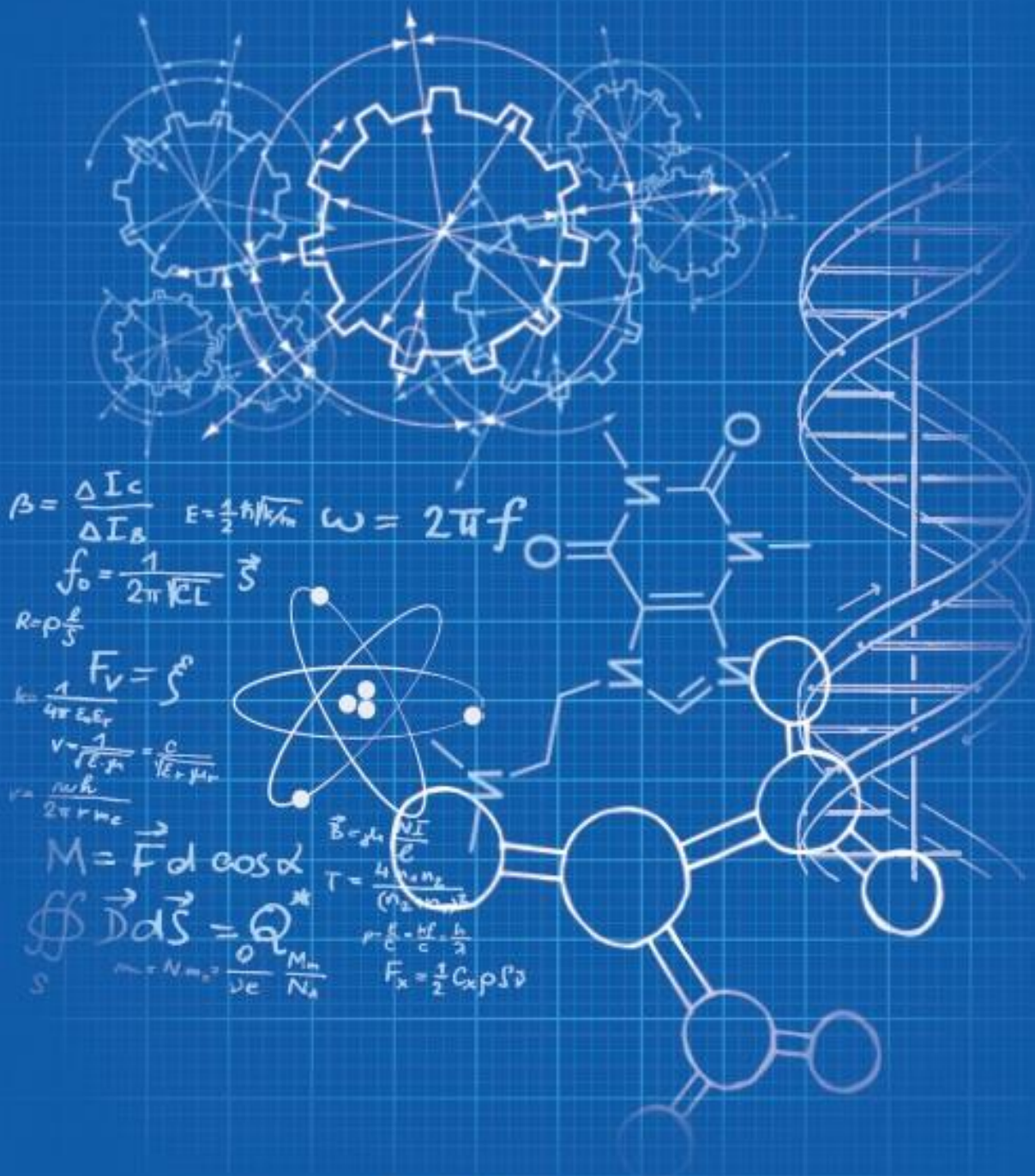




JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi



**JOURNAL OF INNOVATIVE ENGINEERING
AND NATURAL SCIENCE**

**YENİLİKÇİ MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ
DERGİSİ**

e-ISSN: 2791-7630

Yalova – Turkey

<i>Year / Yıl</i>	<i>Volume / Cilt</i>	<i>Issue / Sayı</i>
2022	2	1



JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science
Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi

Journal Cover Design / Dergi Kapak Tasarımı: İdris Karagöz

Journal Cover Artwork / Dergi Kapak Resmi: Fatma Aleyna Ceylan



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Product Information / Ürün Bilgisi

Publisher <i>Yayıncı</i>	İdris Karagöz
Owner <i>Sahibi</i>	İdris Karagöz
Editor-in-Chief <i>Baş Editör</i>	İdris Karagöz
Publishing Manager <i>Sorumlu Yazı İşleri Müdürü</i>	İdris Karagöz
e-ISSN Number <i>e-ISSN Numarası</i>	2791-7630
Web Page <i>Web Sayfası</i>	https://jiens.org
Date of Online Publication <i>Online Basım Tarihi</i>	31.01.2022
Language <i>Dili</i>	English / Turkish <i>İngilizce / Türkçe</i>
Frequency <i>Yayın Aralığı</i>	Published two times in a year Yılda iki kere yayınlanır
Type of Publication <i>Yayın Türü</i>	Periodical Sürekli yayın
Abstracted and indexed in <i>Tarandığı ve Özetlendiği Dizinler</i>	
Telephone <i>Telefon</i>	+90 (226) 815 55 53
Fax <i>Faks</i>	+90 (226) 815 54 00
E-mail <i>E-posta</i>	jiens@jiens.org
Correspondence Adress <i>Yazışma Adresi</i>	Yalova University Faculty of Engineering, Yalova University Central Campus, On the Çınarcık Road 77200 Yalova, Turkey <i>Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi Merkez Yerleşkesi, Çınarcık Yolu Üzeri 77200 Yalova, Türkiye</i>



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Editor-in-Chief Baş Editör

İdris Karaagöz

Associate Editors Yardımcı Editörler

Julide Hızal Yücesoy, Yalova University, Turkey
Yahya Bozkurt, Marmara University, Turkey
Ayşe Bedeloğlu, Bursa Technical University, Turkey
Khalid Zaki Elwakeel, Port Said University, Egypt
Pelin Baran, Yalova University, Turkey
Ilda Kazani, Polytechnic University of Tirana, Albania
Mesut Yılmazoğlu, Yalova University, Turkey
Mandana Adeli, Iran University of Science and Technology, Iranian
Mehmet Buğdaycı, Yalova University, Turkey
Şeyda Korkmaz, Yalova University, Turkey
Özlem Tuna, Yalova University, Turkey

Editorial Board Alan Editörleri ve Yayın Kurulu

Zakaria Boumerzoug, University of Biskra, Algeria
Gürel Çam, İskenderun Technical University, Turkey
Kulathuier Seshan, University of Twente, Netherlands
Edin Dolićanin, State University of Novi Pazar, Serbia
Levan Chkhartishvili, Georgian Technical University, Georgia
Emel Taban, Kocaeli University, Turkey
Sinan Şen, Yalova University, Turkey
Uğur Öz Saraç, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
Mehmet Özgür Seydibeyoğlu, İzmir Katip Çelebi University, Turkey
İsmail Gökhan Temel, Yalova University, Turkey
Erol Erçağ, Tekirdağ Namık Kemal University, Turkey
Salih Yazıcıoğlu, Gazi University, Turkey
Melda Altıkatoğlu Yapaöz, Yıldız Technical University, Turkey
Kadriye Tuzlakoğlu, Yalova University, Turkey
Ayşe Erçağ, İstanbul University-Cerrahpaşa, Turkey
Figen Beyhan, Gazi University, Turkey
Naci Genç, Yalova University, Turkey
Eyüp Debik, Yıldız Technical University, Turkey
Barbaros Nalbantoğlu, Yıldız Technical University, Turkey
Mustafa Yavuz, Süleyman Demirel University, Turkey
Ilda Kazani, Polytechnic University of Tirana, Albania

Editorial Board
*Alan Editörleri ve
Yayın Kurulu*

Oğuzhan Gündüz, Marmara University, Turkey
Stanislav Roshchupkin, Sevastopol State University, Sevastopol
Müge Balkaya, İstanbul Technical University, Turkey
Mustafa Çakır, Marmara University, Turkey
Halil İbrahim Kurt, Gaziantep University, Turkey
İsrafil Küçük, Gebze Technical University, Turkey
Mehmet Büyükyıldız, Bursa Technical University, Turkey
Yeşim Müge Şahin, Arel University, Turkey
İlyas Kartal, Marmara University, Turkey
Mahmut Yıldız, Gebze Technical University, Turkey
Turgut Ak, National Defence University, Turkey
Mustafa Gürbüz, Ağrı İbrahim Çeçen University, Turkey
Gökhan Açık, Piri Reis University, Turkey
Mehmet Berat Taşkın, University of Würzburg, Germany
Mandana Adeli, Iran University of Science and Technology, Iranian
Mehmet Arif Kaya, Yalova University, Turkey
Asst. Prof. Dr. Mithat Çelebi, Yalova University, Turkey
Ayça Bal, İstinye University, Turkey
Fuat Kosanoğlu, Yalova University, Turkey
Mehmet Ertem, American University of Sharjah, United Arab Emirates
Tai-Cheng Chen, Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan
Levent Öncel, Sinop University, Turkey
Murat Alkan, Dokuz Eylül University, Turkey
Ömer Yunus Gümüş, Bursa Technical University, Turkey
Abdussamet Subaşı, İstanbul Technical University, Turkey
Alperen Bal, Yalova University, Turkey
Raheem Al-Sabur, University of Basrah, Iraq

Advisory Board
Danışma Kurulu

Serdar Salman, National Defence University, Turkey
Fehim Fındık, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
Nizamettin Kahraman, Karabük University, Turkey

From the Editors

Journal of Innovative Engineering and Natural Science (JIENS) intends to provide an academic meeting platform for researchers who conduct research in the field of engineering and natural sciences, present possible solutions in line with scientific approach for existing problems in these disciplines and have the request to share their scientific studies in the fastest way possible with academia and industry.

Regarding our vision driven by “academic discipline” and “ethical values”, we are greatly pleased to announce you that the **second issue** of Journal of Innovative Engineering and Natural Sciences (JIENS) has been published. We acknowledge our respect and appreciation to people who encourage and support us. Following are some of those whom we shall always thank to their various contributions: our editorial board members, referees and authors who willing to publish their valuable researches in our journal.

By publishing our second issue gained enthusiasm we would like to be one of exclusive journals in national and international areas. We would like you to share your precious studies in the fields of engineering and natural sciences with us for following issues.

Editörden

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, kuruluşu itibariyle, mühendislik ve doğa bilimleri alanında araştırmalar yapan, bu disiplinlerde mevcut sorunlara bilimsel yaklaşımlarla çözümler öneren ve bilimsel çalışmalarını akademi ve sektörle hızlı bir şekilde paylaşma ihtiyacı duyan araştırmacılar için akademik bir buluşma alanı sağlamayı amaçlamaktadır.

Bu vizyonla, “akademik disiplin” ve “etik değerler” ilkeleri temelinde, dergimiz Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi'nin (JIENS) **ikinci sayısını** sizlere sunmaktan kıvanç ve mutluluk duyuyoruz. Dergimizin ikinci sayısında katkıda bulunan, yayın kurulu üyelerimiz, hakemlerimiz ve kıymetli çalışmalarını dergimizde yayınlama teveccühü gösteren yazarlar başta olmak üzere tüm paydaşlarımıza teşekkür ediyoruz.

Bu disiplin ve hevesle, ulusal ve uluslararası ölçekte seçkin dergiler arasında yer alma hedefimizi yineliyor, mühendislik ve doğa bilimleri alanında hazırladığınız değerli çalışmalarınızı gelecek sayılarımızda da bizlerle paylaşmanızı arzu ediyoruz.

CONTENTS / İÇİNDEKİLER

Original Paper Araştırma Makalesi	Neşe Çakır Yiğit Gürkan Hızal Ümit Tunca	1-16	Synthesis of multiarm star block copolymer based on host-guest inclusion complexation
Original Paper Araştırma Makalesi	Hasan Sesli	17-34	Geçirgen ve viskoz sınırlar kullanılarak idealleştirilen sonsuz Zemin ortamının beton ağırlık barajların dinamik davranışına etkisi
Original Paper Araştırma Makalesi	Hikmet Okkay	35-46	Sol-jel yöntemiyle flor içermeyen mekanik olarak dayanıklı şeffaf süperhidrofobik yüzey sentezi



Original Paper

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Synthesis of multiarm star block copolymer based on host-guest inclusion complexation

Neşe Çakır Yiğit^{a,b,*}, Gürkan Hızal^a and Ümit Tunca^a^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science and Letters, Istanbul Technical University, Istanbul, 34469, Turkey.^bDepartment of Polymer Materials Engineering, Faculty of Engineering, Yalova University, Yalova, 77200, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 13 November 2021

Received in revised form: 01 January 2022

Accepted: 13 January 2022

Available online

Keywords:

Star Polymer

ATRP

CuAAC click

Host-guest interaction

ABSTRACT

Supramolecular multiarm star block copolymer ((CD-PEG)_n-(Ada-PS)_n-polyDVB) was prepared by host-guest interaction of β-cyclodextrin (β-CD) end functionalized polyethylene glycol (β-CD-PEG) and adamantane peripherally functionalized multiarm star polymer ((Ada-PS)_n-polyDVB). The β-CD-PEG was synthesized by copper-catalyzed azide/alkyne cycloaddition reaction (CuAAC) of alkyne functional PEG with mono azide functional β-CD (β-CD-N₃). Adamantane functional polystyrene (Ada-PS) was prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene (St) and was allowed to react with divinyl benzene (DVB) as a linking agent giving (Ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer. The structures of β-CD-PEG and (Ada-PS)_n-polyDVB multiarm star formation were determined by ¹H NMR and GPC. 2D ROESY NMR and DLS analysis of (CD-PEG)_n-(Ada-PS)_n-polyDVB were carried out to validate the formation of the inclusion complex. The evidence of increased molecular weights and size distributions supported the supramolecular multiarm star block copolymer formation.

2022 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Star polymers represent a broad class of branched macromolecules with a precisely controlled architecture containing multiple linear polymer chains radiating from a central core. These macromolecules have been the subject of immense interest for researchers because of the synthetic challenges associated with preparing them and different properties and behaviors from those of corresponding linear analogs. Star polymers have compact structure (small hydrodynamic volume and radius of gyration, and therefore low viscosity), multiple functionalities, and high solubility characteristics that are unattainable for linear polymers [1–4].

Atom transfer radical polymerization (ATRP) is a special class of controlled/“living” radical polymerization (C/LRP) technique, which has revolutionized the synthesis of multiarm star polymers with wide range of monomers under less strict reaction conditions with improved control over chemical composition [5, 6]. Two general synthetic methods have been widely applied for the synthesis of well-defined star polymers: the arm-first approach and the core-first approach. The “arm first” approach involves the reaction of previously synthesized living polymer chains as a macroinitiator for the polymerization of a divinyl cross-linker. The resulting star polymers have a unique three-dimensional globular structure surrounding the large number of arms consisting of a densely cross-linked core. In the “core-first” approach, a multifunctional initiator is a core that initiates the polymerization of vinylic monomers, thus forming the star polymers with the desired number of arms [7, 8].

*Corresponding author. Tel.: +90-000-000-0000; e-mail: author@university.edu.tr

Supramolecular polymer chemistry focuses on providing new complex polymeric materials through the incorporation of noncovalent interactions, such as hydrogen bonding interaction, electrostatic interaction, ionic interactions, and host–guest inclusion complexation [9-11]. β -cyclodextrin (β -CD) has been widely used as host molecule of supramolecular in the research and application of polymer chemistry [12]. β -CD is characteristic of an external hydrophilic shell and inner hydrophobic cavity, which can accommodate of appropriate size of hydrophobic molecules as the guest into its cavity to generate host–guest inclusion complexes by noncovalent bond [13]. Adamantane (Ada) is one of the most important guests for β -CD due to its effective inclusion entrapment and high binding affinity. Previous studies have shown that the inclusion complexation between Ada and β -CD has shown powerful capacity in water with high association constant [14-16]. In recent years, the studies of the polymeric systems based on β -CD and Ada have appeared in some papers. Stenzel et al. used this feature as a driving force to generate reversible comb-shaped polymers [17]. Li et al. synthesized four-arm poly(*N*-isopropylacrylamide) PNIPAAm star polymer with a β -CD core which forms supramolecular self-assembly with Ada functionalized poly(ethylene glycol) PEGs by host-guest inclusion complexation [18]. Davis et al. published β -CD functionalized biodegradable star polymers via CD/cholesterol inclusion complexation [19]. Recently, Barner-Kowollik et al. synthesized a wide range of novel macromolecular architectures including X- and H-shaped star block copolymers, ABA triblock copolymers, three-armed star polymers and miktoarm star polymers through CD/Ada host–guest inclusion complexation [20-23]. A similar approach was explored by Zhu et al. who reported the supramolecular ABC miktoarm star terpolymers based on host–guest interaction [24].

Herein, we executed the synthesis of adamantane terminated multiarm star polymer and β -CD functionalized PEG precursor in order to prepare the supramolecular multiarm star block copolymer by host-guest interaction. The formation of the inclusion complex was confirmed by the ^1H NMR, 2D ROESY NMR, and DLS analysis techniques. The absolute molecular weights of multiarm star polymer and multiarm star block copolymer were also investigated in this paper.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

Styrene (St, 99% Aldrich) and divinylbenzene (DVB, 80%, Aldrich) were passed through a column filled with basic alumina to remove the inhibitor immediately before use. *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, Aldrich) was distilled over NaOH prior to use. α -bromoisobutryl bromide (98%, Aldrich), triethylamine (Et_3N , 99.5%, Aldrich), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%, Aldrich), 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 99%, Aldrich), 4-pentynoic acid (98%, Aldrich), 1-adamantanemethanol (99%, Aldrich), β -cyclodextrin ($\geq 97\%$, Aldrich), and CuBr (99.9%, Aldrich) were used as received. Poly(ethylene glycol) monomethylether (mPEG, $M_n = 5000$, Fluka) were dried by azeotropic distillation with anhydrous toluene. Dichloromethane (CH_2Cl_2 , $\geq 99.8\%$, Aldrich) was used after distillation over P_2O_5 . Tetrahydrofuran (THF; 99.8%, J.T. Baker) was distilled over benzophenone-Na. *N,N*-Dimethylformamide (DMF, 99.8%, Aldrich) was dried and distilled under vacuum over CaH_2 . Diethyl ether (99.7%, Aldrich), 1,4-dioxane (99.8%, Aldrich), methanol (99.8%, Aldrich) were used without further purification. Ethyl acetate (EtOAc), acetone and hexane were in technical grade and distilled prior to use. The mono-6-deoxy-6-azido- β -cyclodextrin (β -CD- N_3) was synthesized

according to our published procedure [25]. Alkyne end-functionalized PEG (Alkyne-PEG) was prepared according to a published procedure and adopted to molecular weight of PEG ($M_n = 5000$) [26].

2.2 Instrumentation

^1H NMR (500 MHz), ^{13}C NMR (125 MHz) and ROESY NMR (500 MHz) measurements were performed on an Agilent VNMRS 500 instrument at room temperature. Gel permeation chromatography (GPC) was carried out at 30 °C on an Agilent instrument (Model 1100) connected to refractive index (RI), and ultraviolet (UV) detectors and four Waters Styragel columns using THF as eluent (flow rate: 0.3 mL/min). The apparent molecular weights of polymers were calculated relative to linear PS standards using PL Caliber Software from Polymer Laboratories. Molecular weights of the samples which insoluble in THF were determined with DMF GPC, Agilent 1100 series, consisting of a pump, two Styragel columns, a differential refractive index (RI) detector with a DMF flow rate of 1.0 mL min⁻¹ at 35°C and toluene as an internal standard. The other GPC set-up (TD-GPC) with an Agilent 1200 model isocratic pump, four Waters Styragel columns, and a Viscotek TDA 302 triple detector including RI, dual laser light scattering (DLS) ($\lambda = 670$ nm, 90° and 7°) and a differential pressure viscometer was conducted to measure the absolute molecular weights ($M_{w,TDGPC}$) in THF with a flow rate of 0.5 mL/min at 35 °C. Three detectors were calibrated with a PS standard having narrow molecular weight distribution ($M_n = 115,000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.02$, $[\eta] = 0.519$ dL/g at 35°C in THF, $dn/dc = 0.185$ mL/g) provided by Viscotek company. Data were analyzed with OmniSec 4.5 software from Viscotek Company. DVB conversion was determined using the Agilent 6890N gas chromatograph, equipped with an FID detector using a wide-bore capillary column (HP5, 30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m, J&W Scientific). Injector and detector were kept constant at 280 and 285 °C, respectively. The chromatographic conditions: Injector and detector were kept constant at 280 °C and 285 °C, respectively. For the samples, the temperature range was from 40 to 120 °C. The heating was 10 °C/min. FT-IR spectra were recorded on an Agilent Technologies Cary 630 FTIR instrument over the range 4000–500 cm⁻¹. Electrospray ionization-mass spectra (ESI-MS) were recorded on a Thermo Finnigan LCQ Decaquadropole ion trap mass spectrometer (Thermo Finnigan, San Jose, CA), equipped with an atmospheric pressure ionization source operating in the nebulizer assisted electrospray mode and was used in positive ion mode. Dynamic light scattering (DLS) measurements were carried out in a Malvern Instrument Nano ZS using a He-Ne laser with a 633 nm wavelength, at an angle of 173 °C.

