T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOYAPILI SÜPERHİDROFOBİK TEKSTİL YÜZEYİ MODİFİKASYONU İÇİN BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (iCVD) YÖNTEMİ İLE POLİ (HEKZAFLORO BÜTİL AKRİLAT) İNCE FİLMLERİN SENTEZİ

Büşra ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS

Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Temmuz-2017

KONYA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOYAPILI SÜPERHİDROFOBİK TEKSTİL YÜZEYİ MODİFİKASYONU İÇİN BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (iCVD) YÖNTEMİ İLE POLİ (HEKZAFLORO BÜTİL AKRİLAT) İNCE FİLMLERİN SENTEZİ

Büşra ŞİMŞEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

2017, 67 Sayfa

Jüri
Doç. Dr.MustafaKARAMAN
Yrd. Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER
Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Yaklaşık elli yıldır var olan nanoteknoloji aynı zamanda tekstil endüstrisi için büyük bir ticari potansiyel sağlamaktadır. Bunun nedeni geleneksel yöntemlerin sağlayamayacağı bir takım fonksiyonel özelliklerin nanoteknolojik üretimler ile sağlanabilmesidir. Nanoteknoloji tekstiller için daha çok işlevsellik ve dayanıklılık sağlamaktadır. Ek olarak kumaşlar üzerinde yapılan nano kaplamalar kumaşların nefes alabilirliklerini ve tuşelerini etkilememektedir. Bu nedenle yüzeye yapılan polimerik ince film kaplamalar son zamanlarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir.

Bu çalışmada polyester tekstil kumaş yüzeyi, tersiyer bütil peroksit (TBPO) başlatıcısı eşliğinde başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) tekniği kullanılarak poli(hekzafloro bütil akrilat) (PHFBA) ince filmiyle kaplanmıştır.iCVD'de serbest radikal başlatıcı türlerin kullanımı büyük oranda kaplama hızını artırırken kaplamayı gerçekleştirmek için gereken enerji girdisini azaltmıştır. Bundan dolayı filament sıcaklığı düşük olmasına rağmen 83 nm/dk gibi yüksek kaplama hızı gözlemlenmiştir. Ayrıca başlatıcı türünün olmadığı çalışmalarda kaplamanın gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. iCVD bir dizi ısıtılan filament kullanılarak gaz fazında serbest radikal başlatıcının termal olarak bozunmasını içeren bir tekniktir. iCVD tekniği konformal bir süreçtir. Bu yüzden gözenekli tekstil materyallerinde gözenekleri tıkamadan kaplama yapılabilmektedir. Kaplama hızı bazı parametrelerle (taban sıcaklığı, filament sıcaklığı, akış oranı vb.) kontrol altına alınabilir. Bu amaca yönelik yapılan çalışmalarda taban sıcaklığının ve monomer/başlatıcı oranının hekzafloro bütil akrilat (HFBA) ile kaplanan filmlerde film birikim hızına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak substrat sıcaklığının artmasıyla kaplama hızının azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen filmlerin kaplama sonrası kimyasal yapıları FTIR ve XPS teknikleri ile incelenmiştir. Polyester kumaş yüzeyine nano ölçekte pürüzlülük kazandırmak için silikon dioksit (SiO_2) nano parçacıklar sentezlenmiş ve kumaş liflerine iCVD kaplaması öncesinde yapıştırılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası kumaşın morfolojik yapısı SEM ile incelenmiştir. Statik temas açısı ölçümlerinde uzun florlu yan zincirlerin yüksek korunumu nedeniyle su temas açısının 4 µl' lik su damlacığı için 150˚ nin üzerinde olduğunu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hekzaflorobütil akrilat, iCVD, polimerik ince film kaplamalar, süperhidrofobik yüzeyler, tekstil yüzey modifikasyonu

ABSTRACT

MS THESIS

INITIATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF POLY (HEXAFLUOROBUTYL ACRYLATE) THIN FILMS FOR SUPERHYDROPHOBIC SURFACE MODIFICATION OF NANOSTRUCTURED TEXTILE SURFACES

Büşra ŞİMŞEK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCEOF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOTECHNOLOGY AND ADVANCEDMATERIALS ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2017,67 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Asst. Prof. Dr. Yasin Ramazan EKER
Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Nanotechnology, which has existed for nearly fifty years, provides great commercial potential for the textile industry. The reason for that is the ability to functionalize the textile surfaces easily using nanotechnology, which is not possible by the traditional techniques. Nanotechnology provides more durability and functionalities for textiles. In addition, nano coatings on fabrics do not affect their breathability and feel. For these reasons, polymeric thin film coatings on surfaces have recently attracted great interest.

In this study, the silicon wafer and polyester textile surfaces were coated with hexafluorobutyl acrylate (HFBA) thin film with initiated chemical vapor deposition (iCVD) technique in the presence of tert-butyl peroxide (TBPO) initiator. The use of free radical initiator species in iCVD reduces the energy input required to perform coating while increasing the deposition rate. Therefore, although the filament temperature is low, a high deposition rate of 83 nm/min has been observed.It has also been observed that no deposition was possible in the absence of the initiator species. iCVD is a technique involving thermal decomposition of the free radical initiator in the gaseous phase using an array of heated filaments. iCVD is conformal, that is, the individual textile fiber surfaces can be coated uniformlywithout blocking the pores. The deposition rate can be controlled by some parameters involving substrate temperature, filament temperature, flow rate, etc. In this study, the effects of substrate temperature and monomer/initiator flow ratio on the deposition rate of PHFBA were investigated. It was found that, the deposition rate is inversly proportional with the substrate temperature. The chemical structure of the as-deposited films was investigated using FTIR and XPS techniques. In order to impartartificial nano roughness on the fabric surface, silicon dioxide nano particles were synthesized and they were adhered on the fabric surface before iCVD coating. The morphological structure of the fabric surface before and after iCVD was examined by SEM. Static contact angle measurements have shown that the water contact angle is more than 150˚ for a 4 μL water drop due to the high preservation of long fluorinated side chains after iCVD.

Keywords: Hexafluorobutyl acrylate, iCVD, polymeric thin film coatings, superhydrophobic surfaces, textile surface modification

ÖNSÖZ

Nanoyapılı Süperhidrofobik Tekstil Yüzeyi Modifikasyonu için Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) Yöntemi ile Poli (Hekzafloro bütil akrilat) İnce Filmleri Sentezi isimli bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa KARAMAN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışma süresi boyunca benden bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendirmemde büyük emeği olan değerli hocam Sn. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a,

Tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sn. Ar. Gör. Zahide TOSUN'a,

Yüksek lisans bitirme tezimin hazırlanmasında büyük emeği olan değerli çalışma arkadaşım Hüseyin ŞAKALAK'a,

Aynı çalışma ortamını huzur ve güven içinde paylaştığım çalışma arkadaşlarım Emine SEVGİLİ'ye, Cahide DÖRTOĞUL'a, Emre ÇITAK'a, Yunus YARTAŞ'ına, Furkan TURGUT'a ve Arş. Gör. Mehmet GÜRSOY'a,

Finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne,

Yüksek Lisans bitirme tezim süresince benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Büşra ŞİMŞEK
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vii**

İÇİNDEKİLER ..... **viii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Bir Damlacığın Düzlemsel Bir Yüzeyi Islatma Davranışı 1
1.1.1. Yüzey Gerilim ve Temas Açısı – Young Denklemi 2
1.1.2. Temas Açısı Histerisi 3
1.1.3. Wenzel ve Cassie-Baxter Durumu 4
1.2. Tekstil Yüzeylerin Özellikleri 5
1.3. Polimerler 7
1.4. Polimerizasyon 9
1.4.1. Basamaklı Polimerizasyon 9
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu 10
1.4.2.1.Radikalik Katılma Polimerizasyonu 11
1.4.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu 11
1.4.2.2.1. Katyonik Katılma Polimerizasyonu 11
1.4.2.2.2. Anyonik Katılma Polimerizasyonu 12
1.5. Süperhidrofobik Yüzey Oluşturma Teknikleri 12
1.6. Fonksiyonel Tekstil Bitim İşlemleri İçin Uygulanan Yöntemler 13
1.6.1. Enzim Bağlama 13
1.6.2. Katman-Katman Kaplama 14
1.6.3. Nano Kaplamalar 14
1.6.3.1. Nanosol (Sol-jel yöntemi) 15
1.6.3.2. Polimer Dispersiyonları 16
1.6.3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) 17
1.6.3.3.1. Termal CVD 18
1.6.3.3.2. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) 19
1.6.3.3.3. Foto destekli CVD 20
1.6.3.3.4.Lazer CVD 20
1.6.3.3.5. Metal-organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD) 21
1.6.3.3.6. Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (HFCVD) 21
1.6.3.3.7. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) 22

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **25**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **29**

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
3.2. Kullanılan Cihazlar 30
3.3. iCVD Sistemi 30

3.3.1. Reaktör 31
3.3.2. Basınç ve Akış Kontrol Ekipmanları 32
3.3.3. Sıcaklık Kontrol Ekipmanı 33
3.3.4. Kalınlık Kontrol Ekipmanı 33
3.4. Deneysel Prosedür 34
3.5. P(HFBA)'nın iCVD Yöntemi ile Sentezi 37
3.6. SiO_2 Nanoparçacıkların Sentezi ve Kumaşın Muamelesi 37

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 40

4.1. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) Yöntemi ile Poli(Hekzafloro bütil akrilat) (HFBA) İnce Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 40
4.2. iCVD Yöntemi ile Sentezlenen PHFBA İnce Filmlerin FTIR Sonuçları 44
4.3. iCVD Yöntemi ile Sentezlenen PHFBA İnce Filmlerin XPS Sonuçları 46
4.4. SiO_2 Çözeltisine Ait TEM ve SEM Sonuçları 49
4.5. Ham Kumaş ve SiO_2 Çözeltisine ait Zeta potansiyel Sonuçları 51
4.6. Ham Kumaş, iCVD-PHFBA ve SiO_2- iCVD-PHFBA Kaplı Yüzeylere Ait SEM Sonuçları 52
4.7. Düz yüzeylerden ve Pürüzlü Yüzeylerden Alınan Temas Açısı Sonuçları 54

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57

5.1. Sonuçlar 57
5.2. Öneriler 58

KAYNAKLAR 58

EKLER 63

ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ag	:	Gümüş
Al	:	Alüminyum
B	:	Brom
C	:	Karbon
°C	:	Celcius
Cos θ	:	Temas açısı
dk	:	Dakika
eV	:	Elektrovolt
F	:	Flor
Fr	:	Akış hızı
H	:	Hidrojen
M	:	Molarite
mL	:	Mililitre
Ni	:	Nikel
Nm	:	Nanometre
N_2	:	Azot
O	:	Oksijen
Pm	:	Monomer kısmi basınç
PS	:	Polistiren
Psat	:	Doyma basıncı
r	:	Pürüzlülük faktörü
R	:	Radikal
sccm	:	cm3/dk (Standart)
T	:	Sıcaklık
θ_A	:	İlerleme açısı
θc	:	Görünen temas açısı
θ_l	:	Alt açı
θ_R	:	Gerileme açısı
θu	:	Üst açı
f_1	:	Faz 1 yüzey fraksiyonu
f_2	:	Faz 2 yüzey fraksiyonu
γ_{lv}	:	Sıvı-buhar yüzey gerilimi
γsl	:	Katı-sıvı yüzey gerilimi
γsv	:	Katı-buhar yüzey gerilimi
ΔH	:	Entalpi
$\Delta\theta_H$	:	Temas açısı histerisi
µl	:	Mikolitre
µm	:	Mikrometre

Kısaltmalar

AFSPs	:	Alkenil fonksiyonlu silika partikülleri
ALD	:	Atomik katman kaplama
CNF	:	Karbon nanofiber
CVD	:	Kimyasal buhar biriktirme
FTIR	:	Fourier Transform kızılötesi spektroskopi
GMA	:	Glisidil metakrilat
HFBA	:	Hekzafloro bütil akrilat
HFCVD	:	Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme
HFPO	:	Hekzafloropropilen oksit
iCVD	:	Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme
LBL	:	Katman-katman kaplama
LCVD	:	Lazer kimyasal buhar biriktirme
MFC	:	Kütle akış kontrolörü
MOCVD	:	Metal-organik kimyasal buhar biriktirme
MPTMS	:	Metakriloksipropiltrimetoksilan
NPs	:	Nanopartikül
PCL	:	Poli(kaprolakton)
PDPAEMA	:	Poli (2-diizopropilamino)
PECVD	:	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PET	:	Polyester
PFBSF	:	Perflorobütan-1-sülfonil florür
PFDA	:	Perflorodesil akrilat
PGMA	:	Poliglisidil metakrilat
PMMA	:	Poli (metil metakrilat)
PFEMA	:	Perfloroalkil etil metakrilat
PTFE	:	Poli(tetrafloroetilen)
PVD	:	Fiziksel buhar biriktirme
RMS	:	Kuadrit ortalama pürüzlülük
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
SiO_2	:	Silikon di oksit
VTMS	:	Viniltrimetoksilan
TBPO	:	Tert-bütil peroksit
TEOS	:	Tetraetil orto silikat
WCA	:	Su temas açısı
XPS	:	X-ray fotoelektron spektroskopi

1. GİRİŞ

Genel itibarı ile teknik tekstiller hem kullanım alanları (yapı-inşaat, mobilya-ev tekstili ve yer kaplamaları, tıp-biyomedikal ürünler, tarım vb.) hem de sahip oldukları özelliklerden dolayı yüksek performanslı ürünler için büyüyen önemli bir pazardır.

Bu ürünlerde sıvı iticilik, kendiliğinden temizleme, tek yönlü sıvı nakliye veya elyaf yüzeyleri üzerinde bariyer kaplamalar oluşturmak için süperhidrofobik özelliklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda geliştirme amaçlı, tekstil araştırmacıları Cassie-Baxter anlayışına göre çeşitli bitki ve hayvan yüzeylerinin aşırı su iticiliğini taklit etmişlerdir.

Son yıllarda, silan kimyası, nanokompozit yapılar veya fiziksel olarak uygulanmış ince katmanlar gibi modern kimyasal gelişmelere dayanan ıslak kimyasal kaplamalar kullanılarak, elyaf yüzey serbest enerjisini azaltmak için sayısız yeni yaklaşım ele alınmıştır (Thomas ve ark., 2008).

Su ile katı bir yüzeyin etkileşimi genellikle yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü ile yönetilir. Bu nedenle süperhidrofobik bir yüzeyin eldesi için hem yüzey kimyasal bileşiminin hem de yüzey pürüzlülüğünün kontrolü esastır (Rezaei ve ark., 2014).

Bu amaçla yapılan bu çalışmada iki adımlı bir metodolojiyle (ıslak-kuru proses kombinasyonu) tekstil yüzeyine süperhidrofobik özellik kazandırılmıştır. İlk aşamada, kumaş yüzeyleri yüzey pürüzlülüğünü arttıran silikon dioksit (SiO_2) nanopartiküller ile kaplanmıştır. Buradaki amaç, SiO_2 nanoparçacıklarının yardımıyla münferit liflerin yüzeylerinde nano pürüzlük yaratmaktır. İkinci aşamada, daha önce SiO_2 nanopartikülleri ile muamele edilmiş kumaş yüzeyleri üzerinde başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi ile poli (hekzafloro bütil akrilat) (PHFBA) ince filmleri kaplanmıştır. iCVD yöntemi düşük enerji girdisi, konformal kaplamalarından dolayı süperhidrofobik yüzey eldesi için ideal yöntem olarak düşünülmüştür.

1.1. Bir Damlacığın Düzlemsel Bir Yüzeyi Islatma Davranışı

Katı bir yüzeyin ıslatılma özelliği kimyasal bileşimi ve geometrik yapısı (yüzey pürüzlülüğü) tarafından yönetilmektedir. Yüzey enerjisinin düşürülmesi ve pürüzlülüğün artırılmasıyla hidrofobiklik etkili bir şekilde artırılmaktadır. Bu durum Wenzel ve Cassie Baxter modelleri tarafından gösterilmiştir (Hsieh ve ark., 2008).

1.1.1. Yüzey Gerilim ve Temas Açısı – Young Denklemi

Temas açısı, sıvı-katı ara yüzün ve sıvı-buhar ara yüzün kesişimi tarafından oluşturulan açı olarak tanımlanır (damlacık profilinde sıvı-buhar ara yüzü boyunca temas noktasından bir teğet çizgi uygulayarak geometrik olarak elde edilir).

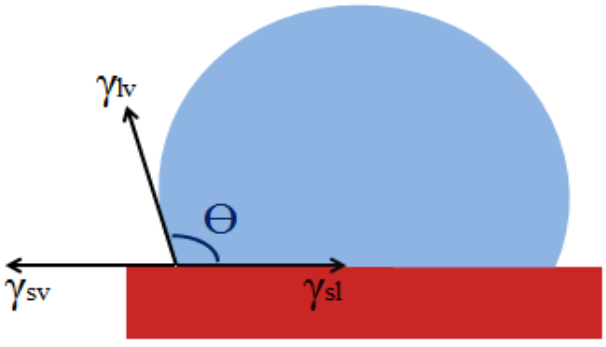
Katı, sıvı ve buharın bir arada olduğu ara yüz "üç fazlı temas hattı" olarak adlandırılır. 90°'den daha düşük bir temas açısı, yüzeyin ıslanmasının elverişli olduğunu ve sıvının yüzeydeki geniş bir alana yayılabileceğini gösterir; 90°'den daha büyük temas açısı genellikle yüzeyin ıslanmasının olumsuz olduğu anlamına gelir. Süperhidrofobik yüzeylerde, su temas açısı genellikle 150°'den büyük olup, sıvı damla ile yüzey arasında neredeyse hiçbir temas gösterilmez (Yuan ve Lee, 2013).

İdeal olarak sıvı damlacık şekli sıvının yüzey gerilimi ile belirlenir. Saf bir sıvıda, hacimde ki her molekül komşu sıvı moleküllerle her yönden eşit derecede çekilir ve net güç sıfır olur. Bununla birlikte, yüzeyde maruz bırakılan moleküllerin dengeli net kuvvet sağlamak için her yönde komşu molekülleri yoktur. Bunun yerine iç yüzeyde bulunan diğer kuvvetler tarafından çekilir. Böylece bir iç basınç meydana gelir. Bu yüzeyi kasan molekül içi kuvvete yüzey gerilimi denir (Yuan ve Lee, 2013).

Düz bir yüzeyde görünen su temas açısı Young denklemiyle tanımlanır; katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar yüzey gerilimine dayanır. Yüzey kimyası ne olursa olsun 125-130°'yi aşmaz (Darmanin ve Guittard, 2015).

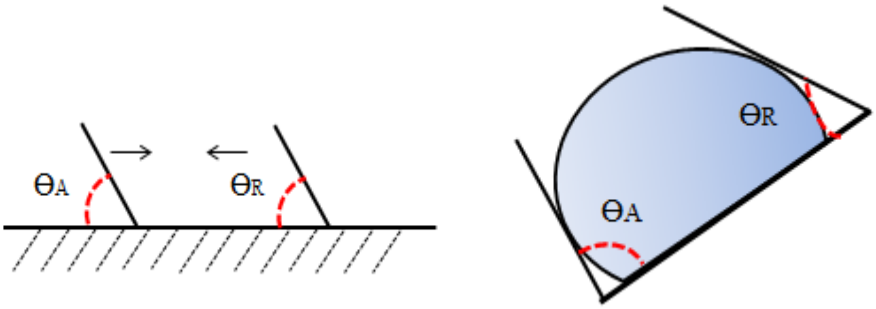
$$\cos\theta = \frac{\gamma sv - \gamma sl}{\gamma lv} \qquad (1.1)$$

ϒsv katı-buhar yüzey gerilimi, ϒsl katı-sıvı yüzey gerilimi, ϒlv sıvı-buhar yüzey gerilimidir.



Şekil 1.1. Sıvı damlasının katı yüzey üzerindeki davranışı

1.1.2. Temas Açısı Histerisi



Şekil 1.2. Eğilme deneyiyle belirlenen ilerleyen ve gerileyen temas açıları

Süperhidrofobik yüzeylerde bir damlamanın yüzey eğimine cevabı hepsinde eşdeğer değildir. Bazı durumlarda, damla yüzeyden kolayca kayar, diğerlerinde ise damla yüksek eğilme açılarında bile yapışır. Bir damlacığın bir yüzey üzerinde hareket etme kabiliyeti temas açısı histerezisiyle belirlenir.

Yatay bir yüzeye dayanan bir damla temas çizgisi ilerleyene kadar bir şırınga ile sürekli bir şekilde enjekte edildiğinde ve daha sonra hareket ettirildiğinde gözlenen temas açısı ilerleme açısı (θ_A) olarak tanımlanır. Benzer şekilde, sıvı giderek geri çekildiğinde, temas çizgisi harekete geçirildiğinde gözlemlenen temas açısı, geri çekilme açısı (θ_R) dır. Bir damlacığın dayandığı bir yüzey hafifçe eğilirse, damlacıkların her bir tarafında ki temas açıları farklılaşır.

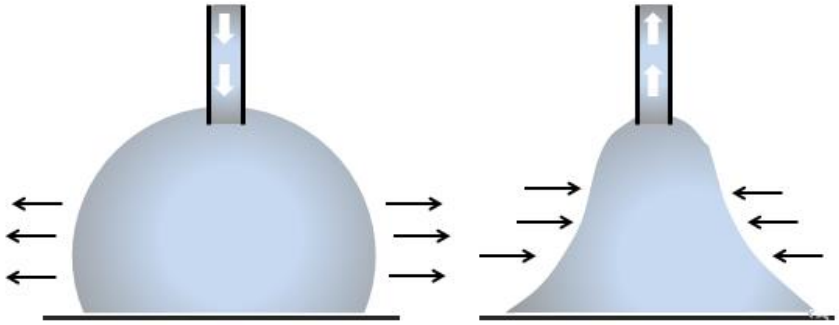
Damlacığın her iki tarafında ki birim uzunluk başına kuvvet farkı;

$$\gamma_{lv}(\cos\theta_l - \cos\theta_u) \qquad (1.2)$$

ile orantılıdır. Burada θ_l ve θ_u damlacığın alt ve üst tarafında ki temas açılarıdır. Üst açısı gerileme açısına (θ_R) ve alt açısı ilerleme açısına (θ_A) ulaştığında damla hareket etmeye başlar. Açı aralığı;

$$\Delta\theta_H = (\theta_A - \theta_R) \qquad (1.3)$$

temas açısı histerisidir (McHale ve ark., 2004).



Şekil 1.3. İlerleyen ve gerileyen temas açıların şematik resmi

1.1.3. Wenzel ve Cassie-Baxter Durumu

Young denkleminin uygulanmasında bir sınırlama vardır. Çünkü yalnızca atomik olarak pürüzsüz, kimyasal olarak homojen olan ve problama sıvısı ile olası etkileşimlerle değişmeyen yüzeyler için kesinlikle geçerlidir. Dolayısıyla pürüzlülüğü göz önünde bulundurmak gereklidir (Song ve Rojas, 2013).

Sıvının pürüzlü yüzeyde ki çıkıntıları doldurduğu Wenzel (1936) yaklaşımı, Young denklemini modifiye ederek pürüzlü bir yüzeyin temas açısını θ' tanımlayan bir model önerdi (Patankar, 2003):

$$cos\theta' = \frac{r(\gamma sv - \gamma sl)}{\gamma lv} = rcos\theta \qquad (1.4)$$

Burada r parametresi pürüzlülük faktörüdür. Katı yüzeyin gerçek alanının görünen alana oranı olarak tanımlanır.

