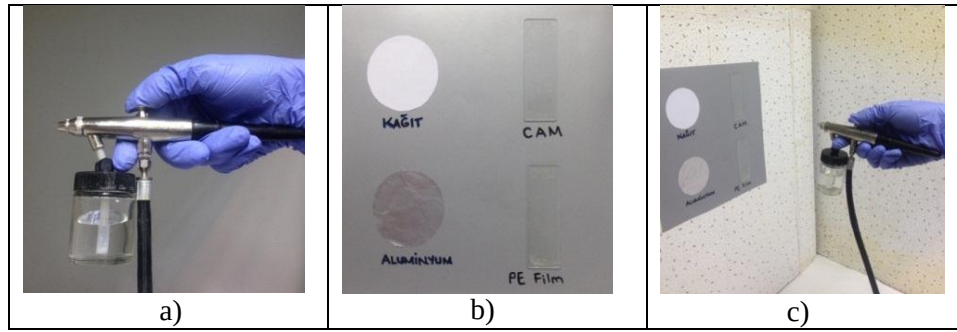
Dip coating ile yapılan katkısız poliüretan kaplamalarının ardından cam yüzeyde iyi tutunan Tablo 5.6'da yer alan R.1 ve R.5 reçeteleri hem aynen, hem de solvent miktarı artırılarak hazırlandı.

Tablo 5.7: P1, P3 poliollerinin I1 ile hazırlandığı katkısız PU reçeteleri.

Bileşenler	Deney No					
	R.7	R.8	R.9	R.10	R.11	R.12
P1(g)	-	3.94	-	3.94	-	3.94
P3 (g)	3.07	-	3.07	-	3.07	-
I1 (g)	1.93	1.06	1.93	1.06	1.93	1.06
Toluen (ml)	3	3	7	7	7	7
DBTDL(g)	-	-	-	-	0.005	0.005

Reçeteler hazırlanırken izosiyanatları tartılıp üzerine solventleri eklenerek 3 dk karıştırılıp, ardından polioller eklenerek 3 dk daha karıştırıldı, katalizör içeren kaplama reçetelerinde ise aynı sıra ile kaplama çözeltileri hazırlanıp üzerine toplam solvent miktarından düşülerek 1 ml stok katalizör çözeltisi (1/10 DBTDL/toluen) eklendi. DBTDL stok çözeltisi hazırlama sebebi, eklenmesi gereken DBTDL miktarının toplam polimer ağırlığının 1/100'i olan miktarın çok küçük olmasıdır.

Tablo 5.7'de hazırlanan reçeteler püskürtme yöntemi ile Şekil 5.11'de görülen Badger 175-7 markalı kalem sprej tabancası ile kaplandı. Püskürtme ile kaplama uygulamasında kaplama çözeltisi kalem sprej tabancasının altındaki hazneye alındı, kalem sprej tabanca 5 bar basınçta kompresöre bağlandı, uygulama yapılacak yüzey ile tabanca arası yaklaşık 30 cm mesafe alınıp yüzey püskürtme yöntemi ile kaplandı.



Şekil 5.11: a) Badger 175-7 Kalem sprej tabancası, b) uygulama yapılan yüzeyler, c) püskürtme uygulaması.

5.2.2. Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri

5.2.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Tek Katlı Yapılan Kaplamalar

Katkısız püskürtme denemelerinde hazırlanan PU kaplamaların yüzeye çok iyi tutunduğu ancak temas açısının artması için partikül katkısı yapılması gerektiği belirlendi. Bu sebeple Evonik Şirketinden temin edilen Aerosil R 974 hidrofob ve Aerosil A 200 hidrofil silikaları polimer ağırlığının %23 kadar kullanılacak şekilde Tablo 5.8'de yer alan reçeteler oluşturuldu. Çalışmada silika katkı kullanılarak yüzey pürüzlülüğünün yaratılması ve damlacıkların yüzeyde oluşturulan bu pürüzlülükler üzerinde yüksek temas açısı vermesi hedeflendi.

Tablo 5.8: Hidrofob Aerosil -R 974 ve hidrofil Aerosil -A 200 silikanın kullanıldığı poliüretan reçeteleri.

Bileşenler	Deney No	
	R.13	R.14
P1 (g)	3.07	3.07
I1 (g)	1.93	1.93
Toluen (ml)	29	29
DBTDL (g)	0.005	0.005
R 974 (g)	-	1.5
A 200 (g)	1.5	-
Partikül (%)	23	23

Reçeteler hazırlanırken 20 ml toluen alınarak mekanik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya başlandı, girdap (vortex) oluşturulup silika yavaş yavaş eklenip silikanın tamamı topaklanmadan toluende çözündü. Ayrı bir beherde izosiyanat tartıldı ve kalan toluen üzerine eklenerek karıştırıldı, karışıma poliöl de eklenip kaplamanın poliüretan kısmı elde edildi. Çözünen silika ve poliüretan çözeltisi birleştirildi ve karıştırılarak uygulamaya hazır hale getirildi. Püskürtme yapılmadan önce 1 ml DBTDL stok çözeltisi eklendi, 1 dk karıştırıldı ve uygulandı.

5.2.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Çok Katlı Yapılan Kaplamalar

Denenen katkılı poliüretan kaplamaların temas açısını nasıl etkilediği gözlemlendikten sonra uygulamanın tek kat yapılmasının yanında, Tablo 5.9’da verilen 1 ve 2 kompozisyonları oluşturularak, çok katlı uygulama yapılması düşünüldü. Çok katlı kaplamalarda alt ve üst kat olmak üzere kaplama iki kattan oluşturuldu. Alt kat Aerosil R 974 hidrofob silika katkılı ve katkısız olmak üzere ikiye ayrıldı ve uygulama şekli de daldırma ve püskürtme olarak ikiye ayrıldı.

Katkısız olarak bölüm 5.2.1.2’de verilen R.8 reçetesine 1/1000 ml DBTDL katalizörü ilave edilerek 1 kompozisyonu şeklinde adlandırılan reçete alt kat olarak ve R.14 olarak verilen Aerosil R 974 hidrofob silikasını %23 içeren reçete de 2 kompozisyonu şeklinde adlandırılıp, 5.2.2.1’de açıklandığı gibi üst kat olarak hazırlandı.

Tablo 5.9: Çok katlı kaplamalar için katkısız ve katkılı poliüretan reçeteleri.

Bileşenler	Kompozisyon No	
	1 Kompozisyonu	2 Kompozisyonu
P1(g)	3.07	3.07
I1 (g)	1.93	1.93
Toluen (ml)	3	29
DBTD (g)	0.005	0.005
R 974 (g)	-	1.5
Partikül %	-	23

5.2.2.2.1. Alt Katı Katkısız PU ile Daldırma Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler

Bu çalışma R.15 isimli ilk çok katlı denemedir. Alt kat olarak poliol ve izosiyanattan oluşan bölüm 5.2.2.2’de yer alan 1 kompozisyonu cam yüzeye daldırma metodu ile kaplandı, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan yüzeye Aerosil R 974 hidrofob silika katkılı 2 kompozisyonu, püskürtme yöntemi ile uygulandı.

5.2.2.2.2. Alt Katı Katkısız PU ile Püskürtme Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler

R.16 isimli bu çalışmada alt katı yine P1 poliolü ve I1 izosiyanattan oluşan katkısız 1 kompozisyonu olan, poliüretan çözeltisi oluşturmaktadır. Bu uygulamada farklılık olarak katkısız alt kata uygulanacak olan 1 Kompozisyonun uygulama şeklidir. Deneme R.15’de alt kat daldırma metodu ile kaplanırken, bu denemede püskürtme metodu ile kaplama denendi, böylelikle katkısız poliüretan kaplamasının alt katta daha ince film halinde kaplanmasının kaplamanın mekanik direncini nasıl etkileyeceği gözlemlenmek istendi. Çalışmada cam yüzeye ek olarak alüminyum, polietilen film ve kağıt yüzeylerine kaplama uygulandı. Uygulamada kaplanacak yüzeyler cam yüzey 26mm×76mm lik olacak şekilde, polietilen film cam lam ölçüsünde kesilerek cam lam üzerine çift taraflı bant ile yapıştırılıp, kağıt ve alüminyum yüzeyler de 50 mm çapında dairesel olarak keserek hazırlandı. Yüzeylerin arkası çift taraflı bant ile spreyci tabancasıyla 90° açı yapacak şekilde yapıştırıldı. 30 cm mesafe alınarak öncelikle hazırlanan 1 kompozisyonu ile

oda sıcaklığında kuruduktan sonra 2 kompozisyonu ile yine püskürtme metoduyla kaplandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

5.2.2.2.3. Hem Alt Hem de Üst Katı Silika Katkılı PU Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler

Çok katlı denemelerde alt katın katkısız olup daldırma ve püskürtme ile kaplanması 5.2.2.2.1 ve 5.2.2.2.2 bölümlerinde denendi. Alt katın katkısız olduğu denemelerden sonra alt katın da üst kata uygulanan kaplama gibi katkılı olmasının mekanik dayanımı nasıl etkileyeceği incelenmek istendi. Çalışmada alt kat için de, üst kat için hazırlanan 2 kompozisyonu kullanıldı. R.17 isimli bu uygulama cam, polietilen, kağıt ve alüminyum yüzeylere alt kat olarak püskürtme metoduyla uygulandı. Kaplama oda sıcaklığında kuruduktan sonra üst kat olarak yine 2 kompozisyonu püskürtme ile uygulandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

5.2.2.3. Farklı Silikalar ve Farklı Silika Konsantrasyonları Kullanımının Çok Katlı PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler

Katkılı kaplama denemelerinde kullanılan Aerosil R 974 hidrofor silikasının dışında, onunla aynı kimyasal grup ile modifiye edilmiş ancak farklı B.E.T (Yüzey alanı ölçümü) yüzey alanına sahip silikaların denenmesi, bu silikaların farklı yüzey alanına sahip olmasının kaplamada oluşturulan pürüzlülükleri nasıl etkileyeceği gözlemlenmek istendi. Bu nedenle Aerosil R 974 ($170 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) hidrofor silikası gibi Dimetildiklorosilan (DDS) içeren Aerosil R 972 ($110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) ve Aerosil R 976 S ($240 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$) hidrofor silikaları ile deneme reçeteleri oluşturuldu. Dimetildiklorosilan (DDS) grubuyla modifiye edilmiş bu 3 hidrofor silikanın yanı sıra, Polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye edilmiş Aerosil R 202 ve Hekzametildisiloksan (HMDS) ile modifiye edilmiş Aerosil R 812 S hidrofor silikaları kullanıldı. BET yüzey alanının yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu Aerosil R 972 ($110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) silikası ile Aerosil R 202 ($100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) silikasının, Aerosil R 976 S ($240 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$) silikası ile Aerosil R 202 ($220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) silikasının kıyaslanarak modifiye yapılan kimyasal grupların poliüretan kaplamasına nasıl etki ettiği incelendi.

R.14, R.15, R.16 ve R.17 reçetelerinde Aerosil R 974 silika katkıli poliüretanların polimer ağırlığının %23 'u kadar çalışıldığı için yükleme miktarını kontrol etmek amacı ile farklı silika konsantrasyonlarının denenmesi düşünüldü, bu nedenle polimer ağırlığı üzerinden ağırlıkça %9, %20, %26 ve %33 silika miktarlarının katılacağı reçeteler hazırlandı.

5.2.2.3.1. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar

Silika seçiminde tercih edilen ve R.14, R.15, R.16 ve R.17 de kullanılan AEROSIL R 974 hidrofob silikası, denemelerde yalnızca toplam polimer ağırlığının %23'ü kadar eklendi. Bu oranın alt ve üst değerlerinin denenmesinin kaplamayı nasıl etkileyeceğini görmek amacıyla %9, %20, %26 ve %33 oranlarının da denenmesi için reçeteler oluşturuldu. Silika yüzdesinin artırılıp azaltılmasına paralel olarak, viskozitenin püskürtme yapmaya uygun olup akma yapmaması, tabancada tıkanma olmaması için, toluen miktarı %23 lük silika kullanıldığında eklenen toluene göre artırılıp azaltıldı. Kaplamalar çok katlı olarak uygulandığından alt kat için katkısız 1 kompozisyonu ve Tablo 5.10'da yer alan kompozisyonlar hazırlandı.

Tablo 5.10: Aerosil R 974 silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.

Bileşenler	Kompozisyon No			
	3 Komp.	4 Komp.	5 Komp.	6 Komp.
P1 (g)	3.07	3.07	3.07	3.07
I1 (g)	1.93	1.93	1.93	1.93
Toluen (ml)	15	29	29	40
DBTD (g)	0.005	0.005	0.005	0.005
R974 (g)	0.5	1.25	1.75	2.5
Partikül %	9	20	26	33

Çok katlı uygulanacak çalışmaların tümünde katkıli reçeteler hazırlanırken öncelikle silikalar mekanik karıştırıcıda, kullanılacak toluenin %80'nin içine alınarak çözüldü, ayrı bir beherde izosiyanat, toluen, poliöl mekanik karıştırıcıda karıştırıldı ve toluen silika karışımının üzerine eklendi 5 dk karıştırılmaya devam edildi. Kaplama

çözeltisinin üzerine son olarak 1 ml DBTDL stok çözeltisinden eklendi ve 1 dk karıştırılarak kaplama uygulamaya hazır hale getirildi.

Tablo 5.11: Aerosil R 974 silikasının çok katlı uygulama tablosu.

	Püskürtme ile üst kata uygulanacak kompozisyonlar			
	3 komp.	4 komp.	5 komp.	6 komp.
Alt Kat				
Püskürtme ile1	R.18	R.21	R.24	R.27
Kompozisyonu				
Alt Kat				
Daldırma ile 1	R.19	R.22	R.25	R.28
Kompozisyonu				
Alt ve Üst Kat				
Aynı Komp.	R.20	R.23	R.26	R.29
Püskürtme ile				

Aerosil R974 hidrofob silikasının %9, %20, %26 ve %33 oranlarında eklendiği reçeteler çok katlı olarak Tablo 5.11’de verilen uygulama sırasına göre 5.2.2.2 bölümünde açıklandığı gibi cam, alüminyum, kağıt ve polietilen film yüzeylerinin her birine uygulandı.

5.2.2.3.2. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 972 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar

Dimetildiklorosilan (DDS) ile modifiye edilmiş, ancak 110 ± 20 m²/g yüzey alanı ile ondan daha büyük partiküller içeren Aerosil R 972 hidrofob silikasının da %9, %20, %23, %29 ve %33 oranlarında reçeteler oluşturuldu.

Tablo 5.12: Aerosil R 972 silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplama denemeleri.

Bileşenler	Kompozisyon No				
	7 Komp.	8 Komp.	9 Komp.	10 Komp.	11 Komp.
P1 (g)	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07
I1 (g)	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
Toluen (ml)	15	29	29	29	40
DBTD (g)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
R972 (g)	0.5	1.25	1.5	1.75	2.5
Partikül %	9	20	23	26	33

Hazırlanan kompozisyonlar Tablo 5.13’de verilen çok katlı uygulama sırasına göre alt kata 1 kompozisyonu, üst kata ise Tablo 5.12’de verilen katkılı kompozisyonlar olacak şekilde püskürtüldü. Kaplamalarda alt kat kuruduktan sonra üst kat uygulandı.

Tablo 5.13: Aerosil R 972 silikasının çok katlı uygulama tablosu.

	Püskürtme ile üst kata uygulanacak kompozisyonlar				
	7 Komp.	8 Komp.	9 Komp.	10 Komp.	11 Komp.
Alt Kat					
Püskürtme ile	R.30	R.33	R.36	R.39	R.42
1 Komp.					
Alt Kat					
Daldırma ile 1	R.31	R.34	R.37	R.40	R.43
Komp.					
Alt ve Üst Kat					
Aynı Komp.	R.32	R.35	R.38	R.41	R.44
Püskürtme ile					

5.2.2.3.3. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 976 S Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar

Aerosil R 976 S silikası ile de Tablo 5.14’de verilen %9, %20, %23, %29 ve %33 oranlarında reçeteler oluşturuldu.