2.3 Synthesis Methods

2.3.1 CuAAC click reaction of Alkyne-PEG with β -CD-N₃ (β -CD-PEG)

Alkyne-PEG (1.00 g, 0.19 mmol, $M_{n,NMR} = 5180$ g/mol) and β -CD-N₃ (0.456 g, 0.38 mmol) were dissolved in DMF (10 mL). CuBr (0.0277 g, 0.4 mmol) and PMDETA (40.0 μ L, 0.19 mmol) were also dissolved in DMF (2 mL) and purged with N₂. The reaction tube was degassed by three FPT cycles, and heated in an oil bath at 60 °C for 2 days. Thereafter, the reaction mixture was concentrated, and the viscous liquid was dissolved in CHCl₃ and precipitated in chilled diethyl ether. The precipitated polymer was redissolved in CHCl₃, passed through a neutral alumina column to remove copper, then concentrated, dissolved in 10 mL water, extracted with CHCl₃ to remove unreacted β -CD-N₃, and dried over anhydrous Na₂SO₄. After evaporated to 5 mL, the crude product was

precipitated in chilled diethyl ether, and dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 h. Yield = 1.0 g (82 %). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7.78 (br, CH of triazole), 5.69 (br, 14H, OH-2,3), 5.02 (s, H, H-1), 4.82 (d, 6H, H-1), 4.56-4.43 (br, 6H, OH-6), 3.77-3.60 (br, 28H, H-3,5,6,6'), 3.58-3.25 (m, 4H, -OCH₂CH₂, repeating unit of PEG, br, 14H, H-2,4 overlap with H₂O), 3.23 (s, 3H, PEG-OCH₃).

2.3.2 Synthesis of 1-adamantane methyl-2-bromo isobutyrate (ada-initiator)

1-Adamantane methanol (2.00 g, 0.012 mol), DMAP (0.73 g, 6.00 mmol), and Et₃N (3.35 mL, 0.024 mol) were dissolved in CH₂Cl₂ (120 mL). After stirring for 0.5 h, α-bromoisobutyryl bromide (2.22 mL, 0.018 mol) in CH₂Cl₂ (30 mL) was added dropwise over 1 h at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 0 °C for another 1 h and then at room temperature for 16 h. After removing the insoluble salts by suction filtration, the filtrate was concentrated and then the crude product was dissolved in CH₂Cl₂. The organic phase was washed successively with HCl (3 M, 3 × 30 mL), NaOH (3 M, 3×30 mL), and then deionized water (3×30 mL). The extracts were dried over anhydrous Na₂SO₄. The product was purified by passing through a silica column hexane/EtOAc (9/1; v/v) as eluent and isolated as a white solid (Yield= 3.22 g, 85%). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 3.77 (s, 2H, CH₂-adamantyl), 2.01 (s, 3H, CH), 1.96 (s, 6H, C(CH₃)₂-Br), 1.71 (dd, *J* = 27.8 Hz, 6H, CH₂), 1.59 (s, 6H, CH₂).

2.3.3 Synthesis of adamantyl end-functionalized PS (ada-PS)

Adamantane end-functional PS (Ada-PS) was prepared by ATRP of St at 110 °C. St (10.0 mL, 87.0 mmol), PMDETA (0.091 mL, 0.435 mmol), CuBr (0.062 g, 0.435 mmol), and ada-initiator (0.138 g, 0.435 mmol) were charged into a Schlenk flask and degassed by three freeze-pump-thaw (FPT) cycles and left in vacuum. The polymerization was conducted at 110 °C for 40 min. The polymerization mixture was diluted with THF, filtered through a column of neutral alumina and precipitated in methanol. The polymer was dried under vacuum. ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7.20-6.25 (br, ArH of PS), 4.66-4.35 (br, 1H, CH(Ph)-Br), 3.35-3.00 (br, 2H, CH₂-adamantane), 2.32-0.82 (br, aliphatic protons of PS and adamantane).

2.3.4 Preparation of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer

In a typical procedure, ada-PS macroinitiator (1.50 g, 0.417 mmol), anisole (19.82 mL), PMDETA (87.0 μL, 0.417 mmol), DVB (0.890 mL, 6.25 mmol), and CuBr (0.060 g, 0.417 mmol) in anisole (19 mL) were added to a Schlenk flask and degassed by three FPT cycles (before degassing the reaction mixture, the first sample was quickly taken for GC measurement). The flask was then immersed in an oil bath at 110 °C. At time intervals, samples were taken from the reaction mixture. The samples were diluted with THF and purified by passing through a short neutral alumina column to remove the copper salt and analyzed directly by GPC. After 18 h at 85 % conversion, the reaction was stopped by opening the flask to air and diluting with THF. The copper catalyst was removed by passing the solution through a neutral alumina column. The star polymer was precipitated in methanol, redissolved in THF, and then reprecipitated in methanol–diethyl ether mixture (1/3 v/v). Finally, the polymer was dried under vacuum at 40 °C for 24 h. ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7.24-6.24 (br, ArH of PS), 3.42-3.02 (br, 2H, CH₂-adamantane), 2.26-0.78 (br, aliphatic protons of PS and adamantane).

2.3.5 Preparation of supramolecular (CD-PEG)_p-(ada-PS)_n-polyDVB multiarm star block copolymer via CD/adamantane host-guest interaction

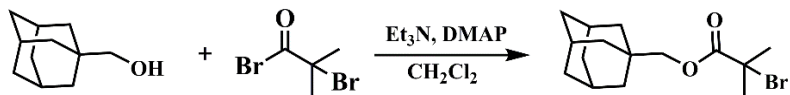
Adamantane end-functionalized multiarm star polymer ((ada-PS)_n-polyDVB; *M*_{n,TD-GPC} = 74320 g mol⁻¹; 40.0 mg, 0.538 μmol, 1.0 eq.) was dissolved in DMF (3.0 mL) and added dropwise to a solution of β-CD end-functionalized

PEG (β -CD-PEG; $M_{n,NMR} = 6130 \text{ g mol}^{-1}$; 42.9 mg, 6.994 mmol, 1.0 eq. per arm) in DMF (3.0 mL) under vigorous stirring. The resulting solution was dialysed (MW cut-off, 3.5 kDa) against a deionized water–DMF mixture. The water content was gradually increased from 30 % to 100 % over 3 day and the dialysis was continued with deionized water at room temperature. Finally, a white solid was produced by freeze-drying to yield the supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer in quantitative yield. Yield = 77.0 mg (93 %).

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to study host-guest interactions from multiarm star block copolymers, the preparation of host and guest molecules is required. For this purpose, β -cyclodextrin compound and adamantane were chosen as host and guest molecules, respectively. Then, multiarm star homopolymer with adamantane functionality as reactive periphery groups was created by ATRP of by adamantane end-functionalized PS (ada-PS) macromonomer in the presence of DVB as a bifunctional crosslinker. Furthermore, obtained $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer was reacted with β -cyclodextrin end-functionalized PEG (β -CD-PEG) resulting in the $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer via host-guest inclusion complexation.

To begin with, linear adamantane functional initiator (ada-*ini*) was obtained through an esterification reaction of 1-adamantanemethanol via α -bromoisobutryl bromide as described in Scheme 1.



Scheme 1. Synthetic route for the synthesis of adamantane functional initiator (ada-*ini*)

Figure 1 shows the $^1\text{H NMR}$ spectrum of ada-*ini* in CDCl_3 that could be clearly confirmed via signal assignments. After esterification reaction methylene protons next to ester unit was shifted to 3.77 ppm, methyl protons next to Br was assigned at 1.96 ppm and characteristic adamantane signals (b-d) appear unchanged at 2.1-1.5 ppm.

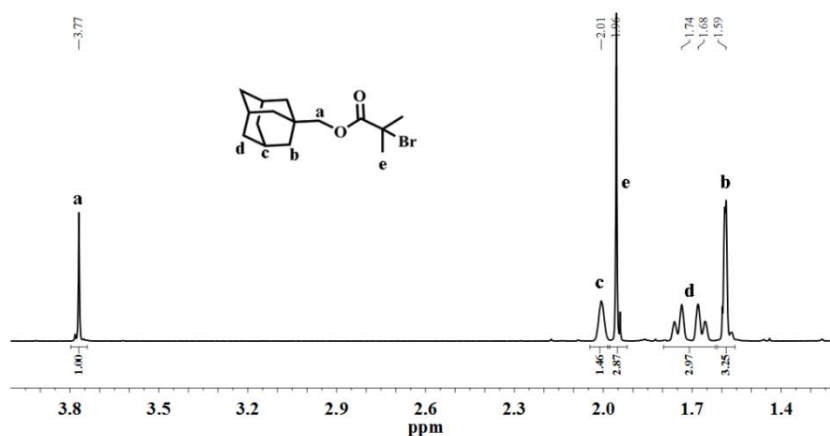
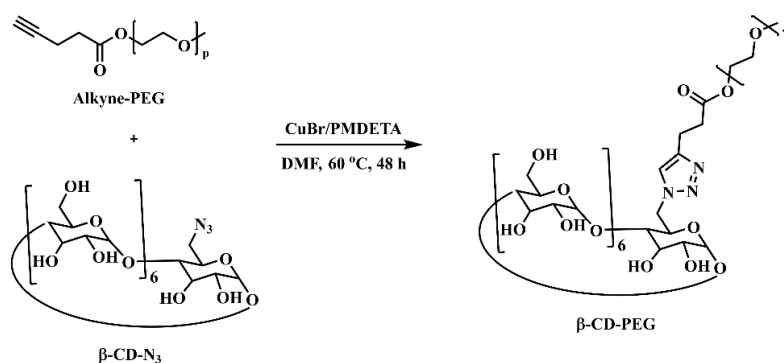


Figure 1. $^1\text{H NMR}$ spectrum of 1-adamantane methyl-2-bromo isobutyrate (ada-*ini*) in CDCl_3

Recently, monotosylation and monoazidation of β -CD was prepared by our group [25]. The ESI-MS and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopies were utilized to enlighten the structure of the β -CD- N_3 while showing dominant ions at m/z 1182.3 signals ($1160+\text{Na}^+$) in ESI-MS m/z spectrum, and the ratio of peaks corresponding to 1-positioned hydroxyl group and CH_2 protons next to the N_3 group of the β -CD ring in $^1\text{H-NMR}$ spectrum verifies the monoazidation process. On the other hand, the alkyne-PEG was successfully prepared by esterification reaction of mPEG with 4-pentynoic acid according to the literature [26]. The appearance of characteristic peaks such as a triplet ($\text{CH}\equiv\text{C}$ -) at 1.9 ppm and a multiplet ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$) at 2.5 ppm confirmed the successful transformation of hydroxyl groups of PEG to alkyne functionalities.

The interaction (click reaction) of alkyne-PEG with excess of β -CD- N_3 permits synthesis of β -CD-PEG (Scheme 2). Since β -CD- N_3 is insoluble in CHCl_3 , it can be purified by repeating extraction with CHCl_3 at the end of the reaction.



Scheme 2. CuAAC click reaction of alkyne-PEG with β -CD- N_3 (β -CD-PEG)

Figure 2 gives the $^1\text{H NMR}$ spectrum of β -CD-PEG. The integrated ratios of the resonances of the 1,2,3-triazole ring protons at about 8.0 ppm and the 2,3-positioned hydroxyl groups of β -CD at 5.69 ppm were found to be 1:12.2, suggesting the formation of β -CD-PEG with high (87 %) click efficiency.

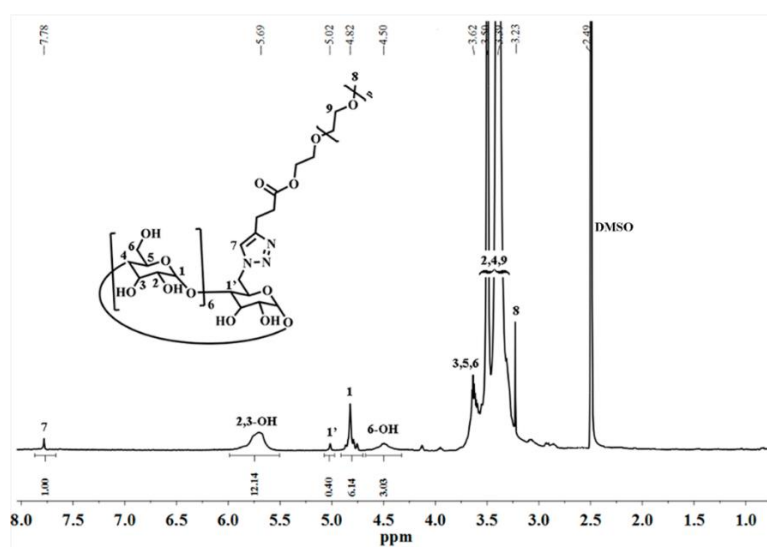


Figure 2. $^1\text{H NMR}$ spectrum of β -CD-PEG in $\text{DMSO-}d_6$ at room temperature

Completion of click reaction as well as the complete removal of the excess β -CD- N_3 was confirmed by disappearance of azide signal at 2107 cm^{-1} in FTIR spectra, as illustrated in Figure 3. Moreover, the appearance of the intense band centered at 1030 cm^{-1} that is assigned to the C-O-C stretching vibration in the CD observed in all CD species.

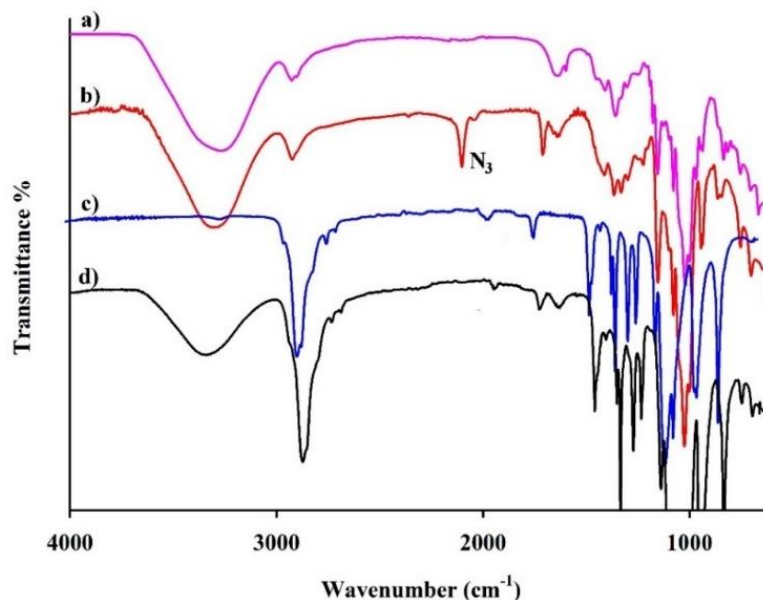


Figure 3. FT-IR spectra of β -CD-OTs (pink) (a), β -CD- N_3 (red) (b), Alkyne-PEG (blue) (c) and obtained compound β -CD-PEG (black) (d).

Figure 4 shows the evolution of GPC traces of β -CD-PEG, Alkyne-PEG and β -CD- N_3 in DMF, due to poor solubility of β -CD- N_3 in THF. A shift for β -CD-PEG is clearly observed with respect to those of precursors.

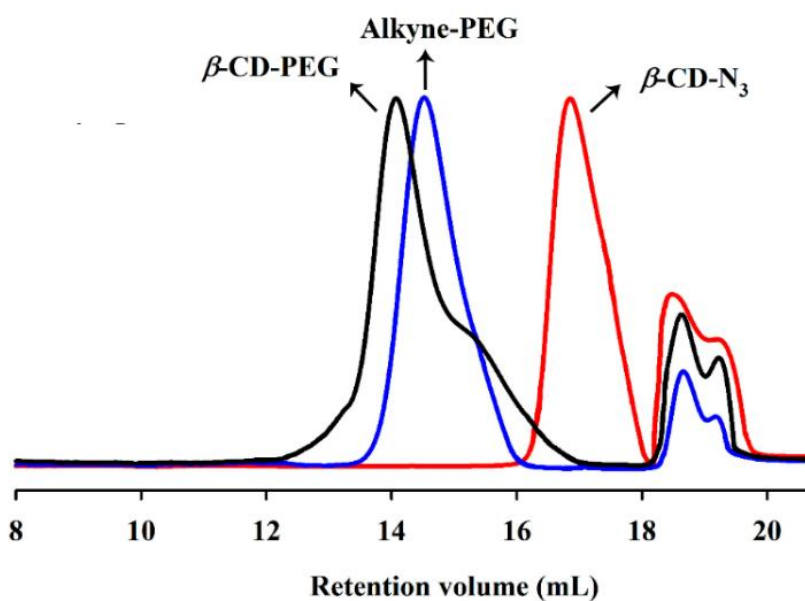
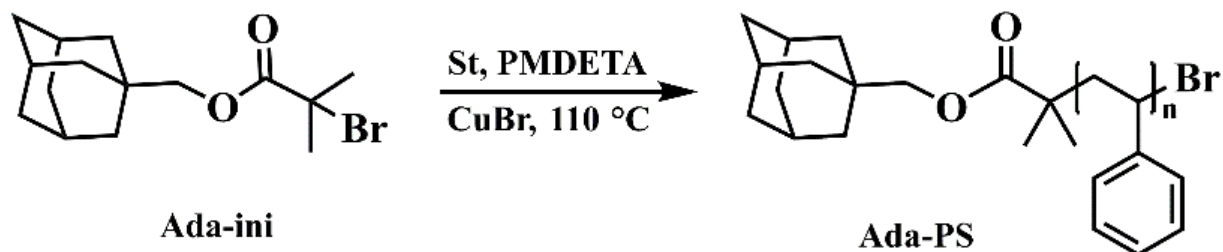


Figure 4. Evolution of GPC traces of β -CD-PEG, Alkyne-PEG and β -CD- N_3 using RI detector in DMF at $60\text{ }^\circ\text{C}$.

For the preparation of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer bearing adamantane functionality at the periphery, initially linear ada-PS was obtained via ATRP of St concurrently initiated by using ada-ini in the presence of CuBr/PMDETA at 110 °C for 40 min (Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of adamantane end-functional PS (ada-PS) by ATRP reaction

The NMR number-average molecular weight ($M_{n,NMR} = 4060$ g/mol) of ada-PS was determined from a ratio of integrated signals at 7.5–6.3 ppm (aromatic protons of St) and 4.45 ppm (end-group proton of PS), while including the MW of ada-ini (315 g/mol) (Figure 5). $M_{n,NMR} = 4060$ is consistent with $M_{n,GPC} = 3600$ (obtained from GPC instrument calibrated with PS standards) and $M_{n,theo} = 3570$ values.

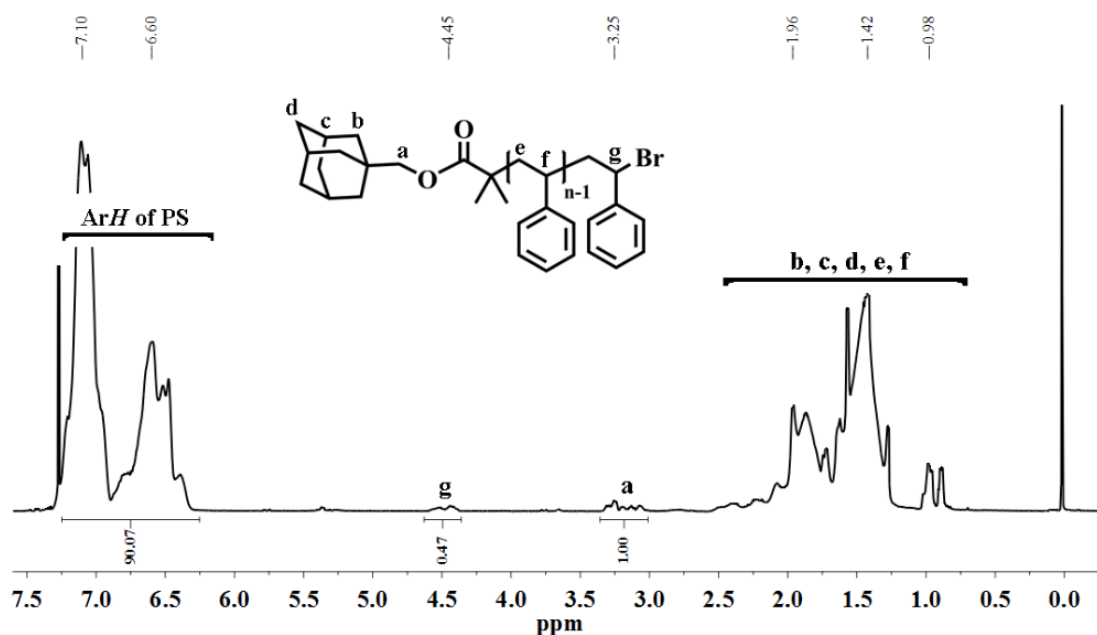


Figure 5. ¹H NMR spectrum of adamantane end-functional PS (ada-PS) in CDCl₃

All polymerization conditions and results of the linear precursors used in the synthesis of multiarm star polymer and multiarm star block copolymers were tabulated in Table 1.

Table 1. The conditions and results of linear polymers used in the synthesis of multiarm star and multiarm star block copolymer

Polymer	Ini.	Time (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,GPC}^c$ (g/mol)	M_w/M_n	$M_{n,theo}^d$ (g/mol)	$M_{n,NMR}$ (g/mol)
Ada-PS ^a	ada-ini	40	15	3600	1.10	3570 ^d	4060
Alkyne-PEG ^f	-	-	-	5000	1.06	5100 ^g	5180
β -CD-PEG	-	-	-	4750	1.06	6340 ^h	6130

^a $[M]_0:[I]_0:[CuBr]:[PMDETA] = 200:1:1:1$; polymerization was carried out at 110 °C.

^b Determined by gravimetrically.

^c Determined by conventional GPC calibrated relative to linear PS standards in THF at 30 °C.

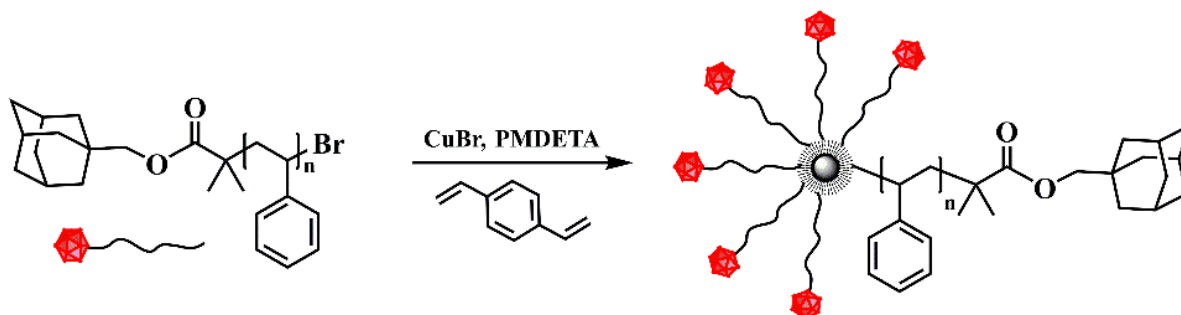
^d $M_{n,theo} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{conversion \%} \times \text{molecular weight (MW) of monomer} + \text{MW of initiator}$.

