T.C
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLİK POLİOL VE İZOSİYANAT BAZLI POLİÜRETAN İÇİNE NANOBOYUTLU İNORGANİK PARTİKÜL KATKILI SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

HİLAL AKSUNGUR BÜYÜKYEKDELİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLİK POLİOL VE İZOSİYANAT BAZLI POLİÜRETAN İÇİNE NANOBOYUTLU İNORGANİK PARTİKÜL KATKILI SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

HİLAL AKSUNGUR BÜYÜKYEKDELİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2020

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SUPERHYDROPHOBİC SURFACE BY USING NANOSİZED INORGANIC PARTİCLES INCORPORATED IN ACRYLIC POLYOL AND ISOCYANATE BASED POLYURETHANE

HİLAL AKSUNGUR BÜYÜKYEKDELİ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2020

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

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2020 tarih ve 2020/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hilal AKSUNGUR BÜYÜKYEKDELİ'nin tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil	
ÜYE	: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Enes Oruç	
ÜYE	: Prof. Dr. Mehmet Sayıp Eroğlu	

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve ..... sayılı kararı.

ÖZET

Yüzeyinde 150°'den büyük su temas açıları veren yüzeyler süperhidrofobik yüzey olarak tanımlanır. Suyu iten yüzeylerin gerek endüstride gerekse de akademide birçok alanda uygulanma potansiyeli vardır. Çatılarda, pencerelerde, otomotiv endüstrisinde, güneş panellerinde, çanak anten yüzeylerinde, kamera koruyucu ön camlarında kullanılması amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, mekanik direnci yüksek süperhidrofobik poliüretan (PU) kaplama sentezi için iki farklı hidroksil sayısına sahip akrilik poliol ve alifatik, aromatik, izosiyanat kullanıldı. Oluşan kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için silika partikül (SiO_2) katkısı tercih edildi. Kaplamaların optik mikroskop görüntüleri, temas açısı ölçümleri ve ASTM 3363 standardına uygun olarak kalem sertlik testleri yapıldı. P2 kodlu akrilik poliolun, aromatik izosiyanat reaksiyonu ile elde edilen, Aerosil R 974 hidrofob silika (ağırlıkça %23) katkılı PU kaplamaların su temas açısı değeri 175-180°, mekanik dayanımı ise 5H olarak rapor edildi. Hazırlanan yeni reçetelerde P1 ve P2 kodlu poliollerin miktarı %20 oranında arttırıldı. Bu yeni kaplamaların sonuçları incelendiğinde 6H kalem sertliği değerinde mekanik dayanımı olan, süperhidrofobik özellik gösteren yüzeylerin elde edildiği görüldü. Aerosil R 972 ve R 974 silikalarının beraber kullanımı sonucu mekanik dayanımında artış saptandı.

Netice olarak bu tez çalışmasında P2 poliolü, aromatik izosiyanat, Aerosil R 974 hidrofob silikanın kullanılmasıyla 175-180° su temas açısı değeri ve 5H kalem sertliği değerinde süperhidrofobik kaplamalar; P2 poliolünün %20 oranında arttırılmasıyla ve Aerosil R 974 kullanımıyla 175-180° su temas açısı değeri ve 6H kalem sertliği değerine sahip PU kaplamalar; ve P1 poliolü, alifatik izosiyanat Aerosil R 972 ve Aerosil R 974 hidrofob silikaların birlikte kullanılmasıyla da 150° su temas açısı değeri ve 7H kalem sertlik değerine sahip süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, Süperhidrofobik Yüzey, Temas Açısı, Silika Partikül.

SUMMARY

The surfaces giving water contact angles which are greater than 150° on them are defined as superhydrophobic surfaces. Such water repellent surfaces have the potential to be applied in many fields both in industry and academy. They are planned to be used on roofs, glass windows, solar panels, antenna surfaces, camera protective glasses and in automotive industry.

In this thesis, two acrylic polyola having different hydroxyl numbers and both aliphatic and aromatic isocyanates were used for the synthesis of superhydrophobic polyurethane (PU) coatings having high mechanical resistance. In order to increase the surface roughness of the resulting coatings, silica particles (SiO_2) were incorporated into the PU solutions. The optical microscope images of the coatings, contact angle measurements and pencil hardness tests were performed in accordance with the ASTM 3363 standard. Superhydrophobic coatings giving 175°-180° water contact angles and having a 5H pencil hardness were obtained by the reaction of P2 code acrylic polyol with aromatic isocyanate and addition of Aerosil R 974 hydrophobic silica (23% by weight). When the amounts of P1 and P2 coded polyols were increased by 20% then superhydrophobic surfaces with 6H pencil hardness were obtained. When Aerosil R 972 and R 974 silicas were used together, then it was determined that the mechanical strength of the coatings were further increased.

In conclusion, in this thesis work, a superhydrophobic PU surface having a contact angle of 175° and 5H pencil hardness resistance was obtained when P2 polyol, aromatic isocyanate, and hydrophobic Aerosil R 974 silica were used. PU coatings with 175-180° water contact angles and 6H pencil hardness value were also obtained by increasing the P2 polyol content by 20% and using Aerosil R 974 silica. Superhydrophobic coatings having 150° water contact angles and 7H pencil hardness were produced by the use of P1 polyol, aliphatic isocyanate and both of the Aerosil R 972 and Aerosil R 974 hydrophobic silica powders.

Keywords: Polyurethane, Superhydrophobic Surfaces, Contact Angle, Silica Particle.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her konuda yardımcı olan, engin tecrübesini ve bilgi birikimini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışma konusunun seçiminden çalışmanın bitimine kadar her zaman destek olan, bana yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Hayatım boyunca her konuda yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan aileme; yüksek lisans eğitimim süresince en büyük destekçim olan babam Abdurrahman AKSUNGUR'a, annem Filiz AKSUNGUR'a, kardeşlerim Nilgün AKSUNGUR KURT ve Deniz AKSUNGUR'a, halam Perihan AKSUNGUR'a çok değerli eşim Rahmican BÜYÜKYEKDELİ'ye, laboratuvar çalışmalarım sırasında benden desteklerini esirgemeyen çok kıymetli arkadaşlarım Melik ÖKSÜZ, Burcu ÜNAL, Tuğba ÖZTÜRK, Ceren SALMAN ve Bahar ŞENGÜL'e teşekkürlerimi borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMA DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. POLİÜRETANLAR	2
2.1. Poliüretanların Yapısı	2
2.2. Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları	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. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER	8
3.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler	9
3.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	13
3.3. Süperhidrofobik Yüzeylerde Temas Açısı ve Islanma	13
3.4. Süperhidrofob Yüzey Uygulamaları	15
3.4.1. Kaplama Metodu	15
3.4.1.1. Kendi Kendine Birleşen Kaplama	15
3.4.1.2. Aşı Kaplama	16
3.4.1.3. Doğrudan Kaplama	16
3.4.2. Kimyasal Biriktirme Yöntemi	17
3.4.3. Kristal Büyütme	18
4. POLİÜRETAN İÇEREN SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMALAR	19

4.1. Katkısız Poliüretan İçeren Süperhidrofobik Kaplamalar 19
4.2. Silika Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofobik Kaplamalar 21
4.3. Farklı Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofobik Kaplamalar 33
5. MATERYAL ve YÖNTEMLER 36
5.1. Materyaller 36
5.1.1. Kullanılan Polioller ve Özellikleri 36
5.1.2. Kullanlan İzosiyanatlar ve Özellikleri 37
5.1.3. Kullanılan Silika Partikül Katkı Özellikleri 38
5.1.4. Poliüretan Sentezinde Kullanılan DBTDL Katalizörü ve Özellikleri 39
5.1.5. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Toluen Solventi ve Özellikleri 40
5.2. Yöntemler 41
5.2.1. Alüminyum Kaba Döküm Yöntemiyle Poliüretan Film Oluşturma Denemeleri 41
5.2.1.1. Katalizör İçermeyen, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Denemeleri 41
5.2.1.2. Katalizör İlaveli, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Denemeleri 41
5.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Poliüretan Kaplamalar 42
5.2.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri 42
5.2.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri 43
5.2.2.3. Akrilik Poliol Miktarı Değişiminin PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler 44
5.2.2.4. Farklı Silika Tipi ve Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler 44
5.2.2.5. Püskürtme Yönteminde Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler 45
5.2.3. Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi 45
5.2.4. Yüzeylerin Aşınma/Sertlik Testlerinin Yapılması 46

5.2.5. Kaplamaların Optik Mikroskop ile Görüntülenmesi 47
5.2.6. Yüzeylerin Temas Açılarının Ölçülmesi 47
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
6.1. Alüminyum Kaba Döküm Yöntemiyle Poliüretan Film Oluşturma Deneme Sonuçları 49
6.1.1. Katalizör İçermeyen, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Deneme Sonuçları 49
6.1.2. Katalizör İlaveli, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Deneme Sonuçları 50
6.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Poliüretan Kaplama Sonuçları 51
6.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Poliüretan Kaplama Deneme Sonuçları 51
6.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Deneme Sonuçları 64
6.2.3. Akrilik Poliol Miktarı Değişiminin PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçları 66
6.2.4. Farklı Silika Tipi ve Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçlar 69
6.2.5. Püskürtme Yönteminde Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçları 72
7. SONUÇLAR 76

KAYNAKLAR 78
ÖZGEÇMİŞ 83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
Θ_A-Θ_R	:	İlerleyen-gerileyen temas açısı
Θ	:	Temas açısı
Θe	:	Denge temas açısı
Θ_0	:	Statik temas açısı
r	:	Pürüzlülük faktörü
s	:	Saniye
Al_2O_3	:	Alüminyum oksit
APDMS	:	Aminopropildimetoksimetilsilan
A-PU	:	Amfilik poliüretan
ASTM	:	Amerikan Society for the Testing of Materials
BDO	:	1,4-bütandiol
CAH	:	Temas açısı karmaşası
CNT	:	Karbon nanotüp
CrO_3	:	Krotrioksit
DBDI	:	Dibenzildiizosiyanat
DBTDL	:	Dibütiltindilaurat
DDDI	:	Dimetildifenildiizosiyanat
DDS	:	Dimetildiklorosilan
FPMA	:	Florlupolimetakrilat
F-PU	:	Florlu poliüretan
HDI	:	Hekzametilendiizosiyanat
HEA	:	Hidroksietilakrilat
HEMA	:	Hidroksietilmetakrilat
HMDS	:	Hekzametilendisloksan
HTP	:	Hidroksi tourmalin partikülleri
IPDI	:	İzoforondiizosiyanat
MDI	:	Metilendifenil dizosiyanat
MOCA	:	Diklorindiamindifenilmetan

NDI	:	Norbornan diizosiyanat
NP_S	:	Fonksiyonalize silika
ODDA	:	Oktadekanamid
PB	:	Polibütadien
PCL	:	Polikaprolakton glikol
PDMS	:	Polidimetil siloksan
PEG	:	Polietilen glikol
PMMA	:	Polimetil metakrilat
PP	:	Polipropilen
prePU	:	Poliüretan ön polimeri
PTFE	:	Politetrafloroetilen, Teflon
PU	:	Poliüretan
PVDF	:	Polivinilidenflorit
SAPU	:	Süperhidrofobik akrilik poliüretan
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
$SiCI_4$	:	Silikontetraklorür
SiO_2	:	Silika
SLO	:	Sıvı oligoester
TDI	:	Toluen diizosiyanat
TEA	:	Trietilenamin
TEOS	:	Tetraetil ortosilika
TMDI	:	Trimetilhekzametilendiizosiyanat
TiO_2	:	Titanyum oksit
XDI	:	Ksilendiizosiyanat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No		Sayfa
2.1:	İzosiyanat ve poliol reaksiyonu ile poliüretan oluşumu.	3
2.2:	Poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri.	3
2.3:	İzosiyanat türleri.	4
3.1:	Hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey üzerindeki temas açısı değerleri.	8
3.2:	a) Nilüfer (Lotus) çiçeğinin yaprağı, b) Kelebek kanadı üzerindeki su damlası fotoğrafı.	10
3.3:	Lotus yaprağının farklı büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri.	11
3.4:	a) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü b) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının elektron mikroskobu görüntüsü.	11
3.5:	Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi.	12
3.6:	Bir su damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimleri.	14
3.7:	Katı yüzeyinde sıvı damlası.	14
4.1:	PU/ TMS-SiO_2 kaplama hazırlama şeması.	23
4.2:	a) Kaplanmamış alüminyum ayna görüntüsü b) Püskürtme ile kaplanan yüzey görüntüsü c) Spin kaplama ile kaplanan yüzey görüntüsü.	24
4.3:	Nanoparçacık miktarı ile temas açısı değişimi: a) PU kaplı yüzey b) PDMS kaplı yüzey.	28
4.4:	a) PU/SiO_2 @HD-POS kaplamalarının temas açısı ve kayma açılarının C_{SiO_2}'nin artmasıyla değişimi. C_{SiO_2} b) 0, c) 2 ve d) 6 mg ml^{-1} ile PU/SiO_2 @ HD-POS kaplamalarının SEM görüntüleri.	31
4.5:	Süperhidrofobik WPU/F-SiO_2 Nano Kompozit Kaplamanın Üretim Prosedürünün Şematik Gösterimi. 1) bir sonraki aşamadan önce 20 dakika boyunca depolanan WPU kaplamanın ilk püskürtülmesidir. 2) daha sonra F-SiO_2 nanoparçacık süspansiyonunun püskürtülmesidir.	33

4.6: ATO/WPU süperhidrofob, ısı yalıtımlı film uygulama proses şeması. 33
5.1: Poliüretan sentezi için gerekli olan akrilik poliol ve izosiyanat miktarının hesaplanması. 38
5.2: Hidrofilik ve hidrofobik silika yapısı. 39
5.3: DBTDL yapısı. 40
5.4: Badger 175-7 kalem sprey tabancası. 43
5.5: Dijital mikrometre. 46
5.6: a)Kalem ölçüm aparatı b)Kalem sertlik testi uygulama seti. 46
5.7: NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskop cihazı. 47
5.8: KSV CAM 200 temas açı ölçüm cihazı. 47

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No		Sayfa
5.1:	Kullanılan akrilik polioller ve isimleri.	36
5.2:	Kullanılan akrilik polioller ve özellikleri.	37
5.3:	Kullanılan izosiyanatlar ve özellikleri.	37
5.4:	Kullanılan izosiyanatlar ve özellikleri.	37
5.5:	Kullanılan fumed silikalar ve özellikleri.	39
5.6:	Kullanılan toluen solventin özellikleri.	40
6.1:	Poliol ve izosiyanat içeren PU kaplama sonuçları.	49
6.2:	Poliol ve izosiyanat içeren katalizör ilaveli, katkı içermeyen PU kaplama sonuçları.	50
6.3:	P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik testi sonuçları.	52
6.4:	P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	54
6.5:	P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız, katalizör ilaveli PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	55
6.6:	P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	58
6.7:	P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	59
6.8:	P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız, katalizör ilaveli PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.	61
6.9:	P1 ve P2 poliollerinin Aerosil R 974, I1, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem	64

sertlik sonuçları.
6.10: Farklı akrilik poliol ve silika konsantrasyonlarında hazırlanan poliüretan kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları. 67
6.11: Farklı silika tipi ve silika konsantrasyonlarında hazırlanan poliüretan kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları. 70
6.12: Püskürtme yönteminde farklı silika konsantrasyonlarında hazırlanan poliüretan kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları. 74

1. GİRİŞ

Süperhidrofobik yüzeylerin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Süperhidrofobik yüzeylere duyulan ilginin ana sebepleri; süperhidrofobik yüzeylerin kendi kendini temizleyebilmesi, yosun oluşumunu engellemesi, buz tutmama özellikleri şeklinde sıralanabilir. Suyu iten yüzeylerin gerek endüstride gerekse de akademide birçok uygulaması vardır: pencereler, güneş panelleri, çanak anten yüzeyleri, yol işaretleri, uçaklar ve rüzgâr türbini kanatları, kamera koruyucu cam yüzeyleri bu uygulamalardan bazılarıdır.

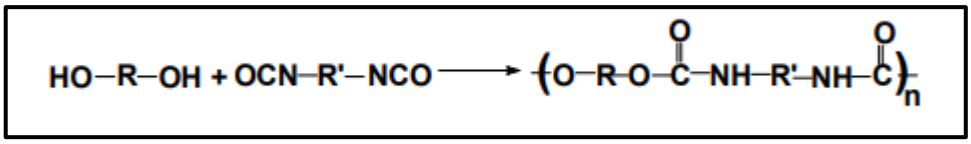
Bu tez çalışmasının amacı yüksek çizilme dayanımına sahip, mekanik olarak sağlam, süperhidrofob poliüretan kaplamaların, akrilik poliol, muhtelif izosiyanat ve nanoboyutlu inorganik partiküller kullanılarak sentezlenmesi ve karakterizasyonudur. Poliüretan kullanarak süperhidrofobik karakterli yüzeyler elde edilmek istenmesinin sebebi, poliüretanın kolay ve düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile elde edilebilir olması, mekanik ve kimyasal dayanımının yüksek olması ve kolay şekillendirilebilir olmasıdır. Akrilik poliol ve izosiyanat kullanılarak elde edilen poliüretan çözeltisi içerisine inorganik partiküller eklenmiştir. Hazırlanan kaplama çözeltisi cam, alüminyum ve kağıt gibi farklı yüzeyler üzerine sprey yöntemi ile kaplanmış, kaplamaların optik mikroskop görüntüleri, temas açısı ölçümleri ve ASTM 3363 standardına uygun olarak kalem sertlik testleri yapılmıştır.

2. POLİÜRETANLAR

Üretan kimyasının başlangıcı 1849 yıllarına dayanmaktadır. O yıllarda Wurtz ve Hoffman izosiyanat ve hidroksil bileşiğini kapsayan bir reaksiyonu kayda geçmişlerdir. Dr. Otto Bayer 1937 yılında reaksiyon için ticari bir kullanım alanı bulmuştur ve endüstri naylon ile rekabet etmek için polyester esaslı üretan polimerlere yönelmeye başlanmıştır. İkinci dünya savaşının başlamasıyla kullanılan ana malzemelerin azalması, fiberler, köpükler ve kaplamalar için üretan malzemelerin geliştirilmesi zorunlu kılınmıştır. Savaş esnasında, büyük ölçüde farklı alanlarda kullanılmak üzere uçak cilaları ve dayanıklı kıyafetlerin kaplamaları gibi başka uygulamalar da geliştirilmiştir. Başlangıç olarak polyester, poliol bileşikleri ve diizosiyanatlar tercih edilmiştir. Fakat proses oldukça zor olduğu için maliyetleri oldukça artmış olup poliüretan endüstrisi hidroksil malzemeler yerine başka malzemeler aranmaya başlanmıştır. 1957 yılında çok geniş kullanım alanı olan köpük malzemeler oldukça düşük maliyete sahip polyesterler olarak ortaya çıkmıştır. Poliüretanlar yapılarında diizosiyanat ve diol gruplarını çeşitli oranlarda ve kombinasyonlarda içeren polimer grubudur. Poliüretanların, polimer grupları arasında çok kullanılmasının sebebi, sıvı monomerlerden, düşük enerji gereksinimi olan bir süreç ile elde edilmesidir. Ayrıca yumuşak, doğrusal elastomerlerden sert termoset köpüklere kadar yaygın bir ürün grubunu oluşturmasıdır [Zlatanic et al., 2004].

2.1. Poliüretanların Yapısı

Üretan grubu, alkol ve izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşur. Böylece, poliüretan da iki veya daha fazla hidroksi grubu taşıyan diol veya poliol ile iki veya daha fazla izosiyanat grup taşıyan diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu meydana gelir. Poliüretanlar, sentezlerinde kullanılan bileşenlerin yapıları veya kullanılan zincir uzatıcıların zincir uzunluğuna bağlı olarak çok farklı özelliklerde hazırlanabilirler. Poliüretan reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmiştir.

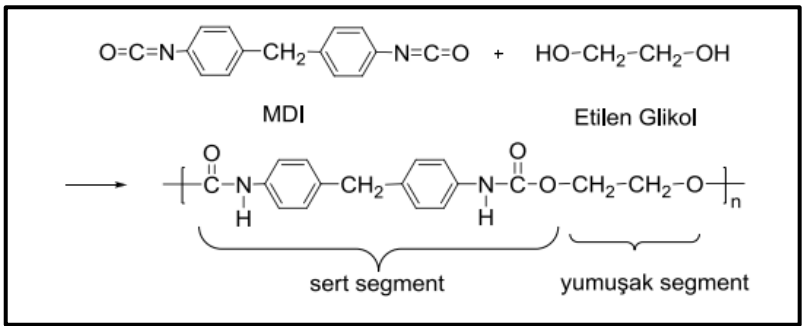


Şekil 2.1: İzosiyanat ve poliol reaksiyonu ile poliüretan oluşumu.

Poliüretan sentezinde kullanılan diizosiyanatın, diolün ve çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler. Bu da ürünün özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, kullanılan diollerin molekül ağırlıkları ve dolayısı ile zincir uzunluklarındaki değişime bağlı olarak poliüretanın özellikleri de değişebilir [Zlatanic et al., 2004].

Poliüretanlar, sert ve yumuşak segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Poliollerin oluşturduğu yumuşak segmentler, poliüretana elastomerik özellik kazandırırken, diizosiyanatların oluşturduğu sert segmentler ise mekanik özelliklerden sorumludur. Sert üretan segmenti ile yumuşak poliol segmenti arasında kimyasal ve termodinamik uyumsuzluk nedeniyle faz ayrımı bulunur. Faz ayrımının derecesi, polimer zincirleri arasında kullanılan hidrojen bağları, polarite, bileşim ve segmentlerin uzunluğu gibi faktörlere bağlıdır.

Şekil 2.2'de 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ile etilen glikol monomerlerinden oluşan poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri şematik olarak gösterilmiştir.



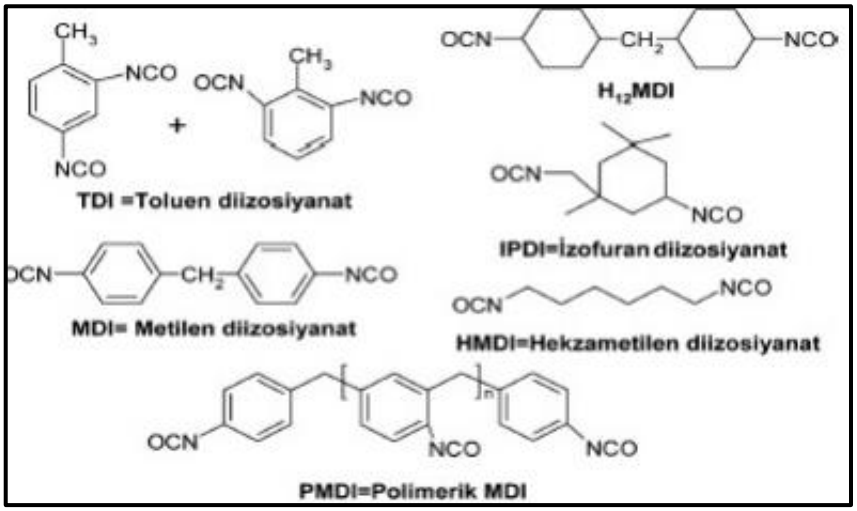
Şekil 2.2: Poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri.

Çapraz bağlanma miktarı poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen diğer bir önemli parametredir. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert

ve yumuşak segmentlerin oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir [Tsai et al., 1998].

İki veya daha fazla NCO grubu içeren izosiyanatlar poliüretan oluşturmak için gerekli ana bileşenlerden bir tanesidir. 1848 yılında Wurtz tarafından sentezlenmişlerdir [Wurtz, 1848]. İzosiyanatlar çok reaktif ve düşük molekül ağırlıklı malzemeler olduğu için bu özelliği sayesinde polimer yapımında kullanılmaktadır. 3 farklı gruba ayrılırlar (Aromatik-Alifatik-Sikloalifatik). En önemli grubu aromatikler oluşturur. Sebebi ise aromatik yapılı izosiyanatların diğer iki gruba göre daha aktif olmaları ve ticari olarak daha kolay bulunabilmeleridir.

Alifatik izosiyanatlar genellikle, nihai üründe belirli bazı özellikler elde edilmek isteniyorsa kullanılmaktadır. Genel olarak poliüretan sentezinde kullanılan izosiyanatlar şunlardır; 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-fenil 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.



Şekil 2.3: İzosiyanat türleri.

Poliüretan üretiminde kullanılan diğer ana bileşen poliol olarak bilinen hidroksil son gruplu bileşiklerdir. Kullanılacak poliolün seçimi yapılırken son ürünün uygulama alanı dikkate alınmalıdır. Polioller yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir.

Poliüretan endüstrisinde polieter tip ve poliester tip poliol kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan poliollerin %80-90'ı polieter poliollerdir. Polieter dioller genellikle düşük molekül ağırlıklıdır ve propilen oksit ve etilen oksitten elde edilir [Beşergil, 2008]. Hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip poliüretan üretmek için polieter polioller, çözücü direnci yüksek ve fiziksel özellikleri iyi olan poliüretan üretmek için ise poliester polioller kullanmak gerekir [Gültekin, 2006].

Polioller, ester, akrilik, eter, amid ve hidroksil ile birlikte farklı fonksiyonel gruplar içerirler. Poliüretanın özellikleri ayrıca başlatıcı poliolünün molekül ağırlığı kadar, çapraz bağlanma derecesine de bağlıdır. Yüksek oranda dallanmış polioller, dayanıklı mükemmel termal mukavemete sahip ve poliüretan oluşumuna sebep olurken, daha az dallanmış polioller poliüretana daha iyi bir esneklik ve kimyasal stabilite kazandırmaktadır. Polioller, serbest OH sayısı ya da molekül ağırlıklarına göre tanımlanırlar. Poliollerde hidroksil (OH) sayısı molekül ağırlığı ile ters orantılıdır.