Tablo 5.14: Aerosil R 976 S silikasının farklı konsantrasyonlarında yapılan kaplamalar.

Bileşenler	Kompozisyon No				
	12 Komp.	13 Komp.	14 Komp.	15 Komp.	16 Komp.
P1(g)	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07
I1(g)	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
Toluen(ml)	15	29	29	29	40
DBTDL(g)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
R976 S (g)	0.5	1.25	1.5	1.75	2.5
Partikül %	9	20	23	26	33

Tablo 5.14’de hazırlanan reçeteler çok katlı uygulama yapılacak şekilde, alt katı katkısız 1 kompozisyonu ile üst katı Tablo 5.15’de belirtilen sıra ile uygulandı.

Tablo 5.15: Aerosil R 976 S silikasının çok katlı uygulama tablosu.

	Püskürtme ile üst kata uygulanacak kompozisyonlar				
	12 komp.	13 komp.	14 komp.	15 komp.	16 komp.
Alt Kat					
Püskürtme ile	R.45	R.48	R.51	R.54	R.57
1 Komp.					
Alt Kat					
Daldırma ile 1	R.46	R.49	R.52	R.55	R.58
Komp.					
Alt ve Üst Kat					
Aynı Komp.	R.47	R.50	R.53	R.56	R.59
Püskürtme ile					

5.2.2.3.4. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974, Aerosil R 972 ve Aerosil R 976 S Silikasının Birlikte Kullanımı ile Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar

Aynı grup içeren farklı yüzey alanına sahip Aerosil 974, Aerosil 972 ve Aerosil R 976 S hidrofob silikalarının Tablo 5.7, 5.8 ve 5.9’da ayrı ayrı denenilen 5 farklı konsantrasyondan %23 silika oranı kullanılarak, 3 silikanın ikili kombinasyonları ve üçünün de birlikte kullanıldığı, diğer bileşenlerin miktarının sabit tutulduğu Tablo 5.16’da verilen kompozisyonlar oluşturuldu. DDS ile modifiye edilmiş bu 3 hidrofob silikanın birlikte kullanılmasının pürüzlülüğe, temas açısına, mekanik dayanıma nasıl etki edeceğini incelemek amaçlandı.

Tablo 5.16: Aerosil 974, Aerosil 972 ve Aerosil R 976-S silikalarının bir arada kullanıldığı kaplama reçeteleri.

Bileşenler	Kompozisyon No			
	17 Komp.	18 Komp.	19 Komp.	20 Komp.
P1 (g)	3.07	3.07	3.07	3.07
I1(g)	1.93	1.93	1.93	1.93
Toluen (ml)	29	29	29	29
DBTD (g)	0.005	0.005	0.005	0.005
R974 (g)	0.75	0.75	-	0.5
R972(g)	0.75	-	0.75	0.5
R976 S(g)	-	0.75	0.75	0.5
Partikül %	23	23	23	23

Hazırlanacak reçetelerdeki kullanılacak silikaların yüzey alanları büyüktür küçüğe doğru sıralandığında R 972, R 974 ve R 976 S şeklindedir. Tablo 5.16’daki reçeteler hazırlanırken reçetede yüzey alanı büyük olan silika, solventin %80’inin içerisinde alınarak çözüldü, ardından yüzey alanı daha küçük olan silika eklendi 15 dk mekanik karıştırıcıda karıştırıldı, ayrı bir yerde hazırlanan poliol, izosiyanat ve toluen karışımı, silika toluen karışımı üzerine eklendi ve kaplamanın tüm bileşenleri mekanik karıştırıcıda 15 dk karıştırıldı.

Tablo 5.17: Aerosil 974, Aerosil 972 ve Aerosil R 976-S silikalarının bir arada kullanıldığı uygulama tablosu.

	Püskürtme ile üst kata uygulanacak kompozisyonlar			
	17 komp.	18 komp.	19komp.	20 komp.
Alt Kat				
Püskürtme ile 1	R.60	R.63	R.66	R.69
Kompozisyonu				
Alt Kat				
Daldırma ile 1	R.61	R.64	R.67	R.70
Kompozisyonu				
Alt ve Üst Kat				
Aynı Komp.	R.62	R.65	R.68	R.71
Püskürtme ile				

Kaplama işlemi başlamadan 1 ml DBTDL stok çözeltisi eklendi 1 dk daha mekanik karıştırıcıda karıştırılıp uygulamaya hazır hale getirildi. Kaplamalar çok katlı uygulama yapılacak şekilde, alt katı katkısız 1 kompozisyonu ile üst katıda Tablo 5.17'deki uygulama sırası izlenerek uygulandı.

5.2.2.3.5. Polidimetilsiloksan İçeren Aerosil R 202 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar

Aerosil R 202 silikası silikon yağı ile modifiye edilmiş, yapısında Polidimetilsiloksan bulunan hidrofob karakteri yüksek bir silikadır. Yüzey alanı R 972 ($110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) silikasına yakın değerde olan R 202 ($100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$) silikası, kimyasal yapısının poliüretan kaplamaya nasıl etki edeceğini gözlemlemek için farklı konsantrasyonları Tablo 5.18'de görüldüğü gibi oluşturuldu.

Tablo 5.18: Aerosil R 202 silikasını içeren poliüretan kaplama reçeteleri.

Bileşenler	Kompozisyon No				
	21 Komp.	22 Komp.	23 Komp.	24 Komp.	25 Komp.
P1(g)	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07
I1(g)	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
Toluen(ml)	15	29	29	29	40
DBTD(g)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
R202 (g)	0.5	1.25	1.5	1.75	2.5
Partikül %	9	20	23	26	33

Hazırlanan reçeteler çok katlı uygulamada katkılı kaplama olacak şekilde, alt katı da katkısız 1 kompozisyonu olacak şekilde hazırlandıktan sonra Tablo 5.19’da belirtilen sıra ile uygulandı. Kaplamalarda alt kat kuruduktan sonra üst kat uygulandı.

Tablo 5.19: Aerosil R 202 silikasının çok katlı uygulama tablosu.

	Püskürtme ile üst kata uygulanacak kompozisyonlar				
	21 Komp.	22 Komp.	23 Komp.	24 Komp.	25 Komp.
Alt Kat					
Püskürtme ile 1 Komp.	R.72	R.75	R.78	R.81	R.84
Alt Kat					
Daldırma ile 1 Komp.	R.73	R.76	R.79	R.82	R.85
Alt ve ÜstKat Aynı Komp.Püskürtme ile	R.74	R.77	R.80	R.83	R.86

5.2.2.3.6.Hekzametildisiloksan İçeren Aerosil R 812 S Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplamalar

Yapısında Hekzametildisiloksan bulunan Aerosil R 812-S silikası $220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ile kullanılan 5 hidrofob silikadan en büyük yüzey alanına sahip silikadır.

Tablo 5.20: Aerosil R 812-S silikasını içeren poliüretan kaplama reçeteleri.

Bileşenler	Kompozisyon No				
	26 Komp.	27Komp.	28Komp.	29Komp.	30Komp.
P1(g)	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07
I1(g)	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
Toluen(ml)	15	29	29	29	40
DBTD(g)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
R 812 S (g)	0.5	1.25	1.5	1.75	2.5
Partikül %	9	20	23	26	33

Kimyasal yapısının ve diğer silikalara göre bu kadar büyük yüzey alanının poliüretan kaplamayı nasıl etkileyeceğini görüp incelemek için Tablo 5.20’de ki reçeteler 5.2.2.1’de verilen prosedür ile hazırlandı.

Tablo 5.21: Aerosil R 812 S silikasının çok katlı uygulama tablosu.

	Püskürtme ile üst kata uygulanacak kompozisyonlar				
	26 komp.	27komp.	28komp.	29 komp.	30komp.
Alt Kat					
Püskürtme ile 1 Komp.	R.87	R.90	R.93	R.96	R.99
Alt Kat					
Daldırma ile 1 Komp.	R.88	R.91	R.94	R.97	R.100
Alt ve Üst Kat					
Aynı Komp.	R.89	R.92	R.95	R.98	R.101
Püskürtme ile					

Hazırlanan reçeteler Tablo 5.21’deki uygulama sırasıyla çok katlı uygulama yapılacak şekilde, katkısız olarak yine 1 kompozisyonu kullanılarak, sıra ile cam, polietilen film, alüminyum ve kağıt yüzeylere uygulandı. Kaplamalarda alt kat kuruduktan sonra üst kat uygulandı.

5.2.2.4. Toluen Yerine Butil Asetat Solventi Kullanılarak Yapılan Çok Katlı Silikalı PU Kaplamalar

Solvent olarak toluenin kullanıldığı çalışmalardan R 974 hidrofor silikasının kullanıldığı 2 kompozisyonunda solvent olarak tek çeşit solvent yerine iki solvent kullanılması düşünülerek, farklı solventin kaplama çözeltisini nasıl etkileyeceğini gözlemlemek adına diğer bir poliüretan sistem çözücüsü olan butil asetatın, toluen ile birlikte, solvent miktarını yarı yarıya olacak biçimde kullanıldığı Tablo 5.22’de görülen 31 kompozisyonu hazırlandı.

Tablo 5.22: Farklı solvent içeren katkı ve katkısız çok katlı uygulama reçeteleri.

Bileşenler	31 Kompozisyonu
P1(g)	3.07
I1(g)	1.93
Toluen(ml)	14
Butil Asetat(ml)	15
DBTDL (g)	0.005
R974(g)	1.5
Partikül %	23

Tablo 5.22’deki reçete, Tablo 23’de verilen sıra ile alt katına katkısız poliüretan olan 1 kompozisyonu püskürtülerek uygulanacak şekilde cam, kağıt, alüminyum ve polietilen film yüzeylerine, alt katına yine katkısız 1 kompozisyonu ile daldırarak kaplanacak şekilde cam yüzeye uygulandı, her iki uygulama grubundaki numuneler kuruduktan sonra 31 kompozisyonu püskürtmeyle yüzeylere uygulandı.

Tablo 5.23: Farklı solvent içeren katkı ve katkısız poliüretan kaplamaların çok katlı uygulama tablosu.

Üst Kat Püskürtme ile 31 kompozisyonu	
Alt Kat Püskürtme ile 1 Kompozisyonu	R.102
Alt Kat Daldırma ile 1 Kompozisyonu	R.103

5.2.3. Silika Yerine Polimer Toz Katkılı PU Kullanarak Yapılan Kaplamalar

Yüzey pürüzlülüğünü oluşturmak amacıyla, hidrofob silikanın yanı sıra 35 µm polipropilen (PP), 35 µm politetrafloretilen (PTFE) ve 150 µm çapa sahip polivinilidenflorür (PVDF) tozlarının farklı partikül çeşidi olarak kullanılması düşünüldü. Bu amaçla Tablo 5.24’de verilen reçeteler oluşturuldu, her bir polimer tozundan 0.2 g alınarak iki farklı poliöl olan P1 ve P3 poliölü kullanılarak, poliüretanda aglomere olmayan PP ve PVDF tozlarından 0.8 g ve 1.6 g kullanıldı. Eklenicecek olan polimer tozları öncelikle tolüen üzerinde girdap (vortex) oluşturulup azar azar eklendi. Toz mekanik karıştırıcıda çözücünün içerisinde homojen dağıldıktan sonra, ayrı bir yerde çözünen poliöl, izosiyanat ve 1 ml tolüen karışımı polimer toz karışımı üzerine eklenir ve mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan kaplama çözeltisi cam yüzeylere daldırma yöntemi ile uygulandı.

Tablo 5.24: Polipropilen (PP), politetrafloretilen (PTFE) ve polivinildiflorür (PVDF) powderların kullanıldığı poliüretan reçeteleri.

Bileşenler	Deney No					
	R.104	R.105	R.106	R.107	R.108	R.109
P1 (g)	3.94	3.94	3.94	-	-	-
P3 (g)	-	-	-	3.07	3.07	3.07
I1 (g)	1.06	1.06	1.06	1.93	1.93	1.93
Toluen (ml)	3.375	3.375	3.375	3.375	3.375	3.375
PP (g)	0.2	-	-	0.2	-	-
PTFE (g)	-	0.2	-	-	0.2	-
PVDF (g)	-	-	0.2	-	-	0.2
Partikül %	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8

5.2.4. Silika Yerine Cam Kürecik Katkılı PU Kullanarak Yapılan Kaplamalar

Kaplamaların içerisine farklı türde partiküller katarak pürüzlülük oluşturmak amacıyla silika ve polimer toz katkılarına ek olarak Tablo 5.25’deki reçeteler

hazırlanarak cam kürecik de denendi. 30-50 μm çapındaki cam küreciklerin her reçetede 0.4 g mın P1 ve P3 poliolü ile kullanılması düşünüldü.

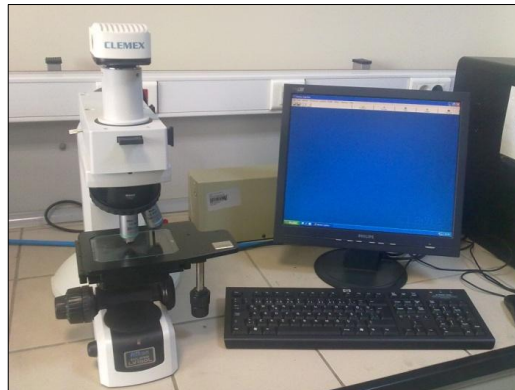
Tablo 5.25: Cam kürecik ve R 974 silikasının kullanıldığı poliüretan reçeteleri.

Bileşenler	Deney No	
	R.110	R.111
P1(g)	3.94	-
P3(g)	-	3.07
I1(g)	1.06	1.93
Toluen(ml)	7.5	7.5
Cam Küre	0.4	0.4
Partikül %	7.4	7.4

Cam kürecik katkılı reçeteler, 5.2.3’de açıklanan polimer toz katkısının olduğu reçetelerin hazırlama prosedürü ile aynı adımlar izlenerek hazırlandı. Hazırlanan reçeteler cam yüzeyler daldırılarak uygulandı.

5.2.5. Kaplamaların Optik Mikroskop İle Görüntülenmesi

Katkılı ve katkısız poliüretan ile hazırlanan kaplama çözeltilerinin uygulandığı cam, alüminyum, polietilen film ve kağıt yüzeyler optik mikroskop ile görüntülendi.



Şekil 5.12: Kullanılan optik mikroskop.

Yüzey görüntülemeye kullanılan Şekil 5.12’de görülen NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskobu 50 büyütme ölçekli objektif ile kullanıldı.

5.2.6. Kaplama Yüzeyinde Denge, İlerleme Ve Gerileme Su Temas Açılarının Ölçülmesi

Hidrofob yüzey eldesi amaçlanan çalışmada elde edilen yüzeylerin üzerinde su damlacığının verdiği temas açısının gözlemlenmesi, su damlacığının ilerleme ve gerileme temas açılarının ölçülmesi için Şekil 5.13’de görülen KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı.



Şekil 5.13: KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı.

Denge temas açısının ölçülmesi için cihaza bağlı sıvı dağıtıcı (motorize dispenser) yardımıyla 5 µl saf su damlası oluşturuldu. Damlacığının görüntüsü kaydedilerek denge temas açısı ölçüldü. Elde edilen damlacığının üzerine 3 µl saf su daha eklenerek damlanın büyümesi sağlandı ve bu büyüme sırasındaki açı ölçülerek ilerleme açısı elde edildi. Elde edilen 8 µl saf su damlasının gerileme açısının ölçülmesi içinde damlacıktan 3 µl saf su çekilerek ölçüldü.

5.2.7. Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi

Püskürtme ve daldırma ile kaplanan yüzeylerin kaplama kalınlıklarının ölçülmesi ve aynı kaplama çözeltisinin uygulama metodunun değişikliğine göre kaplama kalınlığının nasıl değiştiğini kıyaslamak için, yine katkılı ve katkısız poliüretan çözeltilerinin kaplama kalınlığına kadar değiştirdiğini karşılaştırmak için kaplama kalınlığı Şekil 5.14’de görülen dijital mikrometre ile ölçüldü.

