

**SÜPERHİDROFOBİK TEKSTİL YÜZEYLERİNİN OLUŞTURULMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Gözde ULTAV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

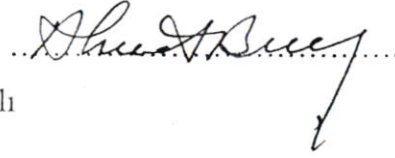
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2014
ANKARTEZ BİLDİRİMİ**

Gözde ULTAV tarafından hazırlanan “SÜPERHİDROFOBİK TEKSTİL YÜZEYLERİNİN OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet BİÇER

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.



Prof. Dr. Ahmet BİÇER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.



Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

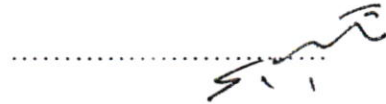


Tez Savunma Tarihi: 29 /01/ 2014

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gözde ULTAV

**SÜPERHİDROFOBİK TEKSTİL YÜZEYLERİNİN OLUŞTURULMASI VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gözde ULTAV

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2014**

ÖZET

Su tutmaz veya ıslanmaz (süperhidrofobik) kumaş yüzeylerinin hazırlanması, pek çok alan için önem taşımaktadır. Nanomalzemelerle kumaş yüzeyi kaplanarak süperhidrofobik özellik sağlanabilmektedir. Bu amaçla çeşitli malzemeler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, nanoboyuttaki iki farklı malzeme kullanılarak pamuk kumaş yüzeylerinin su tutmaz hale getirilmesi ve elde edilen yüzeylerin su tutmazlık özelliklerinin ve yapılarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, SiO₂ nanoküreleri (ya da nanoparçacıkları) ve ZnO nanoçubukları yüzeye kaplanarak karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Ayrıca, yüzey üzerinde gerçekleştirilen bu nanopartikül ve nanoçubuklar üzerinde DTMS ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır.

Su tutmazlık özelliğinin en önemli ölçütü su damlaları ile yüzey arasındaki temas açısıdır. Temas açısı 90⁰'den küçük ise yüzey hidrofilik, 90-150⁰ arasında ise yüzey hidrofobik, 150⁰'den büyük ise yüzey süperhidrofobik olarak adlandırılır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında, önce temas açıları ölçülerek, en yüksek temas açıları SiO₂ nanoküreleriyle 153⁰ ve ZnO nanoçubuklarıyla 151⁰ olarak ölçülmüştür. SEM fotoğrafları parçacık şekillerinin küre ve çubuk

şeklinde olduğunu doğrulamış ve parçacık boyutlarının başlangıç çözeltisindeki madde miktarı ve oranıyla değiştiği, SiO₂ nanokürelerinin çaplarının 200-300 nm aralığında olduğu anlaşılmıştır. EDS ve XPS çalışmaları sonucunda yüzey üzerine SiO₂ ve ZnO yerleştiği görülmüştür. XRD analizleri sonucunda ZnO nanoçubuklarının ortalama boyutları hesaplanabilmiş ve boyutların 36-260 nm arasında değiştiği anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, her iki metotla da süperhidrofobik özelliğin kumaş yüzeyine kazandırılabilirdiği, elde edilen temas açılarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.

Bilim Kodu	: 912.1.092
Anahtar Kelimeler	: Süperhidrofobik, pamuk kumaş, kaplama, çinko oksit, silika, nanoküre, nanoçubuk
Sayfa Adedi	: 76
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. Ahmet BİÇER

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SUPERHYDROPHOBIC
TEXTURE SURFACES**

(M.Sc. Thesis)

Gözde ULTAV

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2014

Abstract

Preparation of Water repellent (superhydrophobic) texture surfaces, is crucial for most areas. Superhydrophobic characteristic can be obtain by coating the texture surfaces with nanomaterials. It is possible to use various materials for this purpose.

In this study, it is aimed to obtain a superhydrophobic surface on cotton fabrics with two different materials and to compare the water repellency and structures of obtained materials. For that purpose, SiO₂ nanospheres (or nanoparticles) and ZnO nanorods are obtained and fabricated on surface and a characterization of the study is achieved. Furthermore, surface modification is achieved on these nanoparticle and nanorods which performed on surface, by DTMS.

The most important criteria of the water repellency is the angle between the water drop and the surface. When the contact angle is higher than 90⁰, surface is called hydrophilic; when it is between 90-150⁰, surface is called hydrophobic and when it is higher than 150⁰, the surface is called superhydrophobic. For the characterization study, primarily contact angle measurements are done and the best results are achieved as 153⁰ for SiO₂ and 151⁰ for ZnO nanorods. SEM photos are confirmed that the

particles exhibit spherical and rod shapes and it is understood the particle size varies with the amount of starting sol and also the diameters of the SiO₂ nanospheres are between the 200-300 nm. As the result of EDS and XPS analyzes, it is seen that SiO₂ and ZnO are sited on the surface. By XRD analyze, the average size of the particles are calculated and it is understood the outcomes range between 36-260 nm.

Consequently, it is observed that the superhydrophobic characteristic can be obtain with both methods and the contact angels are close to each other.

Science Code : 912.1.092
Key Words : Superhydrophobic, cotton fabric, coating, zinc
oxide, silica, nanosphere, nanorod
Number of Pages : 76
Supervisor : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından 06/2011-26 kod numaralı “Tekstil Ürünlerinde Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu” konulu proje kapsamında sağlanan destekle gerçekleştirilmiş olup, bu desteklerinden dolayı BAP Komisyonuna ve deneysel çalışmalarım sırasında gerekli olan madde ve malzemelerin tedarikinde titizlik ve gayret gösteren tüm BAP Birimi çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Ahmet BİÇER’e yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Prof. Dr. Suna BALCI’ya ve Prof. Dr. Nursel DİLSİZ’e ve laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili ailem ve çok değerli arkadaşlarım Serap TURKUT, Özgecan GÜLER, Songül AKNAR, Özgür AYANOĞLU’na teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
TABLoların LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. YÜZEY KAPLAMA TEKNİKLERİ.....	4
2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (physical vapor decomposition, PVD).....	4
2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (chemical vapor decomposition, CVD).....	4
2.3. Elektroliz.....	5
2.4. Sol-Jel Gibi Sıvı Karışımlarının Yüzeye Kaplanma Teknikleri.....	5
2.4.1. Döndürmeli kaplama (spin coating).....	5
2.4.2. Daldırma kaplama (dip coating).....	5
2.4.3. Püskürtme kaplama tekniği (spray coating).....	6
2.4.4. Akış kaplama (flow coating).....	6
2.4.5. Laminer kaplama (laminar coating).....	7
2.4.6. Merdaneli kaplama yöntemi (roll coating).....	7

	Sayfa
2.4.7. Baskı kaplama (Printing).....	7
3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER.....	9
3.1. Tekstil Ürünlerine Uygulanan Kimyasal Bitim İşlemleri.....	10
3.2. Su İticilik Özelliğinin Mekanizması.....	11
3.2.1. İticilik özelliğinin kimyası.....	12
3.3. Yüzeyler Üzerine Nano-Ölçekli Malzemeler Kaplanarak Islanmazlık Sağlanması.....	14
3.3.1. Silika nanokürecikleri ile süperhidrofobik kaplamalar.....	15
3.3.2. Çinko oksit nanoçubukları ile süperhidrofobik kaplamalar.....	17
3.4. Nanoölçekteki Malzemelerle Kaplanmış Yüzeylerin Karakterizasyon Teknikleri.....	20
3.4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi).....	20
3.4.2. XPS (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi Yöntemi).....	20
3.4.3. EDS (Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi).....	21
3.4.4. XRD (X Işını Kırınım Deseni Yöntemi).....	21
3.4.5. FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi).....	23
3.4.6. Yüzey temas açısı ölçümü.....	23
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
5.1. Kumaşların Hazırlanması.....	36
5.2. Silika Nanoküreciklerinin Sentezlenmesi.....	37
5.3. ZnO Nanoçubuklarının Sentezlenmesi.....	38
5.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	39

	Sayfa
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	41
6.1. Temas Açısı Ölçümü.....	41
6.2. SEM.....	47
6.3. EDS.....	51
6.4. XPS Analizi.....	53
6.5. XRD.....	58
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
8. KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	67
Ek-1.....	68
Ek-2.....	70
Ek-3.....	72
Ek-4.....	73
Ek-5.....	74
Ek-6.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Daldırma kaplama tekniği için proses şeması [6].....	6
Şekil 3.1. a) Tetrahedron ve b) Oktahedron.....	15
Şekil 3.2. Silika nanoparçacıkları üzerinde su damlasının duruşunun şematik gösterimi [8].....	16
Şekil 3.3. Wurtzite ZnO kristal yapısı ve düzlemlerin şematik gösterimi: Zn (Yeşil) Ve O (Gri) [10].....	18
Şekil 3.4. ZnO nanoçubukları üzerinde su damlasının duruşunun şematik gösterimi [8].....	19
Şekil 3.5. XRD prensibi.....	21
Şekil 3.6. İdeal bir sistemde temas açısı ölçümü.....	25
Şekil 6.1. İşlem görmemiş kumaş örneğinin EDS'i.....	51
Şekil 6.2. S13 numunesinin EDS'i.....	52
Şekil 6.3. Z8 numunesinin EDS'i.....	53
Şekil 6.4. İşlem görmemiş kumaş yüzeyinin XPS sonucu.....	54
Şekil 6.5. S5 ve S12 numunelerinin XPS sonuçları.....	55
Şekil 6.6. S13 numunesinin ve DTMS ile kaplanmış halinin XPS sonucu.....	56
Şekil 6.7. Z6 ve Numunesinin XPS Sonucu.....	57
Şekil 6.8. XRD pikleri.....	58

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. Manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılarak 120 ⁰ C etüvde bekletilmiş numunelerin temas açıları.....	42
Çizelge 2. ZnO Nanoçubuklarının 90 ⁰ C otoklav sıcaklığında sentezlenmesi için NaOH miktarı sabit tutularak kullanılan miktarlar ve elde edilen temas açısı ölçüm sonuçları.....	45
Çizelge 3. ZnO nanoçubuklarının 100 ⁰ C otoklav sıcaklığında sentezlenmesi için NaOH miktarı sabit tutularak kullanılan miktarlar ve elde edilen temas açısı ölçüm sonuçları	46
Çizelge 4. Elde edilen XRD sonuçları.....	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. S13 Numunesinin Temas Açısı Fotoğrafları a) Yüzey Modifikasyonu Yapılmamış b) DTMS ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış.....	45
Resim 6.2. Z8 Kodlu Numunenin Temas Açısı Fotoğrafı.....	47
Resim 6.3. İşlem Görmemiş Kumaş Örneğinin çeşitli büyütmelerdeki FESEM görüntüleri.....	47
Resim 6.4. S13 Numunesinin FESEM Görüntüleri a) x5000 büyütme ile b) x10000 büyütme ile.....	48
Resim 6.5. S13 Kodlu Numunenin DTMS ile Yüzey Modifikasyonu Yapıldıktan Sonraki Mapping Görüntüsü.....	48
Resim 6.6. Z8 Numunesinin FESEM görüntüleri a) ve b) x 5000 ile c) x10000 ile ve d) x30000 ile.....	49
Resim 6.7. Z8 Numunesinin haritalandırması.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
d	Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
kg	Kilogram
M	Molar
m	metre
nm	nanometre
°C	Derece Celcius
γ	Yüzey Gerilimi
θ	Temas Açısı
λ	Işın dalga boyu
Kısaltmalar	Açıklama
EDS	Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	Fourier –Transfom
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum dioksit
TEOS	Tetra Etil Orto Silikat
XRD	X-ışınları Difraktometresi Spektrometresi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektrometresi
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit

1. GİRİŞ

Malzemelerin yüzeylerini olduklarından daha güzel göstermek, onları dış etkilerden korumak amacıyla çeşitli yöntemlerle kaplamalar uygulanır. Bu yöntemler içinde en eski ve yaygın kullanılan, boya ile kaplamadır. Geçmişte kaplamalar yüzeylerin görüntüsünü değiştirmek, süslemek ya da korumak amaçlı kullanılırken günümüzde bu etkileri sağlamanın yanında işlevsel özellik kazandırmak için de kullanılmaktadır.

Genel olarak işlevsel kaplamaların dayanıklı, uygulaması kolay, ucuz, çevre dostu olması beklenmektedir. Bu özelliklerin sağlanmasında en etkin yöntem nano kaplamalardır. Nano kaplama; içeriği nano boyutlu (nanometre = 10^{-9} metre) yapılardan oluşan bir tabaka ile malzeme yüzeylerinin kaplanmasıdır. Nano boyutta, makro boyutlarda görülmeyen kimyasal ve fiziksel değişimler gerçekleşir ve nano boyutlu taneciklerin yüzeye düzgün sıralanması ile nitelikli kaplamalar elde etmek mümkündür. İşlevsel nano kaplamalar, istenen özellikleri sağlayacak kimyasal formülasyonların oluşturulmasından sonra cam, metal, seramik, beton, kâğıt, tekstil, plastik gibi her türlü yüzeye uygulanabilir.

Son yıllarda su tutmayan yüzeylere olan ilgi artmaktadır. Bir yüzeye su tutmama özelliği kazandırmanın en etkili yollarından biri de o yüzeyi su tutmayan bir malzeme ile kaplamaktır. Biliminsanları, bu konuda doğadan ilham almışlardır. Özellikle çamurlu nehirler ve göllerde yetişmesine rağmen, nilüfer çiçeğinin yapraklarının daima temiz kalması, araştırmacıların ilgisini çekmiştir ve bu konuda çeşitli araştırmaların yapılmasına neden olmuştur. Yapılan gözlemler sonucunda, yağmur damlalarının yapraklar üzerinde yuvarlandığı, böylece yapraklar üzerindeki tozu ve kiri de süpürerek uzaklaştırdığı anlaşılmıştır. Su damlalarının bu davranışı, yüzeyin hidrofobik özellik göstermesiyle açıklanmaktadır.

Su damlası bir yüzeyde küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa, bu yüzey hidrofobik yüzey olarak adlandırılmaktadır. Burada “*hydro*” su ve “*phobos*” korku anlamına gelmektedir; yani hidrofobik kelimesi suyu sevmeyen anlamını taşımaktadır. Bir katının sıvı tarafından ıslatılma miktarı temas açısı ile ölçülür. Temas açısı 90 dereceden küçük ise yüzey ıslanabilir (hidrofilik), büyük ise yüzey ıslanamaz (hidrofobik) denir. Yüzey ıslanamazlık özelliğini çok fazla gösteriyorsa, yani temas açısı 180 dereceye yaklaşıyorsa veya 150 dereceden büyükse, buna süperhidrofobik yüzey denir [1].

Katı malzemelerin ıslanabilirliğinin temel olarak yüzeyin kimyasal kompozisyonuna ve geometrik yapısına bağlı olduğu keşfedilmiştir. Nilüfer çiçeğinin yaprakları üzerinde mikron boyutunda çıkıntıların bulunduğu ve bunların üzerinin de nano boyutlu çıkıntılarla kaplı olduğu gözlenmiştir. Yine benzer şekilde çöl böceğinin kanatları üzerindeki mikro ve nanoyapılar böceğin hayatta kalmasını sağlamaktadır. Kanatlar üzerinde yanyana sıralanmış hidrofilik ve hidrofobik bölgeler havadaki nemi toplayarak belli bir belli bir büyüklüğe ulaşan su damlacıkları hidrofobik bölgelerden yararlanarak böceğin ağzına gelmekte ve böcek su ihtiyacını bu şekilde karşılamaktadır. Yani yüzey üzerindeki küçük çıkıntılar ya da pürüzler hidrofobik özelliği arttırmaktadır. Bir başka önemli özellik ise yüzey enerjisidir. Bir katı yüzeyin enerjisinin düşük veya yüksek olması, yüzeyde su ile yüzey arasında zayıf ya da kuvvetli bağlar ya da etkileşimlerin oluşması veya oluşmaması ile ilgilidir.

Süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesi konusunda yapılan bilimsel çalışmaların sonuçları, çeşitli endüstriyel ve mühendislik uygulamaları için umut vaat etmektedir. Özellikle kaplama teknolojisinde sağlanan gelişmelerle kendi kendini temizleyen, leke tutmayan, antimikrobik vb yüzeyler elde edilebilmektedir. Bu özellikleri elde edebilmek için polimerik kaplamalar, nanoboyutta silika veya metal oksitler içeren yüzeyler sentezlenmektedir. Silika kaplamalar, yüzeyde nanoboyutlu silika kürecikleri oluşturulması ile gerçekleştirilmektedir. Benzer şekilde yüzeyde nanoboyutlu metal oksit çubukları oluşturularak da süperhidrofobik özellikler sağlanabilmektedir.

Nanoboyutlu malzemeler kullanılarak elde edilen yüzeyler sayesinde, araçların camlarının dış yüzeylerinin süperhidrofobik kaplamalarla kaplanması ya da büyük iş merkezlerinin camlarının yağmurla kendi kendini temizlemesi gibi özellikler sağlanması amaçlanmaktadır. Benzer şekilde, nanoboyutlu süperhidrofobik kaplamalar sayesinde kendi kendini temizleyen trafik işaretleri, leke tutmayan ya da antimikrobik kumaşlar hedeflenmektedir.

Süper hidrofobik yüzeylerin tasarlanmasında hızla gelişen dallardan biri su tutmaz kumaşların oluşturulmasıdır. Su tutmazlık; çadır bezi, iş kıyafetleri, şemsiyeler gibi ürünlerde kullanılan kumaşlardan cerrahi personel kıyafetlerine kadar çeşitli alanlarda kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Ayrıca tıbbi giysilerde bu teknolojinin kullanılmasıyla elde edilen süperhidrofobik ve antimikrobik kumaşlar sayesinde, cerrahlara ameliyat esnasında hastanın kanı vb sebebiyle hastalık bulaşmasının engellenebilmesi mümkündür.

Bu çalışmada, pamuklu kumaşlar süperhidrofobik hale getirilerek, bu kumaşlara kendi kendini temizleme özelliği kazandırılmıştır. Bu doğrultuda, elde edilen ürünler, temas açısı ölçülerek, SEM (Taramalı elektron mikroskopisi), EDS (Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi), XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) ve XRD (X-Işını kırınımı) ile karakterize edilmiştir.

2. YÜZEY KAPLAMA TEKNİKLERİ

Nanokaplamaların yüzeye uygulanması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar PVD ve CVD gibi buhar fazı içeren yöntemler olabileceği gibi sol-jel metodu gibi sıvı fazda karışımların yüzeye uygulanmasını da içerebilirler. Ya da elektrokimyasal yöntemlerle yüzey kaplamaları gerçekleştirilebilir.

2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Decomposition, PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), katı bir kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturmak için altlık üzerine biriktirilmesidir. PVD prosesinin tribolojik amaçlı kaplamaların üretiminde kullanılması son 10 yılda yaygınlaşmıştır. PVD tekniği, yüksek güç elektrik ve elektroniğinde, vakum teknolojisinin gelişmesinden sonra büyük bir gelişme göstermiştir. PVD'nin gelişmesinde en büyük rolü plazma destekli (iyon kaplama ve reaktif) PVD türlerinin geliştirilmesi oynamıştır. Bu yöntem, düşük kaplama sıcaklıklarında bile yüksek yapışma mukavemetine sahip, homojen ve üstün tribolojik özellikler gösteren ince sert kaplamaların üretimine imkân sağlar [2].

2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Decomposition, CVD)

CVD süreci çoğunlukla düşük basınçta reaktör içine tanımlanan bir ya da daha fazla gazı içerir. Altlık yüzeyindeki gazların tepkimesi altlık yüzeyindeki filme şekil vermektedir. CVD bir kimyasal reaksiyon prosesidir. Bir veya birden fazla gazın sıcak bir altlık üzerinde ayrışarak kararlı bir katı ürün oluşturmaya dayanır. İnce filmlerin oluşturulmasında kullanılan, PVD'den daha kompleks bir metottur. Çok saf, yoğun ve ince taneli kaplamaların oldukça yüksek biriktirme hızlarında yapılmasına imkân verir. Özellikle plazma desteği ile kompleks şekilli parçaların kaplanması kullanılır [3].

2.3. Elektroliz

İyon içeren bir çözelti veya karışım içerisine iki adet elektrot daldırılarak, bu hücreye dıştan bir akım verildiğinde, elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesine elektroliz denir. Elektrolizle katoda yerleştirilen sübstratların metaller ile kaplanması mümkündür. Bunun için de kaplama malzemesinin anoda yerleştirilmesi gerekir. Yine elektrolit içinde de anot malzemesinin tuzu bulunabilir. Hücreye akım verildiğinde metal iyonları katotta elektron alarak metal haline dönüşürler. Böylece katot, metal tarafından kaplanmış olur [4].

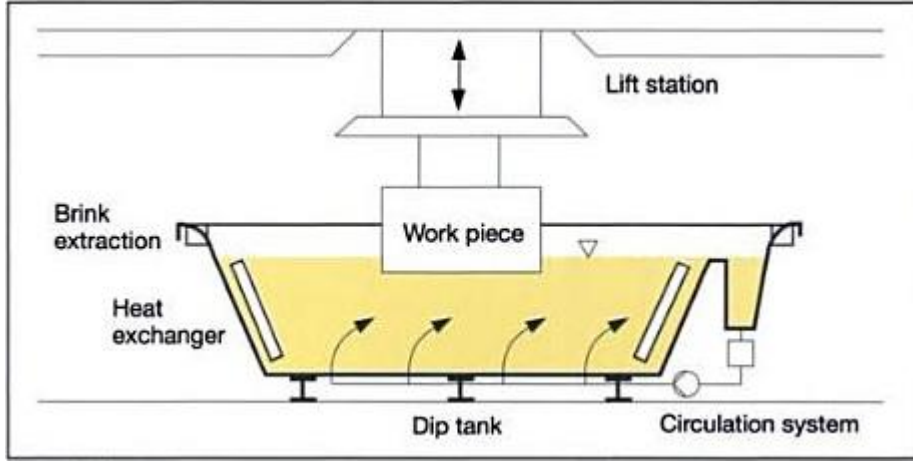
2.4. Sol-Jel Gibi Sıvı Karışımlarının Yüzeye Kaplama Teknikleri

2.4.1. Döndürmeli kaplama (spin coating)

Bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi sonucunda oluşan merkezkaç kuvveti ile düzgün dağılmış bir film elde edilmesi esasına dayanan bir metottur. Merkezi hızlandırma ile çözeltinin fazlası uzaklaştırılırken, altlık üzerinde kalan kısım ise ince bir film şeklinde yayılır. İşlem 3 adımda gerçekleştirilir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatıldıktan sonra yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücü uzaklaştırılır ve kurutma ile çözücü buharlaştırılır ve jelleşme ile kaplama işlemi tamamlanmış olur [5].