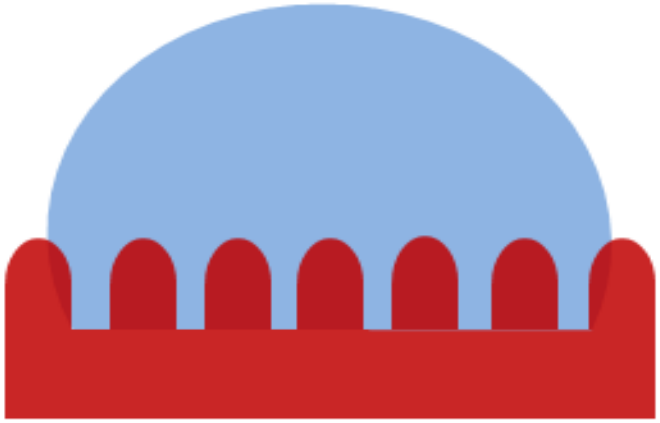
Yüzey, sıvı ile doldurulamayan ve bunun yerine hava ile doldurulan çıkıntılar içerdiğinde ıslatılabilirlik, Cassie-Baxter (1944) rejimine girer. Bu durumda, sıvı yüzey arayüzü gerçekte sırasıyla sıvı-katı arayüzeyi ve sıvı-buhar arayüzeyi olmak üzere iki safhadan oluşur. Bu nedenle, görünür temas açısı, farklı fazların tüm katkılarının toplamıdır:

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \qquad (1.5)$$

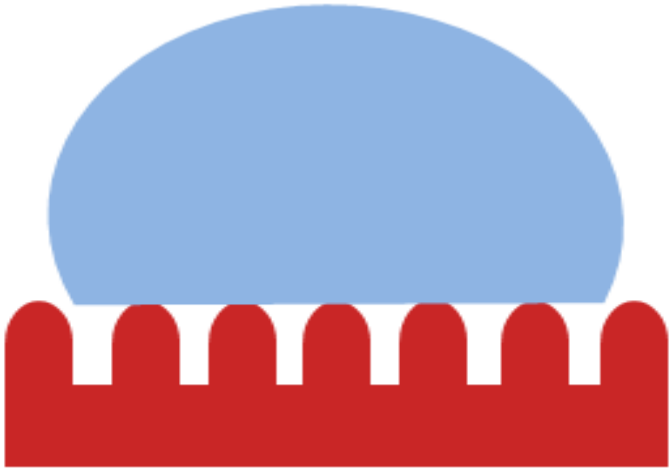
burada θ_c görünen temas açısı, f_1 ve f_2 sırasıyla faz 1 ve faz 2'nin yüzey fraksiyonudur.

Eğer arayüzeylerden birisi hava-sıvı arayüzeyi ve f katı yüzeyin fraksiyonu olarak tanımlanıyorsa yüzey sıvıyla ıslanır ve hava fraksiyonu $(1-f)$ olarak tanımlanır. Hava için θ=180° ise görünen temas açısı için aşağıda ki denklem geçerlidir (Yao ve He, 2014).

$$\cos\theta_c = f\cos\theta + (1-f)\cos 180° = f\cos\theta + f - 1 \qquad (1.6)$$



Şekil 1.4. Wenzel durumu

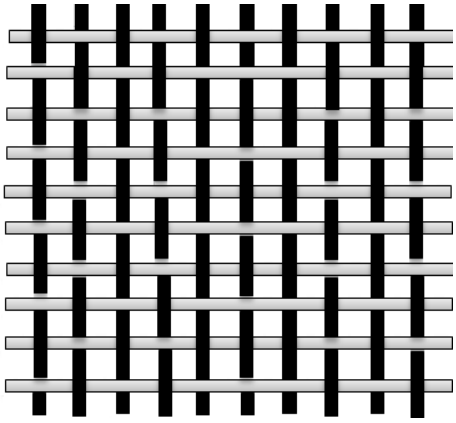


Şekil 1.5. Cassie-Baxter durumu

1.2. Tekstil Yüzeylerin Özellikleri

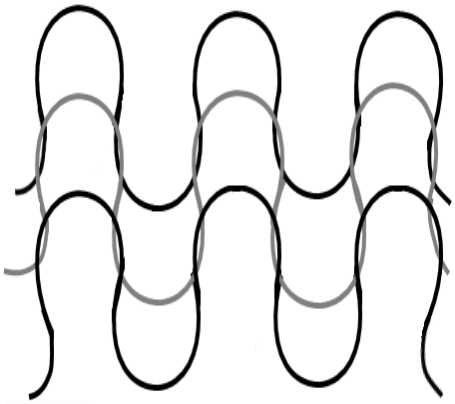
Tekstil kompozit terimi, kompozit sistemde takviye oluşturmak için tekstil imalat yöntemlerinin kullanılmasını ima eder. Bu dokuma, örme ve dokunmamışlar anlamına gelebilir.

Klasik dokuma iki ortogonal iplik sistemini içerir; atkı ve çözgü. Her iplik sistemi, son kumaşın paralel çözgü ipliklerinden ve paralel atkı ipliklerinden oluştuğu şekilde manipüle edilir, burada çözgü ve atkı, kararlılık sağlamak üzere iç içe geçmiş haldedir.



Şekil 1.6. Dokuma kumaş konstrüksiyonu

Örme kumaşlar, istikrarlı bir sürekli kumaş oluşturmak için birbiri içine giren ipliklerden oluşur. Örme kumaşlar iki aileden oluşur: atkı ve çözgü örme. Atkı iplikleri, kendisiyle birleşmiş bir sürekli iplik ile oluşturulmuştur.



Şekil 1.7. Örme kumaş konstrüksiyonu

Çözgü örme, paralel bir çözgü içinde düzenlenmiş birden çok iplikten oluşur ve her iplik komşularıyla iç içe geçmek üzere manipüle edilir.

Dokunmamışlar genelde doğrudan elyaflardan oluşan, yani daha genel olarak dokunmuş, örülmüş veya örgülü olarak sınıflandırılamayan bir kumaşı tarif eder. Yönlü takviye, taranmış ağlar veya fiber yerleşimi kullanılarak mümkün olmakla birlikte, genel olarak dokunmamışlar rastgele bir lif oryantasyonuna sahiptir (Pastore ve Kiekens, 2001).

Sonuç olarak tekstil yüzeylerin çoğunlukla karmaşık geometrik yapısı diğer düzlemsel yüzeylerden oldukça farklıdır. Ayrıca bir damlanın ıslatma davranışı, bir tekstilin ıslanabilirliğini karakterize etmek için uygun yöntem üzerinde dikkate değer etkiler bırakır (Thomas ve ark., 2008).

Buna göre üç faktör tekstil yüzeyinde ki bir damlanın yüzeyi ıslatma davranışını etkiler.

1. Makroskopik olarak, bir tekstil, Wenzel veya Cassie-Baxter durumlarında tartışıldığı gibi, durağan bir damlanın ıslatma davranışı üzerinde benzer etkilere sahip olabilen, pürüzlü, dokulu bir yüzeye sahiptir.
2. Sentetik bir elyafın silindirik geometrisi, bir damlacığın ideal bir hidrofilik yüzeyde bile yayılmayacağı garip bir sonuca sahiptir. Gennes (1985) tarafından tartışılan başlıca faktör, silindirik bir alt tabakada katı-sıvı arayüzü daima sıvı-buhar arayüzünden daha küçük olacak ve damlacıkların tamamen dağılmasını engelleyecektir.
3. Kılcal sistem, özellikle çok filamentli iplikten yapılmış kumaşlar, durgun bir damlamanın nüfuzunu provoke eder. Özellikle çok hidrofobik olmayan yüzeylerde gerçek bir denge olmaz.

1.3. Polimerler

Bir polimer molekülü, monomer adı verilen, özdeş yapının çok sayıda yinelenen biriminden oluşur. Çoğunlukla plastikler olarak adlandırılan yığın polimerik malzemeler bir veya daha fazla polimer molekül tipinden oluşabilir ve ayrıca çeşitli katkı maddeleri, dolgu maddeleri ve çapraz bağlayıcı maddeler içerebilirler. Polimerler tekstil, otomotiv, havacılık, denizcilik ve elektronik endüstrilerindeki birçok uygulamada kullanılmaktadır. Ayrıca biyoteknoloji endüstrisinde, polimerler, ayırma membranları, inert kaplamalar, yapay organlar, biyolojik algılama, hücre biyolojisi, doku mühendisliği ve ilaç dağıtımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Mikroelektronik endüstrisinde polimerler PC kartı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Fortin ve Lu, 2004).

Plastik endüstrisi, 1868 yılında selüloz nitrat sentezi ile başlamış olarak kabul edilmiştir. John Wesley Hyatt (Amerika Birleşik Devletlerinden) kafurlu nitrik asiti ve bir doğal polimer olan pamuktan yapılmış *pyroxin*'i karıştırmış ve sonuç olarak selüloz nitrat ortaya çıkmıştır ve selüloit olarak adlandırılmıştır. Leo Hendrick Baekeland, fenol-formaldehit plastikleri (fenolikler) geliştirdiğinde, ilk gerçek insan yapımı plastik, 41 yıl sonra (1909'da) gelmiştir. Diğer polimerler - selüloz asetat (diş fırçaları, taraklar, çatal kolları, gözlük çerçeveleri); üre-formaldehit (düğmeler, elektrikli aksesuarlar);

Poli (vinil klorür) (döşeme, döşeme, tel ve kablo izolasyonu, duş perdeleri); ve naylon (diş fırçası kılları, çoraplar, cerrahi dikişler) - 1920'lerde izlemiştir.

Tablo 1.1, bazı plastiklerin bir listesini, bunların kullanım tarihini ve bunların bazı uygulamalarını vermektedir. 1920'lere kadar yavaşlayan plastiğin gelişme hızının 1930'lu ve 1940'lı yıllarda belirgin bir ivme kazandığı açıktır (Ebewele, 2000).

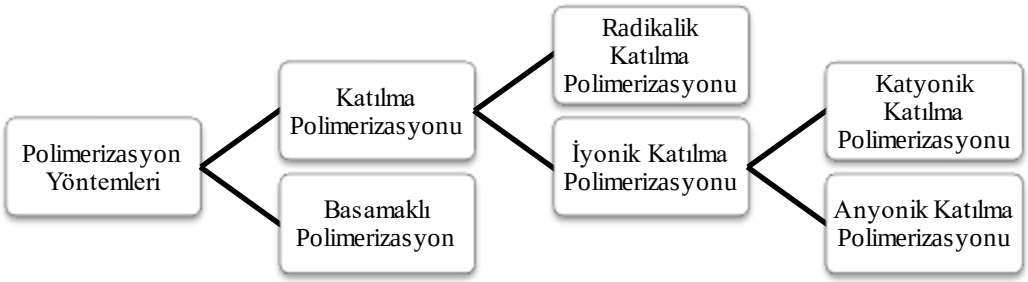
Tablo 1.1. Bazı plastik türleri ve kullanım yerleri

Tarih	Materyal	Bazı Kullanım Yerleri
1868	Selüloz nitrat	Gözlük çerçeveleri
1909	Fenol-formaldehit	Telefon ahizeleri, düğmeler, kulplar
1919	Kazein	Örgü şişleri
1926	Alkidler	Elektrik izolatörler
1927	Selüloz asetat	Diş fırçaları, ambalajlar
1927	Poli(vinil klorid)	Yağmurluklar, döşeme
1929	Üre formaldehid	Aydınlatma armatürü, elektrik anahtarları
1935	Etil selüloz	El feneri kılıfları
1936	Poliakrilonitril	Fırça sırtları, ekranlar
1936	Poli(vinil asetat)	Flaş ampulü astarı,yapıştırıcılar
1938	Selüloz asetat bütirat	Sulama borusu
1938	Polistiren	Mutfak gereçleri, oyuncaklar
1938	Naylon (Poliamid)	Dişliler, elyaflar, filmler
1938	Poli(vinil asetal)	Güvenlik camı ara tabakası
1939	Poli(viniliden klorür)	Oto koltuk kılıfları, filmler, kağıt, kaplamalar
1939	Melamin-formaldehid	Sofra takımı
1942	Poliester	Tekne gövdeleri
1942	Polietilen	Sıkılabilir şişeler
1943	Floropolimerler	Endüstriyel contalar, kaymaz kaplamalar
1943	Silikon	Kauçuk ürünler
1945	Selüloz propionat	Otomatik kalemler ve kalemler
1947	Epoksiler	Aletler ve teçhizatlar
1948	Akrilonitril-bütadien-stiren-kopolimer	Bavul, radyo ve televizyon dolapları
1949	Allilik	Elektrik bağlantıları
1954	Poliüretan	Köpük minderler
1956	Asetal reçine	Otomotiv parçaları
1957	Polipropilen	Emniyet kaskları, halı elyafları
1957	Polikarbonat	Cihaz parçaları
1959	Klorlanmış polieter	Vanalar ve bağlantı parçaları
1962	Fenoksi reçinesi	Yapıştırıcılar, kaplamalar
1962	Poliallomer	Daktilo kasaları
1964	İyonomer reçineler	Deri paketleri, kalıplama
1964	Polifenilen oksit	Akü kutuları, yüksek sıcaklık kalıpları
1964	Poliimid	Rulmanlar, yüksek sıcaklık filmleri ve

		tel kaplamalar
1964	Etilen-vinil asetat	Ağır manivela esnek tabaka
1965	Polibuten	Filmler
1965	Polisulfon	Elektrik/elektronik parçalar
1970	Termoplastik poliester	Elektrik/elektronik parçalar
1971	Hidroksi akrilat	Kontak lens
1973	Polibutilen	Borulama
1974	Aromatik poliamidler	Yüksek dayanımlı lastik kablo
1975	Nitril bariyer reçineleri	Konteynerler

1.4. Polimerizasyon

Polimerler ilk olarak Carothers (1929) tarafından polimer ve monomer (ler) arasındaki bileşimsel fark temelinde basamaklı (kondensasyon) ve katılma polimerlerine ayrılmıştır (Odian, 1970).



Şekil 1.8. Polimerizasyon Yöntemleri

1.4.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon kondensasyon polimerizasyonu olarak da adlandırılır, çünkü sıklıkla su gibi küçük moleküller polimer zincirlerinin oluşumu sırasında serbest bırakılır. Bu polimerizasyon yönteminde polimer zinciri kademeli olarak büyür; reaksiyonun başlangıç aşaması monomerlerin dimerlere dönüşümünü ve bu diğer düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin dönüşümünü içerir (Davis, 2004).

Polimer materyallerin basamaklı polimerizasyon ile sentezlenmesi için bir dizi farklı kimyasal reaksiyon kullanılabilir. Bunlara esterifikasyon, amidasyon, üretanlar oluşumu, aromatik ve diğerleri dahildir. Polimerizasyon genellikle iki farklı fonksiyonel

grup, örneğin hidroksil ve karboksil grupları ya da izosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki reaksiyonlar ile gerçekleşir. Basamaklı polimerizasyon, kullanılan monomer (ler)'in türüne bağlı olarak iki gruba ayrılır. Birincisi, her bir monomerin sadece bir tip fonksiyonel gruba sahip olduğu iki farklı iki fonksiyonlu ve / veya çok fonksiyonlu monomer içerir. İkincisi, molekül her iki tür işlevsel grubu içeren tek bir monomer içerir.

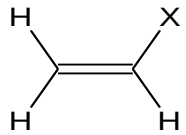
Yoğunlaşma polimerine bir örnek, diaminler ve diasitlerden oluşan, suyun ortadan kaldırılmasıyla oluşan poliamidlerdir. Poliamidlerin sentezi, her iki polimerizasyon reaksiyonu grubunu göstermektedir (Odian, 1970).

$$nH_2N - R - NH_2 + nHO_2C - R' - CO_2H \rightarrow$$
$$H{-}(NH{-}R{-}NHCO{-}R'{-}CO)_n{-}OH + (2n-1)H_2O \qquad (1.7)$$

1.4.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu monomerlerin birbiri ardına bir zincire eklendiği reaksiyonlardan oluşur. Burada büyüyen polimer bir serbest radikaldir ve polimerizasyon zincir mekanizması yoluyla ilerler. Serbest radikal oluşturma reaktiflerinin eklenmesiyle veya iyonik başlatıcılarla uyarılır.

Genellikle, monomer doymamış, neredeyse her zaman bir *eten* türevi ve en yaygın olarak *viniliktir*, yani özellikle büyüyen zincir serbest radikal olan bir mono-sübstitüentli (tek yerleştirilmeli) *etandır* (Şekil 1.10) (Davis, 2004).



Şekil 1.9. Etan molekülü

Katılma polimerizasyonunda karakteristik reaksiyon, seçilen monomer moleküllerinde reaktif merkezlerin kimyasal olarak üretilmesi ile başlar. Bu reaktif merkezler tipik olarak serbest radikallerdir, fakat anyonlar veya katyonlar da olabilir ve aktif merkezleri söndürmeden diğer monomerlerle kolayca reaksiyona girer.

1.4.2.1.Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yöntemi artan bir serbest radikal zincirine monomer ünitelerinin sürekli eklenmesini içerir (Davis, 2004).

Zincir polimerizasyonu, başlatıcı olarak adlandırılan bazı bileşikten üretilen reaktif bir tür R* ile başlatılır. Serbest radikal, katyon veya anyon olabilen reaktif türler, duruma göre yeni bir radikal, katyon veya anyon merkezi oluşturmak üzere p-bağını açarak bir monomer molekülüne katkıda bulunur. Reaksiyon merkezini sürekli olarak yaymak için daha fazla monomer molekülü ardı ardına eklendiğinden proses tekrarlanır. Polimer büyümesi, reaktif merkezin türüne ve belirli reaksiyon koşullarına bağlı olarak uygun bir reaksiyon ile reaktif merkezin imhası ile bir noktada sonlandırılır (Odian, 1970).

$$\text{Başlatıcı} \longrightarrow R^*$$

$$R^* + CH_2 = CHX \longrightarrow R - CH_2 - CHX$$

$$R - CH_2 - CHX + CH_2 = CHX \longrightarrow R - CH_2 = CHX - CH_2 - CHX$$

$$CHX + XCH \longrightarrow CHX - CHX$$

Şekil 1.10. Radikalik katılma polimerizasyon mekanizması

1.4.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyon, büyüyen polimer molekülünde oluşan yüke bağlı olarak katyonik ve anyonik mekanizmalara bölünmüştür**.**

1.4.2.2.1. Katyonik Katılma Polimerizasyonu

Katyonik katılma polimerizasyonun özelliği, düşük sıcaklıklarda yüksek reaksiyon hızlarının elde edilebilmesidir. Örneğin, izobütilen [2-metilpropen, $(CH3)_2C = CH_2$] sadece birkaç saniye içinde bir milyonun üstünde molar kütle polimerleri üretmek üzere BF_3 (bor triflorür) ile polimerize edilebilir. Reaksiyonun ilk basamağı BF_3 ve ko-katalizör arasındadır. Ortaya çıkan kompleks, bir izobutilen molekülünü, polimerizasyona uygun başlatan tür olan karbenyum iyonu $C(CH_3)_3^+$ 'yı kolayca üretmek üzere protonlanır. Enerjik nedenlerden ötürü, işlem yalnızca baştan sona polimer verebilir.

$$CH_3[(CH_3)_2(CH2)]_n \overset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \qquad (1.8)$$

Böyle bir sistemde sonlandırma esas olarak başlatma reaksiyonunun tersine çevrilmesi, yani $(BF_3OH)^-$ türlerinin doymamış bir uç grup içeren bir polimer üretmek üzere protonlanması olarak ortaya çıkar (Nicholson, 1991).

1.4.2.2.2. Anyonik Katılma Polimerizasyonu

Anyonik polimerizasyon için uygun monomerler genellikle elektron çeken ikame edici gruplar içerir. Tipik monomerlere stiren, akrilonitril, butadien, metakrilatlar, akrilatlar, etilen oksit ve laktonlar dahildir. Anyonik polimerizasyonda başlatıcı, Grignard reaktifleri ve diğer organometalik bileşikler dahil olmak üzere güçlü bir nükleofil sağlayan herhangi bir bileşik olabilir. Başlatma işlemi, denklem 1.9'daki stiren ve bütil lityum için gösterildiği gibi başlatıcının monomerin çift bağına eklenmesini içerir.

$$n - C_4H_9^- Li^+ + CH2=CH_2 \longrightarrow n - C_4H_9 - CH_2 - CH^- Li^+ \qquad (1.9)$$

Reaksiyon, baştan pozitif yüklü lityum karşı iyonu ile ilişkili olan bir karbanyon üretir. Yayılma, monomer moleküllerinin karbanyonun anyonik saldırısı ile art arda eklenmesiyle oluşur. Anyonik polimerizasyonda, özellikle de reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda yapılırsa, zincir transferi veya dallanma meydana gelmez. Polimer zincirinin büyüme aktivitesinin sona ermesi ya kasıtlı ya da kazara oksijen, karbondioksit, metanol, su ya da aktif zincir uçlarıyla reaksiyona girebilen diğer molekül sisteminin girmesiyle gerçekleşir (Ebewele, 2000).

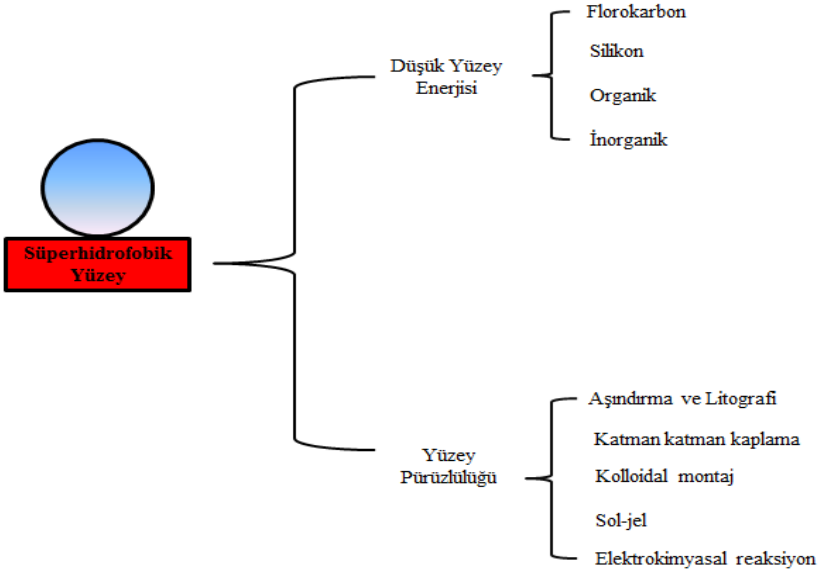
1.5. Süperhidrofobik Yüzey Oluşturma Teknikleri

Süper su iticilik konusunda daha önceki tartışmalara göre, bu özelliğe ulaşmanın tek bir yolu vardır: yüzey kimyasının kombine etkilerini ve verilen bir yüzeyin morfolojisini kullanmaktır.

Düşük yüzey enerjili malzemeler arasında florokarbonlar en çok kullanılanlardır. Silikonlar ve organik malzemeler, diğer yaygın olarak kullanılan düşük yüzey enerjili

malzemeleridir. Hsieh ve diğerleri (2006) tarafından gösterildiği gibi, florin / karbon atom oranı, CNF (karbon nanofiber) üzerine termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle florokarbon kaplaması olarak yaptıkları çalışmalarından; hidrofobikliği tanımlamanın anahtar bir özelliğidir. Beklendiği gibi, daha fazla F atomu ilavesiyle daha düşük yüzey enerjisi ve daha yüksek temas açısı elde edilir.

Nano pürüzlülük; aşındırma ve litografi, sol-jel işlemi, katman-tabaka ve kolloidal montaj, elektrokimyasal reaksiyon ve biriktirme, elektrospinning ve faz ayrımı ile oluşturulabilir.



Şekil 1.11. Süperhidrofobikliğe giden yol

1.6. Fonksiyonel Tekstil Bitim İşlemleri İçin Uygulanan Yöntemler

1.6.1. Enzim Bağlama

Enzimatik işlemler, substrata özgü, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen ve zararlı herhangi bir yan ürün üretmeyen, geleneksel kimyasal bitirme işlemlerinde etkili, kirletici olmayan bir alternatif sunmaktadır. Bu nedenlerden ötürü, enzimler tekstil ıslak işlemlerde uzun bir kullanım geleneğine sahiptir. Enzimatik arındırma, biyolojik temizleme, ağartma, biyolojik yıkama ve pamuğun biyo-polisajı, iyi kurulmuş ticari teknolojilerdir.

Serbest enzimlere kıyasla, hareketsiz enzimler tekstil üzerine kalıcı olarak bağlanır, dolayısıyla tekstil yüzeyine benzersiz işlevler katar. Böylece, serbest enzim ilk kullanımdan sonra kaybolurken, hareketsizleştirilmiş enzim istenilen reaksiyonları tekrar tekrar katalize etmeye devam eder. Bu enzim maliyetini düşürmeye yardımcı

olurken aynı zamanda daimi olarak biyoaktif bir tekstil yüzeyi sağlar. Doğru şekilde tasarlanırsa, enzim immobilizasyonu, stabilite, aktivite, özgüllük ve seçicilik ve inhibisyonun azaltılması gibi enzimin neredeyse tüm özelliklerini arttırmak için çok güçlü bir araç olduğunu kanıtlayabilir (Gulrajani ve Gupta, 2011).

1.6.2. Katman-Katman Kaplama

Tabaka katmanlı montaj (LbL) yöntemi, yüzey üzerinde bir polielektrolit çok tabakalı film tabakası oluşturmak üzere karşı yüklü polikatyonların ve polianyonların ardışık adsorpsiyonunu içerir. İşlem bir substratı uygun bir şekilde şarj ederek başlar, ardından ters yüklü bir polielektrolit çözeltisine batırılır ve durulama işlemi yapılır. Yüklü yüzey karşıt yüklü polielektroliti çeker ve onu güçlü elektrostatik bağlar yardımıyla bağlar. Durulamadan sonra, tek katmanla kaplanmış alt tabaka karşıt yüklü elektrolit çözeltisinin solüsyonu ile muamele edilir. Bu döngünün tekrarlanması, 20 taneye kadar çok ince tabaka bırakmak için kullanılabilir. Tekstil yüzeylerinde gerçekleştirilen bir çalışma, LbL yönteminin özellikle koruyucu giysiler için uygun olan özel işlevlere sahip nanokompozit tekstil lifleri hazırlamak için kullanılabileceğini göstermektedir (Gulrajani ve Gupta, 2011).