2.2. Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Poliüretanlar, sahip oldukları özelliklerden dolayı birçok sektörde diğer polimerlerin yerini almaktadır. Otomotiv, yapı, tekstil ve boya sektöründen tıbba kadar oldukça farklı alanlarda uygulama alanına sahiptir. Yapılarında bulundurdukları izosiyanat ve poliole göre poliüretan köpükler, tahta görünümlü poliüretanlar ve poliüretan akrilatlar olarak sınıflandırılabilir. Son ürünün özellikleri kullanılan bu poliol ve izosiyanata bağlıdır. Bunların çeşidine göre poliüretanlar; poliüretan akrilatlar, esnek poliüretanlar, rijit poliüretanlar, tahta görünümlü poliüretanlar ve termoplastik poliüretanlar olarak sınıflandırılabilir.

2.2.1. Poliüretan Akrilatlar

UV ile sertleşebilen kaplamalar, solvent içermemesi nedeni ile çevreci sistemlerdir. Ticari açıdan poliester ve akrilatlar büyük öneme sahiptirler. Tek başına akrilatlar, genel anlamda çeşitliliğinin bir aynası olarak görülebilir. 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. Diol olarak farklı molekül ağırlıklarında PEG (polietilen glikol), PPG (polipropilen glikol) veya çeşitli poliester dioller sıklıkla tercih edilmektedir. Son yıllardaki çalışmalarda silikon esaslı ya da flor içeren dioller kullanıldığını görebiliriz. Flor ve silikonun düşük yüzey enerjili olmaları neticesinde, özellikle düşük sürtünmeli ve kolay temizlenebilir su tutmayan kaplamaların hazırlanması için dizayn edilmektedirler.

2.2.2. Esnek Köpük Poliüretanlar

Poliüretan köpükler, iki komponentli sıvı karışımlardır. Genellikle "A" ve "B" komponenti olarak adlandırılırlar. "A" bileşeni genel olarak sadece izosiyanattan oluşurken "B" komponenti, poliol karışımı, poliol, katalizör, katalizör karışımı, stabilizatör, şişirme ajanı, alev geciktirici ve diğer bazı katkılar ile formüle edilebilir. Esnek poliüretan köpükler deformasyonu düşük olmasıyla birlikte, daha yumuşak ve daha sağlamdır. Kullanılacağı alana göre üreticisi tarafından gerekli yoğunlukta üretilir. Poliüretanlarla tasarımcıların hayal ettikleri her ürün elde edilebilir.

2.2.3. Sert (Rijit) Köpük Poliüretanlar

Sert köpükler, daha çok ısı izolasyonu amacıyla buzdolaplarında, dondurucularda, çeşitli depolama tanklarında ve binalarda kullanılır. Poliüretan sert köpük, kapalı hücreli, hücresel yapılı, düşük yoğunlukludur. Bu sistemler için kullanılan polioller daha çok düşük molekül ağırlıklı ve yüksek fonksiyonaliteye sahiptir. Polieter bazlı polioller rijit istemlerde yaygın olarak kullanılırken, poliester esaslı polioller gerek polieter poliollere göre yüksek fiyatlı olmasından dolayı gerekse de çok fonksiyonlu olarak hazırlanmalarındaki zorluklardan dolayı çok fazla tercih edilmemektedir. Poliester esaslı poliollerin yanmaya karşı daha dirençli olmaları ve termal kararlılıklarının daha yüksek olması polieter poliollerden daha üstün olan özellikleridir. İzosiyanat olarak polimerik MDI, en çok tercih edilen izosiyanat olarak gösterilebilir. NCO/OH olarak belirtilen izosiyanat indeksi denilen parametre genellikle birden büyüktür.

2.2.4. Tahta Benzeri Poliüretanlar

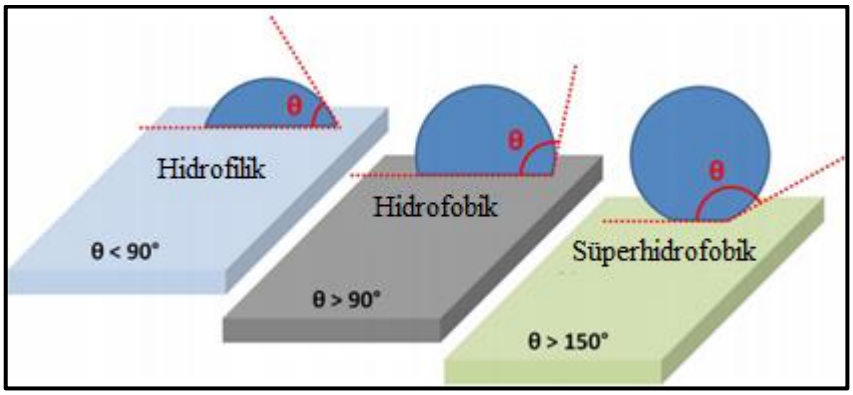
Son yıllarda özellikle mobilya sektöründe kullanılmak üzere üretilmektedirler. Bu ahşap taklidi ürünlerin rijit köpüklerden çok büyük farkları yoktur. “A” komponenti olarak polimerik MDI (PMDI, PAPI), “B” komponenti ise genel olarak poliol, katalizör, stabilizatör ve diğer katkılardan oluşur.

2.2.5. Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik poliüretan malzemele ısıtıldığında yumuşayan, soğutulduğunda sertleşebilen ve bu özellikleri ile ekstrüzyon, enjeksiyon gibi ısıl işlem proseslerinde rahatça işlenebilen bir özelliğe sahiptir. Kendine has moleküler yapısı ile iyi bir performans gösterir ve formülasyonundaki polieter ve poliester yapılarının düzenlenebilmesi ile farklı kimyasal özellik ve dayanımlara da sahip olmaktadır. Bu ürünlerde sert kısımları genellikle bütandiol ve MDI oluştururken, yumuşak kısımlar çeşitli poliester ya da polieter poliollerden meydana gelmektedir.

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

Süperhidrofobiklik, bir yüzeyin su damlalarını itme eğilimidir. Yüzey üzerindeki su damlacığına yüksek bir temas açısı (>150°), düşük temas açısı histerezisi (<10°), düşük kayma açısı (<5°) sağlıyorsa süperhidrofobik bir yüzey olarak nitelendirilir [Jeevahan et al., 2018], [Shirtcliffe et al., 2008]. Şekil 3.1'de yüzeye damlatılan su damlasının hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey ile yaptığı açı görülmektedir [Oberli et al., 2014]. Süperhidrofobik yüzeylerin önem kazanması 2000 yılından sonra olmuştur. Erbil ve arkadaşları plastiğin süperhidrofob yüzeye dönüştürülmesi konulu çalışmalarında ucuz maliyetli ve temini kolay izotaktik polipropilen (i-pp) polimerini o-ksilen ve decalin gibi uygun solventlerde çözmüşlerdir. Ardından elde ettikeri çözeltiyi cam substratlara döküp, belirli sıcaklık altında buharlaştırma işlemine tabi tutup gözenekli jel bir film elde etmişlerdir. Bu işlemin ardından i-pp'yi eriterek elde ettikleri 104° statik temas açısını 160°'ye yükseltmişlerdir [Erbil et al., 2003].



Şekil 3.1: Hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey üzerindeki temas açısı değerleri.

Süperhidrofob yüzeyler üzerine yapılan çalışmalar genellikle; su-yağ dispersiyonlarının ayrımı, yüzeyin kendi kendini temizleyebilme özelliği, buğulanma önleyici, buzlanma önleyici, leke tutmama üzerine yapılmıştır [Valipour et al., 2014].

Katı bir yüzeyin sıvı ile ıslanabilirliği temas açısı değeri kullanılarak değerlendirilir. Doğal süperhidrofobik yüzeylerin oluşumundan ilham alınarak yapay süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulması düşünüldü. Nilüfer bitkisinin yapraklarının

kendini temizleyebilme özelliğine sahip olması, bilim dünyası için bir ilham kaynağı olmuştur [Neinhus and Barthlott, 1997]. Nilüfer (Lotus) bitkisi, kirli ve çamurlu ortamlarda yetişir. Böyle bir ortamda yetişmesine rağmen bitkinin yaprakları sürekli temizdir. Bunun sebebi, bitki üzerine en ufak bir toz zerresi geldiği zaman bitkinin yapraklarını hemen sallaması ve toz taneciklerini belirli noktalara doğru itmesidir. Yaprağın üzerine düşen yağmur damlaları da bu noktalara doğru yönlendirilir ve oradaki tozları süpürerek geride tamamıyla temiz bir yüzey bırakır. Lotus bitkisi yaprağının bu özelliğe sahip olması, yaklaşık 160° temas açısına ve 5° kayma açısına sahip olması sebebiyledir. Bu aşırı su itici özellik ve kendini temizleyebilme performansı "Lotus Etkisi" olarak bilinir. 1996 yılı öncesi yapılan süperhidrofobik yüzey çalışmalarında pürüzlü yüzey geometrisi ve statik temas açısı arasındaki ilişkiye dikkat edildi [Shibuichi et al., 1996]. Lotus yaprakları botanikçi iki Alman bilim adamı Barthlott ve Neinhuis tarafından 1997'de incelenmiştir. Barthlott ve Neinhuis Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile lotus bitkisinin yaprağını görüntülemiş, yaprakta mikro ve nano yapılar olduğunu, ayrıca yaprağın üzerinde bir kimyasal madde bulunduğunu gözlemlemiştir [Neinhuis and Barthlott, 1997]. Araştırma sonucunda süperhidrofobik yüzeylerin oluşumunun iki şekilde olabileceği ortaya kondu. Bunlardan ilki düşük yüzey enerjili materyallerin pürüzlendirilmesi [Feng et al., 2009], [Latthe et al., 2014], ikincisi ise düşük yüzey enerjisine sahip olan materyallerle pürüzlü yapıların modifikasyonudur [Latthe et al., 2014], [Wu et al., 2005].

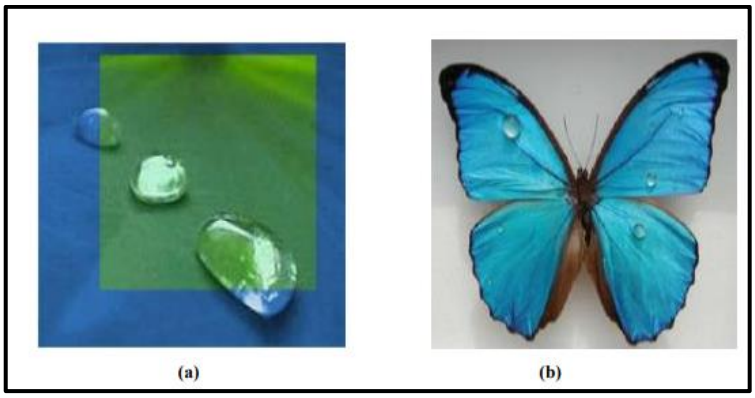
Son 20 yılda hidrofobik bir yüzey üzerinde pürüzlülük oluşturarak ya da pürüzlü olan bir yüzeye düşük yüzey enerjisine sahip malzemeler ilave edilerek süperhidrofobik yüzey oluşturma üzerine çalışmalar yapılmıştır. Uygun pürüzlülükleri oluşturmak için kimyasal çöktürme, elektrodepozisyon, aşındırma, yerinde büyüme, plazma işlemi gibi metotlar kullanılırken, yüzey enerjisini azaltacak substrat üzerinde polimerizasyon, kimyasal buhar birikimi, ısıl işlem, çözelti daldırma gibi metotlar kullanıldı.

3.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğal süperhidrofobik yüzeylerin temas açısı 150° ile 165° arasında değişmektedir. Bu yüzeylere, lotus yaprağı, kelebek kanadı, kertenkele ayağı, namib

çölü böceği, gül yaprağı örnek verilebilir. Doğal süperhidrofobik yüzeyler üzerinde son yıllarda çokça incelemeler yapılmıştır. Süperhidrofobikliğin bilim dünyasıyla tanışması nilüfer bitkisi yaprakları sayesinde olmuştur. Nilüfer (Lotus) bitkisi, kirli ve çamurlu ortamlarda yetişir. Böyle bir ortamda yetişmesine rağmen bitkinin yaprakları sürekli temizdir. Bunun sebebi, bitki üzerine en ufak bir toz zerresi geldiği zaman bitkinin yapraklarını hemen sallaması ve toz taneciklerini belirli noktalara doğru itmesidir. Yaprağın üzerine düşen yağmur damlaları da bu noktalara doğru yönlendirilir ve oradaki tozları süpürerek geride tamamıyla temiz bir yüzey bırakır. Lotus bitkisi yaprağının bu özelliğe sahip olması, yaklaşık 160° yüksek temas açısına ve 5° kayma açısına sahip olması sebebiyledir.

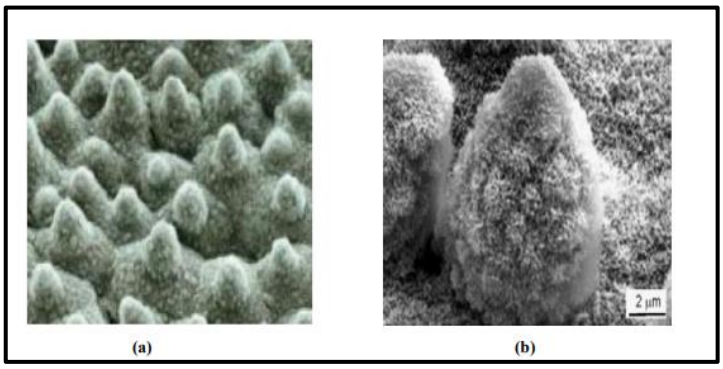
Nilüfer bitkisinin yapraklarının kendini temizleme özelliğinden dolayı pek çok Asya kültüründe saflığın sembolü sayılır. Nilüfer yaprağı gibi doğada kendi kendini temizleme özelliğine sahip çok sayıda yüzey mevcuttur. Kuşların kanatları, kelebekler ve çok sayıda bitkinin yaprakları buna örnek olarak verilebilir. Şekil 3.2'de lotus yaprağı ve kelebek kanadı üzerindeki su damlasının kendiliğinden yüzeyden uzaklaştığı görülmektedir [Neinhus and Barthlott, 1997].



Şekil 3.2: a) Nilüfer (Lotus) çiçeğinin yaprağı, b) Kelebek kanadı üzerindeki su damlası fotoğrafı.

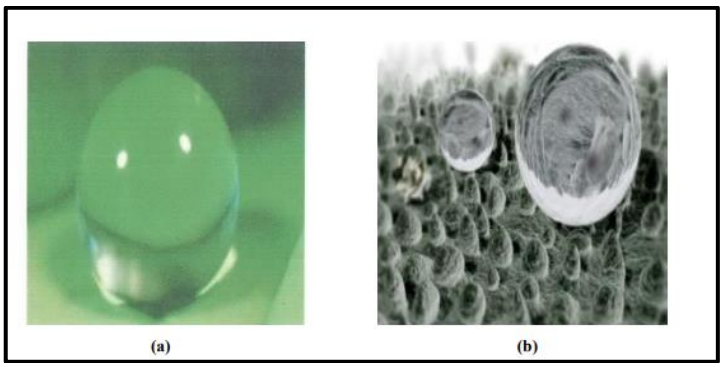
Bilim adamları, lotus yüzeyinin yapısını incelemek ve bu üstün özelliklere nasıl sahip olduğunu araştırmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzeyi görüntülemiştir ve makroskobik olarak çok düzgün görünen bir yüzeyin mikroskobik ölçekte yüksek miktarda pürüzlülük içerdiğini gözlemlemiştir. Şekil 3.3'de nilüfer yaprağı üzerindeki morfolojiyi gösteren farklı büyütmelerdeki lotus yaprağının

elektron mikroskop görüntüsü yer almaktadır. Mikro ve nano büyüklükteki hidrofobik balmumu kristalleri mikro yapıda dikkat çekmektedir [Neinhus and Barthlott, 1997].



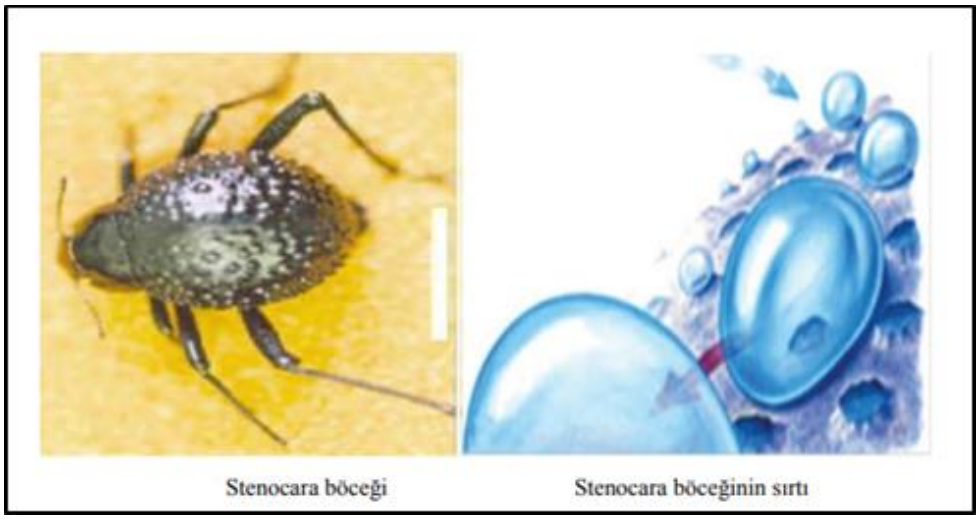
Şekil 3.3: Lotus yaprağının farklı büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri.

Şekil 3.4, nilüfer yaprağı üzerindeki su damlasının ve bu su damlası ile yüzeydeki pürüzlülük yaratan kristallerin durumunu göstermektedir. Pürüzlerin arası hava paketçikleri ile doludur. Balmumu kristallerinin zor ıslanabilir olmasından ve çok sayıda ki hava paketçiklerinin varlığından dolayı yüzeydeki su damlaları en kararlı hal olan küresel damlaları oluşturmaktadır. Bununla birlikte yüzeydeki kirler, genellikle yaprakların pürüzlü yapısından büyük oldukları için yüzeyde tutunamazlar. Bu sebeplerden dolayı temas alanı ve ara yüzey etkileşimi minimize edilmiş olur. Böylece nilüfer çiçeğinin üzerindeki kirler, küresel su damlaları yoluyla yaprak yüzeyinden yuvarlanarak uzaklaşır ve bu sayede geriye tertemiz bir yüzey kalır. Lotus yaprağının kendi kendini temizleyebilme özelliğinden ilham alınarak, yüzeyin hiyerarşik geometrisi ve uygun yüzey kimyasal bileşimi meydana getirilip yapay süperhidrofobik yüzeyler çalışıldı [Liu et al., 2010].



Şekil 3.4: a) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü,
b) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının elektron mikroskobu görüntüsü.

Doğada ilham verici süperhidrofobik yüzeye sahip bir diğer canlı ise namib çölü böceğidir. Atlantik okyanusu kıyısındaki Namib çölünün dünyanın en az yağmur alan bölgelerinden birisi olduğu bilinir. Az miktarda yağan yağmur da yüksek sıcaklıktan dolayı hemen buharlaşarak havaya karışır. Namib çölündeki tek nem kaynağı, sabahın erken saatlerinde Atlantik üzerinden esen rüzgârdır. Namib çöl böceği, sabahın erken saatlerinde bir kum tepeceğinin üzerinde, kanatları rüzgârı 45° açıyla bakacak şekilde durur ve nemli rüzgârın esmesini bekler. Rüzgârın içindeki normalden daha küçük su damlacıkları, Stenocara'nın kanatlarındaki yumruların üzerinde toplanmaya başlar. Zamanla biriken su damlacıkları, belirli bir büyüklüğe ulaşınca yerçekiminin etkiyle aşağı doğru hızla yuvarlanıp çok kısa süre içerisinde böceğin ağzına düşer ve böylece böcek sabah taze suyunu içmiş olur. Böceğin hayatta kalmasını sağlayan kanatları üzerindeki mikro ve nanoyapılar, bilim insanlarını hayretler içerisinde bırakmaktadır. Şekil 3.5'de Stenocara'nın kanatlarını kaplayan yumruların üzerinde 0,5 mm çapındaki krateri andıran çukurcuklar bulunduğu görülmektedir. Süperhidrofobik özelliğe sahip yumrular, kanat üzerinde 0,5-1,5 mm aralıklarla dizilmiş ve aralarındaki çukurcuklar ise suyu seven hidrofilik özelliğe sahiptir [Özgür vd., 2007].



Şekil 3.5: Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi.

Kelebek kanatları süperhidrofobik özelliğe sahip olmasının yanında yansıma önleyici özelliğe de sahiptir. Yansıma özelliğinin süperhidrofob özellik ile birleştiği kelebek kanadına benzer yapılar, yapay olarak çalışılmak istenen bir konudur.

Liu ve arkadaşları Cicida kanadına benzer bir alüminyum replikasyon şablonu kullanarak nano yapılı polystiren hidrofob yüzeyler üretmeyi başarmışlardır [Liu et al.,

2010]. Araştırmacılar doğadan ilham alarak üretmek istedikleri süperhidrofob yüzeyleri, polimerlerden metallere kadar çeşitli materyalleri kullanarak, hem karmaşık hem de çok basit teknikler geliştirerek üretmeyi başarmışlardır [Shitcliffe et al., 2008].

3.2. Yapay Süperhidrofob Yüzeyler

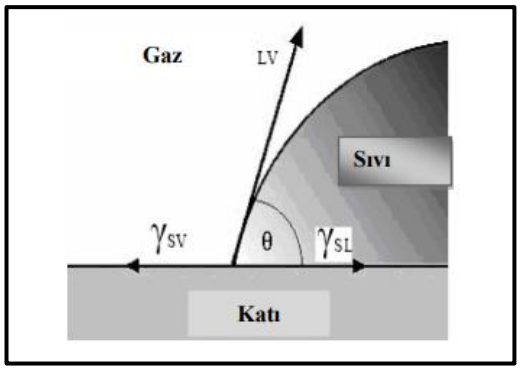
Nilüfer yaprağının üzerinde hem su itici özellik bulunması hem de organik-inorganik kirlilik oluşmaması nedeniyle kendini temizleme özelliğine sahip olması, süperhidrofobik yüzeylerin yapay olarak üretiminin yolunu açmıştır.

1990'ların sonlarına doğru, süperhidrofobik yüzeylerin senteziyle ilgili birçok makale yayınlandı. Erbil ve arkadaşları, 2003 yılında ucuz bir polimer olan polipropileni kullanarak, çok sayıda yüzeye uygulanabilir nitelikte olan ve süperhidrofobik kaplama oluşturabilen basit bir yöntem geliştirmiştir. Polipropilen yavaşça 130°C'de sabit hacimdeki p-ksilen içerisinde çözünmüştür ardından bu polimer çözeltisi cam üzerine uygulanmıştır. Kaplama, çözücünün vakum etüvünde buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Polipropilenin pürüzlendirilmesi ile cam yüzeyi üzerinde süperhidrofobik bir yüzey sentezlenmiştir. Çözücünün miktarı, yüzeydeki pürüzlülük miktarının değişim göstermesine sebep olmuş ve artan pürüzlülük ile birlikte artan temas açıları gözlemlenmiştir [Erbil et al., 2003].

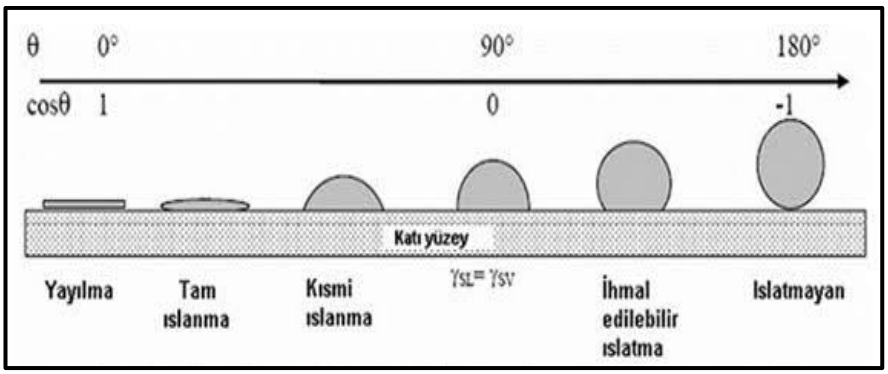
3.3. Süperhidrofobik Yüzeylerde Temas Açısı ve Islanma

Bir su damlacığı katı bir yüzey üzerine damlatıldığı zaman 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 meydana gelir.

Katı yüzeyin bu katı yüzey üzerindeki sıvı damlasıyla arasında oluşan katı-sıvı buhar fazlarının kesiştiği noktada oluşan teğet açısına yüzey temas açısı denir (Şekil 3.6). Temas açısının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur.



Şekil 3.6: Bir su damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimleri.



Şekil 3.7: Katı yüzeyinde sıvı damlası.

Katı-sıvı etkileşiminin zayıf olması yüksek temas açısına sebep olmaktadır. Temas açısının 90°'den küçük olduğu durumlarda sıvı katıyı ıslatır. Temas açısı 90°'den küçük olan yüzeyler hidrofilik yüzeyler olarak adlandırılır. Su damlasının katı yüzey üzerinde tamamen yayıldığı ve yüzeyle yaptığı açının 5°'den küçük olduğu durumda ise yüzey süperhidrofilik yüzey olarak adlandırılır. Katı sıvı etkileşiminin zayıf olması temas açısının yüksek olduğunu gösterir. Temas açısının 90°'den büyük olduğu durumda sıvı katıyı ıslatmaz ve yüzey hidrofobik olarak adlandırılır. Eğer su damlacığı küre haline gelme eğilimi gösterip küreselleşerek duruyor ve temas açısı değeri 150°'den büyük çıkıyor ise yüzey süperhidrofobik yüzey olarak adlandırılır (Şekil 3.7).