2.4.2. Daldırma kaplama (dip coating)

En eski kaplama tekniğidir. Ucuz bir yöntem olduğu için sıkça tercih edilir. Bir taşıyıcının elde edilmiş bir sol içerisinde belirli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplama elde edilmesine dayanan bir metottur. Şekil 2.1’de daldırma kaplama işleminin aşamaları görülmektedir [6].



Şekil 2.1. Daldırma kaplama tekniği için proses şeması [5]

2.4.3. Püskürtme kaplama tekniği (spray coating)

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozülünden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Üretilen damlacıklar, bir altlık yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılır. Altlık yüzeyi sıcak veya soğuk olabilir. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısıl parçalanma ile kaplama elde edilir. Bu tür kaplama ile altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil, nanometre boyutunda kuru küçük tanecikler şeklinde bir kaplama elde edilir [6].

2.4.4. Akış kaplama (flow coating)

Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerine dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanır ve tekrar kullanılabilir. Kaplama kalınlığı; altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Boru kaplamalarında sıkça kullanılan bir tekniktir [6].

2.4.5. Laminer kaplama (laminar coating)

Boru şeklindeki dağıtım ünitesi, altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmaksızın hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menisküs yaratır ve kılcal yığılma koşulları gerçekleştiğinde yüksek derecede tekdüze bir kaplama oluşturulur [6].

2.4.6. Merdaneli kaplama yöntemi (roll coating)

Sürekli dönen bir ya da birden fazla sayıdaki merdane kullanılarak sürekli hareketli bir altlık veya ağ üzerinde ince sıvı film kaplanmasına dayanan bir metottur. Düşük viskoziteli sıvıların kullanımına uygundur. Yüksek hızlarda üretim yapılabilmesini sağlarlar. Plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamaların yapımında sıkça kullanılan bir tekniktir [6].

2.4.7. Baskı kaplama (Printing)

Belirli bir dokuya sahip taslak tabakasına çözelti emdirilip malzeme yüzeyine baskı uygulanmasını gerektiren bir tekniktir. Polimer kökenli kaplama malzemelerinin kullanımına uygun bir metottur. Genellikle otomotiv endüstrisinde, dekoratif cam imalatında, gösterge panelleri içi ve fırın camlarının kaplamasında kullanılmaktadır [6].

Yukarıda bahsedilen kaplama türleri çeşitli amaçlarla endüstride kullanılmaktadır. Nanokaplamalar, kumaş yüzeyine yukarıdaki yöntemlerle uygulanarak, kumaş yüzeyi istenen özellikler doğrultusunda değiştirilebilir; böylece süperhidrofobik kumaşlar elde edilebilir. Kumaş yüzeylerine uygulanan kaplama malzemesinin düşük yüzey enerjili olması, sağlığa zararlı olmaması, kolay kaplanabilir olması, yüzey kimyasını ve geometrisini uygun şekilde etkilemesi, süperhidrofobik kumaş üretimi için önemlidir. Bunun yanında, malzemenin ucuz, kolay erişilebilir bir malzeme olması ve kumaşın

performansını düşürmemesi de son yıllarda aranan özelliklerdendir. Bu amaçla geliştirilen nanokaplamalarda SiO_2 ve ZnO kullanımı son yıllarda öne çıkmaktadır [6].

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

Süper hidrofobik yüzeyler oluşturmak amacıyla polimerler, silikon ve metal oksitler sıkça kullanılan malzemelerdir.

Süper hidrofobik yüzeylerin geliştirilmesi gelecek vaat eden bir teknolojidir. Karın pencerelerde ve antenlerde birikip yapışmasının önlenmesi, kendi kendini temizleyen trafik levhaları, gemi gövdelerinin sürtünmesinin azaltılması ve hastalıkların bulaşmasının önlenmesi gibi alanlarda, bu teknolojiden büyük beklentiler vardır.

Yumuşaklık, rahatlık, biyoindirgenabilirlik gibi özelliklerine bağlı olarak, pamuk her zaman giyim endüstrisi için kullanılan temel iplik çeşidi olmuştur. Ancak pamuk yüzeyinde bulunan su tutan hidroksil grupları sebebiyle yüzey kolayca ıslanır ve böylece sıvılar tarafından yüzey kolayca lekelenir. Kumaş üzerine yapılacak bir son işlemle, pamuk kumaşın su tutmaz ve kolayca temizlenebilir hale getirilmesi mümkündür.

Bu amaçla çeşitli kaplamalar yapılabilir. Tekstil mühendisliğinde, çeşitli amaçlarla kumaşın bazı özelliklerinin geliştirilmesi için kumaş üzerinde kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle değişiklikler yapılmasına bitim (apre) denmektedir. Bu kapsamda kumaş yüzeyine yapılan kaplamalar da bitim işlemi olarak değerlendirilebilir. Kumaşa hidrofobik özellik kazandırılabilmesi için çeşitli kaplamalar ya da bitimler kullanılmaktadır. Ancak bu bitim işlemlerinin kumaş üzerinde bazı olumsuz etkileri olabilmektedir. Kumaşa hidrofobik özellik kazandırılabilmesi için uygulanan en etkili yöntem perfloroalkil gruplarıyla yüzey enerjisinin düşürülmesinin sağlanmasıdır. Ancak perfloroalkil grupları biyoindirgenemezdir. Bu da biyoindirgenabilir bir malzeme olan kumaşın, bu özelliğini kaybetmesine yol açmaktadır.

Yeni araştırmalar, perfloroalkil grupları olmaksızın yüzey enerjisini düşürecek uygun grupların yüzeye yerleştirilmesi yönünde yoğunlaşmaktadır. Bu

sebeple, çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂), gümüş oksit (Ag₂O) gibi metal oksitler kullanılarak oldukça hidrofobik yüzeyler sentezlenebilmektedir. Burada çinko oksit, fotokatalitik özelliği, elektrik iletkenliği, UV absorpsiyonu ve kimyasal ve biyolojik türler için fotooksidasyon kapasitesi açısından öne çıkmaktadır. Dahası, insan ve hayvan sağlığı açısından güvenlidir.

Süperhidrofobik kaplamalar için kullanılan malzemeler arasında, silika düşük yüzey enerjisiyle, ZnO nanoçubukları ise fotokatalitik özelliği ve düşük maliyetleriyle öne çıkmaktadırlar.

3.1. Tekstil Ürünlerine Uygulanan Kimyasal Bitim İşlemleri

Kimyasal bitim, kumaşta istenen özelliklerin sağlanması için kimyasalların kullanılması olarak tanımlanabilir. Aynı zamanda yağ bitim olarak da adlandırılabilir ve uygulandığı kumaşların kimyasal kompozisyonunu değiştiren bir süreçtir. Diğer bir deyişle, bitim işlemi uygulanmamış bir kumaş ile bitim işlemi uygulanmış bir kumaşın elementel analizleri farklı olacaktır. [6]

Suyu, yağı veya kuru kiri tutmayan bitimler, tekstil pazarının her bölümünde (giyim, ev ve teknik tekstilde) önemlidir. Su tutmama özelliği farklı yüzey grupları üretilerek sağlanabilirken, yağ tutmama özelliği yalnızca florokarbon içeren polimerik gruplarla elde edilebilmektedir. Tüketicinin talebine ya da üretim amacına bağlı olarak, su itici bitimler, geniş bir aralıktaki özellikler için modifiye edilebilirler. Bu kimyasal bitimdeki en önemli gelişmelerden biridir.

En eski geçirmezlik bitimi, su iticilik apresidir. Bu bitimin amacı, kendi kendini temizleyen tekstil ürünleri elde etmektir. Tekstil yüzeyindeki su damlası yüzeye yayılmamalı ve kumaşı ıslatmamalıdır.

İstenen tutmama özelliklerine ek olarak, diğer istenmeyen kumaş özellikleri de tutmama bitimiyle beraber gelir. Bu da, statik elektrik, suyla yıkamayla lekelerin çıkmaması, kumaşın ele daha pürüzlü gelmesi, yıkama sırasında

renk çıkması (ya da kirlerin tutulması) ve yaıcılığın artması gibi problemleri kapsar. Bazı kumaş özellikleri, genelde tutmama bitimiyle, kolay katlanabilirilik, kolay kuruma ve ütöleme, asit, baz ve diğ er kimyasallara direncin artması vb. iyileşir.

3.2. Su İticilik Özelliğinin Mekanizması

Su iticilik özelliğ i sağlayan bitimler, ip (ya da kumaş) yüzeyinin serbest enerjisini düş urerek istenen özelliğ i sağlarlar. Eğ er kumaş ile kumaş üzerindeki su damlası arasındaki yapışma etkileşimleri, sıvı içindeki kohezyon etkileşimlerinden büyükse, damla yayılır. Eğ er kumaş ile sıvı arasındaki adhezyon etkileşimi, sıvı içindeki kohezyondan az ise damla yayılmaz.

Sıvılarla az etkileşim gösteren yüzeyler, düşük enerjili yüzeylerdir. İticilik özelliğ i için kritik yüzey enerjileri ya da yüzey gerilimi (γ_c), sıvının yüzey geriliminden (γ_L , iç kohezyon kuvveti), daha az olması gerekmektedir. Suyun γ_L değeri 73 mNm^{-1} olarak bilinmektedir ve bu değ er yağların γ_L değ erinden ($20 - 30 \text{ mNm}^{-1}$) 2 ya da 3 kat daha büyükt ur. Bu sebeple florokarbon gruplarıyla elde edilen yağ itici bitimler, daima su tutmamayı da sağlarken; florin içermeyen, örneğ in bazı silikon ($\gamma_c = 24 - 30 \text{ mNm}^{-1}$) bitimler yağ itici özelliğ ini sağlayamazlar. Yani, yağ iticilik özelliğ ini sağlayabilen bir bitim, kesinlikle su iticilik özelliğ ini de sağlar. Ancak, su iticilik özelliğ ini sağlayan bitimlerin hepsi yağ iticilik özeliğ ini sağlamazlar. Düş uk enerjili yüzeyler aynı zamanda, kumaş yüzeyine kir parçacıklarının sıkıca yapışmasını engelleyerek katı kir tutmama özelliğ ini de sağlarlar. Bu düşük etkileşim, kir parçacıklarının mekanik işlemlerle kolayca uzaklaştırılmasına olanak sağlar [7].

Tekstillere, düşük enerjili yüzeylerin uygulanmasının farklı yolları vardır. İlk yöntem, ip veya kumaşın içine ya da üst une, ipin gözenekleri içerisine ve ipler arasındaki veya atkılar arasındaki boşluklara, su tutmayan  r nlerin

mekanik yöntemlerle yerleştirilmesidir. Buna örnek olarak parafin emülsiyonları verilebilir. Diğer yaklaşım ise ip yüzeyiyle tutmama özelliğini sağlayacak olan madde arasındaki kimyasal ilişkiye dayanır. Örnekleri ise yağlı asit reçineleridir. Diğer bir metot ise ip yüzeyinde tutmama özelliği sağlayacak bir film oluşturmaktır. Bunun örnekleri ise silikon ve florokarbon gruplarıyla yapılan bitimlerdir. Son yaklaşım ise özel kumaş üretimleri, uzatılmış PTFE filmleri (Goretex), hidrofilik poliestere filmler (Sympatex) ve mikrogözenekli kaplamaları (modifiye edilmiş hidrofilik poliüretanlar) içermektedir [7].

3.2.1. İticilik özelliğinin kimyası

Bu bölümde, çeşitli yöntemlerle su itici bitimlerin nasıl elde edildiklerine, bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarına yer verilmiştir.

Parafin bazlı iticiler

Su iticilik için ilk kullanılan bitim malzemesidir; ancak yağ iticilik özelliği sağlamazlar. Genelde ürünleri, yağlı asitlerin alüminyum ya da zirkonyum tuzlarının içeren emülsiyonlardır. Bu maddeler, polar – apolar bağlantıları oluşturarak, bitimin polar ip yüzeyine yapışmasını artırırlar. Yağ asitlerinin polar uçları ip yüzeyindeki metal tuzlarla etkileşirken, iticilik karışımının parafinik kısmı hidrofobik kısımlarla etkileşir. Görece düşük fiyata erişilebilir olmaları ve uniform bir su iticilik etkisi sağlayabilmeleri avantajlarındandır. Kuru temizlemeye dayanıklılığı ve yıkama kalıcılığı yoktur ve buhar permeabilitesi parafin su iticilerin kullanımını sınırlamaktadır [7].

Sterik asit – melamin bazlı iticiler

Sterik asit ve formaldehitin melamin ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler, su itici malzemelerin bir diğer sınıfını oluştururlar. N-metilol grupları selüloz ya da birbirleriyle çapraz bağlar oluşturacak şekilde reaksiyona girerek kalıcı

etkiler sağlarken, sterik asit gruplarının hidrofilik karakteri su iticiliği sağlar. Sterik asit melamin bazlı iticilerin avantajı yıkama sırasında gösterdiği kalıcılıktır. Dezavantajları, kumaşın parçalanma dayanımının düşük olması ve yıpranma direncinin azalması, boyalı kumaşın renk tonunda değişimler ve kumaşın formaldehit salmasıdır [6].

Silikon bazlı su iticiler

Polidimetilsiloksan ürünleri, iplerin etrafında hidrofobik bir tabaka oluşturan kullanışlı su iticilerdir. PDMS'in benzersiz yapısı iplerle hidrojen bağları yaparak hidrofobik dış yüzey oluşturur. Mukavemet sağlayabilmek amacıyla, bir silanol, bir silan ve bir katalizörden (genelde kalay oktosit) oluşan üç bileşenli silikon bitimler su itici olarak tasarlanmıştır. Kurutma aşaması süresince silanol ve silan bileşikleri, ip etrafında üç boyutlu çapraz bağlı bir kılıf oluşturmak üzere reaksiyona girebilirler. Silanın Si – H grupları, silikon zincirindeki reaktif halkalardan, bu halkalar çapraz bağlar üretir veya hava ile oksitlenerek ya da su ile hidroliz olarak hidroksil gruplarına dönüşürler. Bu hidroksil grupları daha fazla çapraz bağlanmaya neden olabilir; fakat çok sayıda reaksiyona girmeyen OH grubu kalırsa, bu grubun hidrofilik özelliği su iticiliği düşürecektir. Yöntemin kendi içinde avantaj ve dezavantajları vardır. Avantajı, düşük gramajlı kumaşlarda yüksek derecede su iticilik göstermeleri, ele yumuşak gelmeleri, şeklini korumaları ve kolay dikilmeleri, ipek kumaşların görünümünü geliştirmesidir. Bazı modifiye edilmiş silikon bazlı iticiler uygulandıktan sonra yorulabilir veya tükenebilir. Dezavantajları, tüylenmeyi arttırmaları, başka özellikler eklemek için farklı maddelerle karıştırıldığında performansının düşmesi, yalnızca yıkamaya veya kuru temizlemeye mukavemet gösterebilmesi, kir ve yağ iticilik göstermemesidir. Dahası bu bitimin endüstriyel uygulamaları sonucu oluşan atık banyo suları balıkçılık için toksiktir [7].

Florokarbon bazlı iticiler

Kullanımda olan bütün itici bitimler arasında, en düşük yüzey enerjisini sağlayanlar florokarbonlardır (FC). Hem yağ hem de su iticilik sağlarlar. FC bazlı iticiler, kumaş bitimi oluşturmak üzere polimerize üretan veya akrilik grupları içine perfloroalkil grupları yerleştirilerek sentezlenirler. Elde edilen polimer ipe uygulandığında, maksimum iticilik için yoğun bir CF_3 dış yüzey yapısı oluşturmalıdır. Perfloroalkil gruplarının biyoindirgenemez oluşları dezavantajdır [7].

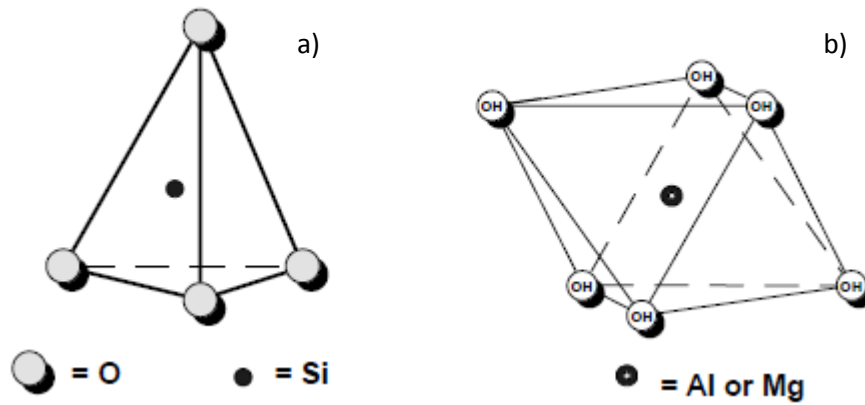
Yukarıda belirtilen ve endüstride kullanılmakta olan yöntemlerin, belirtildiği gibi, çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri ise, biyoindirgenemez gruplar, sağlığa zararlı olabilecek kimyasallar, işlemler sırasında kullanılan çevre kirleticiler, elde edilen kumaşın hidrofobik özelliği gelişirken ihtiyaç duyulan diğer nitelikleriyle ilgili performansının düşüşüdür. Son yıllarda daha yeni, temiz, biyoindirgenebilir, sağlığa zararlı olmayan yöntemlerle süperhidrofobik tekstil ürünlerinin elde edilmesine yönelinmiştir. Nanokaplamalar, bu anlamda önemlidir. Çeşitli yöntemlerle çeşitli kimyasal özelliklere sahip nanokaplamalar yüzeylere uygulanarak, daha başarılı süperhidrofobik kumaşların üretilmesi mümkündür [7].

3.3. Yüzeyler Üzerine Nano-Ölçekli Malzemeler Kaplanarak Islanmazlık Sağlanması

Nano-ölçekli malzemeler çeşitli şekillerde hazırlanabilirler. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı, yüzeye uygulanma kolaylığı sebebiyle, karışım ya da çözelti içerisinde – yani yaş kimya (wet chemistry) kullanılarak - kaplama malzemesinin elde edilmesidir. Sol-jel yöntemi bunlardan biridir. Yine hidrotermal sentez ile (ortamda su varlığında, sıcaklık kullanılarak gerçekleştirilen sentez) sıvı ortamda yüzey kaplamaları elde edilmesi mümkündür.

3.3.1. Silika nanokürecikleri ile süperhidrofobik kaplamalar

Silika yapıları, temel olarak, inorganik polimerlerdir ve iki temel monomer yapısına dayanır. Bunlar, tetrahedron ve oktahedrondur. Çoğu silika, üç boyutta, kendilerine tetrahedra ve oktahedra katılmış konfigürasyonlar olarak düşünülebilir. Bu, çeşitli düzenlerde kenar, köşe ya da yüzlerin paylaşımını içermektedir. Şekil 3.1'de tetrahedron ve oktahedron gösterilmiştir.



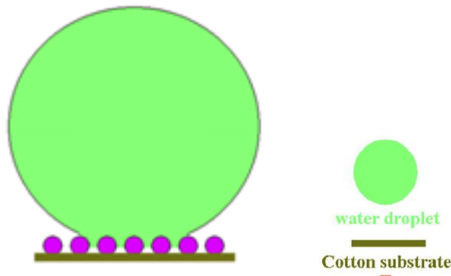
Şekil 3.1. a) Tetrahedron ve b) Oktahedron

Silikanın kristal yapıları; kuartz, feldspar, wollasonit, phyllosilicat ve kaolinit gibi oksitleridir.

Bazı silika çeşitleri: İnce taneli (ground) silika, novakulit, tripoli, flint, silika kumu, çökeltilmiş silika, silika jel ve fumed silikadır. Silikalar; yapıştırıcı, plastik, kauçuk, kaplama ve seramik yapımında sıkça kullanılırlar [8].

Silika nanokürecikleri ile kumaş yüzeylerinin kaplanması ve bu şekilde süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi mümkündür. Bu işlem, aynı zamanda kumaş yüzeyine uygulanan bir kimyasal bitim işlemi olarak da nitelendirilebilir.