1.6.3. Nano Kaplamalar

Günümüzün ileri ürünlerinde ince kaplamalar ve nano kaplamalar giderek yaygınlaşmaktadır. Örneğin düşük low-e[1] cam ve ekranlardaki koruyucu filtreler ve koruyucu üst tabakalar, depolama disklerinde ki film yığınları, yarı iletken çiplerde ki fonksiyonel katmanlar, çoklu katmanlı kapasitörlerde ki ince katmanlar ve dahası (Malzbender ve ark., 2002).

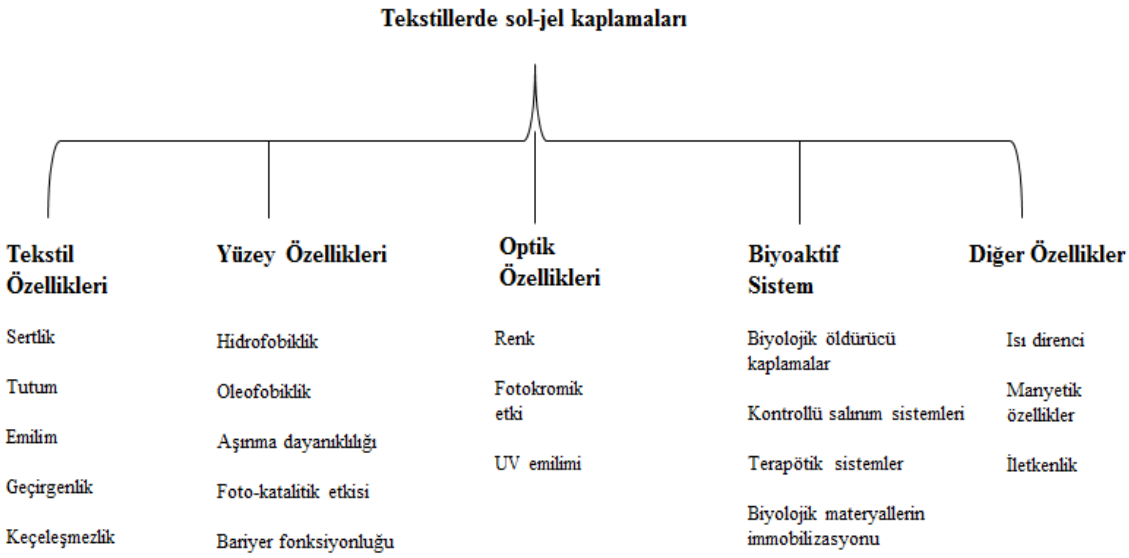
Özellikle nano kaplamalar, ürün ile çevre arasındaki arayüzü temsil eder ve bu nedenle sadece ürünlerin estetik yönlerini değil aynı zamanda anti-korozyon, kendinden temizleme, kimyasal ve çizilmeye karşı direnç gibi önemli özelliklerini de belirler. 'Nano kaplama' terimi, genellikle kaplama nano yapılı olduğunda veya kalınlığı nanometre ölçeğinde olduğunda kullanılır. Ultra ince filmler ve nano kaplamalar iki boyutlu (2D) sistemleri temsil eder, yani iletken sistemlerde serbest elektronlar yalnızca

[1] Camın ısı geçirgenlik katsayısını azaltmak için üstüne yapıştırılan bir film tabakasıdır.

x-y düzleminde yayılabilir. z-doğrultusundaki konfigürasyon, özellikle elektronik malzemeler söz konusu olduğunda birçok spesifik özellik ekleyebilir. Düzgün tasarlanmış ultra ince filmler ve nano kaplamalar bazen çatlak ve ışık yansımasını azaltmak, aşırı koşullarda yüzey modifikasyonu yapmak ve kir bırakma özelliklerini geliştirmek için kullanılır (Makhlouf ve Tiginyanu, 2011).

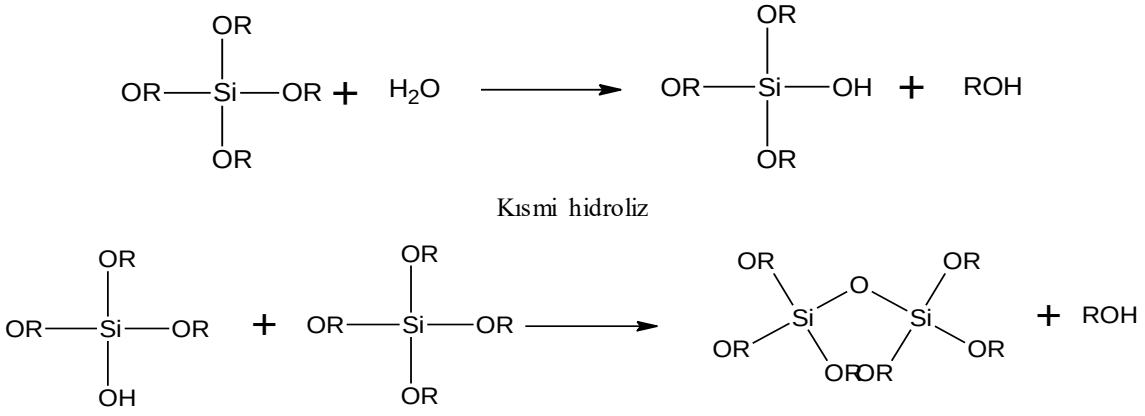
1.6.3.1. Nanosol (Sol-jel yöntemi)

Nanosoller, sulu veya organik çözücüler içindeki nanometre boyutlu metal oksit parçacıklarının kolloidal solüsyonudur. Bu tür küçük parçacıkların çok yüksek yüzey alanı nedeniyle nanosoller yarı kararlıdır. Nanosollerden oluşan kaplamalar birkaç yüz nanometre kalınlığına erişebilir. Bu nedenle, bir nanosol kaplamanın uzunluk ölçeği bir tekstil lifi gibi moleküllerden üç boyutlu, geniş ölçekli nesnelere kadar geniş bir yelpazedeki yapısal öğeleri kapsayabilir. Temel nanosoller geniş bir yelpazede modifiye edilebilmekte ve benzer şekilde basit kaplama işlemlerinde çeşitli yüzeylere uygulanabilmektedir (Şekil 1.12). Nanosol kaplama bu nedenle, cam, kağıt, sentetik polimerler, ahşap, metal ve tabii ki tekstil gibi çok sayıda malzemenin modifikasyonu için uygun bir araçtır (Mahltig ve Textor, 2008).



Şekil 1.12. Sol-jel kaplamalar uygulanarak tekstillerin geliştirilmesi için seçilmiş örnekler.

Sol jel işlemi, cam öncülleri olarak metal alkoksitleri ($M(OR)_x$; M = Si, B, Ti, Al ve R bir alkil grubu, örneğin CH_3, C_2H_5, C_3H_7, vs. gibi) kullanır. Alkollü çözeltilerde (<100 ° C) bir asit veya baz ile katalize edilir. Metal alkoksit kısmen hidrolize edilir ve çok değerli metal atomlarının iki işlevli köprülü oksijen atomlarıyla birbirine bağlandığı üç boyutlu cam benzeri bir ağ oluşturmak üzere polimerize edilir (Şekil 1.13). Polimerizasyon kapsamlı olduğunda sistem jelleşir. Jelleşmeden önce, sistem, cam, seramik veya plastik alt tabakaların kaplanması için uygun bir çözelti oluşturmak üzere seyreltilebilir. Jel kompozisyonu, asetatlar, nitratlar veya alkoksitlerin çözeltileri olarak ağ oluşturmayan bileşenler (örneğin alkali toprak elementleri) ilave edilerek daha da modifiye edilebilir. Bu çözeltilerdeki polimer boyutu ve dallanma derecesi, su içeriği, pH, sıcaklık, seyreltme ve yaşlanmayı kontrol ederek spesifik uygulamalar için ayarlanabilir (Pettit ve Brinker, 1986).



Şekil 1.13. Solüsyonda polimerik ağın oluşumuna yol açan hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları

1.6.3.2. Polimer Dispersiyonları

Sulu polimer dispersiyonlar çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan önemli hammaddelerdir. Suya dağılmış çok küçük polimer parçacıklarından oluşurlar. Polimer dispersiyonları, metal, ahşap ve deriyi suya ve mikroorganizmalara karşı korurlar; pigmentler, dolgu maddeleri ve lifler için bağlayıcılar olarak kullanılırlar; metal, ahşap ve kâğıt yüzeylerin bitim işlemleri için kullanılırlar. Koruma, bağlama ve bitim işlemi, polimer dispersiyonlarının kullanılmasıyla elde edilen temel etkilerdir (Urban ve Takamura, 2002).

Bu, işlevsel kaplamaların geliştirilmesi için tercih edilen ve nispeten kolay bir yöntemdir. Titanyum dioksit (nano-TiO_2), çinko oksit (nano-ZnO) gibi nano boyutlu metal oksitler ve alümiyum (nano-Al_2O_3) gibi inorganik bileşikler ve katmanlı silika ($Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}].nH_2$) tekstilde aralıksız bir film oluşturmak için polimerik bir ortamda dağıtılır (Gulrajani ve Gupta, 2011).

1.6.3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

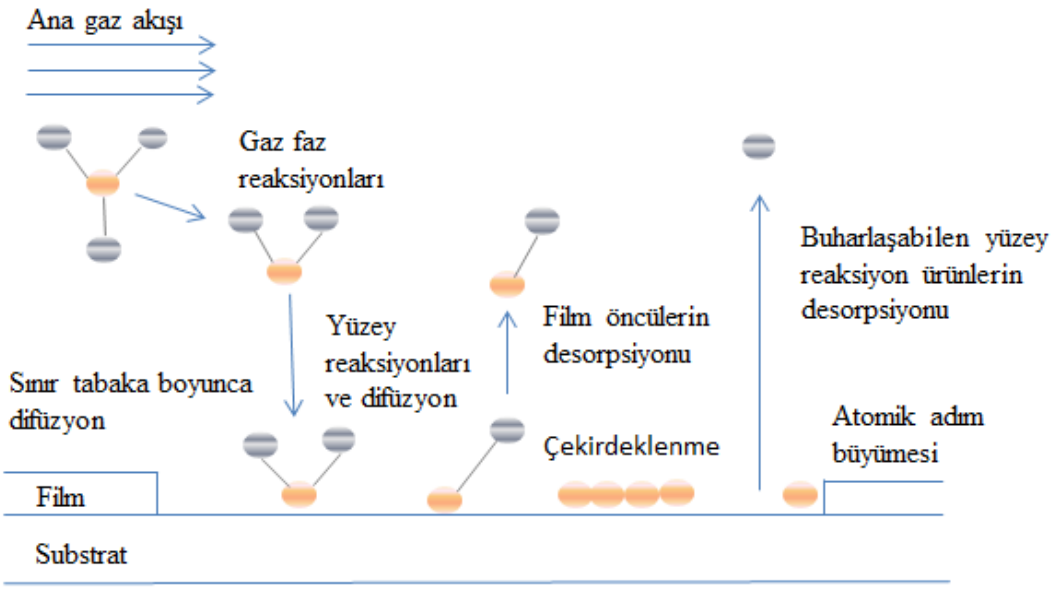
Kimyasal buhar biriktirme (CVD); ısı, ışık, plazma veya kimyasal faktör gibi üzere çeşitli yollarla aktive edilebilen yüzey reaksiyonlarını kullanarak doğrudan buhar fazlı öncüllerden katı ince filmler oluşturmak için güçlü bir tekniktir. Bazı durumlarda, aktivasyon, termal olarak kararsız bir reaksiyon başlatıcısı ile ısı kullanımı gibi çeşitli mekanizmalarla birlikte ortaya çıkarılabilir. Kimyasal reaksiyonlar, istenen film bileşimi ve kimyasal yapıyı oluşturmak için gerekli reaktif yapı taşlarının oluşturulmasına hizmet eder ve hem gaz fazında hem de yüzeyde reaksiyonlar içerebilir. Başlangıçtaki öncülerin seçimine bağlı olarak metaller, seramikler, organik maddeler, polimerler ve hatta sentetik peptitler de dahil olmak üzere çeşitli film malzemeleri sentezlenebilir ve depolanabilir (Lau, 2016). Genellikle CVD, uygun bir buhar faz ortamı oluşturmak için düşük basınçta çalıştırılır.

CVD'de kaplanan ince filmler bir takım avantajlara sahiptir. Mesela, çöktürülebilen çok çeşitli malzemelere ek olarak yüksek saflıkta fim sentezidir. Ayrıca, çok yüksek vakum olmaksızın yüksek kaplama hızlarına ulaşılmasıdır (Creighton ve Ho, 2001).

CVD ile ince film büyütmesi, karmaşık bir kimyasal tepkime dizisinin sonucudur. Tüm CVD işlemleri, yüzeysel kimya işlemleri içerir, saf ALD (atomik katman kaplama) işlemleri haricinde çoğu CVD işlemi, gaz fazlı kimyasal reaksiyonlardan oluşur. CVD'de rol oynayan kimyasal reaksiyon mekanizması Şekil 1.16'da özetlenmektedir.

1. Gaz akışı bölgesinde ki reaktantın biriktirme bölgesine gelmesi
2. Film öncülleri ve yan ürünlerin oluşumuna yol açan gaz-faz reaksiyonlarının gerçekleşmesi
3. Film öncüllerin büyüme yüzeyine kütle transferinin gerçekleşmesi
4. Film öncüllerin büyüme yüzeyinde adsorbe edilmesi

5. Film öncüllerinin büyüme bölgelerine yüzey difüzyonu
6. Yüzey reaksiyonları film bileşenlerin büyüyen filme dahil edilmesi
7. Yüzey reaksiyonlarının yan ürünlerinin desorpsiyonu
8. Yan ürünlerin çıkışı



Şekil 1.14. CVD işlemi sırasında ortaya çıkan mekanik adımların şematik diyagramı

CVD prosesleri aşağıdakilerin türüne göre kategorize edilebilir:

a. Uygulamaya göre
b. Kullanan reaktör ve prosese göre
c. Kullanılan başlatıcı ve kimyasal reaksiyona göre

1.6.3.3.1. Termal CVD

Termal CVD, öncül maddeleri etkinleştirmek ve katı film oluşumuna yol açan reaktif ara maddeleri oluşturmak için alt tabaka yüzeyinin termal ısınmasına dayanır. Çoğunlukla metallerin (Ni, Ti), oksitlerin (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, SnO_2), nitritlerin (Si_3N_4, TiN) ve III-V alaşım yarıiletkenlerin (GaAs, GaP, InGaAs) biriktirilmesi için kullanılır (Lau, 2016).

Termal CVD, dirençli ısıtma, yüksek frekanslı indüksiyon, radyan ısıtma, sıcak plakalı ısıtma veya bunların herhangi bir kombinasyonu ile üretilebilen yüksek sıcaklığı (800 ila 2000 °C) gerektirir. Termal CVD, sıcak duvarlı reaktör ve soğuk duvarlı reaktör (yatay veya düşey olabilir) olarak bilinen iki temel sisteme ayrılabilir.

Bir sıcak duvarlı reaktör esasen direnç unsurları tarafından ısıtılan izotermal bir fırındır. Kaplanacak parçalar reaktöre yüklenir, sıcaklık istenilen seviyeye çıkarılır ve reaksiyon gazları verilir.

Soğuk duvarlı reaktörde, kaplanacak alt tabaka direkt olarak indüksiyonla veya radyan ısıtma ile ısıtılırken reaktörün geri kalanı soğuk kalır. Çoğunlukla CVD reaksiyonları endotermiktir, diğer bir deyişle ısı absorbe eder ve çökelme sıcaklığın en fazla olduğu yüzeylerde, bu durumda alt katman üzerinde gerçekleşir. Böylece reaktörün duvarları kaplanmamış olarak kalır (Pierson, 1999).

1.6.3.3.2. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)

Plazma destekli CVD (PECVD) reaksiyonu bir plazma ile aktive edilir ve biriktirme sıcaklığı önemli derecede düşüktür. Plazma CVD, bir kimyasal ve fiziksel prosesi birleştirir ve CVD ile PVD arasındaki boşluğu doldurduğu söylenebilir. Plazma CVD ilk olarak 1960'lı yıllarda, özellikle silikon nitrürün depolanması için yarı iletken uygulamaları için geliştirilmiştir (Pierson, 1999).

PECVD sistemlerinde aktivasyon için plazmanın kullanımı ince bir filmin, daha yüksek oranlarda ve / veya daha düşük sıcaklıklarda birikimini sağlar.

Plazma kaynaklı reaktörler birçok konfigürasyona sahiptir. Kapasitif olarak bağlanmış plazma reaktörlerinde, levhalar genel olarak elektrot üzerine yerleştirilir. İndüktif olarak birleştirilmiş sistemlerde, plazma, odanın bir bölümüne yerleştirilen bir bobin üzerinden beslenir ve substratlar plazmanın altındaki bir yüzeye yerleştirilir. Elektron siklotron rezonansı (ECR) sistemleri plazmayı sınırlandırmak ve yoğunlaştırmak için manyetik alanlar uygulanır. PECVD, termal CVD proseslerine göre, daha düşük alt katman sıcaklığı avantajına sahiptir. Bununla birlikte, dezavantajları, daha pürüzlü film morfolojisi, daha yüksek safsızlık karışımı, filmler ve alt tabakalara karşı iyon hasarı açısından daha kötü film kalitesidir. Parlatma-boşaltma işlemlerine ek olarak, yüksek sıcaklık veya termal plazmaları kullanan ince film biriktirme işlemleri de vardır. Bunlar genellikle PECVD prosesleri yerine "plazma sprey" prosesleri olarak adlandırılır. Bu sistemlerde, öncül malzemeleri ayrıştırmak için yüksek sıcaklıklı bir plazma kullanılır ve daha sonra istenen substrat üzerine yoğunlaştırılır. Bu plazmalar, düşük sıcaklık plazmalarından çok daha yoğun ve katı prekürsörleri atomize edebilirler. Bu nedenle, diğer CVD proseslerine göre daha

yaygındır, ancak yüzeyi belirgin derecede ısıtabilmesi veya eritebilmesinden dolayı daha zor proseslerdir (Park ve Sudarshan, 2001).

1.6.3.3.3. Foto destekli CVD

Foto CVD yönteminde, kimyasal reaksiyon, fotonların, özellikle reaktif moleküllerdeki kimyasal bağları koparmak için yeterli enerjiye sahip ultraviyole (UV) radyasyonun hareketi ile aktive edilir. UV ışıkları kullanılmış olmasına rağmen, 3.4 eV (XeF lazer) ile 6.4 eV (ArF lazer) arasında değişen foton enerjisine sahip olan eksimer lazerler gibi UV lazerlerden daha fazla enerji elde edilebilir. Isıya gerek yoktur ve çökelme esasen oda sıcaklığında gerçekleşebilir. Üstelik, opak, emici veya şeffaf olabilen alt tabaka türü üzerinde herhangi bir kısıtlama yoktur. Foto CVD'nin en önemli dezavantajı, yavaş kaplama hızıdır (Pierson, 1999).

Bu teknolojinin kökeni, bir yarı iletken veya yalıtkan alt tabakanın üzerine birkaç mikrona kadar metal şeritlerin çökertilmesindendir. Son yıllardaki çalışmalar, çubukların ve diğer mikro yapıların oluşumundaki fototermal süreçlerin incelenmesine yönelmektedir (Jones ve Hitchman, 2009).

1.6.3.3.4.Lazer CVD

Bir lazer, bir CVD reaksiyonunu etkinleştirmek için etkili bir şekilde kullanılabilen, tutarlı, monokromatik, yüksek enerjili bir foton hüzmesidir. Lazer CVD, lazerin emici bir alt tabakayla temas eden ve ısıtan termal enerjinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Lazerin dalga boyu, gaz molekülleri tarafından az enerji absorbe edecek veya hiç enerji absorbe etmeyecek şekildedir (Pierson, 1999).

LCVD tekniği iki katagoriye ayrılır:

a. Pirolitik

b. Fotolitik

Pirolitik LCVD'de, lazer ışını temel olarak alt katman ile etkileşime girerek termal yardımlı kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve sonuç olarak kimyasal adsorpsiyon nedeniyle yüzey üzerine yapışan film malzemesi olan nihai ürünün meydana geldiği bir sıcak nokta üretir. Fotolitik LCVD ise, lazer ışınının kimyasal reaktantlarla etkileşimine dayanır (Mazumder ve Kar, 1995).

1.6.3.3.5. Metal-organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)

Metal-organik kimyasal buhar birikimi (MOCVD), metal-organik öncülleri kullanan belirli bir CVD türüdür. Bir metal-organik (veya organometalik) bileşik metal-karbon bağını (s veya p) (örneğin metal alkilleri, metal karbonilleri) içermektedir. Bununla birlikte, MOCVD'nin tanımı, metal-oksijen bağları (örneğin metal-alkoksitler, metal-b diketonatlar) veya metal-azot bağları (örneğin metal alkilamidler) ve hatta metal hidridleri (örneğin trimetilamin alan) ihtiva eden öncülleri kapsayacak şekilde genişlemiştir (Jones ve Hitchman, 2009).

MOCVD prosesinin ilk kullanımı 1960'larda indiyum fosfit ve indiyum antimonitin depolanması olarak rapor edilmiştir. MOCVD, özellikle yarı iletken ve opto-elektronik uygulamalarında büyük ölçekte kullanılmaya başlanmıştır (Pierson, 1999).

Metal-organik maddeler, bir elementin bir hidrokarbon grubunun birden fazla karbon atomuna bağlı olduğu bileşiklerdir. MOCVD'de kullanılan elementlerin çoğu, IIa, IIb, IIIb, IVb, Vb ve VIb gruplarının metalleridir. Metal-organik maddeler böylece geçiş metallerinin çökelmesi için öncül olan halidleri ve karbonilleri (Grup IVa, Va ve VIa) ve bunların bileşiklerini tamamlarlar (Dapkus, 1982).

1.6.3.3.6. Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (HFCVD)

Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD) yönteminde enerji girişi olarak ısı kullanılmaktadır. Polimerlerin biriktirilmesi için nadiren kullanılan termal CVD ve MOCVD'nin aksine, ısı alt tabakaya uygulanmaz, daha ziyade ince filament tellerin kullanımı yoluyla reaktör içine ayrı olarak girilir. HFCVD'de dirençle ısıtılan teller gazları ısıtır ancak alt katmanı ısıtmaz. Türlerin termal parçalanması film büyümesinden sorumlu radikaller yaratır. Filament sıcaklığı ve toplam güç girişi önemli HFCVD parametreleridir (Chan, 2005).

Genellikle HFCVD, reaktiflerin dikkatli seçilmesi ve enerji girdisinin azaltılmasıyla mevcut reaksiyon yollarını sınırlandırarak iyi tanımlanmış kimyasal yapıya sahip filmler üretir (Martin ve ark., 2007).

HFCVD doğrusal poly(oksimetilen) zincirleri, poly(tetrafloroetilen)'e spektroskopik olarak benzeyen polimerik florokarbon filmleri ve doğrusal ve halkalı

siloksan tekrarından oluşan orgonosilikon filmleri ürtmek için kullanılmıştır (Mao ve Gleason, 2004).