Temas açısını ölçmek için çok sayıda metot geliştirilmiştir. Günümüzde en yaygın kullanılan iki yöntemden ilki pürüzsüz düz bir katı yüzey üzerinde video kamera kullanarak statik temas açısı ölçümü, ikincisi ise hareketli bir katı levhanın test sıvısı içerisine daldırılmasıyla oluşan etkileşim kuvvetlerini ölçen dinamik temas açısı ölçümleridir [Erbil, 2006].

3.4. Süperhidrofob Yüzey Uygulamaları

3.4.1. Kaplama Metodu

Son yıllardaki çalışmalar incelendiğinde en yaygın uygulama yöntemi kaplama yöntemi olmuştur. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre avantajı daha kolay ve daha pratik olmasıdır. Kaplama çözeltisi bir kez hazırlandığında uygun olan farklı birçok maddeye uygulanabilmektedir. Kaplanacak substrat; püskürtme, daldırma, spin, fırça ile kaplama gibi yöntemlerden biri ile kaplanır. Substrat yüzeyinde pürüzlülük oluşturmak için uygulanan kimyasal aşındırma, atmosferik basınçlı plazma muamelesi gibi tamamlayıcı proseslerin kullanılmasıdır. Bu proses sırasında substrat yüzeyinde polimerleşme, kimyasal reaksiyon gibi olaylar meydana gelir ve süperhidrofobik kaplama elde edilir [Wen and Guo, 2016].

3.4.4.1. Kendi Kendine Birleşen Kaplama

Kendi kendine birleşen kaplama yönteminde, atomlar arasındaki kovalent bağ yapıları ile oluşan moleküller kullanılır. Moleküllerin tümünün ya da bir kısmının herhangi bir insan müdahalesi olmadan, bir nano yapılı form da kendiliğinden birleştiği teknolojidir. Bu yöntem kullanılarak yapılan bazı çalışmalara bakıldığında, Zhu ve arkadaşları indirgenmiş grafen oksit ile beraber, grafen oksidin uygun indirgenmiş termal prosesi ile modifiye edilen grafen köpük eldesi için çalışma yapmışlardır [Zhu et al., 2015], [Wen and Guo, 2016]. Yapılan çalışmada melamin köpük kullanılmıştır. Bunun sebebi melamin köpüğün, grafenin kendiliğinden birleşmesi için iskelet olarak termal stabiliteye, mekanik stabiliteye ve yüksek gözenekliliğe sahip olmasıdır. Modifiye edilen grafen köpüğün sudan yağ ayırma proseslerinde kullanılması düşünülmüştür. Elde edilen köpük, süperhidrofob özellik göstermiştir ve maliyeti düşüktür. Zhou ve arkadaşları da aynı yöntemi kullanarak pamuk yüzeylerde kendiliğinden birleşen grafen ve TiO_2 nanofilmi ile uyarıcı duyarlılığına sahip çok fonksiyonlu süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir [Zhou et al., 2015], [Wen and Guo, 2016].

Li ve arkadaşları Al yüzeylere kendiliğinden yerleşen layer-by-layer (tabaka tabaka) püskirtme ile kendi kendini yenileyen, mekanik olarak oldukça sağlam

süperhidrofob kaplamalar elde etmişlerdir [Li et al., 2010]. Kendi kendine birleşen kaplama yöntemi, gözenekli kaplamalarda düşük yüzey enerjisine sahip iyileştirici ajanların, kendiliğinden birleşme metodu ile kendini iyileştirme yeteneğini elde etmek için pratik bir yöntemdir. Bu metot için en önemli nokta moleküller için en uygun teknolojiyi seçmektir.

3.4.1.2. Aşı Kaplama

Bu yöntem, kendi kendine birleşen kaplama yöntemi ile kıyaslandığında, düşük yüzey enerjisine sahip substratın ya da uygun olan malzemenin Van der Waals etkileşimleri yerine kimyasal bağ ile hazırlanan alt tabaka bağlandığı süperhidrofob yüzey elde etme metodudur. Bu metot sahip olduğu güçlü kimyasal bağ kuvvetleri sebebiyle, uzun süre stabilite sağlayan süperhidrofobik yüzeylerin eldesinde önemli rol oynar. Aşı kaplama yöntemi kullanılarak birçok süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. Hafif reaksiyon koşulları, geniş monomer uyumluluğu, safsızlık toleransı özelliklerine sahip atom transfer radikal polimerizasyonu (SI-ATRP) ile aşı kaplama yöntemi bunlardan en önemlisidir [Wu et al., 2015], [Wen and Guo, 2016].

3.4.1.3. Doğrudan Kaplama

Doğrudan kaplama yöntemi, süperhidrofobik kaplamaların hazırlanıp kaplandığı en yaygın kaplama metodudur. Modifiye edilmiş toz ya da kolloidal nanopartikül gibi katkılar çözelti içerisinde homojen hale getirilerek daldırma, püskürtme ve spin kaplama gibi yöntemlerle direkt olarak kaplanır. Yaygın olarak kullanılan bu yöntem ile alakalı literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur.

Tang ve arkadaşları modifiye edilmiş nano silika parçacıklarının etanol içerisinde dispersiyonunu sağlamış ve kendini temizleyebilme özelliğine sahip, kimyasal stabilite gösteren, şeffaf süperhidrofob kâğıt üretmişlerdir. Daldırma yöntemi kullanılarak yapılan bu uygulama da süperhidrofobluk, silika konsantrasyonları ile ayarlanmıştır [Tang et al., 2014].

1994 yılında Reneker ve Doshi elektro spining yöntemini kullanarak süperhidrofob yüzey elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu yöntemle 50 nm ile birkaç mikron çapında hidrofob elyaf lif üretmeyi başarmışlardır. Çalışma ilerletilerek 2004

yılında daha küçük çapta lifler üretilmiştir. Elde edilen liflerin hidrofob özellik gösterdiği, su iticiliğinin mükemmel olduğu ve çok düşük temas açı karmaşasına sahip olduğu belirtilmiştir [Bolgen et al., 2005], [Doshi and Reneker, 1995]. Elektro spin yöntemi kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada, Erbil ve arkadaşları, perfloroetil alkil metakrilat, metil metakrilat ve bütil akrilat içeren kritik karbondioksit ile sentezlemiş oldukları terpolimerden, dimetilformamid çözeltisi kullanarak eletro spin yöntemiyle süperhidrofob ve aynı zamanda süperoleofob özelliği olan nanofiber üretmişlerdir [Erbil et al., 2012].

Yoon ve arkadaşları orgonosilan kaplı alkol içinde hazırlanan alüminyum partiküllerini cam yüzeyler üzerine elektro spin yöntemiyle direkt olarak kaplamıştır. Kaplamanın yüksek şeffaflıkta olduğu, mekanik dayanımının ve UV direncinin yüksek olduğu görülmüştür. Buna karşılık asit çözeltilerine karşı dayanıksız olduğu bildirilmiştir [Yoon et al., 2015]. Süperhidrofobik nanokompozit kaplamalar konusunda Zhou ve arkadaşları polibenzoksazin ve TiO_2 kullanarak termal kür işlemi ile cam yüzeye iyi yapışan kompozit filmler elde etmişlerdir [Zhou et al., 2015].

Süperhidrofobik nanokompozit film oluşturmak için kullanılan TiO_2, silika, alüminyum katkılara ek olarak Gup ve arkadaşları yaptıkları çalışmada dopaminesilika trimetilsilil modifiye (DSTM) jel tozlarını kullanmışlardır. Kullanılan bu jel tozları etanol içerisinde dispersiye ederek süperhidrofob kaplama çözeltisi hazırlamışlardır. Hazırlanan bu kaplama çözeltisi, pamuklu kumaş, bakır tel örgü, alüminyum folyo, sünger, ahşap gibi yüzeylere uygulanmıştır [Si et al., 2015], [Wen and Guo, 2016].

3.4.2. Kimyasal Biriktirme Yöntemi

Özellikle metal yüzeyler için geliştirilen popüler ve önemli yöntemlerden biri de elektro biriktirme, kimyasal biriktirme, kimyasal buhar biriktirmesi gibi çeşitleri bulunan biriktirme yöntemleridir. Elektro biriktirme yöntemi pürüzlülük elde etmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Elektro biriktirme yönteminde düşük yüzey enerjisine sahip malzemelerin ana substrat üzerine konulması ile süperhidrofobik yüzeyler oluşturulur. Bu yöntemin geniş alt substrat yüzeylerde uygulanması çok kolaydır. Bir diğer avantajı ise endüstriyel açıdan düşük maliyetli olmasıdır. Süperhidrofob yüzey eldesi için çeşitli metal yüzeylerde (çelik, bakır substratları, alüminyum alaşımları) uygulanabilir [Wen and Guo, 2016]. Biriktirme metotları cam

ve metal yüzeylerde uygulanabilirliği açısından kullanışlı bir yöntem olmakla beraber bu substratların geniş parçalarına uygulanabilirliği açısından da yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir.

3.4.3. Kristal Büyütme

Bu yöntemde, karmaşık yapılı yüzeylere işlem uygulanarak yüzeyde basit kar tanesi şeklinde kristal yapılar oluşturulur. Soğutma, çözücü ekleme, buharlaştırma gibi işlemler ile oluşturulacak kristalin şekli ve büyüklüğü ayarlanır. Süperhidrofobik yüzey elde etmek için kullanılacak malzemenin de özünde hidrofob olması gerekir. Bu metot ilk olarak Tsujii ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Tsujii ve arkadaşları allil keten dimer (AKD) kullanarak soğutma işlemi sonucunda 174º'lik açı elde etmişlerdir [Mohammadi et al., 2004].

4. POLİÜRETAN İÇEREN SÜPERHİDROFOB KAPLAMALAR

Süperhidrofobik yüzeyler ile ilgili çalışmalara her geçen gün bir yenisi eklendi ve yapılan araştırmalar ilerletildi. Bu süreçte hazırlanan süperhidrofobik yüzeylerin aşınma ve yıpranma direncinin yüksek yani mekanik dayanımının yüksek olması istendi. Bu konuyla ilgili yapılan araştırmalar sonucunda, mekanik dayanım artışının poliüretan ile elde edilebileceği fikri ortaya çıktı. 2007 yılından sonra bu konuyla ilgili birçok çalışma yapılmış ve süperhidrofobik yüzey kaplamaları için nanopartikül katkı ilavesi olmadan, doğal lotus yaprağı doğal süperhidrofobik yüzey için kalıp olarak kullanılarak ayrıca yüzey morfolojisi taklit edilerek yeni kaplamalar hazırlanmıştır. Süperhidrofobik yüzey hazırlamak için gerekli olan pürüzlü yapıyı sağlamak üzere SiO_2, TiO_2, organokil gibi farklı nanopartiküllü katkılar kullanılmış, püskürtme, daldırma, elektrospining, dökme kalıplama gibi farklı kaplama metotları kullanılarak kaplamalar hazırlanmıştır. Kullanılan bu katkılar arasında üzerinde en çok çalışılan katkı: hidrofil ve hidrofob çeşitleri olduğu, farklı kimyasal gruplarla modifiye edilebildiği, çeşitli parçacık büyüklüğüne sahip olduğu, maliyetinin düşük ve temininin kolay olması gibi avantajları sebebiyle SiO_2'tir. Bunların haricinde farklı katkılar ile çalışmalar da yapılmıştır.

4.1. Katkısız Poliüretan İçeren Süperhidrofobik Kaplamalar

Süperhidrofobik yüzey sentezi çalışmalarında poliüretan polimerlerin kullanılması konusunda Zhao ve arkadaşları (A-PU) amfilik poliüretan, (F-PU) hidrofobik florlu poliüretan, (PMMA) polimetilmetakrilat polimerlerini kullanarak cam yüzeyi dökme metodu ile kaplamışlardır. Sonuç olarak statik olarak ıslanmayan, dinamik olarak ise damlacığın kaymadığı A-PU/PMMA süperhidrofobik yüzeyi elde etmeyi başarmışlardır. 160°'lik statik temas açısı elde etmişlerdir fakat damlacık yüzeyden kaymamıştır [Zhao et al., 2007].

Doğal süperhidrofobik yüzeylerin kopya kalıplama yöntemi ile nano yüzeylerin elde edilebildiği mikro kalıplama yöntemleri de süperhidrofobik yüzey eldesi için kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemde agav yaprağının mikro, nano yapılı

yüzeyinin kullanılması ile yüzeyde lotus etkisi meydana getirilmek istenmiştir. Agav yaprağının üzerine PDMS (polidimetilsiloksan) dökülerek yaprağa ait yüzey çıkıntılarının kullanılmasıyla PDMS kalıplandırılmıştır. Kalıplanan yüzey kullanılarak üzerine UV ile kürlenebilen poliüretan dökülmüştür. Meydana gelen süperhidrofobik yüzey perflorodekantiyol (PFDT) ile modifiye edilmiştir. Statik temas açısı 150°'den 152°'ye çıkarılmıştır [Losic, 2008].

Wu ve arkadaşları kendi kendini temizleyebilen süperhidrofobik yüzey eldesi için düşük yüzey enerjili florlu polimer içeren poliüretan kullanmışlardır. Mikro ve nano yapıların varlığını incelemek istemişlerdir. Perfloro eterli poliüretan (FPU) sentezlenmiş bütandiol ve izosiyanat (MDI) içeren poliüretan ile kıyaslamalar yapılmıştır. Kaplamalarda nanopartikül katkı kullanmadıkları için yüzey pürüzsüzdür. Alüminyum yüzeylere elektro spin yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Kaplamalarda yüzey temas açıları 136° veren nanofibroz yapılar ile 159° veren boncuk iplik görünümlü yapılar görülmüştür. Yüzeyin süperhidrofobik bir yüzey olduğu fakat kendi kendini temizleyebilme özelliği kazandırmak için pürüzlü bir yapının var olması gerektiği öne sürülmüştür [Wu et al., 2008].

Su' nın yaptığı çalışmada ise polibütadien ile sonlandırılan diizosiyanat (NCO-PB) içeren poliüretan kullanılmıştır. Diklorin diamino difenil metan (MOCA) zincir değiştirici olarak kullanılmış, yüzey enerjisi düşük malzeme olarak da olarakhidroksi polidimetil siloksan (HPMS) kullanılmıştır. Hazırlanan kaplama çözeltisi HCI ile aşındırılmış ve gözenekli hale getirilmiştir. Elde edilen çözelti, Al şablonlar üzerine dökme metodu ile uygulanmıştır. Kaplamaların yüzey karakterizasyonunu gözlemlemek amacıyla yapılan sürtünme testinde, kaplamanın aşınıma karşı direnç gösterdiği, yapılan test sonrası statik temas açısının 162°'den 150°'ye düştüğü görülmüştür. Bununla birlikte yüzeyin süperhidrofobik özelliği korunmuştur. Plastik ve kırılgan malzemeler kullanılarak yapılan çalışmalarla, sürtünme direncinin hangi malzemede daha fazla aşınım direnci verdiği araştırılmak istenmiştir. Elastik malzemelerin daha yüksek aşınım direnci verdiği görülmüştür. Yüzeylerin kendi kendini temizleyebilme özelliği yoktur. Elastomer modülünün sert ve yumuşak segmente sahip olması sebebi ile aşınım direnci gösterdikleri belirtilmiştir [Su, 2010].

Santiago ve arkadaşları izoforon diizosiyanat (IPDI) ve (PCL) polikaprolakton triol bileşenli poliüretan ve düşük siloksan içerikli kompozit bir kaplama hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisi alüminyum yüzeylere dökme metodu ile

uygulanmıştır. Farklı koşullarda kürlendirildiğinde oluşan mikro faz ayrımı ve hidrofobisite gözlemlenmiştir. PU/siloksan kopolimerinde %10'a kadar siloksan miktarında dökme miktarı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak faz ayrıldığı görülmüştür. Yüzeydeki pürüzlülüğe bağlı olarak en yüksek temas açısı 104° olduğu, pürüzlülüğü oluşturan faz ayrımının meydana gelmesinde siloksanın belirli miktara kadar etkili olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [Santiago et al., 2014].

Sheng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada poliakrilonitril (PAN)/florlanmış poliüretan (FPU) nanofiber kompozit membranlarını elde etmeyi başarmışlardır. Dimetilformamit içerisinde difenilmetan diizosiyanatı (MDI) çözmüşlerdir. Reaksiyon 55°C'de gerçekleştirilmiştir. 1 saat karıştırma işlemi altında gerçekleştirilen reaksiyon, susuz politetrahidrofuran (PTMEG) ve zincir uzatıcı olarak trietilenglikol ön polimer çözeltisine eklenerek 65°C'de 1 saat daha devam ettirilmiştir. 2-perflorooktil etil alkol (TEOH-8) bağlayıcı ajan olarak eklendikten sonra reaksiyon 70°C'de 1 saat daha devam ettirilmiştir ve FPU elde edilmiştir. PAN ve FPU DMF içerisinde 12 saat boyunca uygun sıcaklıkta karıştırılmıştır. PAN konsantrasyonu, ağırlıkça %6, 8, 10, 12 olarak alınmıştır. PAN ağırlıkça %8 kullanıldığında, FPU konsantrasyonu ağırlıkça %0.5, 7.5 ve 12.5 alınmıştır. FPU'nun uygulanması ile elde edilen membranların 151°C 'lik temas açısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak membranların süperhidrofobik özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir [Sheng et al., 2016].

4.2. Silika Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofobik Kaplamalar

Jang ve arkadaşları ise hidrofil nano silika partiküllerini vinil izosiyanat ile modifiye edip çift komponentli poliüretan ile karıştırmıştır. UV altında kürlendirme işlemi yapılarak modifiye edilmiştir. Bu çalışma silika katkısının poliüretan üzerindeki etkiyi incelemek için yapılan ilk çalışmadır. Poliüretan/silis nanokompozitlerindeki silika partüküllerinin reaksiyona giren veya reaksiyona girmeyen kısımları ile kompozit sağladığı, silika dağılımının poliüretanın kinetiği üzerinde de olumlu sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Kaplamaların mekanik ve termal özelliğini arttırmak için ise çalışmanın geliştirilmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir [Jang et al., 2008].

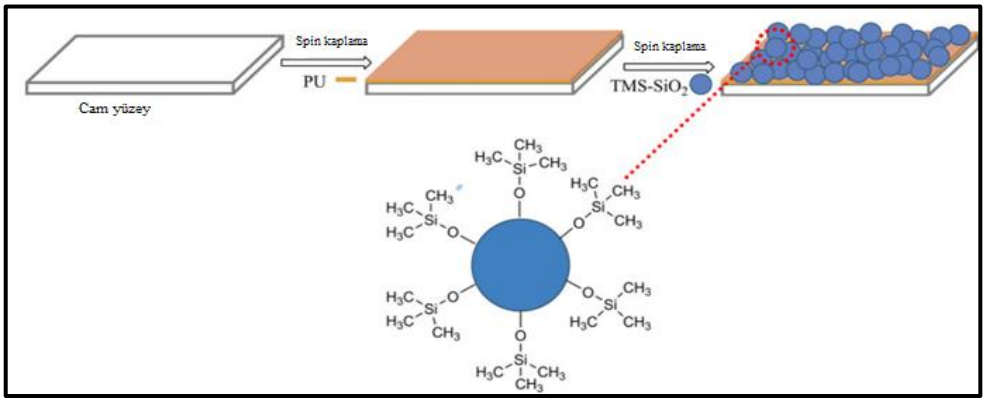
Wu ve arkadaşları ilerleme ve gerileme temas açısı farklarının pürüzlülükle olan ilişkisini incelemek istemişlerdir. Bu sebeple florlanmış izosiyanat ile elde edilen florlu poliüretan film kullanmışlardır. PDMS ve silis parçacıkları eklenen florlü poliüretan filmi spin kaplama yöntemi ile alüminyum yüzeylerde kaplanmış ve yüksek temas açısı karmaşasına sahip süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Elde edilen statik temas açısı ise 150°'dir. Meydana gelen yüksek temas açısı karmaşasının ana sebebinin, florlu poliüretan filmi ile suyun temas ettiği sırada yüzeyin yeniden yapılanmasından kaynaklandığı, daha uzun zincirli PDMS kullanıldığında bu yapılanmanın önlenebileceği, temas açısı karmaşasının düşürülebileceği öne sürülmüştür [Wu et al., 2008].

Su ve arkadaşları çalışmalarında lotus yaprağının yüzey morfolojisinden yararlanmışlardır. Kaplamaya mikro ve nano pürüzlülükler kazandırarak süperhidrofobik bir yüzey elde etmenin yanı sıra, kaplamaya kendi kendini temizleyebilme özelliğini de kazandırmayı hedeflemişlerdir. Süperhidrofobik filmi oluştururken mikro ve nano boyutta silika partükülleri ile dikloro diamino difenil metan (MOCA) (poliüretanda zincir değiştirici olarak) kimyasalını kullanmışlardır. Püskürtme ile yapılan çok katlı uygulama sonucu yüzeyde mikro ve nano pürüzlülükler elde etmeyi başarmışlardır. Yapılan çok katlı uygulamanın ilk katında yalnızca PU püskürtmesi yapılıp yüzeyde oluşturulacak olan pürüzlü tabaka için bir bağlayıcı özellik kazanılması amaçlanmıştır. Daha sonra sırasıyla püskürtülen silika çözeltileri ile de yalnızca mikro, yalnızca nano ya da mikro nano silikaların birlikte kullanımı gözlemlenmiştir. Yüzeyde mikro nano silikaların birlikte kullanıldığı durumda yüzeyin en düşük kayma açısı (0.5°), en yüksek temas açısı (168°) olarak ölçülmüştür [Su et al., 2009]. Bahattab ve arkadaşları ise farklı büyüklükteki silika partiküllerini poliüretan çözeltisinde kullanarak elde edilen filmlerin karakterizasyonunu yapmıştır. Nano silikanın kullanılması (silikanın büyüklüğüne bağlı olarak) poliüretandaki sert ve yumuşak segmentler arasındaki faz ayrımını arttırmıştır. Silika katkılı poliüretanın daha visko elastik bir yapıda olduğunu belirtmişlerdir [Bahattab et al., 2011].

Seyedmehdi ve arkadaşları florlu poliol ve poliizosiyanat reaksiyonu sonucu elde ettikleri florlupoliüretanı, nanopartikül katkı ile birleştirerek püskürtme yöntemi ile farklı yüzeylerde uygulama yapmışlardır. Mikro ve nano pürüzlülük elde etmek amacıyla kullanılan katkılar ile en yüksek temas açısı değerini 148° açı ile hidrofobik

silika kullanılan yüzeyler, kalem sertlik testi sonucunu ise 3H değeri ile en yüksek kalem sertliğini silika-florik partikülün bir arada kullanıldığı kaplamalar ile elde edilmiştir. Florlupoliüretanın partiküllerle bir arada kullanılmasıyla elde edilen kaplamaların temas açısı ve mekanik dayanım açısından iyi uyum sağladığı sonucuna varılmıştır [Seyedmehdi et al., 2012].

Jiang ve diğerleri kendi kendini temizleyebilen ve su tutmayan yüzey eldesi için çalışma yapmıştır. Çalışmalarında trimetil siloksan modifiyeli silika (TMS-SiO_2) nano partikül kullanılarak yüzeyler önce alt kat olarak PU çözeltisi ile spin metoduyla kaplanmıştır (Şekil 4.1). Yapılan çok katlı uygulamadan sonra üst kat TMS-SiO_2 içeren PU ile kaplanmıştır [Jiang et al., 2013].

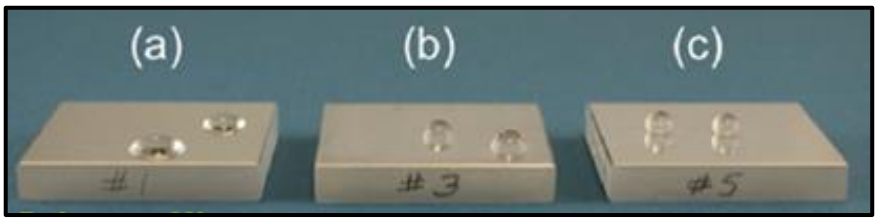


Şekil 4.1: PU/TMS-SiO_2 kaplama hazırlama şeması.

Alt katta katkısız PU kullanılarak bağlayıcı bir tabaka elde edilmek istenmektedir. Üst katta ise modifiye silika kullanılmıştır. Bu kaplama sonucunda temas açısı 166°, kayma açısı ise 6° olarak ölçülmüştür. 6 aylık depolama süresinden sonra da kaplamaların stabilizesini koruduğu görülmüştür [Jiang et al., 2013]. Yu ve arkadaşları da mikro nano pürüzlülükler elde ederek süperhidrofobik yüzey oluşturmayı hedeflemişlerdir. Poliüretan çözeltisi ile birlikte düşük yüzey enerjili perfloro alkil etil akrilat kopolimer (PFAC) kimyasalını, katkı olarak ise silika kullanmış ve bir kaplama çözeltisi meydana getirmişlerdir. Silika katkıya sol jel metodu uygulanarak kaplama çözeltisine eklenmiştir. Oluşturulan çözelti püskürtme metodu ile cam yüzeylere uygulanmıştır. Bu çözeltide katkı olarak silika kullanılmasının sebebi mikro-nano pürüzlü yapıyı oluşturmaktır. Poliüretan kullanarak ise kaplamanın uygulandığı yüzeye daha sağlam bir şekilde tutunmasını sağlamaktır. PFAC'ın temel amacı ise sahip olduğu düşük yüzey enerjisi ile yüzeyin

serbest enerjisini düşürmektir. Kullanılan bu 3 bileşen için en önemli husus kullanılan kimyasalın optimum birleşme oranının bulunmasıdır. Örneğin silikanın eklenmesi pürüzlülüğü arttırıp hidrofobikliği yükseltmiştir ancak silikayı çok arttırmak ise silikanın hidrofil olması sebebiyle temas açısını düşürmüştür sonuç olarak PU/PFAC kaplamasının yetersiz kaldığı belirtilmiştir. 3 bileşen optimum birleşme oranında karıştırıldığı zaman yüzeyde 161°'lik temas açısı değeri ve 3° kayma açısı değeri bulunmuştur [Yu and Feng, 2013].