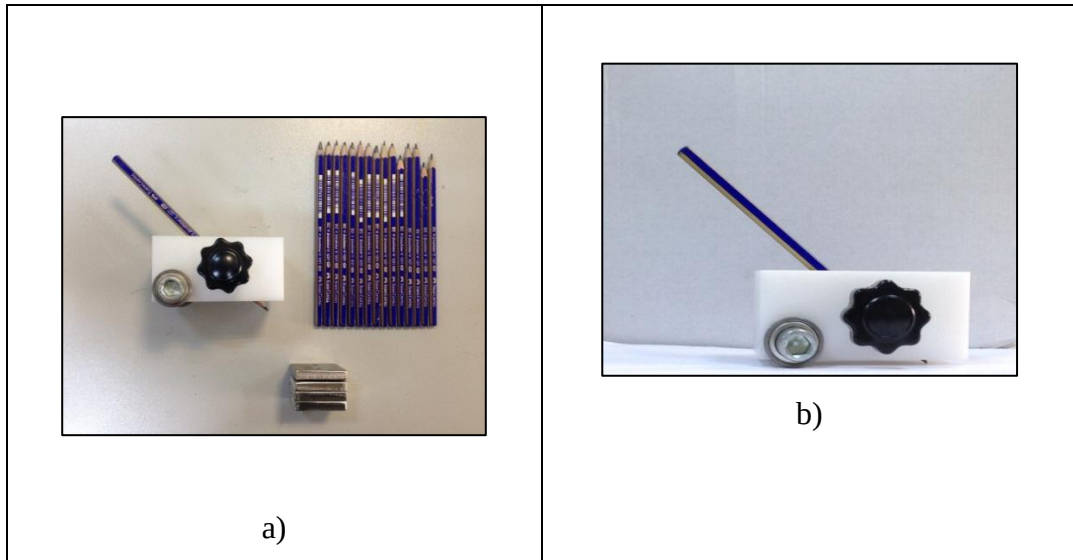


Şekil 5.14: Dijital mikrometre.

Kaplamanın kalınlığı ölçülürken, kumpasın kaplamayı kavrayacağı dişler tamamen kapatılıp sıkıştırıldı ve ölçüm sıfırlandı. Sıfırlama işleminden sonra dijital mikrometre ölçüme hazır hale geldi ve bilyesi ile kaplamayı tutacak olan dişleri aralandı, kaplama dişlerin arasına gelecek şekilde sıkıştırılıp ekranda yazan kalınlık değeri okundu.

5.2.8. Kaplama Yüzeyine Kalem Sertlik Testi Uygulaması

Sertleşmiş kaplama filminin yüzey sertliğini, standart sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak belirlemeye yarayan, ASTM D 3363 standardı olarak bilinen bir testtir. Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan sertte doğru standart sertlikteki 7B,6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H,7H kalemleri kullanılır.



Şekil 5.15: a)Kalem sertlik testi uygulama seti, b)Kalem ölçüm aparatı.

Zımpara kağıdı (10 numara) kullanılarak ucu kare kesiti verecek biçimde şekillendirilen kalem, aparat üzerine 45° açıyla açılmış kalem haznesine yerleştirilir, kendi ağırlığı yaklaşık 500 g olan Şekil 5.15’de görülen aparat ile kaplama yapılmış yüzey çizilir. Aynı işlem aparatın üzerine 500 g ağırlık konularak tekrarlanır. Her iki ağırlık için ayrı ayrı kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemde bir kademe yumuşak olan sertlik derecesi, filmin kalem sertliği olarak belirlenir.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri Sonuçları

Bu bölüm daldırma ve püskürtme ile yapılan kaplamalar olarak ikiye ayrılmaktadır.

6.1.1. Daldırma Yöntemi İle Yapılan Katkısız Kaplama Sonuçları

Poliol ve izosiyanat ile katkısız çalışılan 5.2.1.1 bölümündeki reçeteler de poliüretan kaplamaların cam yüzeye çok iyi tutunduğu görüldü ve kaplamanın kuruduktan sonra sertliğini ölçmek amacı ile ASTM D 3363 standartına göre kalem sertlik testi yapıldı. Kaplama çözeltisinin kalan kısmı da alüminyum kaplara aktarılarak polimerleşme süreleri gözlemlendi. Polimerleşme sürerken cam baget ile kontrol ederek ipliklenmeye başlama süreleri kontrol edildi ancak ortamda katalizör bulunmaması sebebiyle bu sürenin her 6 reçete içinde 5-6 saati aştığı gözlemlendi.

Tablo 6.1: Poliöl ve izosiyanatların ön deneme reçetelerinin sonuçları.

Yüzey		Deney No					
Karakterizasyon							
Testleri		R.1	R.2	R.3	R.4	R.5	R.6
Temas Açısı (°) (Cam yüzey)		83	81	79	79	87	85
Görünüm		Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Kalem Testi Sonucu	500 g ağırlıkta	6H	6H	5H	5H	6H	6H
	1000 g ağırlıkta	5H	5H	4H	4H	5H	5H

Tablo 6.1’de verilen kalem testi sonuçları incelendiğinde kalem testi standardında yer alan 7B-7H arası denenen kalem skalasında çıkan 6H ve 5H sonuçları ile P1 ve P3 poliölünün olduğu yüzeylerin sert kalem grubunda mekanik

dayanım verdiği, P2 poliölünün kullanıldığı R.3 ve R.4 reçetelerinin mekanik dayanımının onlara göre daha zayıf olduğu görüldü. Bu sonuca ek olarak, temas açısının da diğer poliollü reçetelerde 81°-87° arasındaki değerlerde olmasına karşın, P2 poliölünün kullanıldığı reçeteler 79° temas açısı vermiştir. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarda P2 poliölünün kullanılmamasına karar verildi. R.1, R.2, R.6 ve R.7 kaplamalarının mekanik dayanımlarının yüksek olduğu gözlemlenirken, ölçülen yüzey temas açılarının, yüzeyde pürüzlülük olmadığı için yüksek olmadığı düşünüldü. Çalışmada aynı kimyasal yapıda olup yalnızca farklı katı madde miktarına sahip HDI'lerden I2'ye göre viskozitesi daha düşük olan I1 izosiyanatının bundan sonraki denemelerde kullanımına karar verildi.

6.1.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplama Sonuçları

P1 ve P3 polioller ve I1 izosiyanatından katkısız olarak elde edilen, bölüm 5.2.1.2'deki PU kaplamaların cam, alüminyum, kağıt ve polietilen yüzeylerine uygulanıp bölüm 5.2.1.1 deki kaplamalardan farklı olarak cam yüzey uygulamasının püskürtme ile kaplanmasının sonuçları kıyaslandığında, R.1 reçetesine göre R.8 reçetesinde yüzeyin mekanik dayanımı bir kalem sertliği derecesinde artmıştır.

Püskürtme ile kaplama kalınlığı daldırmaya göre daha incedir, püskürtme ile yüzeyde tamamına homojen ince bir kaplama elde edilmektedir, ancak viskozitesi çok düşük olan kaplama çözeltilerinde de kuruma sırasında akma yapmaktadır, viskozitesi çok yüksek olursa bu defa tabancayla uygulamayı güçleştirmektedir, bu nedenle kaplamalar tüm yüzeylerde kontrol edilip en uygun viskozitenin 3 ml tolüen kullanıldığında sağlandığını gözlemlendi. Metot değişikliğinin temas açısı bir miktar arttırdığı, sonuçların birbirine yakın çıkması nedeniyle, belirleyici olarak temas açısı sonuçlarının değil kalem testi sonuçlarının kıyaslaması yapıldı R.7 ile R.8 uygulamalarından, P3 poliölünün P1 poliölüne kıyasla mekanik dayanımı 3 kalem derecesi azalttığı belirlendi, P3 poliölü elendi çalışmalara P1 poliölü ile devam edilmesine karar verildi. Reçetelere eklenen 1/1000 ml miktarındaki DBDTL katalizörünün kaplamanın kuruma süresini kısalttığı görüldü, sonraki denemelerde katalizörün sürekli kullanılmasına karar verildi.

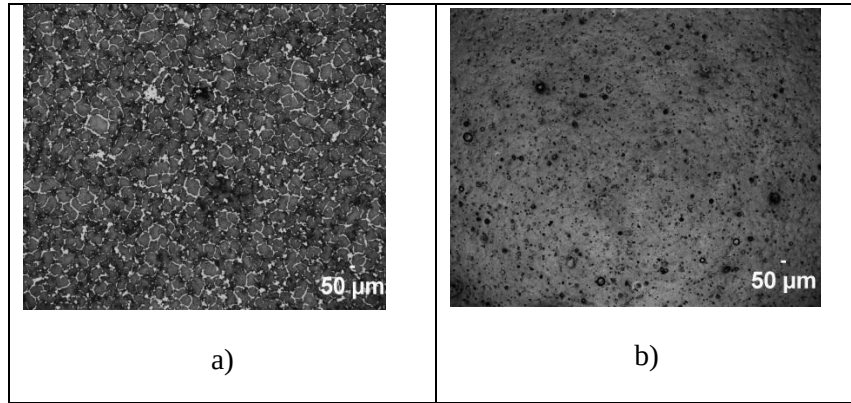
Tablo 6.2: P1, P3 poliollerinin I1 ile hazırlandığı katkısız PU reçeteleri sonuçları.

Yüzey		Deney No					
Karakterizasyon							
Testleri		R.7	R.8	R.9	R.10	R.11	R.12
Temas açısı (°)	(Cam yüzey)	89	83	93	101	97	103
	(Al yüzey)	89	89	98	85	92	92
Kuruma Süreleri (dk)		40	45	60	75	15	20
Cam yüzeydeki kalınlığı (µm)		6	8	2	5	2	3
Al yüzeydeki kalınlığı (µm)		10	6	5	3	4	3
Cam	500 g ağırlıkta	5H	7H	6H	7H	6H	7H
	1000 g ağırlıkta	4H	6H	5H	7H	5H	6H
Al	500 g ağırlıkta	HB	3H	3H	3H	3H	5H
	1000 g ağırlıkta	B	H	H	H	HB	3H

6.2. Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Deneme Sonuçları

6.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Tek Katlı Yapılan Silikalı PU Kaplama Deneme Sonuçları

Yüzey üzerindeki pürüzlülük eldesi için hidrofil (Aerosil A 200) ve hidrofob (Aerosil R 974) silikalarının kullanıldığı 5.2.2.1 bölümünde verilen reçetelerden yapılan kaplamaların, Şekil 6.1’de yer alan optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, kaplamanın A 200 silikasını yüzeyden kustuğu, ancak R 974’ü ise yüzeye tuttuğu görüldü.



Şekil 6.1: a)Aerosil A 200 içeren R.13 ve b)Aerosil R 974 silikası içeren R.14 reçetelerinin püskürtme ile kaplanmış cam yüzeylerin 50büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Tablo 6.3’de yer alan kalem sertlik testi sonucunda da poliüretan çözeltisine A 200 silikanın katıldığı R.13 reçetesinde, bu hidrofil silikanın poliüretan çözeltisiyle uyumlu olmadığı, kaplamanın silikayı kusması sebebiyle yüzeye tutunamayan silika partiküllerinin yüzey mekanik dayanımını 7B ye kadar düşürdüğü, bu nedenle bundan sonra yapılacak kaplamalarda katkı olarak hidrofil silikaların kullanılmaması gerektiği belirlendi.

Tablo 6.3: Hidrofob AerosilR 974 ve hidrofil AerosilA 200 silikanın kullanıldığı poliüretan reçeteleri sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No	
		R.13	R.14
Temas açısı (Cam yüzey) (°)		128	135
Temas açısı (Al yüzey) (°)		118	100
Cam yüzey Kalem testi sonucu	500 g ağırlıkta	3B	5H
	1000 g ağırlıkta	7B	4H
Al yüzey kalem testi sonucu	500 g ağırlıkta	3B	4H
	1000 g ağırlıkta	5B	3H

Hidrofob R 974 silikasının kullanıldığı R.14 reçetesinde, silika içermeyen aynı formülasyon olan R.12 reçetesine göre cam yüzeydeki temas açısı 103°’den 135°’ye yükselmiştir. %23 oranında silika eklenerek elde edilen yüzey pürüzlülüğünün temas açısını arttırdığı, ancak başka silika oranlarının temas açısını ne kadar arttırdığının da

incelenmesinin faydalı olacağı düşünüldü. Kaplama katkısız iken cam üzerine daldırma yöntemi ile kaplanabildiği, ancak katkı içeren kaplamaların daldırma ile homojen kaplanamadığı için, katkı içeren formülasyonların sadece püskürtme yöntemi ile uygulanmasına karar verildi.

6.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Çok Katlı Yapılan Silikalı PU Kaplama Deneme Sonuçları

Kaplamalarda cam yüzeye en iyi tutunan poliöl izosiyanat çifti olarak P1-I1 çiftinin, silika katkı olarak hidrofob silikaların kullanılmasının ve kaplama yöntemi olarak püskürtme yönteminin belirlenmesinin ardından, 5.2.2.2 bölümünde verilen çok katlı kaplamalar yapıldı. Çok katlı uygulamalarda amaç alt kat ve üst kat olarak iki aşamada kaplanan yüzeyin mekanik direncinin alt kata bağlı olarak katkısız poliüretan ile artması, üst kat olarak kaplanan silika katkılı poliüretan uygulamasıyla da temas açısının yükselmesi idi.

6.2.2.1. Alt Katı Katkısız PU ile Daldırma Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler

Alt katı katkısız poliüretanla dip coating metoduyla kaplanan silikalı reçetesi olan R.15'e ait sonuçları Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4:Alt katı katkısız poliüretanla dip coating metoduyla kaplanan silikalı reçete sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No
		R.15
Temas açısı (Cam yüzey) (°)		157
Yüzey kalınlığı (Cam yüzey) (µm)		43
Cam yüzey kalem	500 g ağırlıkta	7H
testi sonucu	1000 g ağırlıkta	6H

İlk çok katlı deneme olan, R.14 reçetesinin içeriğiyle aynı olup alt katına katkısız 1 kompozisyonu daldırma ile uygulanan R.15 reçetesi, R.14 reçetesi ile kıyaslandığında görüldü ki aynı reçetenin alt katına katkısız poliüretan kaplama

uygulaması mekanik dayanımı kalem testi sonuçlarına göre 5H tan 7H kaleme yükseltti, yüzey temas açısını da 135°’den 157°’ye arttırdı.Çok katlı bu uygulama ile ayrıca kaplama kalınlığı da artmış oldu.

6.2.2.2. Alt Katı Katkısız PU ile Püskürtme Metoduyla, Üst Katı Silikalı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Denemeler

5.2.2.2.1 çalışmasından farkı, alt katın püskürtme ile kaplandığı bu çalışmada, kaplama cam yüzeyin yanı sıra alüminyum, kağıt ve polietilen film yüzeylerine uygulandı.

Tablo 6.5: Alt katı katkısız poliüretanla püskürtme metoduyla kaplanan silikalı deneme sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon		Deney No
Testleri		R.16
Cam yüzey temas açısı (°)		143
Kağıt yüzey temas açısı (°)		156
PE yüzey temas açısı (°)		130
Al yüzey temas açısı (°)		135
Cam y. Kalınlığı (µm)		50
Kağıt y. Kalınlığı (µm)		41
PE y. Kalınlığı (µm)		58
Al y. Kalınlığı (µm)		34
Cam	500 g ağırlıkta	7H
	1000 g ağırlıkta	5H
Kağıt	500 g ağırlıkta	>7H
	1000 g ağırlıkta	7H
PE	500 g ağırlıkta	>7H
	1000 g ağırlıkta	7H
Al	500 g ağırlıkta	6H
	1000 g ağırlıkta	5H

R.16 reçetesi Tablo 6.5’deki sonuçlar göz önüne alınarak, R.14 ile kıyaslandığında cam yüzey temas açısı kıyaslandığında açının 10° arttığı, yalnızca cam yüzeyde değil, R.14 ün alüminyum yüzeyine bakıldığında da mekanik dayanımının 4H kalemde 5H kaleme, temas açısı 97°’den 135°’ye yükseldiği görüldü. R.15 ile kıyaslandığında temas açısının da, mekanik dayanımın da çok farklı çıkmadığı katkısız

alt kat uygulamasının daldırma ya da püskürtme olarak yapılmasının kaplama kalınlığı dışında sonuçları çok etkilemediği sonucuna varıldı.