1.6.3.3.7. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD)

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) serbest radikal polimerizasyonunu doğrudan bir kimyasal buhar çökelme sürecine çeviren bir prosestir (Asatekin ve Gleason, 2011; Gürsoy ve Karaman, 2015).Bu proseste kaplanacak alt tabaka düşük vakumda tutulan bir reaktörde soğutulmuş bir yüzeye yerleştirilir. Monomer(ler) ve termal olarak kararsız bir başlatıcı buhar fazında reaktöre beslenir. Reaksiyon için gerekli olan enerji alt tabakanın birkaç cm üzerine yerleştirilmiş olan dirençli bir şekilde ısıtılan bir dizi filamentten sağlanır. Bu filament teller aynı zamanda başlatıcının serbest radikaller üretmesine sebep olur. Monomer molekülleri ve serbest radikaller soğutulmuş alt tabakaya absorbe edilir ve polimerizasyon başlatılır (Gupta ve Gleason, 2006a; Bakker ve ark., 2009; Asatekin ve Gleason, 2011; Bose ve ark., 2012; Tao ve Anthamatten, 2012; Coclite ve ark., 2013). Oluşan filmin kalınlık kontrolü lazer interferometre sistemi ile eş zamanlı olarak yapılmaktadır (Lau ve Gleason, 2007).

iCVD çeşitli fonksiyonel polimer nanokaplamaları 7μm derinlikli ve kağıt gibi pürüzlü, hassas yüzeyleri kaplamak için oldukça kolay bir yöntemdir. Örneğin bitmiş boyalı kumaşlar renk, hava / nem geçirgenliği veya esnekliği etkilenmeksizin kolaylıkla kaplanabilmektedir. Yüzeyin mikro ve nano yapısını değiştirmez. Çözeltisiz ve düşük sıcaklıklı bir polimerizasyon yöntemidir (Gupta ve ark., 2008; Baxamusa ve Gleason, 2009; Im ve ark., 2009; Park ve ark., 2015). Sıvılarla ilişkili yüzey gerilimi problemi olmadığı için filmler, mikrometre boyutunda ki parçacıklar, lifler veya nanotüpler üzerinde büyütülebilir ve işlem sırasında parçacık birikmesi önlenebilir. Plazma içermez ve işlem sıcaklıkları çok düşük olduğundan istenmeyen yan reaksiyon oluşumu en aza indirgenir ve bu da yüksek saflıkta ürünler elde edilmesini sağlar (Gupta ve Gleason, 2006a; Bakker ve ark., 2009; Tao ve Anthamatten, 2012). Yüksek birikim hızında, yüksek yapısal tutma özelliklerine sahip polimerler elde etmeyi sağlar (Coclite ve ark., 2013).

iCVD filmleri konformal yapıdadır. Diğer bir deyişle, yan duvarlarındaki film kalınlığının tepedeki kalınlık ile karşılaştırılabilir olmasıdır. Bu, filmlerin iç kısımları ve alt kısımları dahil özenle şekillendirilmiş parçalara uygulanabileceği ve yüksek en-boy

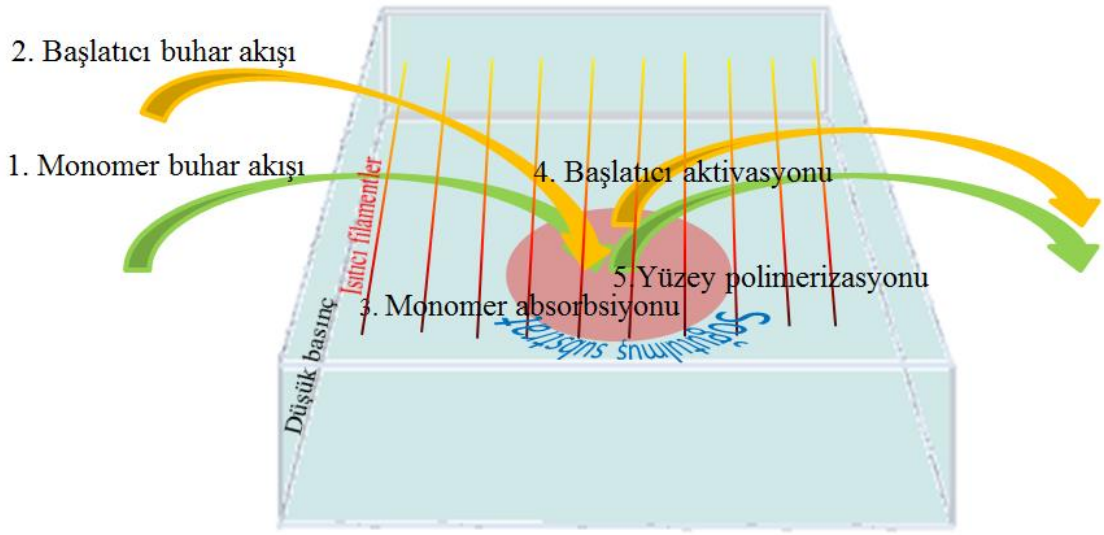
oranlı deliklerin ve diğer özelliklerin tamamen doldurulabileceği anlamına gelir (Yang ve ark., 2012).

iCVD'de iki veya daha fazla monomerin reaktöre eş zamanlı olarak akması çeşitli polimerlerin kopolimeri, terpolimeri vs. oluşmasına yardımcı olur. Filmlerin kontrollü çapraz bağlanması, divinil veya trivinil monomerik türler kullanılarak uygulanabilir (Martin ve ark., 2007; Bose ve ark., 2012).

iCVD işlemi, genel olarak, herhangi bir CVD işleminden beklenen birçok bileşeni içerir: (i) öncü seçimi, (ii) buhar iletimi, (iii) reaksiyon odası (reaktör), (iv) sıcaklık kontrolü, (v) basınç kontrolü, (vi) atık gaz (exhaust) yönetimi, (vii) vakum pompası sistemi ve (viii) proses izleme ve diğer çevre birimleri.

Şekil 1.18.'de gösterildiği gibi, iCVD aşağıdaki ana adımları içerir:

- ✓ 1.ve 2. Adım: iCVD tepkime haznesine iki ana öncünün, bir monomerin (veya iki veya daha fazla ko-monomeri) ve buna karşılık gelen bir başlatıcının buhar iletimi.
- ✓ 3. Adım: Monomer buharının soğutulmuş alt katman yüzey üzerinde adsorpsiyonu
- ✓ 4. Adım: Aktif bir başlatıcı oluşturmak üzere alt katmanın üzerine yerleştirilmiş olan dirençle ısıtılmış filament tel dizisi ile başlatıcı buharının harekete geçirilmesi.
- ✓ 5. Adım: Öncelikle aktive edilmiş başlatıcının adsorbe edilmiş bir monomer molekülü ile reaksiyona sokulması yoluyla başlatılması, ardından daha fazla adsorbe edilen monomer ünitelerinin ilavesiyle yayılımı ve nihayetinde aktif polimer zincir uçlarının kapatılmasıyla sona erdirilmesi yoluyla büyüyen bir film oluşturmak üzere alt katman yüzeyinde polimerizasyon (Gleason, 2015).



Şekil 1.15. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yönteminin genel proses şeması

iCVD belirtildiği üzere avantajları fazla olan bir sistemdir. Tekstil üretim aşamalarında, bitim işlemleri sonucu yüzeye zarar verecek olan faktör çok fazladır. Özellikle kumaşın sıvıyla muamele edilmesinden dolayı çekme problemi, lif yapısında bozulma, gözeneklerde tıkanma, tuşede hasar gibi faktörler mevcuttur. iCVD'nin buhar fazında çalışan bir sistem olması ve konformal doğası tamamen tekstiller için avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında iCVD sistemi tercih edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Karaman ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada poli (2- (diizopropilamino) etil metakrilat) (PDPAEMA) ince filmleri, başlatıcı olarak tert-bütil peroksit kullanarak iCVD yöntemi ile silikon wafer ve poli(metil metakrilat) (PMMA) fiber keçe üzerine kaplamışlardır. Başlatıcı kullanımı nedeniyle düşük filament sıcaklıklarında yüksek kaplama hızı elde edilmiştir. iCVD ile biriktirilen PDPAEMA ince filmleri başlangıç monomerinin üçüncü amin fonksiyonelliğinin yüksek tutulumu nedeniyle ıslatma davranışlarında hızlı ve tekrarlanabilir alt kaynaklı değişiklikler göstermiştir. PDPAEMA işlevselleştirilmiş pürüzlü elyaf keçeler, sırasıyla 155° ± 3 ve 22° ± 5 temas açısı değerleri ile süperhidrofobik ve süperhidrofilik yaklaşımı arasında bir geçiş davranışı göstermiştir.

Lau ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada çeşitli parçacık yüzeylerine iCVD metoduyla işlevsellik katmışlardır. İlk olarak, dikey olarak hizalanmış karbon nanotüp dizisindeki iCVD politetrafloroetilen (PTFE) kaplamaların süperhidrofobik bir yüzey oluşturmaktadır. Daha sonra, mikropartiküller ve nanotüpler üzerindeki iCVD poliglisidil metakrilat (PGMA) kaplamaların floresan ve yüksek kırılma indisi kaplamalar üretmek için reaktif yüzeyler sağlamaktadır. Son olarak da Ibuprofen mikro kristalleri üzerinde ki iCVD metakrilik asit kopolimerleri, kopolimerlerin pH'a tepki veren şişme davranışına dayanan enterik ilaç salınım özelliklerini sağladığını göstermişler. Süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulması için başlatıcı olarak perflorobütan-1-sülfonil florür (PFBSF) ve CF_2 oluşturmak için öncü olarak hekzafloropropilen oksit (HFPO) kullanmışlardır. Su temas açısı analizlerinde 150° yi aşan sonuçlar elde etmişler.

Xue ve ark. (2008) süperhidrofobik yüzeyleri çift boyutlu yüzey pürüzlülüğü oluşturarak elde etmişlerdir. Pamuklu tekstiller üzerine fonksiyonel gruplar içeren silika nanopartiküllerin kompleks kaplanması ve ardından stearik asit, (1H, 1H, 2H, 2H-perfloro desil triklorosilan) (FDDTS) veya bunların kombinasyonu şeklinde bir çalışma yapmışlardır. Oluşan yüzeylerin morfolojisi ve ıslanabilirliği temas açısı ve taramalı elektron mikroskobu ile test edilmiştir. Silika partiküllerini Stöber metoduna göre hazırlamışlardır. Amin fonksiyonlu ve epoksi fonksiyonlu olmak üzere iki tür silika çözeltisi hazırlamışlardır. Oluşan yüzeylerin morfolojisini ve ıslanabilirliğini temas açısı ve taramalı elektron mikroskobu ile test etmişlerdir. TEM sonuçlarına göre epoksi fonksiyonlu SiO_2 nanopartikülleri düzgün bir dağılım sergilerken, amin fonksiyonlu

SiO_2 nanopartiküller kümeler şeklinde bir dağılım sergilemiştir. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre stearik asit ve FDDTS kombinasyonunun değerleri arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Ma ve ark. (2005) iCVD ile elektrospin yöntemlerinin kombinasyonu şeklinde bir çalışma yapmışlar. İlk önce poli(kaprolakton) (PCL) dan elektrospin yöntemiyle nanolif üretimi gerçekleştirmişler ve daha sonra bu nanolifi hidrofobik bir polimer olan PPFEMA ile iCVD de kaplamışlar. PPFEMA kaplı materyallerin oldukça düşük yüzey enerjisine sahip olduğunu bulmuşlar ve ayrıca elektrospun keçelerin yüksek yüzey pürüzlülüğü sayesinde 175˚ gibi yüksek su temas açılı süperhidrofobik dokusuz kumaşlar üretmişler.

Gleason ve Gupta (2006b) yaptıkları çalışmada düşük yüzey enerjili poli (1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesil akrilat) (PPFDA) ince filmleri iCVD yöntemiyle 375 nm/dk hızla substratları üzerine çöktürmüşlerdir. Tüm iCVD PPFDA filmleri için ortalama olarak statik su temas açısını 120.8° ± 1.2 olarak bulmuşlardır. Filmlerin pürüzlülüğünün 14.9 ila 19.8 nm RMS arasında olduğu ve filmlerin kırılma indisinin 1.36 ila 1.37 arasında olduğunu bulmuşlardır. XPS genel ve kısmi tarama sonuçlarına göre, iCVD PPFDA filminin monomerle aynı stoikiyometrik bileşime sahip olduğunu ve bu nedenle tüm florin parçalarının bozulmadan kaplandıklarını göstermişler.

Zhang ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada süper su iticiliği ve alev geciktiriciliği olan pamuklu kumaş imal etmek için basit ve kolay bir yöntem tarif etmişler. Maksimum su temas açısı değeri 160° olan pamuklu kumaş hazırlamışlar. Çalışmayı amino-silika nanokürelerin kovalent depolanması sayesinde (heptadekafloro-1,1,2,2-tetradesil) trimetoksisilan kullanarak yapmışlar. Pamuk numunelerinin ıslatma davranışı su temas açısı ölçümü ile araştırılmıştır. Üstelik süperhidrofobik pamuklu kumaşların çeşitli performansları da değerlendirilmiştir. Sonuçlar, yeni endüstriyel uygulamalar için süperhidrofobik tekstil materyalinin büyük ölçekli üretimini hızlandırmak için iyi bir firsat sunan, muameleden sonra pamuklu kumaşın olağanüstü süperhidrofobikliği, mükemmel su geçirmezlik dayanıklılığı ve alev geciktiriciliğini sergilediğini göstermiştir. Silika nanoküreleri, TEOS'un hidrolizini ve hidrolize silika türlerinin yoğunlaşmasını içeren tipik bir sol-jel işlemi ile sentezlenmiştir (Stober ve Fink, 1968).

Rao ve ark. (2005) ilk defa, sol-jel yöntemi ile ultrasonifikasyon kullanarak monodispers ve uniform-boyutlu silika nanopartiküllerin hazırlanması için sıralı bir yöntem kullanmışlardır. Silika parçacıklarını etanol ortamında TEOS hidrolizi ile elde etmişlerdir. 20-460 nm aralığında çeşitli boyutlu parçacıklar sentezlemişlerdir. Parçacık

boyutlarını taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu altında incelemişlerdir. Genel parametrelerin (sıcaklık, etanol, su ve amonyak konsantresi) partikül boyutu üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

Yao ve ark. (2014) florlanmış alkil (met)akrilatlar ve florlanmış aril (met)akrilatlara bölünebilen farklı florlanmış (met)akrilat türlerini özetlemişlerdir. Ardından, rasgele, blok, aşılı veya yıldız kopolimerler dâhil olmak üzere florlanmış poli (met)akrilatların sentezlenmesi için çeşitli yaklaşımlar anlatmışlardır. Sonuç olarak, floru birleştirmekle, düşük yüzey enerjisi, termal kararlılık, kimyasal ve hava direnci, düşük kırılma indeksi ve kendi kendini organize etme özellikleri gibi poli (met)akrilatlara benzersiz ve son derece istenen özellikleri kazandırmışlar.

Baxamusa ve ark. (2009) polimer filmleri iCVD yöntemiyle düzlemsel olmayan geometrilerde biriktirmişlerdir. Mikro oyuklar içindeki birikimin, monomer buharının fraksiyonel doygunluğu düşük olduğunda çok iyi adımlı kaplamaya ulaşılabileceğini göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada analitik bir modelleme sunmuşlar ve burada gözlemlenen kaplama profillerinin ölçümleriyle birlikte, başlatıcı radikalin yapışma olasılığının incelenen koşullar için 1.1×10^{-2}-5.0×10^{-2} değerini aldığını ve yapışma olasılığının absorblanan monomerin yüzey kaplamasına bağlı olduğunu görmüşlerdir.

Liang ve ark. (2016) floroalkilsilanlı süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar üretmek için alkanil-fonksiyonlu SiO_2 (AFSPs) partikülleri hazırlamışlardır. AFSPs´nin hazırlanışında viniltrimetoksilan (VTMS) ve metakriloksi propil trimetoksilan (MPTMS) nötr yoğuşması sayesinde silikon nanopartikül (NPs) ile tepkimesi için ayrı ayrı kullanılmışlardır. Bunun aksine, SiO_2NPs ile MPTMS reaksiyonu, alkali katalizörlü sol-jel tekniği ile de gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen nötr yoğunlaşmış VTMS-SiO_2 ve MPTMS-SiO_2NPs´ ün, vinil trimetoksilan ve metakriloksi propil trimetoksilan´ dan oluşan ince aşı tabakalı bir yüzeye sahip olduğunu, buna karşılık alkali ile katalize edilen MPTMS-SiO_2 nanopartiküller biraz daha kalın bir MPTMS hidrolizat-kondensat kata sahip bir yüzeye sahip olduğunu göstermişlerdir. Polistiren (PS)´ i, bu üç AFSPs´ nin herbirinden stiren (ST) emülsiyon polimerizasyonu ile SiO_2-g-PS parçacıkları hazırlamak için AFSPs lere aşılamışlardır. Homojen SiO_2-g-PS parçacıkları nötr yoğunlaştırılmış MPTMS-SiO_2NPs den PS´ nin gelişmesiyle elde etmişlerdir. Kaplama için SiO_2-g-PS/floroalkilsilan alaşımları sonradan homojen SiO_2-g-PS partiküllerinin süspansiyonunda FDTES (1H, 1H, 2H, 2H-perfloro desil trietoksisilan)´ in doğal hidroliziyle hazırlamışlardır. En küçük SiO_2-g-PS partiküllerin ve yüksek içerikli FDTES´ in kullanımı, yüksek adhezyonlu yüksek oleofobiklik ve

düşük adhezyonlu süperhidrofobiklik sergileyen kaplamanın yaratılmasına katkıda bulunmuştur.

Karaman ve Uçar (2016) poli (2,2,3,4,4,4 Hekzaflorobütil akrilat-glisidil metakrilat) (P (HFBA-GMA)) ince filmleri endüktif olarak bağlı RF plazma reaktörü ile farklı yüzeylere biriktirmişlerdir. Yüzeylere hidrofobiklik kazandırmak için florlu bir polimer ve dayanıklılığı sağlamak içinde epoksi polimer kullanmışlardır. Kaplı pürüzlü tekstil yüzeylerinde uzun florlu yan zincirlerin yüksek tutulumu nedeniyle 150°'den daha büyük su temas açısı elde etmişlerdir.

Karaman ve Yenice (2015) poli (2,2,3,4,4,4 Hekzaflorobütil akrilat) ince filmleri PECVD yöntemiyle silikon wafer ve elektro eğrilmiş PMMA fiber keçe yüzeylerine biriktirmişler. Toksik olmamasından ve düşük yüzey enerjili bir polimer olduğundan hidrofobik yüzey elde etmek amacı ile HFBA monomerini tercih etmişler. Plazma gücünün ve yüzey sıcaklığının, kaplanmış filmlerin kimyasal ve morfolojik yapısı üzerindeki etkilerini incelemişler. FTIR sonuçlarına göre monomerle ilişkili spektral piklerin netliğini en iyi 3 W' lık plazma gücünde kaplanan filmlerde gözlemişler. En iyi kaplama hızını (45 nm/dk) 25 °C 20 W RF plazma güzünde kaplanan filmlerden elde etmişler. Substrat sıcaklığı arttıkça ve plazma güzü azaldıkça kaplama hızının azaldığını gözlemişler. Plazma gücüyle kaplama hızında ki artışı HFBA monomerinin plazma polimerizasyonu için kullanılabilen plazma enerji girdisinin artmasıyla açıklamışlar. Diğer taraftan substrat sıcaklığının etkisini polimerizasyonun substrat yüzeyinde gerçekleşmesine bağlamışlar. Pürüzlü fiber keçe yüzeylerinde 150°'lik su temas açısına ulaşmışlar.

Yapılan literatür taramasına göre daha önce HFBA iCVD yöntemi ile sentezlenmemiştir. Bu nedenle yeni bir yöntem geliştirmek amacıyla tez konumuz bu yön doğrultusunda ilerlemiştir. PHFBA ince filmleri iCVD yöntemi ile sentezlenmiş olup tekstil yüzeylerine hidrofobik özellik kazandırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

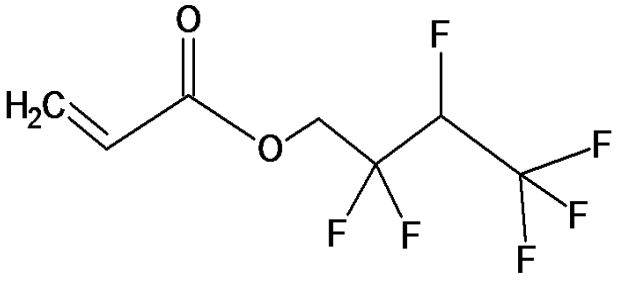
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler çizelge 3.1'de verilmiştir.

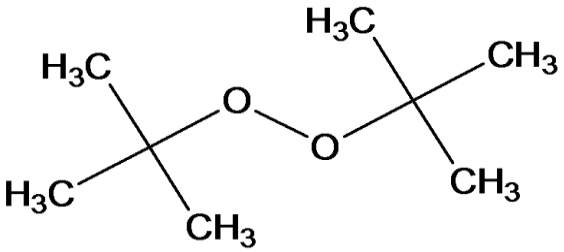
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Kimyasal Yapıları	Satın Alınan Firma	Saflık Derecesi
Etanol	CH_3CH_2OH	J.T.Baker	%95
Amonyum Hidroksit	NH_4OH	Sigma Aldrich	%25-30
Tetraetil Ortosilikat (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Merck Millipore	≥ %99
Asetik Asit	CH_3CO_2H	Sigma Aldrich	≥ %99,8
Aseton	CH_3COCH_3	Sigma Aldrich	≥ %99,8
Hekzafloro bütil akrilat (HFBA)	$H_2C=CHCO_2CH_2CF_2CH(F)CF_3$	Sigma Aldrich	%95
Tert-bütil Peroksit (TBPO)	$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	Sigma Aldrich	%98
İzopropil alkol	$(CH_3)_2CHOH$	Sigma Aldrich	%95

Kullanılan monomer ve başlatıcının kimyasal yapısı şekil 3.1'de verilmiştir.



a. Hekzafloro bütil akrilat



b. Di tert bütil peroksit

Şekil 3.1. Kullanılan monomer ve başlatıcı a. Monomer b. Başlatıcı

3.2. Kullanılan Cihazlar

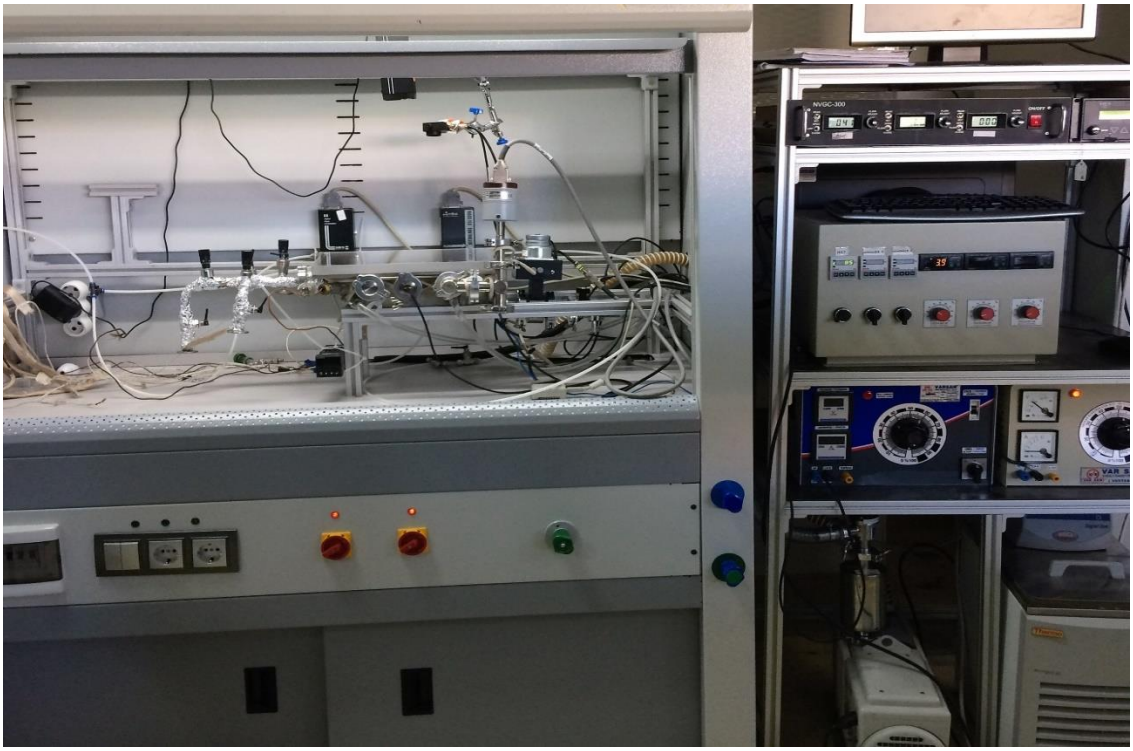
Kullanılan cihazlar kullanım amaçlarıyla birlikte çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz Adı ve Modeli	Kullanım Amacı
iCVD / Iconium nanocoater	Polimerik ince filmlerin sentezinde kullanılmıştır.
Karıştırıcı /	Solüsyonların hazırlığında kullanılmıştır.
pH metre /	Solüsyonların pH ölçümünde kullanılmıştır.
Ultrasonik banyo /	Kaplama öncesi cam yüzeylerin temizliğinde ve silika parçacığının çözelti içerisinde dağılımında kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	0,0001 g duyarlılıktaki terazide silika toz parçacığın tartımı için kullanılmıştır.
DLS / Malvern Zetasizer Nano ZS	Tekstil yüzeyin ve silika parçacığının pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Etüv / JSV0-30T	Tekstil yüzeyinin silika ile muamelesinden sonra kurutma işlemi için kullanılmıştır.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) / ZEISS LS-10 (ZEISS)	Kaplama öncesi ve sonrası tekstil yüzeyin morfolojik yapısı incelenmiştir.
Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) / Bruker Vertex 70	Yüzeylerin kimyasal yapısı incelenmiştir.
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) / Specs EA 300	Yüzeylerin kimyasal yapılarını ortaya çıkarmak için kullanılmıştır.
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) / JEOL JEM-2100 (UHR)	SiO_2 parçacığının boyut dağılımı ve ölçümü için kullanılmıştır.
Yüzey temas açısı / Krüss Easy Drop	Kaplama sonra yüzeylerin temas açıları ölçülmüştür.