Schaffer ve arkadaşları, şeffaf görünüme sahip, florlu bileşik ile modifiye edilmiş silika nano partiküllerini içeren, bağlayıcı olarak poliüretanın kullanıldığı, süperhidrofobik kaplamalar üzerinde çalışma yapmışlardır. Oluşturulan kaplama çözeltileri alüminyum ve ayna yüzeylerine püskürtme ve spin metoduyla kaplanmıştır.



Şekil 4.2: a) Kaplanmamış alüminyum ayna görüntüsü, b) Püskürtme ile kaplanan yüzey görüntüsü c) Spin kaplama ile kaplanan yüzey görüntüsü.

Şeffaf süperhidrofobik kaplamalar UV ile kürlendirilmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojisi incelendiği zaman spin ile kaplanan yüzeyin 160°'den büyük temas açısı vererek daha süperhidrofobik olduğu görülmüştür (Şekil 4.2). Yüzeylere uygulanan 12 ay süreli UV dayanım testi ve Taber testi (mekanik dayanım için yapılan test) sonucu önceden denedikleri çalışmalarla kıyaslandığında daha dayanımlı olduğu sonucuna varılmıştır [Schaffer et al., 2014].

Wu ve arkadaşları suya dayanıklı poliüretan film (WPU) üzerine silikon yağı üzerine modifiye edilmiş hidroksi tourmaline partikülleri (HTP) ve silika partiküllerini kullanıp püskürtme metodu ile kaplama yapıp serbest kalan yüzeydeki negatif iyonlar ile yüzey pürüzlülüğünün artmasına fayda sağlayan süperhidrofob yüzey elde etmeyi aaçlamışlardır. HTP/SiO_2/PU ve HTP/PU kaplamaları püskürtme yöntemi ile uygulandığında HTP/SiO_2/ PU kaplamasının temas açısının 165° olarak ölçüldüğü, TP nin HTP olarak modifikasyonunun ise yüzey temas açısını 20° arttırdığını belirtmişlerdir [Wu et al., 2014].

Xue ve arkadaşları ise sol jel yöntemi uyguladıkları silika partiküllerini floroakril silan ile reaksiyona sokmuştur. Elde edilen modifiye silika (F-NPs) çift bileşenli hidroksi akrilik reçine ve izosiyanattan oluşan poliüretana eklenmiştir. Sonuç olarak süperhidrofob akrilik poliüretan (SAPU) kaplama çözeltisi elde edilmiştir. Düşük yüzey enerjisine sahip akrilik poliüretanın içermiş olduğu izosiyanat grupları ve modifiye silikalar reaksiyona girmiş ve mekanik dayanımı yüksek olan, püskürtme ile uygulanan süperhidrofobik filmler elde etmeyi başarmışlardır. Yüzey temas açısı 162° olarak ölçülmüştür. Mekanik dayanımı ölçmek amacıyla zımpara ve aşınım testi yapılmıştır. Bu testlerin sonucunda temas açısı 152°'ye düşmüştür. Asidik ve bazik banyolarda bekletilip su itici özelliğin devam edip etmediği gözlenmiş ve sonucunda su itici özelliğinde bi değişim olmadığı rapor edilmiştir [Xue et al., 2015].

Termoplastik poliüretan (TPU) zincir yapısında kuvvetli polar fonksiyonel grupları bulundurduğu için oldukça hidrofilik bir polimerdir. Seyfi ve arkadaşları termoplastik poliüretanlı yüzey oluşturmak için spin kaplama metodunu kullanmışlardır. Yine spin kaplama yöntemiyle nano partiküllü silika kaplanmıştır. Oluşturulan yüzeylerde mekanik ve termal dayanım gözlemlenmiştir.

Oktil silan ile modifiye edilen silika partiküllerinin TPU ile kat kat uygulandığı yüzeylere yapılan damla yuvarlama ve mekanik dayanım testleri sonucunda TPU makro molekülleri modifiye edilmiş nano silika ile iyi etkileşim verdiği, düşen damlaların ise süperhidrofobik bir yüzeye düştüğü, yüzeydeki TPU nun ise bu amaçla iyi bir ara yüzey oluşturabileceğini kabul etmişlerdir. Alt katmandaki hidrofilik TPU nın mekanik dayanımı arttırdığını, TPU/Si kaplamasının ise mekanik dayanım testi sonucu 155°'lik temas açısı değeri verdiği gözlemlenmiştir. Hidrofil yapılı TPU ile çalışıldığında, tüm yüzeyin silika ile mükemmel bir şekilde kaplanması gerektiği, üst katmanda bulunan silikanın ise yüzeyde nano yapılar oluşturabileceği, elde edilen yüzeylerin termal dayanımları incelendiğinde ise bu kaplamaların 150°'ye kadar stabilitesini koruduğunu raporlamışlardır [Seyfi et al., 2015].

Seyfi ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada poliüretanın çözücü olmayan solvent ile faz ayırma yöntemi kullanılarak, silika partiküllerinin yüzeyde agregasyonu indirgenerek süperhidrofobik yüzey sentezi amaçlanmıştır. Poliüretan çözeltisi içine farklı konsantrasyonlarda silika katkı eklenmiş ve yüzeyde bir üst tabaka olarak üç boyutlu pürüzlülükler oluşturulmuştur. Silika ve etanolun poliüretan çözeltisi ile ayrı ayrı kullanımı hidrofobluğu arttırmamıştır. Silika ve etanol

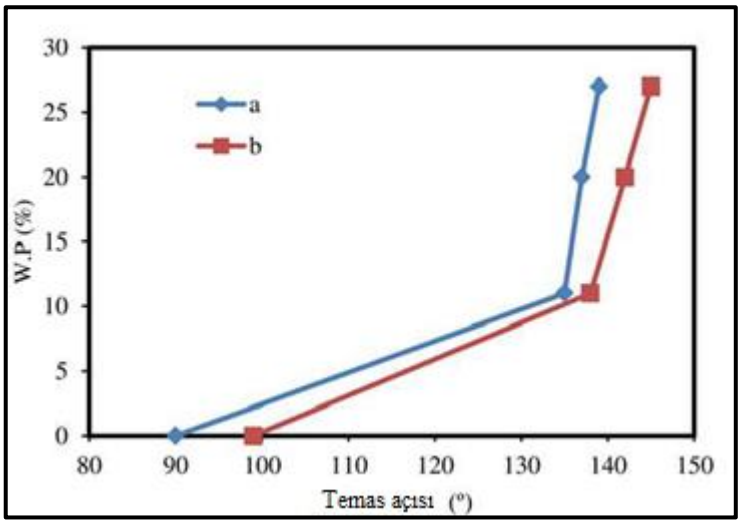
bir arada kullanıldığı zaman ise yüzeyde üç boyutlu bir pürüzlülük meydana getirmiştir. Ölçülen temas açısı değeri 164° olarak bulunmuştur. Silikanın maksimum oranda katılmış olmasının yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı fakat kullanılan etanole bağlı olarak faz ayrımı ile bu pürüzlülüklerin süperhidrofobiklik kazanan aglomerler haline gelmiş olduğunu ayrıca bu pürüzlülükler üzerinde poliüretan olduğunu gözlemlemişlerdir [Seyfi et al., 2016].

Hejazi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada termoplastik poliüretan (TPU)/silika nanokompozit kaplamalarının kendi kendini temizleme özelliklerini incelemişlerdir [Hejazi et al., 2017]. Nanokompozit kaplamaları hazırlamak için öncelikle 100 mm x 100 mm x 2mm boyutunda TPU şablonlar hazırlamışlardır. Şablonları ise 25 mm x 35 mm x 2 mm olacak şekilde kesmişlerdir. Substratın yüzeyine silika döküldükten sonra sıkıştırma prosesi 4 MPa basınçta ve 180°C'de gerçekleştirildi. Proses süresi 1 dk ile 60 dk arasında değiştirildi. Kaplamalar oda sıcaklığında soğutuldu, etanol ile yıkandı ve 70°C fırında kurutuldu. Değiştirilen proses süreleri ile kaplamaların özellikleri farklılık göstermiştir. Proses süresi 5 dk olduğunda süperhidrofobik özelliğe ulaşılamamış olup, proses süresi 10 dk ve 30 dk ya çıkarıldığında ıslanma davranışlarında bir değişiklik gözlemlenmiştir. Proses süresi 60 dk'ya çıkarıldığında ise temas açısı değeri 153°C olarak ölçülmüştür Fakat çok yüksek kayma açısı (75°) vermiştir. Bu davranış, TPU makromoleküllerinin nanopartiküllerin gözeneklerine ve boşluklarına girmek için yeterli zamana sahip olduğunu göstermektedir [Hejazi et al., 2017]. Hejazi ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları, sprey kaplama tekniğine dayanan tek adımlı ve etkili bir yöntem ile gerçekleştirilen bir diğer çalışma ile kendinden hidrofilik bir polimere süperhidrofobik özellik kazandırmak amaçlanmıştır. Bu çalışmadaki temel amaç, yüzey morfolojisi, topografyası ve süperhidrofobik yüzeylerin kimyasal bileşimi arasında ilişki kurmaktır. Ana matris olarak polyester bazlı bir poliüretan kullanılmıştır. PU'daki sert segment içeriği, ağırlık olarak yaklaşık %35 idi; bu, 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve 1,4-bütandiol (BD)'den ibaretti ve yumuşak segment poli (butilen adipat) (PBA)'ya dayanıyordu. Öncelikle, cam slaytlar (2x2 cm^2), damıtılmış suyla yıkandı. Belirli miktarda poliüretan granülü (300 mg), 10 mL THF (Tetrahydrofuran) içerisinde yüksek sıcaklıklarda 1 saat boyunca karıştırıldı. Önceden soğutulmuş PU çözeltilerine damla damla farklı miktarlarda etanol ilave edildi ve kısa bir süre karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım, bir püskürtme tabancası (Minijet 3000) kullanılarak 30 psi basınçlı hava gazı ile cam

slaytlara püskürtüldü. Daha sonra kaplamalar oda koşullarında 12 saat kurumaya bırakıldı. Konsantrasyon aralığı (%25-45 hacim) bir dizi ön teste dayanarak optimize edildiği ve %25 hacimden daha düşük etanol konsantrasyonlarının yüzey pürüzlülüğünde önemsiz değişikliklere yol açtığı belirtilmelidir. Diğer taraftan, hacimce %45'den daha yüksek etanol konsantrasyonları, PU makromoleküllerin püskürtme tabancasına yüklenmeden önce bile çökelmesine neden olan ciddi faz ayrımı ile sonuçlanmıştır. PU çözeltisine farklı miktarlarda silika nanoparçacıkları ilave edildi ve daha sonra manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırıldı. Homojen bir PU/ silika süspansiyonu elde edildikten sonra, formülasyona solvent olmayan etanol ilave edildi. Nanoparçacık kaynaklı faz ayrılması, nanoparçacık içeriğinin arttırılmasıyla gözenek büyüklüğünün azalma eğilimi gösterdiği bal peteği yapılarının oluşumuyla sonuçlanmıştır [Hajazi et al., 2017].

Jalali ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada kendi kendini temizleyebilen süperhidrofobik yüzey sentezi amaçlanmıştır. Silika nanoparçacıklarını Stober yöntemine göre sentezlemek için ilk olarak 14 mol etanol, 4 mol distile su ve 1.04 mol amonyak 15 dakika boyunca karıştırıldı ve daha sonra 0.24 mol TEOS (Tetraethyl orthosilicate) ilave edildi. Sentezin başlamasından 90 dakika sonra, parçacık yüzeyini modifiye etmek için çözeltiye 0.16 mol DDS aniden eklendi ve reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Reaksiyonun sonunda, çözelti test tüplerine döküldü, ve santrifüjlendi ve art arda 20 dakikalık döngülerde etanol ile yıkandı. Son olarak, nanopartiküller 24 saat boyunca fırında kurutuldu. Solüsyonun kremsi renginin silis parçacıklarının sentezini gösterdiği belirtilmelidir. İlk önce, 5 x 5 cm boyutlarında bir dizi düz karbon çelik levha (ST37) yapılmıştır. Daha sonra bir kısmı PU reçine ile, diğeri PDMS reçine ile kaplandı. Bundan sonra, her ikisi de film aplikatörü tarafından modifiye edilmiş silika nanoparçacıklarının farklı konsantrasyonlarıyla kaplandı. Bu cihaz, substrat üzerine bir reçine filmi uygulamak için kullanılır. Aplikatör kullanılarak, kalın ve düzgün bir kaplama elde edilebilir. Ortalama parçacık boyutunu belirlemek için Dinamik Işık Saçılımı (DLS) testi kullanıldı. Süperhidrofobik bir yüzeyin pürüzlülüğü Nano-mikro aralığında olduğundan, partikül büyüklüğü dağılımı kendi kendini temizleyen bir yüzey oluşturmak için uygun bir aralıktadır. Şekil 4.3, PU reçine ile kaplanmış yüzey üzerindeki nanoparçacık konsantrasyonuyla temas açısı değişimini göstermektedir. Görülebileceği gibi, saf PU ile kaplanmış yüzeyin temas açısı değeri 90°'dir. Ağırlıkça %11'e kadar nanopartiküller eklenerek temas açısı

değeri 135°'ye çıkar. Ayrıca, nanopartiküller ağırlıkça %20 ve %27'ye çıkarıldığında, temas açısı sırasıyla 137° ve 139°'ye ulaşır. PDMS reçinesi ile kaplanmış yüzey üzerindeki nanopartikül miktarı ile temas açısı değişimi de şekil (b) ile gösterilmiştir. Temas açısı, saf PDMS için 99°'dir. Ağırlıkça %11'e kadar silis nanoparçacıkları eklenerek 138°'ye ulaşır. Nanoparçacıkların ağırlıkça %20 ve %27'ye çıkarılmasıyla, temas açısı, sırasıyla, 141° ve 145° olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3: Nanoparçacık miktarı ile temas açısı değişimi: a) PU kaplı yüzey b) PDMS kaplı yüzey.

Genel olarak, PDMS reçinesi ve silika nanoparçacıkları ile kaplı yüzey, PDMS reçinesinin daha yüksek hidrofobikliği nedeniyle korozyona karşı daha yüksek direnç göstermiştir. Nanopartiküller reçine yüzeyine kaplanarak uygulandığında, hidrofobiklik oldukça artmaktadır [Jalali et al., 2018].

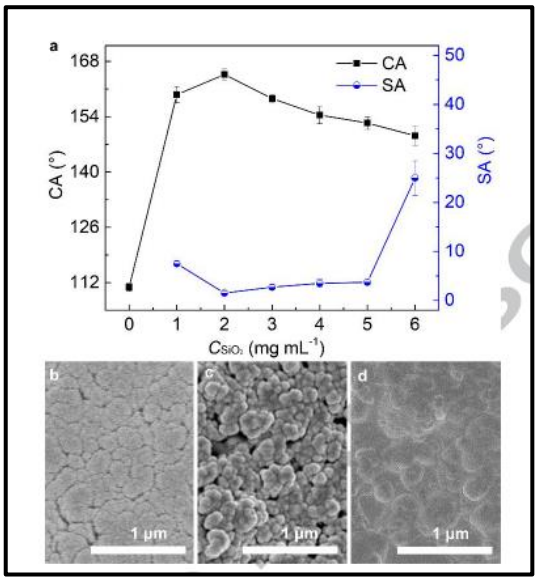
Yousefi ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışmada sağlam, süperhidrofobik ve yüksek oranda oleofobik bir poliüretan (PU)–SiO_2 nanoparçacık (NP) kaplama, sol-gel işlemi kullanılarak özel olarak tasarlanmıştır. Bu amaçla, sentezlenen kaplamanın yüzey gerilimi ve dayanıklılığı üzerine etkili parametreler araştırılmış ve optimize edilmiştir. Bu yeni süperhidrofobik ve yüksek oleofobik kaplama, 5B yapıştırıcı kuvvet derecesi ile 6H kadar yüksek bir kalem sertliği sergiler ve sırasıyla 159° ve 140° temas açıları (CA) ile su ve yağı itmektedir. Baz reçine çözeltisi, 1.5 g poliol reçinesinin, 30 cc çözücü olarak tiner içinde olarak karıştırılarak, oda sıcaklığında 5 dakika boyunca manyetik karıştırma altında çözülmesiyle hazırlandı. Hidrofobik FAS-GPTS/SiO_2 NP'ler, 60-80°C'de 3-4 saat boyunca

manyetik karıştırma altında baz reçineye yayıldı. Hazırlanan macun, oda sıcaklığında 10 dakika boyunca karıştırılarak 3:1 hacim oranında ön-polimerik izosiyanat sertleştirici ile karıştırıldı. Paslanmaz çelik tel örgüler substratlar 10 dakika boyunca art arda asetonda ve daha sonra 20 saniye boyunca %20 sülfürik asit çözeltisinde ve son olarak da 10 dakika boyunca etanol ve damıtılmış su çözeltisinde sonikleştirildi. Temizlenmiş ağ, 30 saat ila 15 dakika arasındaki farklı daldırma süreleri için hazırlanan amfifobik PU-SiO_2 sol içine batırıldı ve sabit olarak 1,4 mm s^{-1} oranında geri çekildi. Kaplama inceliğinin, kaplamanın amfifobikliği ve tutarlılığı üzerindeki etkisi buna göre araştırılmıştır. Son olarak, paslanmaz çelik tel örgü substratı üzerinde hazırlanan amfifobik PU-SiO_2 filmi, çözücüyü uzaklaştırmak ve kaplamayı katılaşması için 80°C'de 1 saat boyunca kürlendi. 200 ve 400 ebatlarındaki paslanmaz çelik ağlar da, substrat dokusunun son kaplama amfifojenliği özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için optimum koşullar kullanarak daldırma ile kaplanmıştır. PU-SiO_2 kompoziti, FAS-SiO_2 NP'lerin, poliol monomerleri, oktilamin ve izosiyanat gruplarının yüzeyindeki aktif GPTS grupları arasındaki reaksiyona dayanan bir kolay sol-gel prosedürü ile imal edilmiştir. Sonuç olarak, PU–SiO_2 kaplaması, 159°/140°'lik bir su / yağ CA'sını ve 3°/10°'lik bir SA'yı sergiledi. 7 gün suya batırıldıktan sonra ki temas açısı değerleri ise 150°/130° olarak ölçülmüştür. Ayrıca PU-SiO_2 kaplama, 1 saat damlayan yağ ve su damlacıklarını sırasıyla 139° ve 157° temas açılarıyla iten mükemmel bir uzun süreli performans kararlılığını temsil eder. Üstün mekanik özelliklere sahip PU-SiO_2 kaplamanın hazırlanma yöntemi, endüstriyel kendi kendini temizleme, korozyon önleyici ve kirlenme önleyici vb. yüzeylerin geliştirilmesine yönelik avantajlı bir yol sağlar [Yousefi et al., 2018].

Zhou ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada ise süperhidrofobik transparan yüzey sentezi amaçlanmıştır. Süperhidrofobik yüzey sentezi için iki farklı partikül boyutuna sahip hidrofobik füme silika (Aerosil R 812S, çapı 80 nm) ve (Aerosil R 202, çapı 20 nm) kullanılmıştır. Tüm deneyler ve testler için deiyonize su kullanılmıştır. Yüzey sentezi için ilk olarak 0.15 g hidrofobik füme silika nanopartikülleri (Aerosil R 812S), 20 g ksilen çözeltisi içinde dispers edildi. Çözelti, 5 dakika boyunca bir el mikseri ile kuvvetlice karıştırıldı, ardından yarım saat süreyle ultrasonik dispersiyon yapıldı. Elde edilen çözeltiye yarı saydam bir süspansiyon yapmak için 0.12 g hidrofobik füme silika nanopartikülleri (Aerosil R202) ve 2.5 g dispersant (Nanosil 9009, PDMS ve butilasetat içinde dağılmış organosilanla

nanosilika karışımıdır) ilave edildi. Ardından yarım saat süreyle ultrasonik dispersiyon yapıldı. Kaplama çözeltileri sprey yöntemi, daldırma yöntemi ve fırça ile uygulanmıştır. Kaplamalar testten önce en az 90 saniye boyunca ortam sıcaklığında (22°C) kurutulmuştur. Kaplamanın taramalı elektron mikroskopisi (SEM) d-HSC'deki çok seviyeli nanoparçacıkların (sırasıyla 60-80 nm ve 10-20 nm) bir araya geldiğini ve çözücü buharlaşması sırasında substratlar üzerinde düzensiz bir birikim oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 4.4). Süperhidrofobik bir kaplama için gereken fiziksel pürüzlülük, silika nanoparçacıkların kendiliğinden birleştirilmesiyle elde edildi. Bu parçacıklar, kaplamanın kimyasal hidrofobikliğine katkıda bulunan organosilan ile birleştirildi. Sonuç olarak, d-HSC kullanılarak elde edilen iyi bir şeffaflık, termal ve mekanik stabilite ile mükemmel sıvı geçirmez kaplamalar geliştirilmiştir. Ksilenden ve hidrofobik silika kullanılarak meydana gelen kaplamalar, malzemelerin düşük maliyetli olması ve basit uygulama yöntemine sahip olması nedeniyle tercih edilebilir. Kendi kendini temizleyen nilüfer etkisi özelliğine sahip mükemmel süperhidrofobik yüzeyleri elde etmek için bakır levha, PVC levha, cam, sünger ve kağıt mendil gibi farklı yüzeyler üzerine uygulanmış ve çeşitli sıvıların mükemmel iticiliği sağlanmıştır. Çalışma, ıslanma önleyici işlevlere sahip (örneğin, kendi kendini temizleyen, buzlanmayı önleyen, su geçirmez vb.) sağlam malzemelerin tasarımı için oldukça önemlidir [Zhou et al., 2018]. Zhao ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada ise tamamen su bazlı, flor içermeyen, mekanik ve termal olarak stabil süperhidrofobik kaplamalar sentezlenmiştir. Süperhidrofobik kaplama çözeltileri hazırlanırken 10-20 nm çapında SiO_2 nanoparçacıkları, Tetraetoksisilan (TEOS, %99.9) ve hekzadesiltrimetoksisilan (HDTMS, %98), su bazlı PU kullanılmıştır. SiO_2@HD-POS, SiO_2 nanoparçacıklarının varlığında HDTMS ve TEOS'un HCl katalizli hidrolitik yoğunlaştırması yoluyla hazırlandı. İlk önce uygun miktarda SiO_2, 50 mL bir HCl sulu çözeltisine dolduruldu, ardından manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı ve 10 dakika ultrasonikasyon yapıldı. Daha sonra uygun miktarda TEOS ve HDTMS eklenmiştir. Karışım, homojen SiO_2@HD-POS su bazlı süspansiyonları oluşturmak için belirli bir süre boyunca oda sıcaklığında 600 rpm'de manyetik olarak karıştırılmıştır. Etanol ve deiyonize su sırayla cam slaytları temizlemek için kullanıldı, bunlar daha sonra azot akışı altında kurutuldu. PU su bazlı çözelti (1.0 mL, 50%) ve SiO_2 @ HD-POS (1.0 mL, 50%) sulu süspansiyonu birleştirilerek cam slaytlar üzerine sprey kaplama yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. SiO_2 olmadan, kaplama

110.8°C'lik bir temas açısı değerine sahiptir. Bunun nedeni, SEM görüntülerine göre kaplamanın hem mikro ölçekte hem de nano ölçekte çok pürüzsüz olmasıdır. SiO_2@HD-POS kaplamanın hidrofobikliği, SiO_2 eklenerek belirgin şekilde arttırılmıştır.



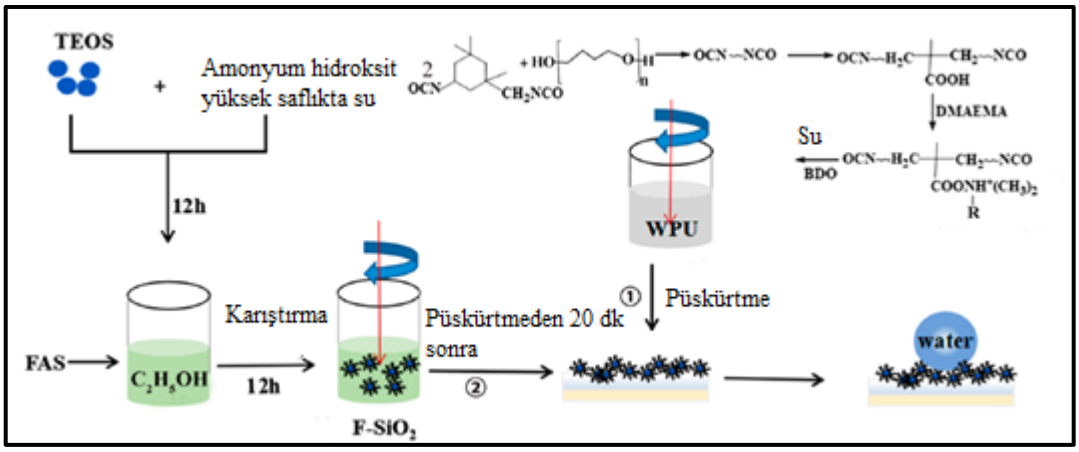
Şekil 4.4: a) PU / SiO_2 @ HD-POS kaplamalarının temas açısı ve kayma açılarının C_{SiO2}'nin artmasıyla değişimi. C_{SiO2} b) 0, c) 2 ve d) 6 mg ml^{-1} ile PU / SiO_2 @ HD-POS kaplamalarının SEM görüntüleri.