6.2.2.3. Hem Alt hem de Üst Katı Silika Katkılı PU ile Püskürtme Metoduyla Kaplanan Deneme Sonuçları

Bu çalışmada hem alt katı, hem de üst katı Aerosil R 974 hidrofof silika içeren PU kaplaması oluşturdu ve Tablo 6.6’da verilen sonuçlar elde edildi.

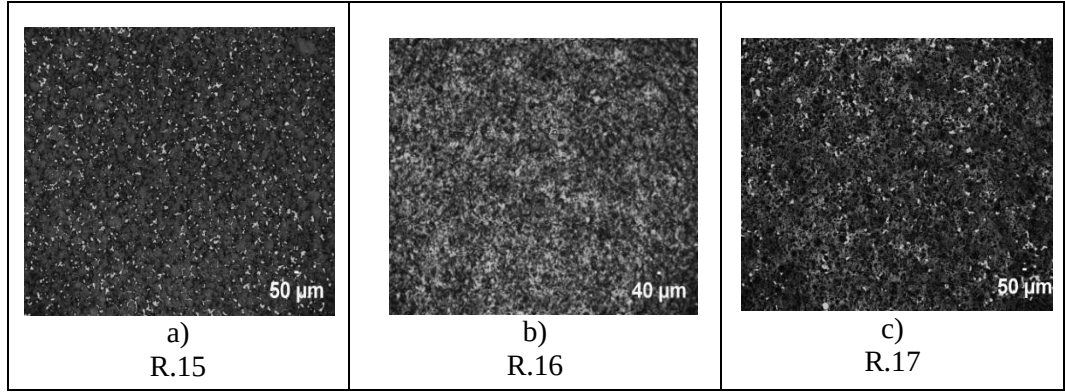
Tablo 6.6: Alt katı silika katkıli poliüretanla püskürtme metoduyla kaplanan silikalı deneme sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon		Deney No
Testleri		R.17
Cam	yüzey temas açısı (°)	147
Kağıt	yüzey temas açısı (°)	166
PE	yüzey temas açısı (°)	138
Al	yüzey temas açısı (°)	140
Cam	yüzey kalınlığı (µm)	28
Kağıt	yüzey kalınlığı (µm)	139
PE	yüzey kalınlığı (µm)	48
Al	yüzey kalınlığı (µm)	25
Cam	500 g ağırlıkta	4H
	1000 g ağırlıkta	3H
Kağıt	500 g ağırlıkta	7H
	1000 g ağırlıkta	6H
PE	500 g ağırlıkta	7H
	1000 g ağırlıkta	6H
Al	500 g ağırlıkta	4H
	1000 g ağırlıkta	3H

Çok katlı, katkıli ve katkısız denenen kaplamalarda son çalışma grubu olan alt katında da üst kat ile aynı içerikte olan 2 kompozisyonunun uygulandığı kaplamalarda yüzey temas açısı değerleri, R.16 uygulamasında yer alan cam, kağıt, polietilen ve alüminyum yüzeyleri ile kıyaslandığında temas açıları 5° ile 30°

arasındayükseldiği ancak mekanik dayanımın cam yüzey için 7H kaleminden 4H kaleme, benzer şekilde diğer yüzeylerinde mekanik direncinin azaldığı görüldü. Bu sonuçlar değerlendirilerek silika partiküllerini içeren kaplama çözeltisinin alt ve üst kat olarak uygulanmasının yüzeyde oluşan pürüzlülüğü arttırdığı, ancak katkısız olan kaplama çözeltisine göre yüzeye tutunmasının daha zayıf olduğu gözlemlendi.

Mekanik dayanımdaki bu düşüşün sebebi, yüzeye tutunan ve pürüzlülük oluşturan silikaların 3 ayrı çok katlı uygulamada farklı şekilde konumlamasıdır. Şekil 6.2’de 50 büyütmede optik mikroskop görüntüleri yer alan bu 3 uygulamanın, alt katı katkısız poliüretanla daldırma ile kaplanıp, üst katı katkılı poliüretanla püskürtme ile kaplandığı R.15 reçetesinde istenilen pürüzlülük elde edilmiş mekanik dayanım yüksek çıkmıştır, alt katı katkısız poliüretanla püskürtme ile kaplanıp, üst katı katkılı poliüretanla püskürtme ile kaplandığı R.16 reçetesinde de yine istenilen pürüzlülük elde edilmiş mekanik dayanım yüksek çıkmıştır ve kaplama R.15 e kıyasla daha homojen kaplanmış ve daha incedir. Üst katıda alt katıda katkılı poliüretanla püskürtme ile kaplanmış R.17 reçetesinde ise mekanik dayanım R.15 ve R.16 ya göre azalmıştır, her iki katta katkı olması silika partiküllerinin üst üste çok yığıldığı, bu sebeple yüzeye kaplamanın çok iyi tutunmadığını mekanik dayanımı azalttığını göstermiştir.



Şekil 6.2: a) Alt katı katkısız PU püskürtme, b) Alt katı katkısız PU daldırma, c) Alt katı R 974 silika katkılı PU püskürtme ile kaplanmış, üst katları R 974 katkılı PU püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Yalnızca DDS ile modifiye edilmiş Aerosil R 974 silikasıyla yapılan çok katlı kaplama çalışmalarında elde edilen sonuçların kullanılan silikanın BET yüzey alanına, modifiye edildiği kimyasal gruba ve çözeltiye eklenme yüzdesine bağlı

olarak nasıl değişeceği incelenmek istendi, bu amaçla Aerosil R 974 silikasının farklı konsantrasyonlarında, Aerosil R 974 gibi yine DDS ile modifiye edilmiş yüzey alanları farklı silikalarla ve farklı kimyasal grupla modifiye edilmiş silikalarla yine çok katlı uygulama ile çalışmaya devam edilmesi düşünüldü.

6.2.2.4. Farklı Silikalar ve Farklı Silika Konsantrasyonları Kullanımının ok Katlı PU Kaplamalar zerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçları

Bölüm 5.2.2.3.1, 5.2.2.3.2 ve 5.2.2.3.3’de yapılan Dimetildiklorosilan (DDS) içeren Areosil R 972, Areosil R 974, ve Areosil R 976 S silikalarını içeren poliüretan kaplama denemelerinin statik temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik testi sonuçlarına bu bölümde yer verildi.

6.2.2.4.1. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974 Silikasının Farklı Konsantrasyonlardan Hazırlanan ok Katlı PU Kaplama Sonuçları

%23 oranında denenen Aerosil R974 silikasının %9, %20, %26 ve %33 oranlarının denendiği, ve denemelerin çok katlı uygulandığı statik temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik testi sonuçlarına Tablo 6.7’de bakıldığında tüm yüzeyler için silika miktarının artmasıyla yüzeydeki pürüzlülüğün artmasıyla doğru orantılı olarak statik temas açısının arttı. Temas açısını arttıran pürüzlülüğün yzeeye tutunmuş olması gereklidir. Bu nedenle katkı oranının artması pürüzlülüğü arttırırken, yüzeydeki artan silika miktarı yzeeye tutunmadığı için mekanik dayanımı azaltmaktadır.

şekil 6.3’de görülen optik mikroskop görüntülerinde, çok katlı uygulamayla alt katı katkısız poliüretan çözeltisiyle pşkrtme ile st katı da silika katkılı poliüretan çözeltisi ile yine pşkrtme ile kaplanan cam yüzeylerin, silika oranının %9 ve %20 olduğu R.18 ve R.21 reçetelerine yüzeyde boşluklar kaldığı, oranın %26 olduğu R.24 reçetesinde elde edilen pürüzlülüğün yüzeyde tutunduğu ve açıyı yükselttiği, mekanik dayanımı arttırdığı gözlemlendi.

Tablo 6.7: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 974 silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

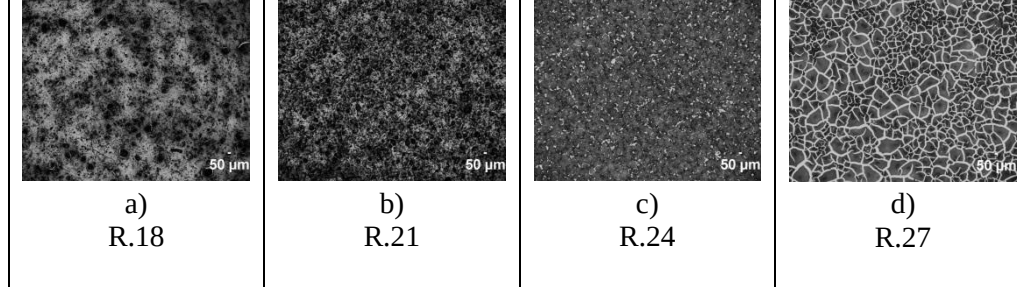
Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No					
		R.18	R.19	R.20	R.21	R.22	R.23
Cam yüzey (°)		95	93	96	130	137	135
Kağıt yüzey (°)		101	-	95	97	-	145
PE yüzey (°)		103	-	102	109	-	132
Al yüzey (°)		96	-	97	108	-	125
Cam Kalınlığı(μm)		33	56	47	50	60	55
Kağıt kalınlığı(μm)		24	-	38	26	-	36
PE y. Kalınlığı(μm)		30	-	37	34	-	50
Al y. Kalınlığı(μm)		42	-	55	24	-	31
Cam	500 g ağırlıkta	>7H	>7H	7H	>7H	7H	7H
	1000 g ağırlıkta	7H	7H	6H	6H	6H	6H
Kağıt	500 g ağırlıkta	>7H	-	>7H	>7H	-	>7H
	1000 g ağırlıkta	7H	-	7H	7H	-	7H
PE	500 g ağırlıkta	7H	-	7H	7H	-	7H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	5H	6H	-	6H
Al	500 g ağırlıkta	7H	-	6H	7H	-	7H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	5H	6H	-	6H

Tablo 6.7: Devam.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No					
		R.24	R.25	R.26	R.27	R.28	R.29
Cam yüzey (°)		138	141	145	143	151	147
Kağıt yüzey (°)		100	-	150	156	-	166
PE yüzey (°)		87	-	130	130	-	138
Al yüzey (°)		91	-	140	135	-	149
Cam Kalınlığı(μm)		48					
Kağıt kalınlığı(μm)		70	63	43	58	50	
PE y. Kalınlığı(μm)		76	-	70	41	-	89
Al y. Kalınlığı(μm)		64	-	88	48	-	58
Cam	500 g ağırlıkta	>7H	>7H	7H	6H	6H	6H
	1000 g ağırlıkta	7H	7H	6H	5H	5H	5H
Kağıt	500 g ağırlıkta	7H	-	7H	6H	-	6H
	1000 g ağırlıkta	5H	-	6H	5H	-	5H
PE	500 g ağırlıkta	>7H	-	>7H	6H	-	6H
	1000 g ağırlıkta	7H	-	7H	5H	-	5H
Al	500 g ağırlıkta	5H	-	7H	5H	-	5H
	1000 g ağırlıkta	3H	-	6H	4H	-	4H

Silika oranının %33'e çıkarıldığı R.27 reçetesinde silika miktarının aşırı artması sebebiyle yüzeylerde çatlakların oluştuğu cam yüzey için mekanik dayanımı 7H kaleminden 5H kaleme düşürdüğü gözlemlendi. Kaplamanın uygulandığı polietilen film, kağıt ve alüminyum yüzeylerde de benzer şekilde silika oranı arttıkça statik temas açısının arttı, mekanik dayanımın azaldı. Poliüretan çözeltisi alüminyum

yüzeye uygulandığında yüzeye buluşan polimer çözeltisi çok fazla yayılmaktadır ve polimerleşme tamamlandığında yüzeye tutunması zayıftır, bu nedenle en düşük mekanik dayanım gösteren yüzey alüminyum oldu.



Şekil 6.3: R 974 silikasının a) %9, b) %20, c) %26 ve d) %33 oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Aerosil R 974 silikasının çok katlı uygulama ile farklı konsantrasyonlarının denendiği bu çalışmada, DDS silikasının kullanılan poliüretan çözeltisi ile uyum sağladığı, kaplama uygulandığında cam yüzey için 157° 'ye kadar yüksek açı verdiği bu açığı %23 oranında kullanıldığında verdiği gözlemlendi.

6.2.2.4.2. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 972 Silikasının Farklı Konsantrasyonlardan Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları

Aerosil R 974 silikasına göre aynı kimyasal grup ile modifiye edilmiş ancak yüzey alanının daha küçük olduğu Aerosil R 972 silikasının farklı konsantrasyonlarının çalışıldığı bölüm 5.2.2.3.2'deki denemelerin sonuçları görüldü ki Aerosil R 974'e benzer olarak silika oranının artışı yüzeylerin temas açısı değerlerini arttırdı. Tablo 6.8'de verilen sonuçlar incelendiğinde, R 974 ve R 972 silikalarının aynı oranları kıyaslandığında ise R 974'ün %33 girildiği R.27 reçetesinin temas açısı 147° iken, R 972 silikasının %33 oranında girildiği R.42 reçetesine açı 170° 'den büyük çıkmıştır. Statik açının bu artışının hidrofob yüzey eldesi için istenilen bir sonuçtur ancak silika yüzdesinin artışıyla yüzeye tutunan silika partikülü azalmış, bu durumda mekanik dayanımı azaltmıştır.

Tablo 6.8: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 972 silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

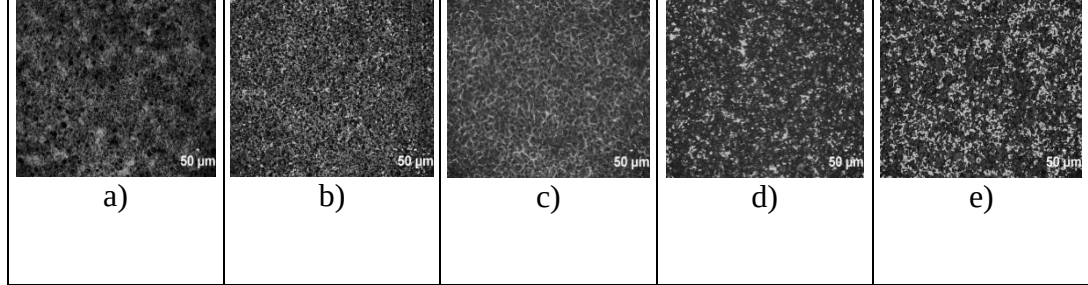
Yüzey		Deney No								
Karakterizasyon		R.30	R.31	R.32	R.33	R.34	R.35	R.36	R.37	R.38
Testleri										
Cam	Cam yüzey(°)	94	96	97	141	137	134	147	135	150
	Kağıt yüzey(°)	105	-	113	137	-	135	140	-	143
	PE yüzey(°)	94	-	96	143	-	139	149	-	148
	Al yüzey(°)	101	-	99	138	-	130	137	-	142
	Cam Kalınlığı(μm)	46	53	36	54	51	46	57	68	46
	Kağıt Kalınlığı(μm)	30	-	32	47	-	29	41	-	93
	PE Kalınlığı(μm)	49	-	54	53	-	44	78	-	69
	Al Kalınlığı(μm)	50	-	44	44	-	24	66	-	41
Cam	500 g	>7H	7H	>7H	>7H	7H	7H	>7H	>7H	6H
	ağırlıkta									
	1000 g	7H	6H	7H	7H	5H	5H	7H	6H	5H
	ağırlıkta									
Kağıt	500 g	>7H	-	>7H	>7H	-	6H	>7H	-	6H
	ağırlıkta									
	1000 g	7H	-	7H	6H	-	5H	5H	-	5H
	ağırlıkta									
PE	500 g	>7H	-	>7H	7H	-	6H	>7H	-	6H
	ağırlıkta									
	1000 g	7H	-	7H	6H	-	5H	7H	-	5H
	ağırlıkta									
Al	500 g	7H	-	7H	6H	-	6H	7H	-	6H
	ağırlıkta									
	1000 g	6H	-	6H	5H	-	5H	6H	-	5H
	ağırlıkta									

Tablo 6.8: Devam.