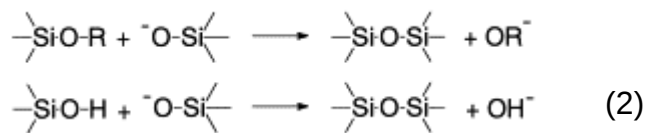
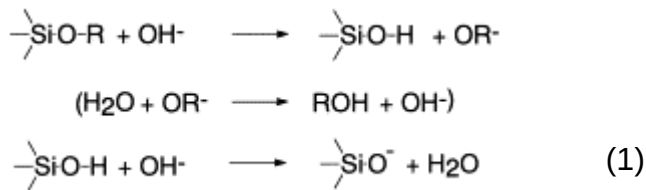
Süperhidrofobik kaplamaların elde edilmesi için silikanın tercih edilmesinin en önemli sebepleri, düşük enerjili ve ucuz bir malzeme olması ve kolayca silika nanoküreciklerinin elde edilebilmesidir. Bu sayede yüzey pürüzlülüğü de sağlanabilmektedir. Yüzeyi pürüzlendirmenin amacı, su damlası pürüzlü bir yüzeyde dururken katı yüzeyindeki pürüzler ile su damlacığı arasındaki boşluğa sıkışan havanın da yardımıyla hidrofobik özelliğin artırılmasıdır. Şekil 3.2’de silika kürecikleri üzerinde duran bir su damlacığı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Silika Nanoparçacıkları Üzerinde Su Damlasının Duruşunun Şematik Gösterimi [9]

Silika ile yüzey pürüzlülüğün sağlanması için parçacık boyutları birbirine yakın, aynı şekle sahip silika parçacıkları üretilmelidir. 1967 yılında Stöber, Fink ve Bohn, daha sonra adlarının baş harfleri birleştirilerek SFB metodu diye anılacak olan, bir metot geliştirmişlerdir. Bu metot, silika alkoksitlerin, $\text{Si}(\text{OR})_4$ (burada R, genel formülü $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ olan radikal gruptur), hidrolizi reaksiyonu sonucunda, hidroliz olarak siloksan (Si-O-Si) grupları oluşturup yoğunlaşması ile birbirine yakın çapta küresel ve mikron (ya da mikron-altı, submikron) boyutlarında silikaların üretimini oldukça basit bir şekilde önermektedir. Reaksiyon pH 7-11 arasında gerçekleşirken, elektrostatik itme kuvveti sayesinde, yoğunlaşması gerçekleşmiş türlerin yanı sıra monomerler oluşmaktadır. Böylece topaklaşma engellenmekte ve çözünmeyen parçacıklar sol jel içerisinde elde edilmektedir. Metot genel olarak, silika alkoksit, çözücü ve katalizör kullanımını içermektedir. Silika kaynağı olarak genellikle TEOS (tetraetoksiortosilikat), çözücü olarak alkol sistemleri veya saf alkoller (en çok etanol) ve katalizör olarak amonyak veya amonyum

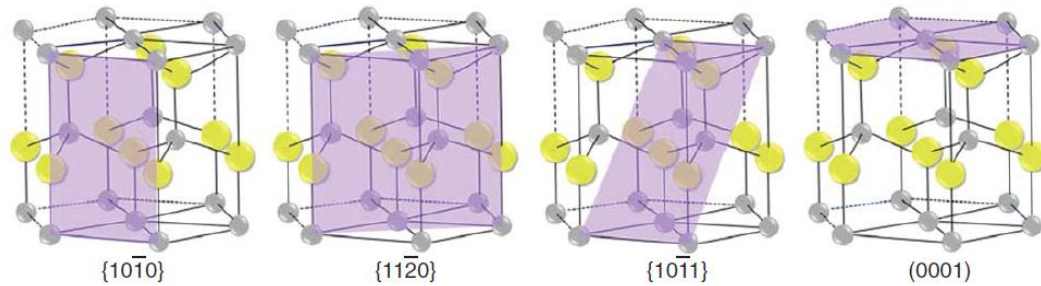
hidroksit literatürde sıkça kullanılmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Yukarıda (1) nolu denklemde gerçekleşen hidroliz reaksiyonu verilirken; (2) numaralı denklemde kondenzasyon reaksiyonu gösterilmiştir [10].

3.3.2. Çinko Oksit Nanoçubukları ile Süperhidrofobik kaplamalar

Normal sıcaklık ve basınç altında ZnO kristalleri wurtzite yapıdadır. Bu, hekzagonal kafes yapısıdır. Bu yapı, her bir Zn iyonunun tetrahedral oksijen iyonu ile sarılı olduğu, birbiriyle bağlantılı Zn^{+2} ve O^{-2} alt-kafes yapılarıyla karakterize edilebilir. Bu tetragonal simetri, hekzagonal eksen boyunca polar simetride bir artış sağlar. Bu polarite, ZnO'nin birçok önemli özelliğinin kaynağıdır ve kristal büyümesinin de anahtarıdır. Şekil 3.3'te ZnO wurtzite yapısı ve düzlemleri gösterilmiştir.

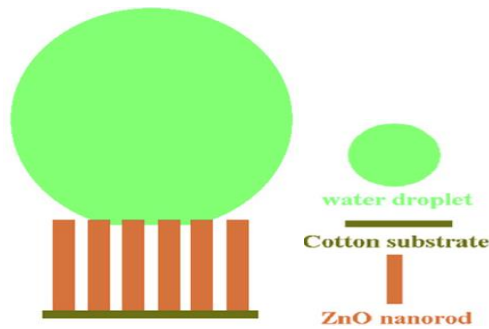


Şekil 3. 3. Wurtzite ZnO Kristal Yapısı Ve Düzlemlerin Şematik Gösterimi: Zn (Yeşil) ve O (Gri) [11]

En çok rastlanan ZnO wurtzite yapıları, her biri eşit sayıda Zn ve O atomu içeren, Zn veya O ile sonlanan polar (yukarıda 0001 ve $00\bar{1}1$ ile gösterilen) ve polar olmayan ($11\bar{2}0$ ve $10\bar{1}0$ ile gösterilen) yapılardır. [12] Polar veya apolar özellik göstermeleri hidrofobiklik açısından önem taşımaktadır. Ayrıca, yukarıdaki yapıların yüzey pürüzlülükler ve kararlılıkları da birbirinden farklıdır. $11\bar{2}0$ yüzü, diğerlerinden daha kararsız ancak daha pürüzlüdür. Apolar bir wurtzite yapısının yüzeyde elde edilmesi, hidrofobik özelliği olumlu yönde etkilemektedir.

ZnO yüzeyde nanoçubuklar şeklinde sentezlenerek pürüzlülük sağlanabilir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunların içinde hidrotermal sentez önemli bir metottur. Hidrotermal sentezin öne çıkmasının sebepleri, çalışma sıcaklığının düşük olması, ucuz ve basit bir metot olmasıdır.

Genellikle yöntem iki basamakta uygulanmaktadır. İlk basamakta ZnO nanokristalleri oluşturulmaktadır. Nanokristal tohumları kumaş üzerine yerleştirilip ısıyla sabitlendikten sonra ise hidrotermal sentez ile çubuklar büyütülmektedir.

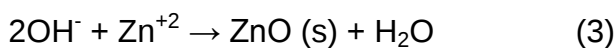
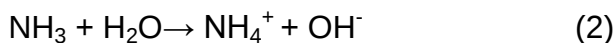
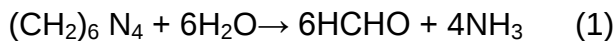


Şekil 3.4. ZnO Nanoçubukları Üzerinde Su Damlasının Duruşunun Şematik Gösterimi [9]

Bu şekilde yüzey pürüzlendirmesi gerçekleştirilerek süperhidrofobik özellikler sağlanabilmektedir. Şekil 3.4'te ZnO nanoçubuklarıyla kaplanmış bir yüzey üzerinde bir su damlasının şematik gösterimi verilmiştir.

Sentezin birinci aşamasında ZnO nanokristalleri veya tohumları hazırlanır. Bu amaçla iki metot kullanılabilir. Bunlardan ilki organik bir çözücü içerisinde ZnO kaynağının çözülmesini, ikincisi ise bir baz içinde çözülmesini içermektedir. İlk metotta, çözücü olarak genellikle alkoller kullanılmaktadır. Burada alkolün saflığı çok önemlidir. Çözelti şeffaf oluncaya dek karıştırılır. Şeffaflaşmadığı takdirde alkol eklenmelidir. İkinci yöntemde ise, çinko kaynağı (çinko içeren bileşik) baz içinde çözülür ve bu amaçla genelde KOH (ya da başka bir metal hidroksit) kullanılır. Belirli bir süre karıştırılır ve yüzey üzerine uygulanır. Böylece tohumlar ya da çekirdekler elde edilir.

Sentezin ikinci aşamasında, hidrotermal büyütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla eşit miktarda amin ve çinko kaynağının çözeltileri kullanılmaktadır. Daha sonra malzeme otoklav içine yerleştirilip, etüvde 70-95⁰C'de bekletilmektedir. İşlem sırasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir:



Yukarıdaki reaksiyonun 2. Basamağında oluşan amonyak su sol içinde aşağıdaki reaksiyonu verip çözünerek, amonyum ve hidroksil iyonlarını oluşturur. 3. Basamakta hidroksil iyonları çinko iyonlarıyla reaksiyon vererek, katı çinko oksit çubuklarının büyümesini sağlar [12].

3.4. Nanoölçekteki Malzemelerle Kaplanmış Yüzeylerin Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen yüzeylerin özelliklerinin anlaşılması, istenen özelliklere ulaşıp ulaşılmadığının belirlenmesi açısından malzemenin karakterize edilmesi çok önemlidir. Bu amaçla çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunların en önemlileri, yüzey ıslanabilirliğinin anlaşılması amacıyla temas açısının ölçülmesi ve yüzey enerjisinin hesaplanması, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzeyin incelenmesi, x ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile yüzey kimyası hakkında bilgi edinilmesidir.

3.4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi)

Yüzey yapısını karakterize etmek için kullanılır. Malzemenin fotoğrafını çekerek gözenek şeklinin normal olup olmadığını kontrol için uygulanır. Örnek malzemeye çok hassas bir elektron ışını gönderilir. Örnek malzemedan çıkan ya da geri dağılan elektronların tanımlanmasıyla monitörde fotoğraf oluşturulmasına dayanır. Görüntüyü 100000 kat büyütebilir. Nitel ve nicel analizler için EDS ile beraber kullanılır. İletken malzemeler için kullanılabilir [13].

3.4.2. XPS (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi Yöntemi)

Katı maddelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi edinmek için kullanılan bir tekniktir. Vakum ortamında yapılır. Düşük enerjili monokromatik x-ışını kaynağı altına madde yerleştirilir. Örneğin elektronları uyarılır. Elektronların

uyarılma enerjisi, bağlanma enerjisinin fonksiyonudur. Bu enerji her element için özeldir. Her element farklı bir pik verir. Hassas bir tekniktir [13].

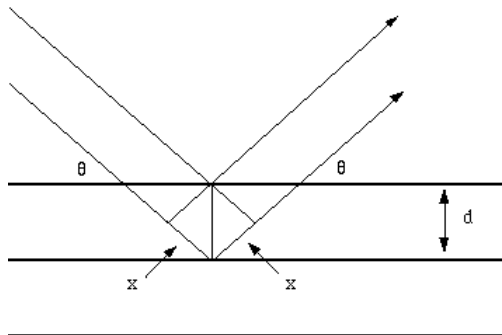
3.4.3. EDS (Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi)

Yığının elementel kompozisyonunu anlamak için madde elektron ışınıyla bombardıman edilirken yüzeyden yayılan x-ışınlarının ölçülmesi prensibine dayanır. $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük film tabakaları bile analiz edilebilir. Kimyasal yapı karakterizasyonu için kullanılır [13].

3.4.4. XRD (X Işını kırınım deseni yöntemi)

Örneğe gönderilen x-ışınlarının bir kısmının geri dağılması ile oluşan x-ışını deseninden madde hakkında bilgi elde edilebilir. Cihaz, 2θ vs. pik şiddeti grafiği verir.

XRD tabakalar arası uzaklığın belirlenmesinde, malzemenin içerdiği fazların belirlenmesinde, tanecik boyutu ve kimyasal kompozisyon belirlemede kullanılır. Her maddenin kendine özel 2θ açılarında pik şiddeti vardır. Bunlar ASTM kartlarından okunarak hangi pikin hangi maddeye ait olduğu anlaşılabilir. Şekil 3.5'te Bragg yasasına göre XRD prensibi verilmiştir.



Şekil 3.5. XRD Prensibi [14]

XRD, Bragg yasasına dayanır:

$$d = (n \cdot \lambda) / 2 \sin \theta \quad (2.1)$$

Eş. 2.1’de d tabakalar arası uzaklık, λ analiz için kullanılan cihazın dalga boyu, θ ise ölçülen kırılma açısıdır. Böylece XRD çıktısı kullanılarak tabakalar arası uzaklık hesaplanabilir [14].

Parçacık boyutu 100 nm altına düştüğünde, piklerde genişlemeler meydana gelir. Bu da Bragg Yasası’nın öngörmediği bir durumdur ve bunun düzeltilmesi için Scherrer Yasası kullanılmaktadır. Scherrer Yasası ile her bir parçacığının çapının hesaplanması mümkündür.

$$\langle L \rangle = \frac{k\lambda}{\Gamma \cos \theta_0} \quad (2.2)$$

Eş. 2.2’de $\langle L \rangle$ kristallerin ortalama boyutu, Γ yarı maksimum kırınım piki genişliği, θ_0 Bragg açısı, λ x-ışını dalga boyu, k ise kristal şekline göre değişen bir sabittir. Örneğin küp için $k=0.94$ olarak kabul edilmektedir. [14] Tam olarak bilinmeyen şekiller için genellikle ortalama bir değer olarak 0.9 kullanılmaktadır. Γ ’nin değeri, elde edilen XRD çıktısındaki temel pik tespit edilip, pik şiddetinin orta yüksekliğinden ve pikin her iki yanından x eksenine dik indirilerek ölçülür. İki dik arasındaki mesafe, radyan cinsinden, Γ faktörüdür.

Scherrer Yasası, yalnızca 0.1-0.2 μm ’den daha küçük parçacık boyutuna sahip örnekler için kullanılmaktadır. Mikron boyutlarındaki parçacıklar için geçerli değildir.

3.4.5. FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi)

Organik maddelerin ve bazı durumlarda inorganik maddelerin tanımlanmasında kullanılır. Cihaz, dalga boyu vs. örnek madde grafiği verir. Malzemenin içerdiği fonksiyonel grupları belirlemede kullanılır. Her bir fonksiyonel grup belirli bir dalga boyundaki enerjiyi absorplar ve spektrum üzerinde pik verir. Yani fonksiyonel grupların spektrumda kendilerine özel pikleri vardır [13].

3.4.6. Yüzey temas açısı ölçümü

Sıvı moleküllerini çekim kuvvetleri bir arada tutar. Sıvı yığının herhangi bir molekülü üzerindeki çekim kuvvetlerinin toplamının ortalaması sıfırdır. Molekül üzerindeki net kuvvet, ki kohezyon kuvveti olarak bilinir, yığın yönünde sıfır değildir. Yüzey alanının artışına karşı koyan bu kuvvettir ve bu esnada tüketilen enerjiye yüzey enerjisi denir. Ara yüzdeki dengelenmemiş kuvvetler, kohezyon kuvvetinde minimuma doğru küçülmeye neden olur. Su damlaları küreseldir; çünkü bütün geometrik şekiller içinde belirli bir hacim boyunca minimum yüzey alanına sahip olan şekil küredir. Sıvının yüzey gerilimi ve yüzey serbest enerjisi eşit olmasına rağmen, aynı şey katılar için geçerli değildir.

Yüzey gerilimi, birim miktar tarafından geri dönüşlü ve izotermal olarak yüzey alanını arttırmak için gereken iş olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi (γ) birim alan için yüzey enerjisi ya da birim uzunluk başına düşen kuvvet olarak açıklanır. Sıvıların yüzey gerilimi doğrudan ölçülebilir ve birim alan başına iş ya da enerji birimleriyle ifade edilebilir.

Yüzey serbest enerjisini açıklamak için bir örnek olarak içi su dolu kaygan kapaklı bir kutu düşünülebilir. Bu kutunun kapağıyla sıvı arasında hiçbir ara yüzey gerilimi olmadığı varsayıldığında, kapak dA yüzey alanını örtmeyecek

şekilde kaydırılırsa, gereken tersinir iş (γdA) olacaktır. Saf bir madde için sabit sıcaklık ve basınçta, sistemin serbest enerjisindeki artış aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$dG = \gamma dA \quad (2.3)$$

Sistemin toplam serbest enerjisi, yığın sıvının ve sıvı yüzeyinin enerjisinden oluşmaktadır. Eş. 2.4'te gösterildiği gibi yüzey alanıyla çarpılan birim alanın yüzey serbest enerjisine eşittir. İki denklemin birleştirilmesiyle (Eş. 2.3 ve Eş. 2.4), saf bir maddenin serbest yüzey enerjisinin yüzey gerilimine eşit olduğunu gösteren denklem (Eş. 2.5) elde edilmektedir.

$$dG = G_S dA \quad (2.4)$$

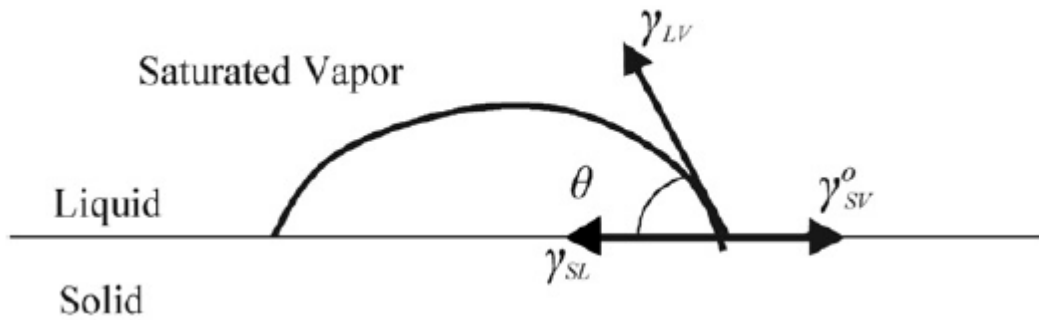
$$G_S = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P} = \gamma \quad (2.5)$$

Katıların yüzey enerjisinin anlaşılması için ise, öncelikle katı yüzeylerin tanımlanması gerekir. Kısaca bir katı, rijit ve gerilmeye dayanıklı malzeme olarak tanımlanır. Katı bir yüzey, yüzey enerjisi ve yüzey serbest enerjisi ile karakterize edilebilir. Katının yüzey enerjisi (gerilimi), yüzeyinin tersinir oluşumundan kaynaklanan güçlüğe bağlı olarak sıvılarınki kadar kolay ölçülemez.

Katı malzeme yüzeyleri yüksek ve düşük yüzey enerjili olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Düşük yüzey enerjisine sahip malzemeler, metaller ve oksitler, silikatlar, silika, elmas ve nitritler gibi inorganik bileşikler kapsar. Yüksek enerjili malzemelerin yüzey gerilimleri 200-500 dynes/cm civarındadır. Düşük enerjili malzemeler, temel olarak, kritik yüzey gerilimi 100 dyne'nın altında olan, polimerleri de içeren organik bileşikler kapsar.

Islanabilirlik; herhangi bir katı yüzeyin, herhangi bir sıvı ile temas ettiğinde, sıvıyı adsorplama yeteneğidir. Katı bir yüzeye bir damla bırakıldığında zaman, damla ya aynen kalır, ya da kısmen veya tamamen dağılır. Eğer katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı molekülleri arasında bulunan kohesif kuvvetleri, katı-sıvı arasında bulunan adhesif kuvvetlerden daha zayıf ise; sıvı katı yüzeyde yayılma eğilimi gösterir. Eğer bu kuvvet daha güçlü ise; sıvı, damla halinde yayılmadan kalır. Eğer ıslanabilirlik iyi ise, bu damla katı yüzeyinde ince bir film tabakası meydana getirir [15].

Çoğu sıvı, katı yüzeyleri belirli bir derecede ıslatır ve bir temas açısı sergiler. Durağan bir sistemde temas açısı, dengede ölçülebilir. Şekil 3.6'da homojen, pürüzsüz, düzlemsel ve rijit bir katı yüzeyinde ve ideal bir sistemde, katı ile sıvı arasındaki temas açısı gösterilmektedir. Γ ile gösterilen ara yüzey gerilimleri, üç fazın birleştiği noktada denge değerlerini göstermektedir. L, S ve V ise sırasıyla sıvı, katı ve buharı simgelemektedir. Γ^0 ise, katı yüzeyinin sıvının doymun buharıyla dengede olması gerektiğini belirtmek amacıyla kullanılmıştır; katı yüzey üzerinde adsorplanmış bir sıvı filmi bulunmaktadır.



Şekil 3.6. İdeal bir sistemde denge temas açısı

Young aşağıdaki denklemi tanımlamıştır:

$$\Gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV}^0 - \gamma_{SL} \quad (2.6)$$

Eş. 2.6'yı kanıtlamanın bir yolu, ıslanmanın Gibbs serbest enerjisinin kullanılmasıdır. Sıvı damlatıldıktan sonra, sıvının yüzey geriliminden kaynaklanan dışbükey yüzey oluşur ve dengeye gelir, Gibbs serbest enerjisinin değişimi sıfırdır.

Çoğu yüzey heterojen bir kompozisyona sahiptir ve tam olarak pürüzsüz değildir. Bu şekildeki bir yüzeyin ıslanması, dengeye ulaşabilir ya da yarı-kararlı durumda kalabilir. İdeal bir yüzeyde, damladan küçük bir hacmin eksilmesi ya da damlaya küçük bir hacmin eklenmesi, ilerleme ya da gerilemeyle sonuçlanır. Temas açısı, denge değerine geri döner. Pürüzlülük ve heterojenlik içerebilen gerçek bir yüzeyde ise, ekleme veya çıkarmaya cevapta gecikme olur. Temas açısının tanımında bir düzeltme gerektiren bu fenomene histerisis denir [16].

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, farklı özellikteki kumaş yüzeylerinin silika nanoküreleri ve ZnO nanoçubukları kullanılarak süper hidrofobik hale getirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla önce bir literatür taraması yapılmıştır. Böylece yöneme karar verilip çalışma koşulları belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışması sonucunda Stoeber metoduyla nano boyutlu silika tanecikleri oluşturulmasına karar verilmiş ve daldırma kaplama ile kumaş yüzeylerinin kaplanmasına karar verilmiştir. Ayrıca bir çalışma da ZnO nanoçubuklarının yüzeyde oluşturulması ile gerçekleştirilip, her iki metodun karşılaştırılması amaçlanmıştır. ZnO nanoçubuklarının oluşturulmasında Pacholski yönteminden yola çıkılmasına yine literatür bilgilerinden yola çıkılarak karar verilmiştir. Literatürde sıkça karşılaşılan karakterizasyon yöntemlerinden temas açısı ölçümü, XPS, XRD, SEM ve EDS ile elde edilen numuneler üzerinde analizler yapılarak, bu örneklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Faydalanılan literatüre dair özet bilgiler aşağıda verilmiştir.

Xu ve arkadaşları, SiO₂ nanoparçacıkları ve ZnO nanoçubukları kullanıp n-Dodesiltrimetoksisilan (DTMS) ile elde edilen yüzeyi modifiye ederek süperhidrofobik pamuk kumaşlar hazırlamışlardır. SiO₂ kullanılarak süperhidrofobik yüzey hazırlamak amacıyla, Stoeber metodu kullanılarak elde edilen kumaşlar, 24s oda sıcaklığındaki etanol-DTMS çözeltisinde bekletilip yıkandıktan sonra 120⁰C'de 1s bekletilmiştir. Hazırlanan ürünler, parçacık boyut ölçer, FESEM (alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi), SPM (taramalı prob mikroskopisi) ve XPS (X-Işını Fotoelektron mikroskopisi) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan kumaşların ıslanabilirliği ise WCA (water contact angle, su temas açısı) ölçümü ile araştırılmıştır. FESEM ve parçacık boyut ölçümü sonucunda SiO₂ dağılımının uniform olduğunu göstermektedir. XPS sonucunda SiO₂ ve ZnO filmleri üzerinde DTMS tabakasının olduğu anlaşılmaktadır. WCA analizi sonucunda SiO₂ nanoparçacıkları ile kaplanan

yüzeyin temas açısı 159° ve ZnO nanoçubukları ile kaplanan yüzeyin temas açısı 153° olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda her iki metotla da süper hidrofobikliğin elde edildiği görülmüştür [17].