CA, 1 mg ml^{-1} SiO_2 ilave edilerek 159.6°'ye yükseldi ve su damlacıkları, kaplamadan 7.5° SA ile kolayca yuvarlanabildi. C_{SiO2}'nin 2 mg mL^{-1} ile kaplanması, 164.7° ile en yüksek temas açısı ve 1.5° ile en düşük kayma açısını gösterdi. PU/SiO_2 @ HD-POS SHC, mikro ölçekte düzgündür oysa, SEM görüntülerine göre nano-ölçekte çok pürüzlüdür. Bu kaplamanın pürüzlülüğünün SiO_2 nanopartikülleri eklenerek arttırıldığını teyit etmektedir [Zhao et al., 2019].

Zheng ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada su bazlı poliüretan ve inorganik nanoparçacık kompozitlerle üretilmiş sağlam, şeffaf ve süperhidrofobik kaplamalar sentezlenmiştir. Su bazlı poliüretan sentezlenirken ilk aşamada, 3.97 g DMPA ve 10.00 g DMF oda sıcaklığında karıştırıldı. Susuz PTHF (51.21 g), 80°C'de kuru azot ortamı altında dört ağızlı bir şişeye ilave edildi. Daha sonra, IPDI (17.00 g) ve az miktarda DBTDL içeriğe eklenmiş ve reaksiyon 1 saat 80°C'de tutulmuştur. İkinci reaksiyon aşamasında, DMPA ve DMF'nin karışım çözeltisi sisteme eklenmiştir; reaksiyon sistemi, 1.5 saat boyunca 80°C'de tutuldu ve daha sonra

60°C'ye kadar soğutuldu. Daha sonra, reaksiyon sistemine damla damla DMAEMA (4.56 g) eklendi ve reaksiyon 1 saat tutuldu. Dört boyunlu şişe içinde sentezlenen PU prepolimeri plastik bir beher içine aktarıldı; daha sonra WPU ön polimerine, 1200 rpm'lik yüksek hızlı bir dispersiyon altında zincir genişletici BDO (1.35 g) ve deiyonize su (80.01 g) karışımı damla damla ilave edildi. Son olarak, karışım 1.5 saat daha karıştırılmaya devam edildi.

Belirli bir miktarda amonyak-su ve yüksek saflıkta su ile birlikte TEOS (1.5 mL), 50 mL etanol içerisinde çözündürüldü. Çözelti, 40° C'de 12 saat süreyle yoğun bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra, 1.0 g FAS ilave edildi ve 12 saat daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon, 2 saat boyunca 75°C'de gerçekleştirildi. Son olarak, elde edilen karışım homojen bir stabil F-SiO_2 nanoparçacık süspansiyonu üretmek için 30 dakika boyunca karıştırıldı (Şekil 4.5).



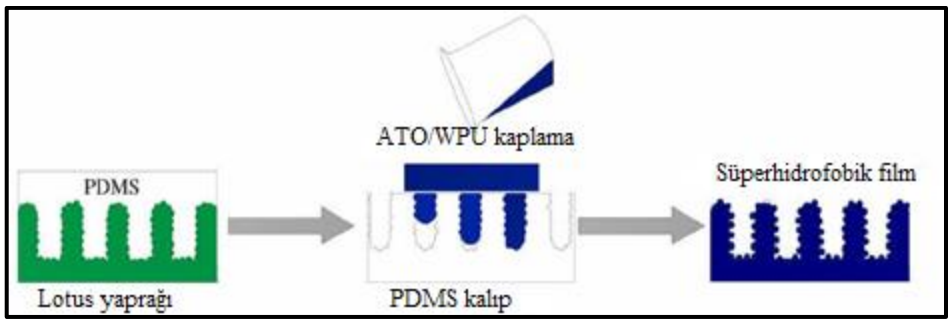
Şekil 4.5: Süperhidrofobik WPU/F-SiO_2 Nano Kompozit Kaplamanın Üretim Prosedürünün Şematik Gösterimi. ①, bir sonraki aşamadan önce 20 dakika boyunca depolanan WPU kaplamanın ilk püskürtülmesidir. ② daha sonra F-SiO_2 nanoparçacık süspansiyonunun püskürtülmesidir.

WPU'nun F-SiO_2 ile kombinasyonu ile sağlam, saydam ve süperhidrofobik bir organik inorganik hibrit nanokompozit kaplama başarıyla hazırlanmıştır. Bu üretim yaklaşımının basit, düşük maliyetli ve çevre dostu olma gibi avantajları vardır. Geliştirilen WPU dispersiyonu, yüzeydeki flor içeriğinin hidrofobiklik ve aşınma direnci üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, mekanik ve kimyasal olarak esnek bir nanokompozit kaplamanın oluşturulması için süperhidrofobik F-SiO_2 nanoparçacıklarının sabitlenmesi için güçlü bir yapışkan elastik bir baz sağladı. Çalışma sonuçları, elde edilen optimal WPU/F-SiO_2 nano-kompozit kaplamaların

olağanüstü bir aşınma direncine sahip olduğunu göstermiştir. 250 standart aşınma döngüsüne maruz kaldıktan sonra bile, hala büyük bir WCA (159.2±0.8°) değerini korudu. Sonuç olarak, mekanik olarak sağlam süperhidrofobik kaplama, aşınma, kesme, UV ışıması ve kirlenme dahil olmak üzere çeşitli olumsuzlukları önleyebilir. Elde edilen kaplama çözeltilerinin kendini temizleyen yüzeylerde ve çeşitli yüzeylerde koruyucu kaplamalarda uygulanması beklenir [Zheng et al., 2019].

4.3. Farklı Katkılı Poliüretan İçeren Süperhidrofob Kaplamaları

Feng ve arkadaşları süperhidrofobik poliüretan esaslı kaplamalar üzerine yapmış oldukları çalışmada, ısı yalıtım özelliği olan kaplama üretmeyi amaçlamıştır. Çalışmada antimon tin oksit (ATO) nanopartikül katkı kullanılmış ve mikro dökme kalıplama tekniği ile süperhidrofobik filmler üretilmiştir. Hava plazma uygulanmış lotus yaprağı ile elde edilen polidimetilsilan (PDMS) üzerine, ATO ve suya dayanıklı poliüretan (WPU) dökülmüş, kalıplandırma ile süperhidrofobik yapılar meydana getirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: ATO/WPU süperhidrofob, ısı yalıtımlı film uygulama proses şeması.

ATO/WPU yüzeyinde temas açısı değeri 151° olarak ölçülmüştür. Bu çalışma, daha önceki PDMS üzerine termal press ile oluşturduğu yapı çalışması ile kıyaslandığı zaman PDMS üzerinde oluşturulmuş olan yapıların daha gergin olduğu, ATO kullanarak diğer SiO_2, TiO_2 gibi katkılara kıyasla ısı yalıtım özelliği olan şeffaf süperhidrofobik filmler oluşturduğunu gözlemlemişlerdir [Feng et al., 2009].

Yu ve arkadaşları mikro dökme kalıplama metodunun kullanarak yaptıkları bir diğer çalışmada poliüretan çözeltisi içerisine TiO_2 katkısı ilave etmişlerdir. Yüzeylerde

elde edilmiş olan mikro/nano yapılar yüzey temas açısını yükseltmiştir. En yüksek temas açısı değerini 152° olarak ölçülmüştür. Yöntemin TiO_2 nano partikülü dışında diğer başka partiküller ile de denenebileceği fikrini öne sürmüşlerdir [Yu et al.,. 2013].

Bayer ve arkadaşları poliüretan ile organokil katkı kullanmışlardır su içinde siklometikon emülsiyonundan süperhidrofobik nanokompozit film üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Silika ve poliüretan ile güçlü etkileşim veren, nano boyutta dispersiyon yapabilen organokil ile çalışarak, sprey metodu ile su itici florürsüz kompozit filmler üretmeyi başarmışlardır. Bu proses ile organokilin hiyerarşik yapısı birleştirildiği zaman statik temas açısının 160°, kayma açısı değerinin ise 10° olduğu kompozit kaplamalar elde edilmiştir [Bayer et al., 2010].

Liu ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada ise çift komponentli poliüretan (BPUR) içine politetrafloretilen (PTFE) katkı katmışlardır. Püskürtme metodu ile süperhidrofobik filmler oluşturmak amaçlanmıştır. Eklenen PTFE miktarı arttıkça temas açısı değerinin arttığı, kayma açısının ise azaldığı, BPUR/PTFE oranlarının 2:1 1:1 2:3 olduğu durumlardaki temas açısı değerleri sırası ile 104°, 144° ve 158° olduğu rapor edilmiştir. Kaplamaların asitte, bazda, tuzlu suda stabilitesini koruduğunu belirtmişlerdir [Liu et al., 2011].

Yeong ve arkadaşları da çalışmalarında organokil katkı kullanmışlardır. Su bazlı perfloro metakrilik kopolimer ve montmorilonit kil ile modifiye edilmiş poliüretan kullanarak süperhidrofobik kaplamalar sentezlemişlerdir. Kaplamalar 167°'lik temas açısı değeri ve 4°'lik kayma açısı değeri vermiştir. Tape yapışma testi ile organokil katkısı kullanımının, yüzeye yüksek yapışma sağladığı rapor edilmiştir [Yeong et al., 2011]. Bu çalışmaya benzer diğer bir çalışma Davis ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Kaplamaların üzerine sis etkisi yapılarak, hava su karışımı püskürtülmüş, damla darbesine karşı yüzeyin performansı incelenmiştir. Yüzeye nüfus eden suyun buharlaşması sağlanmış ve bunun sonucunda damlacıklar tekrar yüksek temas açısı vermişlerdir [Davis et al., 2014 a,b].

Tang ve arkadaşları yüzey pürüzlülüğünü elde etmek için molibden disülfür (MoS_2) kullanmışlardır. Bu partikülün kullanıldığı kaplamalarda yapışma ve sürtünme özelliği azalmış, tribolojik özellikleri gelişmiştir. Cam, kağıt, bakır, çelik, kumaş gibi farklı yüzeylerde püskürtme yöntemi ile kaplamalar yapılmıştır. Perflorooktitriklorosilan bileşiği kullanılarak modifiye edilen MoS_2 ile kaplanan kaplama yüzeylerinin temas açısı değerinin 167°, kayma açısının ise 5°'den düşük

olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen bu kaplamaların aşınmaya dirençli olduğu belirtilmiştir [Tang et al., 2014].

Anbinder ve arkadaşları politetrafloroetilen nanopartükülleri (nano-PTFE) poliüretan çözeltisi içerisine eklemişlerdir. Elde edilen PU/ nano-PTFE nano kompozit dispersiyonu, teflon üzerine dökme metoduyla kaplanmıştır. Elde edilen yüzeyin mekanik özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. PTFE katkısı kullanımı ile yalnızca poliüretan kaplı ve 59°'lik temas açısı veren yüzeyin temas açısı değerini 104°'ye yükselttiğini ve yüzeyi hidrofilik bir yapıdan hidrofobik bir yapıya getirdiğini raporlamışlardır. Ancak artan PTFE miktarının kaplamaların mekanik dayanımı üzerinde olumsuz etkilere sebep olacağı belirtilmiştir [Anbinder et al., 2014].

5. MATERYAL ve YÖNTEMLER

5.1. Materyaller

5.1.1. Kullanılan Polioller ve Özellikleri

Poliüretan (PU) sentezinde kullanılan iki komponentten birisi poliollerdir. Polioller yapısında hidroksil gruplar barındırırlar. İstenen son ürüne göre ester, akrilik, eter, amid ve diğer fonksiyonel grupları içerebilirler. Yüksek oranda dallanmış polioller, dayanıklı ve mükemmel termal mukavvemete sahip poliüretan oluşumuna sebep olurlar. Daha az dallanmış polioller ise son ürün olarak poliüretana esneklik ve kimyasal stabilite kazandırmaktadır.

Akrilik polioller hidroksi içermeyen akrilik monomerler (etil akrilat, metil metakrilat gibi) ile az sayıda hidroksi grubu içeren (HEMA-2-hidroksi etil meta akrilat, HEA-2-hidroksil etil akrilat, HPMA-2 Hidroksi propil meta akrilat) hidroksi akrilat ve akrilik asit monomerlerinin yapmış olduğu radikal polimerizasyon ile elde edilirler. Molekül ağırlıkları 8000 ile 13000 g/mol olan özel amorf poliol grubunu ifade ederler. Akrilik poliollerin diizosiyanatların –NCO grupları ile reaksiyona girmesi için komonomerlerden birisinin bir hidroksietil akrilat ya da hidroksietil metakrilat olması gerekmektedir. Akrilik poliol esaslı poliüretan kaplamaların performansı üzerinde kullanılan monomerlerin büyük önemi vardır. Örneğin; Metilmetakrilat (MMA) poliüretan kaplamaya dayanıklılık kazandırır. Ayrıca UV etkisi ile sararmaya ve suya karşı direnç kazandırır. Bütil akrilatlar ve metakrilatlar esneklik özelliği, akrilik ve metakrilik asitlerde metallere yapışma kuvvetini arttırır ve çözücü direnci özelliğini iyileştirir. Bu tezin deneysel çalışma kısmında, çift komponentli (2K), hidroksi sayıları birbirinden farklı 2 akrilik poliol kullanıldı (Helios Company). Kullanılan akrilik poliollerin özellikleri Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Kullanılan akrilik polioller ve isimleri.

Tez Denel Kodu	Poliol Adı
P1	DOMACRYL 546 50X BAC
P2	DOMACRYL 5752 60X/ MPA

Tablo 5.2: Kullanılan akrilik polioller ve özellikleri.

Tez Denel Kodu	Hidroksi%	Katı %	Katı Reçinedeki OH Değeri	Viskozite (23°C) (mPa.s)	Eşdeğer Ağırlık
P1	2	50	55-70	4000-5000	~850
P2	4.2	60	135-145	2800-4500	~405

5.1.2. Kullanılan İzosiyanatlar ve Özellikleri

İzosiyanatlar, poliüretan sentezinin diğer yapı taşını oluşturur. Bu kimyasallar her bir molekülünde iki ya da ikiden daha fazla –NCO grubu içerirler. İzosiyanatlar, polioller ile ekzotermik bir reaksiyon meydana getirirler. Bunun sonucunda poliüretan sentezi gerçekleşmiş olur. İzosiyanatların tanınması ve adlandırılmasında taşımış oldukları –NCO yüzdesi (sayısı) etkilidir. Bu tez çalışmasının deneysel kısmında Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'de verilen izosiyanatlar kullanılmıştır.

Tablo 5.3: Kullanılan izosiyanatlar ve özellikleri.

Denel Kod	NOC içeriği %	Viskozite(mPa.s)	Eşdeğer Ağırlık
I1	31	600 (25°C)	~ 135
I2	21.8 ±0.3	2250-375 (23°C)	~193
I3	30.2-32.0	150-250 (25°C)	~136
I4	21.7	2600 (25°C)	~194

Tablo 5.4: Kullanılan izosiyanatlar ve özellikleri.

Denel Kod	Ticari Adı	İzosiyanat Adı
I1	VORACOR CM 440 İSOCYANATE (DOW)	Polimerik MDI (metilen difenil diizosiyanat) (MİXTURE MDI)
I2	VESTANAT HT 2500/100	Aliphatic polyisocyanat (HDI Trimer)
I3	WANHUA WANNATE PM-200	Polimerik MDI (metilen difenil diizosiyanat) (MİXTURE MDI)
I4	DURANATE TKA-100	Aliphatic polyisocyanate (HDI Trimer)

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 reçineye eklenmesi gereken izosiyanat miktarı hesaplandı.

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

5.1.3. Kullanılan Silika Partikül Katkı Özellikleri

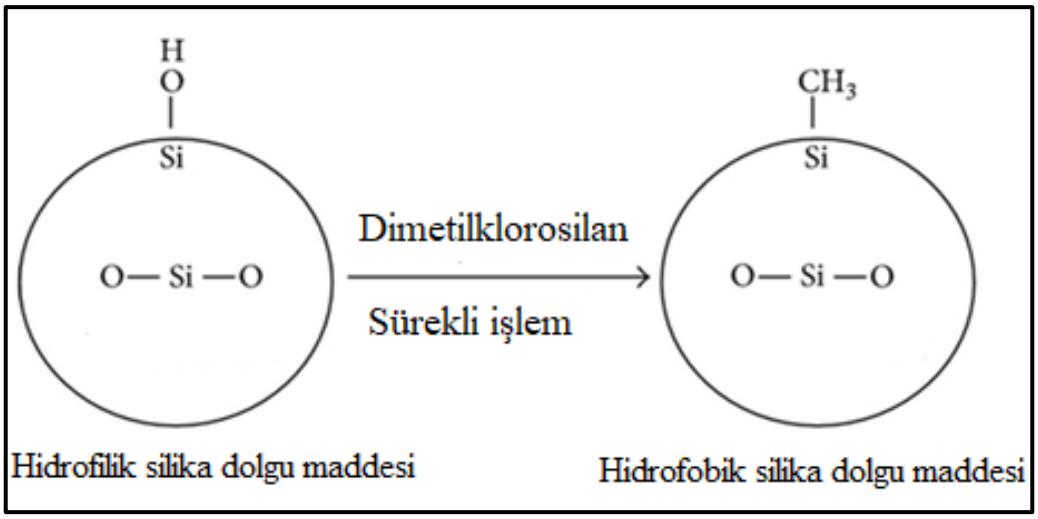
Fumed silika, katkı maddesi ya da hammadde olarak ilaç sanayi, boya, kozmetik sektörü ve yapıştırıcı üretiminde kullanılmaktadır. 1500°C üzeri sıcaklıkta silisyum tetraklorürün ($SiCl_4$) yakılmasıyla fumed silika elde edilir. Klorosilanın buhar fazı hidroliziyle üretilen silikon dioksitin sentetik bir formudur ve reaksiyonu 5.2 eşitliğinde gösterildiği gibidir.

$$2H_2 + SiCl_4 \longrightarrow S\dot{I}O_2 + 4HCl \quad (5.2)$$

Alev şartlarının değişkenliği ile silika tanecik yapısı modifiye edilebilir. Hidrofilik yapıdaki silika yüzeyi daha sonradan hidrofobize edilebilir. Fumed silikanın hidrofilik ve hidrofilik olmak üzere başlıca iki tipi mevcuttur (Şekil 5.1). Silika yüzey alanları B.E.T yüzey alanı ölçüm cihazı ile ölçülür. Bu tez çalışması yapılırken B.E.T yüzey alanları 100 ile 250 m^2/g arasında değişim gösteren fumed silikalar kullanılmıştır. Kullanılan fumed silikaların temel amacı, poliüretan yüzey üzerinde irili ufaklı yüzey pürüzlülüğü oluşturmak istenmesidir. Bu sebeple, Tablo 5.5'de özellikleri verilen Aerosil R 972, Aerosil R 974, Aerosil R 976 S silikaları kullanılmıştır. Silikalar Evonik Industries firmasından temin edilmiştir.

Tablo 5.5: Kullanılan fumed silikalar ve özellikleri.

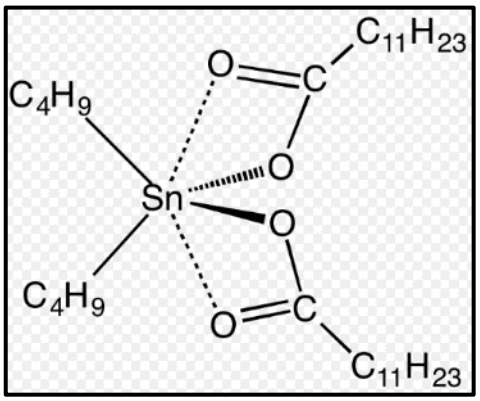
	Yüzey Alanı (m^2/g)	Karakteri	Modifikasyon Yapılan Kimyasal Grup
R 972	110±20	Hidrofobik	Dimetildiklorosilan (DDS)
R 974	170±20	Hidrofobik	Dimetildiklorosilan (DDS)
R 976 S	240±25	Hidrofobik	Dimetildiklorosilan (DDS)



Şekil 5.1: Hidrofilik ve hidrofobik silika yapısı.

5.1.4. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Dibütiltindilaurat Katalizörü ve Özelikleri

Dibütiltin dilaurat (DBTDL), poliüretan sentezi için izosiyanat ve diollerin kullanıldığı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir. Organotin (kalay ve hidrokinon ihtiva eden) bir bileşiktir. Renksiz ve yağlı bir sıvıdır. Molekül bir dibütiltin merkezine bağlı, iki laurat grubunda oluşmaktadır (Şekil 5.2).



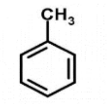
Şekil 5.2: DBTDL Yapısı.

Poliüretan sentezi için gerekli olan katalizör miktarı ise genellikle toplam polimer ağırlığının 1/1000 (m/m)' idir.

5.1.5. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Toluen Solventi ve Özellikleri

Bu tez çalışmasında, poliüretan sentezi için solvent olarak toluen tercih edilmiştir. Tez çalışmasında toluen kullanılmasının sebebi, denemelerde kullanılan fumed silika partiküllerinin homojen olarak dağıtılmasını sağlamaktır. Toluen, aromatik bir hidrokarbondur. Renksiz, suda çözünmeden bir sıvıdır. Kullanılan solvente ait özellikler Tablo 5.6'da gösterildiği gibidir.

Tablo 5.6: Kullanılan toluen solventin özellikleri.

Kimyasal Formülü	Kimyasal İsmi	Açık formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu(g/cm$^{3)}$
C_7H_8	Metil benzen		92.14	0.87

5.2. Yöntemler

5.2.1. Alüminyum Kaba Döküm Yöntemiyle Yapılan Poliüretan Film Oluşturma Denemeleri

5.2.1.1. Katalizör İçermeyen, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Denemeleri

Bu tez çalışmasının amacı, mekanik direnci ve kontak açısı yüksek, kendi kendini temizleyebilen süperhidrofobik poliüretan bazlı yüzey sentezi ve karakterizasyonudur. Bu amaçla hidroksi akrilat poliol ve izosiyanattan oluşan çift komponentli poliüretanlar, ilk deneme çalışmaları için katkı ilavesi olmadan hazırlandı.

Akrilik poliol reçinesine eklenecek izosiyanat miktarı yukarıda verilen eşitliğe (5.1) göre hesaplandı. Her bir reçine için kullanılacak izosiyanat miktarı bu eşitlikle belirlendi ve Tablo 6.1'de verilen kaplama reçeteleri oluşturuldu. Reçeteler hazırlanırken küçük cam kavanozda önce izosiyanat tartıldı. Ardından üzerine hesaplanan miktarda poliol eklendi ve oluşan karışım 5 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Örneğin; birinci reçete için 8.39 g poliol, 1.61 g izosiyanatla birleştirildikten sonra 5 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Mekanik karıştırıcıda karıştırma işlemi sona erdikten sonra elde edilen karışım, alüminyum folyodan yapılma küçük kalıplara dökülüp oda sıcaklığında (yaklaşık 27 saat) kürlenmeye bırakıldı. Diğer reçeteler için de aynı işlemler tekrarlandı. Yapılan bu çalışmalar sayesinde kaplamaların kuruma ve kürlenme süreleri belirlendi. Kuruma süresi katalizör kullanılmadığı için yaklaşık 27 saat olarak not edildi.

5.2.1.2. Katalizör İlaveli, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Denemeleri

Hazırlanan kaplama çözeltileri alüminyum kalıplara dökülüp özellikleri incelendikten sonra Tablo 6.2'de verilen yeni reçeteler oluşturuldu. Kaplama çözeltilerinde kullanılacak poliol ve izosiyanat miktarı aynı şekilde, (5.1) eşitliğinden yararlanılarak hesaplandı. Kaplama çözeltilerinin kürlenme süreleri yaklaşık 27 saat

olduğu için, bundan sonraki çalışmalarda çözeltilere katalizör ilavesi yapılmasına karar verildi.

İzosiyanatlardan ve diollerden poliüretan üretimi için bir katalizör olarak kullanılan DBTDL, ilk olarak önerildiği gibi polimer ağırlığının 1/1000 (m/m) olarak şekilde çözeltiye eklendi.

5.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Poliüretan Kaplamalar

5.2.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri

Kaplama çözeltileri alüminyum kalıplara dökülüp kaplamaların özellikleri incelendikten sonra, hazırlanan yeni çözeltiler ile püskürtme (sprey) kaplama çalışmalarına geçildi. Bunun için ilk olarak P1 poliolu ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak reçeteler oluşturuldu. Reçeteler Tablo 6.3'de verildi.

Reçeteler hazırlanırken ilk olarak izosiyanatlar tartıldı. Daha sonra reçeteye ilave edilecek toplam solvent miktarının yarısı, izosiyanatın üzerine eklenip mekanik karıştırıcıda 3 dk karıştırıldı. Örneğin; S17 reçetesi için 0.8 g izosiyanat tartılıp üzerine 1.5 ml toluen ilave edilmiştir. Ayrı bir kavanozda poliol tartılıp üzerine kalan solvent eklendi ve 3 dk karıştırıldı. Son olarak izosiyanat toluen karışımı ve poliol toluen karışımı birleştirilip 2 dk birlikte karıştırıldı. Katalizör içeren reçetelerde ise aynı sıra ile kaplama çözeltileri hazırlanıp üzerine toplam solvent miktarından düşülerek 1 ml stok katalizör çözeltisi (1/10 DBTDL/toluen) eklendi. Stok çözeltisi hazırlanmasının sebebi reçetelere eklenmesi gereken DBTDL miktarının çok düşük olmasıdır.