^f Obtained by an esterification reaction between 4-pentynoic acid and Me-PEG (5000).

^g $M_{n,theo} = M_n \text{ of Me-PEG (5000)} + \text{MW of 4-pentynoic acid}$.

^h $M_{n,theo} = \text{sum of } M_{n,NMR} \text{ and ESI-MS values of the precursor polymers}$.

The (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer was obtained by ATRP of DVB in the presence of ada-PS as a macroinitiator and CuBr/PMDETA as catalyst at 110 °C (Scheme 4).

**Scheme 4.** Synthetic route for the synthesis of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer with crosslinked core

The progress of star formation was followed by GC and GPC while taking samples at time intervals. During polymerization, the peak originating from macroinitiator was decreased and a new peak gradually shifted toward higher molecular weight region. Reaction was terminated after 18 h at 85 % of DVB conversion. (Ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer was purified by two dissolution-precipitation cycles from THF into methanol/diethyl ether mixture (1/3, v/v) to remove unreacted linear ada-PS. The relevant chromatograms and the purified multiarm star polymer are overlaid in Figure 6.

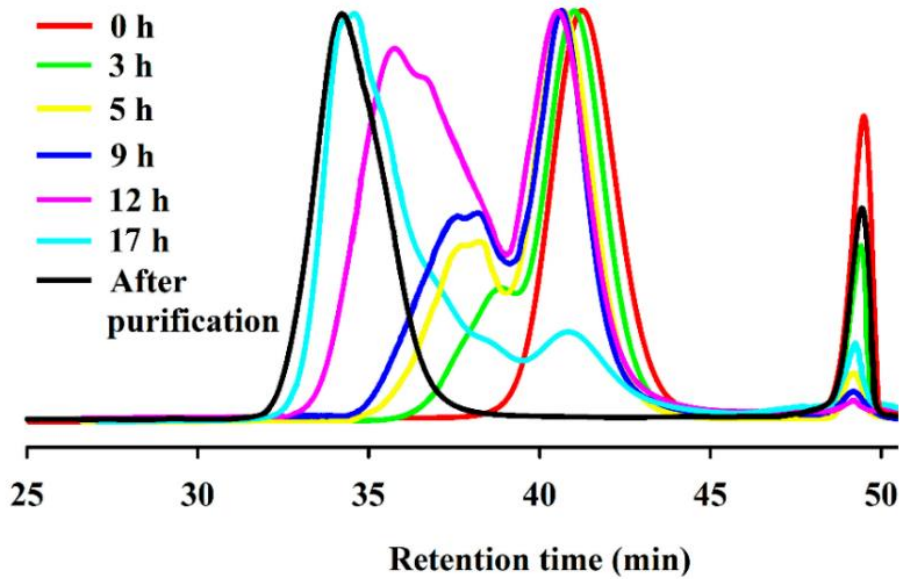


Figure 6. Evolution of GPC traces of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer using RI detector in THF at 30 °C. ([DVB]₀/15 = [ada-PS]₀ = [CuBr]₀ = [PMDETA]₀ = 0.020 M in anisole at 110 °C)

As shown in Table 2, TD-GPC measurement is used to measure the absolute molecular weight ($M_{w,TD-GPC} = 74300$) of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer with introducing the $dn/dc = 0.185$ mL/g of linear PS standard. Also, the number of arms (f) per molecule of the multiarm star polymer was calculated to be 13 by using equation (1) and found to be consistent with that obtained from equation (2) [27].

$$f = \frac{WF_{arm} \times M_{w,star}}{M_{w,arm}} = \frac{M_{w,star}}{M_{w,arm} + M_{DVB} \times conv_{DVB} \times [DVB]/[ada - PS]} \quad (1)$$

Where WF_{arm} , M_{DVB} , $conv_{DVB}$, $[DVB]/[ada-PS]$ are the weight fraction of PS arm, the molecular weight of DVB, conversion of DVB (determined by GC analysis), and the feed molar ratio of the DVB to ada-PS (before polymerization), respectively.

$$g' = [\eta]_{star} / [\eta]_{linear} \quad (M = \text{constant}) \quad (2)$$

$$\log g' = 0.36 - 0.8 \log f$$

Where $[\eta]_{star}$, $[\eta]_{linear}$ and g' are the intrinsic viscosity of star polymer, intrinsic viscosity of linear polymer (same molecular weight and the composition with star polymer), and contraction factor, respectively [27].

Figure 7 shows the ¹H NMR spectrum of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer recorded in CDCl₃. It was detected that end-group proton of PS (4.45 ppm) completely disappeared as a result of star formation. The characteristic signal of methylene proton adjacent to adamantane (3.26 ppm) were identified again in the multiarm star spectrum.

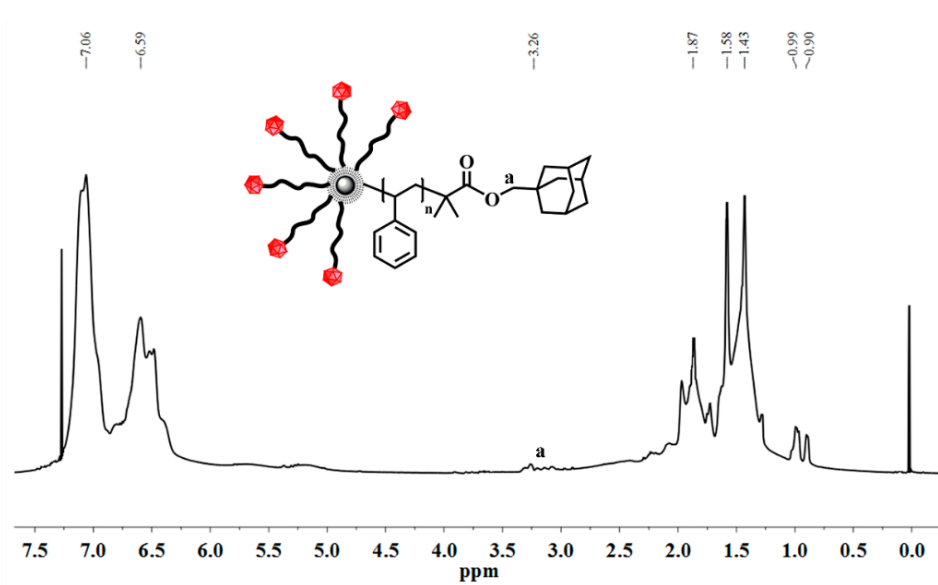
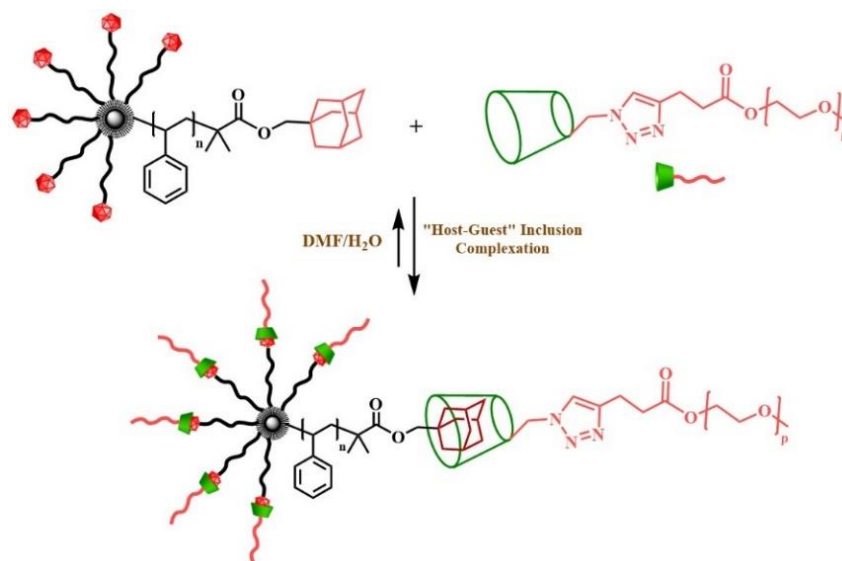


Figure 7. ^1H NMR spectrum of $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer in CDCl_3

The supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-}(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer was prepared via host-guest interaction between $\beta\text{-CD}$ and ada as presented in Scheme 5.



Scheme 5. Host-guest inclusion complexation of $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer with $\beta\text{-CD-PEG}$ molecule

In brief, the $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer and $\beta\text{-CD-PEG}$ (equimolar per arm) were dissolved in DMF and one solution was added to other solution drop by drop. Subsequently, the resulting solution was dialyzed against a deionized DMF:water mixture at room temperature with increasing water content over time (Figure 8). Excess water content resulted the turbid polymer solution and subsequently formed a white precipitate. Finally, the solution was freeze-dried to yield the supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-}(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer.

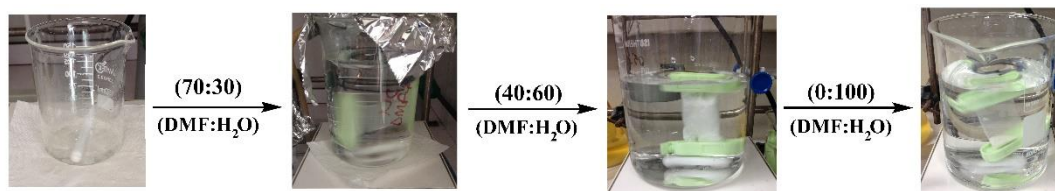


Figure 8. Preparation of supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer with gradually decreased DMF amount in mixture.

Figure 9 presents the ^1H NMR spectrum of the supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer, the characteristic peaks of the two polymeric blocks (PEG and PS) can be well observed.

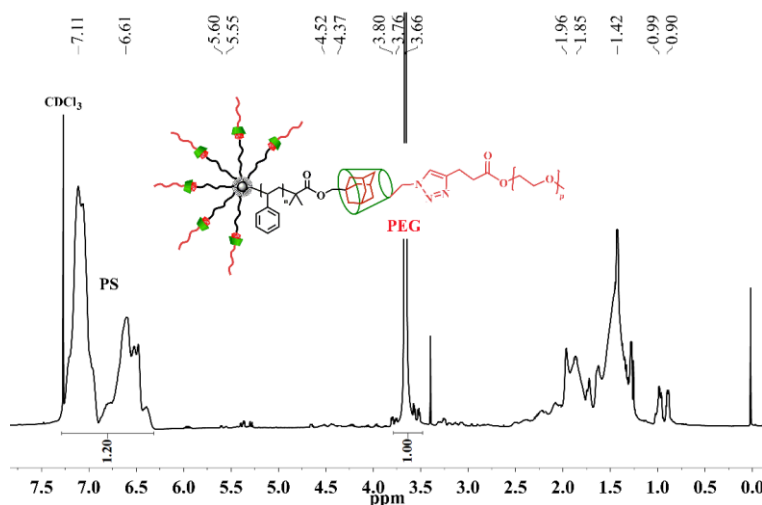


Figure 9. ^1H NMR spectrum of supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer in CDCl_3

To study the structure of the inclusion complex of $\beta\text{-CD-PEG}$ with $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer, the ROESY NMR measurement was carried out. Figure 10 shows the ROESY NMR spectrum of the 1:1 mixture of $\beta\text{-CD-PEG}$ and $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer. The peaks of methylene proton of the ada moiety at 1.0–1.5 ppm were correlating with inner protons of $\beta\text{-CD}$ (the 3-, 5-, and 6-H protons), strongly indicating that adamantyl moiety was included in the cavity of $\beta\text{-CD}$ units.

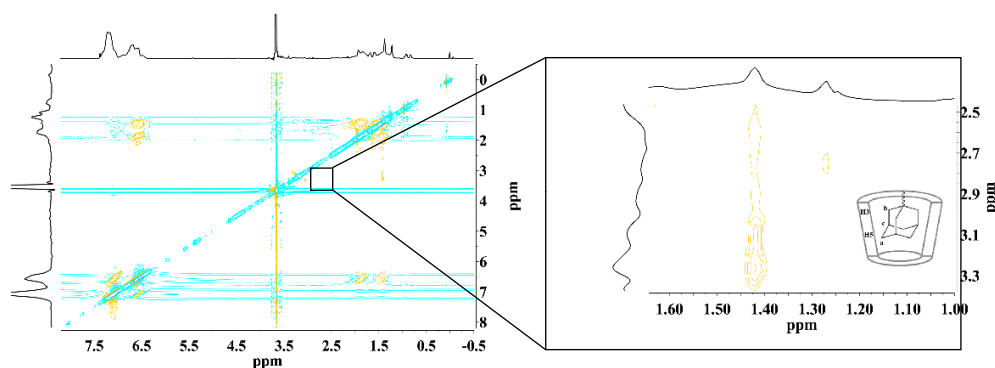


Figure 10. ROESY NMR spectrum of the supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer in CDCl_3 at 25°C (magnified in the right side).

The integration ratios of PS and PEG blocks in supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer were determined by $^1\text{H NMR}$ spectrum and introduced in equation (3), given in literature [28].

$$(\text{dn/dc})_{\text{block copolymer}} = x (\text{dn/dc})_{\text{PS}} + y (\text{dn/dc})_{\text{PEG}} \quad (3)$$

Where x and y are the weight fractions (w) of PS and PEG blocks from $^1\text{H NMR}$ according to the backbone protons. Using these weight fractions, dn/dc value of supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer was calculated to 0.153 mL/g. In order to determine the absolute molecular weight of the supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer, the obtained dn/dc is then introduced into the Omni-Sec software of TD-GPC. As can be seen in Table 2, after host-guest inclusion complexation, the hydrodynamic radius (R_h) was increased from 4.89 nm to 5.59 nm. DLS is another versatile tool to investigate the complex formation in solution. After host-guest inclusion complexation, the hydrodynamic diameter (D_h) increased from the 7.40 nm to 9.69 nm (Figure 11). All these analysis supported the supramolecular multiarm star block copolymer formation. To the best of our knowledge, it is the first time such multiarm star block copolymer have been obtained using this host-guest interaction.

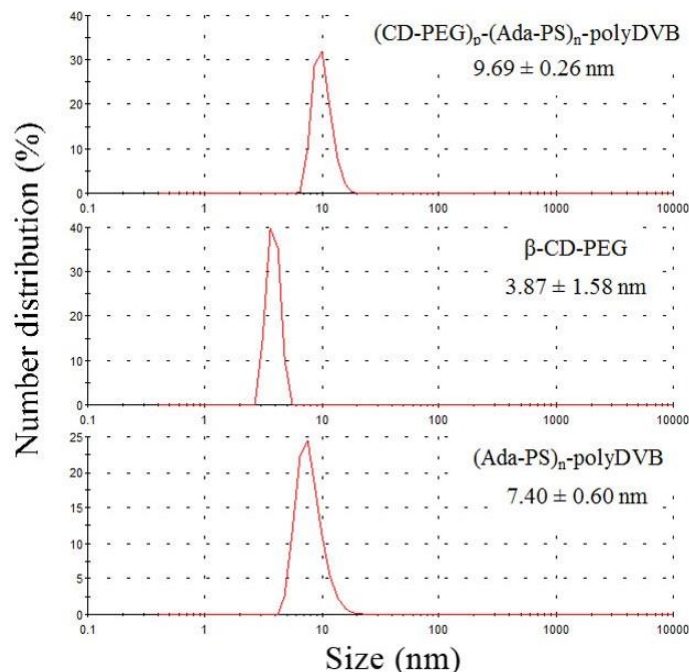


Figure 11. Comparison of the number average particle size determined by DLS for $(\text{ada-PS})_n\text{-polyDVB}$ multiarm star polymer, $\beta\text{-CD-PEG}$ and supramolecular $(\text{CD-PEG})_p\text{-(ada-PS)}_n\text{-polyDVB}$ multiarm star block copolymer in DMSO (1 mg/mL) at room temperature.

Table 2. TD-GPC characterization of ada functional homoarm multiarm star polymer and supramolecular multiarm star block copolymer.

Polymers	TD-GPC ^a						
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	$[\eta]$ (dL/g)	R_h (nm)	dn/dc (mL/g)	f^c
(Ada-PS) _n -polyDVB ^b	68340	74300	1.09	0.105	4.89	0.185	13(15) ^d
(CD-PEG) _p -(Ada-PS) _n -polyDVB	95400	107300	1.13	0.120	5.59	0.153 ^e	-

^a Calculated from triple detection GPC (TD-GPC) in THF at 35 °C.

^b [DVB]₀/15 = [ada-PS]₀ = [CuBr]₀ = [PMDETA]₀ = 0.020 M in anisole at 110 °C;

^c Calculated according to equation (1).

^d Calculated according to equations (2).

^e Calculated according to equation (3).

IV. CONCLUSIONS

We have combined controlled polymerization techniques with supramolecular interactions for multiarm star block copolymer synthesis. The β -cyclodextrin–adamantane (β -CD–ada) host-guest inclusion complexation has been studied as supramolecular interaction on the formation of multiarm star block copolymer. (Ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer was synthesized by a crosslinking reaction of DVB with adamantane functionalized PS (ada-PS) as a macroinitiator. A β -CD end functionalized PEG (β -CD-PEG) was obtained by a two-step procedure: alkyne-functionalized PEG was first generated by esterification reaction of commercially available Me-PEG and subsequently converted in a host system by CuAAC with azide-functionalized β -CD (β -CD-N₃). Subsequent self-assembly of (ada-PS)_n-polyDVB multiarm star polymer as a guest molecule and β -CD-PEG as a host molecule in aqueous media afforded the supramolecular (CD-PEG)_p-(ada-PS)_n-polyDVB multiarm star block copolymer. The occurrence of host–guest inclusion complexation was unambiguously proved by ¹H NMR, 2D ROESY NMR, DLS and by TD-GPC measurements.

REFERENCES

- [1] Gao H, Matyjaszewski K (2007) Low-polydispersity star polymers with core functionality by crosslinking macromonomers using functional ATRP initiators. *Macromolecules* 40(3):399–401. <https://doi.org/10.1021/ma062640d>
- [2] Gao H, Matyjaszewski K (2008) Synthesis of star polymers by a new, “Core-First” method: sequential polymerization of cross-linker and monomer. *Macromolecules* 41(4):1118–1125. <https://doi.org/10.1021/ma702560f>
- [3] Hadjichristidis N (1999) Synthesis of miktoarm star (μ -star) polymers. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 37(7):857–871. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990401\)37:7<857::AID-POLA1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990401)37:7<857::AID-POLA1>3.0.CO;2-P)
- [4] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H (2001) Polymers with complex architecture by living anionic polymerization. *Chem Rev* 101(12):3747–3792. <https://doi.org/10.1021/cr9901337>

- [5] Blencowe A, Tan JF, Goh TK, Qiao GG (2009) Core cross-linked star polymers via controlled radical polymerisation. *Polymer* 50(1):5–32. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.049>
- [6] Ren JM, McKenzie TG, Fu Q, Wong EHH, Xu J, An Z, Shanmugam S, Davis TP, Boyer C, Qiao GG (2016) Star polymers. *Chem Rev* 116(12):6743–6836. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00008>
- [7] Kuckling D, Wycisk A (2013) Stimuli-responsive star polymers. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 51(14):2980–2994. <https://doi.org/10.1002/pola.26696>
- [8] Altintas O, Vogt AP, Barner-Kowollik C, Tunca U (2012) Constructing star polymers via modular ligation strategies. *Polym Chem UK* 3(1):34. <https://doi.org/10.1039/c1py00249j>
- [9] Altintas, O, Schulze-Suenninghausen, D, Luy, B, Barner-Kowollik, C (2013). Facile Preparation of Supramolecular H-Shaped (Ter)polymers via Multiple Hydrogen Bonding. *ACS Macro Lett* 2(3):211–216. <https://doi.org/10.1021/mz400066r>
- [10] Fustin, C. A, Guillet, P, Schubert, U. S, Gohy, J. F (2007). Metallo-Supramolecular Block Copolymers. *Advanced Materials* 19(13):1665–1673. <https://doi.org/10.1002/adma.200602170>
- [11] Chen, G, Jiang, M (2011). Cyclodextrin-based inclusion complexation bridging supramolecular chemistry and macromolecular self-assembly. *Chemical Society reviews* 40(5):2254–2266. <https://doi.org/10.1039/C0CS00153H>
- [12] Zou, C, Zhao, P, Ge, J, Lei, Y, Luo, P (2012). β -Cyclodextrin modified anionic and cationic acrylamide polymers for enhancing oil recovery. *Carbohydr. Polym* 87(1):607–613. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.031>
- [13] Xiao, H, Cezar, N (2005). Cationic-modified cyclodextrin nanosphere/anionic polymer as flocculation/sorption systems. *Colloid Interface Sci* 283(2):406–413. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.008>
- [14] Stadermann, J, Komber, H, Erber, M, Däbritz, F, Ritter, H, Voit, B (2011). Diblock Copolymer Formation via Self-Assembly of Cyclodextrin and Adamantyl End-Functionalized Polymers. *Macromolecules* 44(9):3250–3259. <https://doi.org/10.1021/ma200048a>
- [15] Zeng, J, Shi, K, Zhang, Y, Sun, X, Zhang, B (2008). Construction and micellization of a noncovalent double hydrophilic block copolymer. *Chem Commun* 32:3753–3755. <https://doi.org/10.1039/B806858E>
- [16] Liu, H, Zhang, Y, Hu, J, Li, C, Liu, S (2009). Multi-Responsive Supramolecular Double Hydrophilic Diblock Copolymer Driven by Host-Guest Inclusion Complexation between β -Cyclodextrin and Adamantyl Moieties. *Macromol Chem Phys* 210: 2125–2137. <https://doi.org/10.1002/macp.200900279>
- [17] Bertrand, A, Stenzel, M, Fleury, E, Bernard, J (2012). Host–guest driven supramolecular assembly of reversible comb-shaped polymers in aqueous solution. *Polym Chem* 3(2):377–383. <https://doi.org/10.1039/C1PY00478F>
- [18] Zhang, Z.-X, Liu, X, Xu, F. J, Loh, X. J, Kang, E.-T, Neoh, K.-G, Li, J (2008). Pseudo-Block Copolymer Based on Star-Shaped Poly(N-isopropylacrylamide) with a β -Cyclodextrin Core and Guest-Bearing PEG:

- Controlling Thermoresponsivity through Supramolecular Self-Assembly. *Macromolecules* 41(16):5967-5970. <https://doi.org/10.1021/ma8009646>
- [19] Setijadi, E, Tao, L, Liu, J, Jia, Z, Boyer, C, Davis, T. P (2009). Biodegradable star polymers functionalized with beta-cyclodextrin inclusion complexes. *Biomacromolecules* 10(9):2699-2707. <https://doi.org/10.1021/bm900646g>
- [20] Schmidt, B. V. K. J, Hetzer, M, Ritter, H, Barner-Kowollik, C (2013). UV Light and Temperature Responsive Supramolecular ABA Triblock Copolymers via Reversible Cyclodextrin Complexation. *Macromolecules* 46(3):1054-1065. <https://doi.org/10.1021/ma302386w>
- [21] Schmidt, B. V. K. J, Hetzer, M, Ritter, H, Barner-Kowollik, C (2012). Miktoarm star polymers via cyclodextrin-driven supramolecular self-assembly. *Polym Chem-Uk* 3(11):3064-3067. <https://doi.org/10.1039/C2PY20214J>
- [22] Schmidt, B. V. K. J, Rudolph, T, Hetzer, M, Ritter, H, Schacher, F. H, Barner-Kowollik, C (2012). Supramolecular three-armed star polymers via cyclodextrin host-guest self-assembly. *Polym Chem-Uk* 3(11):3139-3145. <https://doi.org/10.1039/C2PY20293J>
- [23] Schmidt, B. V. K. J, Barner-Kowollik, C (2014). Supramolecular X- and H-shaped star block copolymers via cyclodextrin-driven supramolecular self-assembly. *Polym Chem-Uk* 5(7):2461-2472. <https://doi.org/10.1039/C3PY01580G>
- [24] Huan, X, Wang, D, Dong, R, Tu, C, Zhu, B, Yan, D, Zhu, X (2012). Supramolecular ABC Miktoarm Star Terpolymer Based on Host-Guest Inclusion Complexation. *Macromolecules* 45(15):5941-5947. <https://doi.org/10.1021/ma300693h>
- [25] Cakir, N, Hizal, G, Becer C. R (2015). Supramolecular glycopolymers with thermo-responsive self-assembly and lectin binding. *Polym Chem-Uk* 6 (37):6623-6631. <https://doi.org/10.1039/C5PY00939A>
- [26] Durmaz, H, Dag, A, Altintas, O, Erdogan, T, Hizal, G, Tunca, U (2007). One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Click [3 + 2] and Diels-Alder [4 + 2] Reactions. *Macromolecules* 40 (2): 191-198. <https://doi.org/10.1021/ma061819I>
- [27] Cakir, N, Tunca, U, Hizal, G, Durmaz, H (2016). Heterofunctionalized multiarm star polymers via sequential thiol-para-fluoro and thiol-ene double “click” reactions. *Macromol Chem Phys* 217: 636-645. <https://doi.org/10.1002/macp.201500300>
- [28] Cakir Yigit, N, Hizal, G, Tunca, U (2018). A powerful tool for preparing peripherally post-functionalized multiarm star block copolymer. *Polym Bull* 75:3523-3538. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2218-5>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Geçirgen ve viskoz sınırlar kullanılarak idealleştirilen sonsuz zemin ortamının beton ağırlık barajların dinamik davranışına etkisi

 Hasan Sesli^a
^aİnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 17 Aralık 2021
Düzeltilme 09 Ocak 2022
Kabul 20 Ocak 2022

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Geçirgen sınırlar
Viskoz sınırlar
Yapı-zemin etkileşimi
Beton ağırlık barajlar

ÖZET

Yapı ve yapının üzerinde inşa edildiği zeminin karşılıklı etkileşimi yapısal davranış üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Baraj gibi sosyoekonomik açıdan önemli yapıların dinamik davranışlarının zemin özelliklerinden bağımsız olarak ele alınması kabul edilemez. Fakat, sonsuz zemin ortamının kompleks davranışının baraj gövdesinin yapısal davranışı gibi idealleştirilmesi pek kolay değildir. Bu nedenle sonsuz zemin ortamının malzeme davranışının yanında, sonsuzluk özelliklerinin de yapısal modellemelerde yansıtılabilmesi gerekmektedir. Yapı ve zemin etkileşiminin beraber olarak dikkate alındığı sonlu eleman çözüm yöntemlerinde sonsuz zemin ortamının boyutu suni etkilerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Sınırlı zemin ortamında ortaya çıkan suni etkilerin yapısal davranışı etkilememesi için zemin ortamı için uygun boyut ve sınır şartının seçilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada yapı-zemin etkileşim çalışmaları için önerilen viskoz ve geçirgen sınırların etkisi araştırılmaktadır. Sayısal uygulama için Sarıyar beton ağırlık barajı dikkate alınmıştır. Yapılan çalışma sonucunda baraj-zemin etkileşim çalışmalarında kullanılan viskoz ve geçirgen sınırların çözüm maliyetini azalttığı ve dinamik analizlerde daha pratik çözüm sağladığı ortaya konmuştur.

2022 JIENS Tüm hakları saklıdır.

The effect of the infinite soil domain idealized by using transmitting and viscous boundaries on the dynamic behavior of concrete gravity dams

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 Dec 2021
Received in revised form 09 January 2022
Accepted 20 January 2022

Available online

Keywords:

Transmitting boundaries
Viscous boundaries
Soil-structure interaction
Concrete gravity dams

ABSTRACT

The interaction between the structure and the soil on which the structure is built has a very effective effect on the structural behavior. It is unacceptable to consider the dynamic behavior of socioeconomically important structures such as dams independently of soil properties. However, the complex behavior of the infinite soil medium is not easy to idealize as the structural behavior of the dam. For this reason, in addition to the material properties of the infinite soil medium, the infinity feature should also be reflected in the structural modeling. In the finite element methods, where the interaction between the structure and the ground is taken into account, the size of the infinite soil medium causes artificial effects. Appropriate dimensions and boundary conditions should be selected for the soil domain so that artificial effects in the bounded soil domain do not affect the structural behavior. In this study, the effect of viscous and transmitting boundaries proposed for the soil-structure interaction studies was investigated. Sarıyar concrete gravity dam was taken into account for the numerical application. As a result of the study, it has been revealed that the viscous and transmitting boundaries used in dam-soil interaction studies reduce the solution cost and provide a more practical solution in dynamic analysis.

2022 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Dünyanın oluşumu itibari ile belirli bölgelerde depremlerin sıkça olduğu ve bunun neticesinde insanlar ve yapılar oldukça etki altında kalmıştır. Deprem karakteristiği ve buna bağlı yapısal davranış hakkında bilinçlenme sonucu güvenli yapılar inşa edilerek olası can ve mal kayıpları önüne geçilebilir.

Beton ağırlık barajlar çok miktarda su depolayan önemli yapılardır. Bu sebeple, özellikle deprem esnasında yıkılmaları buldukları çevrede telafisi imkânsız kayba yol açabilir. Büyüklükleri açısından değerlendirildiğinde bu tür yapıların dinamik davranışları inşa edildikleri zeminden bağımsız düşünülemez. Yapısal davranışlar, zemin özelliklerine bağlı olarak değiştiği gibi zeminin de davranışı yapısal özelliklere bağlı olarak değişmektedir [1]. Bu sebeple, beton ağırlık barajlar için zeminin yükleme öncesi ve sonrası davranışının çok iyi irdelenmesi gerekmektedir.

Zemin davranışının irdelenmesinden önce dinamik etkiye maruz yapının titreşimi sonucu oluşan ve dinamik etkiyle sonsuz zemin ortamında hareket eden dalga yayılımını gerçeğe yakın olarak yansıtan sınırsız zemin ortamının uygun yaklaşım ile ifade edilebilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda birçok araştırmacı tarafından yapı-zemin etkileşimi ve dalga yayılımı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Lysmer vd., sonsuz sistemin dinamik titreşimi sonucu ortam sınırlarına enerjinin sönümlenmesi için viskoz sınır şartını önermiş ve dinamik etki sonucu zemin ortamında oluşan P- ve S-dalgaları için bu sınır şartlarını idealleştirmişlerdir [2]. Lysmer 1970 yılında genelleştirilmiş Rayleigh dalgalarının çok tabakalı elastik zemin ortamındaki analizi için basit bir sayısal yöntem ortaya koymuştur [3]. Smith 1974 yılında verilerin süperpoze edilmesi nedeniyle tek bir çözümden oldukça maliyetli olan ancak dalga yansımalarını önemli ölçüde azaltan yansıtmayan sınırları geliştirmiştir [4]. Hwang vd., özel bir viskoz sınır yardımıyla zemin kütleindeki enerji kaybının 3 boyutlu etkilerinin, 2 boyutlu düzlem şekil değiştirme analizleri ile bağlantılı yaklaşık bir yöntem içerisinde dikkate alınabileceğini göstermişlerdir. Bu yeni sınırın etkilerini, iki boyutlu düzlem şekil değiştirme, eksenel simetrik ve basitleştirilmiş üç boyutlu analiz yöntemleriyle birlikte çalışmışlardır. Eksenel simetrik yapılarda yapı merkezinden itibaren yapı çapına eşit mesafelerde yapının zemin davranışı üzerindeki etkisinin ihmal edilebileceğini ortaya koymuşlardır [5]. Bettess (1977), Lagrange polinomlarına benzer, viskoz akış olmak üzere sonsuza uzanan birçok probleme uygulanabilen sınırlı elemanlar yöntemini önermiştir [6]. Clayton ve Engquist (1977), akustik ve elastik dalga yayılımı ile sonsuz bir alandaki fiziksel davranışı temsil etmek için sınırlı alandaki yapay yansımaları en aza indirecek sayısal dalga benzeşimi için sınır şartlarını geliştirmişlerdir [7]. Dumanoglu, geçirgen ve viskoz sınırlar ile beraber zemine gömülü yapıların dinamik analizinde rijit taban kabulünün yerini alacak yansıtmayan sınırları önermiştir [8]. Liao vd., ekstrapolasyon formülü şeklinde ifade edilebilen ve yapay bir sınırdan dalgaların geçişini sağlamasının yanında sonlu elemanlarda kullanılabilen sayısal bir yöntem önermişlerdir [9]. Berenger, elektromanyetik dalgaların yansımadan sönümlenmesi için özel olarak tasarlanmış bir emici tabakanın kullanımına dayanan PML tekniğini önermiştir [10]. Chuhan vd., yapı-zemin etkileşimi dinamik analizleri için sonlu elemanlar, sınır elemanlar, sonsuz elemanlar ve sonsuz sınır elemanlarından oluşan birleşik bir model sundular [11]. Wolf vd., sonlu eleman çözüm hassasiyetine yakın çözümlerin elde edilmesini sağlamak üzere sınır eleman metodu ile sonlu eleman metodunun birleşiminden oluşan tutarlı sonsuz küçük sonlu eleman hücre yöntemini ortaya koymuşlardır [12]. Park vd., zaman tanım alanında sismik yapı-zemin etkileşimi analizlerinde sonsuz ortamdaki dalga yayılımını modellemek için daha az hesap süresi ve hesap hacmi gerektiren Süreksiz Galerkin metodu esaslı bir yöntem geliştirmişlerdir [13]. Liu vd., yapı-zemin etkileşim sisteminin analizleri için sönümleyici ve yay elemanları

kullanarak zaman tanım alanında mod süperpozisyon yöntemini esas alan basitleştirilmiş bir yöntem geliştirmişlerdir [14]. Du vd., yakın alan temel kayasındaki elastik ötesi davranışı ortaya koymak için kemer barajların sismik davranışının hesabı için kullanılan zaman tanım alanındaki hesap yöntemini geçiren sınır ve sonlu eleman yöntemini birleştirerek geliştirmişlerdir [15]. Kucukcoban ve Kallivokas, 2 boyutlu elastik heterojen ortamların yerdeğiştirme-gerilme bölünmemiş alan formülasyonlarının sonlu eleman uygulamalarını önermişlerdir [16] ve ileride ki çalışmalarda heterojen ortamlarda dalga hareketinin sayısal simülasyonu için hibrit formülasyon geliştirmişlerdir [17]. Mazzotti vd. sınırsız izotropik viskoelastik ortama gömülü viskoelastik dalga kılavuzlarının dağılım özelliklerinin hesaplanması için 2.5D Sınır Eleman Yöntemi (BEM) ile birleştirilmiş bir Yarı-Analitik Sonlu Eleman (SAFE) formülasyonu önermişlerdir [18]. Mazzotti vd., viskoz olmayan akışkanlara daldırılmış genel kesitli elastik mekanik dalga kılavuzlarındaki dağılım parametrelerinin hesaplanması için sayısal bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, katı dalga kılavuzunu tanımlamak için yarı analitik bir sonlu eleman formülasyonu ve çevreleyen sınırsız sıvıyı temsil etmek için yaklaşık 2 buçuk boyutlu bir sınır eleman yöntemi kullanılmıştır [19]. Poul ve Zerva, Yapı-zemin etkileşim analizleri için sınırsız temel alanını modellemede viskoelastik PML elemanlarının performansını değerlendirmiş ve elde edilen sonuçları viskoz tipi emici sınır şartlarına göre elde edilen sonuçlar ile karşılatırmışlardır [20]. Zhang vd. etki alanı azaltma yöntemi (DRM) ve mükemmel uyumlu tabakalar yöntemini (PML) ABAQUS [21] sonlu eleman paket programına uygulayarak 2 ve 3 boyutlu homojen ve heterojen zemin ortamında kayma dalgalarının yansımaları doğrulamışlardır [22].

Bu çalışmada zemin içerisindeki dalga yayılımının 3 boyutlu etkilerini dikkate alan viskoz sınırlar ve Rayleigh dalgalarını absorbe eden geçiren sınırlar kullanılarak oluşturulan sayısal model yardımıyla beton ağırlık barajların dinamik davranışı incelenmiştir. Sayısal uygulama olarak Sarıyar beton ağırlık barajı seçilmiştir. Yapı-zemin etkileşim problemlerinin yaklaşık 3-boyutlu analiz programı (FLUSH) [23] ve sonlu eleman paket programı ANSYS [24] kullanılarak Sarıyar beton ağırlık barajına ait yapı-zemin etkileşim sisteminin dinamik analizi gerçekleştirilmiştir. Zeminin sınırlarında; rijit sınır, viskoz sınır ve geçiren sınır koşulları dikkate alınarak yapısal davranış değerlendirilmiştir.

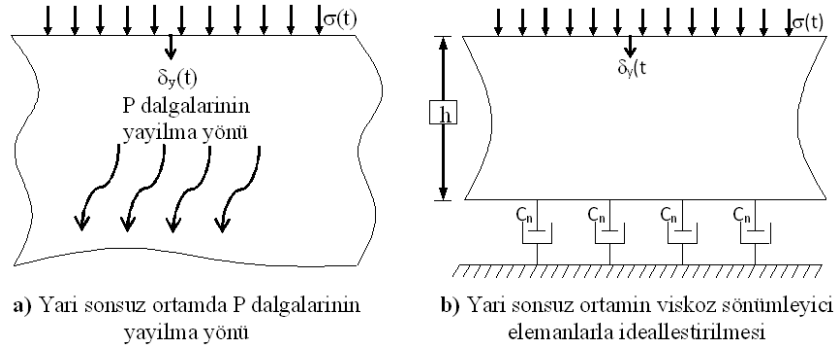
II. TEORİK METOD

Yapı-zemin etkileşiminin yapısal davranışa olan etkisinin ortaya konabilmesi için yukarıda da bahsedildiği gibi genellikle 3 farklı yöntemle başvurulmaktadır (ayrık sistem, yay-sönümleyici ile idealleştirilmiş sistem ve yapı-zemin sonlu eleman modeli). Bu çalışmada yapı ve zeminin birlikte dikkate alındığı sonlu eleman modeli dikkate alınmaktadır. Sonlu eleman modelinde sonsuz zemin ortamının idealleştirilebilmesi için Lysmer vd. [2] tarafından geliştirilen viskoz sınırlar ve Waas [25] tarafından geliştirilen geçiren sınırlar kullanılmıştır.

Viskoz sınırların kullanımındaki esas amaç, yapı çevresine yayılan enerjiyi sönümleme kabiliyeti yüksek sönümleyiciler yardımıyla yarı sonsuz zemin ortamını sınırlı bir ortamla temsil etmektir. Bunun için düşey doğrultuda $\delta_y(t)$ yüzey yer değiştirmesi (veya $\sigma(t)$ düşey normal gerilmesi) verilen yarı sonsuz ortam (Şekil 1), sınırların yüzey normali doğrultusunda sönüm katsayısı C_n ,

$$C_n = A\rho V_p \quad (1)$$

dikkate alınarak viskoz elemanlar ile idealleştirilmektedir (Şekil 1). Burada A , ρ ve V_p sırasıyla, sönümleyicinin tanımlandığı düğüm noktasının şekil düzlemine dik yüzey alanı, birim hacim kütlesi ve P dalgası hızıdır.

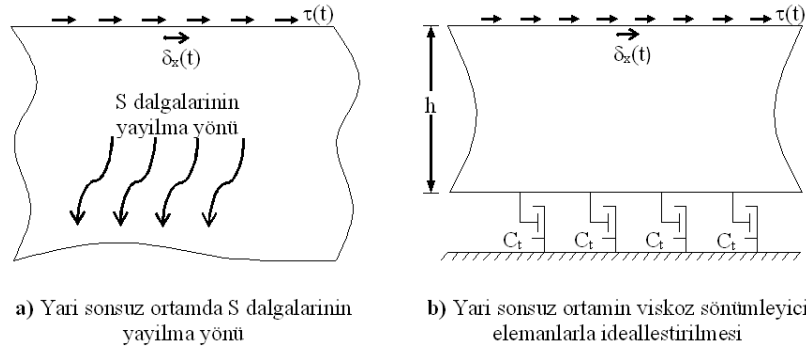


Şekil 1. P dalgalarına maruz yarı sonsuz ortam ve viskoz sönümleyici elemanlarla idealleştirilmesi

Benzer şekilde yatay doğrultuda yüzeyde $\delta_x(t)$ yer değiştirmesi veya $\tau(t)$ kayma gerilmesi bulunan yarı sonsuz ortam (Şekil 2), sınırların teğeti doğrultusunda sönüm katsayısı C_t ,

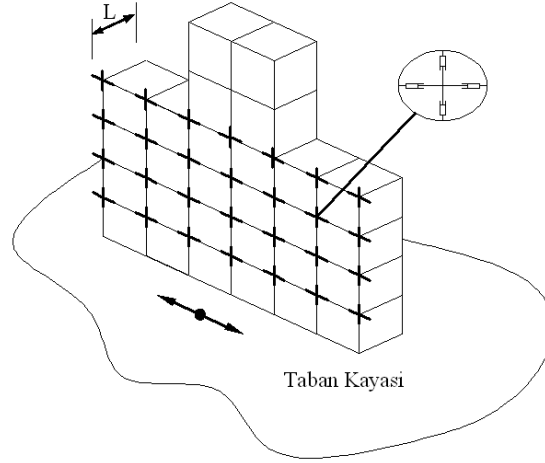
$$C_t = A\rho V_s \quad (2)$$

dikkate alınarak sonsuz ortam sınırlı olarak modellenmektedir. (Şekil 2b). Burada V_s , S dalgası hızıdır.



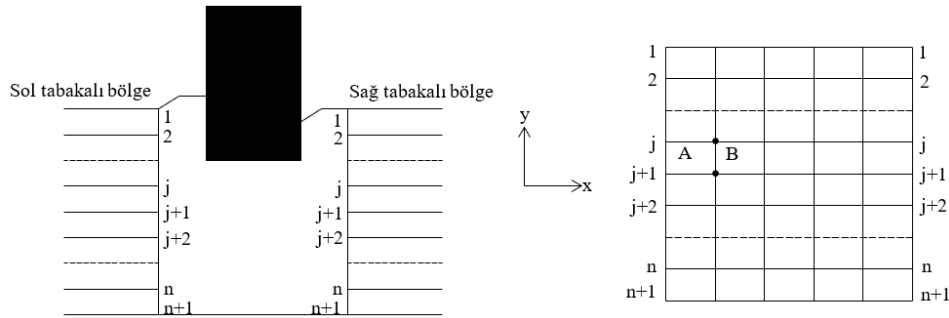
Şekil 2. S dalgalarına maruz yarı sonsuz ortam ve viskoz sönümleyici elemanlarla idealleştirilmesi

Viskoz sınırlar yardımıyla sonsuz zemin ortamında ilerleyen yansıma dalgalarının yapıya ulaşmasını engelleyerek sönümlenerek yapı-zemin etkileşim modelinin gerçeğe yakın yapısal davranışını ortaya koyabilmektedir (Şekil 3).



Şekil 3. Viskoz sınırlar ile oluşturulan sonlu eleman modeli

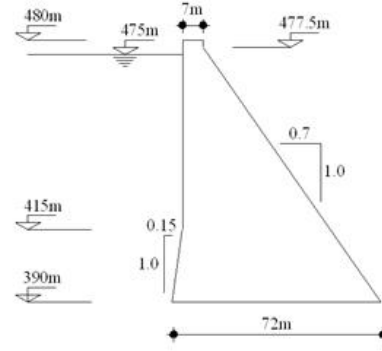
Tabakalı olarak kabul edilen sonsuz zemin ortamının yapı üzerine olan dinamik etkilerini yansıtmak üzere ilgili hareket denklemlerini içerisinde barındıran geçirgen sınırlar 1972 yılında Waas [25] tarafından geliştirilip Lysmer vd. [23] tarafından 1975 yılında sismik problemlere uygulanarak yaygın olarak kullanılmıştır. Şekil 4'te verilen tabakalı ortama göre yerdeğiştirme ve rijitlik matrislerinin oluşturulma aşamaları Sesli tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada [26] ayrıntılı olarak verilmektedir.