3.3. iCVD Sistemi

iCVD sistemi genel olarak polimer ince filmlerin sentezlendiği çelik bir reaktör ile basınç kontrol ekipmanı, akış hızı kontrol sistemleri, sıcaklık parametre kontrol ekipmanlarından oluşmaktadır. Şekil 3.2'de iCVD sistemi tüm ekipmanlarıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 3.2. iCVD Sistemi

3.3.1. Reaktör

iCVD sistemi reaktörü kaplamaların gerçekleştiği, her türlü sıcaklık veya kimyasal reaksiyonlara dayanıklı 21.5 cm x 31 cm x 6 cm ebatlarda paslanmaz çelik malzemeden dizayn edilmiş bölümdür. Şekil 3.3'te iCVD sisteminde polimerizasyonun gerçekleştiği reaktör kısmı verilmiştir.



Şekil 3.3. Reaktör

Reaktör haznesinin yan taraflarında monomer, başlatıcı ve azot gaz akışının sağlandığı, basınç, taban sıcaklığın kontrolünün sağlandığı açıklıklar bulunmaktadır. Kaplama esnasında reaktör tabanına kaplanacak materyal ve kalınlık kontrolünü sağlamak amacıyla silikon wafer yerleştirilmektedir. Polimerizasyon reaksiyonunu aktive etmek için gereken enerjinin sağlandığı 12 dizi tungsten (%99) filament tel substratın 22 mm üzerinde durmaktadır. Reaktörün üzerinde her türlü sıcaklığa dayanıklı, kapak görevini gören lazerden gelen ışığın silikon wafer üzerinden yansımasını sağlamak için kırılmaz malzemeden yapılmış 2 cm kalınlığında kuvars cam bulunmaktadır. Kuvars cam ile reaktör arasında kaçakları önlemek için viton o-ring yerleştirilmektedir.

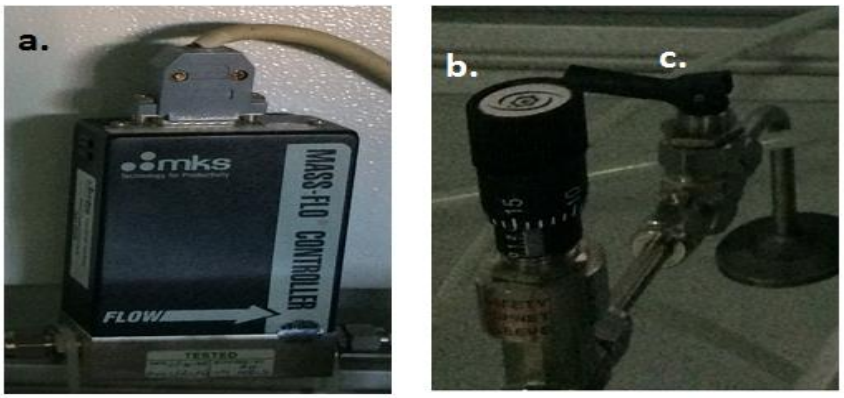
3.3.2. Basınç ve Akış Kontrol Ekipmanları

iCVD sisteminde basınç kontrolü kelebek vana, MKS basınç kontrol edici ve MKS baratron basınç sensörü tarafından sağlanmaktadır (Şekil 3.4). Basınç kontrol edicide PID kontrol sistemi bulunmaktadır. Kaplama için gerekli basınç ne ise MKS basınç kontrol ediciden ayarlanır ve prosedür esnasında istenilen basınç ayarlanıp sabitlenir.



Şekil 3.4. Basınç kontrol ekipmanları a. Basınç kontrol edici b. Kelebek vana c. Basınç sensörü

iCVD sisteminde reaktantlar reaktör içerisine gaz fazında beslenerek reaksiyon gerçekleştirilir. Bu nedenle sıvı fazda bulunan reaktantların sisteme giriş miktarını ayarlamak için belli kontrol ekipmanları bulunmaktadır. Ayrıca sistemin temiz kalması için sürekli bir azot gazı akışı bulunmaktadır. Bu nedenle de bir kontrol ekipmanı bulunmaktadır. Bu akış kontrol ekipmanları iğne vana, kütle akış kontrol edici (MFC) ve aç kapa vanalardır.



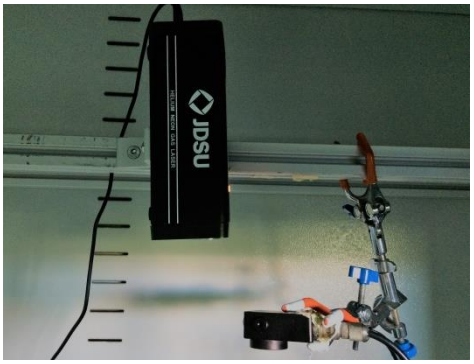
Şekil 3.5. Akış kontrol ediciler a. Kütle akış kontrol edici b-c. İğne vana-Aç kapa vana

3.3.3. Sıcaklık Kontrol Ekipmanı

Reaksiyonların gerçekleşmesi için sıcaklık önemli bir parametredir. iCVD sisteminde sıcaklık kontrol ediciler; ısıtıcı bantlar, varyaklar, termoçiftlerdir. Sıvı fazda bulunan monomerin reaktöre gaz fazda girişi sağlanması için gerektiği durumlarda ısıtılması gerekmektedir. Monomer kabı iletim hattına bağlandıktan sonra ısıtıcı bantlarla sarılıp kontrol edicilerle gerekli ısıya gelmesi sağlanır. Aynı zamanda gazın reaktöre kadar aldığı yolda (iletim hattı) yoğuşmalara yol açmaması için hattın gerekli kısımları da ısıtılmaktadır. Bu da ısıtıcı bantlar ile sağlanmaktadır. iCVD de reaksiyon için gerekli enerji filament tellerden sağlanmaktadır. Filament teller varyak ile ısıtılmaktadır ve tellerle temas halinde olan K tipi termoçift sıcaklığı ölçmektedir. Ölçülen miktar göstergeden okunmaktadır.

3.3.4. Kalınlık Kontrol Ekipmanı

iCVD sisteminde kaplama kalınlığı lazer interferometre ile eş zamanlı olarak yapılmaktadır (Şekil 3.6). Bunun için soğutulmuş alt tabaka üzerine lazer ışınının detektöre yansıyabilmesi için silikon wafer yerleştirilmektedir. Detektöre yansıyan ışığın şiddeti bilgisayar monitöründen kaplama esnasında izlenmektedir. Detaylı anlatımı EK-2 de verilmiştir.



Şekil 3.6. Lazer interferometre

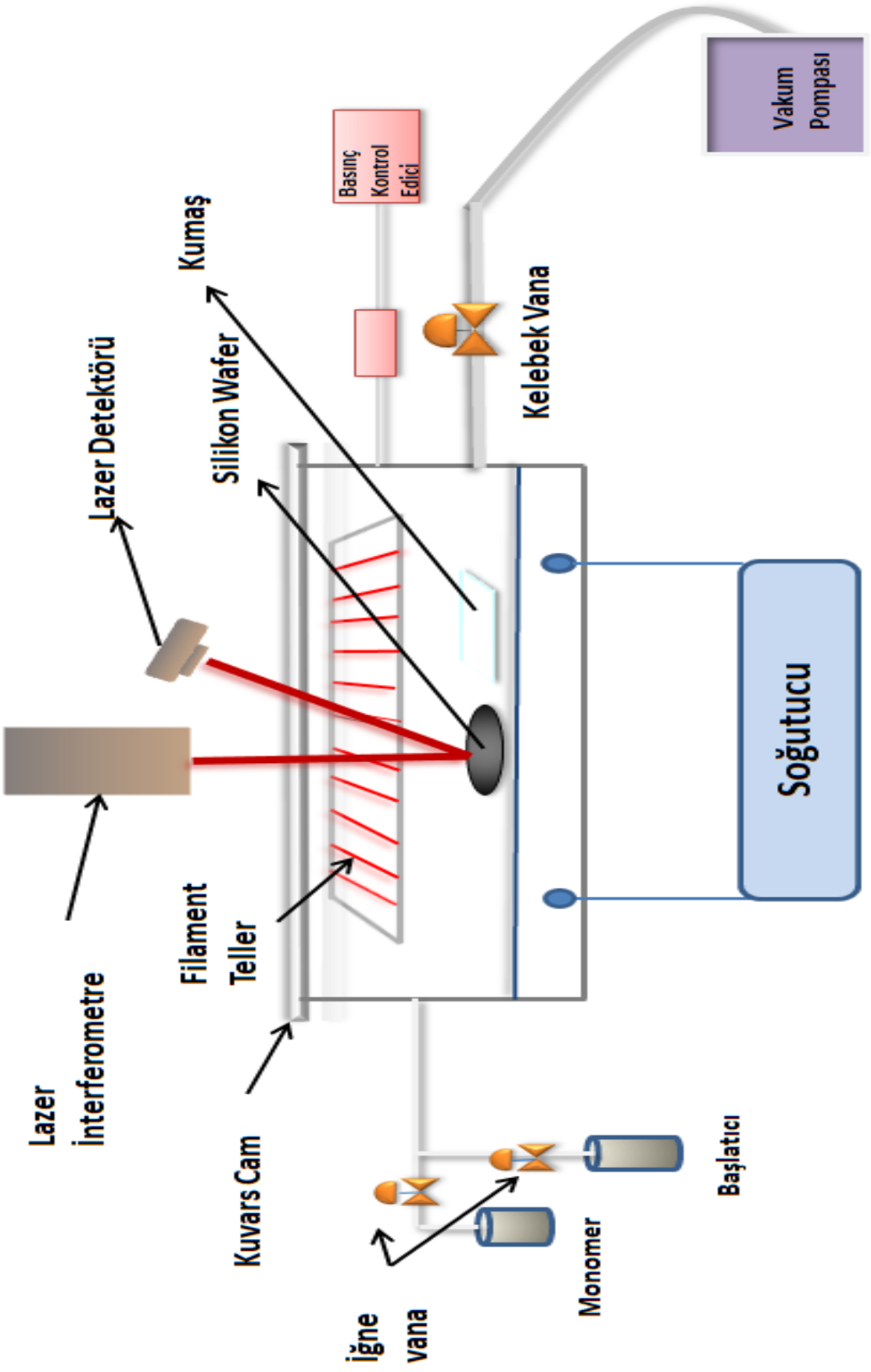
3.4. Deneysel Prosedür

iCVD de genel çalışma aşamaları aşağıda verilmiştir.

- Sistem deneye başlamadan önce temizlik nedeni ile reaktörden azot (N_2) gazı akışı sağlanır.
- Daha sonra sistemi açmak için kısma valfi yardımıyla sistem ile pompa arasında ki bağlantı kesilir ve pompa kapatılır. İçeride ki vakum aç kapa vana yardımı ile kırılır.
- Reaktör tabanına silikon wafer, alüminyum kaplı cam ve kaplanacak ana materyal soğutulmuş alt tabakaya filament tellerin altına gelecek şekilde yerleştirilir. Termoçift filament tele tutturulur.
- Lazer interferometre silikon wafer'dan detektöre yansıyacak şekilde ayarlanır.
- Reaktörün içerisi tekrardan vakuma almak için kuvars cam ile kapatılır. Vakum pompası açılır.
- Reaktörün besleme hattına monomer ve başlatıcı bağlanır. Monomer eğer ısıtılacak ise monomer kabına termoçift bağlanır ve ısıtıcı bantlar ile sarılır. Gereken ısı değeri sıcaklık kontrol sistemi ile ayarlanır.
- İğne ve aç-kapa vanalar açılarak monomer kabı, başlatıcı kabı ve reaktör içinde ki safsızlıkları uzaklaştırmak için 10-15 dk N_2 gaz akışı sağlanır.
- Deney aşamasında N_2 kapatılır, reaktöre sadece monomer ve başlatıcı beslenir.
- Taban sıcaklığı istenilen değere ayarlanıp sabitlenir. Kalibrasyon sırasında oda sıcaklığında ayarlanır ve kalibrasyondan sonra gereken sıcaklığa getirilir.

- Basınç çalışma koşuluna göre ayarlanır ve filament sıcaklığı monomerde bozulma ya da ani basınç değişimi olmaması için kademe kademe artırılır.
- Kaplama kalınlığı lazer şiddetine bağlı olarak bilgisayardan kontrol edilir.
- Kaplama sonlandıktan sonra monomer, başlatıcı, pompa ve sıcaklığın reaktörle bağlantısı kesilip reaktöre yeniden N_2 gaz akışı sağlanır.

Şekil 3.7' de iCVD proses şeması verilmiştir.



Şekil 3.7. iCVD Proses Şeması

3.5. P(HFBA)'nın iCVD Yöntemi ile Sentezi

HFBA ince filmleri başlatıcı (Di-tert bütil peroksit (TBPO)) eşliğinde polyester (PET) çözgü örme kumaş (117 gr/m^2), silikon wafer ve alüminyum kaplı cam üzerine biriktirilmiştir. Kalınlık ölçümü tayini için silikon wafer ve FTIR analizleri içinde alüminyum kaplı cam kullanılmıştır. HFBA'nın oda sıcaklığında ki buhar basıncı yüksek olduğundan (25 °C' de 3.5 torr) sisteme oda sıcaklığında beslenmiştir. Reaktör basıncı sabit tutulmuştur. Filament sıcaklığı, substrat sıcaklığı, monomer ve başlatıcı akış oranları bağımsız parametre olarak seçilmiştir. İlk deneylerde HFBA ince filmlerinin başlatıcı olmadan biriktirilebilirliği incelenmiştir. Substrat sıcaklığının kaplama hızına etkisini incelemek için substrat sıcaklığı olarak birkaç sıcaklıkta çalışılmıştır ve diğer değerler sabit tutulmuştur. Çalışma şartlarının etkisi detaylı olarak daha sonra ki bölümlerde tartışılacaktır.

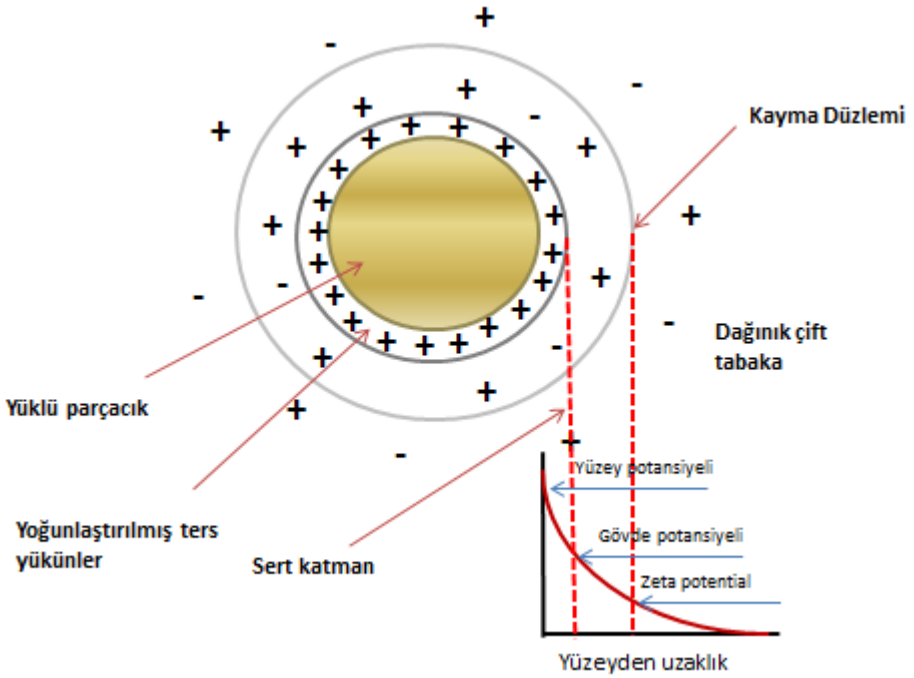
HFBA ince filmlerinin biriktirildiği yüzeylerin kimyasal yapıları FTIR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleriyle ortaya çıkarılmıştır. FTIR spektrumu, 64 taramada ortalama 4 cm^{-1} çözünürlük ile 400-4000 cm^{-1} aralığında yansıma modu altında elde edilmiştir. Polimer yüzeylerin XPS analizi, monokromatize Al kaynağı ile donatılmış bir spesifik spektrometre kullanılarak yapılmıştır. Kumaşın kaplamadan önce ve sonra morfolojik yapısı SEM ile incelenmiştir. Temas açısı ölçümleri, oda sıcaklığında damıtılmış su kullanılarak yüzeyde dört noktadan alınan değerlerin ortalaması olarak gerçekleştirilmiştir.

3.6. SiO_2 Nanoparçacıkların Sentezi ve Kumaşın Muamelesi

Şekil 3.10 çözeltide yüklü bir parçacığın etrafindaki iyonların dağılımını göstermektedir. Bir parçacığı çevreleyen sıvı tabaka iki kısımdan oluşur: iyonların kuvvetle bağlandığı bir iç bölge (gövde katmanı) ve daha seyrek birleşmiş olan bir dış (dağınık) bölge. Dağınık katman içinde, içinde iyonların ve parçacıkların kararlı bir varlık oluşturduğu göreceli bir sınır vardır. Bir parçacık hareket ettiği zaman (örneğin yer çekimi nedeniyle), bu sınır içindeki iyonlar parçacık ile birlikte hareket eder. Sınırın ötesinde olan iyonlar partikül ile birlikte hareket etmez. Bu sınırdaki elektrik potansiyeli zeta potansiyelidir ve elektrostatik etkileşimin gücünü tanımlar (Hunter, 1988).

Zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktör pH' dır. Kimyasal olarak basit yüzeylerin çoğu, pH değiştiğinde ortak bir model gösterecektir. Alkali ekleyerek pH

artacak, yüzey daha negatifleşecek ve zeta potansiyeli bunu izleyecektir. Asit eklenirse iyonlaşma, hidroksil iyonlarının kaybına neden olur ve bu da yüzeyi daha pozitif hale getirecektir. Dolayısıyla bu durumda malzeme, düşük pH' da daha pozitif, yüksek pH 'da daha negatif olmaktadır. Bu eğri izo-elektrik nokta olarak adlandırılan sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olabilir. Bu normalde kolloidal sistemin en az kararlı olduğu pH 'dır.

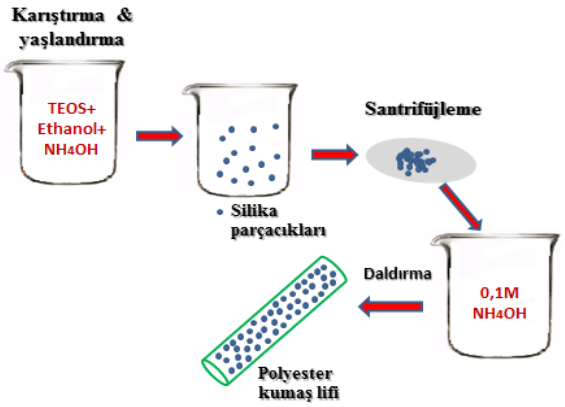


Şekil 3.10. Yüklü bir parçacık etrafındaki iyonların dağılımını gösteren şematik diyagram

Süperhidrofobik yüzey elde etmek için gereken diğer bir etken yüzey pürüzlülüğünü artırmaktır. Bu nedenle yaygın bir yöntem olan silika parçacıkları kumaş ile muamele edilmiştir. SiO_2 nanoparçacıkları (NP_s) modifiye Stöber metoduna göre sentezlenmiştir (Stober ve Fink, 1968). Şekil 3.11' de SiO_2 sentezinin proses şeması verilmiştir. Başlatıcı olarak tetraetil orto silikat (TEOS), alkol olarak etil alkol ve katalizör olarak amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. Bir saat kuvvetli karıştırmadan sonra, çözelti oda sıcaklığında 12 saat yaşlandırılmıştır. Şekillendirilen silika parçacıkları 1000 rpm'de 2 dakika santrifüj edilerek çökeltilmiştir.

Elde edilen toz partiküllerin kumaşla daha iyi etkileşime girebilmesi için pH' ın bir fonksiyonu olarak zeta potansiyel çalışması yapılmıştır. Bu nedenle numunelerin izo-elektrik noktaları belirlenmiştir. 50 mL 0.1 M'lık amonyak çözeltisi (NH_3)

hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı, asetik asit (CH_3COOH) ile 2'ye ayarlanmıştır. Önceden kurutulmuş silika parçacıkları hazırlanan çözeltiye ilave edilmiştir. Elde edilen solüsyon bir manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. PET kumaş çözeltiye karıştırma esnasında ilave edilmiş ve 24 saat daha karıştırılmıştır. İşlemden sonra, kumaş 75 °C' de 20 dakika boyunca kurutulmuş, nihayet modifiye kumaş elde edilmiştir. İşlemlerin tümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Silika nanoparçacık sentezi proses şeması

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) Yöntemi ile Poli(Hekzafloro bütil akrilat) (HFBA) İnce Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

iCVD polimerizasyonu için iki önemli parametre vardır. Birincisi monomerin kısmi basıncı (Pm), ikincisi ilgili sıcaklıktaki monomerin doyma basıncı (Psat) dır. Doyum oranı, Pm / Psat değerine eşittir ve yüzey üzerinde absorbe monomer konsantrasyonunu, film büyüme oranını, oluşan polimer filmin ortalama molekül ağırlığını ve elde edilen konfarmallik derecesini belirler (Gleason, 2015).

Düşük Pm / Psat değerlerinde, denge adsorpsiyonu monomerin tek katmanından daha düşük olur; ve denge yüzeyi konsantrasyonu Pm / Psat ile neredeyse doğrusaldır. Pm / Psat'ın ara değerlerinde, çok katmanlı monomer biçimi bulunur ve Pm / Psat> 1.0'de monomer sıvı yoğunlaşması oluşur. Aşırı doymuş koşullarda iCVD daha az konformaldir ve filmler düzensizdir. Yüksek kaliteli, homojen filmler elde etmek için geçerli olan kural, adsorbe olmuş monomer tekli tabakalara yol açan koşullar altında yürütülmesidir. Birçok monomere göre, Pm / Psat 0.4 ile 0.7 aralığına karşılık gelir (Tao ve Anthamatten, 2012).

Herhangi bir sıcaklıkta ki doymuş buhar basıncını belirlemek Clasius-Clapeyron denklemine dayanmaktadır. Bilinen iki sıcaklığa karşılık gelen doymuş buhar basıncı 3. sıcaklıkta ki doymuş buhar basıncının belirlenmesine yardımcı olur. Örneğin HFBA monomeri 40 °C'de 8 torr[2], 48 °C'de 12 torr[3] doymuş buhar basıncına sahiptir. Bu iki değer, denklem 1.10'da yerine koyularak ΔH değeri 42.33 kj/mol olarak bulunmuştur. Daha sonra ki denklemlerde bu değer sabit tutulmuştur.

$$\ln \frac{Psat\ (T2)}{Psat\ (T1)} = \frac{-\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T2} - \frac{1}{T1}\right) \qquad (1.10)$$

Burada:

Psat : Monomerin doyma buhar basıncı

ΔH : Buharlaşma entalpisi

R : Gaz sabiti'dir.

[2] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/474452?lang=en&region=TR

[3] http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2055351.html

HFBA'nın 25 °C'de doymuş buhar basıncı 3.5 torr olarak hesaplanmıştır. iCVD sisteminde monomer ve başlatıcı buhar akışının reaktöre, herhangi bir yoğuşmaya maruz kalmadan kesintisiz akması önemli bir faktördür. HFBA monomerinin 25 °C'de 3.5 torr gibi bir basınca sahip olması bu faktöre göre avantaj sağlamış ve monomer kabı ısıtılmadan monomerin reaktöre beslenmesi sağlanmıştır.

Monomer akışı, aşağıda ki denklemle bir denge içerisinde reaktöre verilmektedir:

$$Fr = c^* (Psat-Preak)\ sccm \qquad (1.11)$$

Burada:

Fr : Monomer akış hızı

Psat : Monomerin doyma buhar basıncı

Preak : Reaktör basıncı

c : İletkenlik katsayısı'dır.