Xu ve Cai yaptıkları çalışmada, pamuk kumaşlar üzerinde ZnO nanoçubuk dizilerek oluşturulmuş bir süperhidrofobik film oluşturmuşlar ve yüzey modifikasyonu yapmışlardır. ZnO'nin hidrotermal büyümesi ile ZnO nano çubuklar yüzey üzerinde elde edilmiştir. Elde edilen malzeme SEM, FESEM, TEM, EDS, XPS, SPM ve temas açısı ölçümüyle karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri, pamuk kumaşın yoğun ve uniform bir şekilde ZnO nanoçubuklarıyla kaplandığını göstermiştir; EDS analizi sonucunda, oluşan çubukların ZnO olduğunu kanıtlayan bir sonuç alınmıştır. XPS analizi sonucu EDS sonuçlarıyla uyumlu çıkmış ve ZnO nanoçubukları üzerinde DTMS tabakası oluştuğunu göstermiştir. Temas açısı ölçümü sonucunda 161° temas açısı ölçülmüştür. Sonuç olarak, pamuk kumaşlar üzerinde ZnO nanoçubukları basit bir metotla oluşturulmuştur [9].

Stöber ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, dar boyut dağılımı aralığında silika kürelerinin mikron boyutlarında oluşturulmasını sağlayan bir metot geliştirmişlerdir. Katalizör olarak amonyak (sıvı) veya amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. Elde edilen sol içindeki parçacıkların, elektron mikroskopisi ile, boyut analizi yapılmıştır. Mikron ve mikron altı boyutlarda kürecikler elde edilmiştir. Burada ortamda amonyak olmayan durumlarda küresel taneciklerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu da malzemeye küresel şekli verenin amonyak olduğunu göstermektedir. Reaksiyon karışımındaki amonyak miktarı arttırıldıkça daha büyük kürelerin elde edildiği gözlenmiştir. Sonuç olarak bu metotla oldukça uniform silika kürecikleri elde edilebilmiştir [18].

Pacholski ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO nanoçubuklarının oluşturulması amaçlanmıştır. ZnO nanopartikülleri çinko asetat dihidratın

alkol içinde çözülmesiyle elde edilmiştir. Önce küremsi çinko oksit partikülleri düşük konsantrasyonlarda elde edilip, parçacık konsantrasyonu çözücünün buharlaştırılmasıyla arttırılmış ve son olarak, farklı uzunlukta sürelerle bu koloidal çözeltiler geri akıtılmıştır. TEM ve XRD ile karakterizasyon yapılmıştır. TEM sonucunda 3nm boyutunda kristallerin oluştuğu ve XRD sonucunda tipik ZnO pikleri gözlenmiştir. Sonuç olarak çubukların şeklinin kullanılan çinko asetat dihidrat çözeltisinin derişimi ile ilişkili olduğu saptanmıştır. Çözelti derişimi 0.01M iken küresel çinko oksit nanopartikülleri elde edilebilirken, bunun on katı derişimlerde çubuk şeklinin oluştuğu gözlenmiştir [19].

Laksmi ve arkadaşları hidrofobik olarak modifiye edilmiş koloidal çinko hidroksit (CZH) kullanarak süperhidrofobik sol jel kompozit film elde etmişlerdir. CZH kontrollü çökeltme ile hazırlanmış ve sterik asit ile modifiye edilmiştir. 165⁰ gibi yüksek bir temas açısı elde edilmesi için steraik asit derişimi ve karıştırma süresi optimize edilmiştir [20].

L. Xu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada süperhidrofobik pamuk kumaşları silika nanoparçacıklarının yüzeye kaplanması ve son olarak hekzametiltrimetoksisilan (HDTMS) ile yüzey modifikasyonu işlemi ile hazırlamışlardır. Silika nanoparçacıkları, sulu çözelti içinde yüzey aktif madde ve katalizör varlığında metil trimetoksi silan ile sol jel reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için parçacık boyut analizi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), taramalı prob mikroskopisi (SPM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve termal gravimetrik analiz (TGA) işlemleri sırasıyla gerçekleştirilmiştir. SiO₂ nanoparçacıklarının boyutu, yüzey aktif madde ve katalizör konsantrasyonunun ayarlanmasıyla kontrol edilebilmektedir. Pamuk kumaşların ıslanabilirliği su ile temas açısı (WCA) ölçümüyle elde edilmiştir ve 151,9⁰ temas açısı ölçülmüştür [21].

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada eş boyut dağılımlı silika parçacıklarını yüksek konsantrasyonda TEOS (Tetra-etil-ortosilikat) kullanarak sentezlemişlerdir. Çözücü olarak kullanılan izopropil alkol içine amonyak ve deiyonize su eklenerek bir süre karıştırıldıktan sonra içine damla damla TEOS eklenmiş ve 5 saat karıştırıldıktan sonra santrifüj ile silika parçacıkları süspansiyondan ayrılarak fırında kurutulmuş ve karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için boyut ve morfolojinin anlaşılması amacıyla FESEM, parçacık boyut dağılımının anlaşılması için DLS ve parçacıkların kompozisyonunun anlaşılması amacıyla FTIR çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda amonyak, su ve TEOS miktarlarının oluşan parçacıklara etkisi tartışılarak, amonyak ve su miktarındaki artışın daha büyük parçacık oluşumuna katkısı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma sonucunda 30-1000 nm arasındaki parçacıkların sistemin optimizasyonu sonucunda elde edilebileceği gösterilmiştir [22].

Zhao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada su temas açısı 146° den büyük saydam süperhidrofobik film üretmek için kendi kendine toplanmış silika nano-tanecikler ve heptadekaflorodesiltrimethoksilana (HFTS) dayanan basit bir yöntem kullanmışlardır. Deneysel aşamada tetraetil orthosilicate (TEOS) ve ethanol. NH_4OH ile karıştırılarak alkol bazlı silika sol hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlanması aşamasında, elde edilen silika çözelti cam yüzeylere daldırma yöntemiyle (dip-coating) kaplanmıştır. Filmlerin kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Hazırlanan film, 200 nm civarında düzenli bir kalınlığa ve 20 nm civarında yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Serbest yüzey enerjisinin düşürülmesi ve yüzey pürüzlülüğünün arttırılmasının, yüzey hidrofobikliğini arttırdığı vurgulanmıştır [23].

Xue ve arkadaşları ise ZnO nanoormanlarını naylon üzerinde büyütmüşlerdir. Bu amaçla ZnO nanosol sentezlemek için çinko asetat dehidratı etanol üzerine 60°C 'de sürekli karıştırma altında eklemişler ve üzerine sodyum hidroksiti damla damla ilave etmişlerdir. Böylece şeffaf bir sol hazırlayıp içine

nylon kumaşı daldırmışlar ve eşit miktarda çinko nitrat hekzahidrat ve hekzametilentetramin içeren paslanmaz çelik bir kaba yerleştirip ağzını mühürlemişlerdir. 90°C'de 3 saat beklettikten sonra kumaş deiyonize suyla yıkanıp kurutulmuştur. SEM, EDX, XRD, TGA ve UV-vis ile karakterizasyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. SEM sonucunda gözlenen morfolojilerden yüzeyin pürüzlendiği anlaşılmıştır. EDX analizi ile de yapıda yalnızca karbon, oksijen ve çinko bulunduğu anlaşılmıştır. XRD sonucunda ZnO nanoçubuklarının büyütüldüğü örneklerde wurtzite yapısını gösteren pikler gözlenmiştir ve ortalama nanoçubuk büyüklüğü 26 nm olarak hesaplanmıştır [24].

Xiong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, iki basamaklı bir sentez metoduyla daha önceden hazırlanmış mikrokaterler üzerinde ZnO nanoçubuk kaplı yüzeylerin geliştirilmesi için çalışılmıştır. ZnO ince filmi cam üzerine kaplanmıştır. Metot, nanoçubuk büyütülmek üzere Al eklenmiş ZnO (AZO) ince filminin cam üzerine uygulanmasını içermektedir. Mikrokaterler, izotropik olmayan etching (aşındırma) işlemiyle yeni sentezlenmiş ZnO ince filmi üzerinde oluşturulmuştur. Daha sonra ZnO nanoçubukları bu aşındırılarak düzeltilen yüzey üzerinde, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle, sentezlenmiştir. Elde edilen çok tabakalı film 160°C'den büyük bir temas açısıyla iyi bir su tutmazlık özelliği sergilemiştir [25].

Lim ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın amacı, ZnO kaplanmış akıllı tekstil ürünleri elde ederek; sağlık, askeri veya çevresel uygulamalarda kullanılmak üzere giyilebilir sensörler elde edilmesidir. Bu amaçla, kumaş yüzeyi üzerinde 180nm kalınlığında bir ZnO çekirdek tabakası oluşturulmuştur. Daha sonra, hidrotermal büyütmeyi gerçekleştirmek üzere, eşmolar Çinko nitrat ve hekzametilen tetramine ve 0.1g poli(etilenimin) (PEI) içeren 50ml çözelti ve ZnO çekirdekleri içeren kumaş otoklavlanabilir bir kaba yerleştirilerek 90°C'de 6 saat bekletilmiştir. Nanoyapıların morfolojisi SEM ile, kristal yapıları TEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. SEM analizi

sonucunda, yaklaşık 80 nm çaplı, hekzagonal kesit alanlı nanoçubukların silindirik iplikler boyunca dikey olarak yerleştikleri ortaya çıkmıştır. XRD sonucunda, tipik pikler gözlenmiştir. Sonuç olarak, kumaş üzerinde ZnO nanoçubukları başarıyla büyütülmüş ve giyimeye hazır çok fonksiyonlu kumaş sensörler üretilebilmiştir [26].

Chadrakhar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ZnO-PDMS nanokompozit kaplamalarla süperhidrofobik yüzeyler elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, $Zn(NO_3)_2$ ve okzalil dihidrazid (ODH, $C_2H_6N_4O_2$) sırasıyla, yükseltgen bileşen ve indirgen bileşen olarak kullanılmışlardır. Petri kabında karıştırılıp elde edilen çözelti $300^{\circ}C$ 'de ısıtılmıştır. Daha sonra elde ZnO nanoparçacıkları pudra halinde elde edilmiştir. Elde edilen bu parçacıklar toluende çözülmüş ve içine polidimetilsiloksan (PDMS) ve dibütülin dilaurate (DBT) eklenerek 30 dk sürekli karıştırılmıştır. Cam ve alüminyum substratlar üzerine spreylendiğinde kaplanıp oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuşlardır. XRD, FESEM, EDS, FTIR, EPR ve temas açısı ölçümü ile elde edilen malzemeler karakterize edilmiştir. XRD analizi sonucunda elde edilen bütün ZnO kristal yapılarının Wurtzite yapısı olduğu anlaşılmıştır. FESEM analizi sonucunda parçacıkların yüzey üzerinde düzensiz bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. Temas açısı ölçümü sonucunda 155° 'lik bir açı gözlenmiş; yani süperhidrofobiklik elde edilmiştir [27].

Ivanova ve arkadaşlarının çalışması ticari olarak erişilebilen ve laboratuarda üretilen iki çeşit floroalkilsiloksan ile pamuk kumaşlara su tutmazlık özelliği kazandırılmasını kapsamaktadır. Hazırlanan kumaşlardan birincisi ticari bir sol olan floroalkilsiloksan Dynasylan içine 20 dk daldırılmış ve $120^{\circ}C$ 'de 1 s kurutulmuştur. Daha sonra da $150^{\circ}C$ 'de 1 dakika bekletilmiştir. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra örnekler vakumlu fırında kurutulmuştur. Su tutmazlık özelliğini ve kaplamanın kalıcılığını anlamak amacıyla su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ticari ürün ile biraz daha iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen her iki yöntem de başarılı sonuçlar vermiştir. Bunun yanı sıra bu

kaplamanın pamuk kumaş ile kombine edilmesinin camdan çok daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [28].

Zhu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ZnO nanoçubuklarıyla elde edilen değişken bağlama özelliğine sahip akıllı süperhidrofobik yüzeyler elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, ZnCl₂ çözeltisi içine amonyak ekleyerek pH 10'a ayarlanmış, içine kaplanacak yüzey olarak bakır bir çubuk da konarak, otoklava yerleştirilmiştir. Hazırlanan malzemeye, yüzey modifikasyonu uygulanarak, hidrofilik bölgeler sağlamak amacıyla UV ışığa tutulmuştur. Böylece yüzeydeki hidrofobik bölgelerin etrafını sardığı hidrofilik noktalar oluşturulmuştur. Morfolojinin anlaşılması için SEM, XPS, XRD ve floresent mikroskopi yapılmıştır. ZnO'nin yapıda uniform bir dağılım gösterdiği, wurtzite kristal yapının olduğu analizler sonucunda anlaşılmıştır. Su ile temas açısı ölçümü sonucunda yeni sentezlenen yüzey 90°'nin altında bir temas açısıyla hidrofilik özellik sergilerken, UV ile ışınlanan yüzey 159°'lik bir temas açısıyla süperhidrofobik özellik sergilemiştir [29].

Cerne ve arkadaşlarının çalışmasında, homojen, pürüzsüz bir yüzey modeli olarak cam; heterojen, pürüzlü ve ideal olmayan bir yüzey modeli olarak da pamuk kumaşlar üzerine uygulanan kimyasal bitim işlemlerinin etkisinin anlaşılması amaçlanmıştır. %100 pamuk kumaşlar, florokarbon polimerleri (FCP), zirkonyum tuzlarıyla parafin mumları (PWZ), metilolmelamin türevleri (MMD), alkildimetilamonyum grupları içeren polisloksanlar (PSAAC) ve aminofonksiyonel polisiloksanlar (AFPS) ile kaplanmıştır. Farklı sıvılarla yapılan temas açısı ölçümlerinden kaplanmış cam yüzeylerin yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Kullanılan teorik hesaplama yöntemi ve farklı sıvılara göre değişim göstermekle beraber, bütün kaplamaların yüzey serbest enerjisini düşürdüğü gözlenmiştir [30].

Singh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kendiliğinden büyüyen ZnO şablonu üzerinde sıralı ZnO nanoçubukları (ANR) üretmeyi sağlayan, buhar

transferiyle ZnO büyümesini takiben sıvı azot içinde ZnO büyümesini de içeren bir metot geliştirmişlerdir. XRD ve EDAX analizleri sonucunda yaprağın alt yüzünün çinkoca zengin olduğu ortaya çıkmıştır. Elde edilen nanoçubukların çapları 100-150nm arasında değişirken, boyları onlarca mikrometreyi bulmaktadır [31].

Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, pamuk kumaşlar üzerine silika nanoparçacıkları ve perflorooktilenmiş quaternary amonyum silan couplin ajanı (PFSC) bazlı kompleks bir süperhidrofobik kaplama üretmişlerdir. Kompleks ince film, pamuk kumaşlar bir sübstrat olarak kullanılarak sol jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Kaplama içindeki silika nanoparçacıkları, kumaş yüzeyini daha pürüzlü hale getirmiştir ve kaplamanın en üst yüzeyini oluşturan PFSC de yüzey enerjisini düşürmüştür. Kaplanmış kumaşlar, çok iyi bir su tutmazlık özelliği göstermişlerdir ve su ile temas açısı yalnızca PFSC ile kaplanıp silika solü içine batırılmayan kumaşlarda 133° 'den 145° 'ye çıkmıştır [32].

He ve arkadaşlarının çalışması, elektrokimyasal depozisyon metoduyla çinko folyo üzerine ZnO nanoçubukları üretmeyi amaçlamıştır. ZnO nanoçubuklarının mikroyapıları aynı zamanda XRD ile karakterize edilmiştir ve elektrokimyasal depozisyon süresi ile yüzey hidroksillerinin değişimi XPS ile analiz edilmiştir. Çalışmanın sonuçları, farklı oranlardaki ZnO nanoçubukları ve onların yüzeyindeki hidroksillerin yoğunluğunun süperhidroboklikten sorumlu olduğunu göstermiştir. Florinlenmiş polimer kaplı ZnO nanoçubukları 167° 'lik su ile temas açısıyla, yalnızca florinlenmiş polimer kaplı düz yüzeyden çok daha başarılı bir süperhidrofobiklik göstermiştir [33].

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sodyum silikat çözeltisini başlangıç malzemesi olarak kullanıp sol jel yöntemiyle süperhidrofobik yüzeyleri başarıyla sentezlemişlerdir. Önce, sodyum silikatın hidroliz ve

kondenzasyonu ile elde edilen silika hidrosolleri içine pamuk kumaşlar daldırılarak kaplanmışlardır. Sonra, silika kaplamanın yüzeyi flor içermeyen bir bileşikle, hekzedesiltrimetoksisilan (HDTMS), 151⁰'den daha büyük bir açıyla süperhidrofobiklik elde etmek amacıyla, modifiye edilmiştir. Morfoloji ve yüzey pürüzlülüğü SEM ve AFM ile karakterize edilmiştir [34].

Shao ve arkadaşlarının çalışması perflorooktil içeren quaternary amonyum tuzunun tasarlanması ve sentezlenmesini amaçlamıştır. Elde edilen bu madde, pamuk kumaş yüzeyleri üzerine, yüzey modifikasyonu ajanı olarak uygulanarak antimikrobiyal aktivite ve düşük kritik yüzey enerjisi sağlamaktadır [35].

Pei ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, wurtzite yapısındaki ZnO tekil kristallerini basit hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Elde edilen malzemelerin mikroyapısı ve kompozisyonu; XRD, SEM, TEM, yüksek çözünürlüklü TEM, EDS ve Raman spektrumu ile incelenmiştir. Nanoçubukların çapları 100-800nm arasındadır ve uzunlukları 10µm'den daha uzundur. 437,8 cm⁻¹'deki Raman piki, ZnO'nun wurtzite yapısının karakteristik pikleridir [35].

Ağırgan ve arkadaşlarının çalışmasında nanopartiküllü su iticilik maddeleriyle işlem görmüş pamuk ve polyester kumaşlar karşılaştırılarak performansları değerlendirilmiştir. Üç farklı kumaş üzerine dört farklı ticari su iticilik maddesi uygulanmış, su iticilik sprey testi ile su tutmazlıkları ölçülmüştür. Sonuç olarak uygulanan maddelerin genel olarak su iticilik özelliğini geliştirdiği; ancak pamuk kumaşların diğerlerine göre daha kötü sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yıkama sonrası kimyasallar uzaklaştığından performansın düştüğü anlaşılmıştır. Su itici madde konsantrasyonu arttıkça, su iticiliğin de arttığı gözlenmiştir [36].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerde %100 pamuklu, standart bir laboratuvar önlüğü 5x5cm'lik kareler halinde kesilerek kullanılmıştır. Bu kumaşların bir kısmı ZnO nanoçubukları ile kaplanmış, diğer bir kısmı ise SiO₂ nanokürecikleri ile kaplanmıştır. Kumaşların hazırlanması için farklı miktarlarda silika kaynağı ve katalizör içeren sollar manyetik karıştırıcıda karıştırılarak elde edilmiştir. ZnO nanoçubukları sentezlemek amacıyla nanokristaller farklı oranlarda çinko kaynağı ve metal hidroksit içeren sollar hazırlanıp, daha sonra hidrotermal sentez yapmak amacıyla otoklava yerleştirilerek farklı sıcaklıklarda (80, 90 ve 100⁰) bekletilmişlerdir. Deneylerin gerçekleştirilmesi ile ilgili detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

Kullanılan Kimyasallar:

Deneyler esnasında SiO₂ nanokürelerinin sentezi için etanol (absolute, Sigma- Aldrich), amonyum hidroksit (NH₄OH, %99, Merck), TEOS (tetra etil orto silikat, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. ZnO nanoçubuklarının sentezi esnasında ise hekzametilen tetramin (Merck, 0,03M çözeltisi), çinko astatdihidrat (Merck, 0,05M çözeltisi), çinko nitrat hekza hidrat (Sigma-Aldrich, 0,03M çözeltisi) ve sodyum hidroksit (NaOH, J.T. Baker, 0,15M çözeltisi) kullanılmıştır. Bu malzemelerden stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin hazırlanması için yapılan hesaplamalar Ek-1'de verilmiştir. Yüzey modifikasyonu için n-dodesiltrimetoksisilanın (DTMS, sigma aldrich, %99,9) kütlegece %3,5'luk çözeltisi kullanılmıştır.

5.1. Kumaşların Hazırlanması

Üzerinde deneylerin gerçekleştirileceği kumaşlar, gabardin dokuma pamuk kumaşlar olarak seçilmiştir ve saf suyla yıkanıp kurutulmuştur. Daha sonra kumaşlardan 10x10 cm ebatlarında kesilerek hassas terazide tartılmış ve

böylelikle gramajları elde edilmiştir. Kumaşların atkı ve çözgü sıklıklarının belirlenmesi amacıyla, dokuma yönü belirlenip iğne ile sayım yapılmıştır.

10x10 cm ebatlarındaki 3 kumaş 1,52; 1,54 ve 1,55 g olarak tartılmıştır. Bunun ortalaması alınarak, kumaşların gramajı;

$$gramaj = \frac{1.54 \text{ g}}{100 \text{ cm}^2} = 0,0154 \text{ g/cm}^2 \quad (6.1)$$

olarak hesaplanmıştır.

Kumaş numunelerinin uçları 1x1 cm ebatlarında saçaklandırılarak, saçaklar iğne ile sayılmış ve atkı ve çözgü sıklıkları sırasıyla, 28 ve 17 olarak bulunmuştur. Bu değerler 1 inçe uyarlanarak, atkı ve çözgü sıklıkları sırasıyla 71 ve 43 olarak bulunmuştur.

5.2. Silika Nanoküreciklerinin Sentezlenmesi

Bu çalışmada çeşitli boyutlarda silika nanokürecikleri elde edilerek yüzeye kaplanmış ve daha sonra yüzey modifikasyonu gerçekleştirildi.