Şekil 4. Yapı-zemin sisteminin kesiti ve tabakalı zemin ortamı

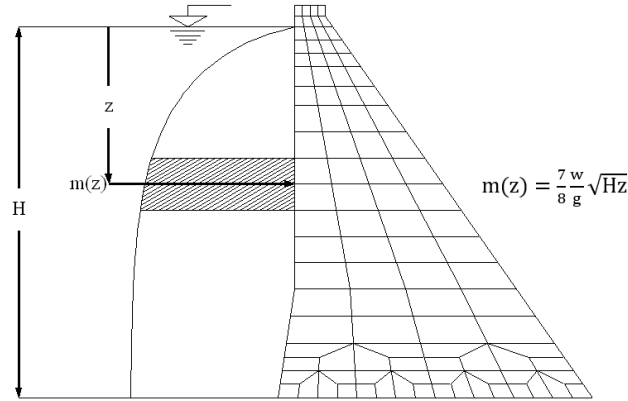
2.1 Sayısal Model

Bu çalışmanın amacı, sonsuz zemin ortamını farklı sınır şartları yardımı ile idealleştirilerek idealleştirilmiş zemin ortamının barajların dinamik davranışına olan etkisini incelemektir. Bu amaçla geleneksel olarak kullanılan rijit veya ankastre sınır modeller referans çalışması olarak dikkate alınarak sonsuz zemin ortamının viskoz ve geçirgen sınırlar ile idealleştirilmesinin etkisi ortaya konmaktadır. Baraj modeli olarak, Ankara'nın Nallıhan ilçesinde inşa edilen Sarıyar Barajı seçilmiştir. Şekil 5'te olduğu gibi 1951-1956 yılları arasında inşa edilen Türkiye'nin ilk büyük enerji barajıdır. Beton ağırlık olarak inşa edilen barajın talvegten itibaren gövde yüksekliği 90m, rezervuar derinliği 85m ve zemine gömülen baraj gövdesi 18m'dir.



Şekil 5. Baraj ve enkesiti

Yapılan dinamik analizler için rezervuarın baraj gövdesi üzerindeki hidrodinamik basıncın hesabında Westergaard yaklaşımı kullanılmıştır. 1933 yılında Westergaard [27] tarafından önerilen bu yaklaşımda, baraj gövdesi sonsuz uzunlukta ve rijit kabul edilirken suyun sıkışmaz olduğu ve dalga oluşmadığı kabul edilmektedir. Memba yüzeyinde oluşan hidrodinamik basınç, baraj gövdesi ile birlikte titreşen bir kütle dağılımı olarak hesap edilmektedir. Kütle dağılımından baraj memba yüzeyindeki düğüm noktalarına etki edecek tekil kütleler hesaplanıp ilgili düğüm noktalarının kütlelerine eklenmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Hidrodinamik kütle hesabı

Baraj-zemin etkileşim analizlerinde rezervuarın dolu olduğu kabul edilmiştir. Ağır barajlarının sağlam kaya üzerine inşa edilmesi nedeniyle zemin ortamında belirli bir derinlikten sonrası rijit bir tabaka olarak kabul edilmiştir. ANSYS sonlu eleman yazılımı yardımıyla yapılan analizler için tek bir zemin cinsi seçilirken FLUSH programı yardımıyla yapılan analizlerde 4 farklı zemin tabakası seçilmiştir. ANSYS sonlu eleman yazılımında oluşturulan sayısal modellerde dikkate alınan malzeme özellikleri Tablo 1’de verilmektedir. FLUSH programı yardımıyla yapılan analizlerde dikkate alınan zemin tabakalarının özellikleri Şekil 7’de verilmektedir.

Tablo 1. ANSYS’ te yapılan analizlerde dikkate alınan malzeme özellikleri

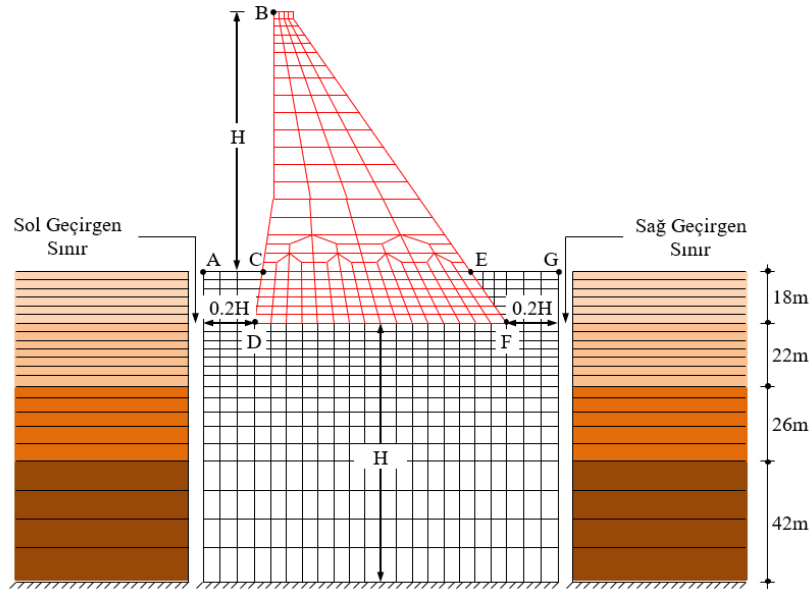
Baraj Gövdesi	Zemin Ortamı
$E_c=35 \times 10^9 \text{ N/m}^2$	$E_s=30 \times 10^9 \text{ N/m}^2$
$\nu_c=0.15$	$\nu_s=0.20$
$\gamma_c=24000 \text{ N/m}^3$	$\gamma_s=26000 \text{ N/m}^3$

	Çakıllı Taş	$E=25 \times 10^9 \text{N/m}^2$ $\gamma=23000 \text{N/m}^3$ $\nu=0.30$
	Sağlam, Bozulmamış Şist	$E=35 \times 10^9 \text{N/m}^2$ $\gamma=24000 \text{N/m}^3$ $\nu=0.25$
	Sağlam, Bozulmamış Kireçtaşı	$E=50 \times 10^9 \text{N/m}^2$ $\gamma=26000 \text{N/m}^3$ $\nu=0.25$
	Sağlam, Bozulmamış Magmatik Kayaç	$E=70 \times 10^9 \text{N/m}^2$ $\gamma=26000 \text{N/m}^3$ $\nu=0.25$

Şekil 7. FLUSH programında dikkate alınan zemin tabakalarının özellikleri

Barajların genellikle sağlam kayaların üzerine inşa edilmesi nedeniyle baraj altındaki zemin derinliği baraj yüksekliği kadar dikkate alınmıştır.

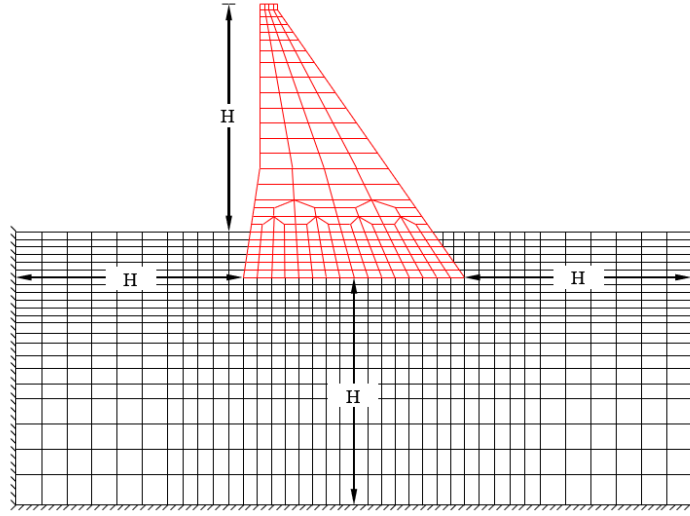
FLUSH programında oluşturulan sonlu eleman modellerinde geçirgen sınırlar, barajın yan yüzeylerinden 18 m uzaklığa yerleştirilmiştir (Şekil 8). Geçirgen sınırların etkinliğinin ortaya konabilmesi için zeminin geleneksel sınırlar ile sınırlandırıldığı 5 ayrı model kullanılmıştır. Baraj yan sınırından itibaren baraj yüksekliğinin (H) 1-5 katı uzaklıklarında 1H artımlar ile zemin hacmi oluşturulmuştur.



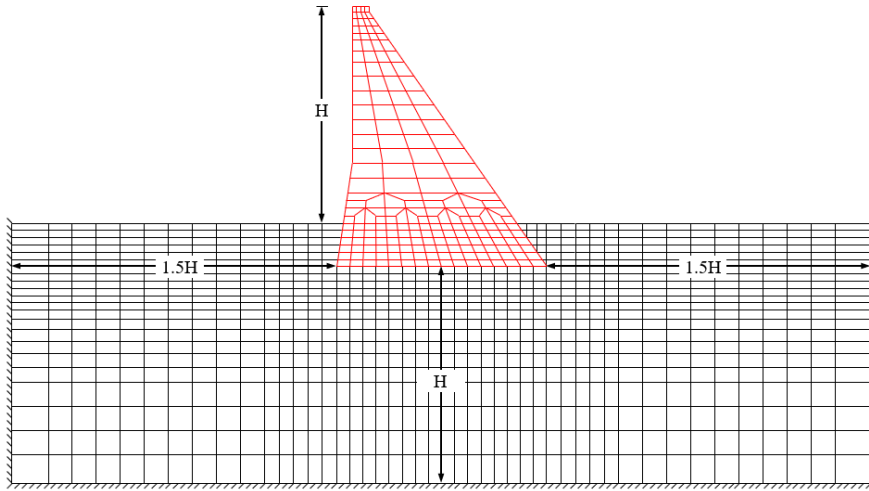
Şekil 8. FLUSH programında geçirgen sınırlı model

ANSYS sonlu eleman programında geleneksel sınırlar için yapı yan sınırından itibaren baraj yüksekliğinin 1-5 katı uzaklıklarında 0.5H artımlarla farklı zemin boyutlarına sahip 9 sonlu eleman modeli oluşturulmuştur. Bu

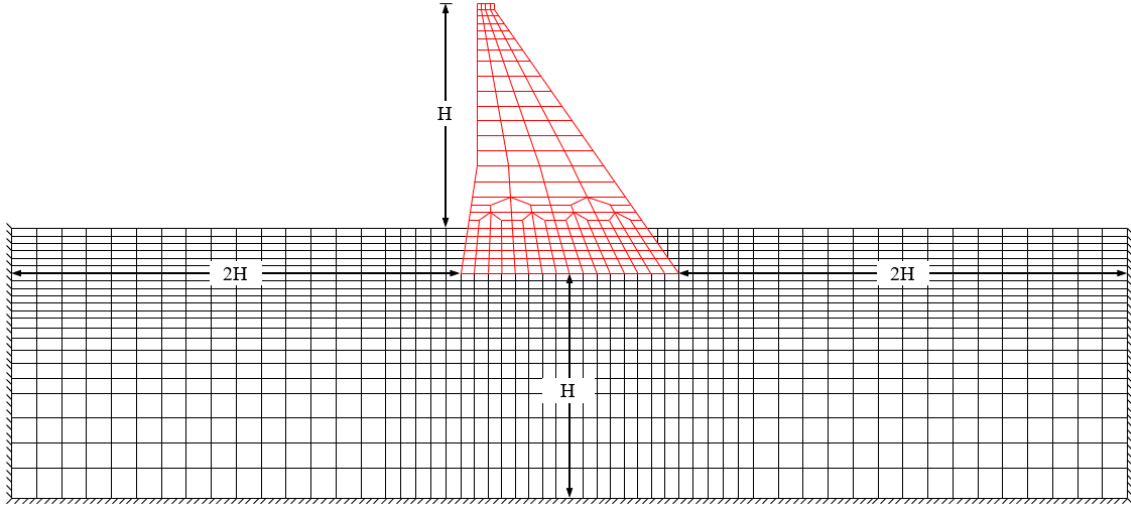
çalışmada dikkate alınan diğer sınır şartı olan viskoz sınırlar için farklı bir analitik model oluşturulmamıştır (Şekil 9-Şekil 17).



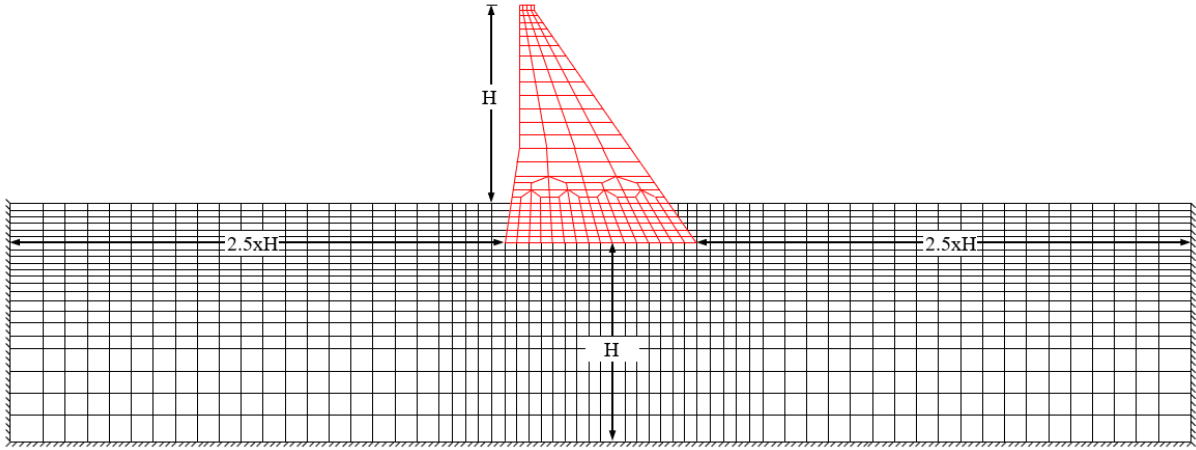
Şekil 9. Baraj yan sınırından H kadar uzaklıkta sınırlanmış zemin modeli



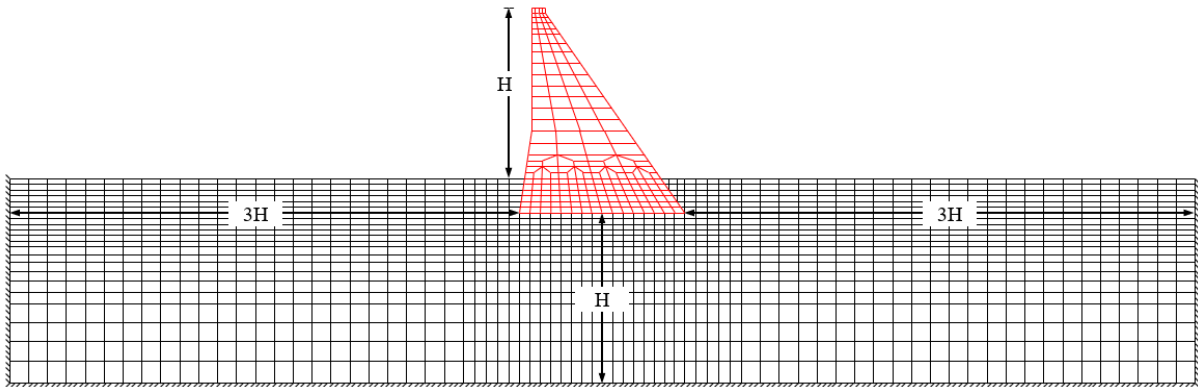
Şekil 10. Baraj yan sınırından 1.5H kadar uzaklıkta sınırlanmış zemin modeli



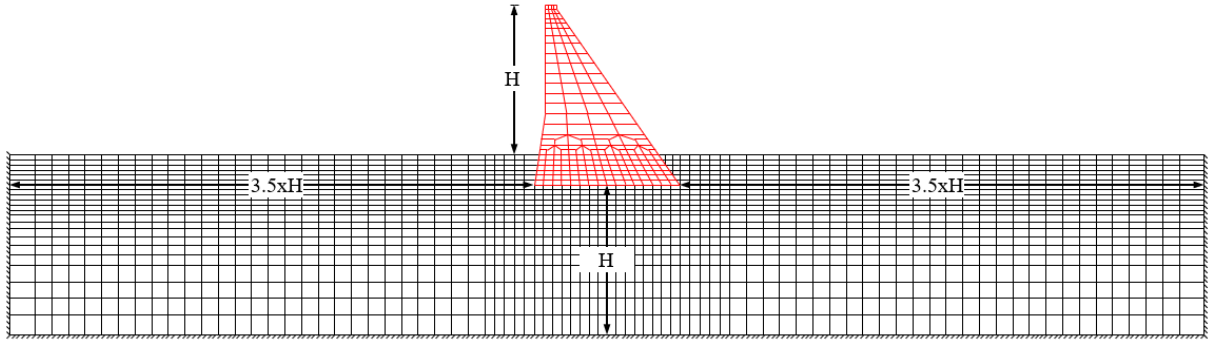
Şekil 11. Baraj yan sınırından 2H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli



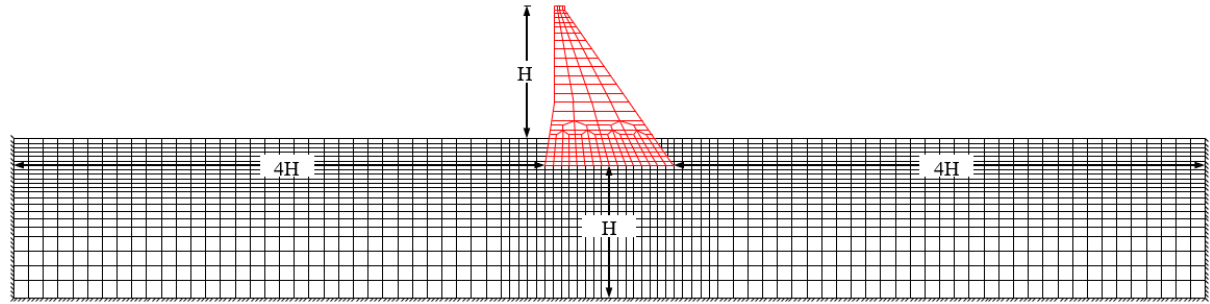
Şekil 12. Baraj yan sınırından 2.5H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli



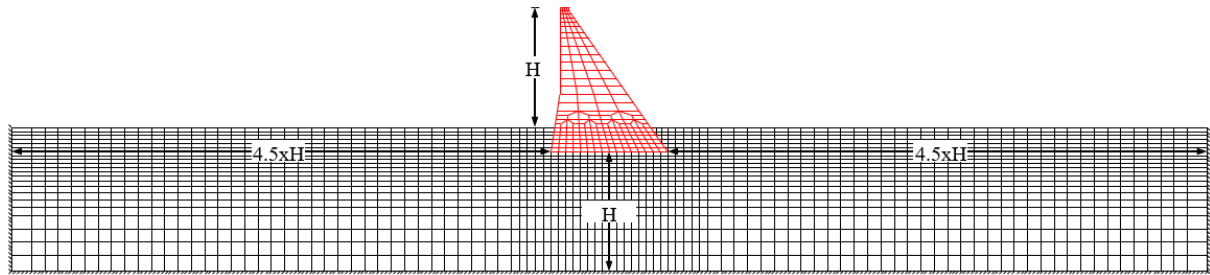
Şekil 13. Baraj yan sınırından 3H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli



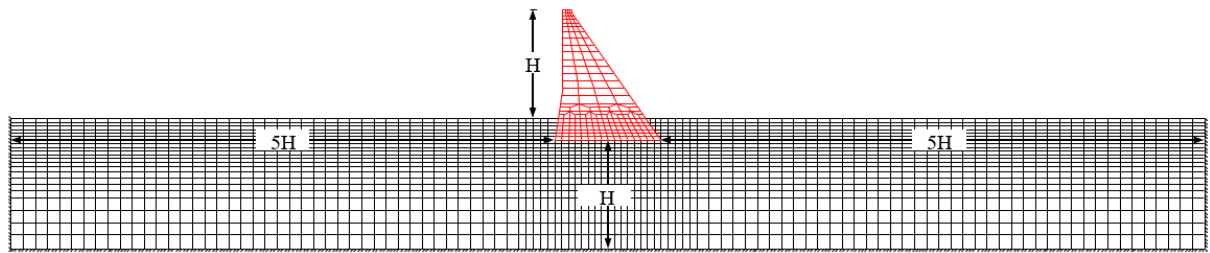
Şekil 14. Baraj yan sınırından 3.5H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli



Şekil 15. Baraj yan sınırından 4H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli



Şekil 16. Baraj yan sınırından 4.5H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli

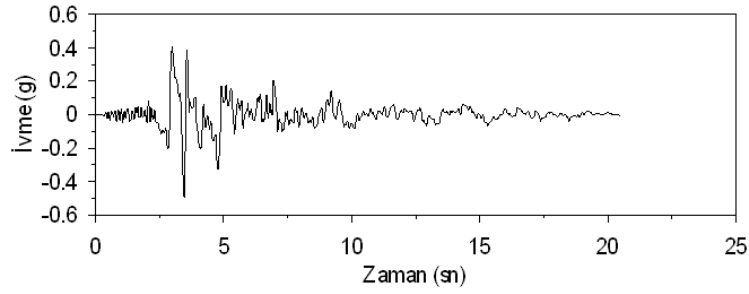


Şekil 17. Baraj yan sınırından 5H kadar uzaklıkta sınırlandırılmış zemin modeli

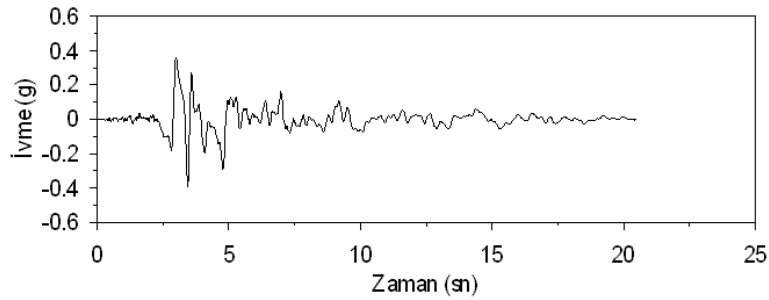
2.2 Deprem Yer Hareketi I

Geleneksel, zemin ortamında kullanılan viskoz ve geçirgen sınırların barajın dinamik davranışı üzerindeki etkisinin araştırılması üzerine yapılan bu çalışmada 13 Mart 1992 yılında meydana gelen Erzincan depremine ait Erzincan istasyon kaydının doğu-batı bileşeni [28] deprem yer hareketi olarak kullanılmıştır. Erzincan depreminin

doğu-batı bileşenine ait ivme kaydı Şekil 18’de verilmektedir. Bu deprem kaydı serbest zemin yüzeyinden elde edilmesi nedeniyle yapı-zemin modelinin tabanına doğrudan uygulanması uygun değildir. Bu nedenle, lineer viskoelastik tabakalarda dalga yayılımını dikkate alan bir boyutlu dalga yayılımı teorisi ile serbest zemin yüzeyinde elde edilen deprem ivme kaydı baraj taban kayasına indirgenmiştir. FLUSH programı yardımıyla elde edilen indirgenmiş ivme kayıtları dinamik analizlerde baraj-zemin etkileşim modellerinde tabana uygulanmıştır. İndirgenmiş deprem ivme kaydı Şekil 19’da verilmektedir.