Hazırlanan kaplama çözeltileri cam, alüminyum ve kağıt yüzeyler üzerine uygulanıp kürlenme işlemi tamamlandıktan sonra, kaplamaların temas açısı, yüzey kalınlıkları, kalem sertlik testi değerleri ve optik mikroskop görüntüleri incelendi.

Püskürtme ile kaplama uygulamasında kaplama çözeltisi kalem sprey tabancasının altındaki hazneye alındı ve tabanca 5 bar basınçta kompresöre bağlandı. Uygulama yapılacak yüzey ile tabanca arası mesafe yaklaşık 30 cm olacak şekilde ayarlandı. Bu uygulama için Şekil 5.3' de gösterilen Badger 175-7 marka kalem sprey tabancası kullanıldı.

Şekil 5.3: Badger 175-7 kalem sprey tabancası.

5.2.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri

Katkı maddesi kullanılmadan yapılan püskürtme denemeleriyle, PU kaplamaların cam, alüminyum ve kağıt yüzeyler üzerinde çok iyi tutunduğu görüldü. Kaplamaların aynı zamanda süperhidrofobik özellik göstermeleri istendiği ve süperhidrofobik bir yüzey için gereken temas açısı değerinin 150° ve üzeri olması gerektiği için, kaplamalara partikül ilavesi yapılmasına karar verildi. Bu tez çalışmasında hidrofil-hidrofob seçeneklerinin olması, farklı kimyasal gruplarla modifiye edilebilmesi, farklı parçacık büyüklüklerine sahip olması, maliyetinin düşük, temininin kolay olması gibi avantajlardan dolayı SiO_2 katkısı kullanılmıştır. Pürüzlülük etkisi olmadan elde edilebilecek en yüksek açı değeri 120°'dir. Pürüzlülük, yüzeyle su damlası arasındaki havanın sıkışmasını sağlayarak aradaki etkileşmeyi azaltacaktır bunun sonucu olarak ise süperhidrofobik yüzeyler elde edilecektir.

Yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için ilk olarak Evonik Şirketinden temin edilen Aerosil R 974 hidrofob silika, polimer ağırlığının %23 kadar olacak şekilde çözeltiye eklenip yeni kaplama reçeteleri oluşturuldu. Reçeteler Tablo 6.9'da verildi.

Reçeteler hazırlanırken behere 20 ml toluen alınarak mekanik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya başlandı. Girdap (vortex) oluştuktan sonra, hidrofob silika topaklanmayı önlemek amacıyla yavaş yavaş toluen içerisine eklendi (20 ml toluen içerisine 1.5 g R 974 hidrofob silika dağıtıldı). Ayrı bir beherde izosiyanat tartılıp üzerine 4 ml toluen ilave edildi. Aynı şekilde poliol de tartılıp üzerine 4 ml toluen ilave

edildikten sonra karışıma ilk olarak izosiyanat ilave edildi. Ardından poliol eklendi ve oluşan çözelti 5 dk. daha mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı.

Püskürtme yapılmadan önce 1 ml DBTDL stok çözeltisi eklendi, 1 dk karıştırıldı ve uygulandı.

5.2.2.3. Akrilik Poliol Miktarı Değişiminin Poliüretan Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler

Hidrofob R 974 (170±20 m^2/g) silikası kullanılarak hazırlanan reçetelerin sonuçları incelendikten sonra temas açısı, optik mikroskop görüntüleri ve kalem sertlik testi sonuçları uygun olan reçeteler üzerinden yeni kaplama reçeteleri oluşturuldu. Cam yüzey, alüminyum yüzey ve kağıt yüzey üzerine uygulama yapıldı. Uygulamada kaplanacak yüzeyler cam yüzey 26mm×76mm lik olacak şekilde, kağıt ve alüminyum yüzeyler de daire şeklinde kesilerek hazırlandı. Yüzeylerin arkası çift taraflı bant ile sprey tabancasıyla 90˚ açı yapacak şekilde yapıştırıldı. Reçeteler Tablo 6.10'da verildi.

5.2.2.4. Farklı Silika Tipi ve Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplama Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler

Süperhidrofobik poliüretan kaplama denemelerinde kullanılan Aerosil R 974 hidrofob silikanın haricinde, R 974 silikasıyla aynı kimyasal grup ile modifiye edilen fakat farklı B.E.T (yüzey alanı ölçümü) yüzey alanına sahip olan silikaların denenmesi için yeni reçeteler oluşturuldu. Bu çalışmalarla, farklı yüzey alanına sahip olan silikaların kaplamadaki pürüzlülükleri ne şekilde etkileyeceğini görmek amaçlandı. Bu sebeple Aerosil R 974 (170±20 m^2g) hidrofob silikası gibi Dimetildiklorosilan (DDS) içeren Aerosil R 972(110±20 m^2g) ve Aerosil R 976 S (240±25 m^2g) silikaları kullanılarak yeni reçeteler hazırlandı.

Reçetelerdeki silika oranı, toplam polimer ağırlığının %23'ü olacak şekilde ayarlandı. %23'lük silika oranı kullanılarak hazırlanan reçetelerde, üç silikanın ikili kombinasyonlarına ek olarak üç silikanın birlikte kullanıldığı, diğer bileşenlerinin sabit tutulduğu kompozisyonlar da oluşturuldu. DDS ile modifiye edilen 3 silikanın beraber kullanımının pürüzlülüğe, temas açısına, mekanik dayanıma nasıl etki edeceği incelenmek istendi. Reçeteler Tablo 6.11'de verildi. Reçeteler hazırlanırken yüzey

alanı büyük olan hidrofob silika, solventin %80'i içerisine alınarak dağıtıldı. Ardından yüzey alanı daha küçük olan silika eklenip, 15 dk mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Ayrı bir beherde hazırlanan poliol, izosiyanat ve toluen karışımı, silika-toluen karışımının üzerine eklendi ve oluşan karışım 15dk boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Son olarak 1 ml toluen içinde çözünen DBTDL karışıma ilave edildi, 1 dakika karıştırıldı ve uygulandı.

5.2.2.5. Püskürtme Yönteminde Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplama Üzerindeki Etkisini Gösteren Denemeler

Çalışmanın devamı olarak yeni deneme matrisinde Aerosil R 974 silika, 1.5 g olarak alınmış ve S52 ve S55 reçetesi olarak denenmiştir. Kaplama sonuçları S47 ve S49 reçeteleri ile karşılaştırılıp tercih edilen kompozisyonların sabitlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca S52 ve S55 reçetelerinde 1.0+0.5 gr lık kombinasyonlar, Aerosil R 974 ve Aerosil R 972 silikaları için uygulanmıştır. Reçeteler Tablo 6.12'de verilmiştir. Reçeteler hazırlanırken behere 20 ml toluen alınarak mekanik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya başlandı. Girdap (vortex) oluştuktan sonra, hidrofob silika topaklanmayı önlemek amacıyla yavaş yavaş toluen içerisine eklendi (20 ml toluen içerisine 1.5 g R 974 hidrofob silika dağıtıldı). Ayrı bir beherde izosiyanat tartılıp üzerine 4 ml toluen ilave edildi. Aynı şekilde poliol de tartılıp üzerine 4 ml toluen ilave edildikten sonra karışıma ilk olarak izosiyanat ilave edildi. Ardından poliol eklendi ve oluşan çözelti 5 dk. daha mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı son olarak katalizör ilavesi yapılıp uygulandı.

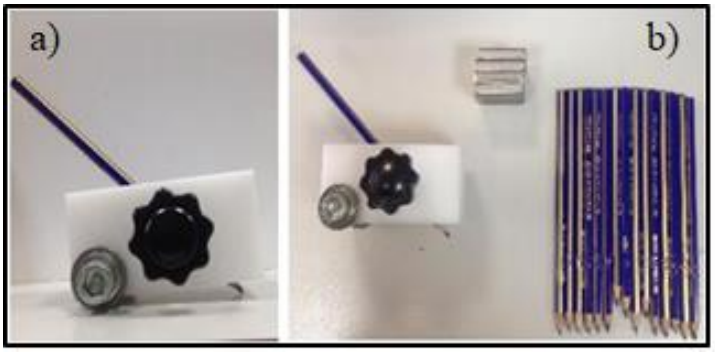
5.2.3. Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi

Püskürtme yöntemi ile kaplanan yüzeylerin kaplama kalınlıklarının ölçülmesi ve katkılı katkısız poliüretan çözeltilerinin kaplama kalınlığına ne ölçüde etki ettiğini anlayabilmek için kaplamaların kalınlıkları ölçülmüştür. Kaplama kalınlıkları ölçülürken, Şekil 5.4'de görülen dijital mikrometre kullanılmıştır.

Şekil 5.4: Dijital mikrometre.

Kalınlık ölçülürken, önce kumpasın kaplamayı kavrayacağı dişler tamamen kapatılıp sıkıştırıldı ve ölçüm sıfırlandı. Sıfırlama işleminin tamamlanmasının ardından 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.

5.2.4. Yüzeylerin Aşınma/Sertlik Testlerinin Yapılması



Şekil 5.5: a)Kalem ölçüm aparatı, b)Kalem sertlik testi uygulama seti.

Kaplama filmlerinin yüzey sertliği, ASTM D 3363 standardı olarak bilinen ve kalem sertlik testi olarak adlandırılan bir test metodu ile ölçülmüştür. Bu test yapılırken standart sertlikteki kurşun kalemler kullanılır. Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan serte doğru standart sertlikteki 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H şeklide sıralanan kalem seti kullanılmıştır (Şekil 5.5).

Kalem sertlik testi, kendi ağırlığı yaklaşık 500 g olan kalem sertlik aparatına 45°'lik açı verecek şekilde kalem sıkıştırılması ve sertliği/aşınma direnci ölçülecek yüzeye kalemin ucu değecek şekilde, aparatın yüzey üzerinde hareket ettirilmesi ile

yapılmaktadır. Aynı işlem aparatın üzerine 1000 g ağırlık konularak tekrarlanır. Her iki ağırlık için ayrı ayrı kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemden bir kademe yumuşak olan sertlik derecesi filmin kalem sertliği olarak belirlenir.

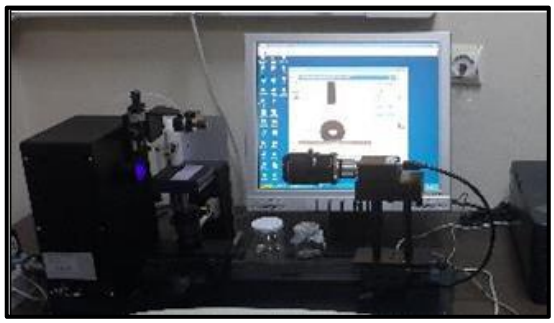
5.2.5. Kaplamaların Optik Mikroskop İle Görüntülenmesi

Katkılı ve katkısız poliüretan çözeltileri hazırlandıktan sonra bu çözeltiler cam, alüminyum ve kağıt yüzeyler üzerine sprey (püskürtme) yöntemi ile kaplandı. Kaplanan yüzeylerin yüzey görüntüleri Şekil 5.6'da gösterilen NIKON Eclipse LV 150L marka optik mikroskop ile görüntülendi.

Şekil 5.6: NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskop cihazı.

Yüzey görüntülemede kullanılan NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskobu, 50 büyütme ölçekli objektif ile kullanıldı.

5.2.6. Yüzeylerin Temas Açılarının Ölçülmesi



Şekil 5.7: KSV CAM 200 temas açı ölçüm cihazı.

Sprey kaplama yöntemi ile kaplanan yüzeylerin temas açısı değerlerini ölçmek için Şekil 5.7'de gösterilen "KSV CAM- 200" marka temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Denge temas açısı değerlerinin ölçümü için ilk olarak uygulama yapılan yüzeyler üzerinde cihaza bağlı bir sıvı dağıtıcı (motorize dispenser) yardımı ile 5 µl saf su oluşturuldu. Ardından, cihaza bağlı olan kamera yardımıyla kaplamaların üzerindeki su damlasının fotoğrafı çekildi ve temas açısı değeri okundu.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Alüminyum Kaba Döküm Yöntemiyle Poliüretan Film Oluşturma Sonuçları

6.1.1. Katalizör İçermeyen, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Deneme Sonuçları

Poliüretan kaplama reçeteleri oluşturulurken 5.1'de verilen eşitlik kullanıldı. Hazırlanan kaplama çözeltileri alüminyum kalıplara dökülerek, alüminyum yüzeyde tutunma özelliği, kırılgan olup olmadığı, şeffaflığı, sertliği ve kürlenme süreleri incelendi. Cam baget yardımı ile ipliklenmeye başlama süreleri kontrol edildi. Tablo 6.1'de verilen reçetelerin sonuçları incelendiğinde, alüminyum kaba dökülüp kürlendirilen kaplamaların alüminyum yüzey üzerinde çok iyi tutunduğu görüldü. Kaplamaların kürlenme süreleri çok uzun olduğundan dolayı (yaklaşık 27 saat) bundan sonraki çalışmalarda katalizör kullanılmasına karar verildi. Oluşturulan yeni reçetelerde kaplama çözeltilerine katalizör ilavesi yapıldı ve katalizör ilavesinin yüzey üzerindeki etkileri incelendi.

Tablo 6.1: Poliol ve izosiyanat içeren PU kaplama sonuçları.

	Deney No							
Bileşenler	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
P1	8.39	7.7	8.4	7.86				
P2					7.13	6.12	7.15	6.34
I1	1.61				2.87			
I2		2.3				3.88		
I3			1.6				2.85	
I4				2.14				3.66
Görünüm	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Kürlenme (Saat)	28	27	28	27	28	27	28	27

6.1.2. Katalizör İlaveli, Katkısız Poliüretan Film Oluşturma Deneme Sonuçları

Katalizör ilavesiz poliüretan kaplama çözeltilerinin kürlenme süreleri yaklaşık 27 saat olduğundan dolayı çözeltilere katalizör ilavesi yapılmasına karar verildi. Tablo 6.2'de verilen reçeteler hazırlandı ve alüminyum kalıplara döküldü. İlave edilen katalizör sonucunda kaplama çözeltilerinin kürlenme süreleri uygulama için istenen aralığa getirildi. Kürlenme işlemi tamamlanan kaplamaların özellikleri incelendiğinde, R13 ve R15 reçeteleriyle hazırlanan kaplamaların dayanımlarının diğer reçetelere göre daha yüksek olduğu görüldü. Bununla birlikte diğer reçetelerle oluşturulan kaplamaların dayanımlarının da birbirlerine benzer özellikler göstermekle beraber yüksek olduğu rapor edildi. Tablo 6.2'de verilen reçeteler ile hazırlanan kaplamaların alüminyum yüzey üzerinde tutunma özelliğinin, şeffaflığının, sertliğinin ve kürenme sürelerinin püskürtme çalışmalarına geçmek için uygun olduğu sonucuna varıldı. Reçetelere eklenen 1/1000 ml miktarındaki DBDTL katalizörünün, kaplamanın kuruma süresini kısalttığı görüldüğünden dolayı, sonraki denemelerde DBTDL katalizörün sürekli kullanılmasına karar verildi. Yeni reçeteler oluşturularak püskürtme (sprey) yöntemi ile poliüretan kaplama çalışmalarına geçildi.

Tablo 6.2: Poliol ve izosiyanat içeren katalizör ilaveli, katkı içermeyen PU kaplama sonuçları.

	Deney No							
Bileşenler	R09	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16
P1	4.2	3.84	4.2	3.92				
P2					3.58	3.05	3.57	3.18
I1	0.8				1.42			
I2		1.16				1.95		
I3			0.8				1.43	
I4				1.08				1.82
DBTDL	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Kürlenme Süresi(dk)	13	23	17	23	11	8	10	10
Sonuç	Dayanıklı	Dayanıklı	Dayanıklı	Dayanıklı	Çok Dayanıklı	Dayanıklı	Çok Dayanıklı	Dayanıklı

6.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Poliüretan Kaplama Sonuçları

6.2.1. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Katkısız Poliüretan Kaplama Deneme Sonuçları

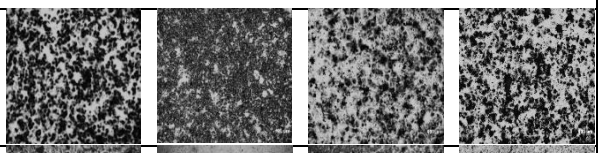
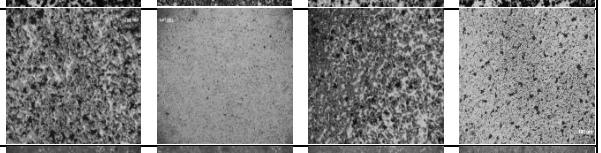
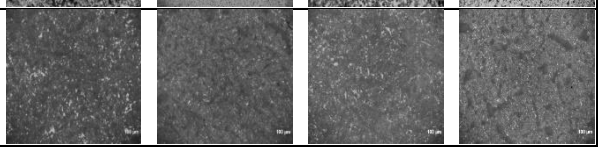
Alüminyum kaba döküm yöntemiyle elde edilen poliüretan kaplamaların yüzey özellikleri incelendikten sonra uygun olan kaplamalar ile püskürtme (sprey) uygulamasına geçildi.

Püskürtme yöntemi ile yüzeyde tamamen homojen, ince bir kaplama elde edilebilmektedir. Ancak, püskürtme yönteminde kullanılacak olan kaplama çözeltisinin viskozitesi uygulama için uygun viskozitede olmazsa bir takım problemler meydana gelebilir. Viskozitesi çok düşük olan kaplama çözeltilerinde kuruma sırasında akma görülebilir, viskozitesi çok yüksek olan kaplama çözeltilerinde ise tabancayla uygulama sırasında tabancanın tıkanması gibi olumsuz sonuçlar ortaya çıkabilir bu da uygulamayı güçleştirmektedir. Bu sebeple kaplama çözeltilerinin viskozitesinin püskürtme uygulaması için uygun olması çok önemlidir.

Püskürtme yöntemi ile kaplama çalışmalarına ilk olarak P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları ile başlandı. Uygulama aşamasında uygun viskozitede çalışılması önemli olduğu için iki farklı solvent miktarı içeren kaplama çözeltileri hazırlandı. Bu sayede uygulama için en uygun viskozitenin bulunması hedeflendi.

İlk olarak Tablo 6.3'de gösterilmiş olan 3 ml toluen içeren reçeteler ile kaplama çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan kaplama çözeltileri sırasıyla cam, alüminyum ve kağıt yüzeyler üzerine püskürtülüp farklı yüzeyler üzerindeki etkileri incelendi. Bu dört reçete ile hazırlanan PU kaplamaların kalem sertlik testi sonuçlarına bakılarak S18-S19-S20 reçetelerinin mekanik dayanımının yüksek çıktığı görüldü. I1 izosiyanatı ile hazırlanan S17 reçetesinin mekanik dayanımının ise diğer reçetelere göre bir kalem sertliği derecesinde düşük çıktığı rapor edildi. Temas açısı değerlerine bakılarak en yüksek açının S18 reçetesiyle hazırlanan kaplamada ölçüldüğü görüldü. S20 reçetesiyle hazırlanan kaplamanın temas açısı değeri, diğer reçetelerle hazırlanan kaplamalardan düşük çıkmıştır.

Tablo 6.3: P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik testi sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S17	S18	S19	S20
P1		4.2	3.84	4.2	3.92
I1		0.8			
I2			1.16		
I3				0.8	
I4					1.08
Toluen(ml)		3	3	3	3
DBTDL(g)		-	-	-	-
Temas açısı (°)(Cam yüzey)		98	110	93	78
Temas açısı (°) (Al yüzey)		102	-	92	109
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		105	108	106	116
Kuruma süreleri (dk)		50	55	45	55
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		21	10	26	21
Al yüzeyde kalınlık (µm)		43	-	17	43
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		6	25	33	55
Cam yüzeydeki kalem sertlik testi sonucu (1000 g ağırlık)		5H	6H	6H	7H
Optik görüntüler		++	++	+-	+-
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam				
	Al				
	Kağıt				

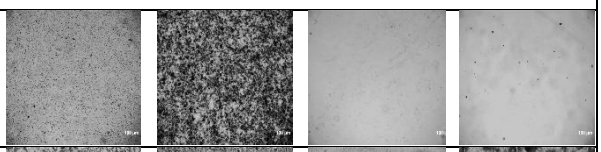
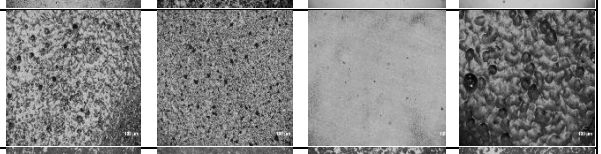
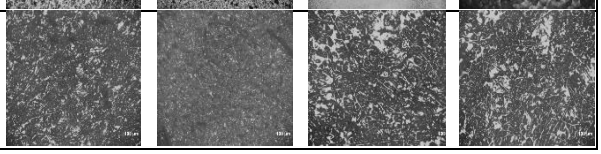
Tablo 6.3'de verilen reçeteler ile oluşturulan kaplama çözeltileri hazırlanıp sprey uygulamasına geçildikten sonra 3 ml toluen ilavesinin püskürtme uygulaması için yeterli olmadığı, uygun viskozite değeri için çözeltideki toluen miktarının arttırılması gerektiğine karar verildi. Kaplamaların cam, alüminyum ve kağıt yüzeyler üzerindeki etkileri incelendikten sonra, çözeltideki toluen miktarı 7 ml olacak şekilde yeni reçeteler oluşturuldu. Tablo 6.4'de verilen yeni reçetelerde (S21-S22-S23-S24) toluen miktarı 3 ml den 7 ml ye çıkarıldı. Bu sayede kaplama çözeltilerinin viskozitesi püskürtme uygulaması için uygun aralığa getirilmiş oldu. Artan toluen miktarıyla birlikte kaplamaların kalem sertlik değerlerinde artış meydana geldi. Temas açısı değerlerinde ise düşüş yaşandığı rapor edildi. 7 ml toluen ilavesiyle hazırlanan kaplama çözeltileriyle yapılan uygulamalar sonucunda, toluen miktarı artışının püskürtme uygulaması için en uygun viskoziteyi sağladığı görüldü.

Tablo 6.4'de verilen reçete sonuçları incelendiğinde, farklı yüzeyler üzerine püskürtülen kaplama çözeltilerinin mekanik dayanımlarının oldukça yüksek çıktığı rapor edildi. En yüksek temas açısı değeri ise S22 reçetesi ile hazırlanan kaplamada 89° olarak ölçüldü. Mekanik dayanımları yüksek olan bu reçetelerde katalizör ilavesi olmaması, kaplamaların kuruma sürelerinin uzun olmasına sebep olduğundan dolayı bundan sonraki çalışmalarda kaplama çözeltilerine katalizör ilavesi yapılmasına karar verildi.

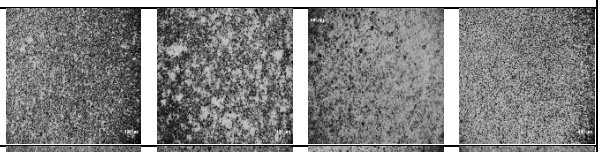
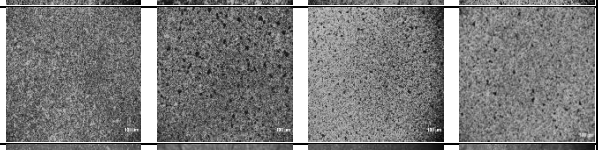
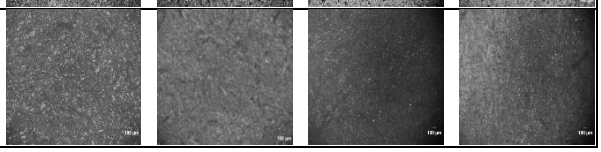
Tablo 6.3'de verilen reçeteler ile hazırlanan kaplama çözeltilerinin viskozitesi uygulama için uygun olmadığından dolayı, cam yüzey üzerine püskürtülen kaplama çözeltilerinin cam yüzey üzerindeki görünümleri oldukça heterojen bir yapıdadır. Toluen miktarı 3 ml den 7 ml ye çıkarıldığı zaman ise yüzeydeki görüntünün daha şeffaf bir hale geldiği görüldü. Artan toluen miktarı püskürtme uygulamasını da kolaylaştırdı. Bununla birlikte toluen miktarının artması mekanik dayanımın da artmasını sağladı. Kuruyan kaplamaların sertlikleri, ASTM D 3363 standardı olarak bilinen kalem sertlik testi ile ölçüldü.

Püskürtme uygulaması için uygun olan solvent miktarına ek olarak çözeltilere kuruma süresini kısaltmak adına katalizör ilavesi yapıldı ve farklı yüzeylerdeki etkileri incelendi.

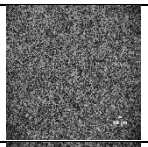
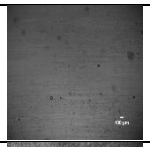
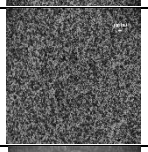
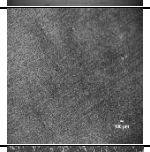
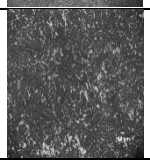
Tablo 6.4: P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S21	S22	S23	S24
P1		4.2	3.84	4.2	3.92
I1		0.8			
I2			1.16		
I3				0.8	
I4					1.08
Toluen(ml)		7	7	7	7
DBTDL(g)		-	-	-	-
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		83	89	82	78
Temas açısı (°) (Al yüzey)		83	94	78	77
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		72	100	83	80
Kuruma süreleri (dk)		70	75	65	75
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		6	8	30	24
Al yüzeyde kalınlık (µm)		20	19	28	30
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		52	27	10	53
Cam yüzeydeki kalem sertlik testi sonucu (1000 g ağırlık)		>7H	7H	>7H	7H
Optik görüntüler		++	++	++	++
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam				
	Al				
	Kağıt				

Tablo 6.5: P1 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız, katalizör ilaveli PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S25	S26	S27	S28
P1		4.2	3.84	4.2	3.92
I1		0.8			
I2			1.16		
I3				0.8	
I4					1.08
Toluen(ml)		7	7	7	7
DBTDL(g)		0.005	0.005	0.005	0.005
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		89	82	82	84
Temas açısı (°) (Al yüzey)		80	79	79	83
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		93	94	94	93
Kuruma süreleri (dk)		60	39	39	25
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		35	28	28	40
Al yüzeyde kalınlık (µm)		27	49	49	30
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		17	27	27	35
Cam yüzeydeki kalem sertlik testi sonucu (1000 g ağırlık)		6H	5H	5H	7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam				
	Al				
	Kağıt				

Tablo 6.5: (Devam).