Sentez için silika alkoksitlerin hidrolizi metodu kullanıldı. Metodun avantajı dar bir parçacık boyut dağılımında malzeme sentezine imkan sağlamasıdır. Sentez sırasında silika alkoksit olarak TEOS (tetraetilortosilikat) ve katalizör olarak amonyum hidroksit çözeltisi (NH₄OH, %) kullanıldı. Yüzey modifikasyonu için DTMS (n-Dodesiltrimetoksisilan, 3,5%wt) kullanıldı. Çözücü olarak ise etanol kullanıldı.

Deneyisel yöntem için Stöber ve arkadaşlarının [17] çalışmasından yararlanılmıştır. Çeşitli TEOS ve katalizör hacimleri kullanılmıştır.

Deneyisel çalışma aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

1. TEOS ve NH_4OH miktarları (hacimce) seçilmiştir. Çözücü olarak kullanılan etanolün miktarı bütün deneylerde sabit (50 ml) olarak tutulmuş, katalizör ve TEOS hacimleri sürekli olarak artırılarak toplam çözelti miktarı artırılmıştır. Etanol (50 ml) içerisinde NH_4OH çözülerek, yarım saat karıştırılmıştır.
2. Daha sonra karıştırma devam ederken çözelti üzerine seçilen hacimdeki TEOS damla damla eklenmiştir. Karıştırmaya devam edilmiştir.
3. Bir buçuk saat karıştırmaya devam edildikten sonra elde edilen sol içerisinde pamuk kumaş batırılarak 2 dakika bekletilmiştir. İşlem 3 kez tekrar edildikten sonra kumaş oda sıcaklığında 15 dakika bekletilip 120°C 'ye ayarlanmış etüvde 30 dakika bekletilmiştir.

5.3. ZnO Nanoçubuklarının Sentezlenmesi

ZnO nanoçubuklarının sentezlenmesi için iki aşamalı bir metot uygulanmıştır. Birinci aşamada ZnO nanokristalleri hazırlanarak, kumaş üzerine sabitlenmiştir. İkinci aşamada ZnO nanoçubuklarının hidrotermal büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada kristallerin hazırlanması amacıyla 0.05M çinkoasetatdihidrat çözeltisi ve 0,15M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. İkinci aşamada ise 0,05 M hekzametilen tetramin ve 0,03M çinkonitrat hekzahidrat çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerin hazırlanışı Ek 1'de verilmiştir.

Birinci aşama:

1. Kaynamakta olan etanol içerisinde çeşitli miktarlarda önceden hazırlanan 0.05M $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden eklenmiş ve çözüldükten sonra üzerine 0.15M NaOH çözeltisinden 10ml damla damla ilave edilmiştir.
2. Karıştırma işlemi 60°C 'de 2 saat devam ettirilmiştir.
3. 2 saatin sonunda kumaş, elde edilen berrak çözelti içine 2 dk daldırılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanan kumaş 20 dk ortam sıcaklığında kurutulduktan sonra 170°C 'deki etüvde 3 dk bekletilmiştir. Kaplama işleminden itibaren yapılanlar 3 kez tekrarlanmıştır.

İkinci Aşama:

4. Hekzametilen tetramin ve çinkonitrat hekzahidrat çözeltilerinden eşit miktarlar (25 ml) karıştırılmış ve etüvden çıkan kumaşla beraber otoklava konmuştur.
5. 100°C'deki (ve bazı numuneler 90°C'deki) etüvde otoklav 3 saat bekletilmiştir. Otoklavdan çıkarılan numune deiyonize su ile yıkanarak 70°C'de 20 dk kurutulmuş ve etüvden çıkar çıkmaz DTMS-etanol (kütlece %3,5 DTMS) içine batırılarak oda sıcaklığında 40 saat kurutulmuştur.
6. Kuruyan kumaş, etanol ile yıkanıp 120°C'de 1 saat bekletilmiştir.

5.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Temas açısı ölçümleri için Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan Krüss marka DSA 100 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, hareketsiz damla için ve tanjant 1 hesaplama sistemi ile alınmıştır. Kumaş yüzeyinin farklı noktalarından 3 kez ölçüm alınarak elde edilen sonuçların aritmetik ortalamaları alınmıştır.

X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS veya ESCA) için Ortadoğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan SPECS EA 300 cihazı kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak Al K α (Monokromatik) kullanılmıştır.

X Işını Kırınım Deseni (XRD) için Ortadoğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) analizleri için Ortadoğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (1.2 nm çözünürlüktedir) kullanılmıştır. EDS de SEM ile beraber yapıldığından, aynı cihaz kullanılmıştır.

Sentez sonrasında elde edilen kumaş yüzeylerinin yapısında bulunan elementlerin dağılımının incelenmesi amacıyla EDS analizi yapılmıştır.. Analiz sonucunda yapıdaki malzemelerin sentez sonrası kütlece yüzdeleri elde edilmiştir. SEM esnasında, EDS analizi ve mapping de aynı cihazda gerçekleştirilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalara başlamadan önce, kumaş örnekleri hazırlanmış ve daha sonra deneysel çalışma gerçekleştirilerek, yapılan karakterizasyon çalışmalarının (Temas Açısı Ölçümü, SEM, EDS, XPS, XRD) sonucunda elde edilen bulgular bu bölümde verilip tartışılmıştır.

Deneyler esnasında çeşitli parametrelerin elde edilen sonuçlara etkisi gözlenmeye çalışılmış, bu amaçla işlem görmemiş kumaşların analizleri de gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyonunun etkisinin gözlenmesi için ise işlem görmemiş bir kumaş kütlege %3'lük DTMS (etanol içinde) çözeltisine daldırılıp çıkarılarak modifiye edilmiştir. Bu örnekten alınan sonuçlar, işlem gören ve görmeyen örneklerden alınan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Her iki metotla süper hidrofobik yüzey elde edilip edilmediğinin anlaşılması ve hangi metotun daha iyi olduğunun belirlenebilmesi için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

6.1. Temas Açısı Ölçümü

Öncelikle işlem görmemiş kumaş yüzeylerinin hidrofilik olduğunun gösterilebilmesi için tema açısı ölçülmeye çalışılmıştır. Ancak beklendiği gibi kumaş yüzeyleri hidrofilik olduğundan ve kumaş su damlasını adsorplayarak bünyesi içerisinde hapsettiğinden bu ölçüm alınamamıştır. Yine de kumaş yüzeyinin hidrofilik olduğu bu şekilde anlaşılmıştır.

Süper hidrofobik kumaş yüzeylerinin elde edilebilmesine yüzey modifikasyonunun etkisinin anlaşılabilmesi için bir kumaş kütlege %5 DTMS çözeltisine daldırılarak kaplanmış ve temas açısı $111,39^{\circ}$ olarak ölçülmüştür. Bu durum yalnızca DTMS ile yapılan yüzey modifiikasyonunun bile hidrofobik özelliği belirgin bir şekilde arttırdığını göstermektedir.

Deneyler, çeşitli hacimlerde katalizör ve silika kaynağı kullanılarak, ortam sıcaklığında ve manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Sole daldırılarak kaplanan numunelerin temas açıları ölçülmüş, daha sonra bazı numuneler DTMS ile kaplanarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve tekrar temas açıları ölçülmüştür. Yapılan deneylerin sonucunda, DTMS kaplamasından önce, elde edilen temas açıları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Manyetik Karıştırıcıda Oda Sıcaklığında Karıştırılarak 120°C Etüvde Bekletilmiş Numunelerin Temas Açıları

Numune Kodları	TEOS (ml)	NH ₄ OH(ml)	AÇI (°) (Ort.)
S1	1,5	1,5	112,8
S2	1,5	2	138,1
S3	2	2	122,01
S4	2	2,5	137,1
S5	2,5	2,5	138,93
S6	3	2,5	131,4
S7	3	3	146,54
S8	3	3,5	138,11
S9	3,5	3,5	148,83
S10	4	2	128,02
S11	4	3	131,42
S12	4	4	141,27
S13	4	4,5	153,15
S14	4	5	116,05
S15	4,5	4	142,12
S16	4,5	4,5	140,74
S17	4,5	5	144,03
S18	5	5	140
S19	5	5,5	135,12
S20	5	6	132,17

Bu deneylerde, elde edilen örnekler DTMS ile modifiye edilmeden temas açıları ölçülmüş, daha sonra modifikasyon gerçekleştirilip tekrar temas açıları ölçülmüştür. Çizelge 6.1’de verilen sonuçlarda yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmemiştir.

Temas açısı ölçümleri sonucunda, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp daha sonra 120⁰C’de kurutulan kumaşlardan en iyi sonucu veren örnek S13 olarak belirlenmiştir.

S10, S11, S12, S13 ve S14 numunelerinden anlaşılabileceği gibi, TEOS miktarı 4ml ve sabitken, NH₄OH miktarının artırılması, temas açısını olumlu yönde etkilemektedir. Ancak, S14 numunesinin temas açısında bir düşüş gözlenmektedir. Bu da, bir optimum nokta olduğunu düşündürmektedir. Literatürden anlaşıldığı üzere, NH₄OH miktarı arttıkça parçacık çapı artmaktadır [17]. Tıpkı çok küçük parçacıklar gibi, çok büyük olanlar da hidrofobik özelliği olumsuz etkilemektedir. Çok küçük parçacıklar yeterince pürüzlülük sağlayamazken, çok büyük parçacıklar ise su damlasının şeklini bozabilmekte, böylece saçılıp oluşan daha küçük damlacıkların pürüzlerin arasına düşerek kumaş tarafından emilmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda, başlangıç solündeki malzemelerin yalnızca birbirlerine oranı ve sole eklenen toplam madde miktarının da önemli olduğu söylenebilir. Hepsinin TEOS/Katalizör oranı 1 olmasına rağmen, S3, S7, S12 ve S18 numunelerinin temas açısı sonuçları arasında belirgin farklar bulunmaktadır. Bu da toplam madde miktarının çok önemli olduğunu önermektedir. Sol içerisindeki toplam madde miktarı (TEOS+NH₄OH) arttıkça, hepsi eşit miktarda etanol içinde çözündüğünden, çözünen TEOS miktarının azalıp, reaksiyonun olumsuz etkilendiğini söyleyebiliriz. Böylece yüzeylerin daha az kaplandığı düşünülebilir. S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numunelerinin temas açıları görece düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin yeterli konsantrasyonun sağlanamaması olduğu düşünülmektedir. Sol içinde yeterli konsantrasyon sağlanamadığından, kaplama yer yer eksik yerleşmiştir, bunun sonucunda da

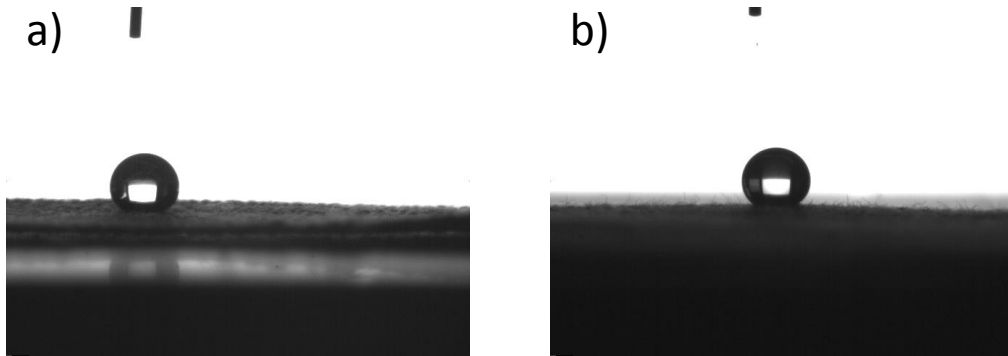
kumaş üzerindeki farklı noktalardan çok farklı temas açıları elde edilmiştir. Bu da düzgün bir kaplamanın gerçekleştirilemediğini önermektedir. S13'ten sonra, konsantrasyon arttıkça temas açılarının genel olarak S13'e göre düştüğü gözlenmiştir. Bu da soldeki konsantrasyonun artmasının reaksiyonu olumsuz etkilediğini, yüzeydeki kaplamanın düzgünlüğünün bozulduğunu düşündürmektedir.

En iyi sonuçların gözleendiği numunelerden bazıları (S13, S7, S16) ortadan kesilerek DTMS içerisinde bekletilmiştir. Bu numunelerden sırasıyla $144,22^{\circ}$, $134,68^{\circ}$ ve $145,15^{\circ}$ lik ortalama temas açıları elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DTMS kaplamasından önce $153,15^{\circ}$ lik bir temas açısı veren S13'ün DTMS kaplamasından sonra temas açısı $144,2^{\circ}$ ye düşmüştür. Bunun sebebinin ise DTMS ile yapılan yüzey modifikasyonunun süperhidrofobikliği sağlamış olan pürüzlerin arasını doldurarak, temas açısını düşürmesi olduğu düşünülmektedir. Diğer iki numunede ise DTMS ile yapılan yüzey modifikasyonu yapılması sonucu temas açılarında artış gözlenmiştir. Düşük temas açısına sebep olan yetersiz yüzey pürüzlülüğünün DTMS kaplaması sonucunda arttığı ve yüzey enerjisinin bu ikinci kaplaması sayesinde düşmesiyle daha iyi sonuçlar elde edildiği düşünülmektedir.

Sonuç olarak 4/4,5; 4,5/5 ve 3,5/3,5 (TEOS/Katalizör) oranlarında sırasıyla $153,15^{\circ}$; $147,80^{\circ}$ ve $148,83^{\circ}$ gibi birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçların üçü de başarılı olmakla beraber, bunlar arasında, 150° 'den büyük bir temas açısı verdiği için 4/4,5 oranı süperhidrofobik özellik gösterdiğinden önemlidir.

Temas açısı ölçümleri sırasında numuneler üzerine su damlatıldıktan sonra, cihazın kamerası kullanılarak, su damlalarının yüzeydeki duruşlarının fotoğrafları çekilmiştir. En iyi sonucun elde edildiği, DTMS kaplamalı ve kaplamasız her iki numunenin yüzeyleri üzerindeki su damlasının fotoğrafları

Resim 6.1’de verilmiştir. Temas açısı alınan diğer örneklerin görüntülerine Ek-2’de yer verilmiştir.



Resim 6.1. S13 Numunesinin Temas Açısı Fotoğrafları a) Yüzey Modifikasyonu Yapılmamış b) DTMS ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış

ZnO nanoçubukları ile süperhidrofobik kumaş yüzeyi elde edilmesi amacıyla hidrotermal büyüme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin gerçekleştiği sıcaklığın elde edilen sonuca etkisinin gözlenebilmesi amacıyla iki farklı otoklav sıcaklığı kullanılmıştır. Çizelge 6.2’de 90°C otoklav sıcaklığında sentezlenen numunelerden elde edilen temas açıları verilmiştir.

Çizelge 6.2. ZnO Nanoçubuklarının 90°C otoklav sıcaklığında sentezlenmesi için NaOH miktarı sabit tutularak kullanılan miktarlar ve elde edilen temas açısı ölçüm sonuçları

Numune Kodları	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O (ml)	NaOH (ml)	Temas Açısı (°)
Z1	2	10	145,42
Z2	5	10	144,20
Z3	15	10	145,14
Z4	20	10	144,15
Z5	30	10	148,03

Çizelge 6.2’de, en yüksek temas açısı Z5 kodlu numunede, 148° olarak görülmektedir. Bu temas açısı, süperhidrofobik bölgeye oldukça yakındır ve

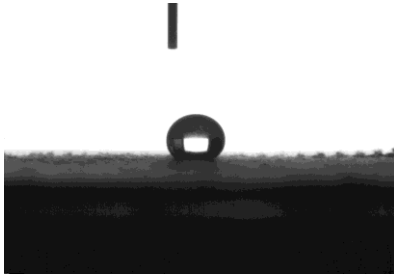
bu da ZnO nanoçubuklarının yüzeyde oluştuğunu düşündürmektedir. Çeşitli oranlar kullanılarak elde edilen numunelerin temas açıları arasında belirgin bir fark bulunmadığı, Çizelge 6.2'den görülmektedir. Otoklav sıcaklığı değiştirilerek hidrotermal sentez sıcaklığının temas açısı üzerindeki etkisinin gözlenmesi için 100°C otoklav sıcaklığında sentez gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. ZnO nanoçubuklarının 100°C otoklav sıcaklığında sentezlenmesi için NaOH miktarı sabit tutularak kullanılan miktarlar ve elde edilen temas açısı ölçüm sonuçları

Numune Kodları	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O (ml)	NaOH (ml)	Temas Açısı (°)
Z6	2	10	151,75
Z7	5	10	145,09
Z8	15	10	143,56
Z9	20	10	149,02
Z10	30	10	147,03

Çizelge 6.3'te görüldüğü gibi elde edilen en yüksek temas açısı 151,75° olmak üzere 2 ml Zn(OAc)₂.2H₂O ve 10 ml NaOH kullanılarak elde edilmiştir. Değişen başlangıç maddesi miktarlarıyla beraber temas açılarında belirgin bir değişim gözlenememiştir. Bununla beraber 90°C'deki otoklavda sentezlenen numunelerden farklı miktarlar kullanılarak (2 ml Zn(OAc)₂.2H₂O ve 10 ml NaOH) elde edilen numuneden daha yüksek bir temas açısı elde edilmiştir. Buna rağmen aynı miktarlarda madde kullanılarak elde edilen numunelerin temas açılarında, otoklav sıcaklığı artırıldığında bir düşüş gözlenmiştir.

Elde edilen örneklerin temas açıları ölçülürken, damlaların kumaş üzerindeki fotoğrafları çekilmiştir. Z6 numunesi için bu fotoğraf Resim 6.2'de verilmiştir.

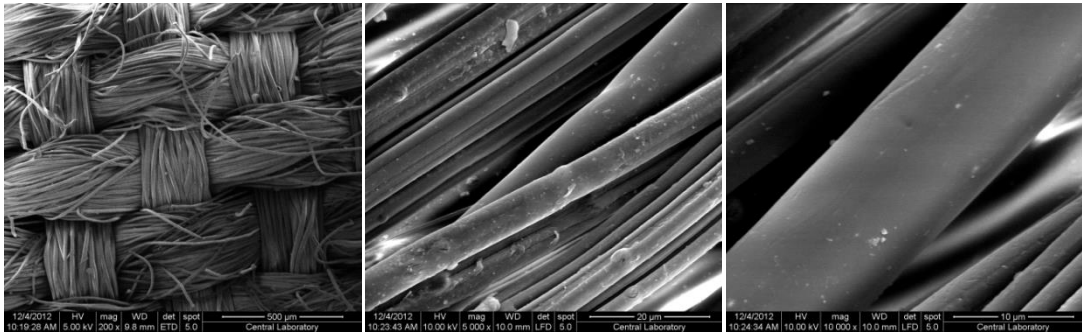


Resim 6.2. Z6 Kodlu Numunenin Temas Açısı Fotoğrafı

Elde edilen bütün numunelerin temas açısı ölçümü sırasında, su damlasının yüzey üzerindeki duruşunu gösteren fotoğraflar Ek 3'te verilmiştir.

6.2. SEM Analizleri

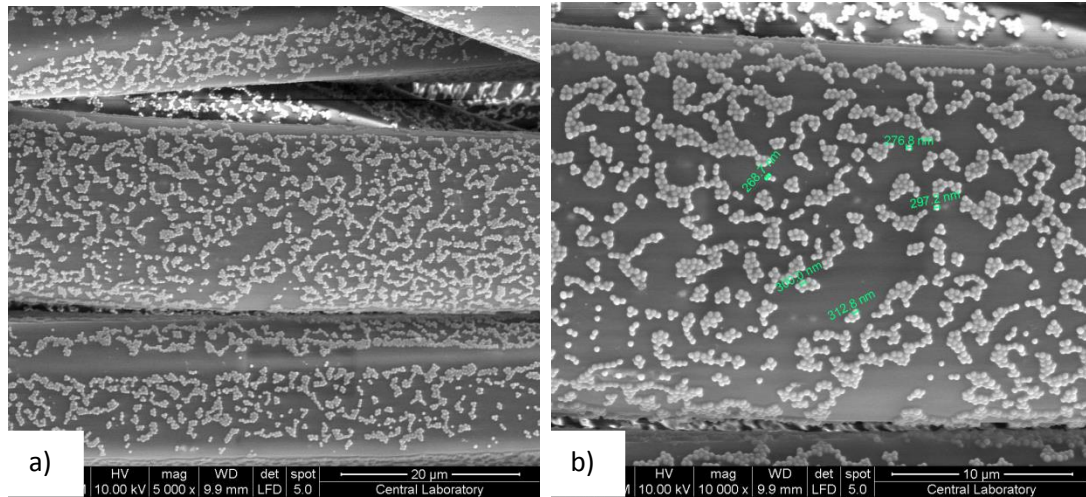
Numunelerin klasik SEM ile yanması sebebiyle, SEM'in bir çeşidi olan FESEM analizine gidilmiştir. Bu metotla daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. İşlem görmemiş kumaştan elde edilen görüntüler Resim 6.3'te verilmiştir.



Resim 6.3. İşlem Görmemiş Kumaş Örneğinin çeşitli büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri

Resim 6.3'ten görüldüğü gibi İşlem Görmemiş Kumaş (İGK) örneği üzerinde kaplamaya benzer bir görüntü mevcuttur. Kumaş yüzeyinde Si içeren bir kaplama bulunduğunu EDS ve XPS sonuçları da göstermektedir. Yine de

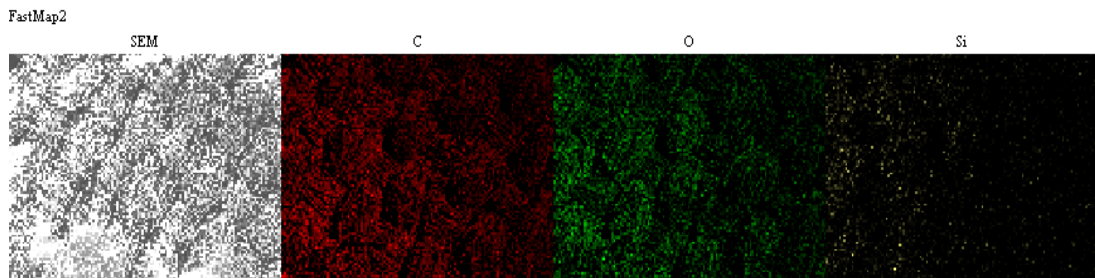
iplik yüzeylerinin pürüzsüz olduğunu söyleyebiliriz. Resim 6.4'te ise S13 numunesinin FESEM fotoğrafları görülmektedir.