Yüzey Karakterizasyon Testleri	Deney No					
	R.39	R.40	R.41	R.42	R.43	R.44
Cam yüzey(°)	161	159	165	159	160	163
Kağıt yüzey(°)	155	-	156	154	-	168
PE yüzey(°)	152	-	161	157	-	165
Al yüzey(°)	146	-	157	150	-	156
Cam Kalınlığı(μm)	70	60	56	43	40	38
Kağıt kalınlığı(μm)	41	-	46	60	-	35
PE. Kalınlığı(μm)	70	-	46	52	-	57
Al Kalınlığı(μm)	46	-	60	65	-	48
Cam	500 g ağırlıkta	>7H	7H	>7H	5H	5H
	1000 g ağırlıkta	7H	6H	7H	4H	3H
	500 g ağırlıkta	7H	-	7H	6H	-
Kağıt	1000 g ağırlıkta	6H	-	6H	5H	-
	500 g ağırlıkta	>7H	-	7H	6H	-
	1000 g ağırlıkta	7H	-	6H	4H	-
PE	500 g ağırlıkta	7H	-	6H	5H	-
	1000 g ağırlıkta	7H	-	6H	5H	-
	500 g ağırlıkta	7H	-	6H	5H	-
Al	1000 g ağırlıkta	6H	-	5H	4H	-
	500 g ağırlıkta	7H	-	6H	5H	-
	1000 g ağırlıkta	6H	-	5H	4H	-

Şekil 6.4’de verilen Aerosil R 972 silikası içeren yüzeylerin optik mikroskop görüntülerinde, yüksek temas açısı veren %26 oranında silika içeren R.39, R.40 ve R.41 reçeteleri, %33 oranında silika içeren R.42, R.43 ve R.44 reçetelerinde silika

partiküllerinin yüzeyden kismaya başladığını ve yüzeye tutunamamış bu silika partiküllerinin mekanik dayanımı azalttığı görüldü. Aerosil R 972 silikaında her ne kadar statik temas açısı yükselse de bu silika içinde optimum yüzde %23 tür.



Şekil 6.4: R 972 silikasının a) %9 (R.30), b) %20 (R.33), c) R %23 (R.36), d) %26 (R.39) ve e) %33 (R.42) oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Partikül büyüklüğünün pürüzlülüğe etkisini Aerosil R 974 ve Aersil R 972 ile kıyaslamak için daha büyük yüzey alanına sahip bir silika ile denemelere devam edildi. Bu gözlem için ile DDS kimyasal grubu modifikasyon yapılmış farklı daha büyük yüzey alanını sahip daha küçük partikül büyüklüğündeki R 976 S silika ile denemeler yapılması planlandı.

6.2.2.4.3. Dimetildiklorosilan İçeren AerosilR 976 S Silikasının Farklı Konsantrasyonlardan Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları

Aerosil R 976 S silikasının bölüm 5.2.2.3.3’de farklı konsantrasyonlarda hazırlanan reçetelerinin Tablo 6.9’da verilen yüzey temas açısı, kalem sertlik testi sonucu, optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde yüzey temas açısının %29 ve %33 oranlarının her ikisinde de 170°’nin üzerinde olduğu, Aerosil R 974 ve Aerosil R 972 silikalarına kıyasla tüm silika konsantrasyonlarında yüzeyde kisma yaptığı gözlemlendi.

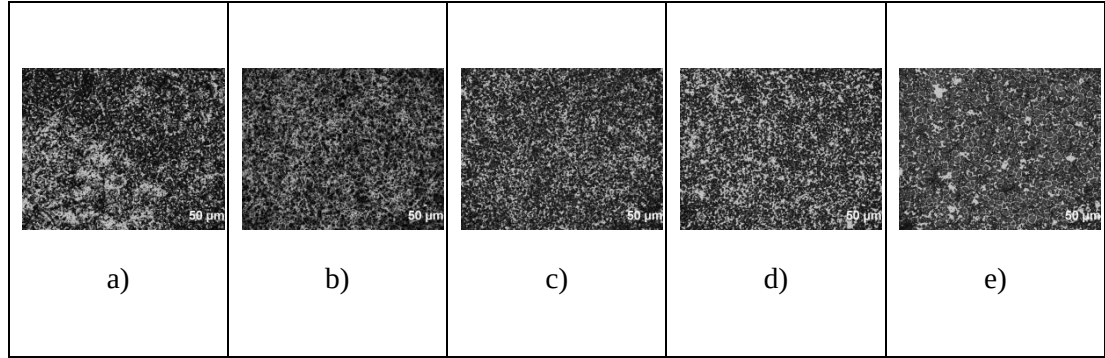
Tablo 6.9: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 976 S silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey		Deney No								
Karakterizasyon Testleri		R.45	R.46	R.47	R.48	R.49	R.50	R.51	R.52	R.53
Cam yüzey (°)		94	96	97	141	137	134	147	135	150
Kağıt yüzey (°)		105	-	113	147	-	139	140	-	143
PE yüzey (°)		94	-	96	143	-	139	149	-	148
Al yüzey (°)		101	-	99	148	-	140	137	-	142
Cam Kalınlığı (µm)		46	53	36	54	51	46	57	68	46
Kağıt Kalınlığı (µm)		30	-	32	47	-	29	41	-	93
PE Kalınlığı (µm)		49	-	54	53	-	44	78	-	69
Al Kalınlığı (µm)		50	-	44	44	-	24	66	-	41
Cam	500 g ağırlıkta	6H	6H	7H	4H	3H	6H	4H	3H	3H
	1000 g ağırlıkta	5H	5H	6H	3H	2H	5H	3H	2H	2H
Kağıt	500 g ağırlıkta	7H	-	>7H	6H	-	4H	5H	-	5H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	7H	5H	-	3H	4H	-	4H
PE	500 g ağırlıkta	7H	-	7H	5H	-	5H	3H	-	3H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	6H	4H	-	4H	2H	-	2H
Al	500 g ağırlıkta	6H	-	6H	4H	-	4H	5H	-	4H
	1000 g ağırlıkta	5H	-	6H	3H	-	3H	4H	-	2H

Tablo 6.9: Devam.

Yüzey		Deney No					
Karakterizasyon Testleri		R.54	R.55	R.56	R.57	R.58	R.59
	Cam yüzey (°)	>170	>170	>170	>170	>170	>170
	Kağıt yüzey (°)	>170	-	>170	>170	-	>170
	PE yüzey (°)	>170	-	>170	>170	-	>170
	Al yüzey (°)	>170	-	>170	>170	-	>170
	Cam Kalınlığı (µm)	70	60	56	43	40	38
	Kağıt kalınlığı (µm)	41	-	46	60	-	35
	PE. Kalınlığı (µm)	70	-	46	52	-	57
	Al Kalınlığı (µm)	46	-	60	65	-	48
Cam	500 g ağırlıkta	5H	5H	5H	6H	6H	5H
	1000 g ağırlıkta	4H	4H	4H	5H	5H	4H
Kağıt	500 g ağırlıkta	5H	-	5H	6H	-	5H
	1000 g ağırlıkta	4H	-	4H	5H	-	4H
PE	500 g ağırlıkta	5H	-	5H	6H	-	5H
	1000 g ağırlıkta	4H	-	4H	5H	-	4H
Al	500 g ağırlıkta	5H	-	4H	6H	-	4H
	1000 g ağırlıkta	4H	-	3H	5H	-	3H

Aerosil R 972 S ile yapılan kaplamalardan konsantrasyon değişiminin yüzeyde etkisini incelemek için Şekil 6.5'te verilen optik mikroskop görüntülerinde yüzeyde görünen açık renkli alanların yüzeyin kustuğu silika olduğu görüldü. En düşük yüzey alanına sahip bu silika çeşidi istenilen pürüzlülüğü oluşturmak için yetersiz kalmıştır.



Şekil 6.5: R 976 S silikasının a) %9 (R.45), b) %20 (R.48), c) %23 (R.51), d) %26 (R.54) ve e) %33 (R.57) oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Aynı kimyasal gruba sahip R974, R972 ve R976-S silikalarıyla ayrı ayrı yapılan kaplamalarda açı yükseldiğinde fazla silikanın yüzeyde tutunamaması sebebiyle ve mekanik dayanımının düşük olması, silikanın yüzeyde tutunduğu durumlarda da yüzeyin hidrofob özellik kazanamayıp temas açısını yüksek verememesi sebebiyle DDS grubu ile modifiye edilmiş bu silikaların bir arada kullanıldığı yeni reçeteler hazırlanması planlandı.

6.2.2.4.4. Dimetildiklorosilan İçeren Aerosil R 974, Aerosil R 972 ve Aerosil R 976 S Silikasının Birlikte Kullanımı ile Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları

Aerosil R 972, R 974 ve R 976-S silikalarının bir arada kullanıldığı bölüm 5.2.2.3.4 deki reçetelerinin cam, alüminyum, polietilen film ve kağıt yüzeylerine uygulanan kaplamaların Tablo 6.10'da verilen statik temas açısı, film kalınlığı, kalem sertlik dayanımı testi sonuçları incelendiğinde 'R 974 - R 972', 'R 972 - R 976-S', 'R 974 - R 976-S' ve 'R 972 - R 974 - R 976-S' kombinasyonlarının dördünde de alüminyum dışındaki yüzeylerde temas açısının 150° üzerine çıktığı gözlemlendi, bunun nedeninin optik mikroskop görüntülerinde silikaların irili ufaklı oluşturdıkları pürüzlülükler olduğu gözlemlendi.

Tablo 6.10: Aerosil R 974, Aerosil R 972 ve Aerosil R 976 S silikasını bir arada içeren yüzey kaplamalarının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

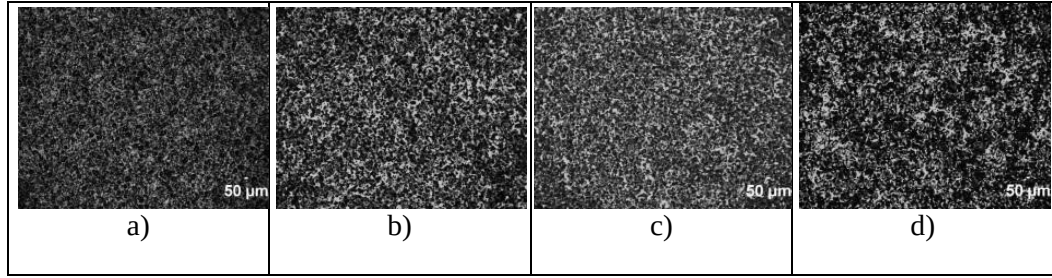
Yüzey Karakterizasyon Testleri	Deney No					
	R.60	R.61	R.62	R.63	R.64	R.65
Cam yüzey (°)	162	160	162	145	143	127
Kağıt yüzey (°)	157	-	160	116	-	142
PE yüzey (°)	163	-	162	134	-	137
Al yüzey (°)	159	-	160	121	-	128
Cam Kalınlığı (µm)	35	30	32	55	55	66
Kağıt kalınlığı (µm)	30	-	26	32	-	54
PE. Kalınlığı (µm)	31	-	29	60	-	52
Al Kalınlığı (µm)	39	-	40	44	-	35
Cam	500 g	6H	6H	5H	6H	6H
	ağırlıkta					
Cam	1000 g	5H	5H	4H	6H	5H
	ağırlıkta					
Kağıt	500 g	7H	-	5H	7H	-
	ağırlıkta					
Kağıt	1000 g	6H	-	4H	6H	-
	ağırlıkta					
PE	500 g	7H	-	4H	7H	-
	ağırlıkta					
PE	1000 g	6H	-	3H	6H	-
	ağırlıkta					
Al	500 g	7H	-	4H	7H	-
	ağırlıkta					
Al	1000 g	6H	-	3H	6H	-
	ağırlıkta					

Tablo 6.10: Devam.

Yüzey		Deney No					
Karakterizasyon Testleri		R.66	R.67	R.68	R.69	R.70	R.71
Cam yüzey (°)		165	161	>170	170	168	>170
Kağıt yüzey (°)		163	-	161	>170	-	>170
PE yüzey (°)		162	-	160	>170	-	>170
Al yüzey (°)		156	-	158	>170	-	>170
Cam Kalınlığı (µm)		46	53	54	69	55	59
Kağıt kalınlığı (µm)		50	-	43	51	-	31
PE. Kalınlığı (µm)		52	-	30	69	-	58
Al Kalınlığı (µm)		42	-	58	51	-	24
Cam	500 g ağırlıkta	7H	7H	5H	>7H	7H	6H
	1000 g ağırlıkta	6H	6H	4H	7H	6H	5H
Kağıt	500 g ağırlıkta	7H	-	5H	>7H	-	6H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	4H	7H	-	5H
PE	500 g ağırlıkta	7H	-	5H	>7H	-	6H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	5H	>7H	-	5H
Al	500 g ağırlıkta	7H	-	4H	>7H	-	5H
	1000 g ağırlıkta	6H	-	4H	6H	-	5H

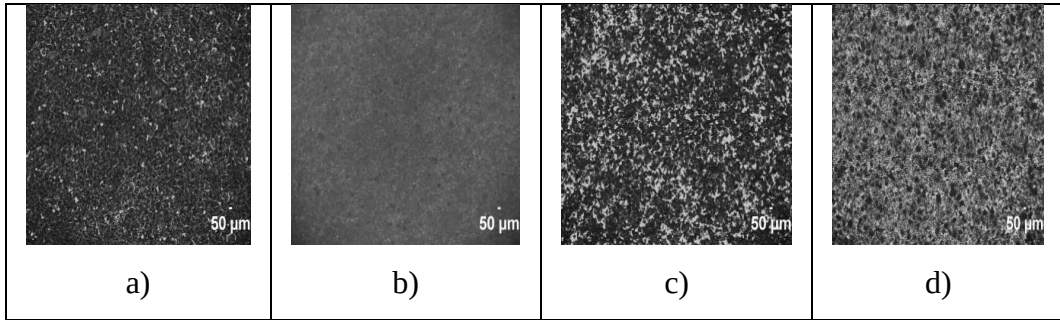
Şekil 6.6’da görülen optik mikroskop görüntülerinde silikaların birlikte kullanıldığı reçetelerin yüzey görüntülerinin homojen olduğu ve pürüzlülük oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak en iyi kombinasyonun Tablo 6.10’da verilen sonuçlar bakılarak temas açısı ve mekanik dayanım açısından R 974 - R 972 - R 976 S

silikalarının üçünün de kullanıldığı R.69, R.70 ve R.71 denemelerinin olduğu görüldü.



Şekil 6.6: a) R 974 - R 972 , R.60, b) R 974 - R 976 S, R.63, c) R 972- R 976 S R.66 ve d) R 974 - R 972 - R 976 S, R.69 silikalarının %23 oranında kullanıldığı çok katlı kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Polimer çözeltiyle iyi uyum sağlayan homojen kaplama veren 3 silikanın birlikte kullanıldığı kaplama çözeltisi cam, kağıt, polietilen film ve alüminyum yüzeylerine uygulanmış Şekil 6.7’de yer alan optik mikroskop yüzey görüntüleri R.69 reçetesinin tüm yüzey türlerinde pürüzlülük elde edildiği görüldü. DDS kimyasal grubuyla modifiye edilmiş bu 3 silikanın toplamda %23 silika oranında birlikte kullanımda başarılı sonuç verdi.



Şekil 6.7: a) Cam yüzeye, b) kağıt yüzeye, c) polietilen film yüzeyine, d) alüminyum yüzeyine, R97 - R 972 - R 976 S silikalarının %23 oranında kullanıldığı çok katlı püskürtmeyle kaplanmış yüzeylerin 50X ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Farklı yüzey alanlarına sahip silikalardan irili ufaklı pürüzlülüklerin bir arada elde edilmesinden kaynaklanıp kaynaklanmadığını incelemek üzere farklı kimyasal gruplarla modifiye edilmiş farklı hidrofor silikaların denemesine karar verildi.