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No	
Bileşenler		S29	S30
P1		4.2	3.92
I3		0.8	
I4			1.08
Toluen(ml)		7	7
DBTDL(g)		0.025	0.025
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		88	81
Temas açısı (°) (Al yüzey)		86	84
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		83	93
Kuruma süreleri (dk)		20	15
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		40	43
Al yüzeyde kalınlık (µm)		29	50
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		31	42
Cam yüzeydeki kalem sertlik testi sonucu (1000 g ağırlık)		5H	>7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam		
	Al		
	Kağıt		

Püskürtme uygulaması için uygun viskozite değeri bulunup kaplama çözeltilerinin farklı yüzeylerdeki etkileri incelendikten sonra, kaplama çözeltilerine katalizör ilavesi yapılmasına karar verildi. Bu amaçla Tablo 6.5'de verilen yeni kaplama reçeteleri oluşturuldu. Hazırlanan S25, S26, S27, S28 reçeteleri ile kaplamaların kuruma süresini azaltmak amaçlandı.

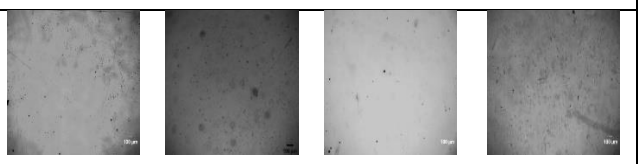
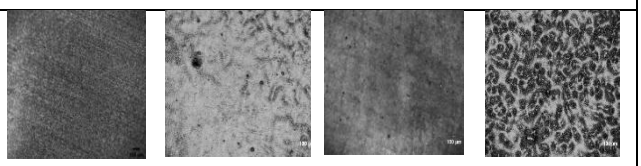
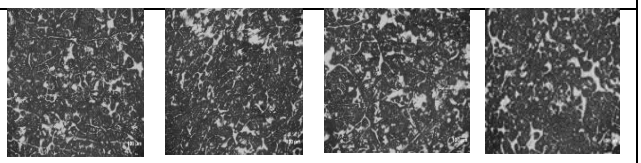
Çözeltiye eklenmesi gereken katalizör miktarı toplam polimer ağırlığının 1/1000'i olduğu için ilk olarak o miktardaki katalizör miktarı ile denemeler yapılıp etkiler incelendi. Eklenen katalizör ile beraber, temas açısı değerlerinde fazla bir değişim görülmedi. Katalizör ilave edilen yeni çalışmaların kalem sertlik testi sonuçlarına bakıldığında, mekanik dayanımı en yüksek olan kaplamanın S28 reçetesi ile elde edildiği görüldü. S25 reçetesi ile elde edilen kalem sertlik değeri, S28 reçetesine göre bir kalem sertliği derecesinde düşük çıkmakla beraber 6H kalem sertliği ile iyi bir mekanik dayanım gösterdi. Daha sonraki deneme çalışmalarında S29 ve S30 reçeteleri oluşturularak artan katalizör miktarının kaplama üzerindeki etkileri incelendi.

Katalizör miktarını arttırmanın kaplama üzerinde etkisi olup olmadığını incelemek için S27 ve S28 reçetelerindeki katalizör miktarları arttırıldı ve S29, S30 reçeteleri oluşturuldu. Artan katalizör miktarı, kaplama çözeltisinin kuruma süresini kısalttı. Kalem sertlik testi sonuçlarına göre kaplamaların mekanik dayanımları oldukça yüksek çıkmakla birlikte S27 ve S28 reçeteleriyle elde edilen sonuçlarla benzer sonuçlar verdiği görüldü.

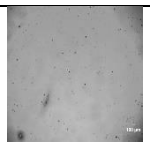
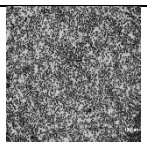
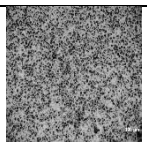
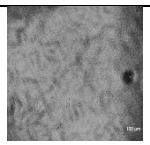
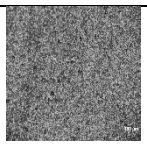
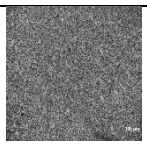
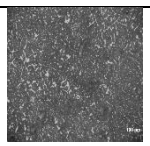
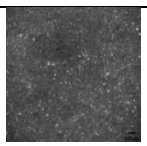
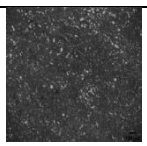
Tablo 6.5'de verilen katalizör ilave edilerek hazırlanan S25, S26, S27, S28, S29, S30 reçetelerinin sonuçları incelendiğinde, en yüksek mekanik dayanıma S25, S28 ve S30 reçeteleriyle hazırlanan kaplama çözeltileri ile ulaşıldığı görüldü. Hem kalem sertlik testi, hem de temas açısı değerlerine bakılarak en iyi sonuçların S25 ve S28 reçeteleri ile elde edildiği görüldüğü için katkı çalışmalarına bu iki reçete ile geçilmesine karar verildi. Kaplama çözeltilerine katkı ilave edilmek istenmesinin sebebi, yüzeyde pürüzlülük oluşturarak mevcut kaplamaların temas açısı değerlerini arttırmaktır. Mekanik dayanımları çok iyi olan bu reçeteler, katkı ilavesi olmadan süperhidrofobik özellik göstermemektedir.

P1 poliolü ile yapılan çalışmalar tamamlanıp katkı denemeleri için uygun reçeteler seçildikten sonra, P2 poliolü kullanılarak yeni reçeteler oluşturuldu. Bu çalışmalar sonucunda P1 ve P2 poliolleri ile en iyi mekanik dayanımı veren izosiyanatlar belirlenip yüzey pürüzlülüğü için gerekli olan katkı çalışmalarına geçildi.

Tablo 6.6: P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S31	S32	S33	S34
P2		3.58	3.05	3.57	3.18
I1		1.42			
I2			1.95		
I3				1.43	
I4					1.82
Toluen(ml)		3	3	3	3
DBTDL(g)		-	-	-	-
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		88	86	90	90
Temas açısı (°) (Al yüzey)		87	87	86	80
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		91	96	89	92
Kuruma süreleri (dk)		40	45	40	40
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		19	22	22	24
Al yüzeyde kalınlık (µm)		18	9	36	16
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		37	11	32	16
Cam yüzeydeki kalem sertlik testi sonucu (1000 g ağırlık)		>7H	6H	>7H	7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam				
	Al				
	Kağıt				

Tablo 6.7: P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

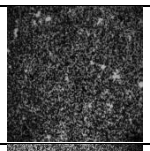
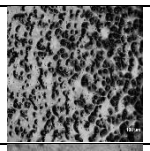
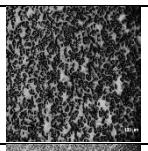
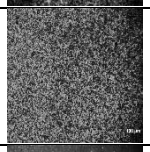
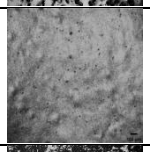
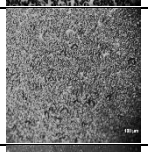
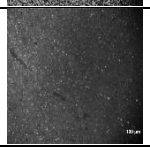
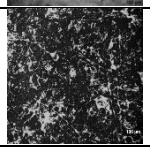
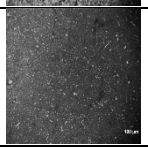
Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No		
Bileşenler		S35	S36	S37
P2		3.58	3.57	3.18
I1		1.42		
I3			1.43	
I4				1.82
Toluen(ml)		7	7	7
DBTDL(g)		-	-	-
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		90	92	92
Temas açısı (°) (Al yüzey)		87	91	85
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		96	109	97
Kuruma süreleri (dk)		50	50	50
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		13	10	5
Al yüzeyde kalınlık (µm)		17	7	4
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		42	16	15
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		>7H	>7H	7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam			
	Al			
	Kağıt			

P1 poliolu ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları ile hazırlanan kaplama çözeltileri farklı yüzeyler üzerine uygulanıp etkileri incelendikten sonra, P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak yeni kaplama çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin reçeteleri Tablo 6.6'da verildi. Püskürtme uygulaması için uygun viskozitede çalışılması önemli olduğundan dolayı ilk olarak 3ml toluen ilavesiyle hazırlanan kaplama çözeltileri cam, alüminyum ve kağıt yüzeyler üzerine püskürtülüp, yüzeyler üzerindeki etkileri incelendi. Kaplamaların temas açısı değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görüldü. Kalem sertlik testi sonuçlarına bakılarak, kaplamaların mekanik dayanımlarının oldukça yüksek çıktığı, S32 reçetesiyle hazırlanan kaplamanın kalem sertlik değerinin diğer reçetelerden bir kalem sertliği derecesinde düşük çıktığı rapor edildi. Bu sebeple bundan sonraki çalışmalarda S32 reçetesinin kullanılmamasına karar verildi. Püskürtme uygulaması için uygun viskozite değerine ulaşılması gerektiğinden dolayı çözeltideki solvent miktarının arttırılması gerektiğine karar verilip yeni reçeteler oluşturuldu.

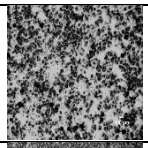
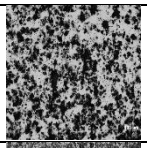
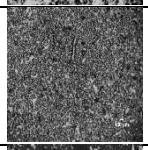
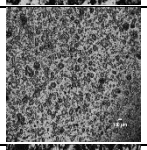
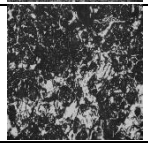
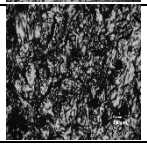
Tablo 6.7'de verilen yeni reçetelerde (S35-S36-S37) çözeltilerdeki toluen miktarı 3 ml den 7 ml ye çıkartıldı. Kaplamalar tüm yüzeylerde kontrol edildiğinde, uygulama için en uygun viskozitenin 7 ml toluen kullanıldığında sağlandığı görüldü. Artan toluen miktarı ile, cam yüzeydeki temas açısı değeri 2°, alüminyum ve kağıt yüzeylerde ise 5° ile 6°'lik bir artış gösterdi. S35, S36 ve S37 reçetelerinin iyi sonuç verdiği, kaplamaların mekanik dayanımlarının yüksek olduğu rapor edildi.

Mekanik dayanımları yüksek olan bu kaplamaların kuruma süreleri uzun olduğundan dolayı, katalizör içeren yeni kaplama çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan kaplama çözeltileri farklı yüzeyler üzerine püskürtülüp yüzeyler üzerindeki etkileri incelendi.

Tablo 6.8: P2 poliolü ve I1, I2, I3, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan katkısız, katalizör ilaveli PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No		
Bileşenler		S38	S39	S40
P2		3.58	3.57	3.18
I1		1.42		
I3			1.43	
I4				1.82
Toluen(ml)		7	7	7
DBTDL(g)		0.005	0.005	0.005
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		85	75	87
Temas açısı (°) (Al yüzey)		94	83	88
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		119	92	-
Kuruma süreleri (dk)		25	24	25
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		23	29	30
Al yüzeyde kalınlık (µm)		23	31	27
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		33	21	59
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		7H	6H	7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam			
	Al			
	Kağıt			

Tablo 6.8: (Devam).

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No	
Bileşenler		S41	S42
P2		3.58	3.18
I1		1.42	
I3			
I4			1.82
Toluen(ml)		7	7
DBTDL(g)		0.01	0.01
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		88	90
Temas açısı (°) (Al yüzey)		91	92
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		86	83
Kuruma süreleri (dk)		15	17
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		36	37
Al yüzeyde kalınlık (µm)		42	35
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		55	56
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		7H	>7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam		
	Al		
	Kağıt		

Tablo 6.8'de verilen yeni reçetelerde kaplamaların kuruma süresini kısaltmak adına katalizör (DBDTL) ilavesine başlandı. Eklenmesi gereken katalizör miktarı toplam polimer ağırlığının 1/1000'i olduğu için ilk olarak o miktarda katalizör ilavesi yapılıp farklı yüzeyler üzerindeki etkileri incelendi. Eklenen katalizörle beraber cam yüzeydeki temas açısı değerlerinde yaklaşık 4°'lik bir azalma meydana geldi. Kalem sertlik testi sonuçlarına bakılarak kaplamaların mekanik dayanımlarının yüksek olduğu rapor edildi.

Katalizör miktarını arttırmanın kaplama üzerinde etkisi olup olmadığını incelemek için S38 ve S40 reçetelerindeki katalizör miktarları arttırıldı ve S41-S42 reçeteleri oluşturuldu. Artan katalizör miktarı ile kaplamaların kuruma süresi kısaldı. Kalem sertlik testi sonuçlarına göre kaplamaların mekanik dayanımları oldukça yüksek çıkmakla birlikte S38 ve S40 reçeteleriyle elde edilen sonuçlarla benzer sonuçları verdiği görüldü. Temas açısı değerlerinde ise çok fazla bir değişim görülmedi. S39 reçetesiyle hazırlanan kaplamanın kalem sertlik testi sonucu diğer reçetelerle hazırlanan kaplama testi sonuçlarına göre daha düşük kaldığından dolayı S39 reçetesiyle yapılan denemeler sonlandırıldı. S38 ve S40 reçetelerindeki katalizör miktarı 0.005 g'dan 0.01 g'a çıkartılarak hem kuruma süresini biraz daha kısaltmak hem de oluşan etkiler görülmek istendi. Bu amaçla oluşturulan S41 ve S42 reçeteleri ile yeni kaplamalar hazırlandı. Kaplamaların mekanik dayanımlarının oldukça yüksek çıkması sebebiyle katkı çalışmalarına S41 ve S42 reçeteleriyle geçilmesine karar verildi.

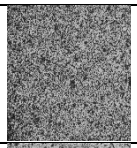
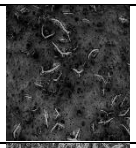
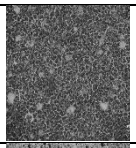
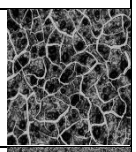
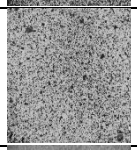
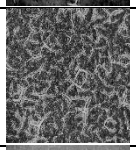
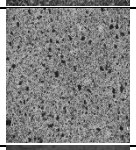
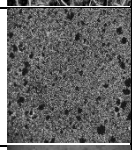
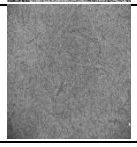
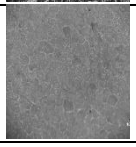
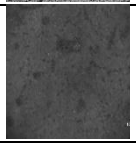
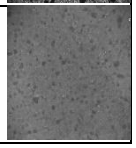
Sonuç olarak P1 ve P2 poliolleri I1, I2, I3, I4 izosiyanatları ile denendi ve en uygun kaplama reçeteleri rapor edildi. Yapılan çalışmalar sonucunda P1 ve P2 poliollerinin I1 ve I4 izosiyanatları ile birleştirilerek katkı ilaveli kaplama çalışmalarına geçilmesine karar verildi. I1 izosiyanatı (VORACOR CM 440 İSOCYANATE) Polimerik MDI (metilen difenil diizosiyanat) aromatik bir izosiyanattır. I4 izosiyanatı (DURANATE TKA-100) Trimer HDI (1,6-hekzametilen diizosiyanat) alifatik bir izosiyanattır. Alifatik bir izosiyanat olan TKA-100, yüksek NCO içeriğine sahip, iyi film kaplama uygulamaları yapılabilen, dış ortam koşullarında dayanım sağlayabilen bir izosiyanattır.

Bu iki izosiyanat katkılı poliüretan kaplama çözeltilerinde kullanılarak, hangi kompozisyonlardan daha iyi sonuçlar alınacağı belirlendi. Kaplamaların

süperhidrofobik özellik göstermelerinin yanı sıra mekanik dayanımlarının da oldukça yüksek olması hedeflenmiştir.

6.2.2. Püskürtme Yöntemi ile Yapılan Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Deneme Sonuçları

Tablo 6.9: P1 ve P2 poliollerinin Aerosil R 974 ve I1, I4 izosiyanatları kullanılarak hazırlanan PU kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S43	S44	S45	S46
P1		4.2	3.92		
P2				3.58	3.18
I1		0.8		1.42	
I4			1.08		1.82
Toluen(ml)		29	29	29	29
DBTDL(g)		0.01	0.01	0.01	0.01
R 974(g)		1.5	1.5	1.5	1.5
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		128	135	180	131
Temas açısı (°) (Al yüzey)		123	129	179	131
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		132	170	179	179
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		23	58	84	80
Al yüzeyde kalınlık (µm)		28	66	65	95
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		24	77	59	54
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		5H	6H	5H	7H
Ağırlıkça partikül (%)		23	23	23	23
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam				
	Al				
	Kağıt				

Püskürtme (sprey) yöntemi ile katkısız olarak hazırlanan PU kaplamaların farklı yüzeyler üzerindeki etkileri incelendiğinde, kaplamaların yüzeylere çok iyi tutunduğu, ancak temas açısı değerlerinin süperhidrofobik yüzey eldesi için yetersiz olduğu görüldü. Bu sebeple hazırlanacak olan yeni kaplama reçetelerine partikül katkısı yapılması gerektiği sonucuna varıldı. Çalışmada silika katkı kullanılarak yüzeyde pürüzlülük oluşturmak amaçlandı. Pürüzlülük, yüzeyle su damlası arasındaki havanın sıkışmasını sağlayarak etkileşmeyi azaltacaktır. Bunun sonucu olarak ise süperhidrofobik yüzeyler elde edilecektir. Tablo 6.9'da verilen yeni kaplama reçeteleri ile katkılı poliüretan kaplama çalışmalarına geçildi. Hidrofob R 974 silikasının kullanıldığı S43-S44-S45-S46 reçeteleri ile hazırlanan PU kaplamalar incelendiğinde, eklenen fumed silika ile birlikte temas açısı değerlerinde artış olduğu görüldü. S43 reçetesinde, silika içermeyen aynı formülasyon olan S25 reçetesine göre cam yüzeydeki temas açısı 89° den 128°'ye yükseldi. Aynı şekilde S44 reçetesiyle hazırlanan kaplamanın cam yüzeydeki temas açısı değeri S28 reçetesine göre 84°'den 135°'ye, S45 reçetesiyle hazırlanan kaplamanın cam yüzeydeki temas açısı değeri S41 reçetesine göre 88°'den 180°'ye, S46 reçetesiyle hazırlanan kaplamanın cam yüzeydeki temas açısı değeri S42 reçetesine göre 90°'den 131°'ye çıkmıştır. Kalem sertlik testi sonucuna göre en iyi dayanım S46 reçetesi ile elde edildi. P1 ve P2 poliolü ayrı ayrı I1 ve I4 izosiyanatları ile birleştirildi. Bunun sonucu olarak I4 izosiyanatının P1 ve P2 poliolü ile birleştirilmesiyle elde edilen kaplamaların kalem sertlik testi sonucunun, I1 izosiyanatı ile yapılan çalışmalara göre daha iyi olduğu, dolayısıyla daha iyi mekanik dayanım sağladığı görüldü. S45 reçetesiyle elde edilen kaplamanın temas açısı 180°'dir. Bununla birlikte mekanik dayanımı düşüktür. S43 reçetesiyle hazırlanan kaplamaların ise hem temas açısı değeri hem de mekanik dayanımı düşük olduğu için sonraki denemelerde kullanılmayacaktır. Diğer reçeteler ile yapılan kaplamaların ise temas açısı değerleri süperhidrofobik yüzey oluşturmak için yeterli değildir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, silika partikülleri içeren kaplama çözeltilerinin püskürtme ile uygulaması sonrası yüzeyde oluşan pürüzlülüklerin arttığı (buna bağlı olarak temas açısı değerinin arttığı) , ancak katkısız olan kaplama çözeltilerine göre ise yüzey tutunmasının daha zayıf olduğu rapor edildi. Mekanik dayanımdaki düşüşün sebebinin ise yüzeyde tutunan ve yüzey pürüzlülüğünün artmasını sağlayan silika partiküllerinin üst üste çok fazla yığılması olabileceği düşünüldü. Silika partiküllerinin üst üste yığılması sonucu kaplama çözeltisi yüzeye

çok iyi tutunamamış ve sonuç olarak mekanik dayanımı azaltıcı yönde etkiye sebep olmuştur.

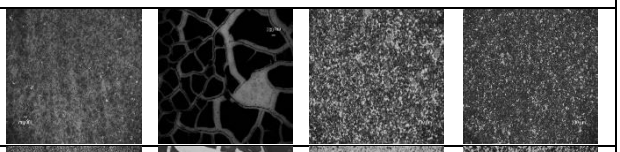
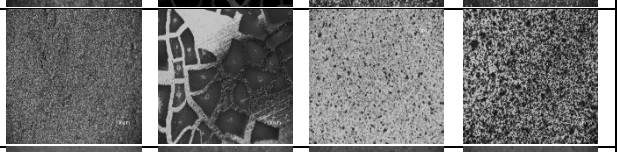
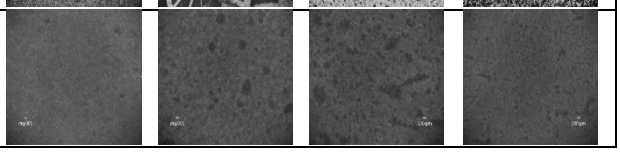
6.2.3. Akrilik Poliol Miktarı Değişiminin PU Kaplamalar Üzerindeki Etkisini Gösteren Kaplama Deneme Sonuçları

P1 ve P2 poliolleri, Tablo 6.10'da verilen yeni çalışma reçetelerinde %20 oranında arttırılıp azaltıldı. S44 reçetesinin ardından S47-S48, S45 reçetesinin ardından ise S49 ve S50 reçeteleri oluşturuldu. Değişen akrilik poliol miktarına bağlı olarak silika konsantrasyonu da değişiklik gösterdi. S46 reçetesinin ardından oluşturulan S51 reçetesinde ise silika miktarı 1 grama düşürüldü.

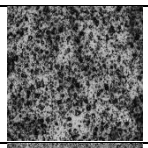
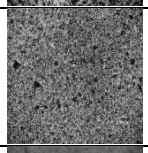
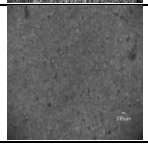
Yapılan kaplamaların sonuçları incelendiğinde S48 reçetesinin olumsuz sonuç verdiği, kaplamanın cam, alüminyum ve kağıt yüzeyde tutunmadığı parçalanarak döküldüğü görüldü. Bunun sebebinin çözeltide konsantrasyonu artan silika partiküllerinin yüzeye tutunamamasının olabileceği düşünüldü. Temas açısını arttırmak için gerekli olan yüzey pürüzlülüğünün aynı zamanda yüzeyde tutunmuş olması gerekir. Bu sebeple çözeltide kullanılacak optimum silika oranını belirlemek çok önemlidir. Aksi durumda, çözeltide kullanılan silika partikülleri temas açısı değerini arttırsa bile mekanik dayanımı oldukça düşük kaplamalar elde edilmesine sebep olacaktır.

S47 reçetesiyle oluşturulan kaplamanın cam yüzeydeki temas açısı değerinin 10° düştüğü mekanik dayanımın ise bir kalem sertliği değerinde arttığı görüldü. S49 reçetesiyle oluşturulan kaplamanın temas açısı ölçüm değeri cam ve kağıt yüzey üzerinde aynı kalmış, alüminyum yüzey üzerinde ise azalma göstermiştir. S50 kaplamasında cam yüzeydeki temas açısı değerinde 22°'lik bir azalma görüldü. S51 kaplamasında ise 9°'lik bir azalma meydana gelmiştir. Kalem sertlik testi sonuçlarına göre ise S48 çalışması haricinde diğer tüm reçetelerde mekanik dayanım bir kalem sertliği değerinde artış gösterdiği rapor edilmiştir. S49 ve S50 reçeteleri ile hazırlanan kaplamaların sonuçları incelendiğinde 6H kalem sertliği değerinde mekanik dayanımı olan, aynı zamanda süperhidrofobik özellik gösteren kaplamaların elde edildiği görülmüştür.

Tablo 6.10: Farklı akrilik poliol ve silika konsantrasyonlarında hazırlanan poliüretan kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S47	S48	S49	S50
P1		4.70	3.14		
P2				4.30	2.86
I1				1.42	1.42
I4		1.08	1.08		
Toluen(ml)		29	29	29	29
DBTDL(g)		0.01	0.01	0.01	0.01
R 974(g)		1.5	1.5	1.5	1.5
Ağırlıkça partikül(%)		21	26	21	26
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		125	-	180	158
Temas açısı (°) (Al yüzey)		159	-	133	127
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		180	-	180	180
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		20	-	49	25
Al yüzeyde kalınlık (µm)		65	-	38	18
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		63	-	45	19
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		7H	-	6H	6H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam				
	Al				
	Kağıt				

Tablo 6.10: (Devam).