Resim 6.4. S13 Numunesinin FESEM Görüntüleri a) x5000 büyütme ile b) x10000 büyütme ile

Resim 6.4'ten görüldüğü gibi SiO_2 nanokürecikleri kumaş yüzeyinde elde edilmiş olup, yüzey pürüzlülüğü sağlanmıştır. Aynı zamanda, SiO_2 nanoküreciklerinin ortalama çapları 300 nanometreye yakın olarak gözlemlenebilmektedir.

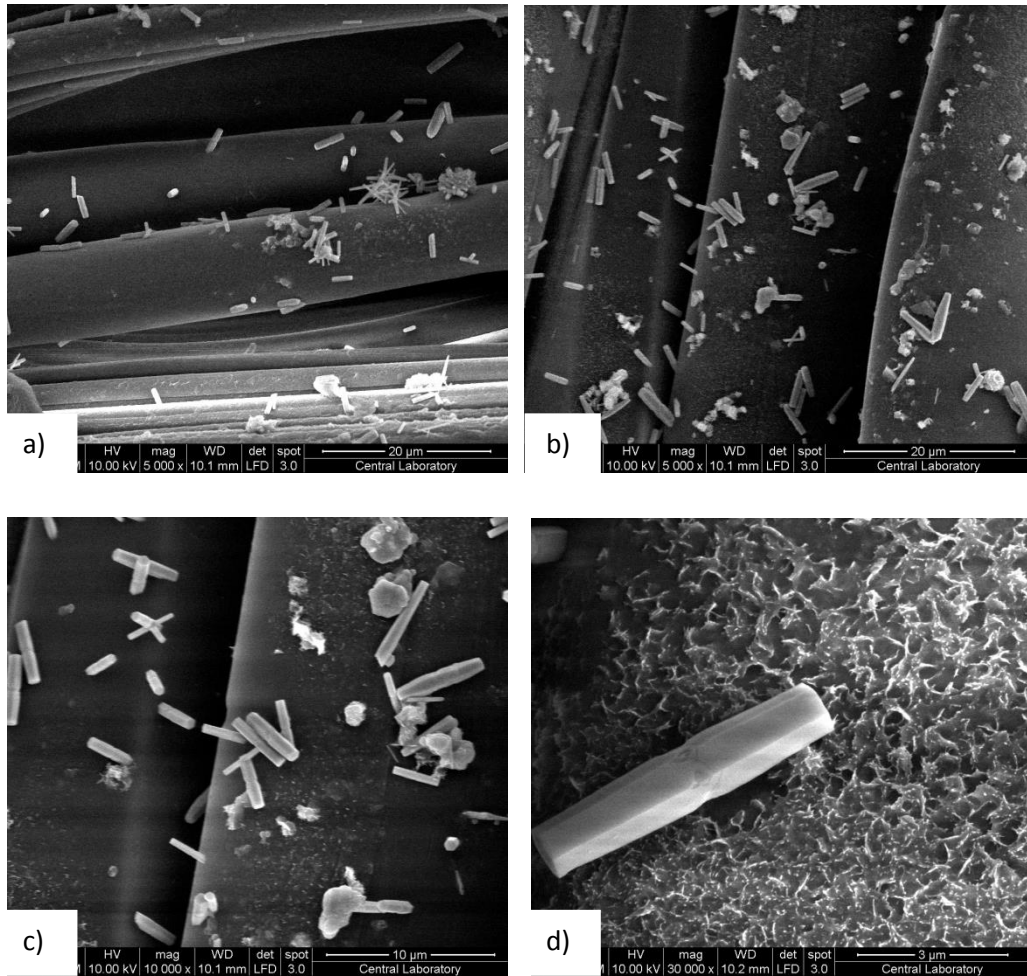
Yüzeydeki elementlerin dağılımının anlaşılması için haritalandırma (mapping) yapılmıştır. Haritalandırma sonucu elde edilen fotoğraf Resim 6.5'te verilmiştir.



Resim 6.5. S13 Kodlu Numunenin DTMS ile Yüzey Modifikasyonu Yapıldıktan Sonraki Mapping Görüntüsü

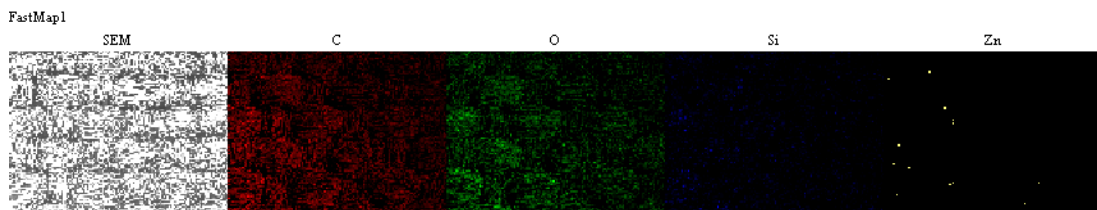
Resim 6.5'ten de anlaşıldığı gibi, elde edilen numune kumaşın yapısında doğal olarak bulunan karbon ve oksijenin yanı sıra üzerini kapladığımız SiO_2 'den gelen ilave oksijeni ve silisyumu içermektedir. Elde edilen SiO_2 parçacıklarının yüzeye homojene yakın bir biçimde dağıldığı, yine elde edilen görüntülerden anlaşılmaktadır.

ZnO nanoçubukları ile kaplanıp yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen Z6 numunesinin de –en iyi temas açısı sonucunu verdiği için- SEM fotoğrafı çekilmiş olup, elde edilen görüntü Resim 6.6'da verilmiştir.



Resim 6.6. Z6 Numunesinin FESEM görüntüleri a) ve b) x 5000 ile c) x10000 ile ve d) x30000 ile

Resim 6.6'dan anlaşıldığı gibi, Z6 numunesi üzerinde ZnO nanoçubukları oluşturulmuştur. Ancak oluşan çubukların düzenli bir dağılım göstermediği ve bazı çubukların kumaş yüzeyine yatay olarak yapıştığı gözlenmiştir. Resim 6'da, a, b ve c'den yola çıkarak, yüzeyde çok az miktarda ZnO nanoçubuk bulunduğu, bunun da yatay büyümeyi desteklediği düşünülebilir. Bunun yanı sıra, Resim 6.6 – d'de ZnO nanoçubuğun üzerinde bulunduğu yüzeyin, Resim 6.3'tekinden farklı olduğu göze çarpmaktadır. Bunun sebebinin yüzeye yeterine yaklaşıldığında DTMS ile yapılan son kaplamanın görünür hale gelmesi olduğu söylenebilir. Yani, yapılan DTMS kaplamasının da yüzeye yapıştığı; kumaş yüzeyini kaplayarak hidrofobik özelliği arttırdığı düşünülebilir. Ancak, örneğin süper hidrofobik özelliğinin DTMS ile yapılan yüzey modifikasyonundan kaynaklandığı da söylenemez. Çünkü işlem görmemiş kumaş yüzeyi modifiye edildiğinde yalnızca 111^0 'lik temas açısı elde edilebilmişti. Yani, örneğin süper hidrofobik oluşunda en önemli etken yüzeye kaplanan ZnO nanoçubuklarıdır.



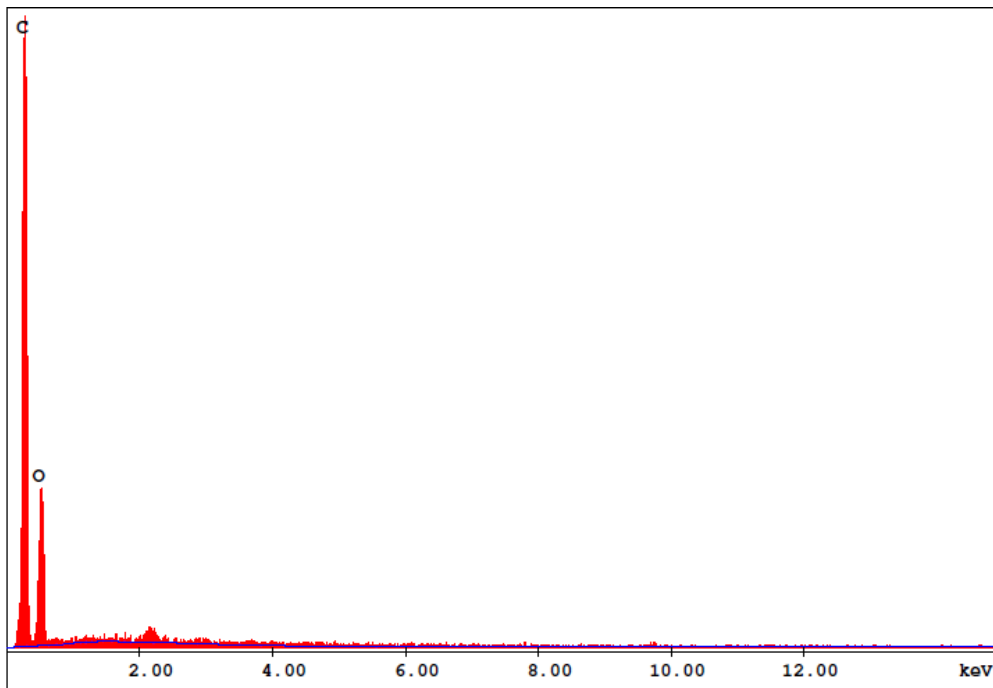
Resim 6.7. Z6 Numunesinin haritalandırması

Resim 6.7'den de anlaşıldığı gibi kumaş yüzey üzerine çok az miktarda çinko yerleşmiştir. Bu da beklenen bir sonuçtur; çünkü bu kumaş numunesi en az miktarda çinko içeren solden büyütülen ZnO nanoçubuklarıyla kaplanmıştır. Yine haritalandırma sonucu elde edilen görüntüde kumaşın yapısından gelen C ve O görülmektedir. Bunun yanı sıra bir miktar Si de gözlenmektedir ve bunun kaynağının da kumaşa fabrikada uygulanan bitim işlemleri olduğu düşünülmektedir.

6.3. EDS Analizleri

Sentezlenen yüzeylerin kimyasal özelliklerinin anlaşılması için EDS çekilmiştir.

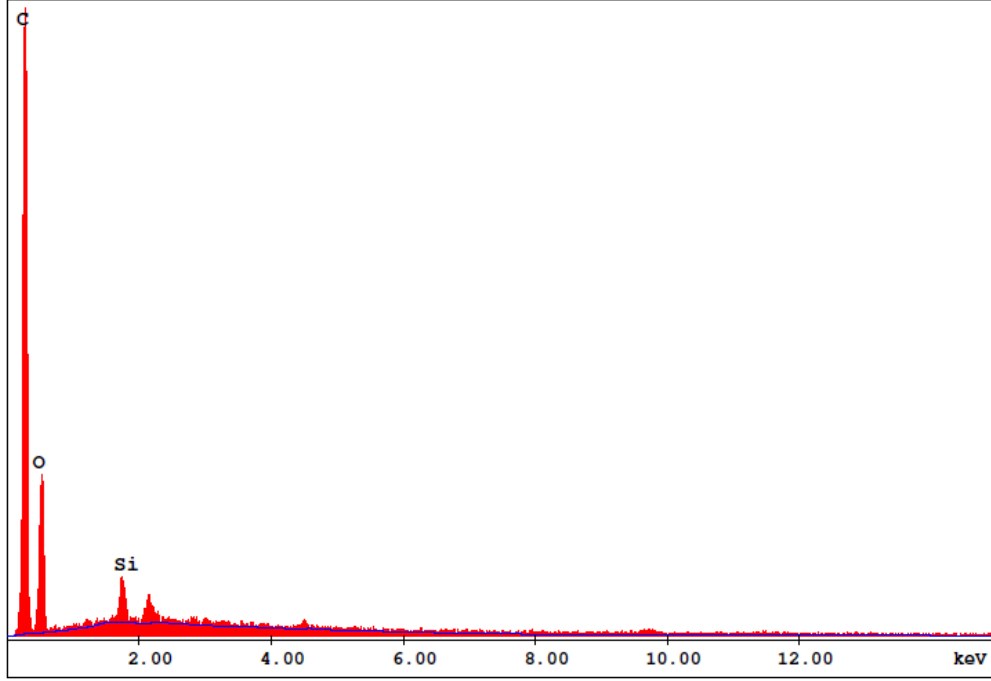
Bu amaçla önce işlem görmemiş kumaş daha sonra ise her iki metottan temas açısı en yüksek olan birer örneğin (S13 ve Z6) EDS analizi yapılarak, yüzeyler üzerindeki elementlerin kütlece yüzdelerinin belirlenmesi mümkün olmuştur. Bu işlemin sonuçları daha sonra yapılan XPS analizinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. EDS çıktısı Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. İşlem Görmemiş Kumaş Örneğinin EDS'i

Şekil 6.1’e göre, İşlem Görmemiş Kumaş Örneği yüksek oranda C ve O içermektedir. Bunun dışında –beklendiği gibi- bir safsızlık gözlenememiştir. Burada C miktarı kütlece %73 ve O miktarı kütlece %27 olarak elde edilmiştir.

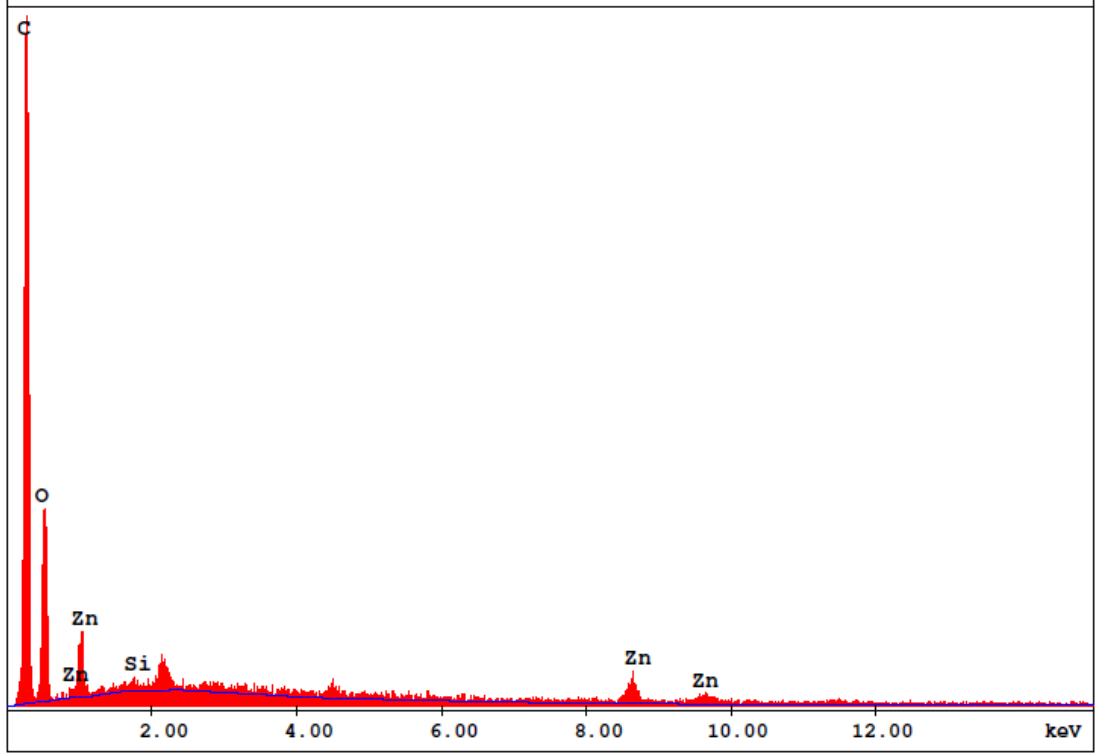
SiO₂ nanokürecikleriyle kaplanmış örneklerden en iyi temas açısını veren S13 numunesinin EDS'i ise Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. S13 Numunesinin EDS'i

S13 örneğinin yüzeyi, elde edilen EDS sonuçlarına göre kütlece, %73.64 C; %25.44 O ve %0.93 Si içermektedir. Yüzey üzerindeki silisyum yüzdesi oldukça az olmasına rağmen, örnek süper hidrofobik özellik göstermiştir. Yani, Silisyumun yüzeyde kütlece çok az yüzdelerinin olması bile, süper hidrofobikliği sağlayabilmektedir.

Benzer şekilde ZnO nanoçubuklarından gelen Zn'nin yüzeydeki kütlece yüzdesinin anlaşılması için Z6 numunesinin EDS sonuçları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir.



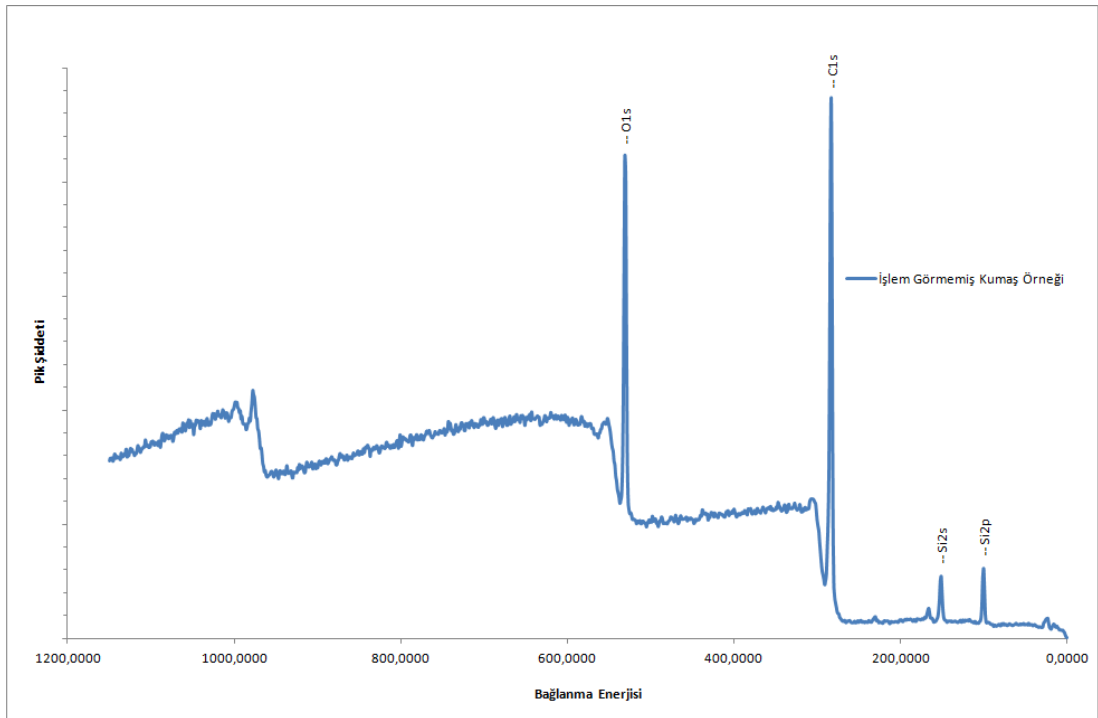
Şekil 6.3. Z6 Numunesinin EDS'i

Şekil 6.3'ten anlaşıldığı gibi, yapıya Zn başarıyla yerleştirilmiştir. Bunun yanı sıra örnek C, O ve Si içermektedir. Yapıdaki Si, İşlem Görmemiş Kumaş örneğinin önceden Si ile bir bitim işleminden geçtiğini göstermektedir. Ancak bu Si miktarı çok düşüktür. EDS sonuçlarına göre kütlece yüzdeler: %71.23 C; 26.31 O; 0.22 Si ve 0.24 Zn şeklindedir. Numune üzerine yerleşen Zn miktarı süper hidrofobik özelliği sağlamakta yeterli olmuştur.

6.4. XPS Analizleri

Elde edilen numunelerin yüzeylerinin kimyasal yapısının anlaşılabilmesi için XPS analizi yapılmıştır.

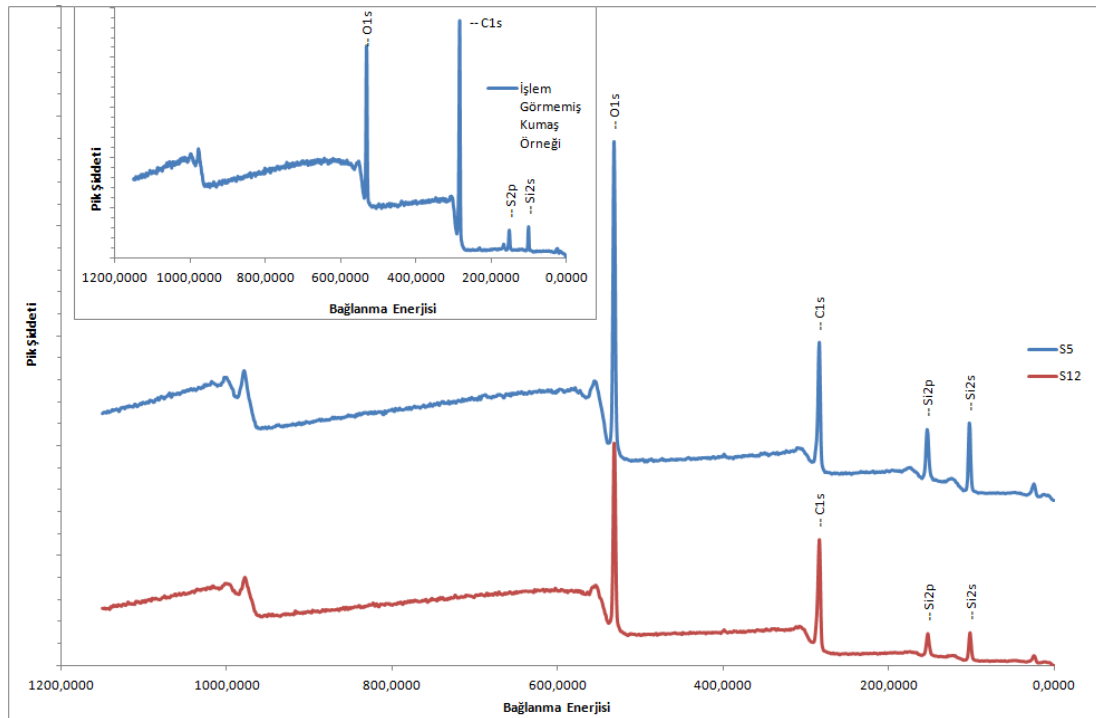
İşlem görmemiş kumaşın analizi gerçekleştirilmiş ve sonuç Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4. İşlem Görmemiş Kumaş Yüzeyinin XPS Sonucu

XPS sonucundan da anlaşıldığı gibi işlem görmemiş kumaş yüzeyinde zaten bir miktar Si bulunmaktadır. Bu silisyum, fabrikada kumaş üzerine zaten bir bitim işlemi uygulandığını göstermektedir. Yani kullanılan kumaş üzerinde kimyasal bir bitimin zaten bulunduğu düşünülmektedir. Buna rağmen kumaşlar SiO_2 nanoparçacıklarıyla kaplanmadan önce, temas açısı ölçümü alınırken hidrofobik özellik gösterememiştir. Yani, fabrikada uygulanmakta olan kimyasal bitim sonucu yüzeyde Si bulunmasına rağmen hidrofobik özellik sağlanamamıştır.