6.2.2.4.5. Polidimetilsiloksan İçeren Aerosil R 202 Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları

Yapısında bulunan silikon yağı nedeniyle hidrofob karakteri diğer silikalardan daha yüksek olan Aerosil R 202 silikası ile yapılan kaplamaların Tablo 6.11’de verilen sonuçları incelendiğinde %20 silika oranında 150° açı elde edilmiştir.

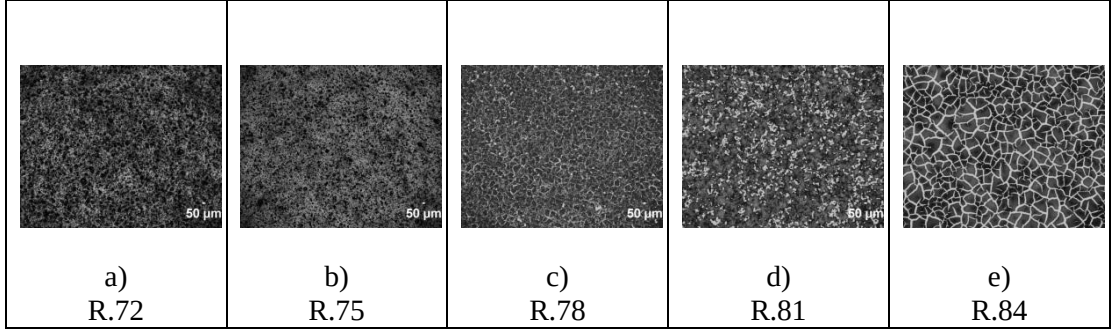
Tablo 6.11 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 202 silikasının temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No							
		R.72	R.73	R.74	R.75	R.76	R.77	R.78	R.79
Cam yüzey (°)		103	99	97	110	110	158	154	158
Kağıt yüzey (°)		101	-	126	137	-	150	133	-
PE yüzey (°)		99	-	99	141	-	159	144	-
Al yüzey (°)		101	-	101	148	-	155	134	-
Cam Kalınlığı (µm)		38	41	35	33	69	28	106	83
Kağıt kalınlığı (µm)		34	-	34	22	-	40	77	-
PE Kalınlığı (µm)		44	-	52	36	-	24	95	-
Al Kalınlığı (µm)		45	-	36	30	-	26	108	-
Cam	500 g ağırlıkta	7H	6H	6H	7H	3H	4H	7H	7H
	1000 g ağırlıkta	6H	5H	5H	5H	2H	2H	6H	6H
Kağıt	500 g ağırlıkta	7H	-	6H	7H	-	6H	7H	-
	1000 g ağırlıkta	6H	-	5H	6H	-	4H	6H	-
PE	500 g ağırlıkta	7H	-	7H	7H	-	6H	6H	-
	1000 g ağırlıkta	6H	-	6H	6H	-	4H	5H	-
Al	500 g ağırlıkta	5H	-	7H	6H	-	5H	7H	-
	1000 g ağırlıkta	4H	-	5H	4H	-	3H	6H	-

Tablo 6.11: Devam.

Yüzey Karakterizasyon		Deney No						
		R.80	R.81	R.82	R.83	R.84	R.85	R.86
Cam yüzey (°)		152	>170	>170	>170	>175	>175	>175
		145	>170	-	>170	>175	-	>175
PE yüzey (°)		158	>170	-	>170	>175	-	>175
		144	>170	-	>170	>175	-	>175
Cam (µm)		94	50	53	48	27	30	24
		63	43	-	39	33	-	49
Kağıt (µm)		82	46	-	36	50	-	45
		98	60	-	36	63	-	42
Cam	500 g ağırlıkta	6H	7H	5H	7H	3H	4H	3H
	1000 g ağırlıkta	5H	6H	4H	5H	H	3H	2H
Kağıt	500 g ağırlıkta	6H	7H	-	7H	5H	-	4H
	1000 g ağırlıkta	5H	6H	-	5H	4H	-	3H
PE	500 g ağırlıkta	6H	7H	-	6H	4H	-	3H
	1000 g ağırlıkta	5H	6H	-	5H	3H	-	2H
Al	500 g ağırlıkta	6H	5H	-	6H	4H	-	7B
	1000 g ağırlıkta	5H	4H	-	4H	3H	-	5B

Temas açısının silika miktarının %23'e çıktığında artış gösterdiği ve %29 ve %33 oranlarında daha çok arttığı, ancak silika miktarının artışı ile özellikle %33 miktarında eklenmesinin mekanik dayanımı azalttığı görüldü.



Şekil 6.8: R 202 silikasının a) %9, b) %20, c) %23, d) %26 ve e) %33 oranının kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Aerosil R 202 silikasının farklı oranlarının denendiği cam yüzey görüntülerine Şekil 6.8’de bakıldığında görüldü ki Aerosil R 202 için optimum silika miktarlar %23 ve %26 dır, silika miktarı %33 olduğunda bu silika içinde fazla olduğu ve yüzeyin çatladığı görüldü.

6.2.2.4.6.Hekzametildisiloksan İçeren Aerosil R 812 S Silikasının Farklı Konsantrasyonlarından Hazırlanan Çok Katlı PU Kaplama Sonuçları

Bölüm 5.2.2.3.6’daHekzametildisiloksan içeren Aerosil R 812 S silikası poliüretan kaplama yüzeyinde tutunamadı ve yüzeyden kustu. Silikanın yüzey üzerinde gömülmeden asılı tutulması silikaya temas eden su damlacığının yüksek temas açısı vermesine neden oldu ancak yüzeydeki silika kaplama niteliğinde olmayıp parmak ile dokunulduğunda dahi yüzeyden alındı.Tablo 6.12’de Aerosil R 812 S silikasını içeren kaplamaların karakterizasyon testlerinde silikanın poliüretan çözeltisi ile oluşturduğu kaplama cam, kağıt, polietilen film ve alüminyum yüzeylerin hepsinde başarısız kaplama verdi. Silika partikülleri yüzeyde pürüzlülük oluşturamadı ve kaplama yüzeyinden döküldü, temas açısını yükseltmek için uygun bir silika olmadığı belirlendi.

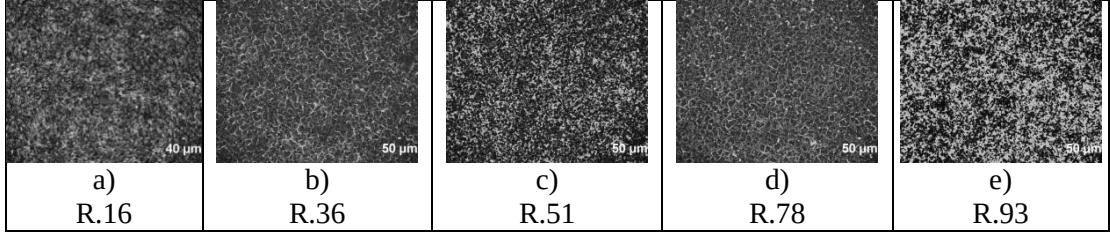
Tablo 6.12: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Aerosil R 812 S silikasinin temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizas. Testleri	Deney No								
	R.87	R.88	R.89	R.90	R.91	R.92	R.93	R.94	R.95
Cam (°)	100	95	91	149	150	135	138	154	140
Kağıt (°)	102	-	99	142	-	160	126	-	136
PE (°)	98	-	97	146	-	132	139	-	134
Al (°)	102	-	118	144	-	142	138	-	132
Cam (µm)	47	51	38	65	60	48	83	54	69
Kağıt (µm)	40	-	40	54	-	42	64	-	83
PE (µm)	72	-	65	50	-	40	86	-	98
Al (µm)	70	-	46	42	-	35	64	-	64
Cam	500 g	>7H	>7H	3H	7H	7H	5H	7H	7H
	1000 g	7H	7H	B	6H	6H	4H	6H	5H
Kağıt	500 g	>7H	-	7H	>7H	-	6H	>7H	-
	1000 g	7H	-	5H	7H	-	5H	7H	-
PE	500 g	>7H	-	3H	7H	-	6H	7H	-
	1000 g	7H	-	HB	6H	-	5H	5H	-
Al	500 g	7H	-	5H	6H	-	5H	6H	-
	1000 g	6H	-	B	5H	-	4H	5H	-

Tablo 6.12:Devam.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No					
		R.96	R.97	R.98	R.99	R.100	R.101
Cam yüzey(°)		>170	>170	>170	>170	>170	>170
Kağıt yüzey(°)		>170	>170	>170	>170	-	>170
PE yüzey(°)		>170	>170	>170	>170	-	>170
Al yüzey(°)		156	-	150	>170	-	>170
Cam y. Kalınlığı(μm)		46	52	52	37	42	21
Kağıt y. kalınlığı(μm)		52	-	37	17	-	32
PE y. Kalınlığı(μm)		55	-	39	61	-	52
Al y. Kalınlığı(μm)		53	-	29	31	-	31
Cam	500 g ağırlıkta	6H	6H	5H	4H	4H	3H
	1000 g ağırlıkta	5H	5H	4H	3H	3H	2H
Kağıt	500 g ağırlıkta	6H	-	5H	6H		3H
	1000 g ağırlıkta	5H	-	4H	5H		2H
PE	500 g ağırlıkta	6H	-	6H	5H		3H
	1000 g ağırlıkta	5H	-	5H	4H		2H
Al	500 g ağırlıkta	5H	-	6H	5H		3H
	1000 g ağırlıkta	4H	-	5H	4H		2H

Bu yüzeylere kalem sertlik testi uygulandığında sonuçları 7H ve üzerine kalem değerlerinde çıktığı gözlemlendi. Bunun sebebinin Şekil 6.9’da da kaplamaların 50 büyütme ölçekli mikroskop görüntülerinde görüldüğü gibi,silikanın yüzeye tutunamaması ve pürüzlülüğün oluşmaması, kalemin testte çizdiği yüzeyin silikaların altında yer alan katkısız poliüretan kaplamaolduğu ve bu nedenle kaplamaların mekanik direncinin yüksek çıktığı öngörüldü.



Şekil 6.9: R 812S silikasının a)%9, b)%20, c)%23, d)%26 ve e)%33 oranın kullanıldığı alt katı katkısız PU ile üst katları ise püskürtmeyle kaplanmış cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

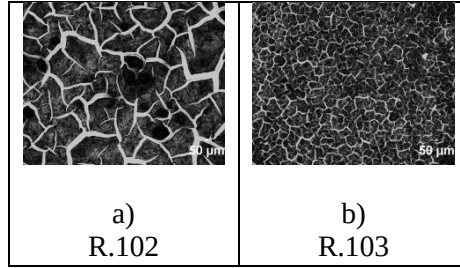
6.2.3.4. Toluen Yerine Butil Asetat Solventi Kullanılarak Yapılan Çok Katlı Silikalı PU Kaplama Sonuçları

Poliüretan kaplama çözeltisinde solvent olarak toluen kullanılan çalışmalara ek olarak butil asetatın kullanıldığı denemelere yer verildi.

Tablo 6.13: Farklı solvent içeren katkılı ve katkısız çok katlı yapılan reçete sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No	
		R.102	R.103
Cam yüzey temas açısı (°)		131	139
Kağıt yüzey temas açısı (°)		121	-
PE yüzey temas açısı (°)		128	-
Al yüzey temas açısı (°)		123	-
Cam y. Kalınlığı (µm)		89	79
Kağıt y. kalınlığı(µm)		58	-
PE y. Kalınlığı(µm)		76	-
Al y. Kalınlığı(µm)		84	-
Cam	500 g ağırlıkta	Yüzey çatlak	Yüzey çatlak
	1000 g ağırlıkta	Yüzey çatlak	Yüzey çatlak
Kağıt	500 g ağırlıkta	7H	-
	1000 g ağırlıkta	6H	-
PE	500 g ağırlıkta	7H	-
	1000 g ağırlıkta	6H	-
Al	500 g ağırlıkta	6H	-
	1000 g ağırlıkta	5H	-

Solventin kaplama kalınlığını, homojen çözelti elde etmeyi, partikül için uyumluluğunu nasıl etkileyeceğini görmek için butil asetatın da kullanıldığı bölüm 5.2.2.4’de yer alan denemeler yapıldı, Tablo 6.13’de kapalamaların karakterizasyon testlerinin sonuçlarına yer verildi.



Şekil 6.10: Butil asetat ve toluenin bir arada kullanıldığı, alt katına katkısız PU çözeltisinin a) püskürtme, b) daldırma ile uygulandığı, üst katına silika katkılı PU kaplama uygulanan cam yüzeylerin 50 büyütme ölçekli optik mikroskop görüntüleri.

Çok katlı uygulama ile cam, kağıt, polietilen ve alüminyum yüzeylere uygulanan çalışmanın Şekil 6.10’da yer alan sonuçlara bakıldığında alt katın katkısız poliüretan ile püskürtme yöntemi ile uygulandığı R.102 uygulamalarından cam yüzeye uygulanan kaplamanın çatladığı görüldü, bu sonuç doğrultusunda butil asetatın kaplamanın cam yüzeye tutunmasında olumsuz etkilediği, diğer yüzeylerde ise optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde çatlaklığın olmadığı ancak yüzey temas açısının düşük olduğu gözlemlendi.

6.3. Silika Yerine Polimer Toz Katkılı PU Kullanarak Yapılan Kaplama Deneme Sonuçları

Silika katkı kullanımına alternatif olarak polimer toz kullanılan 5.2.3 bölümündeki çalışmanın sonuçları incelendiğinde PP, PVDF polimer tozlarının, poliüretan çözeltisinin cam yüzeye uygulandığında homojen dağılım veremediği görüldü.

Tablo 6.14: Polipropilen (PP), politetrafloretilen (PTFE) ve polivinildiflorür (PVDF) powder içeren deneme sonuçları.

Deney Numarası	Görünüm
R.104	Cam ve Al yüzeyde homojen dağılmadı
R.105	Çözünmedi aglomerasyon oluştu
R.106	Cam ve Al yüzeyde homojen dağılmadı
R.107	Cam ve Al yüzeyde homojen dağılmadı
R.108	Çözünmedi aglomerasyon oluştu
R.109	Cam ve Al yüzeyde homojen dağılmadı

PTFE tozunun ise daha karışım anında poliüretan çözeltisi içerisinde aglomere olmaktadır. Polimer tozların poliüretan kaplama için uygun olmadığına, pürüzlülük oluşturmak için kullanılmamasına karar verildi.

6.4. Silika Yerine Cam Kürecik Katkılı PU Kullanarak Yapılan Kaplama Deneme Sonuçları

Pürüzlülük eldesi için kullanılan bir diğer katkı da cam küreciktir. P1-I1 ve P3-I1 çiftlerinden hazırlanmış poliüretan çözeltilerine %7.4 oranında eklenen cam küreciğin partikül büyüklüğünün 30-50 μm arasında olması nedeniyle püskürtme tabancası ile uygulanmadı, cam yüzeyler daldırma metodu ile kaplandı, ancak partiküller homojen bir form oluşturamadı, Tablo 6.15’de yer alan temas açlarına bakıldığında temas açısının yükseltmediği görüldü, cam küreciklerin büyük bir kısmı çözeltinin dibine çöktü.

Tablo 6.15: Cam kürecik ve R 974 silika içeren deneme sonuçları.

	Temas Açısı(°)	Görünüm
R.110	92	Yoğun partikül dağılımı yok
R.111	90	Yoğun partikül dağılımı yok

Süperhidrofob karakterde poliüretan esaslı yüzeyler elde etmek için kullanılan fumed silika, polimer toz ve cam kürecik katkılarından yüzeydeki pürüzlülükleri en düzenli ve homojen oluşturan, poliüretan çözeltisi ile karışması en mümkün ve

uygulanmış yüzeydeki dağılımı yüzeye en uyumlu partikül katkı fumed silika katkısı olmuştur. Fumed silika katkısı ile poliüretan kaplaması çözeltisi uyum sağladı, yüzeyde istenilen mikro nano hiyerarşik pürüzlülükler sağlandı ve statik temas açısında artış elde edildi. Diğer katkılardan, gerek poliüretan çözelti içinde aglomere olan polimer tozların, gerekse çözelti içinde karışmayıp çökme yapan cam küreciklerin poliüretan çözeltisi için kullanımı önerilmemektedir.