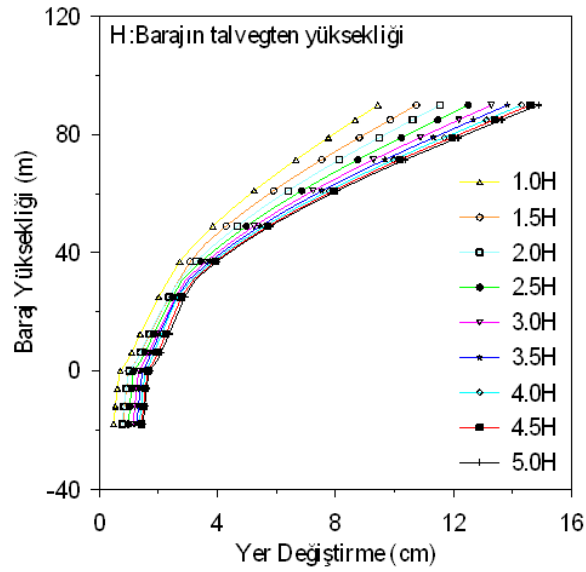
Şekil 18. 1992 Erzincan Depremi ivme kaydı



Şekil 19. 1992 Erzincan Depremi indirgenmiş ivme kaydı

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, baraj-zemin etkileşim modelinin zemin sınırlarında kullanılan geleneksel, viskoz ve geçirgen sınırların uygulama olarak seçilen Sarıyar beton ağırlık barajının dinamik davranışı üzerindeki etkisi incelenmektedir. İlk analizler ANSYS programı yardımıyla geleneksel sınırlar ile sınırlandırılmış zemin hacimlerine sahip baraj-zemin etkileşim modeli üzerinde gerçekleştirilmiştir. Erzincan depremi etkisinde baraj memba yüzeyinde baraj yüksekliği boyunca meydana gelen en büyük yerdeğiştirmeler incelenmiştir. Kret noktasının maksimum yer değiştirme değerleri sırasıyla, 9.43, 10.74, 11.55, 12.50, 13.28, 13.82, 14.30, 14.60, 14.88, 14.99, 15.06 cm olarak elde edilmektedir. Geleneksel sınırların barajdan yatayda en az baraj yüksekliğinin 5 katı uzaklıkta olması durumunda zemin sınırlarının etkisi kaybolmaktadır (Şekil 20).

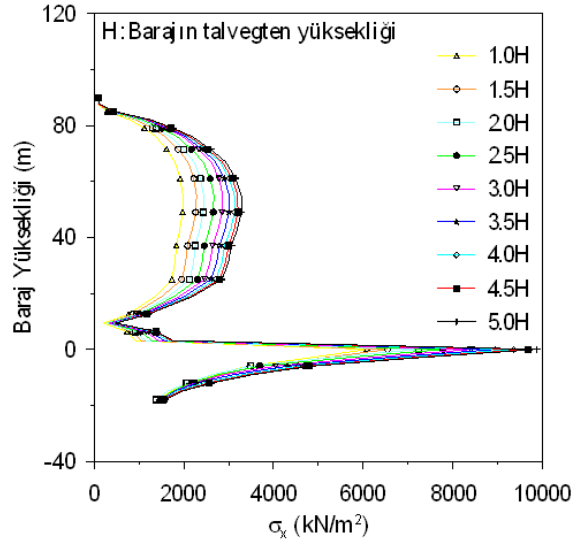


Şekil 20. Geleneksel sınırlı modellere göre baraj memba yüzeyinde yüksekliğe bağlı yerdeğiştirme değişimi

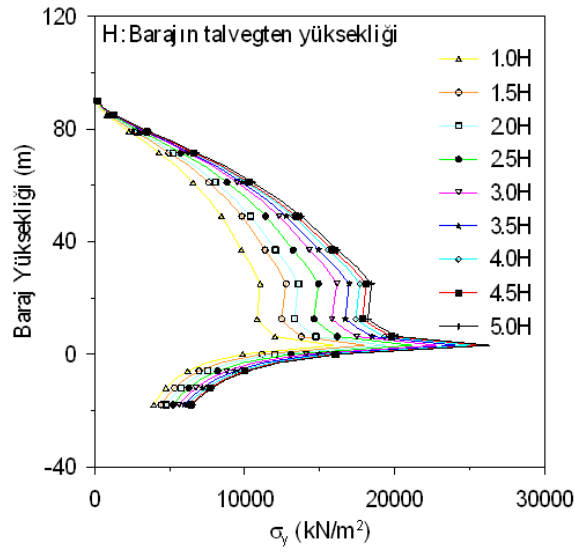
ANSYS sonlu eleman programında gerçekleştirilen analizler sonucunda memba yüzeyindeki sonlu elemanlarda elde edilen normal gerilmelerin baraj yüksekliği boyunca değişimi değerlendirilmiştir. Baraj yüksekliği boyunca memba yüzeyindeki x ve y yönündeki normal gerilme değişimi Şekil 21 ve Şekil 22’de verilmektedir. Zemin yüzeyine yakın noktalarda en büyük değerine ulaşan yatay doğrultulu normal gerilmeler her bir model için sırasıyla, 6090.15, 6543.05, 7230.21, 7787.57, 8404.32, 8940.48, 9357.11, 9674.91, 9871.55 kN/m² olmaktadır. Düşey doğrultulu normal gerilmeler ise sırasıyla, 15930.40, 18020.30, 19392.10, 21169.80, 22816.10, 24156.80, 25152.50, 25916.80, 26337.50 kN/m² olmaktadır. Buna göre, zemin sınırlarının geleneksel sınırlar ile barajdan 5H mesafesinde sınırlandırılması durumunda gerilmeler arasındaki sıçramaların azaldığı ve zemin sınırlarının etkisinin bu mesafeden sonra kaybolduğu görülmektedir.

ANSYS programı yardımıyla viskoz sınırlar ile sınırlandırılmış zemin hacimlerine sahip baraj-zemin etkileşim modeli üzerinde dinamik analizler gerçekleştirilmiştir. Burada viskoz sınırlar sadece baraj gövdesinden 3H uzaklıkta zemin hacmine kadar uygulanmıştır. Bunun üzerindeki modellerde kullanılmasına gerek duyulmamıştır. Viskoz sınırlı modellerde, kret noktasının maksimum yer değiştirme değerleri sırasıyla 5.80, 6.28, 6.69, 7.01, 7.06 cm olmaktadır. Buna göre, viskoz sınırların etkisi ile baraj gövdesinin 3H ötesinde yerdeğiştirmelerdeki sıçramalar sıfıra yaklaşmakta ve zemin ortam sonsuz gibi davranış sergilemektedir (Şekil 23).

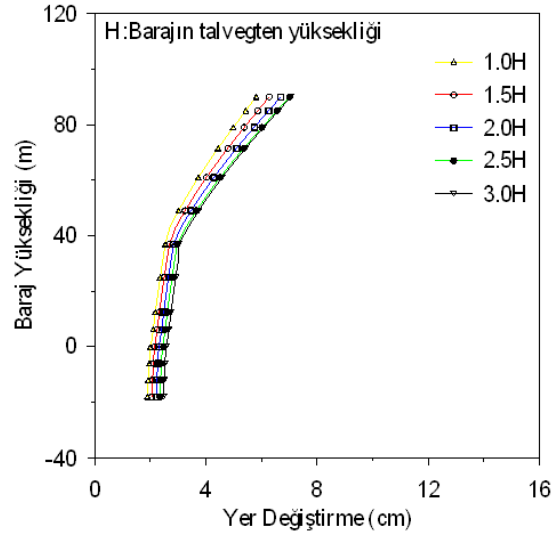
Viskoz sınırların kullanıldığı modeller için baraj yüksekliği boyunca memba yüzeyindeki x ve y yönündeki normal gerilme değişimi Şekil 24 ve Şekil 25’te verilmektedir. Zemin yüzeyine yakın noktalarda en büyük değerine ulaşan yatay doğrultulu normal gerilmeler her bir model için sırasıyla, 3509.47, 3675.49, 3893.53, 4131.79, 4167.78 kN/m² elde edilmiştir. Düşey doğrultulu normal gerilmeler ise sırasıyla, 8436.37, 9070.74, 9663.21, 10052.6, 9983.31 kN/m² elde edilmiştir. Buna göre, zemin sınırlarının geleneksel sınırlar ile barajdan 3H mesafesinde sınırlandırılması durumunda gerilmeler arasındaki sıçramalar azalarak sınır etkisi kaybolmaktadır.



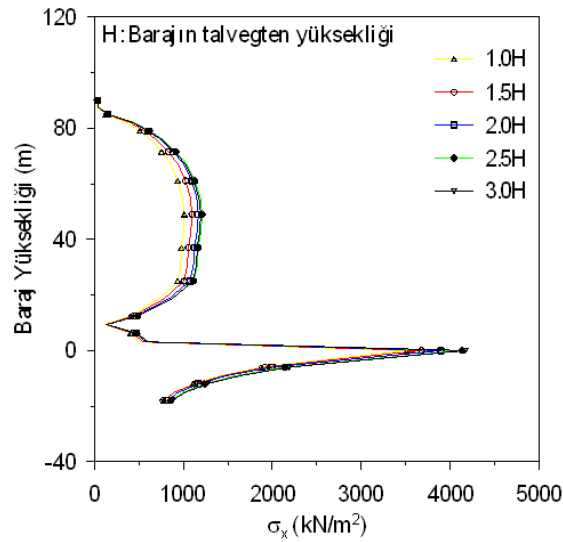
Şekil 21. Geleneksel sınırlı modellere göre baraj memba yüzeyinde yüksekliğe bağlı yatay doğrultulu normal gerilme değişimi



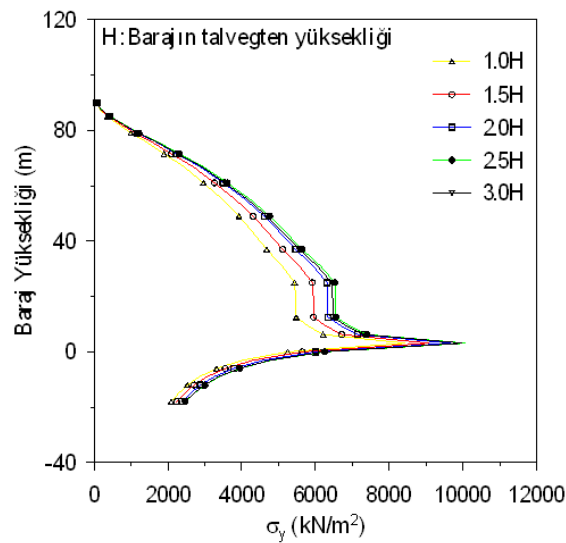
Şekil 22. Geleneksel sınırlı modellere göre baraj memba yüzeyinde yüksekliğe bağlı düşey doğrultulu normal gerilme değişimi



Şekil 23. Viskoz sınırlı modellere göre baraj memba yüzeyinde yüksekliğe bağlı yerdeğiştirme değişimi

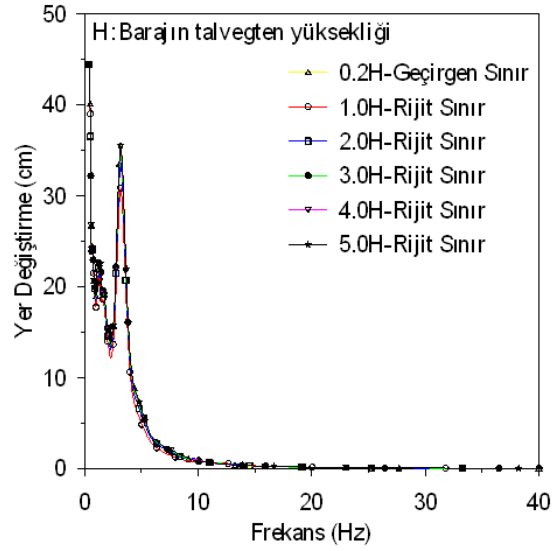


Şekil 24. Viskoz sınırlı modellere göre baraj memba yüzeyinde yüksekliğe bağlı yatay doğrultulu normal gerilme değişimi

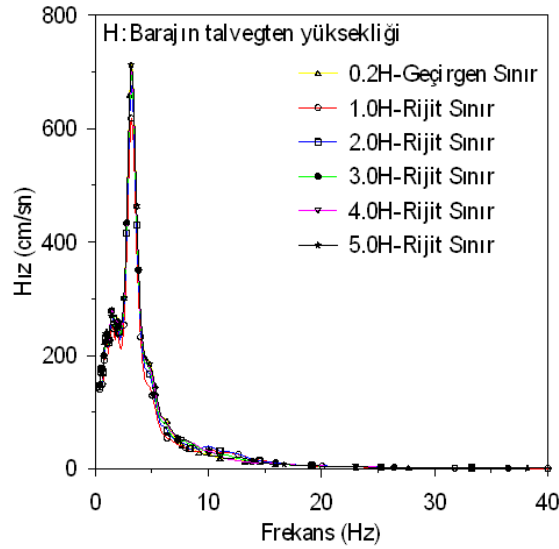


Şekil 25. Viskoz sınırlı modellere göre baraj memba yüzeyinde yüksekliğe bağlı yatay doğrultulu normal gerilme değişimi

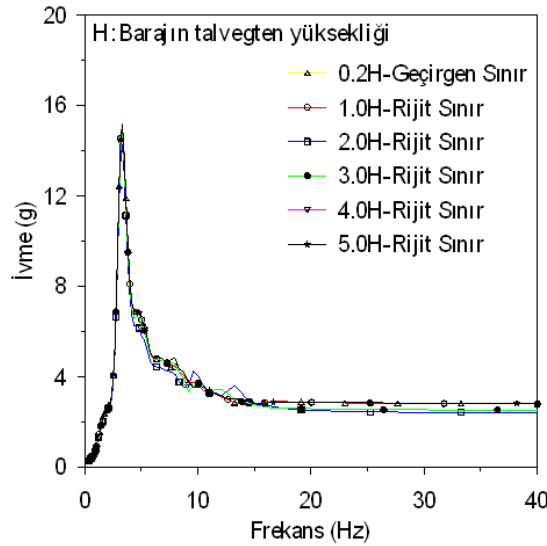
Geçirgen sınırların etkinliğinin ortaya konabilmesi için geçirgen sınırlar baraj gövdesinden $0.2H$ uzaklıkta teşkil edilirken, referans çalışması olarak baraj gövdesinden $1H$, $2H$, $3H$, $4H$ ve $5H$ uzaklıkta teşkil edilen geleneksel sınırlı zemin modelleri dikkate alınmıştır. Baraj kret noktasına ait spektrumlar elde edilmiştir. Baraj-zemin etkileşim modellerinin hakim mod frekans değeri yaklaşık $3-4$ Hz arasında değişmektedir. Geçirgen sınırlı model ile $5H$ zemin hacmine sahip geleneksel sınırlı modele ait spektral değerlerin oldukça uyumlu olduğu Şekil 26-Şekil 28 arasında verilen grafiklerde görülmektedir.



Şekil 26. Kret noktasındaki yerdeğiştirme spektrumu



Şekil 27. Kret noktasındaki hız spektrumu



Şekil 28. Kret noktasındaki ivme spektrumu

IV. SONUÇLAR

Baraj gibi kütleli yapıların dinamik davranışlarının belirlenmesinde yapıyı zeminden bağımsız olarak kabul etmek uygun bir yaklaşım olmamaktadır. Dinamik titreşim altında baraj gövdesi zemin davranışını etkilerken, zemin davranışı da yapı üzerinde etkili olmaktadır. Bu etkilerden en önemlisi de baraj gövdesinden yansıyan dalgaların yayılımı olmaktadır. Sonsuz zemin ortamında yayılan bu dalgalar zemin içerisinde sönümlenmektedir. Oysaki barajların dinamik analizlerinde sonsuz zemin hacmini temsil etmek işlem maliyeti açısından pek mümkün değildir. Bu nedenle, sonsuz zemin ortamının sınırlı zemin ortamı ile uygun yaklaşımlar vasıtası ile idealleştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada yapı-zemin etkileşiminde zeminin idealleştirilmesi için önerilen 3 farklı sınır şartı kullanılarak bu sınır şartlarının yapı davranışı üzerindeki etkisi incelenmektedir. Uygulama için Sarıyar beton ağırlık barajı seçilmiştir. Deprem yer hareketi olarak 1992 Erzincan depremi dikkate alınmıştır. Yapılan çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Geleneksel sınırlı modellerin direk integrasyon tekniği olan ANSYS ve kompleks davranış tekniği olan FLUSH ile yapılan dinamik yapısal çözümlerinin sonucu zeminin sınırı yapıdan yapı yüksekliğinin en az 5 katı uzaklıklarda olması durumunda yapı davranışı değişmemektedir.
- Geleneksel sınırlar yerine viskoz sınır kullanılması durumunda zemin sınırı yapı yüksekliğinin yaklaşık 3 katı seviyesine kadar düşürülebilmektedir.
- Geçirgen sınırlar yapı yüksekliğinin 0.2 katı uzaklıkta yerleştirilmesi gerçek veya sonsuz zemin ortamının idealleştirilmesi için yeterli olmaktadır.
- Kompleks davranış tekniği ve direk integrasyon tekniği ile yapılan dinamik analizler göz önüne alındığında tam bir sonsuz zemin ortamının idealleştirilebilmesi için kullanılan viskoz ve geçirgen sınırlar, geleneksel sınırlı modellerde kullanılan sonlu eleman sayısını %80 azaltılabilmektedir.

Yapılan analizlerde tüm malzemeler lineer elastik olarak tanımlanmıştır. Tam bir zemin davranışının yapı üzerindeki etkisinin incelenmesi için elastik ötesi malzeme davranışının dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca, bu çalışmada yapı ve zemin arasındaki sonlu eleman düğüm noktaları sabit tutulmaktadır. Baraj gibi rijit yapılarda

yapı-zemin arasında tam temas sağlansa bile titreşim etkisinde kayma hareketinin dikkate alınması gerekmektedir. Bu nedenle ileride yapılacak olan çalışmalarda baraj ve zemin arasındaki yüzeyde kayma etkisi dikkate alınacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Aydınoğlu MN (1992) Development of analytical techniques in soil-structure interaction. NATO ASI Series-Developments in Dynamic Soil-Structure Interaction, 390:25-42.
- [2] Lysmer J, Kuhlemeyer RL (1969) Finite dynamic model for infinite media. J. Eng. Mech. Div, 95: 859-877. <https://doi.org/10.1061/JMCEA3.0001144>
- [3] Lysmer J (1970) Lumped mass method for Rayleigh waves. Bull. Seismol. Soc. Am. 60:89-104. <https://doi.org/10.1785/BSSA0600010089>
- [4] Smith WD (1974) Nonreflecting plane boundary for wave propagation problems. J. Comput. Phys. 15:492–503. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(74\)90075-8](https://doi.org/10.1016/0021-9991(74)90075-8)
- [5] Hwang RN, Lysmer J, Berger E (1975) Simplified three-dimensional soil-structure interaction study. Second ASCE Specialty Conference on Structural Design of Nuclear Plant Facilities 786-808.
- [6] Bettles P (1977) Infinite elements. Int. J. Numer. Methods Eng. 11:53-64. <https://doi.org/10.1002/nme.1620110107>
- [7] Clayton R, Engquist B (1977) Absorbing boundary conditions for acoustic and elastic wave equations. Bull. Seismol. Soc. Am. 67:1529-1540. <https://doi.org/10.1785/BSSA0670061529>
- [8] Dumanoğlu AA (1980) A method for the dynamic analysis of embedded structures. The Seventh World Conference on Earthquake Engineering, İstanbul, Turkey, 335-339.
- [9] Liao ZP, Wong HL (1984) A transmitting boundary for the numerical simulation of elastic wave propagation. Soil Dyn. and Earthquake Eng. 3:174-182. [https://doi.org/10.1016/0261-7277\(84\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0261-7277(84)90033-0)
- [10] Berenger JP (1994) A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. J. Comput. Phys. 114:185-200. <https://doi.org/10.1006/jcph.1994.1159>
- [11] Chuhan Z, Xinfeng C, Guanglun W (1999) A coupling model of fe-be-ie-ibe for non-linear layered soil-structure interactions. Earthquake Eng. Struct. Dyn. 28:421-441. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9845\(199904\)28:4<421::AID-EQE824>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9845(199904)28:4<421::AID-EQE824>3.0.CO;2-J)
- [12] Wolf JP, Song C (2000). Finite-element modelling of unbounded media. John Wiley & Sons Ltd., Chichester
- [13] Park S, Antin N (2003) A discontinuous galerkin method for seismic soil-structure interaction analysis in the time domain. Earthquake Eng. Struct. Dyn. 33:285-293. <https://doi.org/10.1002/eqe.353>
- [14] Liu J, Gu Y, Wang Y, Li B (2006). Efficient procedure for seismic analysis of soil-structure interaction system, Tsinghua Science and Technology, 11:625-631. [https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(06\)70244-9](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(06)70244-9)
- [15] Du X, Zhang Y, Zhang B (2006). Nonlinear seismic response analysis of arch dam-foundation systems-part I dam-foundation rock interaction, Bull. Earthquake Eng. 5:105-119. [DOI 10.1007/s10518-006-9012-3](https://doi.org/10.1007/s10518-006-9012-3)
- [16] Kucukcoban S, Kallivokas LF (2011). Mixed perfectly-matched-layers for direct transient analysis in 2D elastic heterogeneous media, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 200:57–76. [10.1016/J.CMA.2010.07.013](https://doi.org/10.1016/J.CMA.2010.07.013)
- [17] Kucukcoban S, Kallivokas LF (2013). A symmetric hybrid formulation for transient wave simulations in PML-truncated heterogeneous media, Wave Motion 50:57-79. <https://doi.org/10.1016/j.wavemoti.2012.06.004>

- [18] Mazzotti M, Bartoli I, Marzani A, Viola E (2013). A coupled SAFE-2.5 D BEM approach for the dispersion analysis of damped leaky guided waves in embedded waveguides of arbitrary cross-section, *Ultrason.* 53:1227-1241. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2013.03.003>
- [19] Mazzotti M, Bartoli I, Marzani A (2014). Ultrasonic leaky guided waves in fluid-coupled generic waveguides: hybrid finite-boundary element dispersion analysis and experimental validation, *J Appl Phys.* 115:143512. <https://doi.org/10.1063/1.4870857>
- [20] Poula MK, Zervab A (2019). Comparative evaluation of foundation modeling for SSI analyses using two different ABC approaches: Applications to dams, *Eng. Struct.* 200:109725. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2019.109725>
- [21] Hibbit, Karlsson, Sorensen (2007) ABAQUS/Standard Analysis User's Manual, USA.
- [22] Zhang W, Seylabi EE, Taciroglu E (2019) An ABAQUS toolbox for soil-structure interaction analysis, *Comput. Geotech.* 114:103143. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2019.103143>
- [23] Lysmer J, Udaka T, Tsai C, Seed HB (1975). FLUSH-A computer program for approximate 3-d analysis of soil-structure interaction problems, Report No. EERC 75-30, Earthquake Engineering Research Center, University of California, Berkeley, California.
- [24] ANSYS (2013) Swanson analysis system, Pennsylvania, USA
- [25] Waas G (1972) Linear two-dimensional analysis of soil dynamics problems in semi-infinite layered media, Dissertation, University of California
- [26] Sesli H (2013) Influence of soil boundary conditions on dynamic behavior of soil-structure interaction systems. Dissertation, Karadeniz Technical University
- [27] Westergaard HM (1933) Water Pressures on Dams during Earthquakes. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 98:418–433. <https://doi.org/10.1061/TACEAT.0004496>
- [28] PEER (Pacific Earthquake Engineering Research Centre) (2021), <http://peer.berkeley.edu/smcat/data>, 15 December 2021.