Denklem 1.11'e göre reaktöre buhar akışının sürekli olabilmesi için doymuş buhar basıncı ile reaktör basıncı arasında belirli bir farkın olması gerekmektedir. Yapılan hesaplamalara göre birikimin gerçekleştiği en ideal basınç 1100 mtorr olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 4.1'te verilen deneysel parametrelere göre PHFBA ince filmleri başarılı bir şekilde hem kumaş yüzeyine hem de silikon wafer yüzeyine biriktirilmiştir. Reaktör basıncı sabit oranlarda tutulmuş buna göre substrat sıcaklığı ve akış hız parametreleri değiştirilerek kaplama hızında ki değişim incelenmiştir. Buna ek olarak, bazı çalışmalarda azot (N_2) gazı toplam akış hızını 4 sccm'de sabit tutmak için reaktöre monomer ve başlatıcı ile eş zamanlı olarak beslenmiştir.

Çizelge 4.1. iCVD yöntemi ile sentezlenen PHFBA ince filmlerin deneysel parametreleri

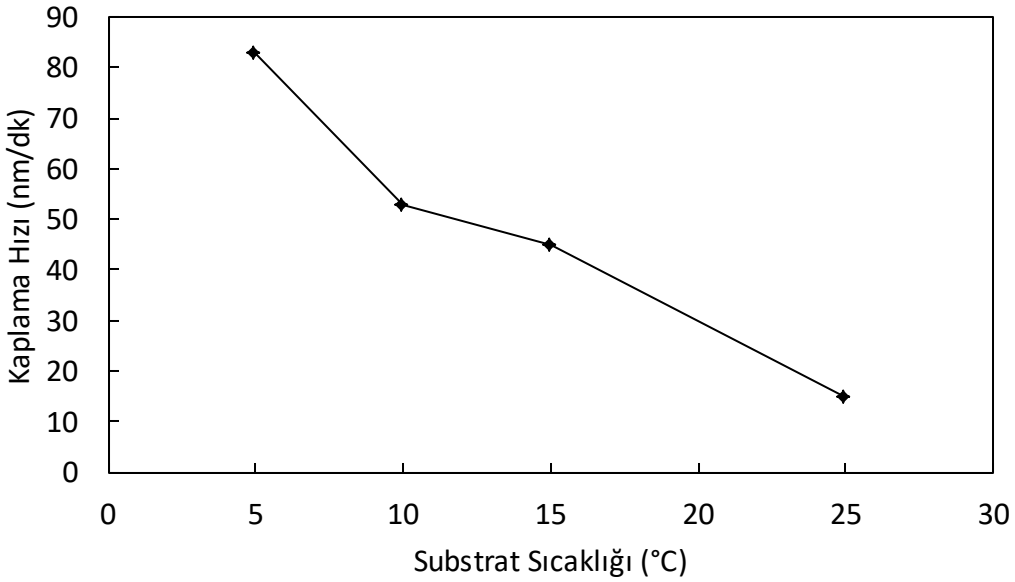
Substrat Sıcaklığı (°C)	Filament Sıcaklığı (°C)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Monomer Akış Hızı (sccm)	Başlatıcı Akış Hızı (sccm)	Azot (N_2) Akış Hızı (sccm)	Kaplama Hızı (nm/min)
5	150	1100	2	2	0	-
5	200	1100	2	2	0	83
5	200	1100	2	0	2	-
5	250	1100	2	2	0	37
5	250	1100	2	0	2	-
5	200	1100	2	2	0	83
10	200	1100	2	2	0	53
15	200	1100	2	2	0	45
25	200	1100	2	2	0	15
5	200	1100	1	2	1	62
5	200	1100	2	2	0	83
5	200	1100	2	1	1	20
5	200	1100	2	0.5	1.5	18
5	200	1100	2	0	2	-

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar gibi, iCVD'deki başlatıcılar orta derecedeki sıcaklıklarda radikaller oluşturacak şekilde parçalanan termal olarak kararsız türlerdir. iCVD'de bir başlatıcı türünün kullanımı gerekli olan enerji girdisini azaltır. Sadece düşük filament sıcaklıkları değil aynı zamanda film büyümesini hızlandırır ve aynı anda moleküler ağırlık kontrolünü sağlar (Chan, 2005). Çizelge 4.1'e göre çalışmalarımızda başlatıcı kullanılmadığı durumda kaplamanın olmadığı gözlemlenmiştir.

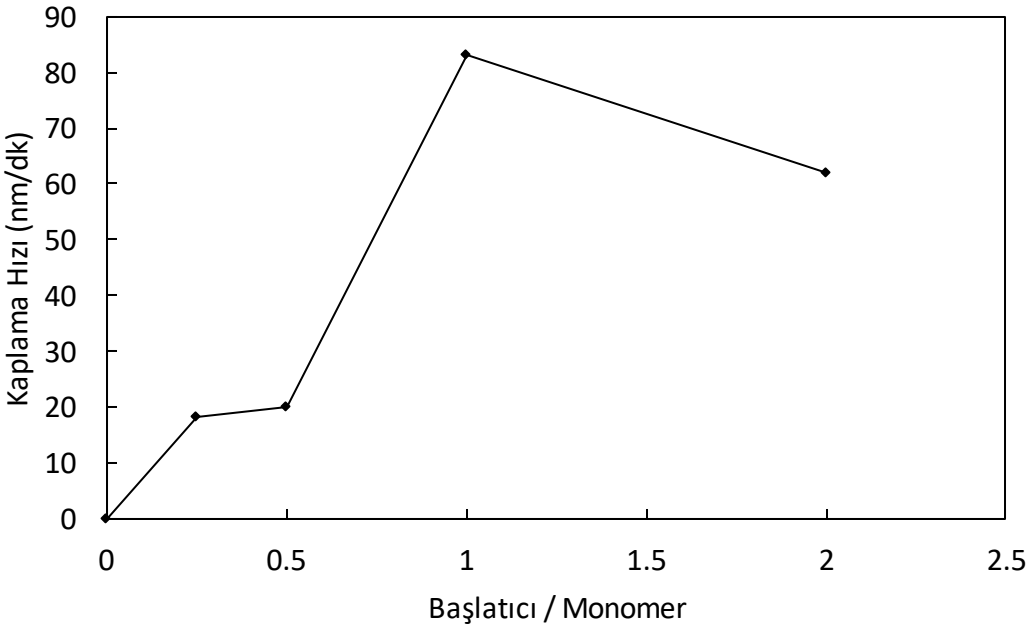
iCVD sisteminde polimerizasyon substrat yüzeyinde gerçekleşir ve ortaya çıkan piroliz ürünleri, bir film oluşturmak üzere tepkimeye girerek bir alt tabakaya adsorbe edilir. Birçok polimerik filmin büyümesi adsorpsiyon sınırlamalarına tabi olduğundan, hızlı film büyümesi için serin substratlar gereklidir (Lau ve ark., 2006). Bu durumda şekil 4.1'de en yüksek kaplama hızının (83 nm/dk) kullanılan en düşük substrat sıcaklığında (5 °C) elde edilmesi beklenilen bir durumdur.

Şekil 4.2'de başlatıcı/monomer akış oranının kaplama hızına etkisi incelendiğinde en yüksek kaplama hızı 83 nm/dk olarak bulunmuştur. Başlatıcı/monomer akış oranı 1'den sonra kaplama hızında bir düşüşün olduğu gözlemlenmiştir. iCVD polimerinin büyüme hızı doyum oranıyla (Pm / Psat) doğru orantılıdır ve bu değer arttıkça kaplama hızı da artacaktır. Pm / Psat değerine ilişkin hesaplamalar başlatıcı/monomer oranının 0, 0.25, 0.5 ve 1 olduğu noktalarda 0.53, 2 olduğu noktada 0.26 olduğunu göstermiştir. Bu durumda azalan monomer

konsantrasyonun da etkisi dahilinde azalan Pm / Psat değeriyle başlatıcı / monomer oranının 2 olduğu noktada kaplama hızında ki düşüş olası bir durumdur.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda kaplama hızının etkisi



Şekil 4.2. Akış oranlarının kaplama hızına etkisi

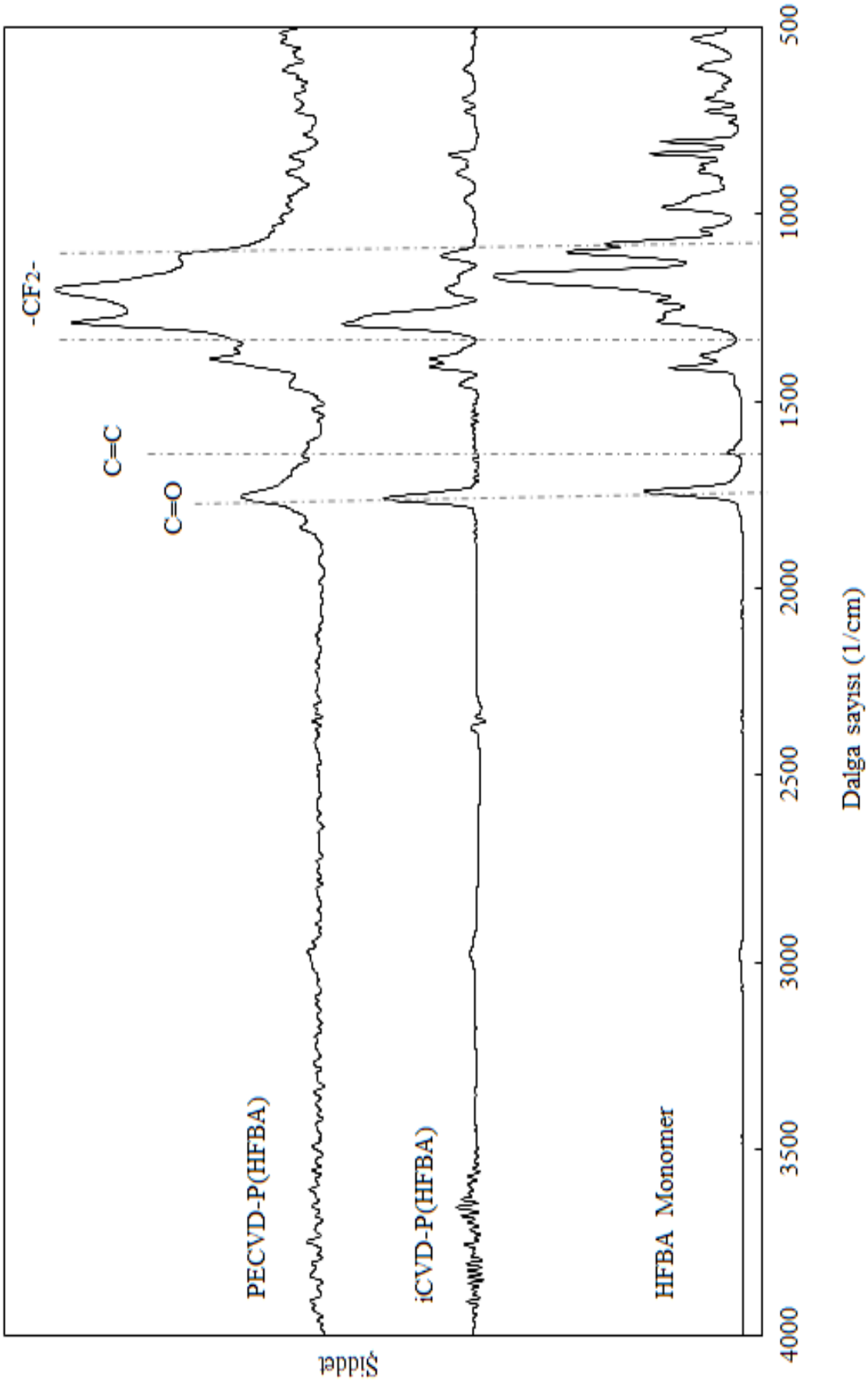
4.2. iCVD Yöntemi ile Sentezlenen PHFBA İnce Filmlerin FTIR Sonuçları

Şekil 4.3'de HFBA monomeri, iCVD-P(HFBA) ve PECVD-P(HFBA) ince filmlerine ait FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. iCVD ile kaplanan PHFBA ince filmi 5 °C substrat sıcaklığı, 200 °C filament sıcaklığı, 1100 mtorr basınç şartlarında çalışılmış olup, 52 nm/dk kaplama hızı ve 500 nm film kalınlığına sahiptir. PHFBA filmine ait pik yoğunlukları 1759 cm^{-1} (C=O gerilimi) de normalize edilmiştir. HFBA monomer spektrumu, şu pikler ile tanımlanabilir: C=O piki (1758 cm^{-1}), C=C piki (1641 cm^{-1}), C-H bağı (1500-1350 cm^{-1}), asimetrik $-CF_2-$ piki (1297 cm^{-1}), simetrik $-CF_2-$ piki (1207 cm^{-1}), CFH-CF_3 bağı (1114 cm^{-1}) (Gürsoy ve Karaman, 2016). iCVD ile sentezlenen PHFBA filmine ait spektrum incelendiğinde HFBA monomer spektrumunda yer alan C=C piki (1641 cm^{-1}) yer almamaktadır. Sadece monomer spektrumunda yer alan bu pikin iCVD-PHFBA spektrumunda bulunmaması polimerizasyonun bu bağ (C=C) üzerinden devam ettiğinin kanıtıdır.

1000-1500 cm^{-1} pikleri arasında beliren -CF_2- ve CFH-CF_3 gerilmeleri hem monomer ve hem de polimer spektrumunda bulunmaktadır. Bu durum bağların bozunmadan iCVD' de substrat yüzeyine başarılı bir şekilde polimerleştirilebildiğini kanıtlamaktadır. iCVD ile sentezlenen PHFBA ince filmleri PECVD ile sentezlenenler ile karşılaştırıldığında piklerin daha keskin ve dar olduğu gözlemlenmiştir. iCVD' de kaplanan PHFBA filmleri üstün bir yapısal korunum göstermişlerdir.

Çizelge 4.2. HFBA monomerine ait spektrum pikleri

	PHFBA_iCVD film	PHFBA referans
Pik	Dalga sayısı (1/cm)	Dalga sayısı (1/cm)
C=O	1759	1758
C=C	1641	1641
C-H	1450-1397	1500-1350
-CF2- (asimetrik)	1290	1297
-CF2- (simetrik)	1205	1207
CFH-CF_3	1111	1114



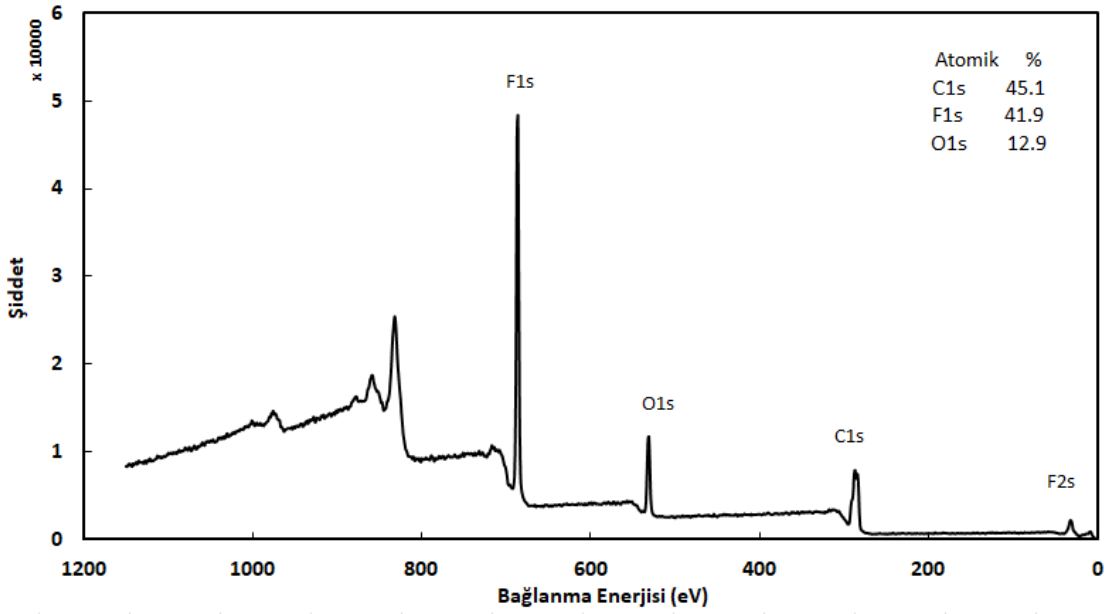
Şekil 4.3. HFBA monomer - iCVD PHFA – PECVD PHFBA FTIR analizi

4.3. iCVD Yöntemi ile Sentezlenen PHFBA İnce Filmlerin XPS Sonuçları

Şekil 4.4 silikon wafer üzerine kaplanmış PHFBA filmine ait genel tarama spektrumunu göstermektedir. Bu kaplama 5 °C substrat sıcaklığı, 1100 mtorr basınç, 32 nm/dk hız, 1.4 sccm monomer akış oranı ve 1.4 sccm başlatıcı akış oranı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3 genel tarama spektrumundan elde edilen C, O ve F atomlarının yüzdelik oranlarının teorik oranlar ile karşılaştırmasını vermektedir. Deneysel olarak elde edilen değerler ile PHFBA filmlerin kimyasal formülünden hesaplanan teorik değerler arasında mükemmel bir uyum gözlemlenmektedir. Bu gözlem, tıpkı FTIR analiz sonucunda da gösterildiği gibi, kaplama neticesinde HFBA fonksiyonelliğinin korunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. XPS genel tarama spektrumuna göre C, O, F atomlarının yüzde oranları

	Karbon (%)	Flor (%)	Oksijen (%)
PHFBA teorik	46.7	40.0	13.3
iCVD-PHFBA	45.1	41.9	12.9
PECVD-PHBA	53.1	34.4	12.5



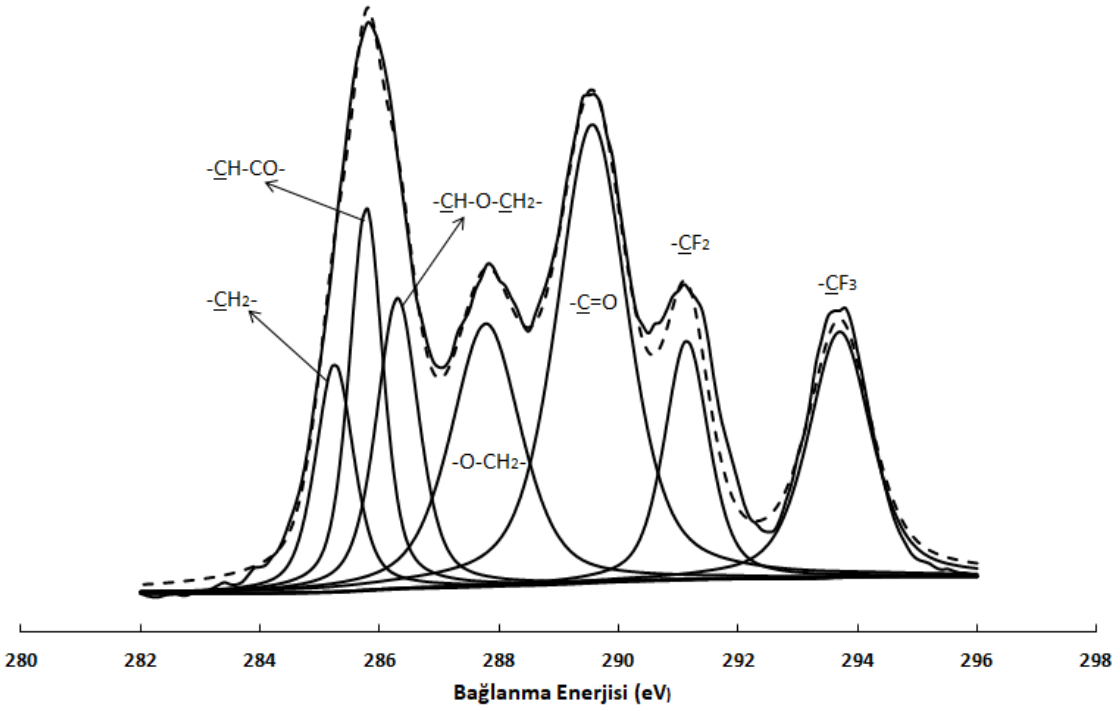
Şekil 4.4. PHFBA genel tarama spektrumu

Şekil 4.5 spektrum çözümlemesi ile birlikte kimyasal bağlanma durumlarını araştırmak için PHFBA filmlerine ait yüksek çözünürlüklü C1s spektrumlarını vermektedir. PHFBA filminin XPS taramalarında yedi farklı C1s türü görünmektedir: -C*F_3 (293.4 eV), -C*F_2- (290.9 eV), -C*=O (289.2 eV), -CH_2-CHF_2-C*-HF- (287,5

eV), -O-C*H_2- (286.2 eV), -C*H-CO- (285.5 eV), -C-C*H_2-C- (285.0 eV)(Gürsoy ve Karaman, 2016). Çizelge 4.4 CF_2 ve CF_3 grupları için fonksiyonel ilave grupları içeren monomer biriminin kimyasal yapısının iCVD polimerizasyonu sırasında korunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. C1s spektrumu deneysel ve teorik bağlanma enerjisi değerleri

		Literatüre ait bağlanma enerjisi değerleri (eV)	Deneysel bağlanma enerjisi değerleri (eV)
C1s	-C*F_3	293.4	293.6
	-C*F_2-	290.9	291.1
	-C*=O	289.2	289.5
	-CH_2-CHF_2-C*-HF-	287.5	287.8
	-O-C*H_2-	286.2	286.2
	-C*H-CO-	285.5	285.8
	-C-C*H_2-C-	285.0	285.2

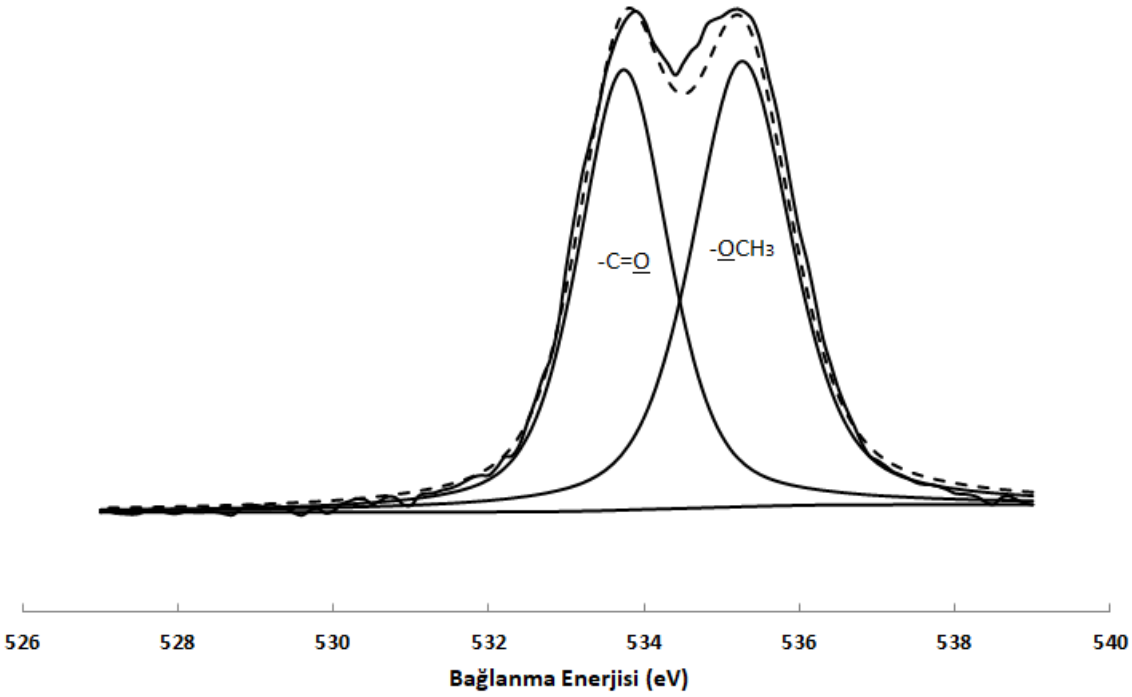


Şekil 4.5. Silikon wafer yüzeyinden alınmış PHFBA filmine ait C1s spektrumu

Şekil 4.6 spektrum çözümlemesi ile birlikte kimyasal bağlanma durumlarını araştırmak için PHFBA filmlerine ait yüksek çözünürlüklü O1s spektrumlarını vermektedir. Çizelge 4.5'de belirtildiği üzere PHFBA filminin XPS taramalarında iki farklı O1s türü görünmektedir: (Chan ve Gleason, 2005). O1s spektrumuna ait bağlanma enerjileri literatürde belirtilen bağlanma enerjileriyle bir uyum içerisindedir. Bu da bu bağlanma enerjilerinin iCVD PHFBA ince filmlerine ait olduğunu kanıtlar durumundadır.