6.5. İlerleme Gerileme Temas Açı Ölçümleri ve SEM Görüntüleri

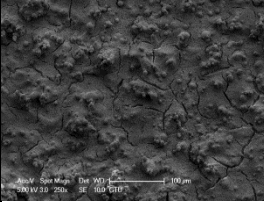
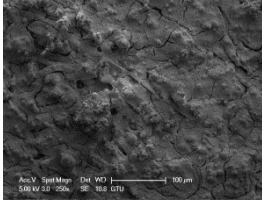
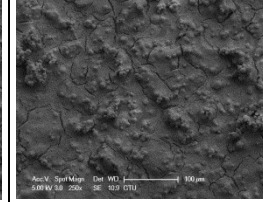
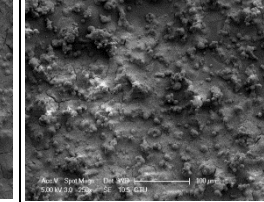
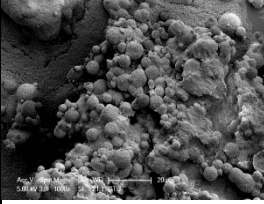
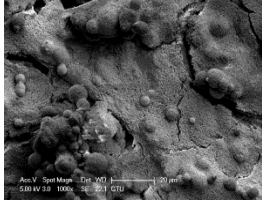
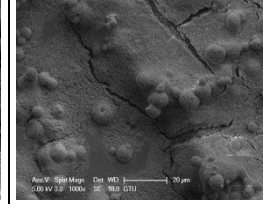
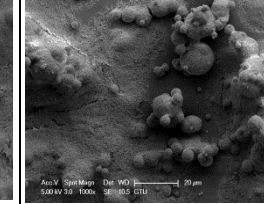
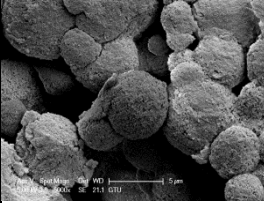
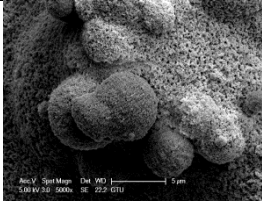
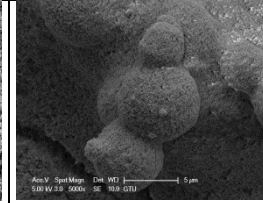
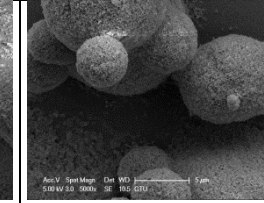
Farklı silika konsantrasyonlarının ve farklı silikaların denendiği yüzey kaplamalarından statik temas açısı ve kalem sertlik testi sonuçları incelenip, statik temas açısı $>160^\circ$ 'nin üzerinde olan ve aynı zamanda mekanik dayanımı 5H üzerinde olan kaplamalar seçilip, yüzey morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı büyütme oranlarında yüzey görüntüleri çekildi ve ilerleme gerileme temas açıları ölçüldü.

Seçilen reçetelerden, püskürtme metoduyla çok katlı uygulama ile alt katı katkısız PU, üst katı katkılı PU ile kaplanmış R.69 reçetesine ait cam, kağıt, alüminyum ve polietilen film yüzeylerine kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri ve ilerleme gerileme açı ölçüm sonuçları Tablo 6.16'da verildiği gibidir.

Dimetildiklorosilan ile modifiye edilmiş Aerosil R 972, R 974 ve R 976 S silikalarının %23 oranında katıldığı R.69 reçetesinin uygulandığı tüm yüzeylerde $>160^\circ$ statik temas açısı verdi ve mekanik dayanımı yüksek yüzeyler elde edildi. SEM görüntüleri incelendiğinde farklı yüzey alanına sahip silikaların kullanımı, yüzeyde irili ufaklı pürüzlülükler oluşturduğu, partiküllerin poliüretan çözeltisi üzerine tutunduğu, kullanılan poliüretanın kaplamanın yüzeye daha iyi tutunmasını sağladığı görüldü. Yüzey morfolojisindeki irili ufaklı pürüzlülükler, ilham alınan lotus yaprağı etkisindeki nano ve mikro pürüzlülüklere benzer pürüzlülükler oluşturulduğunu ortaya koydu.

Yüzeylerin verdiği ilerleme ve gerileme açılarına bakılarak, ilerleme açısının değerinin yükseldiği durumlarda gerileme açısının düştüğü, bu iki açı arasındaki farkın yani temas açısı karmaşasının arttığı, buna yüzeyde oluşturulan farklı büyüklükteki katkıların oluşturduğu pürüzlülüklerin sebep olduğu düşünüldü.

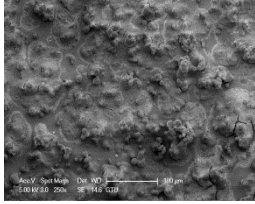
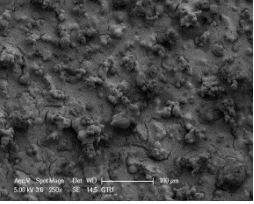
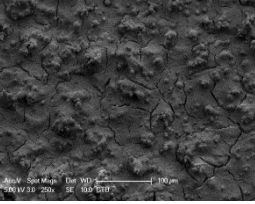
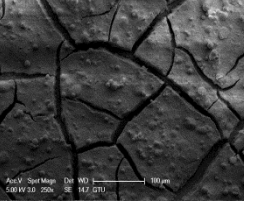
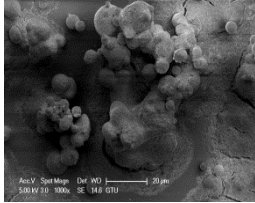
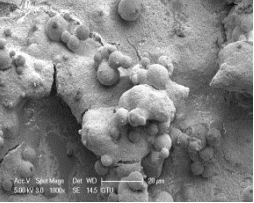
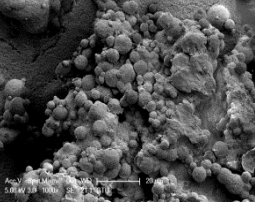
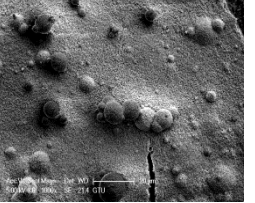
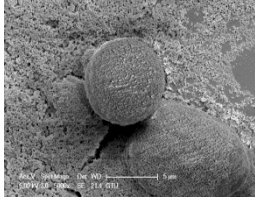
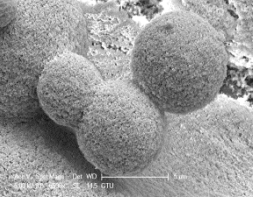
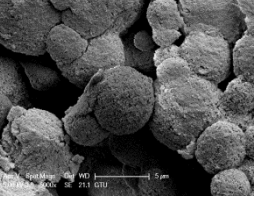
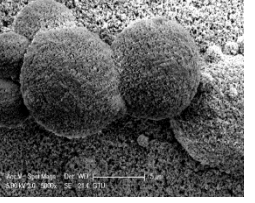
Tablo 6.16: Aerosil R 972, R 974 ve R 976 S silikasını birarada içeren R.69 reçetesinin uygulandığı cam, kağıt, polietilen film ve alüminyum yüzeylerin SEM görüntüsü ve ilerleme gerileme temas açısı ölçüm sonuçları.

Cam Yüzey	Kağıt Yüzey	Alüminyum Yüzey	PE Film yüzey
			
250X	250X	250X	250X
			
1000X	1000X	1000X	1000X
			
5000X	5000X	5000X	5000X
$\theta_A: 172^\circ$ $\theta_R: 158^\circ$ CAH: 14°	$\theta_A: 168^\circ$ $\theta_R: 156^\circ$ CAH: 12°	$\theta_A: 165^\circ$ $\theta_R: 152^\circ$ CAH: 13°	$\theta_A: 168^\circ$ $\theta_R: 156^\circ$ CAH: 12°

Farklı yüzey alanlarına sahip aynı DDS ile modifiye edilmiş R 972 (110 ± 20 g/m²), R 974 (170 ± 20 g/m²), R 976 S (240 ± 25 g/m²) hidrofob 3 silikanın, bir arada kullanıldığı R.69 reçetesinin yanı sıra, R 972 (110 ± 20 g/m²) ile R 974 (170 ± 20 g/m²) silikasının birlikte kullanıldığı R.60 ve R 974 (170 ± 20 g/m²) ile 976 S (240 ± 25 g/m²) silikasının birlikte kullanıldığı R.66 reçetelerinde de özellikle cam yüzeylerde elde edilmiş filmlerinde yüksek statik temas açısı ve mekanik dayanım elde edildi. Bu reçetelerin Tablo 6.17’de verilen SEM görüntüleri ve ilerleme gerime açılarının sonuçları incelendiğinde yüzey pürüzlülüğü oluştururken, aynı kimysal grup ile modifiye edilmiş 3 farklı büyüklükteki partikül katkının bir arada kullanımı, ikili kombinasyonların kullanımına göre daha hiyerarşik pürüzlülükler oluşturmayı sağlıyor. Bu 3 silikadan, gerek iki büyük yüzey alanına sahip olan silikaların bir arada kullanıldığı (R.60), gerekse en büyük ve en küçük yüzey alanına sahip iki silikanın

bir arada kullanıldığı (R.66) reçetelerin yüzeylerinin, temas açısının yüksek çıktığı, mekanik dayanımında düşük olmadığı, ancak 3 silikanın bir arada kullanıldığı durumda yüzeyin katkı kaplanmamış alanının azaldığı, uygulama sonrası yüzeydeki boşlukların azaldığı ve daha homojen pürüzlülük oluşturulduğu görüldü.

Tablo 6.17: R 972-R 974 (R.60), R 974-R 976 S (R.66), R 974-R 972-R 976 S (R.69) ve R 202 (R.81) silikalarını içeren kaplamaların uygulandığı cam yüzeylerin SEM görüntüsü ve ilerleme gerileme temas açısı ölçüm sonuçları.

Cam Yüzey R.60	Cam Yüzey R.66	Cam Yüzey R.69	Cam Yüzey R.81
 250X	 250X	 250X	 250X
 1000X	 1000X	 1000X	 1000X
 5000X	 5000X	 5000X	 5000X
$\theta_A: 163^\circ$ $\theta_R: 156^\circ$ CAH: 7°	$\theta_A: 168^\circ$ $\theta_R: 158^\circ$ CAH: 10°	$\theta_A: 172^\circ$ $\theta_R: 158^\circ$ CAH: 14°	$\theta_A: 169^\circ$ $\theta_R: 155^\circ$ CAH: 14°

Polidimetilsiloksan ile modifiye edilmiş R 202 silikasının poliüretan ile verdiği (R.81), yüksek temas açısına sahip kaplamanın SEM görüntüleri ve ilerleme gerileme açılarına bakılarak, yüzeyde boşluklu yapıların olmasına ve kaplamanın yüzeyinde çatlaklar oluşmasına rağmen R 202 silikasının silikon yağı içermesi nedeniyle temas açısı yüksek çıktı. R 202 ($100 \pm 20 \text{ g/m}^2$) silikası, R 972 ($110 \pm 20 \text{ g/m}^2$) silikası ile yaklaşık aynı yüzey alanına sahiptir, bu yüzey alanı kaplama üzerinde iri diyebileceğimiz pürüzlülükler yaratmaktadır, yüzey pürüzlülüğünün bu

şekilde oluşu damlacığın ilerleme ve gerileme açıları ölçülürken yüzeye takılmasına dolayısıyla temas açısı karmaşasının yüksek çıkmasına sebep oldu. Yüzeyde çatlakların olması sebebiyle kaplamanın mukavemeti düştüğü için mekanik dayanım için yapılan kalem sertlik testi sonucu R.81 reçetesinin cam yüzeyi 5H çıkmış, ona yakın temas açısı değerine sahip olan R.69 reçetesinin cam yüzeyi ise 7H çıkmıştır. Bu nedenle SEM görüntüsü çekilen ve ilerleme gerileme açıları ölçülen bu 4 reçeteden %23 silika oranı ile R.69 reçetesi, %26 silika oranı içeren ve içerdiği silikanın modifikasyonuna bağlı olarak daha hidrofob özellikte olmasına rağmen R.81 reçetesine göre mekanik dayanımı daha yüksek süperhidrofob olduğu görüldü.

7. SONUÇLAR

Çalışmamızda mekanik direnci yüksek süperhidrofob PU kaplama sentezlemek için, polimerik hekzametilendiizosiyanat (HDI) ve hidroksi akrilat poliol kullanıldı. Yüzey pürüzlülüğünü oluşturmak için de hidrofil silika, hidrofob silika, polimer toz, cam kürecik katkıları kullanıldı. Poliüretan çözeltisi öncelikle katkısız olarak hazırlanıp, cam yüzeylere daldırma ve püskürtme metodu ile uygulandı. Temas açısı ölçümü ve ASTM 3363 Kalem Sertlik Testi ile cam yüzeye en iyi tutunan HDI-poliol çifti belirlendi. Hidrofilik sika katılmasının başarısız sonuç verdiği ancak yüzeyde iyi tutunan (Aerosil R 974) fumed silika katkının yüzey pürüzlülüğünü ve temas açısını artırdığı saptandı. R 974 silikasının toluen ile dispersiye edilerek poliüretan çözeltisiyle karıştırılıp elde edildiği kaplamanın püskürtme ve daldırma olmak üzere 2 farklı uygulama ile kaplanmasının kaplamaya etkisi incelendi. Kaplamaları daldırma yöntemi ile kaplandığında, püskürtme yöntemi ile kaplamaya göre daha kalın film verdiği, püskürtme yöntemi ile katkılı kaplamalarda daha homojen ve ince film elde edildiği görüldü. Her iki yöntem ile uygulanan silika katkılı kaplamanın, statik temas açısını 95°'den 140°'ye çıkardığı belirlendi.

Farklı katkılar olarak, PVDF, PP, PTFE polimer tozlarının kullanıldığı denemelerde, katkının poliüretan çözeltisine eklendiği sırada (toluen ile önceden dispersiye edilmesine rağmen) topaklanması (aglomere olması) yüzünden homojen bir kaplama çözeltisi elde edilemedi. Yine farklı katkı olarak denenilen cam küreciklerin kaplama çözeltisi içerisinde çökme yaptığı, poliüretan içerisinde askıda kalamadığı için kaplamalarda pürüzlülük oluşumuna katkı sağlamadığı görüldü. Solvent olarak tüm çalışma boyunca kullanılan toluen yerine, toluen miktarına göre yarı yarıya olacak şekilde alternatif olarak eklenen, bütül asetatın ise PU kaplamalarda kurumadan sonra çatlamaya sebep olduğu gözlemlendi. Bu nedenlerle sonraki denemelerde katkı olarak hep silika kullanıldı.

Çok katlı kaplamalarda, kaplama alt ve üst kat olmak üzere iki tabakadan oluşturuldu. Alt katın katkısız PU'ın püskürtme ile kaplandığı, üst katın ise yine püskürtme ile R 974 silikasının %23 oranında kullanıldığı katkılı PU ile kaplandığı kaplamalarda, kalem sertlik testi sonucu mekanik direncinin yüksek olduğu ve temas açısının >160° olduğu ölçüldü. Alt katın katkılı PU ile püskürtme kaplandığı, üst katın ise katkısız PU ile daldırmayla kaplandığı kaplamalarda, temas açısının

yaklaşık 5-6° düştüğü bunun sebebinin üst katın alttaki silikaların sağladığı yüzey pürüzlülüğünü azaltması olduğu anlaşıldı. Üçüncü olarak, alt ve üst katın her ikisinin de katkılı PU kaplama püskürtme ile kaplandığı, ve kaplamanın her iki katında mevcut olan silika katkının yüzey pürüzlülüğü arttırdığı, ve statik temas açısının >160° olmasını sağladığı, ama son katın mekanik dayanımı zayıflattığı görüldü.