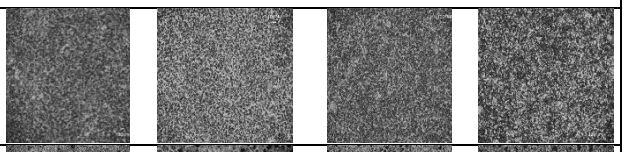
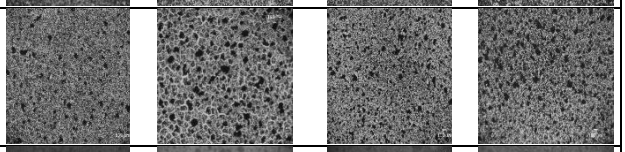
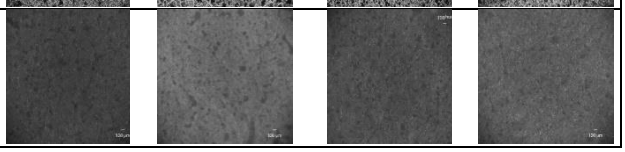
Yüzey Karakterizyon Testleri		Deney No
Bileşenler		S51
P2		3.18
I4		1.82
Toluen(ml)		29
DBTDL(g)		0.01
R 974(g)		1
Ağırlıkça partikül (%)		17
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		122
Temas açısı (°) (Al yüzey)		118
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		132
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		60
Al yüzeyde kalınlık (µm)		75
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		80
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam	
	Al	
	Kağıt	

6.2.4. Farklı Silika Tipi ve Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplama Üzerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçları

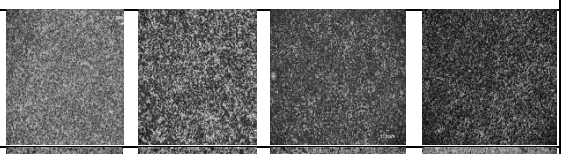
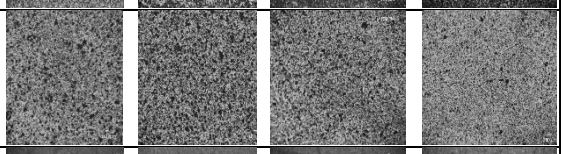
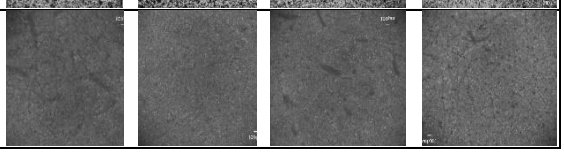
Tablo 6.11'de verilen yeni reçetelerde akrilik poliol ve izosiyanat miktarları değiştirildi. Ayrıca farklı yüzey alanına sahip silika kullanılarak kaplama üzerindeki etkileri incelendi. S52 reçetesinde S47 reçetesinden farklı olarak 4.05 g poliol ve 0.95 g izosiyanat kullanıldı. S53 ve S54 reçetelerinde ise akrilik poliol ve izosiyanat miktarları 4.05 g poliol ve 0.95 g izosiyanat olarak sabit tutuldu ve katkı olarak farklı yüzey alanlarına sahip silikalarla yeni reçeteler oluşturuldu. R 972 ve R 974 silikasının birlikte kullanılarak oluşturulan S52 reçetesinde temas açısı değeri 125° iken 150°'ye çıktı. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde daha pürüzlü bir yapının meydana geldiği görüldü. Kalem sertlik değeri ise 7H olarak bulundu. R 972 ve R 974 silikalarının beraber kullanılmasıyla hazırlanan kaplamanın sonuçları incelendiğinde, R 972 ve R 974 silikalarının poliüretan çözeltisi ile uyum sağladığı, ayrıca yüzey görüntüsünün homojen olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak hem mekanik dayanımı yüksek, hem de süperhidrofobik özellikte kaplama elde edildi.

S53 reçetesinde ise R 974 ve R 976 silikaları birlikte kullanıldı. Bu iki silikanın birlikte kullanılmasıyla S52 reçetesiyle hazırlanan kaplamayla elde edilen temas açı değerinden yüksek olan 167°'lik bir temas açı değeri elde edildi. Mekanik dayanım ise 5H olarak rapor edildi. En düşük yüzey alanına sahip bu silika çeşidinin istenen pürüzlülüğü sağlamakta yetersiz kaldığı, aynı zamanda poliüretan çözeltisi ile uyum sağlayamadığı görüldü. S54 reçetesiyle hazırlanan kaplamaların sonuçlarında ise temas açı değeri 145° olarak, kalem sertlik değeri ise 6H olarak bulundu. Üç farklı yüzey alanına sahip silika partiküllerinin beraber kullanımının mikro nano pürüzlülüklere sebep olarak temas açısı değerini arttıracağı düşünülüyordu. Üç farklı silikanın bir arada kullanılmasıyla, 145° temas açısı değeri ve 6H kalem sertlik değerine sahip poliüretan kaplama elde edilmiş olup süperhidrofobik özellikte kaplamalar elde edilememiştir.

Tablo 6.11: Farklı silika tipi ve silika konsantrasyonlarında hazırlanan poliüretan kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S52	S53	S54	S55
P1		4.05	4.05	4.05	
P2					3.65
I1					1.35
I4		0.95	0.95	0.95	
Toluen(ml)		29	29	29	29
DBTDL(g)		0.01	0.01	0.01	0.01
R 972(g)		0.75		0.5	0.75
R 974(g)		0.75	0.75	0.5	0.75
R 976(g)			0.75	0.5	
Ağırlıkça partikül (%)		23	23	23	23
Temas açısı (°)(Cam yüzey)		150	167	145	141
Temas açısı (°) (Al yüzey)		147	142	142	139
Temas açısı (°)(Kağıtyüzey)		175	143	138	145
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		88	84	89	90
Al yüzeyde kalınlık (µm)		80	104	69	100
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		55	66	67	51
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		7H	5H	6H	7H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	CAM				
	AL				
	KAĞIT				

Tablo 6.11: (Devam).

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No			
Bileşenler		S56	S57	S58	S59
P1					
P2		3.65	3.65	3.60	4.05
I1		1.35	1.35		
I4				1.40	0.95
Toluen(ml)		29	29	29	29
DBTDL(g)		0.01	0.01	0.01	0.01
R 972(g)			0.5		
R 974(g)		0.75	0.5	1.5	1.5
R 976(g)		0.75	0.5		
Ağırlıkça partikül (%)		23	23	23	23
Temas açısı (°)(Cam yüzey)		170	161	134	180
Temas açısı (°)(Al yüzey)		137	133	128	120
Temas açısı (°)(Kağıt yüzey)		180	144	157	-
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		60	83	54	54
Al yüzeyde kalınlık (µm)		52	54	43	48
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		48	45	27	40
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		6H	5H	5H	5H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	CAM				
	AL				
	KAĞIT				

S49 reçetesinden sonraki çalışma olarak yapılan S55 reçetesiyle hazırlanan kaplama çözeltilerinde R 972 ve R 974 silikaları birlikte kullanılmıştır. Kaplama sonuçları incelendiğinde R 972 ve R 974 silikalarının birlikte kullanılmasıyla

hazırlanan S55 reçetesinde temas açı değeri 141° olarak, kalem sertlik değeri ise 7H olarak ölçüldü. R 974 ve R 976 silikalarının birlikte kullanılmasıyla hazırlanan S56 reçetesi kaplama sonuçlarında ise temas açısı değeri 170, mekanik dayanım ise 6H olarak ölçüldü. Farklı yüzey alanına sahip 3 silikanın birlikte kullanılmasıyla hazırlanan S57 reçetesinde kontak açı değeri 161° olarak kalem sertliği ise 5H olarak ölçüldü. Tırnakla yapılan test sonucu R 976 silikanın katılmasının bu set için de negatif bir etkisi olduğu saptandı ve R 976 kullanımımdan vazgeçildi.

S58 reçetesiyle hazırlanan kaplamaların sonuçları ile S51 reçetesiyle hazırlanan kaplamaların sonuçları karşılaştırıldığında ise kontak açı değerinde 12°'lik bir artış meydana geldi. Mekanik dayanım ise iki kalem sertliği değerinde azalma göstererek 7H değerinden 5H değerine düştü. S58 reçetesiyle hiçbir avantaj sağlanamadığından bu setin kullanımından vazgeçildi. S59 reçetesi hazırlanırken, S52 reçetesinde kullanılan miktarlarda izosiyanat ve poliol, katkı maddesi olarak ise 1.5 g AEROSİL R-974 hidrofob silika kullanıldı. S59 reçetesiyle hazırlanan kaplamaların sonuçları S47 reçete sonuçları ile karşılaştırılıp formülasyonların sabitlenmesi amaçlandı. S59 reçetesiyle hazırlanan kaplama sonuçları, S47 reçetesiyle hazırlanan kaplama sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman temas açı değerinin 125°'den 180°'ye çıktığı görüldü. Alüminyum yüzeyde ise temas açı değeri 159°'den 120°'ye düştüğü, kağıt yüzeyde ise damlanın yüzeyde yayıldığı görüldü. Kalem sertlik değerleri karşılaştırıldığında ise S59 reçetesinin kalem sertlik değerinde düşüş olduğu (7H- 6H) görülmüştür.

6.2.5. Püskürtme Yönteminde Farklı Silika Konsantrasyonu Kullanımının PU Kaplama Üzerindeki Etkisini Gösteren Deneme Sonuçları

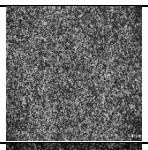
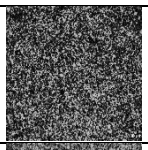
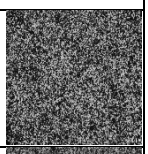
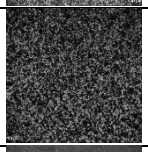
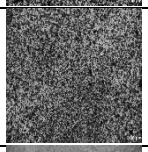
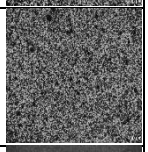
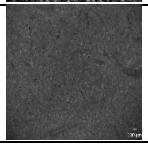
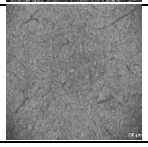
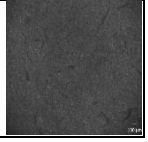
Tablo 6.12'de verilen yeni reçetelerde R 974 silika 1.5 g olarak alındı, S52 ve S55 reçetelerinde kullanılan izosiyanat ve poliol miktarı aynı kalacak şekilde yeni reçeteler oluşturuldu. Kaplama sonuçları S47 ve S49 reçeteleri ile karşılaştırılarak tercih edilen kompozisyonlar sabitlendi. Ayrıca S52 ve S55 reçetelerinde 1.0+0.5 gr lık silika kombinasyonları sırasıyla R 974 ve R 972 için denendi ve sonuçlar karşılaştırıldı.

S60 reçetesi hazırlanırken, S49 reçetesinde kullanılan miktarlarda izosiyanat ve poliol, katkı maddesi olarak ise 1.5 g AEROSİL R-974 hidrofob silika kullanıldı. S60 reçetesiyle hazırlanan kaplamaların sonuçları S49 reçetesiyle hazırlanan kaplama sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman temas açı değerinin cam yüzey için 180°'den 150°'ye, alüminyum yüzey için 133°'den 131°'ye düştüğü kağıt yüzey için ise 180°'den 144°'ye düştüğü görüldü. Kalem sertlik testi sonucu S49 reçetesi ile aynı olup 6H olarak ölçüldü.

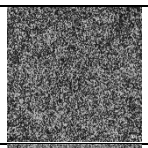
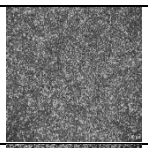
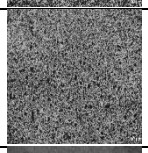
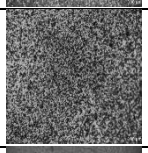
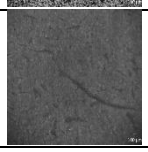
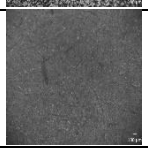
S52 ve S55 reçetelerinin devamı şeklinde hazırlanan, akrilik poliol ve izosiyanat miktarları sabit tutulup farklı silika konsantrasyonlarının kaplama sonucunda ne gibi etkilere sebep olacağını incelemek üzere S61 S62 S63 S64 reçeteleri hazırlandı. S61 ve S62 reçetelerinde 1.0g+0.5g R 974 ve R 972 hidrofob silikalar kullanıldı. S61 ve S62 reçeteleriyle hazırlanan kaplama sonuçları S52 reçetesiyle hazırlanan kaplama sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman cam yüzeydeki kontak açı değerinin S61 reçetesi için 147°'den 116°'ye, S62 reçetesi için 113°'ye düştüğü, alüminyum yüzey için S61 ve S62 reçeteleri için 146°'den 117°'ye düştüğü, kağıt yüzey için ise S62 reçetesi için 180°'den 125°'ye düştüğü S61 reçetesi için ise kontak açı değerinin çok fazla düştüğü ve damlanın yüzeyde yayıldığı görüldü. Kalem sertlik değerleri karşılaştırıldığında ise iki kalem sertliği değerinde azalma olduğu rapor edildi. Kalem sertliği 5H olarak ölçüldü.

S63 ve S64 reçetelerinde 1.0g+0.5g R 974 ve R 972 hidrofob silikalar kullanıldı. S63 ve S64 reçeteleriyle hazırlanan kaplama sonuçları S55 reçetesiyle hazırlanan kaplama sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman cam yüzeydeki kontak açı değerinin S63 reçetesi için 141°'den 128°'ye düştüğü S64 reçetesi için ise 141°'den 155°'ye yükseldiği görüldü. Alüminyum yüzey kontak açı değerleri her iki reçete için düşüş gösterdi. (S63:140°-136° ve S64:140°-110°). Kağıt yüzey için kontak açılar ölçüldüğünde ise S63 reçetesi için 141°'den 151°'ye yükseldiği, S64 reçetesi için ise 141°'den 136°'ye düştüğü görüldü. Kalem sertlik değerleri karşılaştırıldığında ise her iki reçete için kalem sertlik 5H olarak ölçüldü. Mekanik dayanımın iki kalem sertliği değerinde düştüğü raporlandı.

Tablo 6.12: Püskürtme yönteminde farklı silika konsantrasyonlarında hazırlanan poliüretan kaplamaların temas açısı, kaplama kalınlığı, kalem sertlik test sonuçları.

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No		
Bileşenler		S60	S61	S62
P1			4.05	4.05
P2		3.65		
I1		1.35		
I4			0.95	0.95
Toluen (ml)		29	29	29
DBTDL(g)		0.01	0.01	0.01
R 972 (g)			0.5	1
R 974 (g)		1.5	1	0.5
R 976 (g)				
Ağırlıkça partikül (%)		23	23	23
Temas açısı (°)(Cam yüzey)		150	116	113
Temas açısı (°) (Al yüzey)		131	117	117
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		144	-	125
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		43	30	32
Al yüzeyde kalınlık (µm)		36	23	25
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		37	23	20
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		6H	5H	5H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam			
	Al			
	Kağıt			

Tablo 6.12: (Devam).

Yüzey Karakterizasyon Testleri		Deney No	
Bileşenler		S63	S64
P2		3.65	3.65
I1		1.35	1.35
Toluen(ml)		29	29
DBTDL(g)		0.01	0.01
R 972(g)		0.5	1
R 974(g)		1	0.5
R 976(g)			
Ağırlıkça partikül (%)		23	23
Temas açısı (°) (Cam yüzey)		128	155
Temas açısı (°) (Al yüzey)		136	110
Temas açısı (°) (Kağıt yüzey)		151	136
Cam yüzeyde kalınlık (µm)		32	44
Al yüzeyde kalınlık (µm)		31	25
Kağıt yüzeyde kalınlık (µm)		52	20
Cam yüzeydeki kalem testi sonucu (1000 g ağırlık)		5H	5H
OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ (50X)	Cam		
	Al		
	Kağıt		

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, mekanik direnci yüksek süperhidrofobik poliüretan (PU) kaplama sentezi için iki farklı -OH sayısına sahip akrilik poliol ve alifatik, aromatik olmak üzere iki farklı izosiyanat kullanıldı. Bu komponentlerden toluen solventi içinde elde edilen PU çözeltiyle püskürtme (sprey) yöntemi cam, alüminyum ve kağıt gibi farklı yüzeyler kaplandığında, oluşan kaplamaların bu yüzeylere çok iyi tutunduğu ancak temas açısı değerlerinin süperhidrofobik yüzey eldesi için yetersiz olduğu görüldü. Bu sebeple yeni PU kaplama reçetelerinde katkı partikül ilavesi çalışmalarına geçildi. Bu kapsamda, farklı kimyasal gruplarla modifiye edilebilmesi, farklı parçacık büyüklüklerine sahip olması, hem hidrofil, hem de hidrofob grup takılma seçeneklerinin olması, maliyetinin düşük, temininin kolay olması gibi avantajlardan dolayı silika partikül (SiO_2) katkısı kullanılarak yüzeyde pürüzlülük oluşturmak amaçlandı.

P1 ve P2 akrilik poliolleri, ayrı ayrı I1 (Metilen difenil diizosiyanat), I4 (Trimer HDI) izosiyanatları ve Aerosil R 974 hidrofob silika ile poliüretan vermek üzere reaksiyona sokuldu. Bunun sonucu olarak I4 izosiyanatının P1 ve P2 poliolü ile reaksiyonundan elde edilen kaplamaların, kalem sertlik testi sonucunun, I1 izosiyanatı ile yapılan çalışmalara göre daha iyi olduğu, dolayısıyla daha iyi mekanik dayanım sağladığı görüldü. R 974 silikasının %23 oranında kullanıldığı bu kaplama reçetelerinin sonuçları incelendiğinde, P2 poliolü ve aromatik izosiyanat kullanılarak elde edilen kaplamaların su temas açısı değeri 175-180°, mekanik dayanımı ise 5H olarak rapor edildi. P2 poliolü ve alifatik izosiyanat kullanılarak elde edilen kaplamaların mekanik dayanımlarının aromatik izosiyanat ile elde edilen kaplamalardan daha yüksek olduğu bununla birlikte temas açısı değerlerinin daha düşük olduğu görüldü.

Daha sonra hazırlanan yeni reçetelerde P1 ve P2 poliolleri %20 oranında arttırılıp azaltıldı ve bu kaplamaların sonuçları incelendiğinde 6H kalem sertliği değerinde mekanik dayanımı olan, aynı zamanda süperhidrofobik özellik gösteren kaplamaların elde edildiği görüldü. Yeni reçetelerde akrilik poliol ve izosiyanat miktarları değiştirildi. Ayrıca farklı yüzey alanına sahip silikalar kullanılarak kaplama üzerindeki etkileri incelendi. R 972 (10±20 $g/m^{2)}$ ve R 974 (170±20 g/m^2) silikalarının beraber kullanılmasıyla hazırlanan kaplamanın sonuçları incelendiğinde, R 972 ve R

974 silikalarının poliüretan çözeltisi ile uyum sağladığı, buna bağlı olarak mekanik dayanımı yüksek süperhidrofobik kaplamaların elde edildiği görüldü. R 974 ve R 976 (240±25 g/m^2) silikalarının birlikte kullanıldığı kaplamaların sonuçları incelendiğinde, Aerosil R 976 silikasının temas açısı değerini arttırmak üzerinde olumlu etki sağladığı, bununla birlikte kaplamanın mekanik dayanımını azaltıcı yönde bir etkisinin olduğu rapor edildi. Üç farklı yüzey alanına sahip, üç silika partiküllerinin beraber kullanımının mikro-nano pürüzlülüklere sebep olarak temas açısı değerini arttıracağı düşünülüyordu. Ancak bu hipotez başarılı olmadı ve üç farklı silikanın bir arada kullanılmasıyla, ancak 145° temas açısı değeri ve 6H kalem sertlik değerine sahip poliüretan kaplamalar elde edilmiş olup, süperhidrofobik özellikte kaplamalar elde edilemediği raporlandı.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında P2 poliolü, aromatik izosiyanat ve Aerosil R 974 hidrofob silikanın kullanılmasıyla (ağırlıkça %23), 175-180° su temas açısı değeri ve 5H kalem sertliği değerinde süperhidrofobik kaplamalar, P2 poliolünün %20 oranında arttırılmasıyla (Aerosil R 974 ağırlıkça %21) 175-180° su temas açısı değeri ve 6H kalem sertliği değerine sahip PU kaplamalar, P1 poliolü alifatik izosiyanat Aerosil R 972 ve Aerosil R 974 hidrofob silikaların birlikte kullanılmasıyla (ağırlıkça %23) yaklaşık 150° su temas açısı değeri, 7H kalem sertlik değerine sahip süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

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.

Bayer I.S., Steelea A., Martoranaa P.J., Lotha E., (2010),“Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-in-water emulsions”, Applied Surface Science, 25, 823-826.

Beşergil, B., (2008), “Polimer Kimyası’’, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye

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.

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, 6, 9272-9279.

Doshi J., Reneker., D.H.J.(1995), “Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers’’, Journal of Electrostatics, 35, 151-160.

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 Publishing, Oxford, UK.

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 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.

Gültekin G., (2006), “Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Hejazi I., Seyfi J., Sadeghi G. M. M., Jafari S. H., Khonakdar H. A., Drechsler A., Davachi S. M., (2017). “Investigating the interrelationship of superhydrophobicity with surface morphology, topography and chemical composition in spray-coated polyurethane/silica nanocomposites”, Polymer, 128, 108–118.

Jalali S. R., Sobat S., Farzi, G., (2018). “Surface modification of silica nanoparticle using dichlorodimethylsilane for preparation of self-cleaning coating based on polyurethane and polydimethylsiloxane”, Materials Research Express, 5(9), 095311.

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

Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R. B., Mageshwaran, G. (2018),“Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges”, Journal of Coatings Technology and Research, 15(2), 231–250.

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 Yang., Li Yong., Sun J. (2010), “ Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coating’’, Angewandte Chemie International Edition, 49, 6129-6133.

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

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

Losic D., (2008), “Microstructured surfaces engineered using biologicaltemplates: a facile approach for the fabrication ofsuperhydrophobic surfaces”, Journal of Serbian Chemical Society, 73, 1123-1135.

Mohammadi, R., Wassink, J., Amirfazli A, (2004), “Effect of Surfactants on Wetting of Super-Hydrophobic Surfaces”, Langmuir, 20(22), 9657–9662.

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

Oberli L., Caruso D., Hall C., Fabretto M., Murphy J. P., Evans D., (2014), “ Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces’’, Advances in Colloid and Interface Science, 210, 47-57.

Özgür, H., Gemici, Z., Bayındır M. (2007). “Akıllı Nanoyüzeyler”, Bilim ve Teknik Dergisi, 473, 52-56.

Santiagoa 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 SiO_2 nanoparticles”, Nanotechnology, 26, 1-8.

Seyedmehdi S. A., Zhang H., Zhu J., (2012), “Fabrication of superhydrophobic coatings based on nanoparticles and fluoropolyurethane”, Journal of Applied Polymer Science, 5, 4136-4140.

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

Seyfi J., Jafari S. H., Khonakdar H. A., Sadeghic 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.

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

Shibuichi S., Onda T., Satoh N., Tsujii K., (1996), “Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure’’, The Journal of Physical Chemistry, 100(50), 19512–19517.

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

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.

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

Su C., Xu Y., Feng., Wang F., Li C., (2009), “The abrasion resistance of a superhydrophobic surface comprised of polyurethane elastomer”, The Royal Society of Chemistry, 6, 6068-6071.

Tang H., Yang T. J., Yin L., Chen B., LiuC., Li C., (2014), “Fabrication of superhydrophobic polyurethane/MoS2nanocompositecoatings with wear-resistance”,Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects, 459, 261-266.

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

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

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., 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

Wurtz A., (1848), Compt. Rend, 27-242

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.

Yeong, Y.H., Steele A., Bayer I., Lakeman C.,(2011), “Impact of Temperature an Humidity on Superhydrophobicity of Polyurethane/Organoclay Nanocomposites”, TechConnect Briefs, 1, 383-386.

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.

Yousefi E., Ghadimi M.Z., Amirpoor S., Dolati A., (2018), “Preparation of new superhydrophobic and highly oleophobic polyurethane coating with enhanced mechanical durability”, Applied Surface Science, 454,201-209.

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

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.

Zhao X., Li Y., Li B.,Hu T., Yang Y., Lingxiao Li., (2019), “Environmentally benign and durable superhydrophobic coatings based on SiO_2 nanoparticles and silanes”, Journal of Colloid and Interface Science, 542, 8–14.

Zheng Hao., Pan M., Wen J., Yuan J., Zhu L., (2019), “Robust, Transparent, and Superhydrophobic Coating Fabricated with Waterborne Polyurethane and Inorganic Nanoparticle Composites’’, Industrial & Engineering Chemistry Research,58,8050-8060.

Zhou C., Liu J., Zhang W., Lu X., Xin Z., (2015), “Fluorine-free superhydrophobic/hydrophobic polybenzoxazine/TiO_2 films with excellent thermal stability and reversible wettability”, Royal Society of Chemistry, 5, 55513-55519.

Zhou L., Yin S., Guo Z., Yang N., Li J., Zhang M., (2018),“Multilevel Nanoparticles Coatings with Excellent Liquid Repellency”, Adv. Mater. Interfaces, 1800405.

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.

Zlatanic A., Lava C., Zhang W., Petrovic Z. S., (2004), ‘‘Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils’’, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42 (5), 809-819.

ÖZGEÇMİŞ

Hilal AKSUNGUR BÜYÜKYEKDELİ, 1994 yılında Kocaeli'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mustafa Kemal İlköğretim Okulu'nda lise öğrenimini Neşet Yalçın Lisesi'nde tamamladı. 2011 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki lisans eğitimini 2015 yılında tamamladı. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2018 yılından beri özel sektörde bir kimya firmasında Ar-Ge mühendisi olarak çalışmaktadır.