Çizelge 4.5. O1s spektrumu deneysel ve teorik bağlanma enerjisi değerleri

		Literatüre ait bağlanma enerjisi değerleri (eV)	Deneysel bağlanma enerjisi değerleri (eV)
O1s	-C=O*	532.2	533.7
	-O*-CH_3	533.7	535.2



Şekil 4.6. Silikon wafer yüzeyinden alınmış PHFBA filmine ait O1s spektrumu

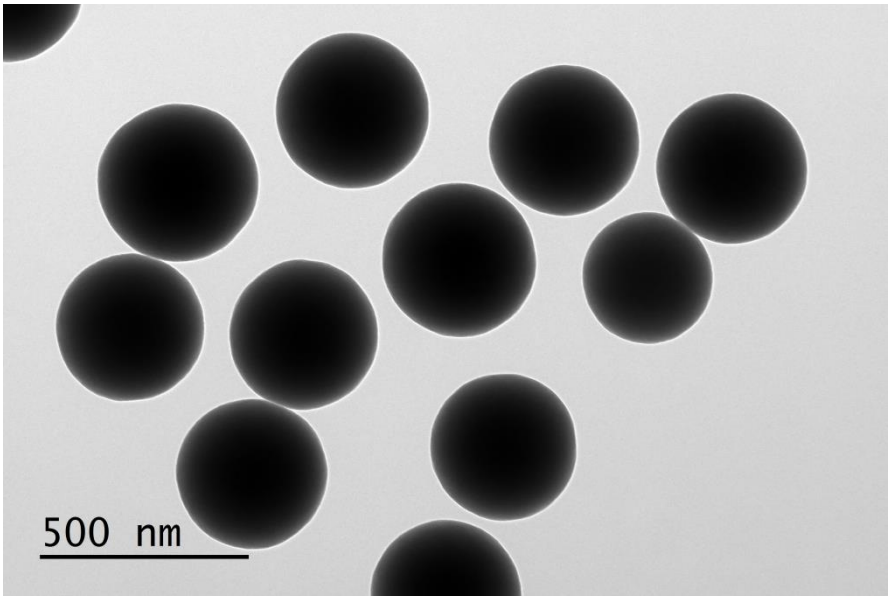
4.4. SiO_2 Çözeltisine Ait TEM ve SEM Sonuçları

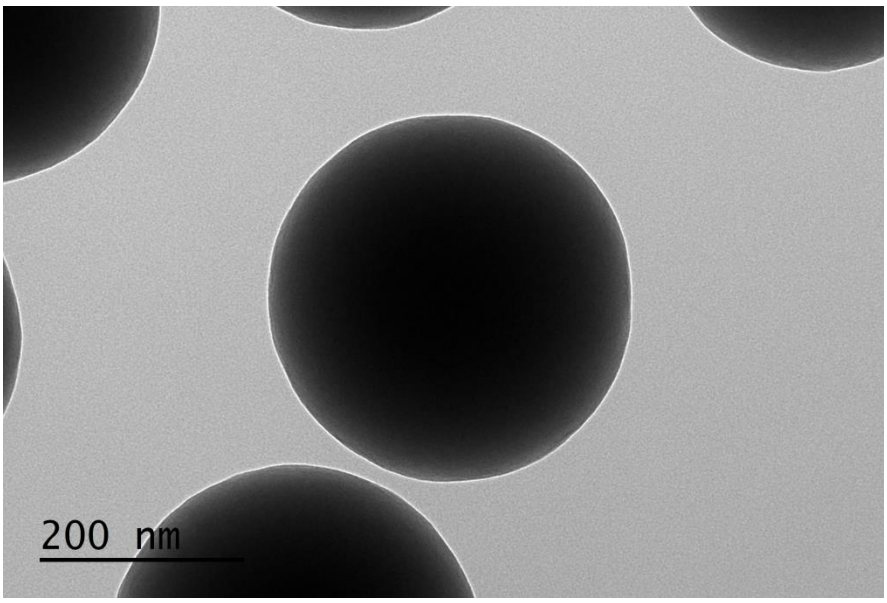
SiO_2 toprağın ana bileşenidir ve doğada bol miktarda bulunur. Sentezlerde basitlik ve kimyasal olarak kararlı olması nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Dahası, *in vivo* olarak, 300 nm'den büyük silika parçacıklarının toksisitesi tespit edilmemiştir (Wang ve ark., 2016).

Bogush ve Zukoski (1991)' ye göre boyut ve dağılımı için beş farklı parametre önemli rol oynar:

1. TEOS konsantrasyonu
2. Su konsantrasyonu
3. Alkol etkisi
4. Amonyak konsantrasyonu
5. Reaksiyon sıcaklığı

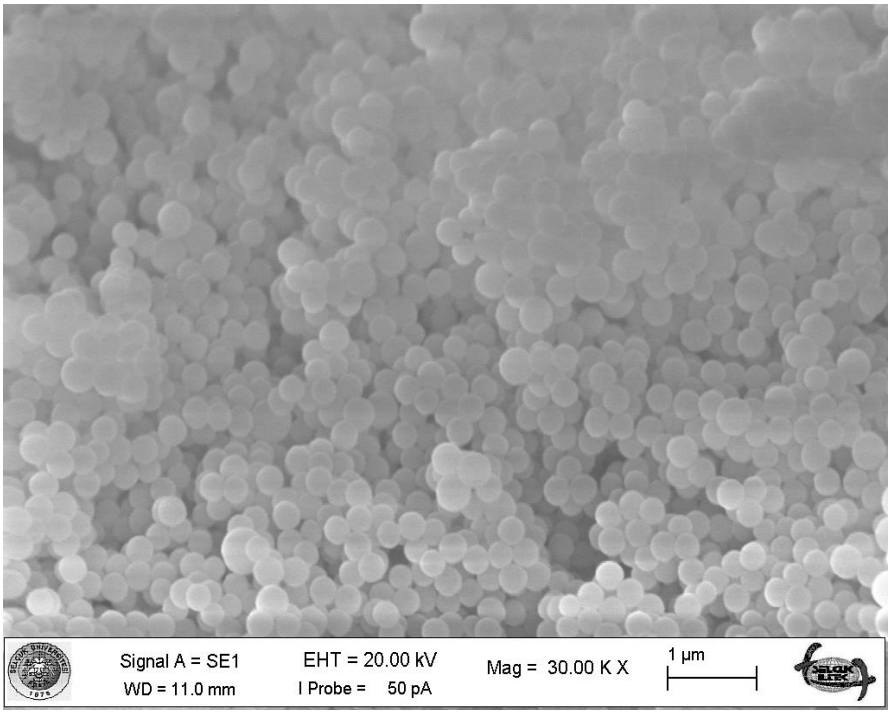
Rao ve ark. (2005)' na göre suyun konsantrasyonu arttıkça nanopartikül boyutu azalmaktadır. Bu nedenle solüsyon hazırlama sırasında su eklemeyi ihmal ederek nanopartikül boyutunun daha büyük olması sağlanmıştır. SiO_2 nanoparçacıkları Stöber metoduna göre katalizör olarak amonyum hidroksit kullanarak etanol içerisinde modifiye edilmiş tekli dağılımlı (monodispers) şekilde üretilmiştir. Nanopartikül dağılımını ve boyutunu ölçeklendirmek, analiz etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Şekil 4.7'de 50 ml etanol (CH_3CH_2OH), 3 ml amonyum hidroksit (NH_4OH) ve 1.5 ml TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) ile hazırlanan silika nanopartiküllerine ait TEM görüntüleri verilmektedir. Çökeltilmiş nanopartikül boyut aralığı 240-375 nm'dir. Şekil 4.7'de boyut aralığının bu şekilde olması açıkça görünmektedir. Açıkçası SiO_2 partikülleri arasında pürüzlü bir yüzeye neden olan, süperhidrofobik kaplamaların oluşumuna neden olan geniş boşluklar olduğu bellidir.





Şekil 4.7. SiO_2 parçacıkların TEM görüntüleri

Şekil 4.8 SiO_2 nanopartikül SEM görüntüsü, toz parçacığın 30.00X büyütmesini göstermektedir. Çökelme sonrası bir kümelenme var gibi görünse de titrasyon işlemi ile bu sorun giderilmiş homojen bir şekilde dağılımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. SiO_2 parçacıkların SEM görüntüleri (50 ml Etanol (CH_3CH_2OH), 3 ml Amonyum hidroksit (NH_4OH), 1,5 ml TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$)

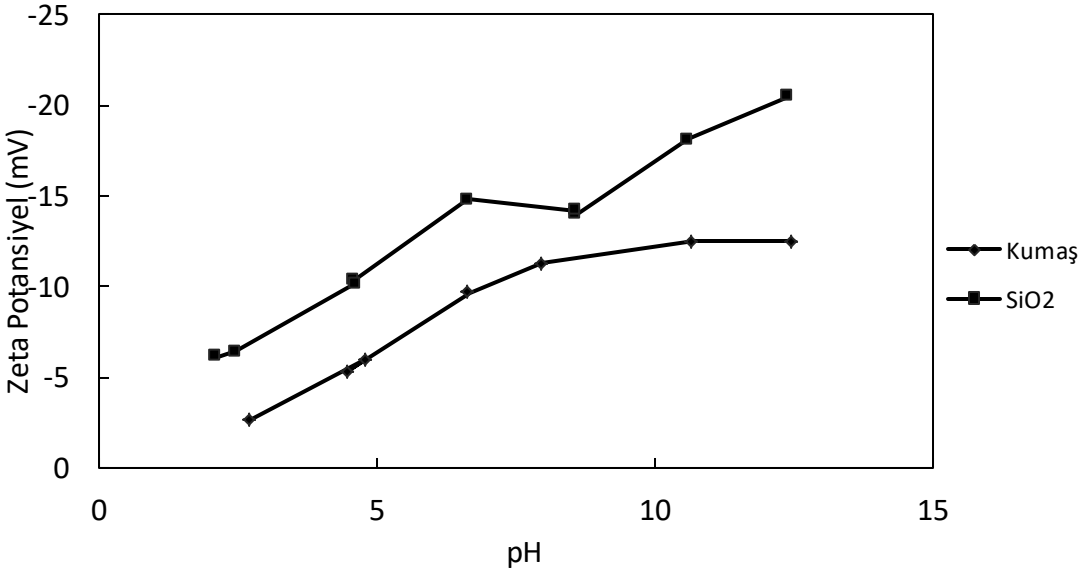
4.5. Ham Kumaş ve SiO_2 Çözeltisine ait Zeta potansiyel Sonuçları

Bir kolloidal dispersiyonun zeta potansiyeli, partiküller arasındaki elektrostatik iticiliğin bir ölçümüdür ve dağılım kararlılığının bir göstergesi olarak kullanılabilir. Süspansiyondaki tüm parçacıkların büyük negatif veya pozitif bir zeta potansiyeli varsa, birbirlerini itmeye eğilimli olurlar ve parçacıkların bir araya gelme eğilimi yoktur.

İzoelektrik nokta sıfır zeta potansiyeli noktası olarak tanımlanır. Elektrostatik olarak stabilize edilen bir numune için, izoelektrik nokta, itici kuvvetlerin en zayıf olmasından ötürü çoğunlukla en az stabilite noktasıdır. Kumaşa ait pH ölçümü 2,75, silika partiküllerine ait pH ölçümü 2,12 olarak verilmiştir. İzoelektrik noktaya yaklaşımı sağlamak için kumaş pH'ı 2 ye ayarlanmış bir asetik asit çözetisi ile muamele edilmiştir. Bu şekilde silika partikülleri ile kumaş yüzeyi arasında etkileşimi arttırmak amaçlanmıştır.

Şekil 4.9 tekstil numunesi ve silikon dioksit numunesi için pH 'ın bir fonksiyonu olarak ölçülen zeta potansiyelini göstermektedir. PH' ın nötralizesinin ayarlama doğruluğunu artırmak için 0.25 mM HCl, 0.025 mM HCl ve 0.25 mM NaOH olmak üzere üç farklı konsantrasyonda titrant kullanılmıştır. Her bir pH ölçüm analizini

doğrulamak için 3 kez tekrarlanmıştır. İzoelektrik nokta belirlenmesi için pH 12 ile pH 2 arasında zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır.

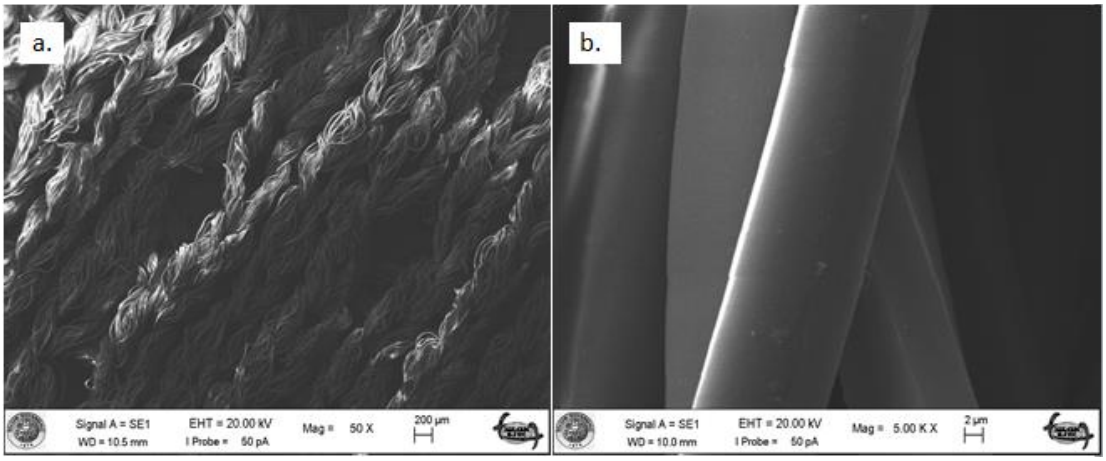


Şekil 4.9. Kumaş ve SiO_2 Çözeltisine ait Zeta potansiyelinin pH deneysel eğrisi

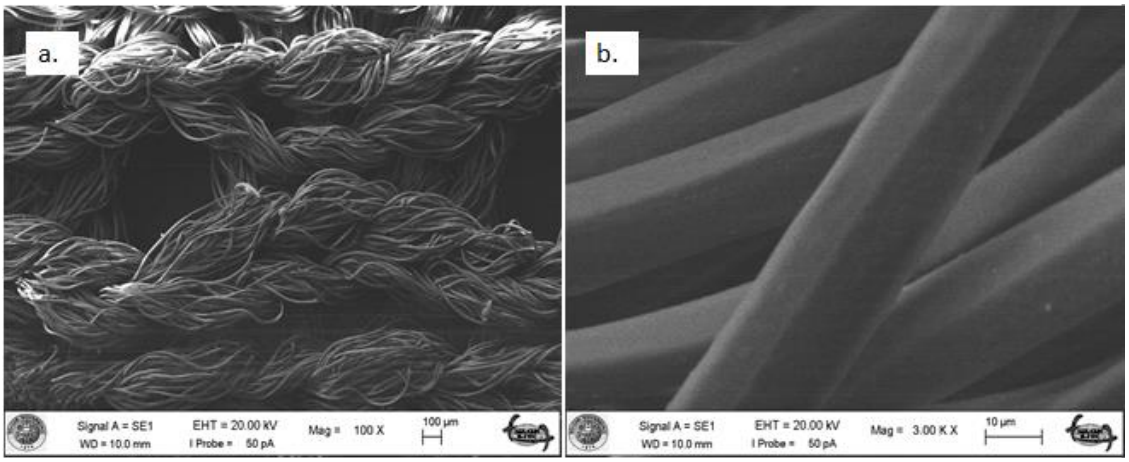
4.6. Ham Kumaş, iCVD-PHFBA ve SiO_2- iCVD-PHFBA Kaplı Yüzeylere Ait SEM Sonuçları

Polyester kumaş yüzey morfolojisini belirlemek için SEM kullanılmıştır. Şekil 4.10a'da görüldüğü gibi kumaş yüzeyi gözenekli ve lifli bir yapıya sahiptir.

Şekil 4.11a ve 4.11b sadece iCVD prosesiyle PHFBA ince film ile kaplanmış kumaş yüzeyini ve liflerini göstermektedir. iCVD işleminden sonra açıkça görünmektedir ki kumaş morfolojisinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Başlatıcılı buhar biriktirme yönteminin konformal doğasından dolayı gözeneklerde tıkanma söz konusu değildir ve nefes alabilirliği etkilenmemiştir.

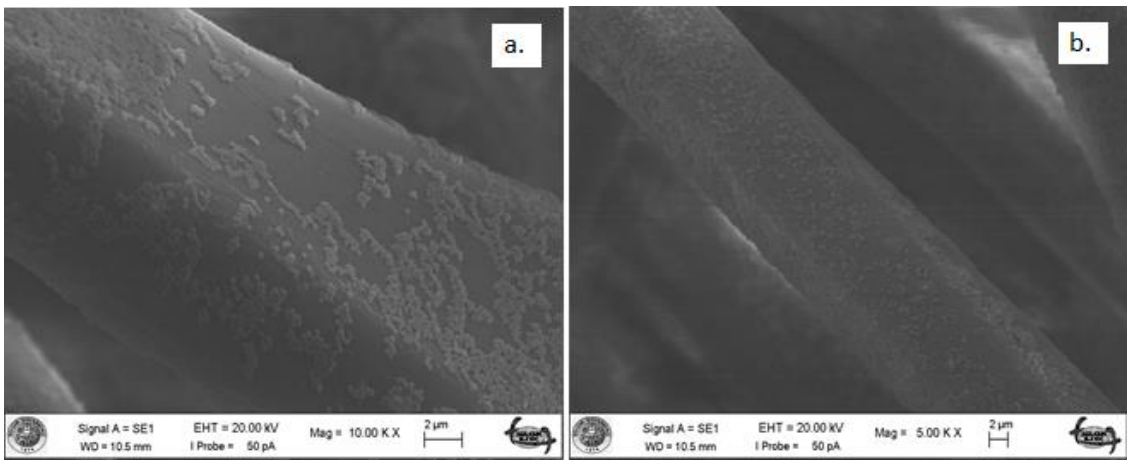


Şekil 4.10. Ham kumaşa ait SEM görüntüleri



Şekil 4.11. PHFBA ince film ile kaplanmış kumaşın SEM görüntüleri

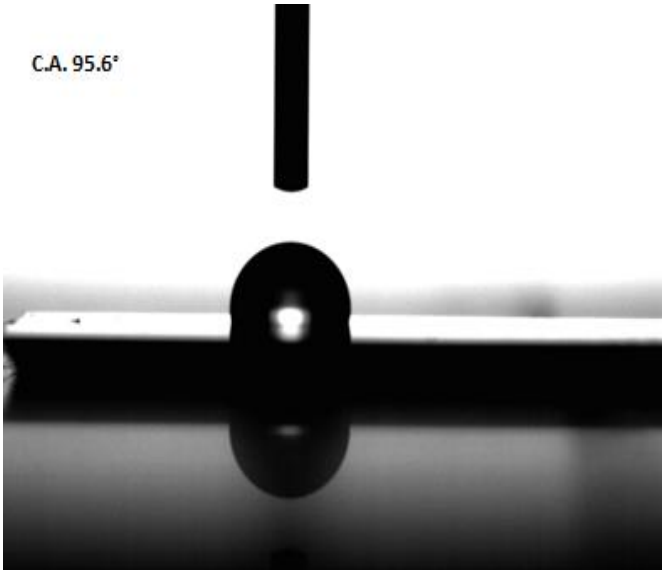
Şekil 4.12 SiO_2 nanoparçacıklarıyla muamele edilmiş kumaş lifine ait SEM görüntülerini vermektedir. Kumaş SiO_2 parçacıkları ile muamele edildiğinde, makroskobik kumaş lifinin yüzeyi Şekil 4.12a ve 4.12b 'de gösterildiği gibi SiO_2 nanopartikülleri yüzeyde homojen dağılım göstererek yüzeyi pürüzlü hale getirmiştir ve böylece tekstiller üzerinde çift boyutlu yüzey yapıya neden olmuştur.



Şekil 4.12. SiO2 ile muamele edilmiş kumaşın SEM görüntüleri

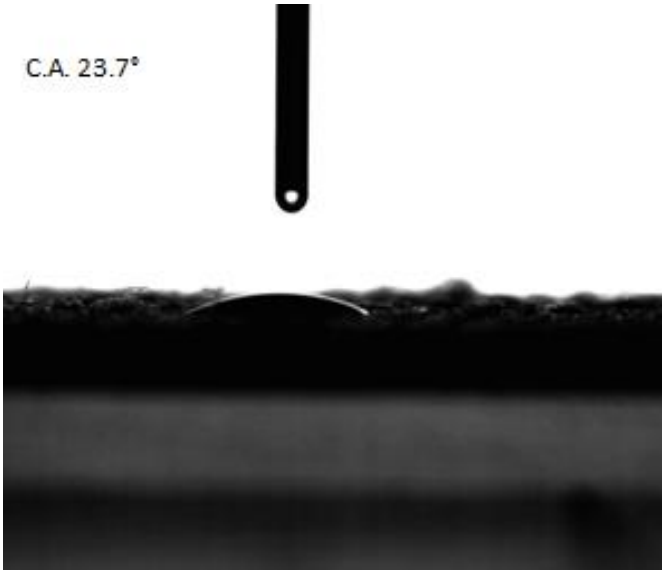
4.7. Düz yüzeylerden ve Pürüzlü Yüzeylerden Alınan Temas Açısı Sonuçları

Düz ve pürüzlü yüzeyde statik ıslanabilirliği belirleyebilmek için temas açısı yöntemi kullanılmıştır. Temas açısı değerleri her bir yüzeyden en az dört noktadan 4 µl su damlası ile alınmıştır. Şekil 4.13 düz silikon wafer yüzeyinden alınan temas açısı değerine ait damlacık görüntüsüdür. Young eşitliğine göre katı düz bir yüzeyin temas açısını artırabilmek yüzey enerjinin düşürülmesine bağlıdır (Xu ve ark., 2011). iCVD ile yapılan PHFBA ince film kaplamalarında yüzey enerjisi düşürülmüş olup düz silikon wafer yüzeyi temas açısı değeri 95.6° göstermiştir (Şekil 4.13).

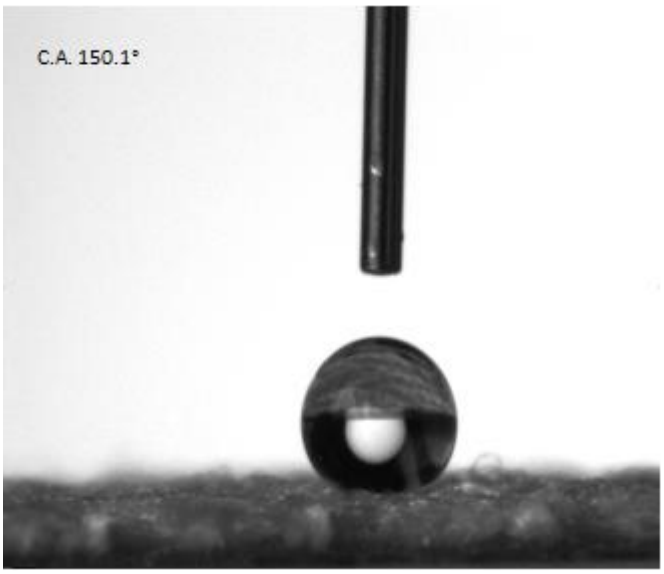


Şekil 4.13. PHFBA ince film ile kaplanmış düz silikon wafer yüzeyinde su damlacık görüntüsü

Tekstil yüzeylerde, temas açısının doğruluğunu etkileyebilecek, lifli, çıkıntılı ve pürüzlü doğalarından dolayı su damlacığının taban çizgisini belirlemek zordur. Ölçüm esnasında bu konuda daha titiz çalışma gerekmektedir. iCVD sisteminde substrat sıcaklığının (5 °C) düşük olması nedeni ile kırılgan tekstil yüzeyleri hasar görmeden kaplanabilmektedir. Şekil 4.14'de kaplanmamış kumaşa ait temas açısı görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.15'da gösterilen tekstil yüzeyi, PHFBA ince film ile kaplanmış olup temas açısı 23.7° den 150.1°'ye arttırılmış olup süperhidrofobik özellik göstermiştir.