Sol-jel yöntemiyle flor içermeyen mekanik olarak dayanıklı şeffaf süperhidrofobik yüzey sentezi

Hikmet Okkay^{a*}

^aKimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 31 Aralık 2021

Düzeltilme 14 Ocak 2022

Kabul 23 Ocak 2022

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Süperhidrofobik

Flor içermeyen

Sol-jel

Trimetoksümetilsilan

Şeffaf

ÖZET

Bu çalışmada, tek adımda sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş 3-Aminopropiltrietoksilan (APTES), Trimetoksümetilsilan (TMMS) ve hidrofobik silika partikülleri kullanılarak, flor içermeyen süperhidrofobik şeffaf silika yüzeyler üretilmiştir. İslanabilirlik performansı, su damlası kullanılarak incelenmiştir. TMMS-Silika ve APTES-Silika kompozit çözeltileri, ağırlıkça %0'dan %30'a kadar farklı silika içeriği kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozit filmlerin su temas açısı değerleri, % silika içeriğine bağlı olarak değişmekte ve %silika içeriğindeki artış, su temas açısı değerinin 95° den 158° ye çıkması ile sonuçlanmıştır. Kompozit çözeltinin silika içeriğinin artmasıyla, ince film yüzeyinin ortalama pürüzlülüğünün (RMS) 25 nm'den 105 nm'ye yükseldiği gözlenmiştir. Kompozit filmlerin silika içeriği ağırlıkça %10 (TMMS-10) olduğunda, kaplamannın ortalama 25 nm pürüzlülüğe ve 127° su temas açısı değerine sahip olduğu, silika içeriği ağırlıkça %30 olduğunda ise ortalama yüzey pürüzlülüğünün 105 nm'ye ve su temas açısının 158° ye ulaştığı gözlenmiştir. Silika içeriğinden kaynaklanan yüzey pürüzlülüğündeki artış, yüzey sertliğinin azalmasına yol açmıştır. Kimyasal işlemden sonra kompozit yüzeyin su temas açısının, özellikle TMMS-30 yüzeylerinde çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, TMMS-30 başta olmak üzere çevre dostu bir kaplama tekniği ile hazırlanan süperhidrofobik şeffaf yüzeylerin, kendi kendini temizleme, yağ/su ayırma, güneş pilleri gibi birçok uygulama için kullanımının uygun olduğunu göstermektedir.

2022 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Synthesis of mechanically durable transparent fluorine-free superhydrophobic surface by sol-gel method

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 Dec 2021

Received in revised form 14 January 2022

Accepted 23 January 2022

Available online

Keywords:

Superhydrophobic

Fluorine-free

Sol-gel

Trimethoxymethylsilane

Transparent

ABSTRACT

In this study, fluorine-free superhydrophobic transparent silica surfaces were produced by using 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES), Trimethoxymethylsilane (TMMS) and hydrophobic silica particles synthesized by sol-gel method in one step. The wettability performance was investigated using water droplet. TMMS-Silica and APTES-Silica composite solutions were prepared using different silica content from 0% to 30% by weight. The water contact angle values of the composite films vary depending on the % silica content, and the increase in the % silica content resulted in the water contact angle value increasing from 95° to 158°. It was observed that the mean roughness (RMS) of the thin film surface increased from 25 nm to 105 nm with increasing silica content of the composite solution. When the silica content of the composite films is 10% by weight (TMMS-10), the coating has an average roughness of 25 nm and a water contact angle value of 127°. It was observed that when the silica content was 30% by weight (TMMS-30), the average surface roughness was 105 nm, and the water contact angle was 158°. The increase in surface roughness caused by the silica content led to a decrease in the surface hardness. It was determined that the water contact angle of the composite surface did not change much, especially on TMMS-30 surfaces after chemical treatment. These results show that superhydrophobic transparent surfaces prepared with an environmentally friendly coating technique, especially TMMS-30, is suitable for many applications such as self-cleaning, oil/water separation, solar cells.

2022 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Bir yüzeyin ıslanabilirliğinin kontrolü birçok endüstriyel uygulama için oldukça önemlidir ve direkt olarak bir sıvı damlasının bu yüzeylerle yaptığı temas açısı ile ifade edilir [1]. Süperhidrofobik yüzeyler temas açısı değeri 150° den daha büyük olan ve düşük temas açısı histerezi (ilerleyen ve gerileyen temas açısı değerleri arasındaki fark) değerine sahip yüzeyler olarak tanımlanır [1-3]. Bu yüzeylere olan ilgi özellikle kendi kendini temizleme [2,4], anti-korozyon [3], buzlanma/buğu önleme, ışığı yansıtma [4,5] ve su/yağ ayırma [6,7] gibi uygulamalarda artmaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin üretimi hem yüzey kimyası hem de yüzey pürüzlülüğü ile doğrudan ilgilidir [8-13]. Hidrofobik bir yüzeyin yüzey pürüzlülüğü sonucu, su damlası ile yüzey arasında yüksek miktarda hava tutulabiliyorsa, oluşan yüksek su temas açıları ve düşük histerezi değerleri ile yüzey süperhidrofobik özellikler gösterebilir [12-17].

Yüzey pürüzlülüğünün geliştirilmesi ile ilgili literatürde, faz ayırma [13-15], elektroçerme [18], püskürtme [19], film kaplama [20-22], kimyasal buhar biriktirme [23], kimyasal aşındırma [24], mikro desenli polimer yüzeyi oluşturma [25,26] ve sol-jel yöntemi [27-36] gibi birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Işığı geçiren süperhidrofobik yüzeyler, özellikle güneş hücresi kaplamalarda ışık yansımalarının önlenmesi [12], otomobil camlarının kendi kendini temizlemesi [33], kâğıtların nemden korunması [34,35] ve metallerde korozyonun önlenmesi [34] gibi pratik uygulamalarda ön plana çıkan ve araştırılmakta olan bir konudur. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların birçoğunun odak noktasını süperhidrofobiklik ile ışık geçirgenliği arasındaki ters ilişki oluşturmaktadır. Yüzeyde hava paketçiklerinin yerleşmesinden dolayı süperhidrofobikliğin oluşturulması için gerekli olan yüzey pürüzlülüğündeki artış, yüzeyin şeffaflığında azalmaya neden olmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü 400 nm 'yi aştığında ışık saçılmaya başlamakta ve yüzey geçirgenliği azalmaktadır [37-41]. Bu yüzden şeffaf bir süperhidrofobik yüzey üretimi, optik geçirgenlik için gerekli olan düşük pürüzlülük ile su iticiliği için gerekli olan yüksek yüzey pürüzlülüğünün dengelenmesindeki güçlükten dolayı çoğu zaman zor olmaktadır [36,37,41].

Latthe *vd.*, silanlanmış bir yüzeyde oda sıcaklığında, sol-jel metodunu kullanarak sentezledikleri silika filmler ile florlanmamış süperhidrofobik yüzeyler elde etmişler ve florlanmamış yüzeylerin pratik uygulamalarda oldukça kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir [32]. Wang *vd.*, TEOS ve yüzey modifiye ajanlarını kullanarak florlanmamış süperhidrofobik yüzeyler sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada su temas açısının 152° ve optik geçirgenliğin %89 un üzerinde olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucu elde ettikleri kaplamaların sadece cam yüzeylerde değil, aynı zamanda kâğıtlarda nemden koruma ve alüminyum folyolarda korozyonu önleme gibi durumlar için de uygulanabilir olduğunu ifade etmişlerdir [34]. He *vd.*, polidimetilsiloksan (PDMS), hidrofobik SiO_2 nanoparçacıkları ve Perflorooktil-triklorosilan (PFTS) kullanarak su temas açısı 153° ve di-iyodo metan temas açısı 141° olan şeffaf süper-amfifobik kaplamalar üretebilmişlerdir [40]. PFTS ile işlenmiş kaplamanın, birçok dış mekân uygulaması için uygun olan daha yüksek şeffaflık ve gelişmiş stabilite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Pratikte, süperhidrofobik yüzeylerin üretimi, hidrofobik yüzeylerin yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıyla elde edilmektedir. Son zamanlarda hidrofobiklik ve hidrofilikliğin temas açısı limit değerinin 90° den 65° ye [15,16,21,42-46] azaldığı kabulü Vogler *vd.* [45] tarafından ifade edilmiştir. Bu sonuçlar, su damlalarının kimyasal ve yapısal durumları göz önüne alındığında, yeni hidrofiliklik ve hidrofobiklik temas açısı değerlerinin 90° yerine 65° olarak değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır [15,42-46].

Su itici yüzeyleri sentezlemek için TEOS ve benzeri kimyasallar sol-jel yöntemiyle daha önceleri kullanılmıştır [10,27-35]. TEOS filmleri genellikle hidrofilitir ve su ile atmosferik nem koşullarında ıslanır [32]. Bu nedenle, hidrofobik yüzey yapılarında yüzey kimyasal modifikasyonu önemlidir. Literatürde, ekstra yüzey modifikasyonu ve floroalkil silan kullanılarak optik olarak şeffaf süperhidrofobik yüzeyler üretilmiştir.

Bu çalışmada, tek adımda sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES), Trimetoksümetilsilan (TMMS) ve hidrofobik silika partikülleri kullanılarak, flor içermeyen süperhidrofobik şeffaf silika yüzeyler üretilmiştir. Islanabilirlik performansı, su damlaları kullanılarak incelenmiştir. Kaplanmış tabakanın dayanıklılığı, 60 gün boyunca su damlalarının etkisi ile test edilmiştir. Her iki günde bir temas açısı ölçülerek ve süperhidrofobik nano-kompozit kaplamaların depolanan ortam koşulları altındaki stabilitesi incelenmiştir. Pürüzlü yüzeyin mekanik dayanıklılığı yapışkan bant ve kurşun kalemle çizme testi kullanılarak test edilmiştir. Buna ilave olarak NaOH, HCl ve H₂SO₄ kullanılarak elde edilen yüzeylerin kimyasal dayanımı da incelenmiştir.

II. DENEYSEL METOT

2.1. Malzemeler

Metanol, 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve Trimetoksümetilsilan (TMMS), Sigma'dan satın alınmıştır. Pirojenik silika (HDK-N20), Wacker Silicones-Turkey tarafından sağlanmıştır. Spesifik yüzey alanı 120 m²/g olarak bildirilen Silika için birincil partikül boyutunun 5–35 nm, topaklanma sonucu ise 100–200 nm boyutlarında olduğu belirtilmiştir. Tüm denemelerde ultra saf su kullanılmış olup bütün kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Şeffaf Süperhidrofobik Yüzeylerin Üretimi

İlk olarak molar oranları sırasıyla 1,0 : 33,15 : 6,06 olan TMMS, CH₃OH ve H₂O kullanılarak TMMS çözeltisi hazırlandı. 0,03 mol TMMS, 0,99 mol CH₃OH ve 0,181 mol H₂O, 100 mL lik reaksiyon kabına alınarak 50 °C de 90 dakika süresince karıştırıldı ve ardından 0,1 mL, 0,1 M NH₄F reaksiyon ortamına ilave edildi. NH₄F ilavesinden sonra 15 dakika daha karıştırılan nihai çözeltinin jelleşme periyodu 10 gün süresince gözlemlendi.

Daha sonra vakum altında 100 °C de 12 saat kurutulan silika partikülleri, ultrasonik homojenizatör cihazıyla (Bandelin HD-2200 Sonopuls, 20 kHz), 50 W'lık bir enerji uygulanarak 30 saniye süresince THF/IPA karışımı (%50 mol) içinde dağıtıldı. TMMS (10 mL) ve homojen silika (10 mL) çözeltileri birleştirilerek elde edilen TMMS/Silika kompozit çözeltisi yine ultrasonik homojenizatör kullanılarak 50 Watt'ta 15 saniye süreyle homojenleştirildi. Elde edilen çözeltiler (1.5 mL), Laurell EDC-650-15B döndürerek kaplama cihazı kullanılarak 45 saniye boyunca 2500 rpm'de döndürmeli kaplama yöntemiyle cam lameller (76x26 mm) üzerine kaplandı. Kaplanmış camlar, bir vakumlu kurutucuda 150 °C'de 12 saat kurutuldu. APTES kompozit çözeltileri de yine yukarıda açıklanan TMMS prosedür detaylarına benzer şekilde hazırlandı.

2.3. Karakterizasyon

Kompozit filmlerin yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü (RMS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM-Alpha-300A WITEc) ile incelendi. Filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri, UV-Visible spektroskopisi (Perkin Elmer) ile 300-900 nm dalga boyu aralığında 0,5 nm'de bir ölçüm

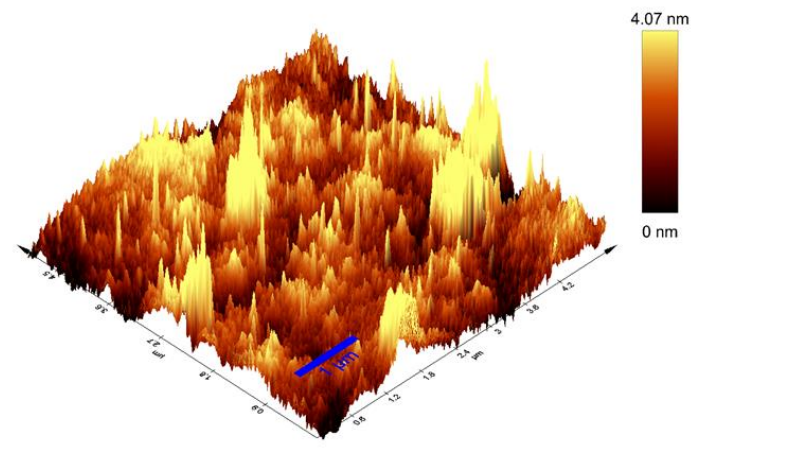
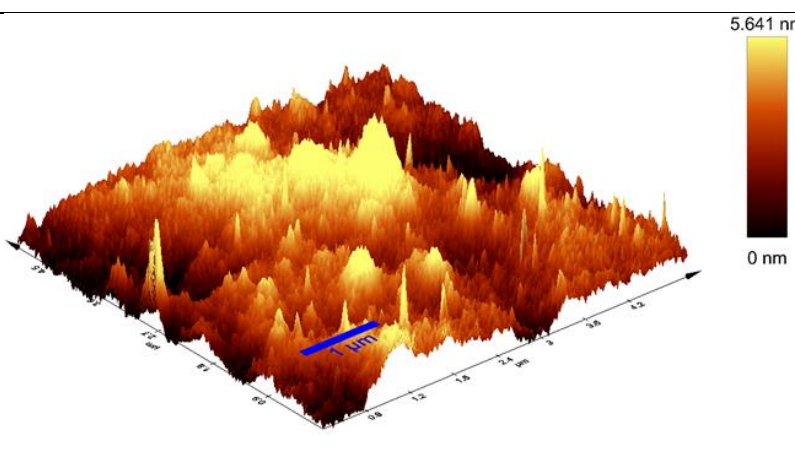
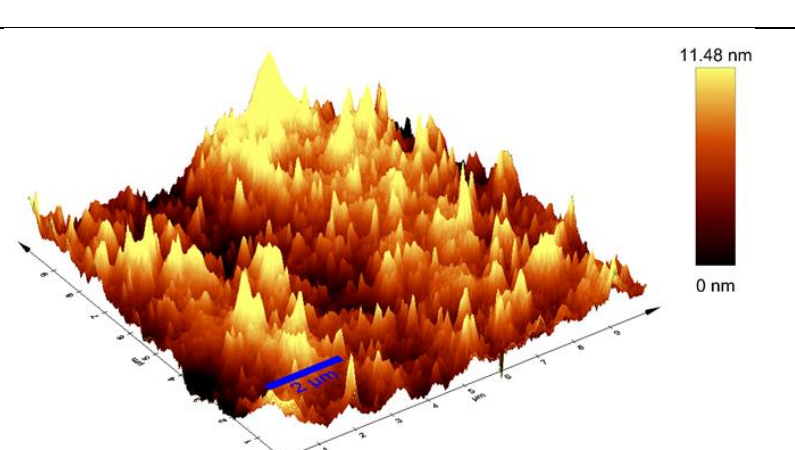
alınarak gerçekleştirildi. Optik olarak şeffaf olan TMMS/Silika ve APTES/Silika kompozit film yüzeyinin hava altındaki denge temas açısı (θ_e) ve kayma açısı (TA) değerleri, *Attention teta* optik tansiyometre ile ölçüldü. θ_e değeri, şırınganın 5 μ l damlayı bırakıp çıkarılmasından hemen sonraki ölçümü ile belirlendi. Her bir film yüzeyinde 5 farklı temas açısı ölçümü yapıldı ve ortalama temas açısı değerleri $\pm 1^\circ$ standart sapma ile raporlandı. Süperhidrofobik filmlerin kimyasal kararlılığı asit-baz çözeltileriyle, mekanik stabilitesi yapışkan bant testiyle [47] ve dayanıklılığı sertlik (çizilme) testleriyle [48] belirlendi. İlk olarak süperhidrofobik filmlerin üzerine yapışkan bant yerleştirildi ve ardından çıkarıldı. Filmlerin test edilmiş ve edilmemiş kısımları AFM ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edildi. Kompozit yüzeyin çizilme direnci, bir kalem sertlik test cihazı (Model 291, *Erichsen*) ile karakterize edildi. Test, kalem yüzeyler üzerinde hareket ettirilirken 5 N'luk kalem ucu kuvvetinin yatay kompozit yüzeye 45° lik açıyla uygulandığı ISO standardı-15184, [49] ile uyumlu olarak gerçekleştirildi. Kurşun kalemle çizilen yüzey, *Zeiss* ışık mikroskobu kullanılarak görüntülendi. Kimyasal test kaplama yüzeyinde H_2SO_4 , HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapıldı. Kaplanmış cam yüzey, asit-baz çözeltilerine daldırıldı ve 15 dakika bekledikten sonra saf su ile temizlendi. Asit ve baz uygulamasının yüzeye ne kadar hasar verdiği belirlemek için yüzeyin tekrardan temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Silika partiküllerinin aglomerasyonunun önlenmesi ve homojen bir dağılım için ultrases kullanılmasıyla, koloidal süspansiyondan kaba ve düz ince filmler elde edilebilmiştir. TMMS-Silika ve APTES-Silika kompozit çözeltileri, ağırlıkça %0'dan %30'a kadar farklı silika içeriği kullanılarak hazırlanmıştır. Yüksek silika içerikli şeffaf ince filmler, yüzeyi kaplayan metil grupları nedeniyle ve belirli ölçekte pürüzlülüğünden dolayı süperhidrofobik davranış göstermiştir. Hem pürüzlülük hem de metil grubu, kompozit çözeltinin silika içeriğinden kaynaklanmaktadır. İnce filmler şeffaf bir görünüm sergilemekle beraber silika içeriğindeki artışın ışık geçirgenliğini azalttığı gözlemlenmiştir. AFM ve SEM kullanılarak karakterize ince filmlerin yüzey morfolojisi, Şekil 1 ve Şekil 2 de görülmektedir. Kompozit çözeltinin silika içeriğinin artmasıyla, ince film yüzeyinin ortalama pürüzlülüğünün (RMS) 25 nm'den 105 nm'ye yükseldiği görülmektedir. Bunun sonucu olarak kompozit filmlerin silika içeriğinin artması ile ortalama pürüzlülük değerinin de arttığı söylenebilir. Şekil 1 ve Tablo 1 incelendiğinde, kompozit filmlerin silika içeriği ağırlıkça %10 (TMMS-10) olduğunda, kaplamanın ortalama 25 nm pürüzlülüğe ve 127° su temas açısı değerine sahip olduğu görülmektedir. Silika içeriği ağırlıkça %30 olduğunda, ortalama yüzey pürüzlülüğü 105 nm'ye ve su temas açısı yaklaşık 158° ye ulaşmaktadır.