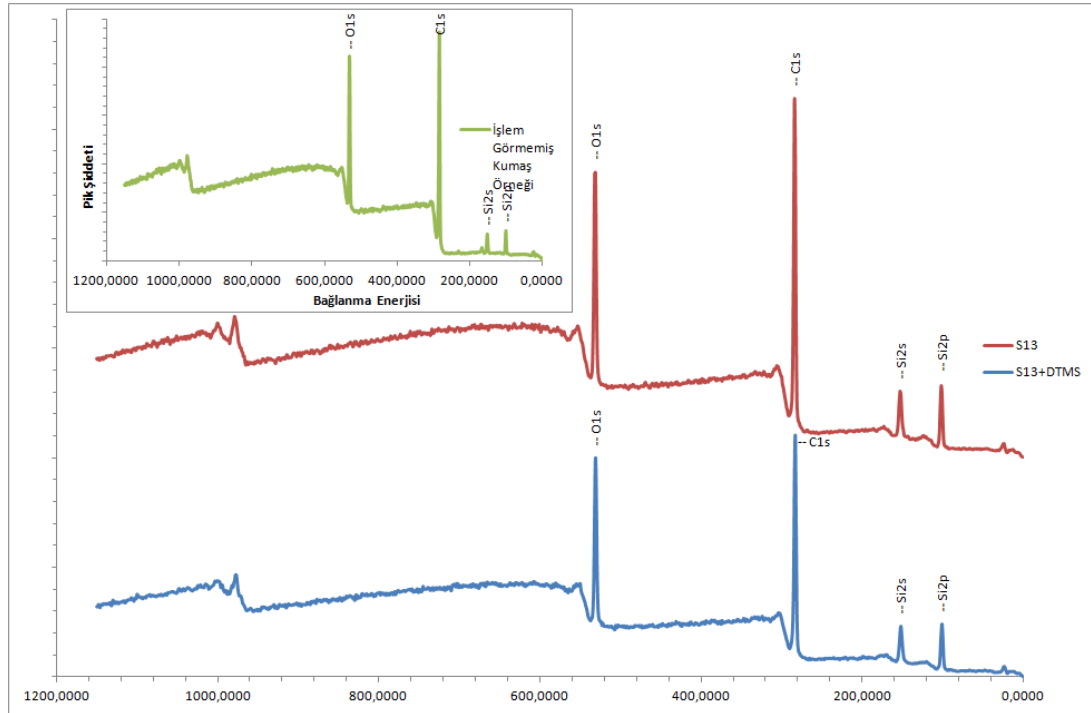
Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak elde edilen sol ile kaplanan numunelerden S5 ve S12'nin XPS sonuçları Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. S5 ve S12 Numunelerinin XPS Sonuçları

XPS sonuçlarına göre S5 numunesi % 42,1 C, 41,6 O ve 15,4 Si içermektedir. S12 numunesi ise %55 C, %35,9 O ve %8,9 Si içermektedir. Sonuçlar birbirine yakın olmasına rağmen S5 numunesinin daha fazla Si ve O içermesi, yüzeye yerleşen SiO_2 miktarının daha yüksek olduğunu düşündürmektedir. Bu da daha yüksek temas açısı vermesini açıklamaktadır.

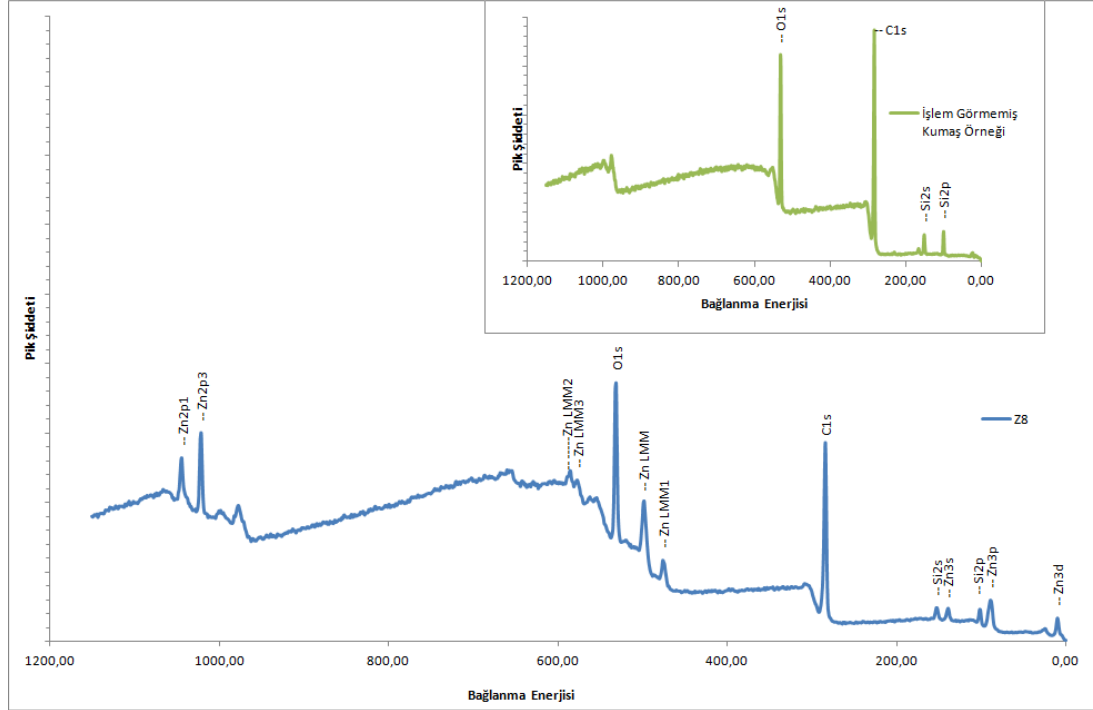
Şekil 6.6'da ise en yüksek temas açısını veren örnek olan S13 numunesinin DTMS ile yüzey modifikasyonundan önce ve sonraki hallerinin XPS sonucu gösterilmiştir ve bu sonuçlar işlem görmemiş kumaş yüzeyinin sonuçlarıyla aynı grafik üzerinde Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. S13 Numunesinin ve DTMS ile kaplanmış halinin XPS Sonucu

Şekil 6.6’de S13 numunesinin XPS sonucu görülmektedir. Beklenildiği gibi bağlanma enerjisi 400-600 eV aralığındayken O1s, 200-400 eV aralığındayken ise C1s pikleri gözlenmiştir. Si piklerine ise tipik olarak 0-200 eV aralığında rastlanmaktadır. Beklenen Si pikleri gözlenmiş, işlem görmemiş kumaşa göre bu pik şiddetlerinin artmış olması da yapıya SiO_2 yerleştiğini göstermektedir. Örneğin atomik yüzdeleri C1s %64,6, O1s %23,9 ve Si2p %11,4 olarak belirlenmiştir. Aynı örnek DTMS ile kaplandığında elde edilen XPS sonucu ise yine aynı grafik üzerinde mavi ile gösterilmiştir. Beklenen pikler yine gözlenmektedir. Ancak, Si piklerinin şiddeti, S13 numunesindeki pik şiddetinden daha fazladır. Ayrıca atomik yüzdeler de bunu göstermektedir. S13 numunesinin DTMS kaplanmadan önceki XPS analizinde silisyumun atomik yüzdesi %11,4 iken, DTMS kaplamasından sonra bu oran % 12,6’ya çıkmıştır. Bu da, DTMS ile yapılan kaplamanın yüzeye tutunduğunu göstermektedir. DTMS ile kaplanan numunenin atomik yüzdeleri %62,8 C1s, %24,6 O1s ve 12,6 Si2p olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.7’de Z6 numunesinin XPS sonucu verilmiştir.

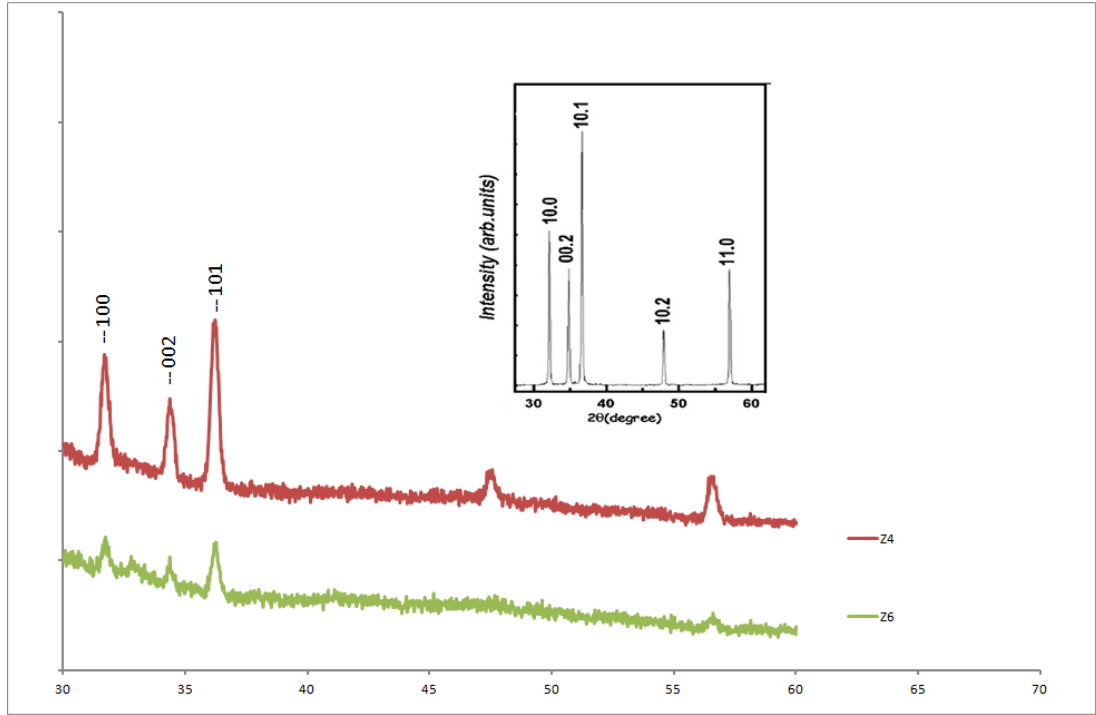


Şekil 6.7. Z6 ve Numunesinin XPS Sonucu

Şekil 6.7’de de görüldüğü gibi Z6 numunesinin Zn2p3 piki daha yüksek, yani hekzagonal ZnO içeriği, daha az miktarlarla çalışılmasına rağmen, daha fazladır. Elde edilen atomik yüzdelere göre numunelerin Zn içeriği birbirine çok yakın olmakla beraber, pik şiddetlerinden farklı geometrik düzlemlerde ZnO kristallerinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Z6 numunesi için atomik yüzdelere: %65,2 C1s; %28,2 O1s; %3,9 Si2p ve %2,7 Zn2p3 şeklindedir. Z14 için ise bu yüzdelere: %66,3 C1s; %21,7 O1s; %9,4 Si2p ve %2,5 Zn2p3 olarak elde edilmiştir. Her iki yapıya da Zn yerleşmiş olmakla beraber, Z6 numunesi daha fazla miktarda Zn içermektedir. Bu da daha iyi bir temas açısı sağlamasına neden olmuştur.

6.5. XRD Analizleri

ZnO nanoçubukları ile kaplanan yüzeyler üzerinde oluşan kristal yapı XRD ile incelenmiştir. Elde edilen XRD sonuçları işlenerek, tek grafik üzerinde çizdirilmiştir. İşlenmemiş veriler Ek 4'te verilmiştir. XRD sonucunda elde edilen piklerin literatürle karşılaştırması Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.8. XRD Pikleri

Bütün numunelerin 2θ açıları yaklaşık 36° olarak, şekil üzerinde görülebilmektedir. 36° , wurtzite yapısındaki ZnO kristallerini göstermektedir. Bu da, bütün kumaş yüzeyleri üzerinde ZnO nanoçubuklarının oluştuğuna işaret etmektedir. Ancak, pik şiddetlerinden de anlaşıldığı gibi, Z4 numunesi üzerinde daha fazla ZnO nanoçubukları oluşmuşken, Z6 numunesi üzerinde daha az çubuk elde edilmiştir. Bu da, başlangıç solündeki çinkoasetat dihidrat çözeltisi miktarları ile tutarlıdır.

XRD ile aynı zamanda, elde edilen kristal yapının şekli ve boyutları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Kristal yapılarının boyutlarının bulunabilmesi için Scherrer denklemi kullanılabilir. Tabakalar arası uzaklık ise ZnO nanoçubuklarının birbirlerinden ortalama uzaklıklarını ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlardan bazıları Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Elde edilen XRD sonuçları

Numune Kodu	2-theta ($^{\circ}$)	Tabakalar Arası Uzaklık (D) (Å)	Pik Yüksekliği (cps)	FWHM* ($^{\circ}$)	Size (nm)
Z4	36,179	2,4808	822	0,350	250
Z6	36,1	2,48	280	2,4	36

*FWHM: Yarı pik yüksekliğindeki maksimum genişlik, derece

Çizelge 6.4'te yalnızca hekzagonal yapıyı ifade eden d101 piklerine yer verilmiştir. Elde edilen pikler literatür ile uyumludur ve $2\theta=36^{\circ}$ 'de Zn pikleri gözlenmiştir. Ancak, literatürden farklı olarak $2\theta=0-30^{\circ}$ arasında beklenmeyen geniş pikler gözlenmiştir. Bu pikler, amorf bir yapıyı işaret etmektedir ve kumaşa önceden yapılmış olan bitim işleminden kaynaklanmış olabilir. Yine DTMS kaplamasının yüzey üzerindeki kristallerin üzerini kaplaması da bu amorf görüntünün sebebi olabilir. Her bir numuneye ait XRD çıktıları Ek 5'te verilmiştir.

Parçacık boyutu hesaplanması için Debye-Scherrer denklemi esas alınmıştır. Buna göre en iyi temas açısı sonucunun, en küçük parçacık boyutunda elde edildiği söylenebilir. Örnek bir hesaplama Ek 6'da verilmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada pamuk kumaş yüzeyleri süperhidrofobik hale getirilmiştir. Bu amaçla iki ayrı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan birincisinde, ucuz ve basit bir yöntemle SiO_2 nanoküreleri elde edilerek, yüzeye kaplanmıştır. İkinci yöntemde, alev geciktirici, yarı iletken, antibakteriyel özellikleriyle son yıllarda dikkatleri üzerine çekmekte olan, ZnO nanoçubukları yüzey üzerinde elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda iki farklı yöntemle süperhidrofobik pamuk kumaş yüzeyleri elde edilmiştir. Yüzeylerin süperhidrofobik olup olmadığı temas açılarına bakılarak anlaşılmıştır. Temas açısı analizi sonucunda; yüzeyi SiO_2 nanoküreleri ile kaplanan örneklerden biri 153° ve yüzeyi ZnO nanoçubukları ile kaplanan örneklerden biri 151° temas açısı vermiştir. Diğer numunelerin yüzeylerinin hidrofobik olduğu da yine temas açısı ölçümleri sonucunda anlaşılmıştır.

SEM fotoğrafları yüzeyde istenen yapıların oluştuğunu göstermiştir. SiO_2 nanoküreleri ve ZnO nanoçubukları yüzey üzerinde elde edilmiştir. Yine haritalandırma yüzeyde iyi bir dağılım sağlandığını göstermektedir. Ancak yapıya çok az ZnO yerleştiği de yine bu analizler sonucunda ortaya çıkmıştır. Yapıya az miktarda ZnO yerleşmesine rağmen yeterli yüzey pürüzlülüğü sağlanabildiğinden temas açıları yüksek çıkmıştır.

EDS ile yüzeyin elementel kompozisyonuna bakılmıştır. İşlem görmemiş kumaş küttelece %73 C ve %27 O içermektedir. SiO_2 nanoküreleriyle kaplanıp 153° temas açısı veren S13 numunesi küttelece %73 C, %25 O ve %0.93 Si içerirken; ZnO nanoçubuklarıyla kaplanan ve 151° temas açısı veren Z6 numunesi küttelece %71 C, %26 O, %0,22 Si ve %0,24 Zn içermektedir. Bu sonuçlara göre yapılan işlemler sonucunda eklenen malzemelerin yüzeylere yerleştiği söylenebilir.

XPS analizi sonucunda işlem görmemiş kumaş yüzeyinin Si içerdiği görülmüştür. S13 numunesi için örneğin atomik yüzdeleri C1s %64,6, O1s %23,9 ve Si2p %11,4 olarak belirlenmiştir. DTMS ile kaplanan numunenin atomik yüzdeleri %62,8 C1s, %24,6 O1s ve 12,6 Si2p olarak belirlenmiştir. Z6 numunesi için atomik yüzdeler: %65,2 C1s; %28,2 O1s; %3,9 Si2p ve %2,7 Zn2p3 olarak elde edilmiştir. Bu yüzdeler, eklenen malzemelerin yüzeye eklenerek, yapılan kaplamanın yüzey kompozisyonunu değiştirdiğini göstermektedir. Yani kaplanmak istenen malzemeler yüzey üzerine başarıyla yerleştirilmiştir.

XRD analizi, kristal yapıda olduğu için ZnO nanoçubukları içeren malzemeler için gerçekleştirilmiştir. SiO₂ yapıları amorf olduğundan, bu numunelerde XRD analizi yapılmamıştır. En iyi temas açısını veren numune olan Z6 örneği, $2\theta=36^\circ$ 'de pik vererek, beklenen ZnO yapısının (wurtzite) oluştuğunu göstermiştir. Numunenin ortalama parçacık boyutu 36 nm olarak saptanmıştır.

Sonuç olarak SiO₂ nanoparçacıklarıyla kaplanan numuneler içerisinde en yüksek temas açısı S13 numunesinde görülmüştür ve bu numune hacimce 4 ml TEOS ve 4.5 ml katalizör içermektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda, bu miktarların bir maksimum nokta oluşturduğu görülmüştür. Bunun hem parçacık çapı hem de toplam sol miktarı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Sol içerisindeki kaplanacak nanoküre miktarı arttıkça hidrofobik özellik belirli bir yere kadar artmış; ancak maksimum noktadan sonra düşmeye başlamıştır. Yüzeye kaplanacak madde miktarının çok fazla olması pürüzlerin dolmasına yol açarak hidrofobik özelliğin azalmasına neden olmuştur. Benzer şekilde farklı oranlarla üretilen malzemelerde üretilen nanokürelerin çapları hidrofobik özellik üzerinde etkili olmuştur. Çok büyük parçacıklar damla şeklini bozduğu için süperhidrofobik özelliği sağlamadığı gibi, çok küçük parçacıklar da yeterli pürüzlülüğü sağlayamadıkları için süperhidrofobik özelliği sağlamamaktadır.

ZnO nanoçubukları ile yüzeyi kaplanan numuneler içerisinde en yüksek temas açısını, sentez çözeltisine en az miktarda ZnO kaynağı eklenen numune vermiştir. SEM analizi sonucunda bu numunenin yüzeyindeki çok büyük ZnO parçaları görülebilmiş ve bu parçaların da beklendiği pozisyonda durmadığı anlaşılmıştır. SEM analizi sırasında fazla yaklaşma durumunda kumaşın yanmasına sebep olduğundan, yüzeyde daha küçük boyutlu ZnO nanoçubuklarının oluşup oluşmadığının anlaşılabilmesi için XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi ortalama parçacık boyutlarının 36nm olduğunu göstermiştir ve bu boyutlar çok küçük olduğundan SEM esnasında görülemedikleri düşünülmektedir. Bu da sentez solü içersine az miktarda ZnO kaynağı koyularak parçacık boyutunun düşürülebileceğini göstermiştir. Yüzey üzerinde çok sayıda boyu kısa ZnO nanoçubukları oluşarak süperhidrofobik özellik sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada ZnO nanoçubuklarıyla yüzeyin süperhidrofobik olması sağlanmıştır. Ancak ZnO nanoçubuklarının tercih edilmesinde önemli rol oynamış olan antibakteriyel ve yarı iletken özellikleri yönünden bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Böyle bir çalışma ayrıca yürütülebilir.

KAYNAKLAR

1. Çıracı S., Süzer, Ş., Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınllı, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü, Ö., Gürsen, İ., Aralık, "Türkiye'de Nanoteknoloji", Bilim ve Teknik (Yeni Ufuklara), **Tübitak Yayınları**, 5-8(2006).
2. Mattox, D. M., "Chapter 1 Introduction", Handbook of Physical Vapour Deposition 2nd ed., **Elsevier Science**, 1-3(2010).
3. Park, J., Sudarshan, T. S., "Chapter1 Introduction to Chemical Vapour Deposition", Chemical Vapor Deposition, **ASM International**, 1-22(2001).
4. Yalçın H., Koç, T., Elektrokimya, "Bölüm 5- Elektroliz", 1. Baskı, **Palme Yayıncılık**, Ankara (1999).
5. Aegerter, M., Menning, M., "2.2.2 Spin Coating Technique", Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, **Kluwer Academic**, 49-50(2004).
6. Goldschmidt, A., Streitberger, H., "Coating Technology", Basf Handbook on Basics of Coating Technology, **Vincentz Network**, 478-479, 500-542(2003).
7. Schindler W. D., Hauser P. J., "Chapter 1 Introduction to Chemical finish", Chemical Finishing of Textiles 1sted., **CRC**, 17-109 (2004).
8. Ciullo P.A., Industrial Minerals and Their Uses, **William Andrew**, 30-50(1996).
9. Xu, B., Cai, Z., Wang, W., Ge, F., "Preparation of Superhydrophobic Cotton Fabrics based on SiO₂ Nanoparticles and ZnO Nanorod Arrays with Subsequent Hydrophobic Modification", **Surface & Coating Technologies**, 1556-1561(2009).
10. Vansant, E. F., Ivoort, P.D., Vranken, K. C., "Chapter 1 Silica: Preparation and Properties", Studies in Surface Science and Catalysis, **Elsevier**, 18-19(1995).
11. Yi, G. C., Yatsui, T., Ohtsu, M., "ZnO Nanorods and Their Heterostructures for Electrical and Optical Nanodevice Applications", **Comprehensive Nanoscience and Technology**, Maryland Heights,

(2010).