Silika oranının değiştirilmesinin kaplamanın pürüzlülüğünde ve temas açısında ne tür etki yaratacağını görmek için %9, 20, 26 ve 33 (Aerosil R 974) fumed silika katlı oranları da denendi. %23 ün altında olan silika oranlarında yeterli yüzey pürüzlülüğün sağlanamadığı ve temas açısının düştüğü, üstündeki oranlarda ise temas açısının arttığı ancak yüzeyin kalem sertlik testi sonucunda mekanik direncinin azaldığı görüldü. R 974 silikası için poliüretan ile optimum karıştırma oranının %23 olduğu belirlendi.

Bu defa (Aerosil R 974, 170±20 g/m²) fumed silika yerine başka hidrofobize edilmiş silikaların hem temas açısı hem de yüzey sertliği açısından ne etkisi olduğu incelendi. Aerosil R 974 gibi dimetildiklorosilan (DDS) ile modifiye edilmiş ancak farklı yüzey alanına sahip (Aerosil R 972, 110±20 g/m²) ve (Aerosil R 976 S, 240±25 g/m²) silikaları içeren kaplama çözeltileri, cam, alüminyum, kağıt, polietilen filmler üzerinde, 5 farklı oranda çok katlı uygulama ile çalışıldı. En başarılı sonucu 170° statik temas açısı, 7H kalem sertliğine kadar mukavemet veren 3 silikanın birarada kullanıldığı kaplama verdi. Bunun sebebi farklı büyüklüklerdeki silika partiküllerinin yüzeye çıkabilmesi nedeniyle yüzeyde oluşturulan pürüzlülüğün hem mikro, hem de nano yapılı oluşmasıdır bu da ölçülen ilerleme ve gerileme açıları arasındaki farkın, yani temas açısı karmaşasının su damlası ölçüm sırasında bu 2 farklı boyutlu pürüzlülüklere takıldığı için büyük çıkmasıyla sonuçlanmaktadır.

Dimetildiklorosilan dışında farklı kimyasal gruplarla modifiye edilmiş silikaların da PU kaplamasının yüzey pürüzlülüğün üzerinde etkisi incelemek için bu defa polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye edilmiş (Aerosil R 202, 100±20 g/m²) ve hekzametildisiloksan (HMDS) ile modifiye edilmiş (Aerosil R 812, 220±25 g/m²) silikaları yine 5 farklı oranda çok katlı olarak 4 ayrı yüzeye denendi. Çalışmada Aerosil R 202 içeren %26 lık orana sahip formülasyonunun yaklaşık 170° açı verdiği, ancak mekanik dayanımın biraz daha düşük (5H kalem sertliğinde) olduğu görüldü. Sonuç olarak denenen tüm bu farklı kimyasal gruplarla modifiyeli silikaların kullanıldığı PU kaplama çalışmasında, DDS ile modifiyeli 3 farklı büyüklükteki yüzey alanına sahip hidrofob silikanın bir arada kullanıldığı PU

kaplama formülasyonun, kaplandığı tüm yüzeylerde $>165^\circ$ statik temas açısı verdiği, ayrıca cam yüzeyde 170° temas açısı, 14° temas açısı karmaşası ve 7H kalem sertliği vererek mekanik direnci en yüksek süperhidrofob yüzeyi oluşturduğu saptandı. Bu sonuç literatürde rapor edilen en yüksek temas açısı ve sertliğe sahip süperhidrofob kaplama sonuçlarından birisidir.

KAYNAKLAR

- Acatay K., Simsek E., Ow-Yang C., Menceloğlu Y. Z., (2005), "Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process", American Chemical Society, 229, 980-984.
- Anbinder P. S., Peruzzo P.J., Siervo A., Amalvy J. I., (2014), "Surface, thermal, and mechanical properties of composites and nanocomposites of polyurethane/PTFE nanoparticles", Journal of Nanopart Research, 16, 2529-2540.
- Bahattab M. A., Robles J. D., Pacios V. G., Martinez J. M., (2011), "Characterization of polyurethane adhesives containing nanosilicas of different particle size", International Journal of Adhesion & Adhesives, 31, 97-103.
- Barthlott W., Neinhuis C., (1997), "Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces", Planta, 202, 1-8.
- 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, 25, 823-826.
- Bolgen N., Menceloğlu Y.Z., Acatay K., Vargel I., Piskin E., (2005), "In vitro and in vivo degradation of non-woven materials made of poly(epsilon-caprolactone) nanofibers prepared by electrospinning under different conditions", Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition, 16, 1537-1555.
- Chattopadhyay D. K., Raju K. V. S. N., (2007), "Structural engineering of coatings for high performance applications", Progress in Polymer Science, 32, 352-418.
- Chen X., Yuan J., Huang J., Ren K., Liu Y., Lu S., Li H., (2014), "Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al₂O₃ coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications", Applied Surface Science, 311, 864-869.
- Davis A., Yeong Y. H., Steele A., Loth E., Bayer I., (2014a), "Spray impact resistance of a superhydrophobic nanocomposite coating", American Institute of Chemical Engineers Journal, 60, 3025-3033.
- Davis A., Yeong Y. H., Steele A., Bayer I. S., Loth E., (2014b), "Superhydrophobic nanocomposite surface topography and ice adhesion" Journal of American Chemical Society, 136, 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.

Erbil H. Y., Cengiz U., Avci M. Z., Sarc A. S., (2012), “Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkylmethacrylate by electrospinning”, *Applied Surface Science*, 258, 5815-5821.

Feng X., Feng L., Jin M., Zhai J., Jiang L., Zhu D.,(2003), “Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films”, *Journal of American Chemical Society*, 126, 62-63.

Feng J., Baoyuan H., Mingqiang Z., (2009), “Fabrication of superhydrophobic and heat-insulating antimony doped tin oxide/polyurethane films by cast replica micromolding”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 268-272.

Hejazia I., Sadeghia G. M. M., Seyfib J., Jafaric S. H., Khonakdar H. A., (2015), “Self-cleaning behavior in polyurethane/silica coatings via formation of a hierarchical packed morphology of nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 368, 216-223.

Hou Y., Wang Z., Guo J., Shen H., Zhang H., Zhao N., Zhao Y., Chen L., Liang S., Jin Y., Xu J., (2015), “Facile fabrication of robust superhydrophobic porous materials and their application in oil/water separation”, *Journal of Material Chemistry*, 3, 23252-23260.

Hsu C.P., Chang L.Y., Chiu C.W., Lee P.T., Lin J.J., (2013), “Facile fabrication of robust superhydrophobic epoxy film with polyamine dispersed carbon nanotubes”, *Journal of American Chemical Society*, 5, 538-542.

Jang M. K., Lee S. K., Kim B. K., (2008), “Polyurethane nano-composite with functionalized silica particle”, *Composite Interfaces*, 6, 549-559.

Jiang C., Zhang Y., Wang Q., Wang T., (2013), “Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence”, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2959-2965.

Latthe S., Terashima C., Nakata K., Fujishima A., (2014), “Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf”, *Molecules*, 19, 4256-4283.

Li Y., Chen S., Wu M., Sun J., (2014), “All spraying processes for the fabrication of robust, self-healing, superhydrophobic coatings”, *Advanced Material*, 26, 3344-3348.

Liu Y., Wang X., Fei B., Hu H., Lai C., Xin J. H., (2015), “Bioinspired, stimuli-responsive, multifunctional superhydrophobic surface with directional wetting, adhesion, and transport of water”, *Advanced Functional Materials*, 25, 5047-5052.

Li F., Du M., Zheng Q., (2015), “Transparent and durable SiO₂ containing superhydrophobic coatings on glass”, *Journal of Applied Polymer Science*, 7, 41500-41507.

Liu K., Yao X., Jiang L., (2010), “Recent developments in bio-inspired special wettability”, *Chemical Society Reviews*, 39, 3240-3255.

Liu H., Shang Q., Xiao G., (2011), "Fabrication of stable superhydrophobic coatings with bicomponent polyurethane/polytetrafluoroethylene composites", Asian Journal of Chemistry, 23, 2866-2870.

Losic D., (2008), "Microstructured surfaces engineered using biological templates: a facile approach for the fabrication of superhydrophobic surfaces", Journal of Serbian Chemical Society, 73, 1123-1135.

Kim A., Lee C., Kim H., Kim J., (2015), "Simple approach to superhydrophobic nanostructured al for practical antifrosting application based on enhanced self-propelled jumping droplets", ACS Applied Material Interfaces, 7, 7206-7210.

Onda T., Shibuichi S., Satoh N., Tsujii K., (1996), "Super-water-repellent fractal surfaces", Langmuir, 12, 2125-2127.

Saçak M., (2005), "Polimer Teknolojisi", 2. Baskı, Gazi Kitabevi.

Santiago A., Martin L., Iruin J. J., Fernandez M.J., Gonzaleza A., Irusta L., (2014), "Microphase separation and hydrophobicity of urethane/siloxane copolymers with low siloxane content", Progress in Organic Coatings, 77, 798-802.

Schaffer D. A., Polizos G., Smith D. B., Lee D.F., Hunter S.R., Datskos P.G., (2014), "Optically transparent and environmentally durable superhydrophobic coating based on functionalized SiO₂ nanoparticles", Nanotechnology, 26, 1-8.

Seyfi J., Jafari S. H., Khonakdar H. A., Sadeghi M., Zohurid G., Hejazic I., Simon F., (2015), "Fabrication of robust and thermally stable superhydrophobic nanocomposite coatings based on thermoplastic polyurethane and silica nanoparticles", Applied Surface Science, 347, 224-230.

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.

Syedmehtdi S. A., Zhang H., Zhu J., (2013), "Fabrication of superhydrophobic coatings based on nanoparticles and fluoropolyurethane", Journal of Applied Polymer Science, 5, 4136-4140.

Shirtcliffe N. J., Roach P., Newton M. I., (2008), "Progress in superhydrophobic surface development", Soft Matter, 4, 224-240.

Shirtcliffe, J. N., McHale, G., Newton, M.I., (2009), "Learning from superhydrophobic plants: The use of hydrophilic areas on superhydrophobic surfaces for droplet control part of the "Langmuir 25th Year: Wetting and superhydrophobicity" special issue", Langmuir, 25, 14121-14128.

Si Y., Zhu H., Chen L., Jiang T., Guo Z., (2015), "A multifunctional transparent superhydrophobic gel nanocoating with self-healing properties", Royal Society of Chemistry, 51, 16794-16797.

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., Xu Y., Feng., Wang F., Li C., (2010), “The abrasion resistance of a superhydrophobic surface comprised of polyurethane elastomer”, *The Royal Society of Chemistry*, 6, 6068-6071.

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

Su F., Yao K., (2014), “Extremely durable biofouling-resistant metallic surfaces based on electrodeposited nanoporous tungstite films on steel”, *ACS Applied Material Interfaces*, 6, 8762-8767.

Tang X., Nan S., Wang T., Chen Y., Yu F., Zhang G., Pei M., (2013), “Facile strategy for fabrication of transparent superhydrophobic coatings on the surface of paper”, *Royal Society Chemistry Advances*, 3, 15571-15575.

Yang T. J., Yin L., Chen B., Tang H., Liu C., Li C., (2014), “Fabrication of superhydrophobic polyurethane/MoS₂ nanocomposite coatings with wear-resistance”, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 459, 261-266.

Valipour N., Birjandib F., Sargolzaei J., (2014), “Super-non-wettable surfaces: A review”, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 448, 93-106.

Wang C., Wang H., Yu H., (2015), “Preparation and application of biomimetic superhydrophobic silica and polyurethane composite coating”, *International Journal of Surface Science and Engineering*, 9, 510-520.

Wang H., Wang R., Tao R., Zhu Y., Zhu Y., (2016), “Fabrication of superhydrophobic fiber fabric/epoxy composites coating on aluminum substrate with long-lived wear resistance”, *Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 95556-95563.

Wang L., Yang S., Wang J., Wang C., Chen L., (2011), “Fabrication of superhydrophobic TPU film for oil–water separation based on electrospinning route”, *Materials Letters*, 65, 869-872.

Web 1, (2014), <http://www.biyoplastik.net/2014/04/poliuretan-polimeri-nedir-kullanm-alanlari.html>, (Erişim Tarihi: 28/04/2014).

Web 2, (2016), <http://www.putech-composites.com/Haber/Poliuretan-Kimyasi-Son-Gelistmeler.html>, (Erişim Tarihi: 13/06/2016).

Wen Q., Guo Z., (2016), “Recent advances in the fabrication of superhydrophobic surfaces”, *Chemistry Letters*, 45, 1134-1149.

Wu D., Ming W., Benthem R., With G., (2008), “Superhydrophobic fluorinated polyurethane films”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22, 1869-1881.
Wu L., Glebe U., Böker A., (2015), “Surface-initiated controlled radical polymerizations from silica nanoparticles, gold nanocrystals, and bionanoparticles”, *Polymer Chemistry*, 6, 5143-5147.

Wu X., Zheng L., Wu D., (2005), “Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route”, *Langmuir*, 21, 2665-2667.

Wu Z., Wang H., Tian X., Xue M., Ding X., Yea X., Cui Z., (2013), “Surface and mechanical properties of hydrophobic silica contained hybrid films of waterborne polyurethane and fluorinated polymethacrylate polymer”, *Polymer Science*, 55, 187-194.

Wu Z., Wang H., Xue M., 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 F., Jia D., Li Y., Jing X., (2015), “Facile preparation of a mechanically robust superhydrophobic acrylic polyurethane coating”, *Journal of Material Chemistry*, 3, 13856-13863.

Xia F., Jiang L., (2008), “Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials”, *Advanced Material*, 20, 2842-2858.

Yang S., Wang L., Wang C.F., Chen L., Chen S., (2010), “Superhydrophobic thermoplastic polyurethane films with transparent/fluorescent performance”, *Langmuir*, 26, 18454-18458.

Yoon H., Kim H., Latthe S. S., Kim M. S., Al-Deyab S., Yoon S., (2015), “A highly transparent self-cleaning superhydrophobic surface by organosilane-coated alumina particles deposited with electrospraying”, *Journal of Material Chemistry*, 3, 11403-11406.

Yu H., Feng L.R., (2013), “Preparation of biomimetic superhydrophobic silica/polyurethane composite coating”, *Advanced Materials Research*, 785, 974-977.

Yuan Z., Xiao J., Wang C., Zeng J., Xing S., Liu J., (2011), “Preparation of a superamphiphobic surface on a common cast iron substrate”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 4, 8773-8777.

Zhao N., Xie Q., Kuang X., Wang S., Li Y., Lu X., Tan S., Shen J., Zhang X., Zhang Y., Xu J., Han C., (2007), “A novel ultra-hydrophobic surface: statically non-wetting but dynamically non-sliding”, *Advanced Functional Materials*, 17, 2739-2745.

Zhou C., Liu J., Zhang W., Lu X., Xin Z., (2015), "Fluorine-free superhydrophobic/hydrophobic polybenzoxazine/TiO₂ films with excellent thermal stability and reversible wettability", Royal Society of Chemistry, 5, 55513-55519.

Zhu H., Chen D., An W., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J., (2015), "A robust and cost-effective superhydrophobic graphene foam for efficient oil and organic solvent recovery", Small, 11, 5222-5226.

ÖZGEÇMİŞ

Miray ÇINAR, 1989 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk ve orta öğretimini Gebze İnönü İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini Sarkuysan (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki lisans eğitimini, (7 ay Erasmus Programı ile Çek Cumhuriyeti, Prag, Institute of Chemical Technology üniversitesinde okuyarak) 2013 yılında tamamladı. 2014 yılında başlayarak özel sektörde bir kimya firmasında Ar-Ge mühendisi olarak 20 ay çalıştı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.