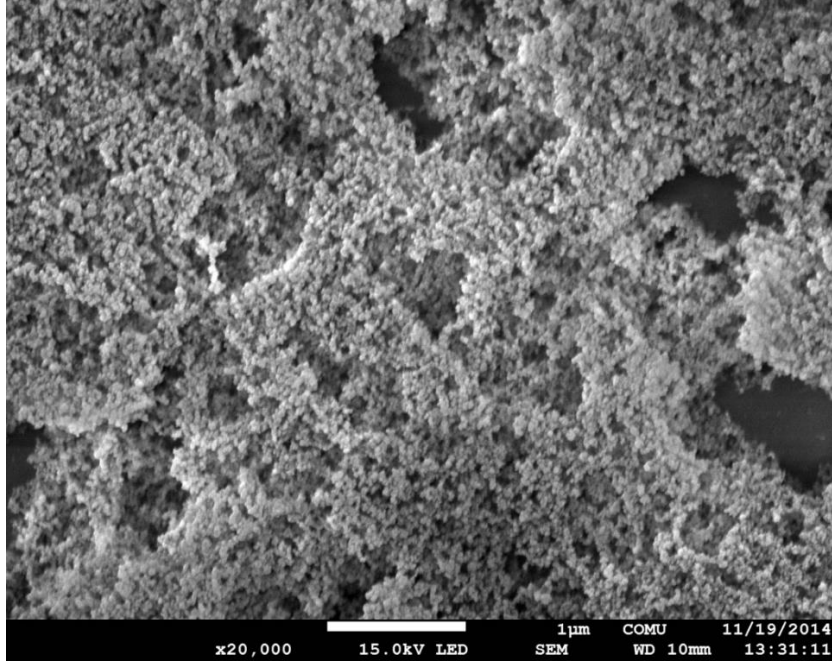
Tablo 1. Hazırlanan numunenin tanımı, % Ağırlıkça Silika içeriği, denge temas açısı ve kompozit film geçirgenliği

Örnek kodu	Silika içeriği (% ağı.)	θ_e (°)	Geçirgenlik (%T)		
			400 nm	600 nm	800 nm
Kaplamasız Cam	0	30	93.4	93.4	93.0
TMMS-0	0	95	92.1	92.1	92.0
TMMS-10	10	127	90.3	91.7	91.9
TMMS-20	20	142	87.8	91.9	92.2
TMMS-30	30	158	84.6	90.2	90.9
APTES-0	0	75	91.7	91.7	91.8
APTES-10	10	98	89.7	89.8	90.2
APTES-20	20	112	85.4	88.7	89.1
APTES-30	30	120	80.6	84.3	84.9

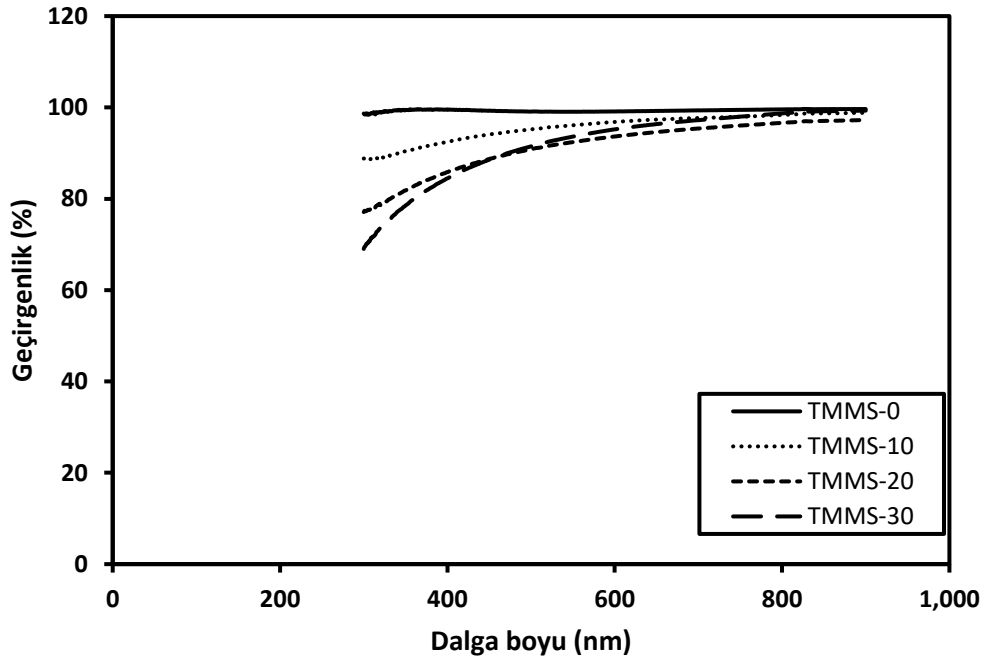
Numune	AFM görüntüleri	RMS (nm)
TMMS-10		25
TMMS-20		69
TMMS-30		105

Şekil 1. TMMS-Silica kompozit filmlerinin AFM Görüntüleri

Daha yüksek silika içeriği ile hazırlanan filmlerin, AFM'den elde edilen sonuçlarıyla, düzgün bir hiyerarşik yapıda ve daha iyi yüzey kaplamasına sahip olduğunu gösteren SEM sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir. (Şekil 1 ve 2). Farklı oranda silika içeriğine sahip çift taraflı kaplanmış ince filmlerden geliştirilmiş ışık geçirgenlikleri Şekil 3'te gösterilmektedir. Yüzey pürüzlülüğündeki artışın yüzey geçirgenliğinde azalmaya neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle hem süperhidrofobikliği hem de şeffaflığı elde etmek için yüzey pürüzlülüğünün hassas kontrolü gerekmektedir.

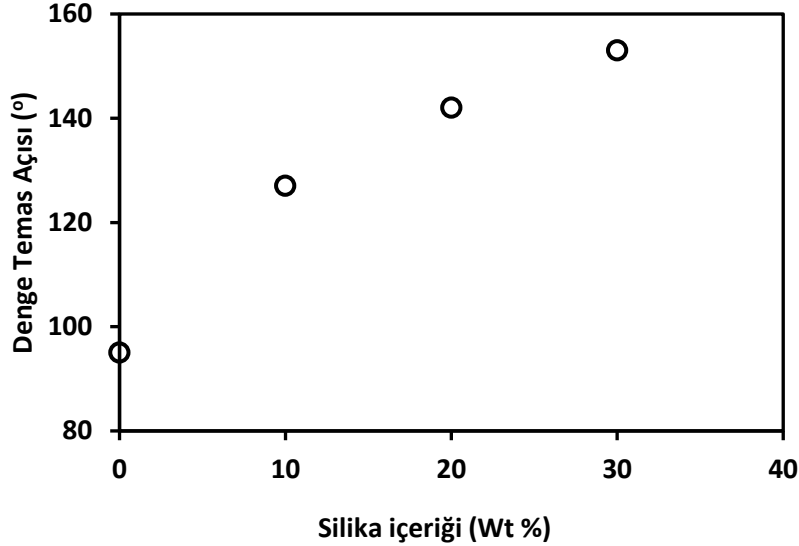


Şekil 2. TMMS-30 kompozit filminin SEM görüntüsü



Şekil 3. Silika + TMMS kompozit filmlerinin optik geçirgenliği

Elde edilen tüm kompozit filmlerin yüksek optik geçirgenlik sergilediği fakat Tablo 1'de de verildiği gibi silika içeriğinin artırılmasıyla filmlerin optik geçirgenliklerinin azaldığı gözlenmektedir. Kayma açısı aparatlı denge temas açısı ölçer kullanılarak, kompozit ince filmlerin ıslanma özellikleri araştırıldığında, ince filmlerin su temas açısı değerinin, artan silika içeriğiyle lineer olarak değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Kompozit filmlerin silika içeriğindeki değişim ile temas açısının değişimi

Kompozit filmlerin su temas açısı değerleri, % silika içeriğine bağlı olarak değişmekte ve % silika içeriğindeki artış, su temas açısı değerinin 95° den 158° ye çıkması ile sonuçlanmıştır. Temas açısı histerisisi (CAH) değerleri ve kayma açısı değerleri de Tablo 2 de görülmektedir.

Tablo 2. Su damlalarının Denge, İlerleyen, Gerileyen ve Kayma açısı sonuçları

Örnek	Silika içeriği (% ağı.)	Denge Su Temas Açısı (°)	Kayma Açısı (°)	θ^{Adv} (°)	θ^{Rec} (°)	CAH (°)	Yüzey Sertliği
TMMS-0	0	95	-	103	45	58	7H
TMMS-10	10	127	-	135	103	32	F
TMMS-20	20	142	35	150	135	15	5B
TMMS-30	30	158	7	158	150	8	5B

$$CAH = \theta^{Adv} - \theta^{Rec}$$

Kompozit filmlerin silika içeriğindeki artış, temas açısında bir artışa yol açmış ve daha yüksek yüzey pürüzlülüğü nedeniyle kayma açısını azaltmıştır. Silika içeriği ağırlıkça %10'un altında olduğunda, su temas açısı yaklaşık 127° olarak görülmektedir. Bununla birlikte, silika içeriği ağırlıkça %30 a artırıldığında, temas açısı da 127°'den 158°'ye yükselmektedir. Kompozit çözeltinin silika içeriği %20'nin altında olduğu durumda ise Pinning etkisi oluşmakta ve bu nedenle kayma açısı değeri ölçülememektedir.

Kompozit ince filmlerin mekanik stabilitesi ve dayanıklılığı, çizilme ve yapışkan bant testi ile test edildi [48,50] Kaplanmış tabakanın dayanıklılığı, 60 gün boyunca 5 μ L su damlası ile test edildi ve TMMS-30 başta olmak üzere, yüzeylerin temas açı değerlerinde kayda değer bir değişme gözlenmedi. Kompozit filmler, 6B'den 9H'ye kadar

farklı sertliklerde bir dizi kurşun kalemle çizildi. Silika içeriğinden kaynaklanan yüzey pürüzlülüğündeki artış, yüzey sertliğinin 7H'den 5B'ye düşmesi ile sonuçlanmıştır. Daha yumuşak kalem kalitesi kullanılarak TMMS-0 kaplamasında çizik hasarı olmadığı, ancak sert kalem (7H) kullanıldığı, yüzeylerde hasar oluştuğu görülmüştür. Silika içeriği arttığında yüzeyde oluşan hasar da artmaktadır.

Kaplamaların mekanik stabilitesi Scotch testine göre süperhidrofobik filmlerin üzerine yapışkan bant yerleştirilip ve çıkartılarak yapıldı. Filmlerin bant uygulanan ve uygulanmayan kısımları incelendiğinde, bandın kompozit yüzeyden soyulurken kaplamanın bir kısmını aldığı gözlemlendi. Bunun sonucu olarak da yapışkan bandın uygulama alanı, işlem görmemiş bölgeye göre daha şeffaf ve su temas açısı değerinin de daha düşük olduğu tespit edildi. Süperhidrofobik filmlerin kimyasal kararlılığının belirlenmesi, yüzeylerin asit-baz çözeltileriyle muamelesi sonucu gerçekleştirildi. Kimyasal test kaplama yüzeyinde H_2SO_4 , HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapıldı. Kaplanmış cam yüzey, asit-baz çözeltilerine daldırıldı ve 10 dakika bekledikten sonra yüzey saf su ile yıkanarak temizlendi ve kurutuldu. Kimyasal işlem uygulamasının yüzeye ne kadar hasar verdiği belirlemek için yüzeyin temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Yapılan kimyasal testler sonucunda temas açısı değerleri % 10' un altında olan değişimler (+), % 10' un üstünde değişimler (-) ile işaretlenmiştir.

Tablo 3. TMMS-Silika kompozit çözeltilisiyle kaplı camların kimyasal test sonuçları

Örnek	0,1 M HCl	0,5 M HCl	0,1 M H_2SO_4	0,5 M H_2SO_4	0,1 M NaOH	0,5 M NaOH
TMMS-0	+	+	+	+	+	-
TMMS-10	+	+	+	+	-	-
TMMS-20	+	+	+	+	-	-
TMMS-30	+	+	+	-	-	-

Yapılan deneme sonuçlarından yüzeylerin HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde beklemeleri sonucu yüzeylerde çok fazla bir bozulma olmadığı görülürken, NaOH çözeltilerindeki beklemeleri sonucu yüzeylerde bozulmalar gözlemlenmiştir.

IV. SONUÇLAR

Tek adımda sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş 3-Aminopropiltrioksilan (APTES), Trimetoksümetilsilan (TMMS) ve hidrofobik silika partikülleri kullanılarak, 150° üzerinde su temas açısına ve 8° kayma açısına sahip flor içermeyen süperhidrofobik şeffaf silika yüzeyler üretilmiştir. Kompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğü silika partikül konsantrasyonu ile kontrol edilebilmiştir. Filmlerin silika içeriğinin artmasına rağmen kaplamasız cam yüzey şeffaflığında önemli bir değişiklik olmadan daha hidrofobik bir yüzey elde edilebileceği görülmüştür. Ayrıca oda sıcaklığındaki nemli çevre koşullarında 60 günlük bekleme süresinde, su temas açısı değerlerinde herhangi bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, kimyasal işlemden sonra kompozit yüzeyin su temas açısının, özellikle TMMS-30 yüzeylerinde çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, TMMS-30 başta olmak üzere, çevre dostu bir kaplama tekniği ile hazırlanan süperhidrofobik şeffaf yüzeylerin, kendi kendini temizleme, yağ/su ayırma ve güneş pili, lensler ve su kaynaklı kontaminasyon için yansıma önleyici kaplamalar gibi birçok endüstriyel uygulama için kullanımının uygun olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Karakterizasyon için gerekli olan analizlerin yapılmasındaki katkılarından dolayı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğr. Üyesi Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- [1] Wang Y, Zhao W, Han L, Tam KC, (2022) Superhydrophobic surfaces from sustainable colloidal systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 57:101534.
- [2] Gao X, Jiang L (2004) Water-repellent legs of water striders. *Nature* 432:36-36.
- [3] Zhu Y, Zhang J, Zheng Y, Huang Z, Feng L, Jiang L (2006) Stable, Superhydrophobic, and Conductive Polyaniline/Polystyrene Films for Corrosive Environments. *Advanced Functional Materials* 16 (4):568-574.
- [4] Lai Y, Tang Y, Gong J, Gong D, Chi L, Lin C, Chen Z (2012) Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Journal of Materials Chemistry* 22 (15):7420-7426.
- [5] Shirtcliffe NJ, McHale G, I. Newton M (2011) The superhydrophobicity of polymer surfaces: Recent developments. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49 (17):1203-1217.
- [6] Feng L, Zhang Z, Mai Z, Ma Y, Liu B, Jiang L, Zhu D (2004) A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angew Chem Int Ed Engl* 43 (15):2012-2014.
- [7] Cortese B, Caschera D, Federici F, Ingo GM, Gigli G (2014) Superhydrophobic fabrics for oil–water separation through a diamond like carbon (DLC) coating. *J Mater Chem A* 2 (19):6781-6789
- [8] Yao X, Song Y, Jiang L (2011) Applications of bio-inspired special wettable surfaces. *Adv Mater* 23 (6):719-734.
- [9] Song W, Lima AC, Mano JF (2010) Bioinspired methodology to fabricate hydrogel spheres for multi-applications using superhydrophobic substrates. *Soft Matter* 6 (23):5868-5871.
- [10] Celia E, Darmanin T, de Givenchy ET, Amigoni S, Guittard F (2013) Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *J Colloid Interf Sci* 402:1-18.
- [11] Celestini F, Kofman R, Noblin X, Pellegrin M (2010) Water jet rebounds on hydrophobic surfaces: a first step to jet micro-fluidics. *Soft Matter* 6 (23):5872.
- [12] Liu K, Yao X, Jiang L (2010) Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chem Soc Rev* 39 (8):3240-3255.
- [13] Cengiz U., Erbil, H.Y. (2014) Superhydrophobic perfluoropolymer surfaces having heterogeneous roughness created by dip-coating from solutions containing a nonsolvent. *Applied surface science* 292, 591-597.

- [14] Xie QD, Xu J, Feng L, Jiang L, Tang WH, Luo XD, Han CC (2004) Facile creation of a super-amphiphobic coating surface with bionic microstructure. *Advanced Materials* 16 (4):302-305.
- [15] Cengiz U, Gengec NA, Erbil H.Y. (2013) Surface characterization of flat and rough films of perfluoromethacrylate-methylmethacrylate statistical copolymers synthesized in CO₂-expanded monomers, *Colloid and Polymer Science* 291 (3), 641-652.
- [16] Li SH, Huang JY, Chen Z, Chen GQ, Lai YK (2017) A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications. *J Mater Chem A* 5 (1):31-55.
- [17] Çağlar A, Yıldırım M, Cengiz U, Kaya İ (2016) Superhydrophobic-electrochromic PEDOT/PFHP bilayer surfaces. *Thin Solid Films* 619:187-194.
- [18] Tuteja A, Choi W, Ma ML, Mabry JM, Mazzella SA, Rutledge GC, McKinley GH, Cohen RE (2007) Designing superoleophobic surfaces. *Science* 318 (5856):1618-1622.
- [19] Steele A, Bayer I, Loth E (2009) Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization. *Nano Lett* 9 (1):501-505.
- [20] Darmanin T, Guittard F, Amigoni S, de Givenchy ET, Noblin X, Kofman R, Celestini F (2011) Superoleophobic behavior of fluorinated conductive polymer films combining electropolymerization and lithography. *Soft Matter* 7 (3):1053-1057.
- [21] Hosono E, Fujihara S, Honma I, Zhou HS (2005) Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process. *J Am Chem Soc* 127 (39):13458-13459.
- [22] Bravo J, Zhai L, Wu ZZ, Cohen RE, Rubner MF (2007) Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir* 23 (13):7293-7298.
- [23] Meng LY, Park SJ (2012) Effect of growth of graphite nanofibers on superhydrophobic and electrochemical properties of carbon fibers. *Mater Chem Phys* 132 (2-3):324-329.
- [24] Lee EJ, Jung CH, Hwang IT, Choi JH, Cho SO, Nhos YC (2011) Surface Morphology Control of Polymer Films by Electron Irradiation and Its Application to Superhydrophobic Surfaces. *ACS Appl Mater Inter* 3 (8):2988-2993.
- [25] Kashaninejad N, Chan WK, Nguyen NT (2012) Eccentricity effect of micropatterned surface on contact angle. *Langmuir* 28 (10):4793-4799.
- [26] Cansoy CE., Cengiz, U. (2014) The effect of perfluoroalkyl and hydrocarbon liquid chain lengths on oleophobic behaviors of copolymer surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 441, 695-700
- [27] Shang HM, Wang Y, Limmer SJ, Chou TP, Takahashi K, Cao GZ (2005) Optically transparent superhydrophobic silica-based films. *Thin Solid Films* 472 (1-2):37-43.

- [28] Wu LYL, Soutar AM, Zeng XT (2005) Increasing hydrophobicity of sol-gel hard coatings by chemical and morphological modifications. *Surface and Coatings Technology* 198 (1-3):420-424.
- [29] Hou H, Chen Y (2007) Preparation of super-hydrophobic silica films with visible light transmission using phase separation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 43 (1):53-57.
- [30] Chang K-C, Chen Y-K, Chen H (2008) Fabrication of highly transparent and superhydrophobic silica-based surface by TEOS/PPG hybrid with adjustment of the pH value. *Surface and Coatings Technology* 202 (16):3822-3831.
- [31] Latthe SS, Imai H, Ganesan V, Rao AV (2009) Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. *Applied Surface Science* 256 (1):217-222.
- [32] Latthe SS, Imai H, Ganesan V, Kappenstein C, Rao AV (2010) Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53 (2):208-215.
- [33] Parale VG, Mahadik DB, Kavale MS, Mahadik SA, Rao AV, Mullens S (2013) Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings. *Journal of Porous Materials* 20 (4):733-739.
- [34] Wang F, Wang XF, Xie AJ, Shen YH, Duan W, Zhang Y, Li JL (2012) A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. *Appl Phys a-Mater* 106 (1):229-235.
- [35] Topcu A.S.K, Erdogan, E., Cengiz U. (2018) Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid and Polymer Science* 296 (9), 1523-1532.
- [36] Wang N, Xiong DS (2014) Influence of trimethylethoxysilane on the wetting behavior, humidity resistance and transparency of tetraethylorthosilicate based films. *Applied Surface Science* 292:68-73.
- [37] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T (2000) Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir* 16:7044-7047.
- [38] Fresnais J, Chapel JP, Poncin-Epaillard F (2006) Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces. *Surface and Coatings Technology* 200 (18-19):5296-5305.
- [39] Yang J, Zhang ZZ, Men XH, Xu XH (2009) Fabrication of stable, transparent and superhydrophobic nanocomposite films with polystyrene functionalized carbon nanotubes. *Applied Surface Science* 255 (22):9244-9247.
- [40] He ZK, Ma M, Lan XR, Chen F, Wang K, Deng H, Zhang Q, Fu Q (2011) Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved stability. *Soft Matter* 7 (14):6435-6443.
- [41] Yabu H, Shimomura M (2005) Single-Step Fabrication of Transparent Superhydrophobic Porous Polymer Films. *Chem Matter* 17:5231-5234.

- [42] Guo C, Feng L, Zhai J, Wang G, Song Y, Jiang L, Zhu D (2004) Large-area fabrication of a nanostructure-induced hydrophobic surface from a hydrophilic polymer. *Chemphyschem* 5 (5):750-753.
- [43] Cao Q, Li L, Huang F, Zuo C (2017) Ion-Specific Effects on the Elongation Dynamics of a Nanosized Water Droplet in Applied Electric Fields. *Langmuir* 33 (1):428-437.
- [44] Chen XL, Liang YN, Tang XZ, Shen WM, Hu X (2017) Additive-free poly (vinylidene fluoride) aerogel for oil/water separation and rapid oil absorption. *Chemical Engineering Journal* 308:18-26.
- [45] Vogler EA (1998) Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Adv Coll. Interfac* 74:69-117.
- [46] Caglar A, Cengiz U, Yildirim M, Kaya I (2015) Effect of deposition charges on the wettability performance of electrochromic polymers. *Applied Surface Science* 331:262-270.
- [47] Budunoglu H, Yildirim A, Bayindir M (2012) Flexible and mechanically stable antireflective coatings from nanoporous organically modified silica colloids. *Journal of Materials Chemistry* 22 (19):9671-9677.
- [48] Chen Z, Wu LYL, Chwa E, Tham O (2008) Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Mat Sci Eng a-Struct* 493 (1-2):292-298.
- [49] *Paints and Varnishes: Determination of Film Hardness by Pencil Test*, ISO (1998).
- [50] Deng X, Mammen L, Zhao YF, Lellig P, Mullen K, Li C, Butt HJ, Vollmer D (2011) Transparent, Thermally Stable and Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Made from Porous Silica Capsules. *Advanced Materials* 23 (26):2962-2965.