12. Coleman, V.A., Jagardish, C., Basic Properties and Applications of ZnO, **Elsevier**,(2006).
13. Hanke, L. D., Handbook Of Analytical Methods For Materials, **Materials Evaluation and Engineering, Inc.**, (2006).
14. Nuffield, E. W., X-Ray Diffraction Methods, **John Wiley and Sons**, (1966).
15. Moiseeva, I. I., Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science, **Russian academy of Sciences Moscow**, (2008).
16. Ebnesajjad S., "Handbook Of Adhesives And Surface Preparation (Technology, Applications And Manufacturing)", **Elsevier**, (2011).
17. Xu B., Cai Z., Wang W., Ge F., Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO₂ Nanoparticles and ZnO nanorod arrays with subsequent hydrophobic modification, **Surface & Coatings Technology**, 1556-1561(2010).
18. Stöber W., Fink A., Bohn E., Controlled Growth Of Monodisperse Silica Spheres In The Micron Size Range, **Journal Of Colloid And Interface Science**, 62-69 (1968).
19. Pacholski C., Kornowski A., Weller H., Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods, **Chem. Int. Edit**, 7, 1188-1191(2002).
20. Lakshmi R.V., Basu B. J., Fabrication Of Superhydrophobic Sol–Gel Composite Films Using Hydrophobically Modified Colloidal Zinc Hydroxide, **Journal Of Colloid And Interface Science**, 454-460 (2009).
21. Xu L., Zhuang W., Xu B., Cai Z., Fabrication Of Superhydrophobic Cotton Fabrics By Silica Hydrosol And Hydrophobization, **Applied Surface Science**, 5491-5498 (2011).
22. Wang X., Shen Z., Sang T., Cheng X., Li M., Chen L., Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate, **Journal of Colloid and Interface Science**, 23-29 (2010).
23. Zhao, Y., Tang, Y., Wang, X., Lin, T., "Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy", **Applied Surface Science**, 6736-6742(2010).

24. Xue C., Wang R., Zhang J., Jia S., Tian L., Growth Of ZnO Nanorod Forests And Characterization Of ZnO-Coated Nylon Fibers, **Materials Letters**, 4593-4598 (2009).
25. Xiong J., Das S. N., Shin B., Kar J. P., Choi J. H., Myoung J., Biomimetic Hierarchical ZnO Structure With Superhydrophobic And Antireflective Properties, **Journal of Colloid and Interface Science**, 344-347 (2010).
26. Lim, Z.H., Chia, Z. X., Kevin, M., Wong, A. S. W., Ho, G. W., "A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors", **Sensors and Actuators B: Chemical**, 121-126 (2010).
27. Chakradhar R.P.S., Kumar V. D., Rao J.L., Basu B. J., Fabrication Of Superhydrophobic Surfaces Based On ZnO–PDMS Nanocomposite Coatings And Study Of Its Wetting Behaviour, **Applied Surface Science**, 8569-8575 (2011).
28. Ivanova, N. A., Zaretskaya, A.K., "Simple treatment of cotton textile to impart high water repellent properties", **Applied surface science**, 257, 1800-1803 (2010).
29. Zhu X., Zhang Z., Men X., Yang J., Xu X., Fabrication Of An Intelligent Superhydrophobic Surface Based On ZnO Nanorod Arrays With Switchable Adhesion Property, **Applied Surface Science**, 7619-7622 (2010).
30. Cerne, L., Simopncic, B., Zeljko, M., "The influence of repellent coatings on surface free energy of glass plate and cotton fabric", **Applied Surface Science**, 6467-6477 (2007).
31. Singh, J., Patil, S. S., More, M.A., Joag, D. S., Tiwari, R. S., Srivastava, O. N., "Formation of Aligned ZnO Nanorods on Self-Grown ZnO Template and Its Enhanced Field Emission Characteristics", **Applied surface Science**, 6157-6163 (2010).
32. Yu, M., Gu, G., Meng, W., Qing, F., "Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent", **Applied Surface Science**, 3669-3673 (2007).
33. He, G., Wang, K., "The superhydrophobicity of ZnO nanorods fabricated by electrochemical deposition method", **Applied Surface Science**, 6590-6594 (2011).

34. Li, Z., Xing, Y., Dai, J., "Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates", ***Applied Surface Science***, 2131-2135 (2008).
35. Shao, H., Meng, W., Qing, F., "Synthesis and surface antimicrobial activity of a novel perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent", ***Journal of Fluorine Chemistry***, 721-724 (2004).
36. Pei, L. Z., Zhao, H. S., Tan, W., Yu, H. Y., Chen, Y., W., Qian-Feng Zhang, "Single Crystalline ZnO nanorodsgrown by a simple hydrothermal process", ***Materials Characterization***, 1063-1067 (2009).
36. Ağırhan, A. Ö., Kanat, Z. E., Özek, H., Z., "Nano Partiküllü Su İticilik Maddeleriyle İşlem Görmüş Pamuk Ve Polyester Dokuma Kumaşların Karşılaştırması", ***Tekstil ve Mühendis***, 7-13 (2009).

EKLER

Ek-1 Çözeltilerin Hazırlanması

0.03M Hekzametilentetramin Çözeltisinin Hazırlanması

$$M = \frac{m}{M_A \times V} \qquad 0.03 = \frac{m \text{ (g)}}{140.19 \text{ (g)} \times 1 \text{ (l)}}$$

$$m = 4.21 \text{ g (1 litre için)}$$

250 ml saf su içine 1.1 g hekzametilentetramin eklenerek elde edilmiştir.

0.03M Çinko Nitrat Hekzahidrat Çözeltisinin Hazırlanması

$$M = \frac{m}{M_A \times V} \qquad 0.03 = \frac{m \text{ (g)}}{297.47 \text{ (g)} \times 1 \text{ (l)}}$$

$$m = 8.92 \text{ g (1 litre için)}$$

250 ml saf su içine 2.23 g eklenerek hazırlanmıştır.

0.05M Çinko Asetatdihidrat Çözeltisinin Hazırlanması

$$M = \frac{m}{M_A \times V} \qquad 0.05 = \frac{m \text{ (g)}}{219.49 \text{ (g)} \times 1 \text{ (l)}}$$

$$m = 10.97 \text{ g (1 litre için)}$$

250 ml saf su içine 2.74 g eklenerek hazırlanmıştır.

0.15M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

$$M = \frac{m}{M_A \times V} \qquad 0.15 = \frac{m \text{ (g)}}{40 \text{ (g)} \times 1 \text{ (l)}}$$

$$m = 6 \text{ g (1 litre için)}$$

250 ml saf su içine 1.5g eklenerek elde edilmiştir.

Kütlece %3.5'lik DTMS-Etanol Çözeltisinin Hazırlanması

$$d_{etanol} = 0.798 \text{ g/cm}^3 \quad d_{DTMS} = 0.89 \text{ g/cm}^3$$

Ek-1 (devam): Çözeltilerin Hazırlanması

$$0.798 = \frac{96.5}{V_{etanol}}$$

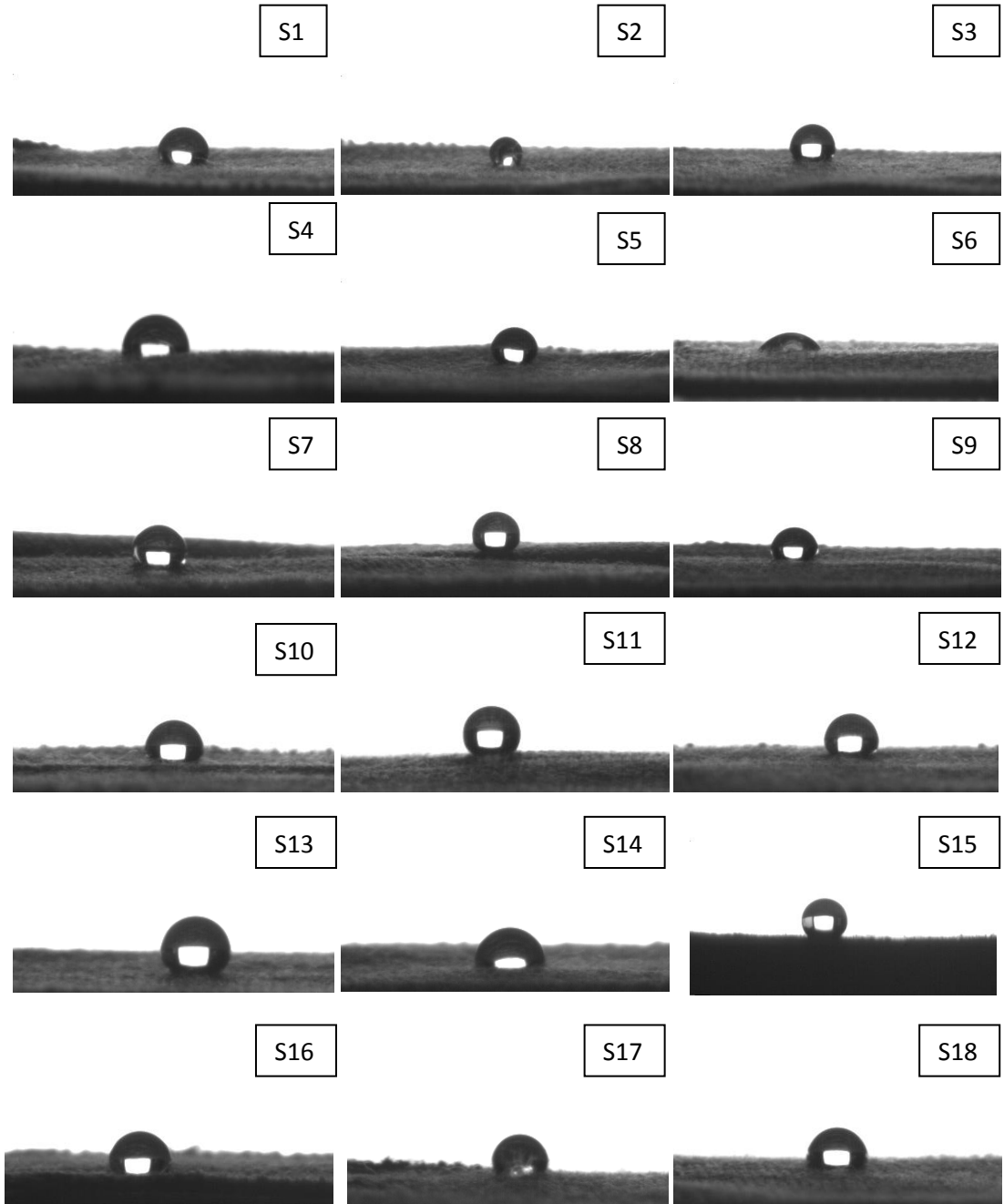
$$V_{etanol} = 120.9 \text{ ml}$$

$$0.89 = \frac{3.5}{V_{DTMS}}$$

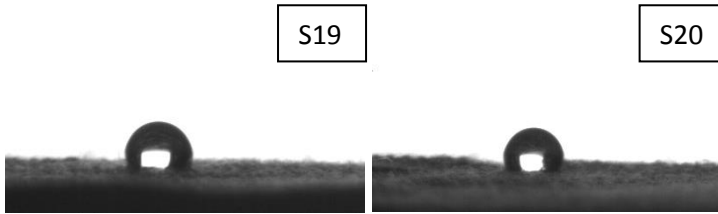
$$V_{DTMS} = 3.93 \text{ ml}$$

Ek-2 SiO₂ Nanoküreleriyle Kaplanmış Yüzeyler Üzerinde Su Damlalarının Duruşu

SiO₂ ile kaplanan numunelerin temas açısı ölçümü sırasında alınan görüntüleri aşağıda verilmiştir.

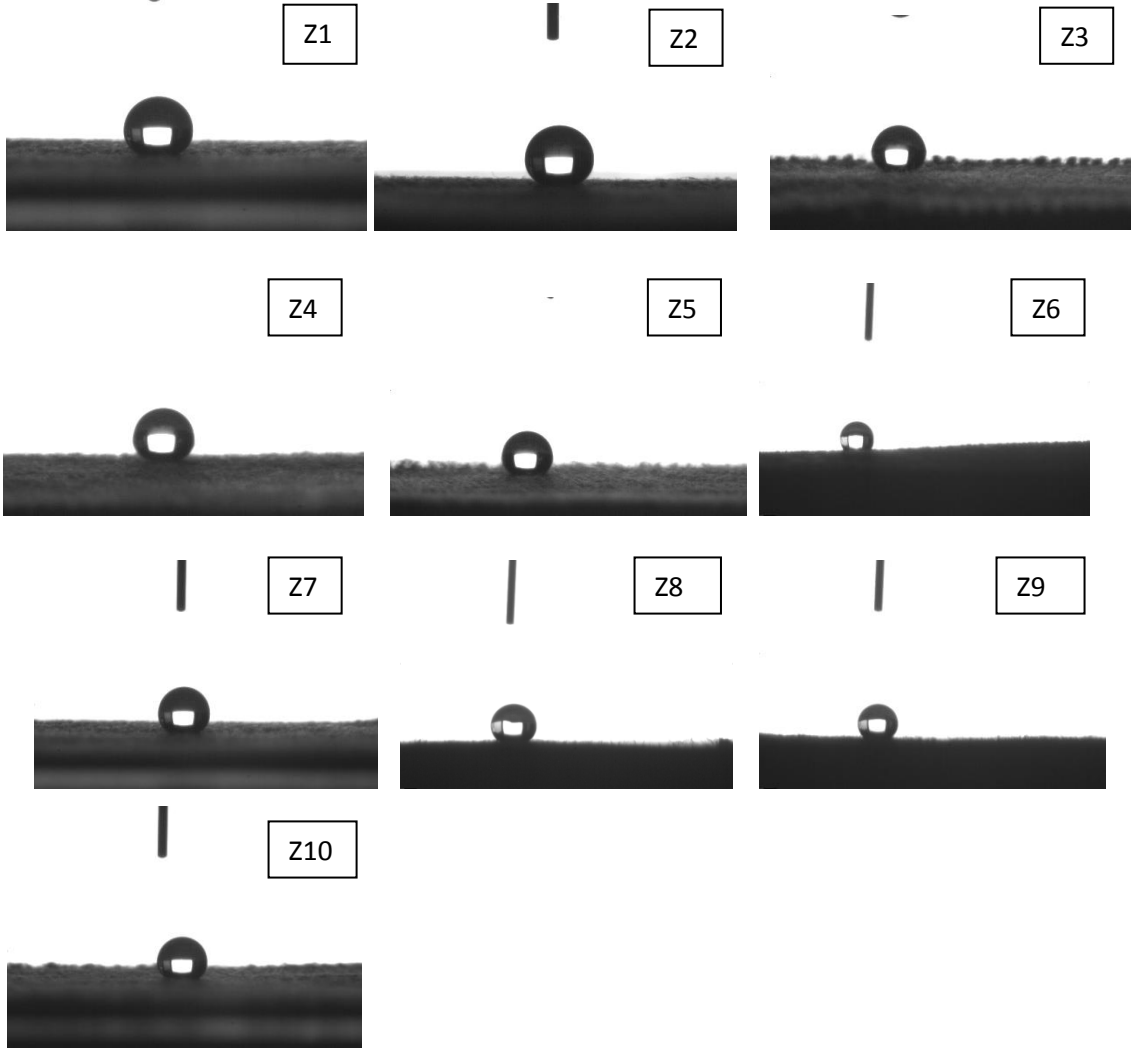


Ek- 2 (devam): SiO_2 Nanok releriyle Kaplanmış Y zeyler  zerinde Su Damlalarının Duruşu

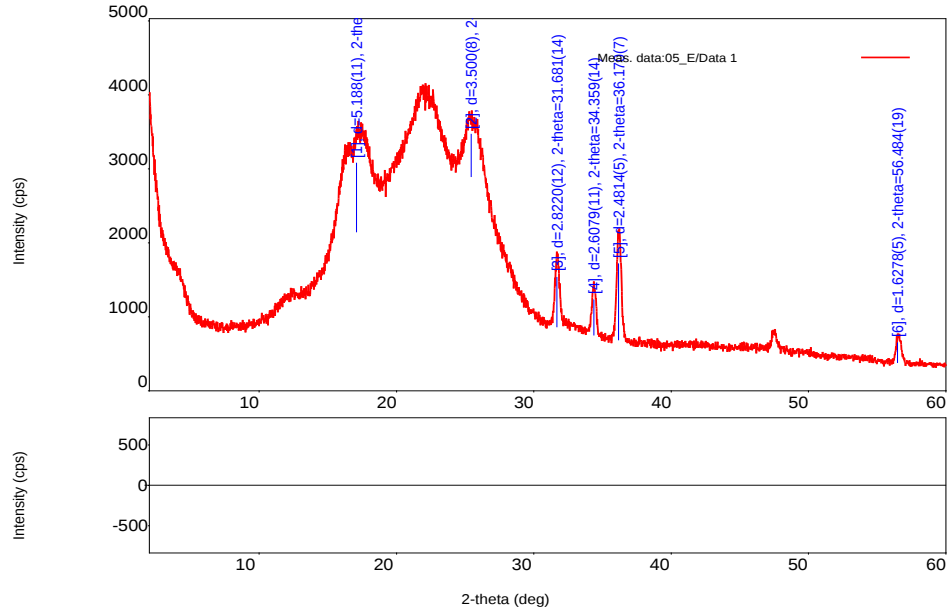


Ek-3 ZnO Nanoçubuklarıyla Kaplanmış Yüzeyler Üzerinde Su Damlalarının Duruşu

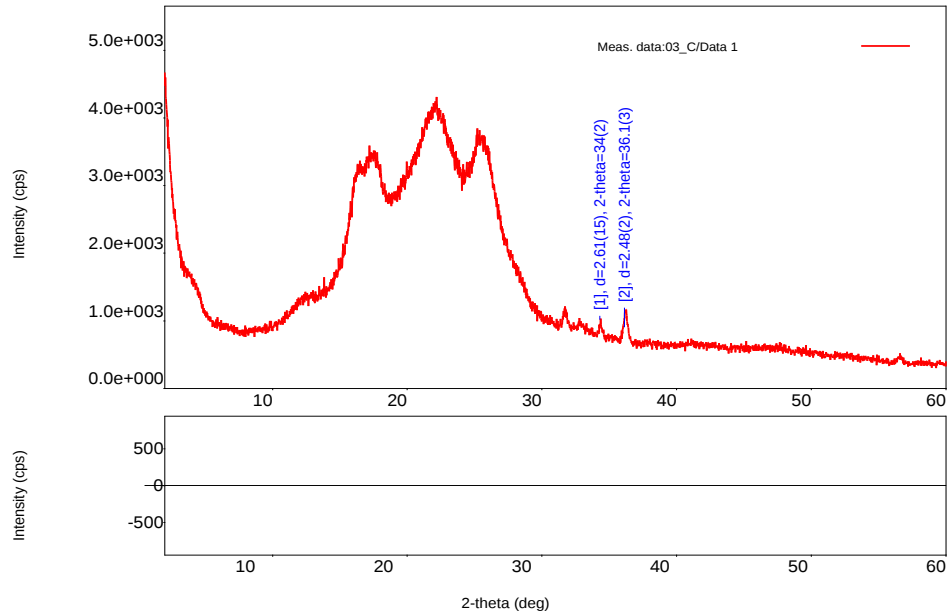
ZnO ile kaplanan numunelerin temas açısı ölçümü sırasında alınan görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Ek-4 Elde edilen XRD Pikleri



Şekil 4.1. Z4 Numunesinin XRD Çıktısı



Şekil 4.2. Z6 numunesinin XRD Çıktısı

EK-5 XRD İçin Örnek Hesaplama

XRD için örnek hesaplama

Bragg yasası;

$d = (n \cdot \lambda) / 2 \sin \theta$ şeklindedir.

Z6 numunesinin θ açısı denklemde yerine yazılarak;

$$d = \frac{(1 \times 0.15406 \times 10)}{(2 \times \sin \frac{\pi \times 18.05}{180})} = 2.48 \text{ \AA}$$

tabakalar arası uzaklık 2.48 Å olarak bulunur.

Ek-6 XRD Verileri ile Ortalama Boyut Hesaplama

Kristal parçacıkların ortalama boyutları ise Scherrer denklemi kullanılarak bulunur. Scherrer denklemi;

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \text{ şeklindedir.}$$

Burada, K şekil faktörüdür, genellikle 0.9 civarında bir değeri vardır. Kristallerin çubuk şeklinde olduğu tahmin edildiğinden, 0.94 olarak alınmıştır. λ , ölçüm için kullanılan cihazın dalga boyudur. Cihazın dalga boyunun 0.15406nm olduğu bilinmektedir. Burada, β ise yarı pik yüksekliğindeki maksimum genişliktir (FWHM) ve derece cinsinden bir değerdir. Bütün derece cinsinden değerler radyana çevrilmiş ve FWHM değeri grafik üzerinden belirlenmiştir.

Z6 numunesi için elde edilen veriler denklemde yerine yazıldığında;

$$D = \frac{0.94 \times 0.15406 \times 10}{\left(\frac{\pi \times 2.42}{180}\right) \times \cos\left(\frac{\pi \times 18.05}{180}\right)}$$

$D = 36.525$ nm olarak bulunmaktadır. Diğer örnek için de benzer işlemler tekrarlanabilir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ULTAV, Gözde
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.01.1986 Samsun
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (376) 213 26 26
 e-mail : gozdeultav@karatekin.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Atatürk Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2014	Çankırı Karatekin Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, Bisiklet