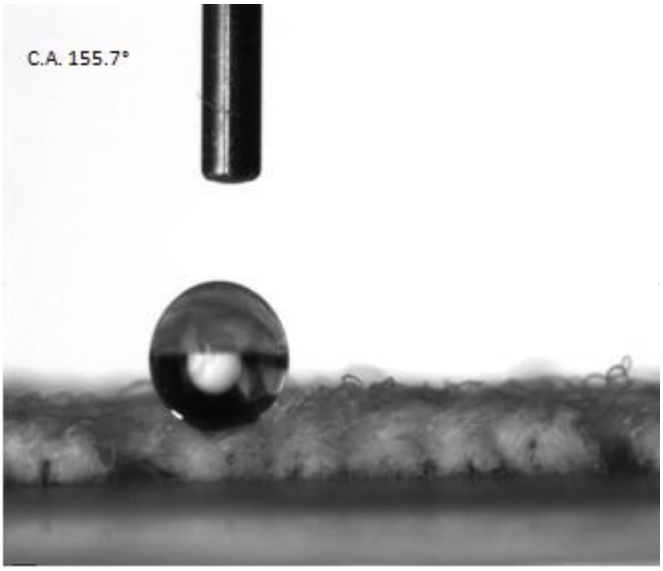


Şekil 4.14. Kaplanmamış kumaş yüzeyinde su damlacık görüntüsü



Şekil 4.15. PHFBA ince film ile kaplanmış kumaş yüzeyinde su damlacık görüntüsü (Tsub:5 °C, Tfil:186.5 °C, Monomer akış oranı:1,68 sccm, Başlatıcı akış oranı:1,44 sccm, Kaplama kalınlığı:100 nm, Kaplama hızı:18 nm/dk)

Amaçlanan çift boyutlu yapı SiO_2 nanopartikülleri ile elde edilmiştir. Silika ile muamele edilmiş kumaş daha sonra iCVD sisteminde PHFBA ince film kaplamasıyla 155.7° (Şekil 4.16) gibi bir temas açısına ulaşmıştır.



Şekil 4.16. SiO_2 ve iCVD-PHFBA ile kaplanmış kumaş yüzeyinde su damlacık görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

PHFBA ince film kaplamaları başarılı bir şekilde iCVD tekniği ile PET kumaş ve silikon wafer yüzeyine biriktirilmiştir. Ayrıca silikon di oksit (SiO_2) nanopartikülleri ile tekstil liflerine çift boyutlu pürüzlülük kazandırılmıştır.

Yapılan çalışmalar başlatıcının kullanılmadığı durumda polimerizasyonun gerçekleşemeyeceğini göstermiştir. Kaplama öncesi ve sonrası kumaş morfolojisi SEM ile incelenip, sonuç kumaşın PHFBA ince film kaplamasından sonra nefes alabilirliği ve yapısı iCVD 'nin konformal doğasından dolayı korunduğu izlenmiştir. Silika parçacıkları ile muamele edilmiş kumaşların SEM sonuçlarında çift boyutlu pürüzlülüğün elde edildiği gözlemlenmiş ve silika parçacıkları lif yüzeyinde dağılmaktadır. İnce filmlerin kimyasal analizleri FTIR ve XPS ile incelenerek sonuçta HFBA monomerine ait uzun florlu yan zincirlerin korunduğu görünmüştür.

iCVD tekniğinde yapılan deneysel çalışmalarda reaktör basıncı (1100 mtorr) sabit tutulmuştur. iCVD' de bir başlatıcı türünün (TBPO) kullanımı gerekli olan enerji girdisini azaltmıştır. 200 °C gibi bir düşük filament sıcaklığında 83 nm/dk kaplama hızına ulaşılmıştır. Çalışmalar sonucu substrat sıcaklığının kaplama hızı ile ters ilişkili olduğu, substrat sıcaklığı arttıkça kaplama hızının düştüğü, gözlemlenmiştir.

Makro pürüzlü yapılar düşük yüzey enerjili PHFBA ince filmleri ile nano derecede pürüzlülükle kaplanarak süperhidrofobik yüzey haline gelmişlerdir. PHFBA ince film kaplamaları sonucu elde edilen yüzeyler yüksek su temas açıları (150.1°) sergilemişlerdir. Aynı zamanda PHFBA ince film kaplamasından önce yapılan silika muamelesi temas açısında artış sağlamıştır (155.7°).

5.2. Öneriler

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu ticari açıdan büyük öneme sahip tekstil yüzeyler laboratuvar ölçekli bir iCVD reaktöründe gerçekleştirilmiştir.

Geçmişten bugüne, tekstil sektöründe tükenmek bilmeyen tüketici ihtiyacının karşılanması için ve daha iyi kalitede ürünler elde edebilmek adına laboratuvar ölçekli ekipmanlar büyük ölçekli ekipmanlara dönüştürülebilir. iCVD tekniğinde işlemler vakum altında kuru buhar ortamında gerçekleştirildiğinden, bu şekilde üretilen ürünler günümüzde kullanılan sulu geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı olacaktır.

HFBA monomeri reaktöre oda sıcaklığında beslenebiliyor. Bundan dolayı değişken hava koşullarından etkilenen HFBA monomerinin çalışma sırasında parametrelerinin sabit tutulması amacı ile sisteme akışını sağlarken ısıtıcı bantlar yerine en küçük sıcaklıklara bile daha duyarlı, sıcaklığını sabit tutacak mekanizma geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Asatekin, A. ve Gleason, K. K., 2011, Polymeric nanopore membranes for hydrophobicity-based separations by conformal initiated chemical vapor deposition, *Nano Letters*, 11 (2), 677-686.

Bakker, R., Verlaan, V., Verkerk, A. D., van der Werf, C. H. M., van Dijk, L., Rudolph, H., Rath, J. K. ve Schropp, R. E. I., 2009, Heat transfer model of an iCVD reactor, *Thin Solid Films*, 517 (12), 3555-3558.

Baxamusa, S. H. ve Gleason, K. K., 2009, Initiated chemical vapor deposition of polymer films on nonplanar substrates, *Thin Solid Films*, 517 (12), 3536-3538.

Beltran, M. D., Molina, R. L., Aznar, M. A., Molto, C. S. ve Verdu, C. M., 2015, Double Laser for Depth Measurement of Thin Films of Ice, *Sensors (Basel)*, 15 (10), 25123-25138.

Bogush, G. H. ve Zukoski, C. F., 1991, Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 19-34.

Bose, R. K., Heming, A. M. ve Lau, K. K., 2012, Microencapsulation of a crop protection compound by initiated chemical vapor deposition, *Macromol Rapid Commun*, 33 (16), 1375-1380.

Carothers, W. H., 1929, Studies on Polymerization and Ring Formation.

I. An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers, *The Experimental Station of E. I. Du Pont De Nemours and Company*, 51, 2548-2559.

Cassie, A. B. D. ve Baxter, S., 1944, Wettability of Porous Surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.

Chan, K., 2005, Initiated Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films: Mechanism and Applications, *Massachusetts İnstitute of Technology*, 20-21.

Chan, K. ve Gleason, K. K., 2005, Initiated CVD of Poly(methyl methacrilate) Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 11, 437-443.

Coclite, A. M., Shi, Y. ve Gleason, K. K., 2013, Super-Hydrophobic and Oloephobic Crystalline Coatings by Initiated Chemical Vapor Deposition, *Physics Procedia*, 46, 56-61.

Creighton, J. R. ve Ho, P., 2001, Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD) *Research Gate*, 3.

Dapkus, P. D., 1982, Metalorganic Chemical

Vapor Deposition, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (12), 243-269.

Darmanin, T. ve Guittard, F., 2015, Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Materials Today*, 18 (5), 273-285.

Davis, F. J., 2004, Polymer Chemistry, *Oxford University Press*, 1.

de Gennes, P. G., 1985, Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics*, 57 (3), 827-863.

Ebewele, R. O., 2000, Polymer Science and Technology, *CRC Press LLC*, 1-3.

Fortin, J. B. ve Lu, T. M., 2004, Chemical vapor depostion polymerization The Growth and Properties of Parylene

Thin Films, *Kluwer Academic Publishers*, 1, 1-2.

Gleason, K. K., 2015, CVD_Polymers Fabrication of Organic Surfaces and Devices, *Wiley-VCH*, 16-17.

Gulrajani, M. ve Gupta, D., 2011, Emerging techniques for functional finishing of

textiles, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 36, 388-397.

Gupta, M. ve Gleason, K. K., 2006a, Initiated Chemical Vapor Deposition of of

Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) Thin Films, *Langmuir*, 22, 10047-10052.

Gupta, M. ve Gleason, K. K., 2006b, Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) Thin Films, *Langmuir*, 22, 10047-10052.

Gupta, M., Kapur, V., Pinkerton, N. M. ve Gleason, K. K., 2008, Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) of Conformal, *Chemical Material*, 20, 1646–1651.

Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2015, Effect of substrate temperature on initiated plasma enhanced chemical vapor deposition of PHEMA thin films, *physica status solidi (c)*, 12 (7), 1006-1010.

Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2016, Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 284, 343-350.

Hsieh, C.-T., Chen, J.-M., Huang, Y.-H., Kuo, R.-R., Li, C.-T., Shih, H.-C., Lin, T.-S. ve Wu, C.-F., 2006, Influence of fluorine/carbon atomic ratio on superhydrophobic behavior of carbon nanofiber arrays, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24 (1), 113.

Hsieh, C.-T., Wu, F.-L. ve Yang, S.-Y., 2008, Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: Carbon fabrics coated with silica nanoparticles, *Surface and Coatings Technology*, 202 (24), 6103-6108.

Hunter, R. J., 1988, Zeta Potential In Colloid Science Principles and Aplications, *Academic Press*, 1-10.

Im, S. G., Kim, B.-S., Tenhaeff, W. E., Hammond, P. T. ve Gleason, K. K., 2009, A directly patternable click-active polymer film via initiated chemical vapor deposition (iCVD), *Thin Solid Films*, 517 (12), 3606-3611.

Jones, A. C. ve Hitchman, M. L., 2009, Chemical Vapour Deposition Precursors, Processes and Applications, *Royal Society of Chemistry*, 478-479.

Karaman, M. ve Çabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films*, 520 (21), 6484-6488.

Karaman, M. ve Yenice, E., 2015, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Poly(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl acrylate) Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 21 (7-8-9), 188-195.

Karaman, M. ve Uçar, T., 2016, Enhanced mechanical properties of low-surface energy thin films by simultaneous plasma polymerization of fluorine and epoxy containing polymers, *Applied Surface Science*, 362, 210-216.

Lau, K. K. S., Mao, Y., Pryce Lewis, H. G., Murthy, S. K., Olsen, B. D., Loo, L. S. ve Gleason, K. K., 2006, Polymeric nanocoatings by hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD), *Thin Solid Films*, 501 (1-2), 211-215.

Lau, K. K. S. ve Gleason, K. K., 2007, Particle functionalization and encapsulation by initiated chemical vapor deposition (iCVD), *Surface and Coatings Technology*, 201 (22-23), 9189-9194.

Lau, K. K. S., 2016, Chemical Vapor Deposition-Medical Coatings and Deposition Technologies, *Scrivener Publishing LLC*, 403-455.

Liang, J., Wang, L., Bao, J. ve He, L., 2016, SiO 2 - g -PS/fluoroalkylsilane composites for superhydrophobic and highly oleophobic coatings, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 507, 26-35.

Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K. ve Rutledge, G. C., 2005, Superhydrofobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition, *Macromolecules*, 38, 9742-9748.

Mahltig, B. ve Textor, T., 2008, Nanosols and Textiles, *World Scientific*, 1-2.

Makhlouf, A. S. H. ve Tiginyanu, I., 2011, Nanocoatings and Ultra Thin Films Technologies and Applications, *Woodhead Publishing Limited*, 15.

Malzbender, J., den Toonder, J. M. J., Balkenende, A. R. ve De With, G., 2002, Measuring Mechanical Properties of Coatings: A Methodology Applied to Nano-Particle-Filled Sol-Gel Coatings on Glass, *Material Science and Engineering*, 36, 47-103.

Mao, Y. ve Gleason, K. K., 2004, Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl
methacrylate) Thin Films Using tert-Butyl Peroxide as an
Initiator, *Langmuir*, 20, 2484-2488.

Martin, T. P., Lau, K. K. S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., Shannan O'Shaughnessy, W. ve Gleason, K. K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (22-23), 9400-9405.

Mazumder, J. ve Kar, A., 1995, Therory and Application of Laser Chemical Vapor Deposition, *Plenum Press*, 13.

McHale, G., Shirtcliffe, N. J. ve Newton, M. I., 2004, Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 20, 10146-10149.

Nicholson, J. W., 1991, The_Chemistry_of_Polymers, *The Royal Society of Chemistry*, 3, 33-34.

Odian, G., 1970, Principles_of_polymerization, *John Wiley & Sons*, 4, 1-2.

Park, J. H. ve Sudarshan, T. S., 2001, Chemical Vapor Deposition, *ASM International*, 2.

Park, S. W., Lee, D., Lee, H. R., Moon, H. J., Lee, B. R., Ko, W. K., Song, S. J., Lee, S. J., Shin, K., Jang, W., Yi, J. K., Im, S. G. ve Kwon, I. K., 2015, Generation of functionalized polymer nanolayer on implant surface via initiated chemical vapor deposition (iCVD), *J Colloid Interface Sci*, 439, 34-41.

Pastore, C. M. ve Kiekens, P., 2001, Surface Characteristics of Fibers and Textiles, *Surfactant Science Series*, 94.

Patankar, N. A., 2003, On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces, *Langmuir*, 19, 1249-1253.

Pettit, R. B. ve Brinker, C. J., 1986, Use of Sol-Gel Thin Films in Solar Energy Applications, *Solar Energy Materials*, 14, 269-287.

Pierson, H. O., 1999, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications, *Noyes Publications*, 2.

Rao, K. S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K. ve Makino, K., 2005, A novel method for synthesis of silica nanoparticles, *J Colloid Interface Sci*, 289 (1), 125-131.

Rezaei, S., Manoucheri, I., Moradian, R. ve Pourabbas, B., 2014, One-step chemical vapor deposition and modification of silica nanoparticles at the lowest possible temperature and superhydrophobic surface fabrication, *Chemical Engineering Journal*, 252, 11-16.

Saenger, K. L. ve Tong, H. M., 1991, Laser Interferometry: A Measurement Technique
for Diffusion Studies in Thin Polymer Films, *Polymer Engineering and Science*, 31 (6), 432-435.

Song, J. ve Rojas, O. J., 2013, Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 28 (2), 216-238.

Stober, W. ve Fink, A., 1968, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62-69.

Tao, R. ve Anthamatten, M., 2012, Condensation and polymerization of supersaturated monomer vapor, *Langmuir*, 28 (48), 16580-16587.

Thomas, B., Torsten, T., Klaus, O. ve Eckhard, S., 2008, Recent Approaches to Highly Hydrophobic Textile Surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22 (3-4), 285-309.

Urban, D. ve Takamura, K., 2002, Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, *Wiley-VCH*, 13.

Wang, F., Zhang, X., Zhang, L., Cao, M., Lin, Y. ve Zhu, J., 2016, Rapid fabrication of angle-independent structurally colored films with a superhydrophobic property, *Dyes and Pigments*, 130, 202-208.

Wenzel, R. N., 1936, Resistance of Solid Surfaces to Wetiing by Water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 988-994.

Xu, L., Zhuang, W., Xu, B. ve Cai, Z., 2011, Superhydrophobic cotton fabrics prepared by one-step water-based sol–gel coating, *Journal of the Textile Institute*, 1-9.

Xue, C. H., Jia, S. T., Zhang, J., Tian, L. Q., Chen, H. Z. ve Wang, M., 2008, Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles, *Sci Technol Adv Mater*, 9 (3), 035008.

Yang, R., Asatekin, A. ve Gleason, K. K., 2012, Design of conformal, substrate-independent surface modification for controlled proteinadsorption by chemical vapor deposition (CVD), *Soft Matter*, 8 (1), 31-43.

Yao, L. ve He, J., 2014, Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces, *Progress in Materials Science*, 61, 94-143.

Yuan, Y. ve Lee, T. R., 2013, Contact Angle and Wetting Properties, 51, 3-34.

Zhang, M. ve Wang, C., 2013, Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy, *Carbohydr Polym*, 96 (2), 396-402.

EKLER

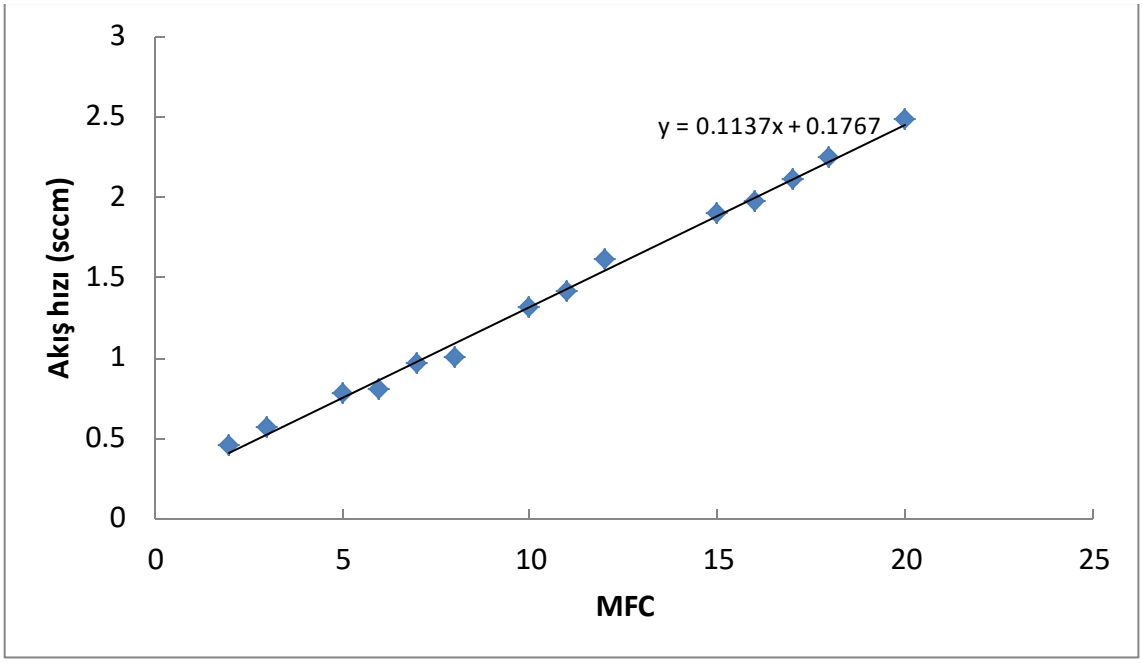
EK-1 Kalibrasyon Prosedürü

iCVD sisteminde fonksiyonel ince filmler oluşturmak için her bir kimyasalın akış hızları önemli bir faktördür. Kaplamadan önce monomer, başlatıcı ve azot için ayrı ayrı kalibrasyon ölçümü yapılmaktadır. Kalibrasyon yaparken kimyasalın reaktöre beslenmesi için kararlı halde olması gerekir. Bu çalışma için monomer ve başlatıcı oda sıcaklığında sisteme beslenmiştir. Monomerin doyma basıncına göre ısıtılması gereken durumlar olabilmektedir. Kimyasal kararlı hale geldikten sonra monomer ve başlatıcı için iğne vana, azot için MFC ayarlanıp akış sağlanır. Reaktör haznesi kimyasalla dolduktan ve basınç sabitlendiğinde basınç kontrol edici kapalı duruma getirilir. Belli süre aralıklarında yükselen basınç değerleri kaydedilir. Elde edilen basınç değerleri ile zamana karşı basınç grafiği çizilir. Bu grafiğin eğimi Denklem Ek-1.1 de verilen formül ile akış değeri sccm (cm^3/s) cinsinden hesaplanır.

$$Fr = (dP / dt) \times V \times (Ts / T) \times (1atm / P_0) \qquad \text{Denklem Ek-1.1}$$

Fr : Akış hızı
dP / dt : Basınç-zaman grafiğinin eğimi
V : Reaktör hacmi
Ts / T : Substrat sıcaklığının mutlak sıcaklığa (273,15 °C) oranı
P_0 : Mutlak basınç

Kullanılan monomer (HFBA), başlatıcı (TBPO) ve azot (N_2) için ayrı ayrı kalibrasyonlar yapılmıştır. Aşağıda azot için örnek kalibrasyon eğrisi verilmiştir (Şekil Ek 1.1).

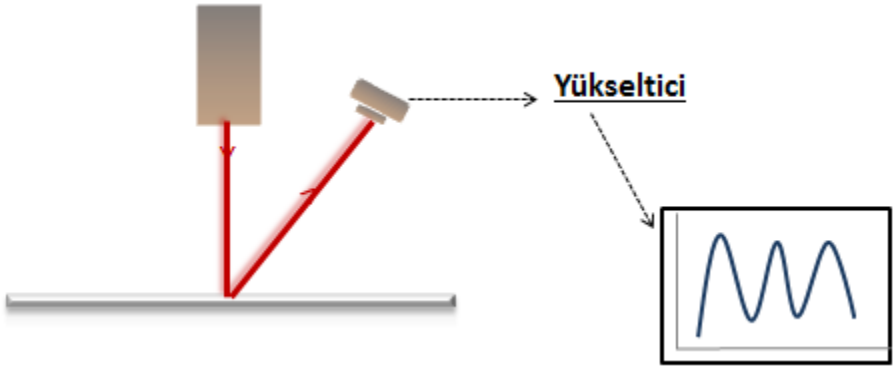


Şekil Ek 1.1 Azot gazı için akış hızı – MFC grafiği

EK-2 Film Kalınlık Ölçümü

İnterferometre, ince film kaplamaların kalınlığını ölçmek için bir monokromatik ışık kaynağının iki ışını arasındaki faz farkını kullanır.

iCVD sisteminde film kalınlıkları gerçek eş zamanlı olarak lazer interferometre ile ölçülmektedir. Kullanılan sistemin dalga boyu 632 nm dalga boyuna sahiptir ve lazer güç ölçer, yükseltici ve bilgisayardan oluşmaktadır. Şekil Ek 2.1 de şematik gösterimi verilmiştir. Lazerden belli bir açıyla silikon wafer yüzeyinden yansıyan ışın daha sonra yükselticiye çarpar ve oradan sinyal olarak bilgisayar monitöründen izlenir.



Şekil Ek 2.1. Lazer interferometre

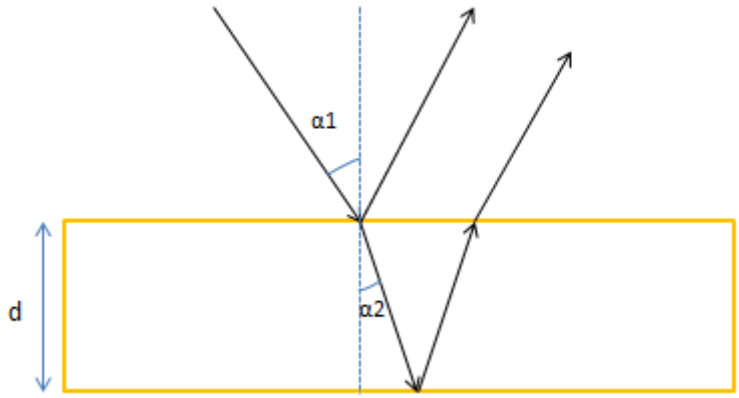
Lazer interferometre ile kalınlık ölçümü tayini için materyalin kırılma indisinin bilinmesi gerekmektedir (Beltran ve ark., 2015). Film kalınlık tayini için Frensel ve Snell yasasından türetilmiş olan aşağıda ki denklem kullanılmaktadır (Saenger ve Tong, 1991).

$$d = \frac{\lambda}{2npolymer}$$ Denklem Ek-2.1

d : Film kalınlığı

$n_{polymer}$: Kırılma indisi

λ : Dalga boyu



Şekil Ek 2.2. İnce bir filmde enterferans ışını diyagramı

Şekil Ek 2.2 de homojen bir film içerisinden ışığın yansıması ve kırılması gösterilmiştir. Zamana (sn) karşılık lazer şiddeti (volt) grafiğinde gözlemlenen her bir periyodun 200 nm' lik kalınlığa karşılık geldiği varsayılmıştır. PHFBA polimerine ait kırılma indisi 1.38, silikon wafer yüzeyine ait kırılma indisi 3.8 olarak alınmıştır. Gelen ışın derecesi 10° alınarak Denklem Ek-2.1 den hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Büşra ŞİMŞEK
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	KONYA / 01.06.1985
Telefon	**:**	0(506) 992 45 01
Faks	**:**	
e-mail	**:**	busshhrasmsk@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Muhittin Güzelkılınç Lisesi	2002
Üniversite	:	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	2017
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2013-2014	Terzioğlu Holding A.Ş.	Üretim Mühendisi
2011	Gülnur Tekstil	Tekstil Mühendisi
2009-2010	Amora Tekstil A.Ş.	Malzeme Hareketleri Sorumlusu
2007-2008	İskur Örme San. Tic. A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Polimerik İnce Film Kaplamalar

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

-

YAYINLAR

EuroCVD21-BalticALD15- ‘’Conference Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of poly(hexafluorobutyl acrylate) thin films for superhydrophobic surface modification of nanostructured textile surfaces’’ adlı çalışmanın poster sunumu